

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

JÉSSICA PELINSOM MARQUES

**CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA-GEOTÉCNICA DE SOLO
RESIDUAL DE ELDORADO PAULISTA (SP) PARA USO COMO
BARREIRA SELANTE**

São Carlos
2014

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante

Aluno: Jéssica Pelinsom Marques

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva

Monografia apresentada ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

São Carlos
2014

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.

P357c Pelinsom Marques, Jéssica
Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante / Jéssica Pelinsom Marques; orientadora Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues; coorientador Prof. Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva. São Carlos, 2014.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Adsorção. 2. Chumbo. 3. Barreira selante. 4. Argilominerais. 5. Capacidade de troca catiônica. 6. Limites de consistência. 7. Solo residual xistoso. 8. Isotermas. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Jessica Pelinsom Marques**

Data da Defesa: 23/10/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovado

Osni José Pejon

Aprovado

Valdir Schalch

APROVADO



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

À minha família, porque eu não faria nada se vocês não me amassem e me apoiassem incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, pela excepcional orientação e pela torcida, carinho e amizade.

Ao Prof^o Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, meu co-orientador, pela atenção, disponibilidade, e por me receber tão bem na Universidade de Aveiro.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de iniciação científica (Processo 2012/09102-8) e da bolsa de estágio de pesquisa no exterior (Processo 2013/26701-5).

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia da EESC-USP, em especial ao Sr. Antônio, pela ajuda durante todo o projeto.

Ao Júlio Trofino, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC, pelas análises químicas realizadas por absorção atômica.

Ao Marcos, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela realização da análise em MEV/EDS.

Ao Augusto, do Instituto de Física de São Carlos, pelas análises em DRX.

À Universidade de Aveiro por me receber como aluna de mobilidade. E aos professores, pesquisadores e técnicos do Departamento de Geociências da UA, em especial Dr^a. Carla Patinha, Ana Cláudia, Cristiana Costa, Denise Terroso e Cristina Sequeira. Agradeço por me receberem tão bem em Aveiro, por toda a atenção e paciência para me orientar, e pela contribuição na pesquisa.

Aos amigos do Centro Universitário Fé e Cultura (CUFC) de Aveiro, pelos momentos de descontração, de amizade, de fé, e por tudo o que compartilhamos.

À minha família de São Carlos, aquele povo que fez a graduação ser maravilhosa. Aline, Laura, Gabi, Jacque, Raul, Fil, Avatar, Santos, Mari, Plets, Mimi e Nati, eu não poderia ter encontrado pessoas melhores. Obrigado por dividirem o dia-a-dia comigo por tanto tempo, deixando tudo mais leve, e pela amizade mesmo naqueles momentos em que isso não foi possível. Vocês são meu porto seguro em São Carlos. Jacque, obrigada também pelas opiniões sobre o trabalho.

À Turma da Ambiental 010, por todos os momentos que compartilhamos nesses anos. Vocês moram no meu coração.

Aos meus pais, minhas irmãs e toda a família, por saberem lidar com a minha ansiedade, pelo amor e apoio incondicional, pela torcida, pela força que me inspiram, e por acreditarem em mim

À Deus, que sempre iluminou minha vida.

RESUMO

MARQUES, J. P. **Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante.** 78p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Fundamentando-se na necessidade de minimizar a contaminação do meio ambiente causada pela disposição inadequada de resíduos sólidos, a presente pesquisa teve como objetivo caracterizar um solo residual xistoso coletado na região do Vale do Ribeira, visando avaliar suas características geológica-geotécnicas para uso como barreira selante na disposição de resíduos de mineração provenientes desta mesma região. Este solo foi coletado no município de Eldorado Paulista (SP). No laboratório, foram realizadas análises granulométricas (com e sem defloculante); determinações dos parâmetros físico-químicos (pH, Δ pH, Eh e CE); capacidade de troca catiônica e superfície específica (CTC e SE) pelos métodos do azul de metileno e saturação por acetato de amônio; teor de matéria orgânica; análises térmicas (ATD e ATG); difratometria de raios X (DRX); microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS); limites de consistência (limite de liquidez e de plasticidade); fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e ensaio de equilíbrio em lote (BET). Os resultados obtidos nos ensaios granulométricos indicaram predominância da fração silte (52,47% no ensaio com defloculante e 63,09% no ensaio sem defloculante), e porcentagem significativa da fração argila (26,12% no ensaio com defloculante e 20,19% no ensaio sem defloculante). Neste solo, o argilomineral predominante é a caulinita, conforme DRX e ATD/ATG. Esse resultado foi confirmado pela baixa CTC (média de 3,41 meq/100g), sendo esta característica da caulinita. O teor de matéria orgânica detectada neste solo foi de 1,34%. Os resultados do ensaio de adsorção indicaram que a isoterma de melhor ajuste foi à isoterma de Langmuir II, com os parâmetros $S_{\max} = 526,32$ e $b = 0,14$. Assim, de maneira geral, esse solo apresentou algumas características favoráveis para ser empregado como barreira selante, tais como: fração de finos, índice de plasticidade e capacidade de adsorção de chumbo.

Palavras-chave: barreiras selantes, mineralogia, adsorção, chumbo

ABSTRACT

MARQUES, J. P. **Geological and geotechnical characterization of a residual soil from Eldorado Paulista (SP) for use as liner.** 78p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Based on the need to minimize environmental contamination caused by improper disposal of solid waste, the present study aimed to characterize a residual shale soil collected in the Ribeira Valley region, to evaluate its geological and geotechnical characteristics for use as liner on the disposal of mining waste from this same region. This soil was collected in Eldorado Paulista (SP). In laboratory the following analysis were performed: size analysis (with and without dispersant); physico-chemical parameters (pH, Δ pH, Eh and EC); cation exchange capacity and specific surface (CEC and ES) by the methods of methylene blue and saturation by ammonium acetate; organic matter content; thermal analysis (DTA and TGA); X-ray diffraction (XRD); scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer X-ray (SEM/EDS); Atterberg limits (liquid limit and plasticity); X-ray fluorescence (XRF), mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) and batch equilibrium test (BET). The results obtained in particle size tests indicated predominance of silt fraction (52.47% in the test with dispersant and 63.09% in the test without dispersant), and a significant percentage of clay fraction (26.12% in the test with dispersant and 20.19 % in the test without dispersant). In this soil, the predominant clay mineral is kaolinite, according XRD and DTA/TGA. This result was confirmed by low CEC (average of 3.41 meq/100g), which is characteristic of kaolinite. The organic matter content found in this soil was 1.34%. The batch tests results indicated that the adsorption isotherm that best fits in the experimental data is Langmuir isotherm II, with the parameters $S_{max} = 526.32$ and $b = 0.14$. Thus, in general, this soil showed some favorable characteristics to be used as a liner, such as fine fraction, plasticity index and the lead adsorption capacity.

Keywords: liner, mineralogy, adsorption, lead

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos resíduos sólidos conforme sua procedência, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Adaptado de Schalch (2011)	23
Figura 2 - Mapa de localização e acesso da área de estudo. Extraído de Capezzola (2006) colocar figura mais nítida	36
Figura 3 - Mapa Pedológico do Vale do Ribeira. Extraído de Dalmas (2008)	38
Figura 4 - Localização do ponto de amostragem do solo residual. Modificado de Rodriguez (2013)	39
Figura 5 - Curva Granulométrica do solo residual obtida em Sedi-Graph, amostra com defloculante	50
Figura 6 - Curva Granulométrica do solo residual obtida em Sedi-Graph, amostra sem defloculante	50
Figura 7 - Resultado do ensaio para determinação do limite de liquidez usando aparelho de Casagrande	52
Figura 8: Análise Térmica Diferencial da amostra do solo residual B1	55
Figura 9 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do solo residual B1	56
Figura 10 - Difratoograma de Raios X obtido a partir da análise da amostra total do solo residual	57
Figura 11 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm.	58
Figura 12 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm e tratada com etilenoglicol	58
Figura 13 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm e aquecida a 500°C.	59
Figura 14 - Espectros EDS de três áreas analisadas na amostra de solo residual (amostra total).	59
Figura 15 - Espectros EDS de duas áreas obtidas na amostra de solo que passou na peneira 200 #	60
Figura 16 - Espectros EDS de duas áreas obtidas na amostra de solo que passou na peneira 400 #	60
Figura 17 - Variação do pH das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio	63
Figura 18 - Variação do Eh das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio	64
Figura 19 - Variação da condutividade elétrica das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio	64
Figura 20 - Concentração de chumbo adsorvido no solo e livre em solução	65
Figura 21 - Gráficos da linearização das isothermas linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II)	66

Figura 22 - Dados experimentais e Isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II) para a adsorção.....67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentagem de partículas de diferentes intervalos de tamanhos (solo residual), obtidas nos ensaio granulométricos, com e sem defloculante	51
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do solo residual (pH em água, pH em solução de CaCl_2 , e condutividade elétrica, medidos no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro) .	52
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos do solo residual (pH em água, pH em solução de KCl , condutividade elétrica, e potencial de oxi-redução, obtidos no departamento de geociências da EESC-USP).....	53
Tabela 4 - Capacidade de troca catiônica do solo residual, determinada pelos métodos do azul de metileno e da saturação por acetato de amônio.....	53
Tabela 5 - Determinação do teor de matéria orgânica na amostra de solo residual.....	55
Tabela 6 – Análise por EDS: percentagem de elementos na amostra de solo total, na amostra que passou na peneira 200 # e na amostra que passou na peneira de 400 #	60
Tabela 7 - Valores médios de diversos elementos nas amostras de solo residual, em percentagem de óxidos, resultados da análise química pelo método de fluorescência de raios-X (FRX)	61
Tabela 8 - Concentração natural de diversos elementos na amostra de solo residual, medidas por ICP-MS	62
Tabela 9 - Valores de pH, potencial de oxi-redução e condutividade elétrica das soluções de PbCl_2 com diferentes concentrações, antes do contato, em contato, e em equilíbrio	63
Tabela 10 - Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do PbCl_2 e massa de PbCl_2 adsorvida por massa de solo.....	65
Tabela 11 - Parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II)	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos resíduos sólidos conforme sua procedência, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos.....	22
Quadro 2: Principais alterações depois da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Adaptado de CEMPRE (2013) apud Ussier (2014).....	25
Quadro 3 - Faixa usual de CTC de diversos argilominerais. Extraído de Santos (1989).....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
b	Coefficiente de adsorção da isoterma de Langmuir
CCL	Compacted Clay Liner
CE	Condutividade Elétrica
Ceq	Concentração do metal na solução em equilíbrio
CIPEA	Comité International pour l'Estude des Argiles
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Energy Dispersive System
Eh	Potencial de oxi-redução
EPA	Environmental Protection Agency
FRX	Fluorescência de Raios X
GCL	Geosynthetic Clay Liner
Kd	Coefficiente de distribuição do modelo linear
Kf	Coefficiente de adsorção da isoterma de Freundlich
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ISO	International Organization for Standardization
IP	Índice de Plasticidade
LL	Limite de Liquidez

LP	Limite de Plasticidade
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MO	Matéria Orgânica
m_{solo}	Massa de solo
N	Coefficiente de adsorção da isoterma de Freundlich
pH	Potencial hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
SBSC	Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
SE	Superfície Específica
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
S_m	Quantidade máxima adsorvida no modelo de langmuir
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
USBS	United States Bureau of Standarts
V	Volume de azul de metileno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Resíduos Sólidos	22
3.2. Barreiras Selantes	25
3.3. Solos Argilosos	27
3.4. Argilominerais	29
3.5. Transporte de Contaminantes	31
3.6. Ensaio de Equilíbrio em Lote	33
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	36
4.1. Localização e Acesso	36
4.2. Clima e Hidrologia	36
4.3. Geologia e Solos	37
5. MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1. Análise Granulométrica	40
5.2 Limites de Consistência	41
5.3. Parâmetros Físico-Químicos	42
5.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)	42
5.5. Matéria Orgânica	44
5.6. Análises Térmicas	45
5.7. Difractometria de Raios-X (DRX)	45
5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva (EDS)	46
5.9. Fluorescência de Raios-X (FRX)	47
5.10. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	47
5.11. Absorção Atômica	47
5.12. Batch Equilibrium Test (BET)	48
6 RESULTADOS	50
6.1. Análise Granulométrica	50
6.2. Limites de Consistência	51
6.3. Parâmetros Físico-Químicos	52
6.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)	53
6.5. Matéria Orgânica	54
6.6. Análises Térmicas	55
6.7. Difractometria de Raios-X (DRX)	56

6.8. Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS)	59
6.9. Fluorescência de Raios X	61
6.10. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	61
6.11 Batch Equilibrium Test	62
7. DISCUSSÃO	68
8 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos são definidos na norma NBR-10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como:

“Resíduos no estado sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face de melhor tecnologia disponível”.

Os impactos do acúmulo e disposição inadequada de resíduos sólidos são um importante problema ambiental. Entre esses impactos pode-se citar a contaminação do solo, dos recursos hídricos, assoreamento e inundações, com existência de risco à saúde e segurança das pessoas e dos ecossistemas.

Os contaminantes, provenientes da má disposição dos resíduos, podem atravessar os diferentes horizontes de solo, até alcançar a zona saturada. Uma vez na zona saturada, tais contaminantes podem espalhar-se e cobrir grandes áreas (plumas de contaminação).

Assim, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, regulamentada em 2010, constitui uma iniciativa de melhorar o cenário brasileiro da geração e disposição dos resíduos sólidos. A nova legislação toma como princípios a logística reversa, instituindo que a responsabilidade pelos produtos é compartilhada por fabricantes, distribuidores, comerciantes e consumidores; a melhoria de qualidade da coleta seletiva, o que diminui a quantidade de resíduos sólidos urbanos que são dispostos em aterro sanitário; a responsabilidade do poder público para elaborar um plano de gerenciamento dos resíduos, com destinação final adequada para todos os tipos de resíduos sólidos. Apresenta, também, metas para substituir os chamados lixões por aterros sanitários.

Uma das abordagens no gerenciamento de áreas contaminadas ou com potencial de contaminação é a contenção e imobilização dos contaminantes. Neste contexto, uma maneira de minimizar o transporte de contaminantes dos resíduos para o solo e/ou água subterrânea é a aplicação de um material impermeável entre eles. Tais materiais são empregados nos aterros sanitários, por exemplo, sendo denominados de barreira selante e/ou barreiras impermeáveis e/ou *liners*. Essas barreiras podem ser construídas com materiais sintéticos, bem como com materiais naturais (solos argilosos, compactados ou não).

Existem experiências construtivas no mundo todo que demonstram o emprego de materiais naturais na construção de barreiras impermeáveis (LEITE, 2001). Ainda segundo esse autor, muitas vezes os depósitos de argila são escolhidos para disposição direta de resíduos. Camadas de solos argilosos compactados são amplamente empregados para recobrimento de fundo e/ou cobertura em aterros sanitários e para recobrimento de fundo em lagoas de tratamento.

Desta forma, a caracterização geológico-geotécnica do solo que será empregado como barreira selante é de fundamental importância, pois fornece informações sobre os elementos constituintes do solo e suas propriedades, e facilita o entendimento das possíveis interações entre esse solo e o contaminante, principalmente com relação aos inorgânicos (metais).

Neste contexto, essa pesquisa teve por finalidade a caracterização geológica e geotécnica de um material natural (solo residual xistoso), para ser utilizado como barreira selante na disposição de resíduos de mineração enriquecidos em metais potencialmente tóxicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi caracterizar o solo residual xistoso, coletado na região do Vale do Ribeira, visando avaliar se as características geológicas e geotécnicas deste solo são favoráveis para que o mesmo seja empregado como barreira selante na disposição de resíduos de mineração provenientes desta mesma região. Para se atingir o objetivo proposto, foi fundamental determinar a composição e as principais propriedades (geológicas e geotécnicas) deste solo, estudar as possíveis interações que poderiam ocorrer quando expostos a uma carga de contaminante inorgânico (Pb) e avaliar a sua capacidade de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define resíduos sólidos como:

“(…) material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe a proceder ou está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível”.

A PNRS ainda destaca a importância de diferenciar resíduos sólidos e rejeitos. Se por um lado, os resíduos sólidos apresentam a característica de serem considerados inúteis e sem valor por quem os detém, podem ser submetidos a transformações através de reutilização, reciclagem e recuperação energética. Os rejeitos são os resíduos que não são passíveis de recuperação e cuja única possibilidade seja a disposição final ambientalmente adequada.

A PNRS classifica os resíduos sólidos de acordo com sua procedência, conforme apresentado no Quadro 1. Essa classificação é ilustrada na Figura 1, onde destaca-se os resíduos de mineração, provenientes de atividades de pesquisa, extração e beneficiamento de minérios.

Quadro 1 - Classificação dos resíduos sólidos conforme sua procedência, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

CLASSIFICAÇÃO	PROCEDÊNCIA
Resíduos domiciliares	Atividades domésticas em residências urbanas
Resíduos de limpeza urbana	Varrimento, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana
Resíduos sólidos urbanos	Resíduos domiciliares e resíduos de limpeza urbana
Resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviço	Gerados nessas atividades, excetuando os resíduos de limpeza urbana, resíduos de serviços públicos de saneamento básico, resíduos de serviços de saúde, resíduos da construção civil e resíduos de serviços de transporte
Resíduos dos serviços públicos de saneamento básico	Gerados nessas atividades, excetuando os resíduos sólidos urbanos
Resíduos industriais	Processos produtivos e instalações industriais
Resíduos de serviço de saúde	Serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do SISNAMA e do SNVS
Resíduos da construção civil	Construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis
Resíduos agrossilvopastoris	Atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades
Resíduos de serviços de transporte	Portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira
Resíduos de mineração	Atividades de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios

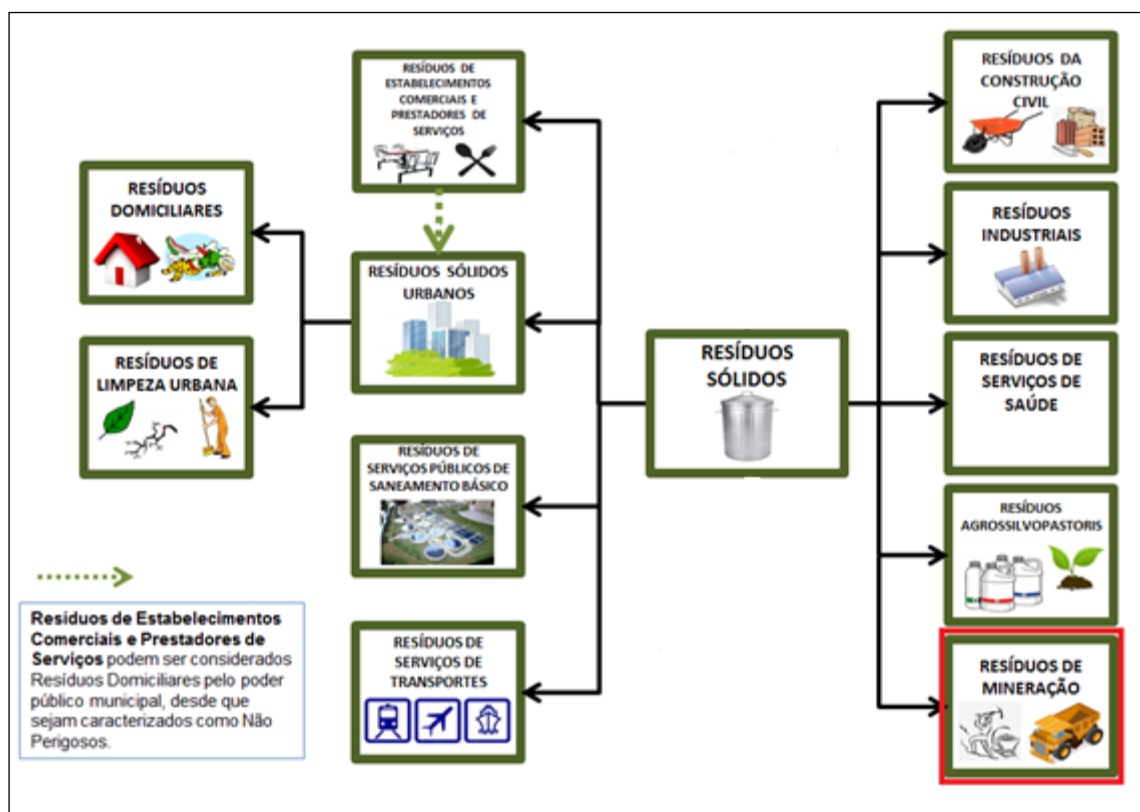


Figura 1 - Classificação dos resíduos sólidos conforme sua procedência, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Adaptado de Schalch (2011).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas, na NBR 10004/2004, classifica os resíduos sólidos quanto a sua periculosidade, da seguinte maneira:

Resíduos Classe I – Perigosos: todos os resíduos que em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Segundo a PNRS, podem apresentar características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade.

