

KATIA NORMA SIEDLECKI

**RESPOSTAS DE UM SOLO RESIDUAL DA FORMAÇÃO
GUABIROTUBA (PR) À INTERAÇÃO COM
SOLUÇÕES CONTAMINANTES**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-
Graduação em Geologia, Universidade Federal
do Paraná.

Orientador principal: Prof. Dr. Alberto Pio Fiori

Co-orientador: Prof. Dr. André Virmond Bittencourt

CURITIBA

1998

*"Sobre o papel,
tão receptivo corpo,
deita a alma
impressa em palavras,
ternas marcas de vida" .*

Dedico este trabalho
a todos que lutam pela não discriminação em todas as
suas formas.

E em especial
aos meus pais, Vitoldo e Norma, pelos ensinamentos,
ao Angelo, pela força,
à Lívia e ao Caio, como um exercício de disciplina pessoal.

TERMO DE APROVAÇÃO

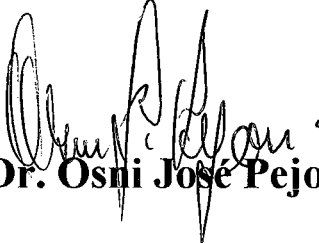
KÁTIA NORMA SIEDLECKI

*** Respostas de um solo residual da formação Guabirotuba (PR) a ensaios de compatibilidade, adsorção (Batch Tests) e tamponamento**

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Geologia, com área de concentração em Geologia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:


Presidente: Prof. Dr. Alberto Pio Fiori


Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú


Prof. Dr. Osni José Pejon

Curitiba, novembro de 1998

*** TÍTULO CORRETO:**

RESPOSTAS DE UM SOLO RESIDUAL DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA (PR) A INTERAÇÃO COM SOLUÇÕES CONTAMINANTES.

Agradecimentos

Pelas inestimáveis contribuições técnicas e encorajamento dispensados durante o período de elaboração deste trabalho, a autora expressa sua profunda gratidão aos seguintes profissionais:

Geól^o. Prof. Dr. Alberto Pio Fiori (UFPR, Curitiba),

Eng^o. Prof^a. Dr^a. Maria Eugênia Boscov (USP, São Paulo),

Eng^o. Químico Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos (USP, São Paulo),

Geól^o. Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette (USP, São Carlos),

Eng^o. Dr. Alexandre R. Cabral (Univ. Sherbrooke, Québec),

Eng^o. Químico Aldacir Pasini (Tecpar, Curitiba),

Geól^o. Adilson do Lago Leite (USP, São Carlos),

Técnico em Mineração Antônio Perdoná Alano (Mineropar, Curitiba),

Geól^o. Prof. Dr. André Virmond Bittencourt (UFPR, Curitiba),

Geól^o. Donaldo Cordeiro (Mineropar, Curitiba)

Eng^o. Marcos Vinícius Stanczyk,

Geól^o. Edir Edemir Arioli (Mineropar, Curitiba),

Geól^o. Luis Tadeu Cava (Mineropar, Curitiba),

Geól^o. Rogério da Silva Felipe (Mineropar, Curitiba),

Pedagoga Valéria Maria Siedlecki,

Geól^a. Eliana Martins Pereira (USP, São Carlos),

Químico Dorival Aparecido Francisco (IAP, Curitiba),

Bibliotecária Eliane Maria Stroparo (UFPR, Curitiba),

Bibliotecária Marlene Mengarda (Mineropar, Curitiba),

Analista de Sistemas José Langner (Mineropar),

Estagiários Alphonse Dib Filho e Paulo Jambers Xavier.

Os agradecimentos são extensivos às instituições: Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES (Petrobrás, Rio de Janeiro), Laboratório Central da Copel - LAC (COPEL - Curitiba), Universidade Federal do Paraná - UFPR (Departamento de Ciências Agrárias, Grupo de Ótica e Raios - X, Centro de Microscopia Eletrônica do Setor de Ciências Biológicas (UFPR), Instituto Ambiental do Paraná - IAP (SEMA, Curitiba), que prontamente atenderam às solicitações encaminhadas, disponibilizando suas respectivas infra-estruturas à realização de ensaios específicos.

Pela oportunidade de efetuar este estudo e pelo fornecimento do suporte material necessário, a autora manifesta reconhecimento à Diretoria Executiva da Mineropar - Minerais do Paraná S.A., em especial ao Geól. Marcos Vitor Fabro Dias, esperando que o conhecimento auferido possa contribuir para a concepção e desenvolvimento de novos projetos.

Índice

Lista de Quadros	i
Lista de Fotos	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vii
Resumo	x
<i>Abstract</i>	xi
I Introdução	01
1.1 Objetivo	04
II Abordagem Teórica Preliminar	05
2.1 Definições Gerais	05
2.2 Gestão de Resíduos	09
2.2.1 Bases e Barreiras de Proteção - <i>Liners</i>	11
2.2.2 Parâmetros Construtivos	13
2.3 Materiais Inconsolidados	14
2.3.1 Solo - Sistema Multicomponente	15
2.3.1.1 Argilas	16
2.3.1.2 Argilo-Minerais	17
Estabilidade Coloidal	19
Capacidade de Troca de Cátions - CTC	19
III Interação Solo - Solução Contaminante	23
3.1 Variáveis Intervenientes	25