Resíduos Classe II – Não Perigosos: que não se enquadram na classe I. Se subdividem em: **Resíduos Classe II A – Não Inertes:** todos os que não se enquadram nas especificações da classe I ou II B podendo apresentar propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. **Resíduos Classe II B – Inertes:** quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, conforme ABNT NBR 10006/2004, não apresentarem nenhum de seus componentes solubilizados, de acordo com padrões desta norma.

Atividades de mineração podem gerar resíduos perigosos e sua disposição inadequada pode implicar na contaminação do meio. A extração de minerais metálicos e não metálicos está na lista de atividades potencialmente contaminadoras da CETESB.

A CETESB, em seu Manual para Gerenciamento de Áreas Contaminadas, define área contaminada como:

“uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores”.

A disposição inadequada de resíduos é uma das principais causas de contaminação. É clara a necessidade do gerenciamento dos resíduos sólidos e das áreas já contaminadas, visto os principais problemas gerados, como o risco de contaminação das águas subterrâneas usadas para abastecimento público, comprometimento de aquíferos e reservas de água subterrânea, riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades.

Uma tentativa de melhorar o cenário de gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil e, assim, evitar os problemas citados, foi a Lei Federal nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e que trouxe importantes mudanças. O Quadro 2 exhibe as principais alterações geradas pela PNRS.

Quadro 2 - Principais alterações depois da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Adaptado de CEMPRE (2013) apud Ussier (2014).

SETOR	ANTES	DEPOIS
Poder Público	Falta de organização e pouca prioridade para os resíduos sólidos	Obrigatoriedade de planejamento
	Lixão a céu aberto é a principal forma de disposição final	Lixões erradicados em 4 anos (ago./2014)
	Coleta seletiva ineficiente e pouco expressiva	Universalização da coleta seletiva
	Resíduos orgânicos sem aproveitamento	Incentivo à compostagem
Empresas	Poucos incentivos financeiros	Novos instrumentos financeiros para reciclagem
	Desperdício de materiais	Reciclagem estimula a economia de matérias primas
	Sem regulação específica	Logística reversa e criação de acordos setoriais
Catadores	Predominância de informalidade no setor	Inserção no serviço municipal de coleta e reciclagem e parcerias com empresas
	Exploração e riscos à saúde	Inclusão social e filiação a cooperativas
	Catadores sem qualificação	Treinamentos e capacitação para ampliar a produção e renda
População	Falta de informação	Campanhas educativas e mobilização social
	Baixa adesão à coleta seletiva	Resíduos devem ser segregados na fonte (residências)

3.2. Barreiras Selantes

Leite (2001) refere-se a barreiras selantes como sistemas que têm a função de impermeabilização, coleta e retenção de resíduos em diversos tipos de obra de engenharia. Atualmente as maiores demandas por esses sistemas derivam de aplicações geoambientais, tais como aterros sanitários urbanos e industriais e lagoas de tratamento. Esse sistema trabalha com a separação física entre o resíduo disposto e a superfície do terreno, para evitar a migração dos poluentes ao longo do perfil hidrogeológico.

De acordo com Rowe et al. (1995), os fatores que determinam o impacto que a deposição de resíduos terá na qualidade da água subterrânea, são as características do local, o clima, o tipo de resíduo, a hidrogeologia local, a presença de trajetos de escoamento preferenciais e, mais importante, a natureza da barreira.

A seleção do material a ser usado na barreira selante é de extrema importância. A baixa condutividade hidráulica é essencial, mas não suficiente. Na escolha dos materiais, devem ser analisadas suas características mais específicas, pois existem fatores limitantes, construtivos ou operacionais, além de diferentes exigências determinadas por cada tipo de obra. O uso de materiais disponíveis no próprio local da obra ou em suas proximidades possibilita a redução dos custos envolvidos (LEITE, 2001).

Daniel (1993) define três tipos de barreiras selantes conforme os materiais argilosos presentes na sua composição. Segundo ele, as barreiras argilosas naturais são formações que apresentam naturalmente baixa condutividade hidráulica (de 10^{-6} a 10^{-7} cm/s), geralmente são solos com alto teor de argila. O resíduo pode ser disposto diretamente sobre eles ou em escavações no seu interior. Deve ser livre de fraturas, juntas e fissuras. As barreiras argilosas compactadas são constituídas por material compactado, predominantemente material natural, embora possam também conter material que recebeu beneficiamento industrial, como bentonita, ou até algum material sintético, como polímeros. O objetivo da compactação é remodelar o solo em uma massa homogênea, destruindo torrões e extinguindo os vazios, o que resulta em baixa condutividade hidráulica. Mas as barreiras também podem ser construídas com materiais sintéticos, sendo que os mais utilizados são os geossintéticos argilosos e as geomembranas. Os GCL's (Geosynthetic Clay Liner) consistem de uma camada desidratada de bentonita em pó, geralmente montmorilonita Na^+ , aderida quimicamente ou mecanicamente a duas camadas de geotêxtil, formando um "sanduíche". Os GCL's apresentam tipicamente uma espessura entre 5 e 10 mm (ROWE et al., 1995).

Segundo Brandl (1992 apud LEITE, 2001) uma barreira selante de solo deve ter algumas características que possibilitam maior segurança da obra: minimização da migração de poluentes, que pode ser tanto por advecção como por difusão; alta capacidade de retardamento dos poluentes; resistência aos elementos químicos e aos processos erosivos; habilidade de auto-correção; flexibilidade (não-suscetibilidade a recalques diferenciais); características apropriadas de expansão e contração dos minerais na barreira.

Rowe et al. (1995) citam exigências técnicas gerais para o bom desempenho de barreiras selantes construídas com solos argilosos compactados. Segundo esses autores, os detalhes podem variar de acordo com a jurisdição, mas os critérios gerais são: condutividade hidráulica máxima de 10^{-9} m/s, com o sistema livre de fraturas naturais ou induzidas pela compactação; fluxo químico de até 10^{-10} m/s; conteúdo mínimo de 15 a 20% de partículas menores que 2 μm ; teor máximo de cascalho de 50%; índice de plasticidade maior que 7%; capacidade de troca catiônica maior ou igual a 10 meq/100 g; compatibilidade da barreira argilosa com o rejeito disposto. Outras exigências são: espessuras de 90 a 100 cm, ou de 60 cm se houver presença de geomembrana, para resíduos domésticos; espessura mínima de 3 a 4 metros, variando segundo a existência de uma legislação local, para resíduos industriais/tóxicos; teores de umidade maiores

que o teor de umidade ótimo, geralmente de 2 a 4%, e menores que o índice de plasticidade, para não gerar problemas de traficabilidade das máquinas; graus de compactação analisados caso a caso, mas normalmente maiores que 95%.

De fato, é importante a consideração da diversidade dos fatores ambientais. Segundo Daniel e Benson (1990) alguns dos principais fatores que contribuem para o sucesso construtivo de barreiras selantes são a seleção dos materiais, a avaliação da compatibilidade química entre o resíduo e o solo, determinação da metodologia construtiva, análise da estabilidade do talude e capacidade de suporte, avaliação da subsidência, consideração de fatores ambientais, tais como a dissecação e o desenvolvimento/execução de um plano de controle de qualidade.

Conforme Laespiga (2008), as legislações relacionadas às barreiras selantes deixam a desejar quando se baseiam no comportamento hidráulico dos materiais usados, sobretudo na baixa condutividade hidráulica do solo argiloso, e não levam em consideração outras propriedades como a adsorção/absorção de solutos, a compatibilidade química da barreira com o resíduo e o desempenho de longo prazo.

Neste contexto, Leite (2001) atenta para o fato de que no controle construtivo de barreiras selantes, são necessárias avaliações que relacionam diferentes parâmetros geotécnicos, além dos aspectos químicos (atenuação de contaminantes e compatibilidade resíduo/barreira).

Além das barreiras selantes, também são empregados sistemas de cobertura (*cover systems*), que servem para minimizar a infiltração de água em resíduos enterrados. Conforme O’Kane e Wels (2003), os objetivos de um sistema de cobertura (*cover system*) podem variar de lugar para lugar, mas geralmente incluem: controle de erosão; estabilização química da formação de ácido de resíduos de mineração (através de um controle de entrada de oxigênio); controle de liberação de contaminante (através do controle da infiltração) e/ou o fornecimento de um meio de crescimento para o estabelecimento de uma vegetação sustentável. Rowe et al. (1995) ainda cita outras funções, como a redução do incômodo com odor, insetos, pássaros e roedores; e aumento da facilidade nas atividades pós-fechamento do sistema de deposição de resíduos. O’Kane e Wels (2003) afirmam que existe uma tendência geral de desenvolvimento de critérios de desempenho para *cover systems*, baseados nos objetivos listados, mas chamam a atenção para a necessidade de que esse desenvolvimento de critérios de desempenho seja específico de cada local, possibilitando uma avaliação do tipo de cobertura mais apropriado para obter sucesso nas condições específicas de cada empreendimento, tais como: clima, tipo de resíduo, topografia, entre outros.

3.3. Solos Argilosos

Segundo Santos (1989), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. O autor define plasticidade como a propriedade do material úmido se deformar sem romper pela aplicação de uma tensão,

sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. O termo “argila” pode também ser usado no estudo da granulometria, denominando um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa específica de valores.

Na classificação textural ou granulométrica, os solos são agrupados de acordo com sua textura, ou seja, com o tamanho de suas partículas, através de ensaio granulométrico. É uma classificação limitada, pois o comportamento dos solos não depende apenas da granulometria. Conforme Grim (1953), não existe consenso internacional em relação a um limite para o tamanho das partículas de argila. Isso dependerá da escala usada. Em geral, para estudo de solos, a separação em 2 µm é um valor considerado ótimo, pois separa a maioria dos argilominerais (que são menores que isso) dos não argilominerais.

As escalas granulométricas mais utilizadas para classificação textural dos solos são as elaboradas pelo MIT, USBS e pela ABNT. A escala granulométrica da ABNT (NBR 6502) atribui aos solos argilosos as partículas com diâmetro inferior a 0,002 mm. Os solos são divididos nas seguintes frações: i) argila: partícula com diâmetro inferior a 0,002 mm; ii) silte: partícula de diâmetro entre 0,002 e 0,06 mm; iii) areia fina: diâmetro entre 0,06 e 0,2 mm; iv) areia média: diâmetro entre 0,2 e 0,6 mm; v) areia grossa: diâmetro entre 0,6 e 2,0 mm; vi) pedregulho: maior que 2,0 mm.

Além dos argilominerais, as argilas contêm, geralmente, 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. Essa composição também é importante porque pode influenciar consideravelmente as propriedades do material argiloso. Entre outras coisas a matéria orgânica pode afetar a cor do material, os sais solúveis podem afetar propriedades físicas como a viscosidade, e a presença de quartzo no caulim, por exemplo, faz mudar sua abrasividade (MURRAY, 2007).

Assim, caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico não é muito simples, pois a variabilidade de suas propriedades deve ser considerada, fazendo necessário não apenas a utilização de técnicas comuns (como medição das propriedades físico-mecânicas) como também das mais trabalhosas (como as análises químicas e troca de cátions) e até mesmo as mais aprimoradas, como as de microscopia eletrônica de transmissão ou de varredura (RODRIGUEZ, 2013).

Uma das demandas de solos argilosos é a construção da base de aterros sanitários. Isso se justifica pelo fato de que o material em questão apresenta naturalmente uma reduzida condutividade hidráulica em relação a outros tipos de solo (formados predominantemente por materiais como areia ou cascalho) (LAMBE e WHITMAN, 1969). Como já explicado na seção 3.1, se o estado natural do solo no local do empreendimento cumpre os requisitos da legislação ambiental, ele pode ser usado nestas condições. Em caso contrário, o solo é compactado a fim de homogeneizar o material e alcançar os requisitos legais, gerando solos argilosos compactados

(CCL) (LAESPIGA, 2008).

É importante também entender a definição de solos residuais, que foram caracterizados na presente pesquisa. Conforme Pastore e Fortes (1998), solos residuais são aqueles formados pela decomposição das rochas devido ao intemperismo químico e físico, e que permanecem no local onde foram formados, sem sofrer qualquer tipo de transporte. A composição mineralógica e granulométrica destes solos, assim como sua estrutura e espessura, depende do clima, relevo, tempo de exposição ao intemperismo e tipo de rocha-mãe. Assim, em regiões de clima tropical, como na maior parte do Brasil, onde o intemperismo químico é predominante, o solo residual apresenta geralmente grandes espessuras, podendo ser da ordem de dezenas de metros. Essa espessura é menor em regiões em que o intemperismo químico tem menor relevância, como em regiões temperadas.

3.4. Argilominerais

De acordo com Grim (1953), três fatores principais atuam na formação dos argilominerais: alteração hidrotérmica, intemperismo e diagênese dos sedimentos argilosos.

Bateman (1959) define alteração hidrotérmica como sendo a alteração gerada por processos que ocorreram em fase líquida, geralmente aquosa, acima da temperatura ambiente. Desta forma, trata-se da ação conjunta da água e do calor, isto é, de líquidos e soluções de temperatura superior a ambiente, gases quentes, vapor superaquecido ou soluções aquosas quentes, que atuam na alteração das rochas, resultando na formação de argilominerais.

Já em relação ao intemperismo, sabe-se que é o intemperismo químico aquele que predomina, sendo esse responsável pela formação de novos minerais a partir da alteração e rearranjo dos minerais primários. Os principais fatores envolvidos são o caráter petrográfico da rocha matriz; fatores climáticos, como a temperatura, as chuvas, e a variação entre a temperatura e a precipitação durante as estações do ano; topografia; vegetação e tempo geológico (SANTOS, 1989).

Segundo Salomão e Antunes *In* Manoel e Nertan (1998), rochas com significativa porcentagem de minerais ferromagnesianos (biotita, olivita e piroxênios) e feldspatos, oferecem condições para o desenvolvimento de solos argilosos. Em muitos casos, a rocha de origem pode conter minerais argilosos e produzir solos com o mesmo tipo de argilomineral. Em outros casos, a composição dos minerais presentes no material parental e o seu intemperismo é que define os tipos de argilominerais que se formam. Existem exemplos como a formação de ilita, que se dá normalmente pelo intemperismo de minerais micáceos ricos em potássio, ou a formação das esmectitas a partir do intemperismo de minerais ricos em cálcio e magnésio.

De acordo com Santos (1989) os argilominerais apresentam íons fixados na sua superfície, entre as camadas, e dentro dos canais do retículo cristalino. Estes íons podem ser trocados por outros que estejam em solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina do mineral

(SANTOS, 1989). Isso quer dizer que os argilominerais possuem capacidade de troca iônica, o que é uma importante propriedade porque os íons permutáveis exercem forte influência sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas do mineral. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos.

Conforme Santos (1989), tópicos como a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos, bem como sua origem e formas de ocorrência, têm sido alvo de diversos estudos desde 1925. Atenção especial é dada à investigação da relação dos argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas.

Sabe-se que todas as argilas são formadas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (SANTOS, 1989). Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, sendo que em alguns deles o alumínio é substituído por ferro e magnésio, e também podem apresentar elementos alcalinos e alcalino-terrosos (MURRAY, 2007).

Existe uma série de argilominerais, podendo-se citar as montmorilonitas, caulinitas, serpentinhas, garnieritas, irofilitas, talcos, dentre outras. A forma estrutural básica é a principal diferença entre elas (SANTOS, 1989).

Segundo Murray (2007), as propriedades químicas e físicas de um determinado argilomineral dependem da sua estrutura e composição. Conforme Santos (1989), todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são construídos a partir de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, que ficam ao redor de pequenos cátions. Para os grupos tetraédricos, estes cátions são predominantemente Si^{4+} e Al^{3+} , e ocasionalmente, Fe^{3+} e Fe^{2+} , enquanto para os grupos octaédricos, os cátions são principalmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} .

Os grupos tetraédricos e octaédricos se ligam entre si formando folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1. A maioria das estruturas básicas dos argilominerais conhecidos são formadas a partir da combinação destas folhas, que são capazes de se ajustar em camadas de diversas maneiras (SANTOS, 1989).

O Comité International pour l'Etude des Argiles – CIPEA divide os argilominerais cristalinos em duas classes: a) silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar, também chamados silicatos em folha ou filossilicatos (layer lattices) e b) silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (chain lattices). Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos nos três subgrupos a) camadas 1:1 ou difórmicos, b) camadas 2:1 ou trifórmicos, e c) camadas 2:2 ou tetrafórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:2 se refere ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que constituem a cela unitária (unit cell) do retículo cristalino do argilomineral (MACKENZIE, 1957).

3.5. Transporte de Contaminantes

Conforme Jesus (2004), o modo como se dá a migração e retenção de poluentes no solo é influenciado pelas características do próprio solo, do fluido que percola por ele, e do ambiente. O tipo de solo, a mineralogia, a capacidade de troca de cátions (CTC) e superfície específica (SE), os cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a presença de outras substâncias na solução percolante, condições hidrogeológicas, temperatura, pH do meio e potencial de oxidação-redução são os principais fatores envolvidos.

Segundo Leite (1997) os processos que permitem o deslocamento do fluxo são chamados mecanismos de migração (advecção e dispersão hidrodinâmica, que compreende a dispersão mecânica e difusão molecular). Os que retardam o fluxo são os mecanismos de atenuação, que estão associados com a relação entre solo e contaminante (adsorção, precipitação e complexação). Esses diferentes processos coexistem, atuando simultaneamente, sendo que a predominância de um ou de outro depende das condições físicas e físico-químicas do meio.

O processo de advecção é o fluxo de soluto que se move em função do fluxo do solvente. Trata-se do processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento nos interstícios do solo, sendo que sua concentração na solução permanece constante. É o movimento do soluto devido a um gradiente hidráulico. Solutos não reativos são transportados a uma velocidade média igual a velocidade da água, baseado na relação entre velocidade de Darcy e porosidade do solo (BOSCOV, 2008). Rowe et al. (1995) fazem uma analogia comparando a advecção com uma passarela rolante em um aeroporto. Assume-se que uma vez que a pessoa pisa na passarela, ela fica parada e se movimenta na velocidade da passarela. Assim é o soluto se movendo na velocidade da água.

A condutividade hidráulica é de extrema relevância para o transporte de contaminantes, pois define a resistência do meio à percolação de água e, conseqüentemente, aos contaminantes dissolvidos. Assim, todos os fatores que influenciam na condutividade hidráulica interferem, conseqüentemente, na advecção (BASSO, 2003).

A dispersão hidrodinâmica constitui o componente do fluxo de contaminante que se dá em diferentes velocidades e direções, independente do sentido do movimento do fluido (ROWE et al., 1995). Nesse processo, observa-se o afastamento dos íons e moléculas que estão sendo transportados, em relação a trajetória principal do solvente, com diferentes velocidades. Isso leva à diluição da solução. Os dois principais mecanismos envolvidos são a dispersão mecânica e a difusão molecular. A dispersão hidrodinâmica é, portanto, a somatória destes componentes.

A difusão molecular é o movimento das moléculas do fluido de acordo com um dado gradiente de concentração. Neste processo, o soluto se movimenta de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, ou seja, observa-se uma uniformização das

concentrações (ROWE et al., 1995). As tortuosidades e ramificações existentes na trajetória do contaminante pelos vazios fazem com que a taxa de difusão no solo seja menor do que em soluções livres. A difusão molecular é o principal mecanismo de transporte de contaminantes em meios porosos para baixas ou nulas taxas de fluxo aquoso (BOSCOV, 2008). Leite (2001) afirma que nestes casos, em que a difusão é dominante, o fluxo difusivo unidimensional de massa é regido pela 1ª Lei de Fick.

Dispersão mecânica é o componente do movimento do contaminante que se dá em virtude da velocidade de percolação nos poros e nos canais que os ligam. As moléculas do soluto se afastam da trajetória principal com velocidades diferentes devido ao atrito causado pela rugosidade e pelo tamanho dos poros sobre o fluido. A velocidade diferencial das moléculas e a diferença nos tamanhos dos canais descrevem o fluxo unidimensional de massa (SHACKELFORD *In* DANIEL, 1993).

Conforme Boscov (2008) a adsorção é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada em uma interface entre fases. Quando substâncias contidas em um líquido se acumulam em uma interface sólido-líquido, a substância que é removida do líquido é chamada adsorvato, e o sólido no qual o adsorvato se acumula é chamado adsorvente. Os solos podem apresentar capacidade de atenuar a contaminação através desse processo, o que está geralmente relacionado aos argilominerais.

Ainda segundo Boscov (2008), a adsorção ocorre devido a forças que atraem o adsorvato da solução para a superfície do adsorvente, podendo ser forças físicas ou químicas. A adsorção física, ou fisiosorção, ocorre quando o soluto é atraído para a superfície da partícula sólida devido a deficiências de cargas, que fazem atuar forças eletrostáticas: atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio (YONG et al., 1992). Esse mecanismo é chamado adsorção não específica e é o principal responsável pela retenção de cátions alcalinos e alcalino terrosos no solo.

A adsorção química, ou quimiosorção é uma ligação química real, geralmente covalente, entre uma molécula e átomos superficiais, que forma novos compostos (BOSCOV, 2008). Portanto, trata-se de um tipo de adsorção específica de alta afinidade, conforme Yong et al. (1992). A adsorção física envolve energias de ligação mais fracas e é mais reversível do que a adsorção química.

Boscov (2008) ainda afirma que o adsorvato tem menor energia livre na superfície sólida do que na solução, o que explica termodinamicamente o processo de adsorção. É importante lembrar que o processo em questão é reversível, ocorrendo dessorção ou desadsorção quando a concentração afluyente da substância diminui, ou pelo deslocamento provocado pela competição com outra substância mais fortemente adsorvida. A capacidade dos solos em atenuar a poluição por adsorção tem sido estudada mais intensivamente nos últimos anos e está geralmente associada aos argilominerais.

Freeze e Cherry (1979) e Rowe et al. (1995) apresentam noções de modelação matemática para os processos de transporte de contaminantes no solo.

3.6. Ensaio de Equilíbrio em Lote

O ensaio de equilíbrio em lote, ou *batch test*, tem sido usado em estudos laboratoriais a fim de avaliar a capacidade dos solos e dos seus componentes de remover constituintes químicos de soluções. Esses procedimentos variam consideravelmente de um para outro em termos de condições experimentais, objetivos da pesquisa e, às vezes, apresentam diferentes resultados mesmo com o mesmo solo, soluto e concentração estudada (EPA, 1992).

EPA (1992) cita exemplos de estudos nos quais o tempo de equilíbrio usado no teste de equilíbrio em lote varia de 30 minutos a 2 semanas e a razão solo:solução varia de 1:100000 a 1:1, sendo que esses parâmetros são apropriados para cada sistema específico em estudo e a intenção de uso dos dados de cada trabalho. Essa diferença de condições nos estudos faz com que a comparação entre eles seja difícil de ser realizada. Os únicos procedimentos padronizados para *batch test* projetados para uso no cotidiano do laboratório são as orientações descritas pela EPA (1982) e os métodos desenvolvidos pelo American Society for Testing and Materials (ASTM), D18, D34 e E-47.

Conforme Zuquette e Fagundes (2011), o ensaio de equilíbrio em lote consiste basicamente em colocar uma massa de solo em contato com soluções contaminantes em concentrações variadas e manter a mistura em constante agitação até que o equilíbrio físico-químico seja alcançado. Em seguida, realiza-se as análises do extrato aquoso.

Apesar de ser um procedimento relativamente simples, vários parâmetros experimentais podem afetar a adsorção do constituinte. Para solutos inorgânicos, esses parâmetros incluem tempo de contato, temperatura, método de mistura, proporção solo:solução, umidade do adsorvente, pH da solução, hidrólise, composição e concentração de outros constituintes dissolvidos na solução (WHITE, 1966; BARROW AND SHAW, 1975, 1979; HELYAR et al., 1976; HOPE AND SYERS, 1976; GRIFFIN et. al., 1977; BARROW, 1978; ROY et al., 1984, apud EPA, 1992).

O processo de preparação no laboratório das amostras coletadas em campo pode influenciar diretamente os resultados da análise. Estudos mostram que o método de secagem das amostras pode alterar suas propriedades químicas. Van Lierop e Mackenzie (1977) apud EPA (1992) observaram que a secagem das amostras em estufa a 110°C tendia a resultar em pHs mais baixos em relação ao pH dos mesmos solos nas condições de umidade do campo. Outros estudos (BARTLETT e JAMES, 1980, apud EPA, 1992) apontam que a secagem pode diminuir a habilidade do solo de oxidar choro. Por fim, Bartlett e James (1980) apud EPA (1992) avaliam que a secagem ao ar e em estufa podem ser métodos viáveis na preparação de amostras se sua influência e as potenciais mudanças nas propriedades do adsorvente forem entendidas.

A temperatura é outro fator que influencia o comportamento de adsorção de um soluto, o que está relacionado à termodinâmica do processo de adsorção (EPA, 1992). A EPA recomenda que o teste de equilíbrio em lote seja conduzido sob condições constantes de temperatura e que esta seja tratada como uma variável que pode influenciar os dados, e portanto, pode ser útil na interpretação dos resultados.

Ainda outro fator que deve ser levado em conta é o pH. Em geral, a adsorção de cátions inorgânicos aumenta com o aumento do pH (KINNIBURGH; JACKSON, 1981 apud EPA, 1992). Griffin e Shimp (1976) apud EPA (1992) relataram que a quantidade de chumbo adsorvido pela caulinita dependia do pH. A redução na adsorção para valores baixos de pH foi atribuída ao aumento da competição pelos sítios de adsorção pelo H^+ e pelo Al^{3+} resultante da dissolução da argila. Esse fator também exerce influência sobre solutos aniônicos. Ao contrário dos solutos catiônicos, a adsorção dos aniônicos é aprimorada em ambientes ácidos, embora alguns solutos aniônicos sejam melhor adsorvidos em sistemas alcalinos. A influência do pH nos resultados depende do sistema em estudo.

Alguns estudos mostraram que o dispositivo mecânico usado para misturar o sólido e o líquido durante o intervalo de equilíbrio pode influenciar os resultados do teste. Num estudo de adsorção de fosfato, Barrow e Shaw (1979) apud EPA (1992) compararam três dispositivos: um *reciprocating shaker*, um *rotating tumbler* e um *roller*. Eles concluíram que quanto mais vigorosa a agitação, maior a quebra de partículas de solo e maior quantidade de novos sítios de adsorção do fosfato. Para todos os experimentos, um NBS *rotary extractor* ou um equivalente deve ser usado (EPA, 1992).

EPA (1992) recomenda também que para o processo de separação das fases sólida e líquida antes de analisar a fase líquida, seja utilizada centrífuga a menos que o pesquisador demonstre claramente que a técnica de filtração não afeta significativamente os resultados. A membrana de filtro tem o potencial de reter significativas quantidades de soluto, particularmente compostos orgânicos (KUH ; BAKER, 1970, apud EPA, 1992).

A razão solo:solução para solutos iônicos também é um importante fator a ser considerado. O que acontece é que se há muito solo para pouca solução, muito soluto será adsorvido forçando o pesquisador a medir pequenas diferenças de concentração de soluto em soluções com volume muito pequenos. E se houver pouco solo para muita solução, pouco soluto será adsorvido, e o pesquisador terá de medir pequenas diferenças de concentração em uma solução de volume muito grande (EPA, 1992). A razão usada no padrão ASTM é de 1:20, mas não há uma única relação que possa ser usada satisfatoriamente para todos os casos. A EPA recomenda que essa razão seja o valor que estiver entre 10 e 30% de sorção para a concentração mais alta do soluto utilizado.

Duas técnicas experimentais são geralmente usadas no ensaio: 1) Método de razão solo:solução constante, no qual é usado um lote de soluções aquosas, cada uma contendo

progressivamente menores concentrações de soluto, mas mantendo a quantidade de adsorvente (solo) constante em todas as soluções e 2) Método da razão solo:solução variável, quando usa-se um lote de soluções, todas contendo a mesma concentração de soluto, com progressivamente maiores quantidades de adsorvente (solo) (EPA, 1992). Espera-se que as duas técnicas produzam um mesmo resultado. A aplicação da razão variável é considerada mais ambientalmente conservadora. O método da vazão constante, permite o uso dos dados gerados na seleção de uma razão solo:solução na construção da isoterma, se o sistema soluto-adsorvente atinge o equilíbrio em 24 horas.

O intervalo de tempo no qual o sistema alcança o equilíbrio químico a as concentrações dos produtos e reagentes param de mudar no tempo ($dc/dt = 0$) é definido como o tempo de equilíbrio do batch test. Estudos anteriores usam diferentes tempos de equilíbrio. Esses tempos foram provavelmente baseados em estudos cinéticos preliminares. EPA (1992) recomenda que o tempo de equilíbrio seja o mínimo necessário para estabelecer uma taxa de mudança de concentração de soluto na solução igual ou menor que 5% para um intervalo de 24 h.

Os resultados do ensaio são expressos através de uma isoterma de sorção, que expressa a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de equilíbrio do soluto. Zuquette e Fagundes (2011) afirmam que essa curva caracteriza o comportamento sorcivo de um material geológico frente a um elemento químico em solução. A partir da isoterma obtida, é fundamental selecionar uma representação matemática e dentre as equações mais conhecidas, destacam-se a Isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir.

A isoterma linear assume que o soluto seja adsorvido constantemente em concentrações crescentes, o que não representa adequadamente o caso dos materiais geológicos porque eles têm uma capacidade limitada de sorção, a partir da qual não adsorvem mais soluto. No entanto, esse modelo pode ser aplicado para aproximar alguns casos específicos, como fontes temporárias de poluição. A curva de Freundlich representa melhor os processos que se apresentam curvilíneos no gráfico. E o modelo de Langmuir tem a vantagem de levar em conta que o material tem um limite de sorção (ZUQUETTE e FAGUNDES, 2011).

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

4.1. Localização e Acesso

A região do Vale do Ribeira está localizada entre os Estados do Paraná e São Paulo (no extremo sudeste de São Paulo e nordeste do Paraná), abrangendo 32 municípios (Projeto Geomed IGE/UNICAMP, 2004 apud Guimarães, 2007).

A área de estudo está localizada entre as latitudes 24°00'S e 24°45'S e longitudes 47°30'W e 49°30'W, no município de Eldorado Paulista. O acesso a esta parte do Vale do Ribeira é se dá pela rodovia federal BR-116 (Regis Bittencourt) saindo de São Paulo em direção à Curitiba e pelas rodovias estaduais SP-165, SP-222 e SP-250 (Figura 2).

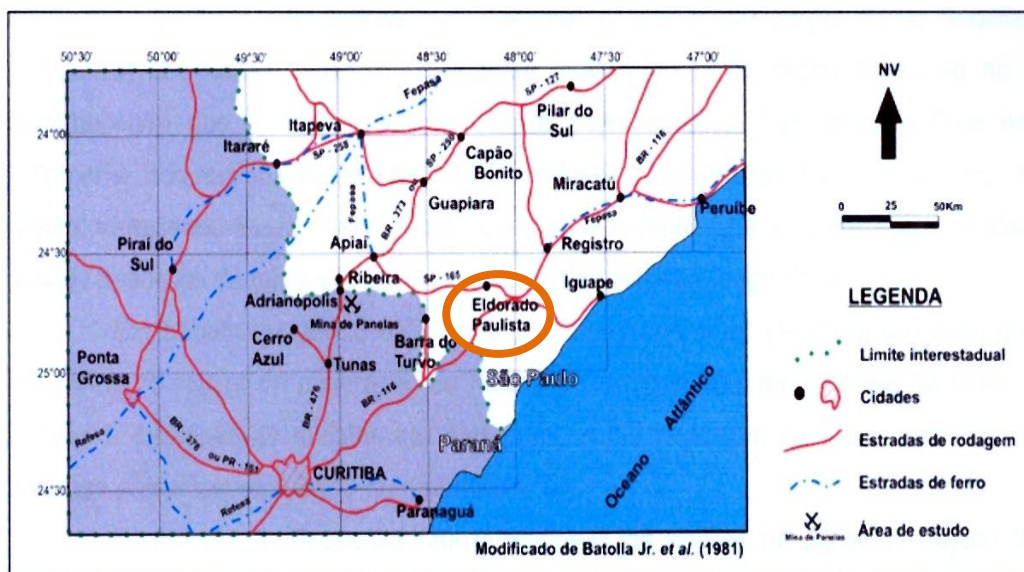


Figura 2 - Mapa de localização e acesso da área de estudo. Extraído de Capezzola (2006).

4.2. Clima e Hidrologia

O clima da região é definido como subtropical úmido e mesotérmico, com verões quentes e elevado índice pluviométrico (GUIMARÃES, 2007).

Em conformidade com a classificação dos tipos climáticos de Köppen, 5% da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape é do tipo tropical úmido sem estação seca, 50% é do tipo subtropical úmido com verão quente e 45% é do tipo subtropical úmido com verão fresco. É importante destacar que estas fronteiras climáticas não são perfeitamente delimitadas. (CETEC, 1999, apud GUIMARÃES, 2007).

A distribuição temporal das chuvas é de aproximadamente 1.400 mm/ano, em média. O período mais chuvoso vai de dezembro a março, com maior pluviosidade em janeiro e fevereiro. O período menos chuvoso é de abril a agosto, com menor pluviosidade em agosto (GUIMARÃES, 2007). Sobre a distribuição espacial, as áreas drenadas pelo baixo curso do rio, a

jusante de Registro, são as mais chuvosas (CETEC, 1999, apud GUIMARÃES, 2007).

A massa de ar Tropical Atlântica é a que mais afeta a região, influenciando na pluviosidade. A área é propícia a ocorrência de chuvas frontais, de grande duração e intensidade. Isso somado às características morfológicas da bacia, favorece a ocorrência de grandes cheias. Segundo Guimarães (2007) o regime fluvial da bacia segue de perto o regime pluvial.

4.3. Geologia e Solos

A bacia do rio Ribeira do Iguape é resultado de uma complexa história geológica que envolveu a superposição de vários eventos geotectônicos, e por isso consiste em uma multiplicidade de tipos de terrenos, cada um com peculiaridades geológicas, geomorfológicas, pedológicas, hidrológicas, geotécnicas, minerais e ambientais (Projeto Geomed IGE/UNICAMP, 2004). CETEC (1999 apud GUIMARÃES, 2007) afirma que a região do Vale do Ribeira apresenta três grandes domínios geológicos: rochas metamórficas pré-cambrianas; rochas magmáticas e coberturas sedimentares cenozóicas. Regionalmente existe a predominância de gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que são conhecidos como Complexo ou Embasamento Cristalino.

Na região, conhecida pela atividade de mineração, constata-se a presença de materiais enriquecidos em elementos metálicos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au. Ademais, são encontrados também outros materiais, amplamente utilizados na indústria, como o calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, vermiculita, fluorita, mica, mármore, areia, argila e saibro (CBA, 2005 apud RÚBIO, 2008).

A região do Vale do Ribeira apresenta grande variedade de solos, podendo ser citados latossolos, cambissolos, podzol e litólicos. Analisando a região de Eldorado Paulista (local de estudo), o mapa pedológico (Figura 3) indica predominância de latossolo vermelho-amarelo álico, podzólico vermelho amarelo, cambissolos e solos litólicos álicos (DALMAS, 2008). Conforme Oliveira (1999 apud Dalmas, 2008), latossolos são solos compostos por material mineral, que apresentam horizonte B latossólico, diretamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou de 300 cm, quando o horizonte A apresenta mais de 50 cm de espessura. As argilas dos latossolos apresentam baixa atividade, resultando em reduzida expansibilidade e contratibilidade. Além disso, trata-se de solos profundos e fáceis de escavar. Segundo Oliveira (2005 apud Dalmas, 2008) os podzólicos, reclassificados no SBSC (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo) como Argissolos, abrangem uma grande gama de solos, tornando difícil uma abordagem generalista desta ordem. São geralmente solos profundos, e não apresentam obstáculos físicos à penetração de raízes pelo menos até 200 cm de profundidade. Também apresentam baixa capacidade de troca catiônica.

Mapa Pedológico do Vale do Ribeira de Iguape e Litoral Sul

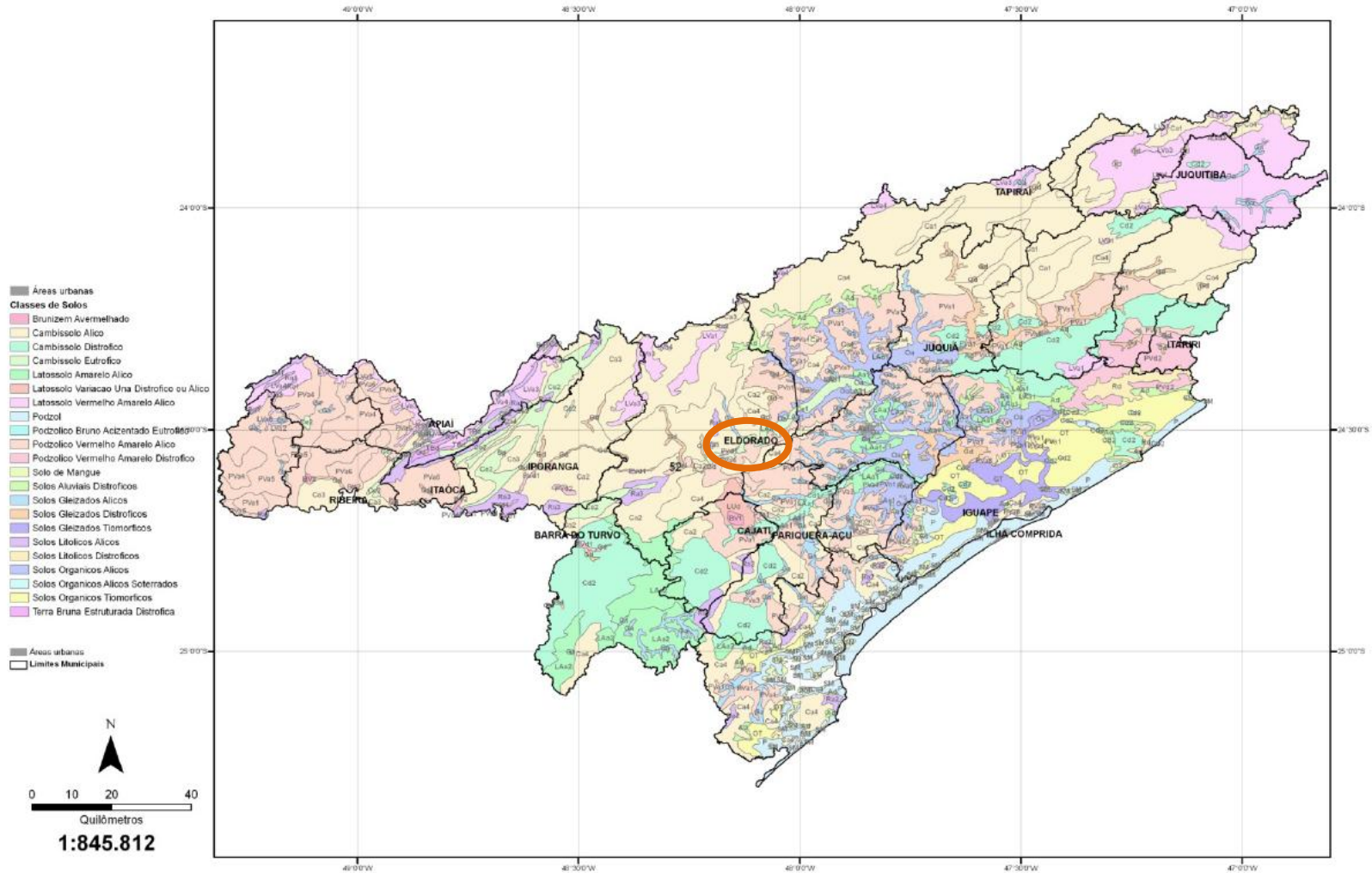


Figura 3 - Mapa Pedológico do Vale do Ribeira. Extraído de Dalmas (2008).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas nesta pesquisa foram coletadas em campanha de amostragem realizada em outubro de 2011 no município de Eldorado, Vale do Ribeira (Figura 4). Estas amostras foram submetidas à secagem à sombra por quatro dias, quarteadas e homogêneas.

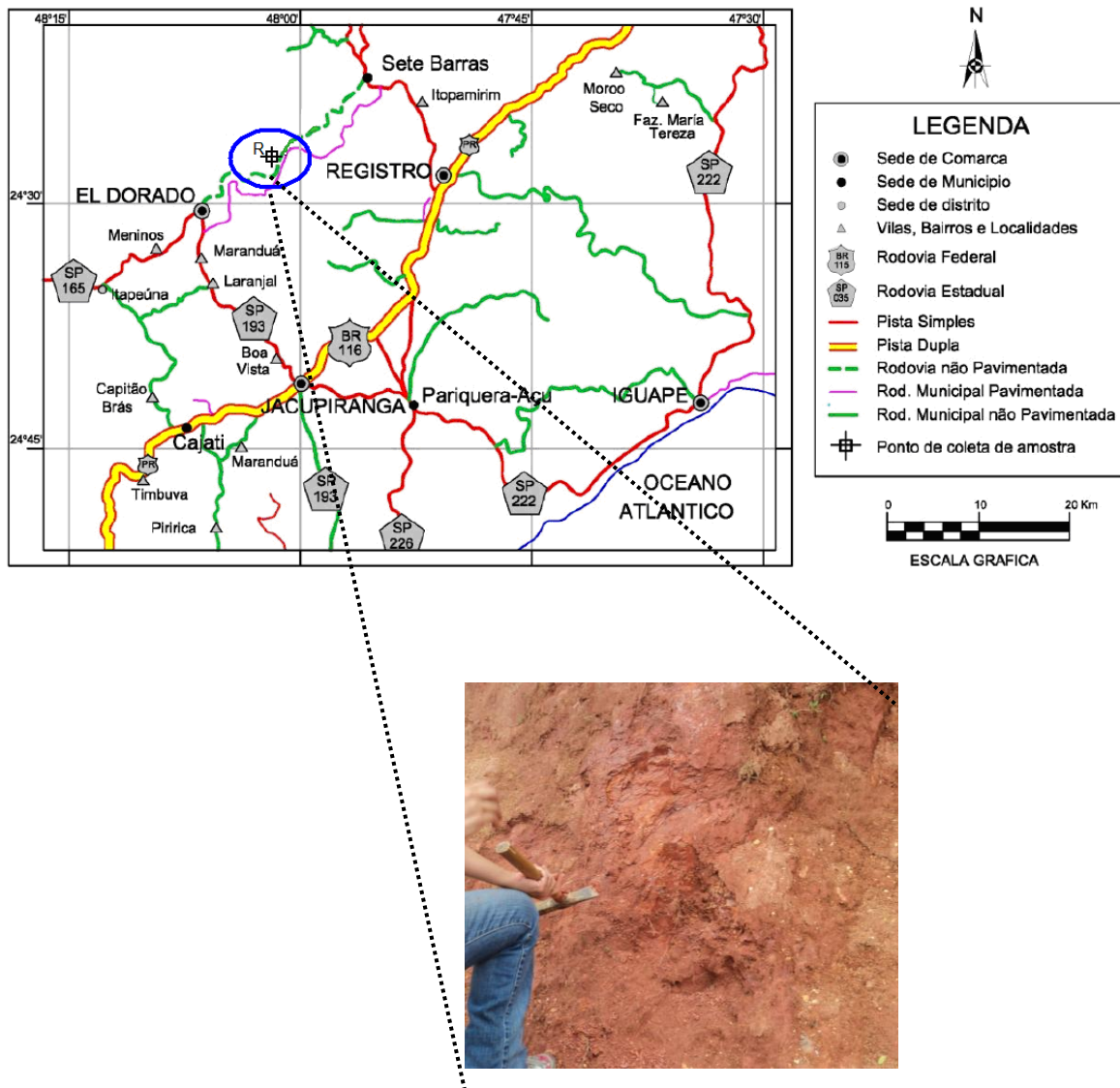


Figura 4 - Localização do ponto de amostragem do solo residual. Modificado de Rodriguez (2013).

No laboratório, foram realizadas as seguintes análises: a) análise granulométrica, b) parâmetros físico-químicos (pH em água e em solução de CaCl_2 e Condutividade Elétrica), c) capacidade de troca catiônica e superfície específica (CTC e SE), d) teor de matéria orgânica (MO), e) análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), f) difratometria de raios X (DRX); g) microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS); h) limites de consistência (limite de liquidez e de plasticidade); i) fluorescência de raios-X; (FRX); j)

espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS); k) absorção atômica e l) ensaio de equilíbrio em lote.

5.1. Análise Granulométrica

O ensaio granulométrico possibilita a obtenção dos pares de valores, tamanho da partícula e sua percentagem de ocorrência, necessários ao traçado da curva granulométrica do solo. Essa curva resultante é usada na sua classificação textural, juntamente com a escala que define a variação dos tamanhos das partículas de cada tipo de solo. Permite, também, obter coeficientes de não uniformidade e de curvatura (NOGUEIRA, 1995). Portanto, a análise granulométrica se mostra de grande importância na caracterização do solo.

No caso da presente pesquisa, atenção especial deve ser dada a partículas finas, cuja predominância no solo garante menor condutividade hidráulica, e por isso maior êxito no objetivo de impermeabilização. Para as partículas finas, as metodologias para determinação da granulometria geralmente se baseiam na lei de Stokes, que relaciona a velocidade terminal das partículas em um fluido com o seu tamanho. A lei de Stokes é expressa pela Equação 1, em que d é o diâmetro da partícula, v é a velocidade terminal, η é a viscosidade dinâmica do fluido, ρ_s é a massa específica das partículas, e ρ_f é a massa específica do fluido. É importante lembrar que a lei de Stokes se aplica somente para fluxo laminar (LIMA; LUZ, 2001).

$$v = \frac{1}{18\eta} \cdot d^2 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f) \quad (1)$$

Conforme Alexandre et al. (2001), entre os novos métodos, mais rápidos, precisos e detalhados, desenvolvidos para determinação da granulometria para partículas submilimétricas, destaca-se o sedígrafo, equipamento que permite a determinação do tamanho de partículas menores que 100 μm , o que substitui as fases de sedimentação e decantação da análise mecânica. O método é baseado na lei de Stokes e na medição da absorção de raios X.

O sedígrafo consiste em um béquer e um agitador magnético, que mantém a suspensão em movimento até o instante de iniciar o ensaio; uma ou duas bombas peristálticas, que bombeiam a suspensão para dentro da célula de sedimentação; a célula de sedimentação, onde o movimento cessa e as partículas sedimentam; e uma fonte e um receptor de raios-X, que fornecem a transmitância da radiação ao atravessar determinado ponto da célula de sedimentação. O sistema usa o conceito das velocidades terminais e a Lei de Stokes para identificar os tamanhos das partículas e a absorção de raios-X para determinar as porcentagens de cada um em relação a massa total (LIMA; LUZ, 2001).

Alexandre et al. (2001) citam estudos que compararam diferentes técnicas de obtenção da curva granulométrica: Lara e Matthews (1986), Buchan et al. (1993), Watts et al. (2000). Conforme os autores, o sedígrafo sobrestima em 5 a 10% a proporção de partículas finas nas

amostras em relação aos resultados por pipetagem, o que pode ser devido ao efeito da concentração de ferro na superfície dos argilominerais, ou à maior concentração da suspensão nas análises pelo Sedigraph (ALEXANDRE et al., 2001).

No caso da presente pesquisa, a análise granulométrica foi realizada para as partículas de até 100 µm utilizando-se o equipamento Sedi-Graph 5100. Para isso, pesou-se 3,5 g do solo e separou-se a fração menor que 100 µm através de peneiramento por via úmida (sem utilização de defloculante) seguido da secagem da amostra em estufa a 50 °C. Pesou-se a massa de amostra na fração superior a 100 µm. Para as partículas menores, adicionou-se 50 mL de hexametáfosfato como defloculante, e a suspensão foi colocada no Sedi-Graph. O procedimento também foi realizado sem o defloculante, em que adicionou-se água destilada à amostra.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.2 Limites de Consistência

A determinação do limite de liquidez (LL) foi realizada de acordo com a norma da ABNT MB30 (NBR 6459), utilizando o aparelho de Casagrande. Foi adicionada à amostra de solo uma porção de água destilada, e misturou-se com espátula até formar uma massa homogênea. Colocou-se a mistura na cápsula do aparelho de Casagrande e cortou-se sua parte central conforme recomendações da norma. Girou-se a manivela e registrou-se o número de pancadas até que a rachadura central se fechasse. Coletou-se amostra nessa região e determinou-se o teor de umidade. Repetiu-se o processo para 6 diferentes teores de umidade. O limite de liquidez é caracterizado pela umidade correspondente a 25 pancadas no aparelho de Casagrande.

A determinação do limite de plasticidade (LP) foi realizada conforme a norma da ABNT MB31 (NBR 9180). Misturou-se a amostra com água destilada em uma cápsula de porcelana até a homogeneização. Pegou-se cerca de 10 g da massa formada e modelou-se uma bola com as mãos. Colocou-se a bola na face esmerilhada de uma placa de vidro e rolou-se com auxílio dos dedos até formar cilindros de 3mm de diâmetro. Usou-se um bastão de metal com esse diâmetro como gabarito. O procedimento foi repetido até que se obtivesse a condição em que há aparecimento de fissuras no cilindro quando ele atinge o diâmetro recomendado. Quando essa condição é satisfeita, o teor de umidade da amostra é determinado. Foram obtidos 5 cilindros nessas condições e calculou-se a média do teor de umidade.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.

5.3. Parâmetros Físico-Químicos

A determinação dos parâmetros físico-químicos foi realizada a partir de metodologias diferentes no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (com determinação de valores de pH em água e em solução de CaCl_2 e condutividade elétrica), e no Departamento de Geotecnia da EESC-USP (onde mediu-se pH em água, pH em solução de KCl, potencial de oxi-redução e condutividade elétrica).

Em relação aos ensaios realizados no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, a determinação do pH foi realizada com base no método ISO 10390/1994. Mediu-se o pH em água e em solução de cloreto de cálcio 0,01 mol.L⁻¹. A relação entre massa de solo e volume de água utilizada foi de 1:5 (5 g de solo para 25 mL de água ou de solução de CaCl_2). Os recipientes com as suspensões foram submetidos a agitação por 5 minutos e depois permaneceram em repouso por 24 horas. A medição foi efetuada com eletrodo de vidro e phmetro Hanna HI 9025. O procedimento foi realizado em duplicata.

Para determinação da Condutividade Elétrica do solo, a razão entre massa de solo e volume de água usada foi de 1:2 (10g de solo para 20 mL de água). Os recipientes foram agitados por 30 segundos e permaneceram em repouso por 1 hora. As medições foram realizadas em Condutivímetro Hanna HI 9033. O ensaio foi realizado em duplicata.

Em relação aos ensaios realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC-USP, o pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21. Para a obtenção deste parâmetro foi empregado 20 g de solo e 50 mL de água destilada. Este material ficou em agitação por 30 minutos e em repouso por 1 hora. A seguir, com o emprego do eletrodo de vidro foi determinado o pH do solo. A medição também foi feita em solução de KCl 1 mol/L.

A condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxi-redução (Eh) foram determinados na mesma solução que foi usada para o pH. A condutividade foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. 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.

5.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

As argilas têm a propriedade de reagir química e reversivelmente com cátions (SANTOS, 1989). A capacidade de troca catiônica, basicamente, evidencia a aptidão do solo em reter e trocar íons carregados positivamente na superfície coloidal. É uma propriedade distintiva de cada argilomineral, e de fácil determinação (LAESPIGA, 2008) pelo que a sua determinação é essencial para caracterização dos solos argilosos. O estudo da superfície específica da fração fina também é fundamental para a compreensão da retenção de contaminantes, pois, segundo Leite

(2001), partículas de maior “área exposta” desenvolvem mais cargas em sua superfície, e, conseqüentemente retêm mais os compostos existentes na solução.

Nesta pesquisa, foram realizadas determinações de CTC a partir de duas metodologias diferentes: azul de metileno e saturação por acetato de amônio. No caso da determinação pelo método de azul de metileno, explicita-se também a superfície específica.

Primeiramente, foi realizado o ensaio do azul de metileno, como descrito por Pejon (1992). O azul de metileno (cloridato de metilamina - $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) é um corante catiônico orgânico que substitui com facilidade os cátions já adsorvidos no solo. A quantidade de corante suficiente para ocupar todos os sítios de adsorção mede diretamente a CTC e a SE (LEITE, 2001). O ensaio foi realizado colocando 2 g de amostra de solo em um béquer, adicionando água e mantendo a mistura em agitação constante. Fez-se uma titulação de azul de metileno a 1,5 g/L na amostra de solo, da seguinte maneira: foi adicionada uma quantidade de azul de metileno e depois de três minutos, com a ponta de uma haste de vidro, colocou-se uma gota da mistura no papel filtro (Whatman 42).

Segundo Chen et al. (1974 apud Macambira, 2002), a capacidade de troca catiônica é obtida pela Equação 2, onde V é o volume de azul de metileno utilizado (mL), C é a concentração da solução de azul de metileno (normalidade) e M é a massa de solo seca (g).

$$CTC = \frac{V.C.100}{M} \quad (2)$$

Segundo Beaulieu (1979 apud Macambira, 2002) a superfície específica é encontrada pela Equação 3, onde A é a área da face da molécula de azul de metileno (igual a 130 \AA^2), N é o número de Avogadro (igual a $6,02 \cdot 10^{23}$), m é a massa de azul de metileno seco e Mam é a massa molecular do azul na forma anidra. Substituindo os valores, chega-se a equação 5.

$$SE = \frac{A.N.m}{Mam.1000} \quad (3)$$

$$SE = \frac{130 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,5}{319,9 \cdot 1000} = 3,67 \text{ m}^2/\text{mL} \quad (4)$$

$$SE = 3,67 \cdot \left(\frac{V}{M}\right) \quad (5)$$

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

Em paralelo, realizou-se o ensaio através da saturação com acetato de amônio 1N, adaptado de Horneck (1989), em que a amônia ocupa os sítios de troca, e os cátions trocáveis do solo permanecem em solução. O ensaio foi realizado com a fração inferior a 0,063 mm da amostra. Para isso, separou-se essa fração através de peneiramento por via úmida e posterior secagem em estufa a 50 °C. Então, pesou-se 5 g da amostra, adicionou-se 200 mL de acetato de

amônio 1N, agitou-se com um bastão de vidro e deixou-se em repouso por 24 horas, agitando eventualmente.

Preparou-se um frasco de Buchner com um funil onde se colocou papel filtro Whatman n° 542. Transferiu-se a amostra para o funil e filtrou-se a baixa pressão, utilizando bombas. Em seguida, a amostra foi lavada com álcool etílico, a fim de retirar o excesso de acetato de amônio do solo. A lavagem foi realizada aos poucos, testando-se o filtrado com reagente de Nessler para verificar se não havia mais íons livres de amônio. O indicador ficaria cor de laranja na presença dos íons de amônio, permanecendo amarelo na sua ausência.

Depois de lavada, transferiu-se a amostra do filtro para um balão de destilação e adicionou-se 2g de óxido de magnésio e 200 mL de água destilada. Preparou-se um erlenmayer com 50 mL de ácido bórico e 4 a 5 gotas de verde de bromocresol.

Destilou-se cerca de 100 mL do conteúdo do balão, depositando o destilado no erlenmayer. Titulou-se o destilado com ácido clorídrico. O ponto de equivalência é a mudança de azul para verde.

A capacidade de troca catiônica (meq/100g) é definida pela Equação 6, onde V é o volume em mL de ácido usado na titulação da amostra; e msolo é a massa de solo em gramas.

$$CTC = V \cdot 0,1 \cdot \left(\frac{100}{msolo} \right) \quad (6)$$

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.5. Matéria Orgânica

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada conforme a metodologia utilizada por Eusterhues, Rumpel e Kögel-Knabner (2005). Desta forma, cerca de 5 g de solo e 50 mL de peróxido de hidrogênio foram colocados em um béquer e aquecidos a 90°C. Em seguida, a amostra de solo foi seca em estufa a 60°C. A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada a partir da diferença de massa antes e depois do procedimento.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.

5.6. Análises Térmicas

Análises térmicas consistem na determinação de um parâmetro físico (peso, energia e dimensão) em função da temperatura (TAN et al., 1986). Os tipos mais usados de análises térmicas, e que foram aplicados nesta pesquisa, são análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG).

O método de análise térmica diferencial tem tido larga aplicação no estudo de argilas desde os trabalhos de Grim e Rowland (1942), que mostraram sua aplicabilidade como método de identificação de argilominerais e suas misturas (SANTOS, 1989). Uma amostra do material a ser investigado é aquecida lado-a-lado com uma amostra de um material termicamente inerte, e a diferença de temperatura entre os dois é registrada à medida que são aquecidos (MACKENZIE, 1957). A identificação dos minerais se dá pela forma, posição e intensidade dos picos da curva produzida na ATD. Compara-se a curva obtida com curvas padrão de diversos minerais (SANTOS, 1989).

Na análise termogravimétrica, a amostra é continuamente pesada enquanto é aquecida a uma taxa controlada. O peso muda e é registrado em função da temperatura. As mudanças no peso são atribuídas a ruptura ou formação de ligações químicas ou físicas, o que corresponde a liberação de substâncias voláteis ou formação de compostos (TAN et al. in KLUTE, 1986).

Foi realizada Análise Térmica Diferencial (ATD) no Departamento de Geotecnia da EESC com aquecimento até 1000°C a uma velocidade de 12,5 °C por minuto. Também foram realizadas análises em ATD e ATG simultaneamente no laboratório do Departamento de Cerâmica e Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro. O aquecimento foi até 1000°C, em uma taxa de 10°C por minuto. A interpretação dos resultados foi realizada de acordo com Mackenzie (1957) e Tan et al. in Klute (1986).

5.7. Difractometria de Raios-X (DRX)

A identificação dos argilominerais é essencial para o estudo na área de barreiras selantes porque algumas das características mais importantes do solo que devem ser estudadas para essa aplicação, como a capacidade de troca e a expansibilidade, são determinadas pelo argilomineral predominante (SANTOS, 1989).

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva de identificação de fases cristalinas que tem sido largamente usada no reconhecimento de argilas (TAN, 1992; ALBERS et al., 2002). A aplicação da técnica consiste no uso de um difratômetro, equipamento provido de uma fonte de raios X que emite a radiação sobre a amostra variando o ângulo de incidência. Um receptor de radiação registra a difração e permite plotar a posição angular dos picos e a intensidade, o que produz um padrão característico da fase cristalina.

Foi realizada, primeiramente, a análise da amostra total. Cerca de 1 g de solo foi separado e desagregado suavemente com o almofariz de ágata, de forma a não alterar a granulometria. Colocou-se a amostra no porta-amostras de alumínio do difratômetro de raios X, comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais. Os difratogramas foram obtidos através do difratômetro Philips X'Pert, constituído por um gerador MPPC, um goniômetro PW3050, um microprocessador PW 3040/60 com registro em impressora. A radiação utilizada foi cobre, com comprimento de onda de 1,5405 Å. O difratômetro trabalhou entre os ângulos de 4° e 65°, com velocidade de 0,02°/s.

Para análise da fração inferior a 0,063 mm, foram preparadas lâminas. Cerca de 1 g da amostra de solo foi colocada em recipiente com 30 mL de água destilada e duas gotas de hexametáfosfato, como defloculante. Agitou-se por cerca de 40 segundos em agitador por ultrassom. Pipetou-se 1 mL da solução nas lâminas de vidro e esperou-se secar à temperatura ambiente. As lâminas foram submetidas a tratamento com etileno glicol e aquecimento a 500°C para análise no mesmo difratograma.

Esses ensaios foram realizados no laboratório de Raios X do departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva (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. Em solos, o microscópio eletrônico tem sido usado em análises mineralógicas de silicatos e óxidos metálicos; e em estudos de degradação química e biológica de minerais, trocas catiônicas, estrutura e composição de concreções de Fe e Mn, reações de fosfato, difusão de elementos traços e processos geoquímicos (SAWHNEY in KLUTE, 1986).

Conforme Sawhney in Klute (1986), o princípio do funcionamento do microscópio eletrônico é a medição do comprimento de onda e intensidade dos raios X emitidos por elementos bombardeados por um feixe de elétrons. O comprimento de onda da radiação emitida é uma característica específica de cada elemento químico, enquanto a intensidade da radiação depende da concentração desse elemento. O Energy Dispersive System (EDS) é o sistema de recepção dos raios X no qual a radiação é separada pela sua energia, que também é característica de cada elemento, e se relaciona com o comprimento de onda através da Equação 7, em que E é a energia em Kev e λ é o comprimento de onda em nm.

$$E = \frac{1,2396}{\lambda} \quad (7)$$

Este ensaio foi executado conforme a metodologia adotada por Guimarães (2007). Para a realização da microscopia eletrônica de varredura, as amostras de solo foram preparadas em pastilhas prensadas. A análise de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV e distância focal de 25 mm. A análise foi realizada no Instituto de Química da USP de São Carlos (IQSC).

5.9. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios X, além de possibilitar a detecção dos elementos químicos presentes na amostra, permite estabelecer em que proporção cada elemento está presente, fator imprescindível para a caracterização geoquímica dos solos. O procedimento adotado foi o mesmo empregado por Guimarães (2007), em que para o tratamento das amostras de solo foi necessário que estas fossem moídas (granulometria na faixa de 325#) e se preparou o pó resultante 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.

5.10. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica de alta sensibilidade usada para determinação da concentração de elementos. Atualmente, é utilizada em diversos campos de estudo, principalmente nas áreas de petroquímica, geoquímica, saúde e ambiente (MONTASER, 1998 apud SALAZAR, 2013).

A técnica combina uma fonte de íons de atomização a altas temperaturas (ICP) com a espectrometria de massa (MS). A fonte ICP converte os átomos dos elementos em íons e esses íons são separados e detectados através da espectrometria de massa (AMMANN, 2007).

Para o presente trabalho, a análise foi realizada após ataque ácido (HNO_3 , HClO_4 , HF) em um equipamento de ICP-MS no ACME Laboratory, no Canadá.

5.11. Absorção Atômica

As concentrações de Pb foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

5.12. Batch Equilibrium Test (BET)

As características de sorção dos solos residuais foram determinadas a partir dos ensaios em lote (batch test), utilizando soluções de $PbCl_2$ em concentrações variando de 20 a 100 mg/L. Os cátions de chumbo podem constituir poluentes que são frequentemente encontrados nos resíduos de mineração.

Este ensaio seguiu a metodologia proposta por Roy et al. (1992) e por Zuquette et al. (2008), sendo usada a razão solo/solução de 1:5, com 20 g de solo para 100 mL de solução. O tempo de equilíbrio usado foi de 48 horas, durante o qual as amostras foram agitadas em mesa agitadora Orbital Mod. NT 155 da Novatecnica Equipamentos para Laboratórios. Depois disso, a separação das fases líquida e sólida foi realizada com a centrífuga QUIMIS, seguida de filtração com papel filtro Whatman n° 42. Durante o ensaio, acompanhou-se a temperatura ambiente e os parâmetros físico-químicos. O pH, o Eh e a CE foram medidos antes do início do ensaio nas soluções sem a amostra de solo, depois do contato entre solo e solução, e na etapa final, depois do equilíbrio.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

A interpretação dos dados foi realizada a partir da elaboração de isoterma de sorção e escolha de uma representação matemática adequada. Utilizou-se as isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, principais equações conhecidas. O modelo de isoterma linear é representado na equação 8. Este modelo prevê adsorção de concentrações sempre crescentes. A isoterma de Freundlich é representada pela equação 9 e a linearização usada para obtenção de seus parâmetros está representada pela equação 10. Nestas equações, S é a massa de contaminante adsorvido por unidade de massa de solo ($\mu\text{g/g}$), C_e é a concentração final da solução em equilíbrio (mg/L), K_d é coeficiente de distribuição da isoterma linear, K_f e N são coeficientes da equação de Freundlich.

$$S = K_d \cdot C_e \quad (8)$$

$$S = K_f \cdot C_e^N \quad (9)$$

$$\log(S) = N \cdot \log(C_e) + \log(K) \quad (10)$$

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 11. Foram usadas dois processos de linearização diferentes para obtenção dos parâmetros dessa isoterma. A linearização representada na equação 12 foi chamada de linearização Langmuir I e a representada pela equação 13 foi chamada linearização Langmuir II. Nestas equações, S_m é a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo e b é uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação.

$$S = \frac{Sm.b.Ce}{1+(b.Ce)} \quad (11)$$

$$\frac{Ce}{S} = \left(\frac{1}{Sm.b}\right) + \left(\frac{Ce}{Sm}\right) \quad (12)$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{Sm.b.Ce} + \frac{1}{Sm} \quad (13)$$

6. RESULTADOS

6.1. Análise Granulométrica

As Figuras 5 e 6, e a Tabela 1 ilustram os resultados da análise granulométrica realizada no Sedi-Graph. A Figura 5 mostra a curva granulométrica do solo residual no ensaio com defloculante e a Figura 6 exibe a curva no ensaio sem defloculante.

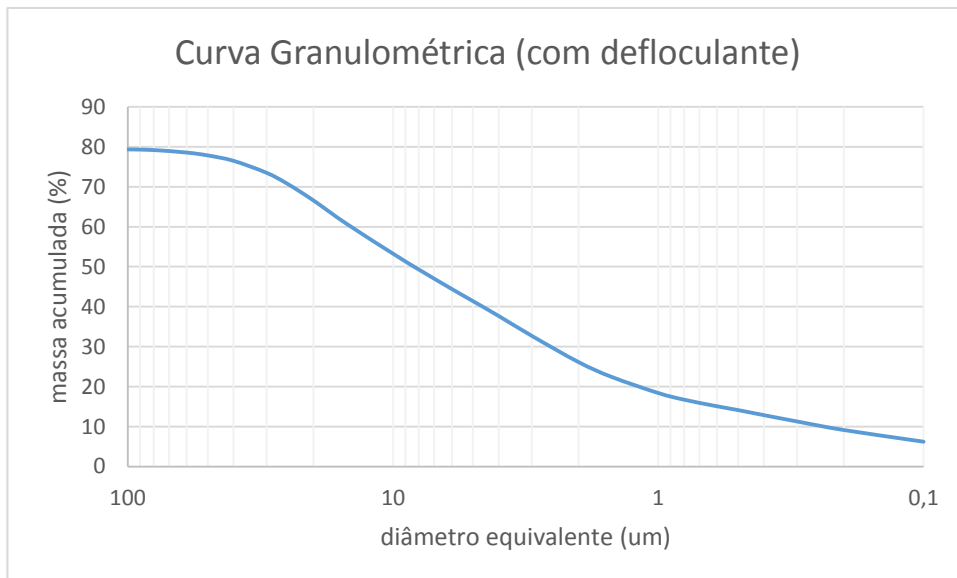


Figura 5 - Curva Granulométrica do solo residual obtida em Sedi-Graph, amostra com defloculante.

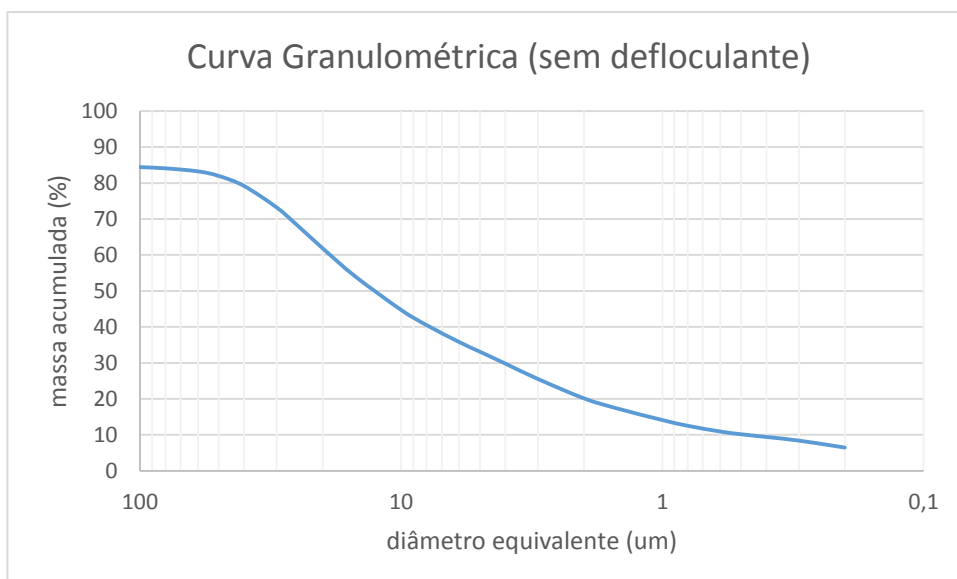


Figura 6 - Curva Granulométrica do solo residual obtida em Sedi-Graph, amostra sem defloculante.

Tabela 1 - Percentagem de partículas de diferentes intervalos de tamanhos (solo residual), obtidas nos ensaio granulométricos, com e sem defloculante.

Intervalo de diâmetro	Fração de partículas (%) Com defloculante	Fração de partículas (%) Sem defloculante
0 – 2 µm (argila)	26,12	20,19
2 – 60 µm (silte)	52,47	63,09
60-100 µm	0,79	1,18
>100 µm	20,62	15,54

O ensaio com defloculante indicou que a fração argila presente no solo (partículas menores que 2 µm) representa 26,12% da massa total. O valor obtido sem defloculante foi ligeiramente menor, sendo esse da ordem de 20,19%. Para o silte, o ensaio com defloculante indicou 52,47% da massa total. O ensaio sem defloculante apresentou maior teor da fração silte, sendo essa de 63,09%. O ensaio sem defloculante apresentou, portanto, maior porcentagem de silte e menor de argila, o que pode ser devido justamente à floculação das pequenas partículas de argila.

Para partículas entre 60 e 100 µm, os ensaios com e sem defloculante apresentaram valores de 0,79 e 1,18% respectivamente, ambos são considerados valores baixos. Para as partículas maiores que 100 µm, o ensaio com defloculante apresentou valor de 20,62%, e o sem defloculante apresentou 15,54% (Tabela 1).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios granulométricos com e sem defloculante, nota-se que o solo investigado é siltoso, e apresentou porcentagem significativa da fração argila. Rowe et al. (1997) recomenda que para um solo ser empregado na construção de uma barreira selante, o mesmo deverá conter uma taxa mínima entre 15 a 20% de fração argila. Os ensaios de granulometria indicaram que o solo estudado é favorável neste aspecto. Conforme Qian et al. (2002), para o emprego como barreira selante, é necessário que o solo contenha ao menos 50% de finos (silte + argila), exigência que o solo estudado também satisfaz, segundo os dados obtidos em sedígrafo. A importância das partículas finas está em garantir menor permeabilidade e condutividade hidráulica.

6.2. Limites de Consistência

Foram realizados, também, os ensaios de limite de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) do solo. A Figura 7 apresenta os resultados do ensaio de limite de liquidez. O valor encontrado foi de 57%. O limite de plasticidade obtido foi de 24%. Logo, o índice de plasticidade é de 33%, que está de acordo com as exigências técnicas gerais que Rowe et al. (1995) cita para o bom desempenho de barreiras de solos argilosos compactados (limite de plasticidade maior que 7%).

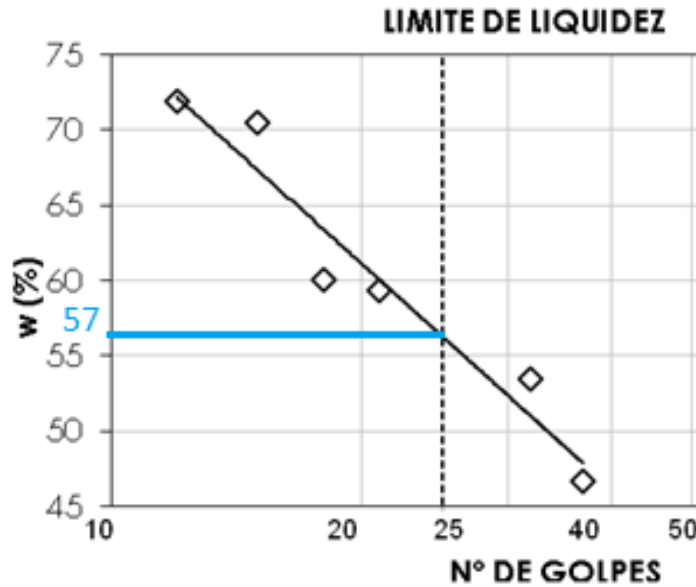


Figura 7 - Resultado do ensaio para determinação do limite de liquidez usando aparelho de Casagrande.

6.3. Parâmetros Físico-Químicos

A Tabela 2 apresenta os valores de pH em água, pH em solução de CaCl_2 e de Condutividade Elétrica (CE) para o solo residual, medidos no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

O pH medido em água foi de 4,5, e o medido em solução de cloreto de cálcio foi de 4,0. Esses valores são comuns em solos residuais e indicam que o solo estudado é ácido. O valor de pH obtido em cloreto de cálcio é ligeiramente menor que o obtido em água (Tabela 2), sendo que o valor de ΔpH é igual a -0,48. Isso evidencia o predomínio de cargas negativas na fração argila do solo.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos do solo residual (pH em água, pH em solução de CaCl_2 , e condutividade elétrica, medidos no departamento de Geociências da Universidade de Aveiro).

Parâmetros Físico-químicos – solo residual	
pH H_2O	4,5
pH CaCl_2	4,0
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	41,55

Solos ácidos favorecem a mobilidade de contaminantes, pois o pH permite que os metais permaneçam livres na solução e percolem. Segundo Jesus (2004), no solo tendendo a neutralidade, observa-se maior precipitação e adsorção dos contaminantes. Neste contexto, a amostra apresentou pH inadequado para retenção de contaminantes. A condutividade elétrica determinada foi de 41,55 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esse parâmetro indica a quantidades de sais dissolvidos que, neste caso, é baixa.

A Tabela 3 apresenta os valores de pH em água, pH em solução de KCl, potencial de oxidação-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) para o mesmo solo residual, obtidos no Departamento de Geotecnia da EESC-USP, com pequenas diferenças na metodologia. Como pode-se observar, essas medições confirmam as conclusões a respeito do pH e da CE.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos do solo residual (pH em água, pH em solução de KCl, condutividade elétrica, e potencial de oxidação-redução, obtidos no departamento de geociências da EESC-USP).

Parâmetros Físico-Químicos - solo residual	
pH H ₂ O	4,6
pH KCl	4,2
Eh (mV)	400
CE (μS/cm)	46,4

O valor de pH de 4,6 (Tabela 3) é próximo do encontrado nas medições realizadas no Departamento de Geologia da Universidade de Aveiro (Tabela 2). Considerando o pH medido em solução de cloreto de potássio, o valor de ΔpH é de -0,41, também próximo ao ΔpH encontrado a partir da solução de cloreto de cálcio. A CE de 46,4 μS/cm confirma a baixa concentração de sais dissolvidos na amostra.

Além disso, também foi determinado o potencial de oxidação-redução (Eh). Obteve-se o valor médio de 400 mV, o que caracteriza o meio como oxidante. Os processos de oxidação-redução também exercem influência na mobilidade e retenção de contaminantes. A precipitação e adsorção de contaminantes ocorrem principalmente em meio oxidante e com pH neutro.

6.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE)

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizada através de duas metodologias diferentes: o ensaio de azul de metileno e a saturação por acetato de amônio. A Tabela 4 exhibe a comparação dos resultados obtidos em ambos ensaios.

Tabela 4 - Capacidade de troca catiônica do solo residual, determinada pelos métodos do azul de metileno e da saturação por acetato de amônio.

Metodologia	CTC (meq/100g)
Azul de metileno	3,62
Saturação por acetato de amônio	3,20

A capacidade de troca catiônica do solo residual obtido através do ensaio do azul de metileno foi de 3,62 meq/100g. O resultado obtido pelo ensaio de saturação por acetato de amônio foi semelhante, de 3,20 meq/100g. Essa CTC caracterizaria predominância de caulinita, segundo o quadro da faixa usual de CTC dos diversos argilominerais (Quadro 3). Mas é importante lembrar que a CTC medida é referente a amostra total do solo, com porcentagem entre 20 e 26% de fração argila, como obtido no ensaio granulométrico. Assim, a CTC real da argila deve ser maior, entre 13,8 e 17,9 meq/100g de argila. Nesse contexto, além de caulinita, a amostra pode também apresentar certa quantidade de ilita.

Quadro 3 - Faixa usual de CTC de diversos argilominerais. Extraído de Santos (1989).

ARGILOMINERAL	CTC (meq/100g)
Caulinita	3 a 15
Haloisita	5 a 10
Endelita ou Haloisita	10 a 40
Montmorilonita	80 a 150
Ilita	10 a 40
Vermiculita	100 a 150
Clorita	10 a 40
Sepiolita-paligorsquita	20 a 30

A CTC representa a capacidade que o solo tem de trocar cátions e assim reduzir sua perda na lixiviação, sendo de significativa importância para retenção e inativação de contaminantes. Logo, o solo estudado, apresentando baixa CTC, tem menor capacidade de reter contaminantes através de troca catiônica.

A superfície específica (SE) do solo residual, medida também pelo ensaio do azul de metileno, foi de 28,29 m²/g. 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. O resultado encontrado para o solo residual foi de baixa SE, o que também está relacionado com a baixa CTC.

6.5. Matéria Orgânica

Determinou-se que o teor de matéria orgânica no solo residual é de apenas 1,34% (Tabela 5). Esse teor é relativamente baixo para aplicação como barreiras selante, mas é comum em solos residuais brasileiros. Conforme Bitar et al. (1995), a matéria orgânica incorporada no solo permite maior agregação e coesão, e maior retenção de água.

Tabela 5 - Determinação do teor de matéria orgânica na amostra de solo residual.

Massa inicial de solo (g)	Massa de solo depois do ensaio (g)	Teor de matéria orgânica (%)
5,21	5,14	1,34

6.6. Análises Térmicas

Para confirmar o tipo de argilomineral presente no solo, foram realizadas análises térmicas (ATD e ATG). A Figura 8 ilustra o resultado da análise térmica realizada no Departamento de Geotecnia da EESC, que confirma a presença de caulinita. Santos (1989) e Mackenzie (1957) explicam o comportamento térmico da caulinita, que apresenta um pico endotérmico a baixas temperaturas, por volta de 150°C, que pode ser atribuído à perda de água adsorvida. Também há um pico endotérmico a 597°C. Esse pico caracteriza a reação de desidroxilação. Nestas condições forma-se a metacaulinita. Ainda de acordo com Santos, caulinitas bem cristalizadas apresentam um pequeno pico endotérmico antes deste último pico exotérmico, o que não ocorre com as caulinitas mal cristalizadas. Esse pode ser o caso da amostra em estudo, já que não se identificou esse pequeno pico por volta dos 950°C.

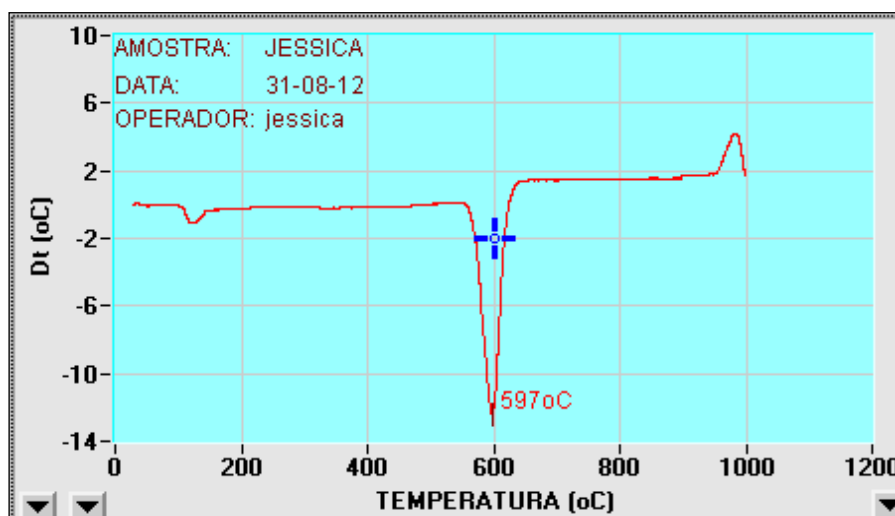


Figura 8 - Análise Térmica Diferencial da amostra do solo residual.

A Figura 9 mostra os resultados de ATD e ATG obtidos simultaneamente em ensaio realizado na Universidade de Aveiro. A linha vermelha, referente ao ATD, apresenta picos endotérmicos ligeiramente deslocados, em temperaturas superiores aos picos encontrados na ATD realizada no Departamento de Geotecnia da EESC. A linha de base também encontra-se instável. Esses efeitos podem estar relacionados à pequena quantidade de amostra usada na análise, de apenas 18,8 mg, que pode não ser representativa.

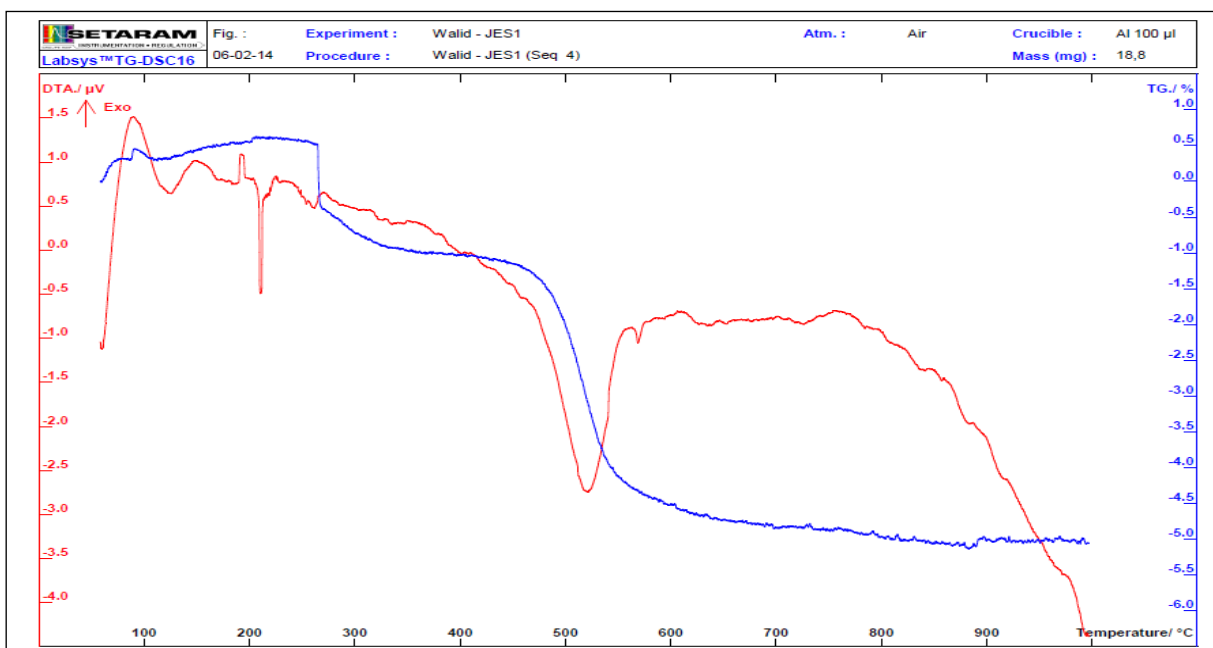


Figura 9 - Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do solo residual.

A curva azul, referente à análise termogravimétrica, apresenta uma queda de massa com maior taxa entre 450 e 600°C, que é atribuído a desidroxilação. Pode-se perceber que essa queda está na mesma posição do gráfico que o pico endotérmico da ATD.

6.7. Difractometria de Raios-X (DRX)

A predominância da caulinita foi confirmada pelas análises em DRX. A Figura 10 mostra o difratograma de raios X obtido pela análise dos agregados não orientados. Trata-se da análise da amostra total. Pode-se observar que, além da caulinita, os resultados indicam também outros minerais, tais como: quartzo, ilita, goetita, muscovita, clorita e feldspatos.

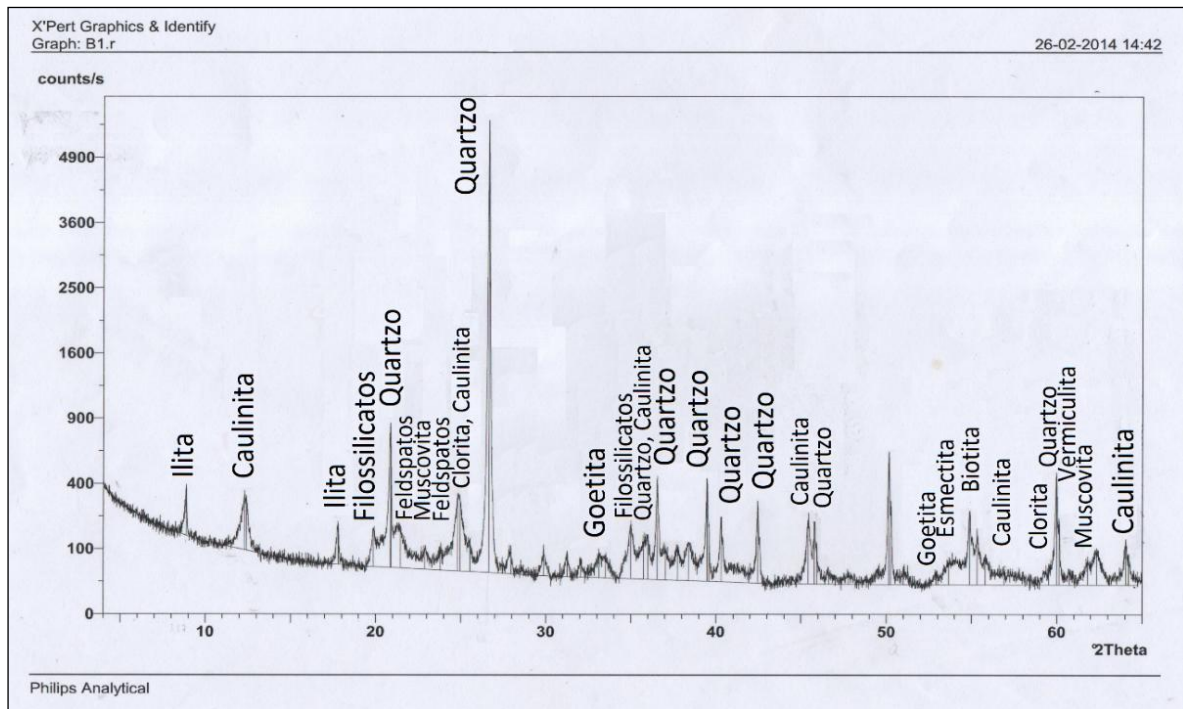


Figura 10 - Difratoograma de Raios X obtido a partir da análise da amostra total do solo residual.

As Figuras 11, 12 e 13 mostram os resultados da análise em DRX das lâminas preparadas com a fração inferior a 0,063 mm do solo em suspensão com água destilada e defloculante, que foram deixadas secar a temperatura ambiente.

A Figura 9 mostra o difratograma obtido a partir da análise da lâmina natural. A Figura 10 corresponde à lâmina com tratamento com etilenoglicol, e a Figura 11 corresponde à lâmina aquecida a 500°C. Os resultados obtidos nos difratogramas indicaram a presença de caulinita, ilita e esmectita.

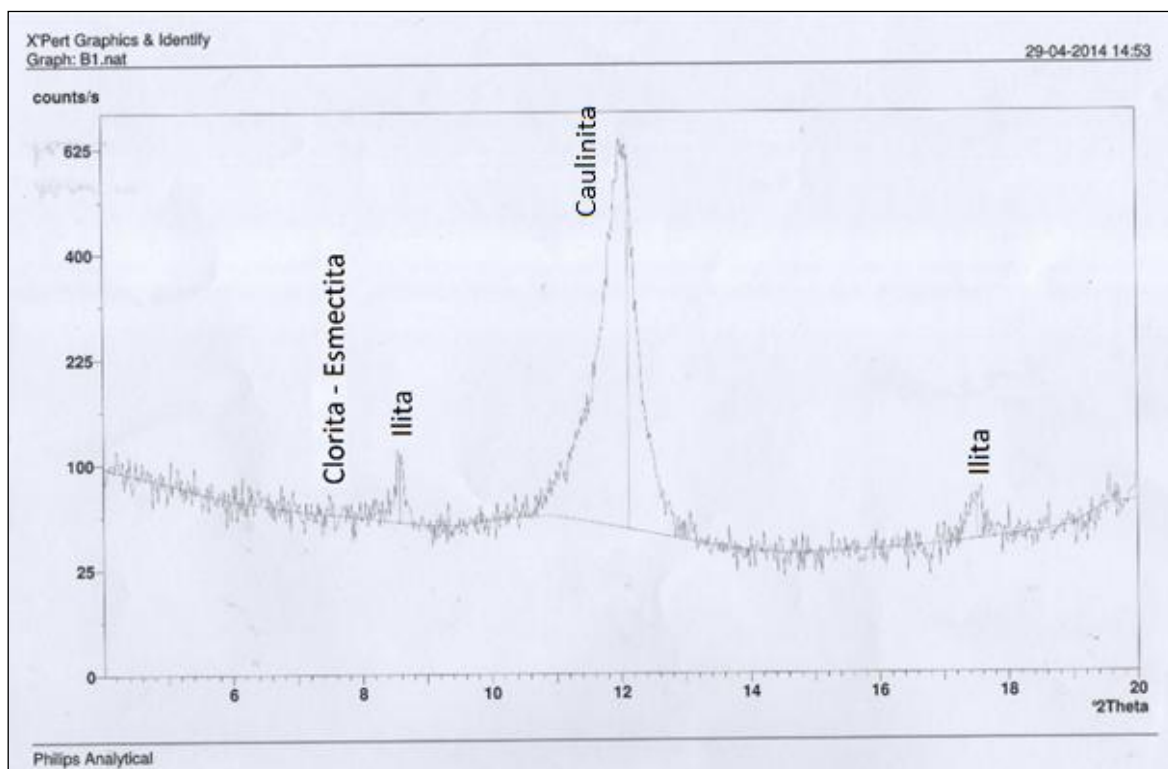


Figura 11 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm.

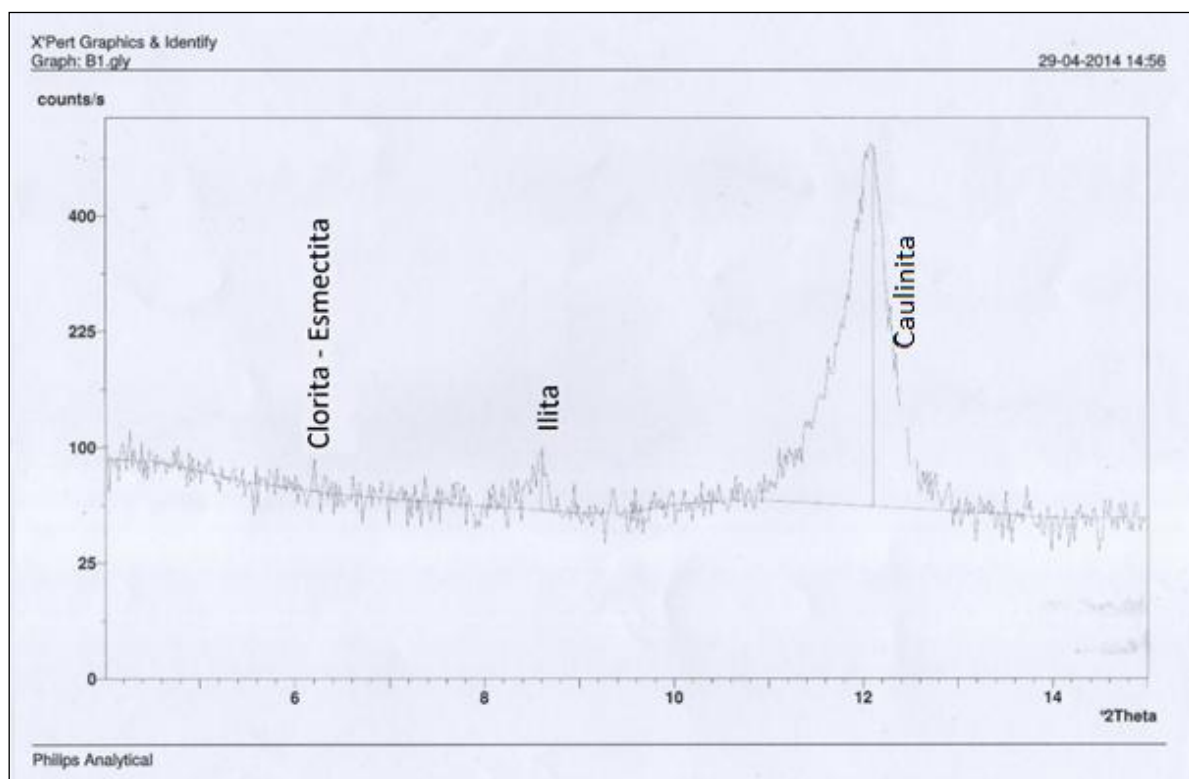


Figura 12 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm e tratada com etilenoglicol.

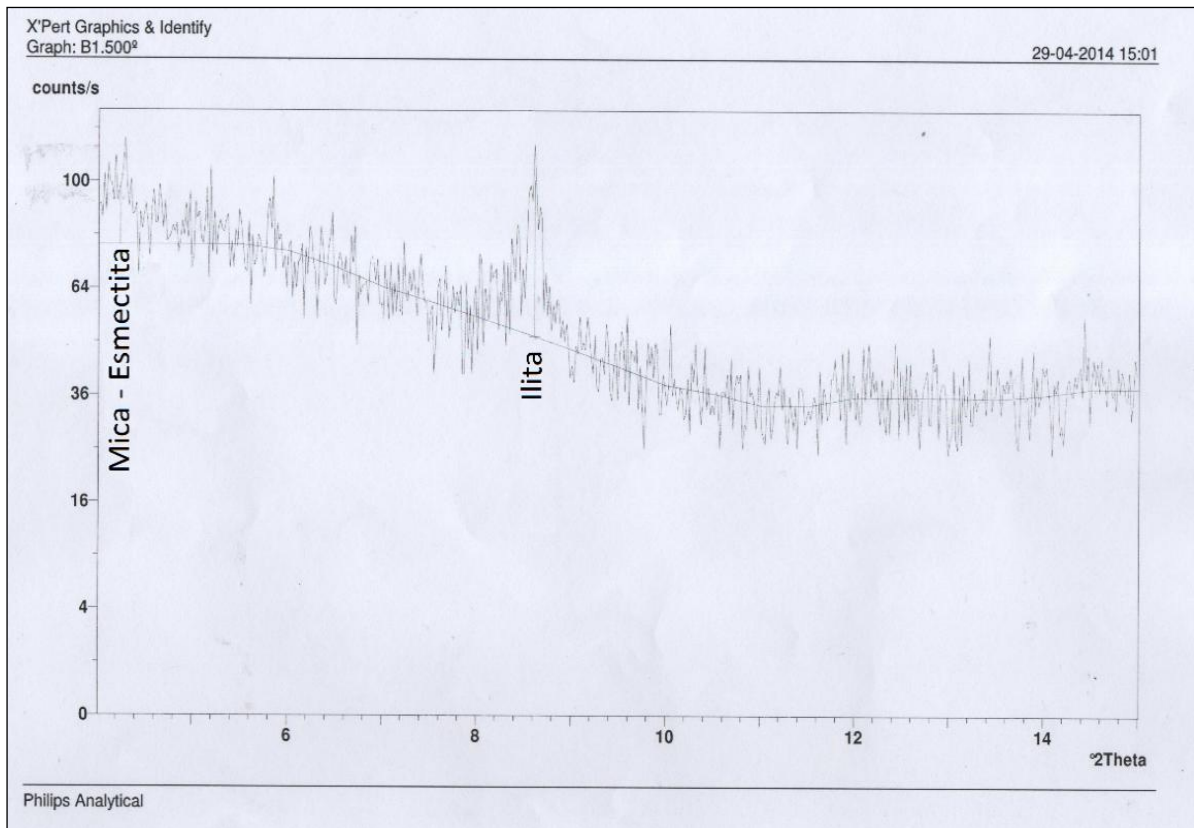


Figura 13 - Difratoograma de raios X obtido pela análise da lâmina preparada com amostra de solo na fração inferior a 0,063 mm e aquecida a 500°C.

6.8. Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Separou-se três amostras do solo residual para análise no microscópio eletrônico: amostra total, amostra que passou na peneira de 200 # e amostra que passou na peneira de 400 #. Foram realizadas análises em três áreas da amostra total e em duas áreas das outras amostras.

Na amostra total do solo, foi possível notar que o mesmo é composto por O, Ti, Fe, Al, Si, K (Figura 14).

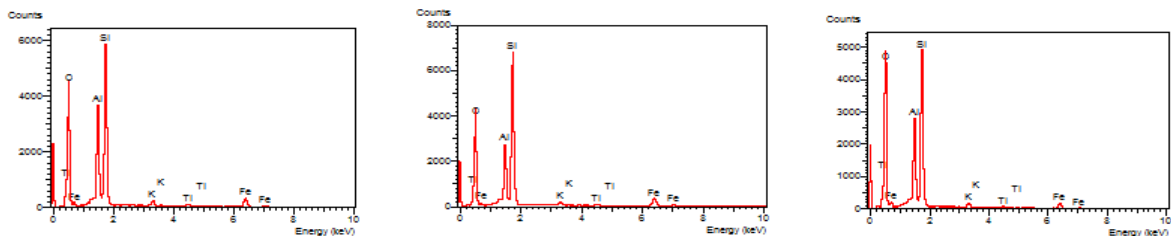


Figura 14 - Espectros EDS de três áreas analisadas na amostra de solo residual (amostra total).

A Figura 15 exibe os espectros EDS de duas áreas obtidas na amostra que passou na peneira 200 #, onde foi possível notar a presença de O, Ti, Fe, Al, Si, K.

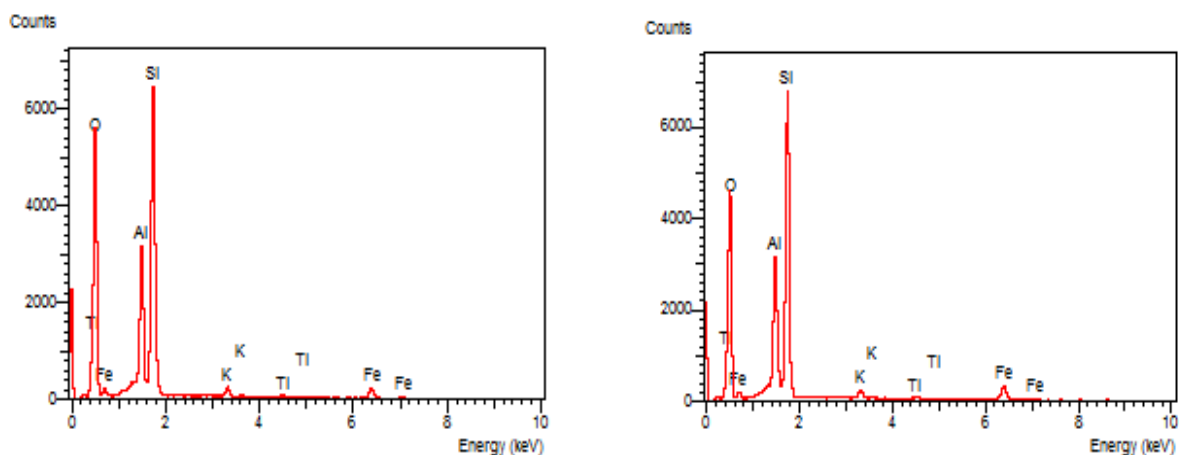


Figura 15 - Espectros EDS de duas áreas obtidas na amostra de solo que passou na peneira 200 #.

A Figura 16 exibe os espectros EDS referente às duas áreas obtidas na amostra passante na peneira 400 #. O resultado desta análise indicou a presença de O, Ti, Mg, Fe, Al, Si, K, na fração que passou na peneira 400 #. Além das análises qualitativas dos elementos presentes no solo, também foram realizadas em EDS análises quantitativas (Tabela 6).

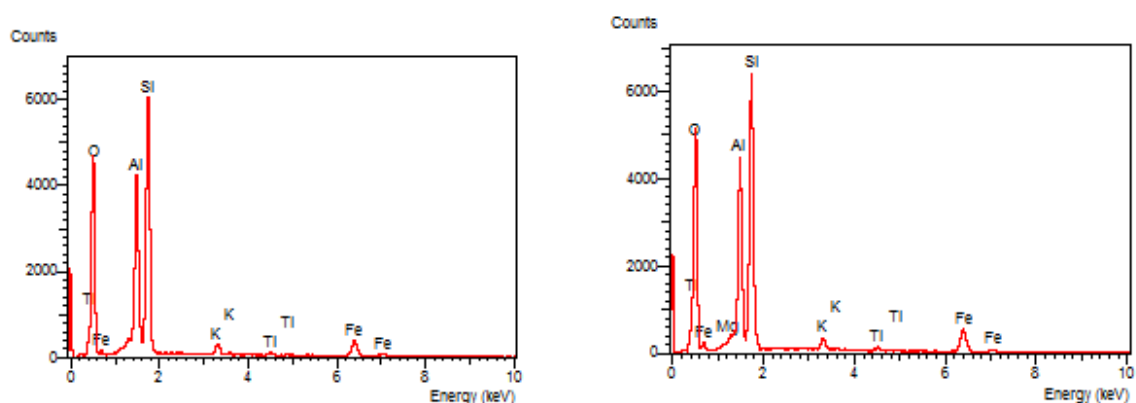


Figura 16 - Espectros EDS de duas áreas obtidas na amostra de solo que passou na peneira 400 #.

Tabela 6 – Análise por EDS: percentagem de elementos na amostra de solo total, na amostra que passou na peneira 200 # e na amostra que passou na peneira de 400 #.

Elementos	Solo Total			Solo Passante na Peneira 200 #		Solo Passante na Peneira 400 #	
	% área 1	% área 2	% área 3	% área 1	% área 2	% área 1	% área 2
O	58,09	56,7	64	63	58,00	56,56	56,1
Si	23,28	27,3	21	23	25,70	23,03	21,90
Al	12,24	9,26	10	9,5	10,10	13,09	12,90
Fe	4,70	5,40	3	3,1	4,92	5,55	7,13
K	0,99	0,86	1	1,1	0,99	1,25	1,19
Ti	0,55	0,41	0	0,3	0,30	0,53	0,61
Mg	0,15	0,08	0	0	0,05	-0,01	0,18

Os resultados apontam percentagens semelhantes de cada elemento tanto entre as áreas de cada amostra, quanto entre as diferentes amostras (total, peneira 200 # e peneira 400 #). Os elementos encontrados fazem parte da constituição dos minerais obtidos no resultado do DRX. O Fe pode estar associado à goetita e também a muscovita, juntamente com K e Mg. Segundo Santos (1989), o Al existente em uma argila está em sua maior parte associado a caulinita.

A proporção de Fe é maior na última amostra, referente ao solo passante na peneira 400 #, indicando que os minerais de cuja composição o Fe faz parte estão relacionados à fração mais fina do solo.

6.9. Fluorescência de Raios X

Efetuararam-se também análises químicas quantitativas pelo método de fluorescência de raios-X, em triplicata. A Tabela 7 apresenta os valores médios de diversos elementos, em porcentagem de óxidos, nas amostras de solo residual estudadas. Observou-se significativas percentagens de SiO₂ e Al₂O₃, o que está relacionado à natureza dos argilominerais. Além disso, também detectou-se presença de óxidos de ferro (12,2% de Fe₂O₃) e óxidos de potássio (2,36% de K₂O). Os outros elementos foram detectados em percentagens menores que 1% (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores médios de diversos elementos nas amostras de solo residual, em porcentagem de óxidos, resultados da análise química pelo método de fluorescência de raios-X (FRX).

Elementos	Valor médio (%)	Elementos	Valor médio (%)
SiO ₂	50,20	ZrO ₂	0,04
Al ₂ O ₃	24,80	V ₂ O ₅	0,03
Fe ₂ O ₃	12,20	MnO	0,03
K ₂ O	2,36	Cl	0,01
TiO ₂	1,11	ZnO	0,01
MgO	0,32	Rb ₂ O	0,01
P ₂ O ₅	0,22	Nb ₂ O ₅	0,01
CaO	0,27	BaO	0,10
SO ₃	0,12	PbO	0,01
Na ₂ O	0,09	SrO	<<
Cr ₂ O ₃	0,04	PF	7,93
CuO	0,06		

PF: Perda ao fogo

6.10. Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Tabela 8 exibe as concentrações naturais de diversos elementos na amostra de solo residual analisada por ICP-MS. A maior parte das concentrações são apresentadas em ppm, mas também há resultados apresentados em ppb e em porcentagem.

Tabela 8 - Concentração natural de diversos elementos na amostra de solo residual, medidas por ICP-MS.

Elemento	Unidade	Concentração	Elemento	Unidade	Concentração
Al	%	9,340	Th	ppm	16,1
Fe	%	5,170	Sr	ppm	14,0
K	%	1,460	Nb	ppm	11,5
Ti	%	0,425	Ni	ppm	11,0
Mg	%	0,140	As	ppm	10,7
Na	%	0,064	Li	ppm	6,6
P	%	0,031	Ce	ppm	5,91
Ca	%	<0,02	Sn	ppm	3,9
S	%	<0,04	Co	ppm	1,9
Ba	ppm	585	Cs	ppm	1,9
Mn	ppm	140,0	La	ppm	1,6
Zr	ppm	122,1	Se	ppm	1,4
V	ppm	112,0	Nd	ppm	1,2
Cr	ppm	71,0	Be	ppm	1,0
Rb	ppm	48,1	Bi	ppm	0,3
Ga	ppm	25,9	Mo	ppm	0,3
Zn	ppm	19,4	Cd	ppm	0,08
Pb	ppm	16,5	Au	ppm	<0,1
Cu	ppm	16,2	Ag	ppb	80

Como pode ser observado, os elementos que apresentaram maior concentração são Al (9,34%), Fe (5,17%) e K (1,46%). Também deve-se evidenciar a concentração natural no solo de alguns metais que são potenciais contaminantes na atividade de mineração, como Pb (16,5 ppm), Cr (71 ppm), Cu (16,2 ppm) e Zn (19,4 ppm). O registro principalmente da concentração natural de Pb na amostra de solo é importante na posterior análise da adsorção deste elemento no solo, que foi realizada com soluções de Pb em diferentes concentrações.

6.11 Batch Equilibrium Test

Foi realizado também ensaio de equilíbrio em lote, para analisar o comportamento de sorção do solo estudado. Isto é de extrema importância para retenção de contaminantes, papel fundamental de uma barreira selante. A Tabela 9 exibe os valores de pH, condutividade elétrica e potencial de oxi-redução determinados para cada solução de $PbCl_2$ antes do contato com o solo (inicial), em contato, e na suspensão em equilíbrio antes da separação das fases (final), para 100 mL de solução em 20 g de solo.

As Figuras 17, 18 e 19 exibem graficamente esses resultados, auxiliando o seu entendimento de maneira mais visual.

Tabela 9 - Valores de pH, potencial de oxi-redução e condutividade elétrica das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, antes do contato, em contato, e em equilíbrio.

Concentrações da solução (ppm)	Massa de solo (g)	pH			Eh (mV)			CE ($\mu S/cm$)		
		inicial	contato	final	inicial	contato	final	inicial	contato	final
20	20,07	5,8	4,3	4,5	330	314	406	25,9	70,5	48,9
40	19,95	5,3	4,1	4,3	329	390	382	148,4	226,0	162,2
60	20,04	5,3	4,2	4,2	403	440	391	160,0	633,0	389,0
80	19,98	5,3	4,1	4,3	324	381	390	89,1	110,0	86,9
100	20,04	5,3	4,1	4,2	343	394	371	107,0	456,0	366,0

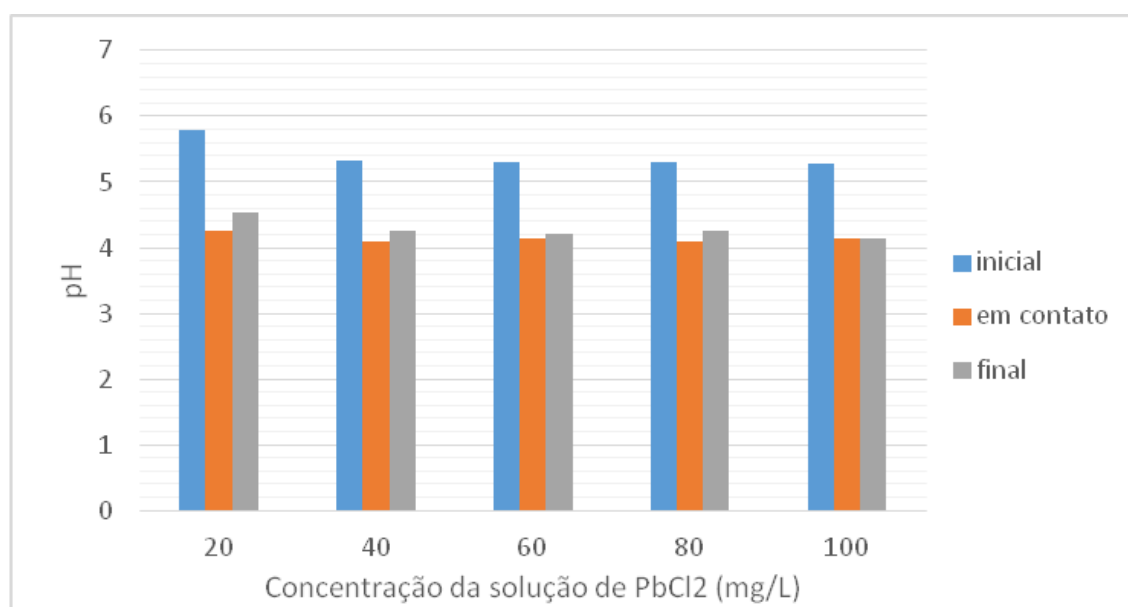


Figura 17 - Variação do pH das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio.

De maneira geral, o pH das suspensões de $PbCl_2$ em contato com o solo diminuiu em relação ao da solução antes do contato. Depois do equilíbrio, o pH apresentou um ligeiro aumento, sem, no entanto, voltar a se aproximar do valor do pH inicial da solução.

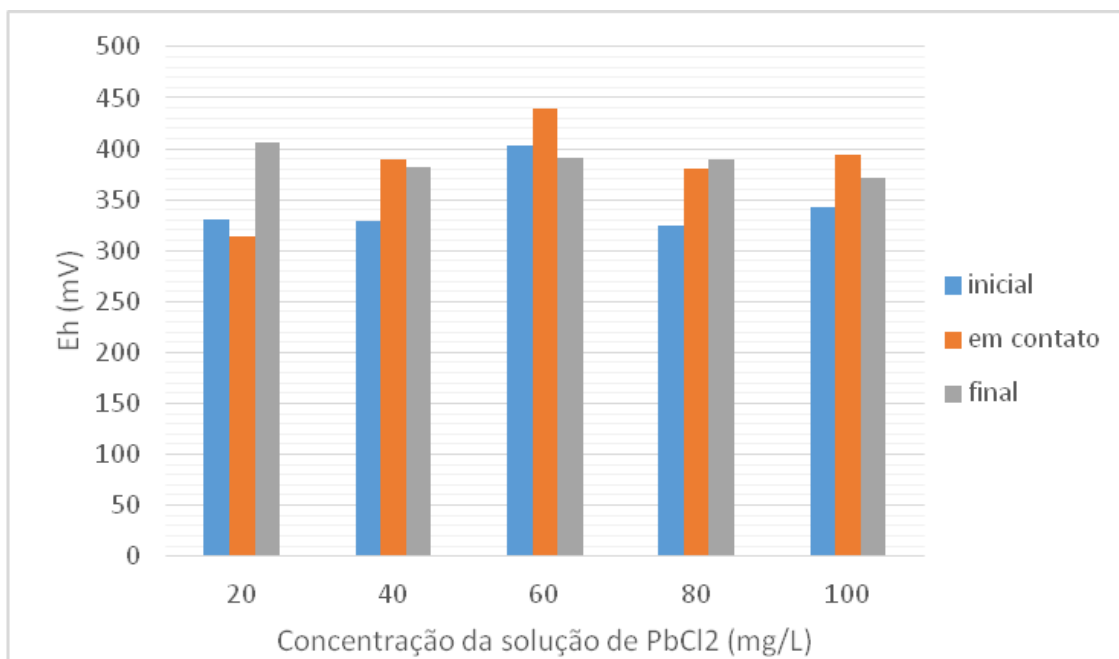


Figura 18 - Variação do Eh das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio.

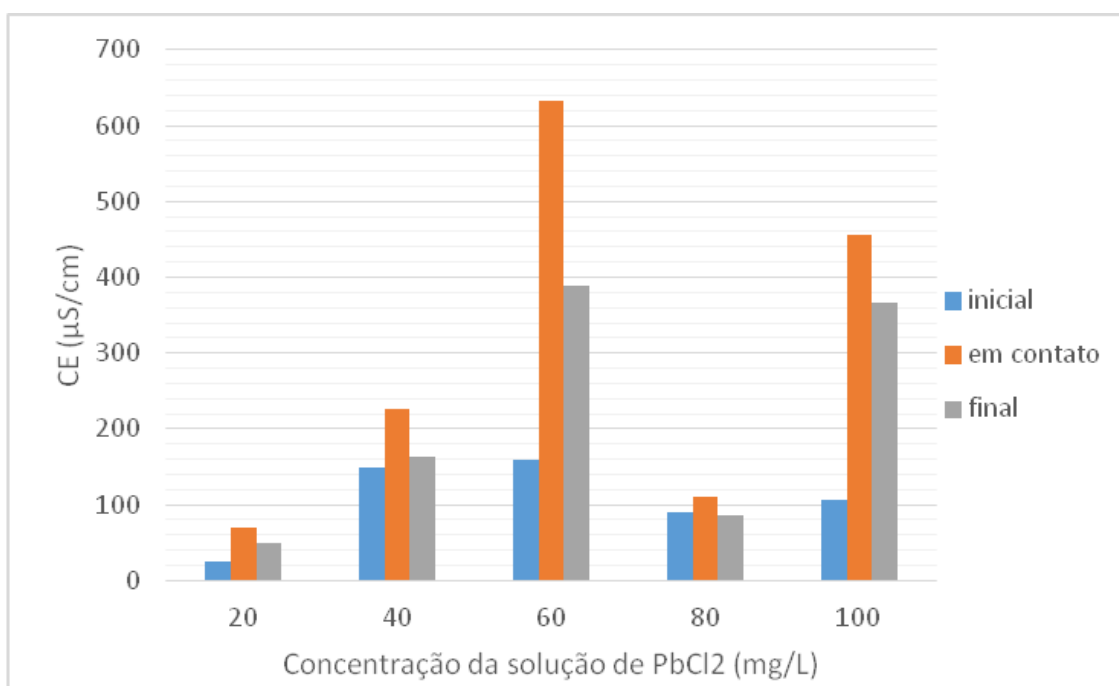


Figura 19 - Variação da condutividade elétrica das soluções de $PbCl_2$ com diferentes concentrações, na condição inicial, em contato com o solo, e na condição final de equilíbrio.

O potencial de oxi-redução apresentou valores positivos e aumentou da condição inicial para a condição de contato com o solo, com exceção da amostra com solução de $PbCl_2$ a 20 mg/L. Desta para a condição de equilíbrio, não observa-se um padrão na mudança do Eh.

Os valores de condutividade elétrica também aumentam com o contato com o solo, e diminuem com o estabelecimento do equilíbrio, mas não se aproximam do valor da solução inicial.

Depois do tempo de contato e da determinação dos parâmetros físico-químicos, as fases líquida e sólida foram separadas e foram determinadas as concentrações de PbCl_2 na fase líquida. A Tabela 10 exhibe as concentrações de equilíbrio do PbCl_2 (C_e), bem como a massa adsorvida por unidade de massa de solo (S) para cada concentração inicial de solução de PbCl_2 . A fração de chumbo que foi adsorvida e que permaneceu em solução para cada concentração inicial também está ilustrada na Figura 20.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do PbCl_2 e massa de PbCl_2 adsorvida por massa de solo.

Massa de solo (g)	C_0 Concentração inicial (mg/L)	C_e PbCl_2 (mg/L)	ΔC concentração adsorvida (mg/L)	S massa de PbCl_2 adsorvido por massa de solo ($\mu\text{g/g}$)	Porcentagem de soluto adsorvido (%)
20,07	20	1,50	18,50	92,17	92,50
19,95	40	3,82	36,18	181,35	90,45
20,04	60	7,74	52,26	260,78	87,10
19,98	80	12,20	67,80	339,34	84,75
20,04	100	18,26	81,74	407,88	81,74

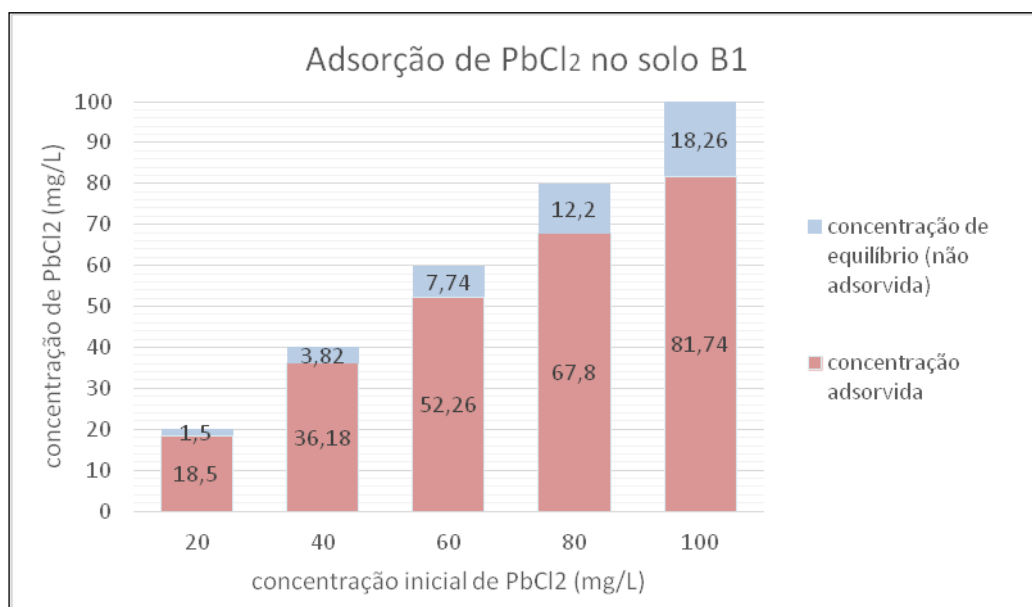


Figura 20 - Concentração de chumbo adsorvido no solo e livre em solução.

O valor de S (massa de chumbo adsorvido por unidade de massa de solo) é mais elevado para as concentrações iniciais (Ci) maiores (80 e 100 mg/L). Entretanto, também com o aumento da concentração inicial, a porcentagem de chumbo adsorvida diminuiu (Tabela 10).

A Figura 21 exibe os gráficos elaborados a partir da linearização das isothermas linear, de Freundlich, e dois tipos de linearização da isoterma de Langmuir (I e II), visando obtenção dos seus parâmetros. A Tabela 11 apresenta um resumo dos resultados.

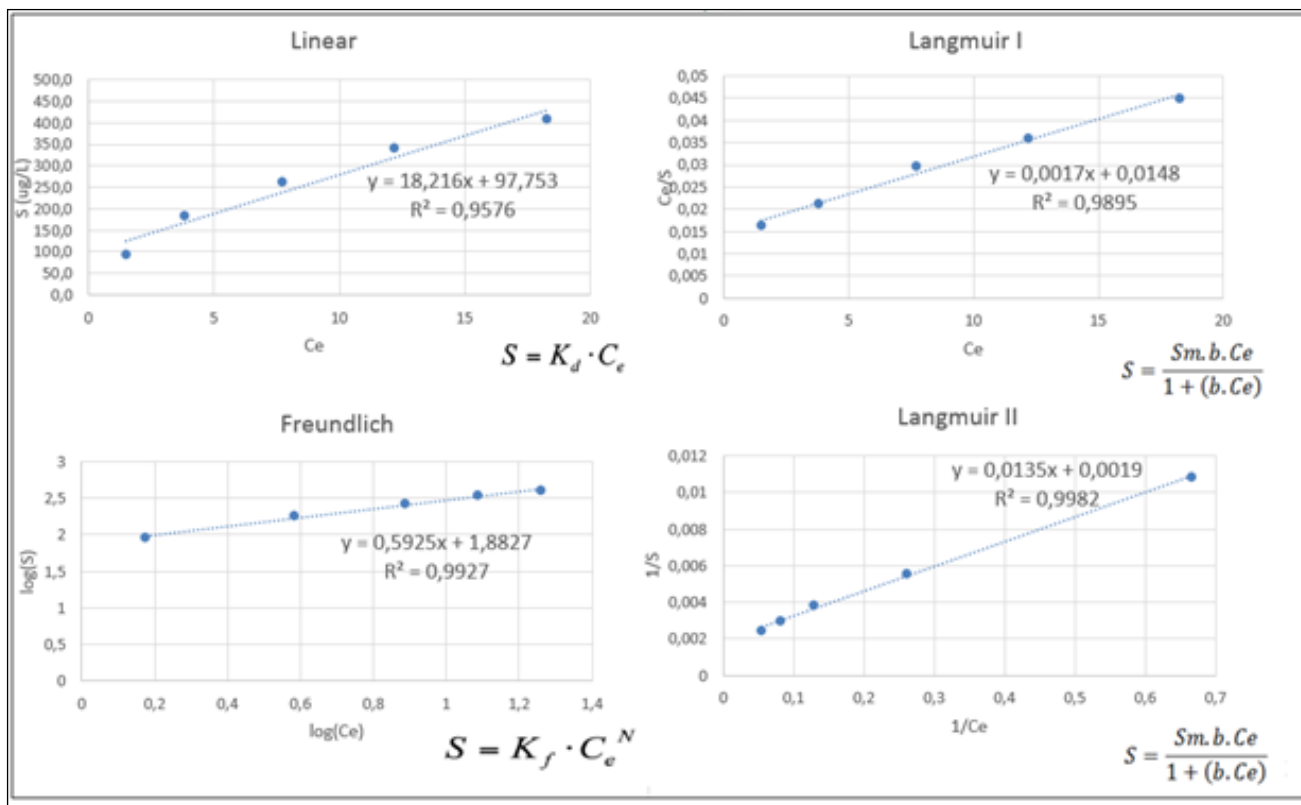


Figura 21 - Gráficos da linearização das isothermas linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II).

Tabela 11 - Parâmetros das isothermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II).

Freundlich			Langmuir I			Langmuir II			Linear	
R ²	K _f	N	R ²	S _{max}	b	R ²	S _{max}	b	R ²	K _d
0,9927	76,3308	0,5925	0,9895	588,2353	0,1149	0,9982	526,3158	0,1407	0,9576	18,216

Finalmente, a Figura 22 apresenta a relação da concentração de equilíbrio de PbCl₂ (Ce) e a massa de PbCl₂ adsorvido por unidade de massa de solo (S).

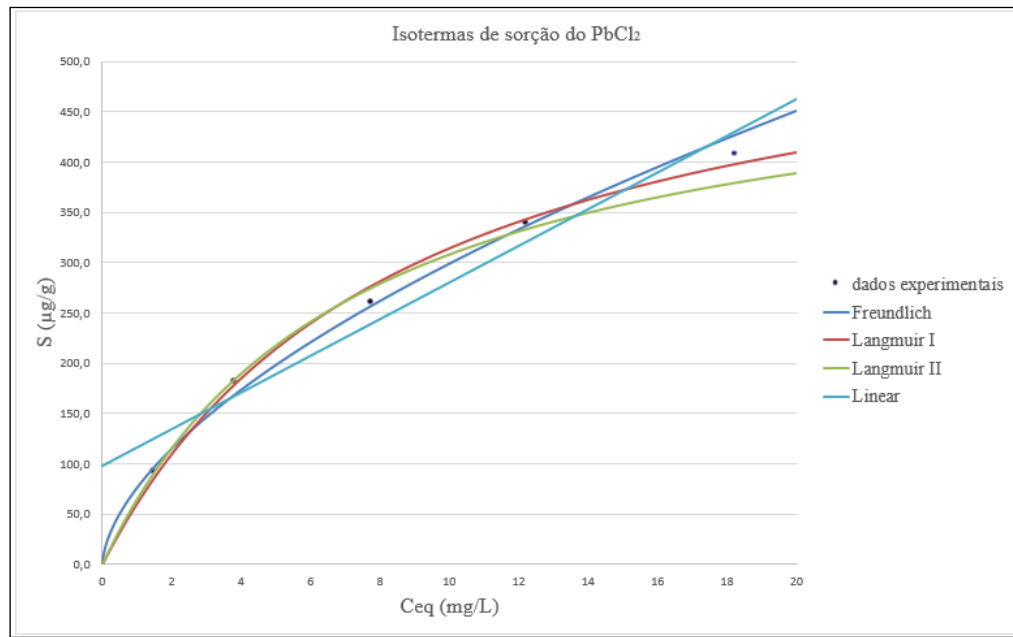


Figura 22 - Dados experimentais e Isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (I e II) para a adsorção.

A Figura 22 exibe os pontos medidos experimentalmente, bem como as isotermas Linear, de Freundlich e Langmuir (I e II), permitindo comparação. De maneira geral, quanto maior é a concentração inicial da solução de PbCl₂, maior é também a concentração no equilíbrio, e maior a sua massa adsorvida por unidade de massa de solo (S).

A isoterma de Langmuir com os parâmetros obtidos pela linearização II ajustou melhor os dados obtidos experimentalmente. A isoterma Linear é a que pior ajusta os dados. Isso é explicado pelo fato de que essa equação supõe a adsorção infinitamente crescente, o que não corresponde a realidade.

Em relação à isoterma de Freundlich, esta não foi a que melhor ajustou os dados experimentais, no entanto vale lembrar que o parâmetro N calculado é menor que 1,0. Assim, conforme Zuquette & Fagundes (2009), a sorção é dita desfavorável.

7. DISCUSSÃO

Rodriguez e Rodrigues (2013) e Lima e Rodrigues (2012) caracterizaram solos transportados argilosos coletados no Vale do Ribeira.

Os solos estudados por Rodriguez, denominados SA, SB e SC, apresentaram taxas de 63,4, 54,8, e 67,4% da fração argila e 26,6, 31,2 e 25,6% de silte, respectivamente. Isto é, são predominantemente argilosos, diferente do solo residual xistoso estudado no presente trabalho, que apresentou predomínio da fração silte. O solo estudado por Lima apresentou, na amostra coletada em profundidade de 35 a 60 cm, 60% de silte e 25% de argila, um resultado mais próximo do solo residual aqui estudado mas, ainda assim, mais adequado para o emprego em barreiras selantes.

Rodriguez determinou a CTC de suas amostras pelo método do azul de metileno, e obteve valores de 9,57, 7,48 e 8,36 meq/100g para os solos transportados. Isso aponta que o argilomineral predominante é a caulinita, o que foi confirmado pela ATD e pela DRX, que indicaram como principais minerais presentes nas amostras, a caulinita, a illita e o quartzo, minerais também presentes no solo estudado na presente pesquisa. Considerando a porcentagem de argila da amostra de solo transportado, a CTC real da fração argila poderia ser maior, por volta dos 13 meq/100g de argila, o que é mais próximo da CTC do solo residual xistoso estudado.

Os resultados de análise de CTC (inferiores a 7 meq/100g), análises térmicas simultâneas e DRX obtidas por Lima e Rodrigues (2012) para seu solo transportado também apontam para a caulinita. Mesmo considerando a porcentagem de argila nesses solos, a CTC ainda é maior que a do solo residual B1 estudado.

A superfície específica dos solos transportados estudados por Rodriguez (2013) são 74,71, 58,43 e 65,29 m²/g. O solo transportado estudado por Lima e Rodrigues (2012) apresenta superfície específica de até 51,9 m²/g, na profundidade de 60 a 80 cm. Esses valores são significativamente maiores que o da superfície específica do solo residual caracterizado no presente trabalho, de 28,29 m²/g. Maiores superfícies específicas significam maiores áreas de exposição, favorecendo a adsorção pela partícula de solo. Assim, novamente o solo transportado se mostra com melhores condições para retenção de contaminantes.

O solo transportado estudado por Lima apresentou pH mais neutro (variando de 6,5 a 6,9 conforme a profundidade) que o solo residual (média de 4,5), o que indica ser mais interessante para a retenção de contaminantes. O potencial de oxi-redução do solo estudado por Lima e Rodrigues (2012) (variando entre 199 mV e 256 mV conforme a profundidade) é menor que o do residual (400 mV), ou seja, menos oxidante.

Para os solos estudados por Rodriguez (2013), o Δ pH obtido foi de -0,95, -1,00 e -0,75. São todos valores negativos, que indicam a predominância de cargas negativas na superfície dos

argilominerais, assim como o solo residual analisado no presente trabalho. Em relação ao potencial de oxidação-redução e condutividade elétrica, os solos transportados de Rodriguez (2013) (com exceção do solo SC) são mais parecidos com o solo residual xistoso do que o solo estudado por Lima e Rodrigues (2012). Os solos SA, SB e SC apresentaram Eh de 401, 383 e 375 mV respectivamente, e CE de 45,0, 44,0 e 25,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Quanto ao índice de plasticidade, as amostras estudadas por Rodriguez (2013) apresentaram valores de 29,94, 33,55 e 33,52 %. O valor de 33 % encontrado para o solo residual analisado no presente trabalho está dentro desta faixa. Percebeu-se que o índice não variou muito dos solos transportados para o residual.

A análise química por fluorescência de raios X identificou como principais constituintes dos solos transportados o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , assim como para o solo residual pesquisado no presente trabalho. Os espectros EDS confirmaram essa informação para os dois casos, mostrando predomínio de Si e Al, e presença significativa de Fe.

Em relação à presença de matéria orgânica, os solos transportados de Rodriguez (2013) apresentaram teores de 12,85%, 6,34% e 11,89%, valores bem maiores que os 1,34% encontrados para o solo residual xistoso. A matéria orgânica se relaciona com o comportamento adsorcivo do solo.

Rodriguez (2013) também realizou ensaios de equilíbrio em lote para verificar o comportamento de adsorção do solo, empregando solução de PbCl_2 , com uma razão solo:solução de 1:5 e tempo de equilíbrio de 48 horas, assim como a presente pesquisa. A autora utilizou como concentrações iniciais de PbCl_2 50, 100 e 150 mg/L. Comparando pH, Eh e CE medidos na solução inicial, em contato com o solo, e depois do tempo de equilíbrio, percebemos que, em geral, o pH dos solos transportados diminui continuamente. Isso só não acontece para um dos solos estudados por Rodriguez, o solo SB, com a concentração inicial da solução de 50 mg/L, em que o comportamento é o mesmo que o comportamento geral observado para o solo residual B1, isto é, o pH diminui com o contato com o solo, mas após o tempo de equilíbrio, mostra ligeiro aumento.

Para todos os solos transportados e concentrações de Pb estudados no trabalho de Rodriguez (2013), o Eh aumenta da solução inicial para a condição em contato com o solo, e, depois do equilíbrio, decresce para um valor entre esses dois. Para o solo residual, esse comportamento só foi observado para as amostras com concentrações iniciais de 40 e 100 mg/L. No restante dos casos, o Eh aumentou continuamente, mesmo da condição do contato para a condição de equilíbrio.

Por último, a condutividade elétrica também foi analisada. Para os solos transportados, esse parâmetro cresce da solução inicial para a condição de contato, e desta para a condição de equilíbrio, para a concentração inicial de 50 mg/L em dois dos solos de Rodriguez (2013), SA e SB. Entretanto, nas outras condições, o comportamento observado é o mesmo que para o solo

residual xistoso em todas as condições estudadas no presente trabalho. A CE cresce da solução inicial para o contato, mas diminui durante o tempo de equilíbrio, sem, no entanto, chegar novamente ao valor inicial.

Os dados de adsorção obtidos para os solos transportados SA, SB e SC na pesquisa de Rodriguez (2013) foram melhor ajustados, respectivamente, pela isoterma de Langmuir II (com $R^2 = 0,9963$), de Freundlich (com $R^2 = 0,9905$), e de Langmuir I (com $R^2 = 1,0$). Os dados do solo residual foram melhor ajustados pela isoterma de Langmuir II (com $R^2 = 0,9982$).

Em geral, os parâmetros das isotermas de sorção obtidos para os solos transportados apresentaram valores maiores que os parâmetros obtidos para o solo residual B1. No entanto, é importante lembrar que o ensaio realizado por Rodriguez teve como concentrações iniciais de $PbCl_2$ 50, 100 e 150 mg/L, enquanto no presente trabalho utilizou-se concentrações iniciais de 20 a 100 mg/L.

Tanto para os solos transportados estudados por Rodriguez (2013) quanto para o solo residual, a porcentagem de Pb adsorvida diminui conforme aumenta-se a sua concentração inicial. Para os solos transportados a quantidade de Pb adsorvida para uma concentração inicial de 50 mg/L ficou por volta de 90%. Para o solo residual, a porcentagem obtida foi de 90,45 % para 40 mg/L e 87,10% para 60 mg/L. Isto é, os valores estão bem próximos.

Para uma concentração inicial de 100 mg/L, os solos transportados mostraram uma eficiência na adsorção num intervalo entre 81,68 e 88,46%. Para o solo residual, obteve-se 81,74%, uma fração dentro do intervalo.

Pode-se perceber que os solos transportados são mais adequados para o emprego como barreiras selantes do que o solo residual. As análises mostraram que trata-se de solos mais argilosos que o solo residual, com maior capacidade de troca catiônica, pH mais neutro, maior teor de matéria orgânica. Estas características são essenciais para a retenção de contaminantes, que é a função primordial de um liner.

8. CONCLUSÃO

O solo residual estudado apresenta granulometria fina, predominantemente silte e argila. O pH é ligeiramente ácido e o potencial de oxi-redução indica um meio oxidante. Também determinou-se baixas Capacidade de Troca Catiônica e Superfície Específica. Esses ensaios indicam que a caulinita é o argilomineral predominante no solo, resultado que foi confirmado através da ATD e DRX. A DRX mostra que, além da caulinita, também fazem parte da composição mineralógica do solo: quartzo, ilita, goetita, muscovita, clorita e feldspatos. As análises químicas quantitativas pelo método de FRX indicaram predominância de SiO_2 e Al_2O_3 , o que reflete a natureza dos argilominerais, além de presença significativa de óxidos de ferro, que também foi identificada nos espectros de EDS.

O índice de plasticidade é de 33%, o que está dentro das exigências técnicas para uso em barreiras selantes. O teor de matéria orgânica no solo residual é baixo (apenas 1,34%), o que caracteriza um ponto desfavorável para a retenção de contaminantes. O ensaio de equilíbrio em lote indicou que o comportamento de sorção do solo residual é aproximado pela isoterma de Langmuir com os parâmetros $S_m = 526,32$ e $b = 0,14$, obtidos pela linearização II.

Neste contexto, observou-se que o solo residual estudado demonstra alguma capacidade de minimização e retenção de poluentes, seguindo inclusive algumas das exigências técnicas indicadas na literatura internacional, como a fração de finos e o índice de plasticidade, e também tendo sido avaliada sua capacidade de sorção de chumbo. Entretanto, este solo também apresenta algumas características desfavoráveis à retenção de contaminantes, como o baixo teor de matéria orgânica, o baixo pH e a pequena superfície específica. Além disso, a CTC também é muito baixa, não seguindo a exigência técnica de ser maior que 10 meq/100g.

Sendo assim, conclui-se que o solo residual estudado não apresenta condições ideais para atenuar a contaminação e ser usado sozinho como barreira selante para resíduos de mineração.

9. RECOMENDAÇÕES

As conclusões aqui apresentadas são baseadas apenas nos ensaios realizados, que cobrem a parte química da questão, mostrando condições que não são ideais para atenuação dos contaminantes. No entanto, recomenda-se a realização de outros ensaios não contemplados no presente trabalho, como ensaios de compactação e ensaios de permeabilidade.

Ademais, recomenda-se que sejam estudadas misturas com outros materiais a fim de melhorar certas características do solo e possibilitar a aplicação como barreira selante, como por exemplo, a mistura com composto proveniente de compostagem de resíduos orgânicos, complementando a matéria orgânica do material e aumentando o pH.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 10004. **Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro. 2004. 71p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - NBR 6502. **Rocha e solos – Terminologia**. Rio de Janeiro. 1995. 18p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB30 (NBR6459). **Determinação do limite de liquidez**. Rio de Janeiro. 1984. 3p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB31 (NBR9180). **Determinação do limite de plasticidade**. Rio de Janeiro. 1984. 3p.
- ALEXANDRE, C.; SILVA, J.R.M.; FERREIRA, A.G. **Comparação de dois métodos de determinação da textura do solo: sedimentometria por raios X vs. Método da pipeta**. *Revista de Ciências Agrárias*, Évora, v.24, n.3 e 4, 2001.
- ARAB, P. B. **Transporte de Cu²⁺ em liners compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL)**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 115p. 2011.
- BASSO, J. B. **Transporte e retenção de K⁺, Cu⁺ e Cl⁻ em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamentos de percolação em colunas**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 168p. 2003.
- BATEMAN, A. M. **Economic Mineral Deposits**. New York: John Wiley, 1959. 916p.
- BITAR, O. Y. **Curso de Geologia aplicado ao meio ambiente**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE) e Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), 1995.
- BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, USP, São Paulo. 1997.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 248 p.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei nº 9.605, de 12 de Fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Seção 1, p.3.
- CAPELOZZA, A. N. **Estudo da decomposição mineral e evolução geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério da mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira – SP**. Monografia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006. 51 p.
- DALMAS, F. B. **Geoprocessamento aplicado a gestão de resíduos sólidos na UGRHI 11 – Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008. 149p.
- DANIEL, D. E. **Geotechnical practice for waste disposal**. Londres: Chapman & Hall, 1993. 683 p.
- DANIEL, D. E.; BENSON, C. H. **Water content-density criteria for compacted soil liners**. *Journal of Geotechnical Engineering*, v. 116 n. 12, p.1811-1830. 1990.
- FARNEZI, M. K. **Alternativa de melhoramento técnico de solos tropicais para uso em sistemas basais de selagem, através de aplicação de bentonita**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 107p. 2006.
- FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. **Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils**. *Applied Geochemistry. Elsevier Science*. v.18. 795-804p. 2003.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. New York: Prentice-Hall, 1979.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. **Selectivity**

- sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.65. p.1115-1121. 2001.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** New York: McGraw-Hill. 1953. p 132-133.
- 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 Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 160 p, 2007.
- JESUS, S. C. **Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaiss.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 72 p, 2004.
- LAESPIGA, M. A. M. **Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): Fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 228p. 2008.
- LAMBE, T. W.; WHITMAN, R. **Soil mechanics.** New York: John Wiley & Sons, Inc. 553p. 1969.
- 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, São Carlos. 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. 120p. 2001.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B.; ROWE, R. K. **Sorption of inorganic chemicals by some tropical soils.** *Canadian Geotechnical Journal.* v.40 , n.3. p.619-642. 2003.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B.; ZUQUETTE, L. V. **Potassium and chloride diffusion in compacted tropical soils: a liner usage perspective.** In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR ENGINEERING GEOLOGY AND THE ENVIRONMENT. Vancouver, Canada. v.4. p.2505-2512. 1998.
- LEITE, J. C.; ZUQUETTE, L. V. **Prevenção da contaminação e poluição de aquíferos: A utilização de liners.** Boletim de Geociências. São Paulo. v.14, n.1, p.167-178. 1995.
- LIMA, R.M.F.; LUZ, J.A.M. **Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes.** *Rem: Revista Escola de Minas,* Ouro Preto, v.54, n.2, 2001.
- MACAMBIRA, I. Q. Comportamento hidráulico de alguns solos lateríticos para uso como barreira impermeável. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002. 117p.
- MACKENZIE, R. C. **The Differential Thermal Investigation of Clays.** London: Mineralogical Society. 1957, 456p.
- MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-seopillite, and common clays.** Amsterdam: Elsevier B. V. 2007. 180 p.
- MUSSO, M. **Transportes de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento Membrana.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. p.60. 2008.
- MUSSO, M.; PEJON, O. J. **Materiais para barreiras de fundo de aterros sanitários do interior do estado de São Paulo.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA E AMBIENTAL, 12, 2008, Porto de Galinhas. *Anais...* Porto de Galinhas. ABGE 2008. v.1. p.1-13.
- NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos: Ensaio de Laboratório.** São Carlos: EESC-USP, 1995. 248p.
- O’KANE, M.; WELLS, C. **Mine waste cover system design – linking predicted performance to groundwater and surface water impacts.** INTERNATIONAL CONFERENCE FOR ACID ROCK

- DRAINAGE, 6, 2003. Cairns, Australia. Proeedings. Cairns, 2003.
- PARAGUASSÚ, A. B.; BOFF, F. E.; ZUQUETTE, L. V. **Estudos laboratoriais de solos lateríticos visando aplicação em liners.** *Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia*. V.94, p 37-55. 2002.
- PATORE, E. L.; FORTES, R. M. **Caracterização e classificação de solos.** In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Ed). *Geologia de Engenharia*. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia ,1998.p 197-211.
- 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. 2v. 224p. 1992
- QIAN, X.; KOERNER, R. M.; GRAY, D. H. **Geotechnical aspects of landfill design and construction.** *Prentice Hall*, Upper Saddle River. 717p. 2002.
- RODRIGUEZ, J. R. **Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes – Vale do Ribeira (SP).** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 112p. 2013.
- RODRIGUEZ, J. R.; Rodrigues, V. G. S. **Caracterización geológica-geotécnica de suelos arcillosos del Valle del Rio Ribeira para ser usados como barreiras impermeabilizantes.** *Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente*, v. 30, p. 77-85, 2013.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities.** London: Chapman and Hall, 1995. 390p.x
- 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. 1992.
- RÚBIO, C. L.; ARAÚJO, C. R.; BUOSI, D.; RÚBIO, G. B. GALONSO, H. G. A.; ILANES, J. F.; AMBROSECCHIA, M. C.; GIANOTO, N.; BUENO, P. C. **Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no município de Adrianópolis.** Governo do estado do Paraná. Curitiba, 2008.
- SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. S. **Solos.** In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Ed). *Geologia de Engenharia*. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia ,1998. p.87-99.
- SAWHNEY, B. L. **Electron microprobe analyses.** In KLUTE, A. *Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods*. Second Edition. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.271-290.
- SHACKEFORD, C.D. **Contaminant transport.** In DANIEL, D. E. *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. London: Chapman and Hall, 1993. p. 33-65.
- SCHALCH, Valdir. Divisão dos resíduos sólidos quanto a sua origem e periculosidade de acordo com a PNRS. São Carlos: Neper, 2011. 16 slides, color.
- SILVA, B. C. M. **Estudo da adsorção de chumbo (Pb) por ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados:** Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira – SP). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 211p. 2013.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo: Edgar Blücher, 1989. v.1. 408 p.
- 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.
- TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. **Thermal analysis techniques.** In KLUTE, A. *Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods*. Second Edition. Madison: American Society of Agronomy, 1886. p.151-183.
- USSIER, A. C. M. **Avaliação dos resíduos domiciliares do município de Poços de Caldas (MG),**

visando adequação junto à Política nacional. São Carlos, 2014. 104p. Monografia de Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. **X-Ray diffraction techniques.** In *KLUTE, A. Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods.* Second Edition. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.331-361

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils.** Amsterdam: Elsevier, 1992. 327p.

ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; PARAGUASSÚ, A. B.; RODRIGUES, J. E.; VILAR, O. M. **O comportamento dos materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu frente as soluções enriquecidas em Na⁺, K⁺ e Cu²⁺.** In: SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS, 3, 1995. Ouro Preto. *Anais...* ABGE-ABMS-CBGB, 1995. v.2. p.365-377. 1995.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR. E. M.; GARCIA, A. **Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP).** *Revista da Escola de Minas*, v.1, n.2, p.219-230. 2008.

ZUQUETTE, L. V.; FAGUNDES, J. R. T. **Sorption behavior of sandyresidual unconsolidated materials from the sandstones of the Botucatu Formation, the main aquifer of Brazil.** *Environmental Earth Sciences*, v.62, p. 831-841. 2011.