• 3.1.1	Fabric	25
• 3.1.2	Concentração Eletrolítica	27
• 3.1.3	Constante Dielétrica	28
• 3.1.4	Salinidade	29
• 3.1.5	pH	30
• 3.1.6	Eh	31
• 3.1.7	Fluidos Orgânicos	31
IV	Mecanismos de Atenuação	32
4.1	Complexação	33
4.2	Precipitação	34
4.3	Adsorção	35
4.3.1	Adsorção Física	36
4.3.2	Quimiossorção	36
4.4	Hidrólise / Adsorção Específica	36
V	Metais Pesados	37
5.1	Conceito	37
5.2	Toxicologia	39
5.3	Retenção de Metais Pesados	39
VI	Isotermas de Adsorção	40
6.1	Conceitos gerais.....	40
6.2	Isotermas Não-Lineares.....	43

VII Estudo Aplicado	45
7.1 Introdução	45
7.2 Contexto Geológico da Área	48
7.2.1. Formação Guabirota	48
7.2.1.1 Litologias	49
7.2.1.2 Expressão Hidrogeológica	53
VIII Caracterização de Materiais, Métodos e Equipamentos.	54
8.1 Caracterização da Lixívia Industrial.....	54
8.2 Procedimentos	56
8.3 Caracterização Física e Físico-química do Solo	58
• Caracterização Física	
8.3.1 Índices Físicos	59
8.3.2 Distribuição Granulométrica	60
8.3.3 Erodibilidade	63
8.3.4 Índices de Consistência	67
8.3.5 Permeabilidade	71
• Caracterização Físico-química	
8.3.6 Capacidade de Troca de Cátions - CTC	75
8.3.7 Cátions Trocáveis	77
8.3.8 pH do Solo	77
8.3.9 Determinação de Óxidos e Elementos Traços	78
8.4 Análise Termodiferencial	79
8.5 Difractometria de Raios - X	82

8.6	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	85
IX	Ensaio de Adsorção	88
9.1	Concepção	88
9.2	<i>Batch Tests</i> - Desenvolvimento	89
9.2.1	Ensaio com Cobre	92
9.2.1.1	Amostra KS 531	92
9.2.1.2	Amostra KS 532	96
9.2.2	Ensaio com Zinco	98
9.2.2.1	Amostra KS 531	98
9.2.2.2	Amostra KS 532	100
9.2.3	Ensaio com soluções mistas	101
9.2.3.1	Amostra KS 531.....	101
X	Ensaio de Tamponamento	103
10.1	Condições do Ensaio/ Comentários	104
XI	Considerações Finais	106
XII	Anexo - Mapa Geológico	
XIII	Referências Bibliográficas	111

Lista de Quadros

Quadro 01 - Classificação de líquidos contaminantes (Fonte: SHACKELFORD, 1994).....	7
Quadro 02 - Constituintes do Solo (Fonte: YONG et al., 1992).....	15

Lista de Fotos

Foto 01 - Disposição e acondicionamento impróprios de resíduos líquidos, com detalhe de fuga para o ambiente (AIPG, 1985).....	5
Foto 02 - Processo erosivo imposto sobre a drenagem receptora da descarga industrial. Local: distrito industrial de Campina Grande do Sul, RMC (PR).....	47
Foto 03 - Destruição da flora e assoreamento à jusante do ponto de descarga de águas residuárias. Local: distrito industrial de Campina Grande do Sul, RMC (PR).....	47
Foto 04 - Feição característica dos Sedimentos da Formação Guabirota. Local: Município de Pinhais, RMC (PR).....	52
Foto 05 - Vista do aparelho usado na avaliação da absorção de água(S).....	64
Foto 06 - Detalhe da coleta de amostra indeformada em cilindro de PVC rígido.....	72
Foto 07 - Permeâmetro (modelo 1) à carga constante	72
Foto 08 - Detalhe do ensaio com solução de Azul de Metileno para	

avaliação da capacidade de troca de cátions - CTC.....	75
Foto 09 - Aparelho de análise termodiferencial - ATD modelo RB 112 ..	79
Foto 10 - Materiais oriundos das paredes dos canais de despejo dos efluentes industriais. Imagem aumentada 1250 X	86
Foto 11 - Materiais oriundos das paredes dos canais de despejo dos efluentes industriais. Imagem aumentada 655 X	86
Foto 12 - Imagem que representa materiais oriundos do solo residual da Formação Guabirotuba, aumentada 2100 X	87
Foto 13 - Imagem que representa materiais oriundos do solo residual da Formação Guabirotuba, aumentada 442 X	87
Foto 14 - Detalhe de um cristal romboédrico de carbonato, integrante do solo residual da Formação Guabirotuba, aumentado 1010 X.....	87

Lista de Figuras

Figura 01	Esquema da concepção de gestão do meio físico.....	03
Figura 02	- Esquema apresentando: (a) paredes de isolamento (<i>cutoff walls</i>) e (b) envoltório permeável (Fonte: ROWE et al. 1995).	12
Figura 03	- Relação entre o tamanho das partículas e algumas propriedades físico-químicas (PIERZYNSKI et al., 1994).....	16
Figura 04	- Unidades básicas estruturais formadoras dos argilo-minerais (Fonte: YONG et al., 1992).....	18
Figura 05	- Arranjo de tetraedros de sílica, exibindo o aprisionamento de	

íon. (Fonte: modificado de ROWE et al., 1995).....	22
Figura 06 - Distribuição dos íons junto à superfície do argilo-mineral; representação da camada difusa e potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula (Fonte: YONG et al., 1992).....	23
Figura 07 - Representação esquemática de microagregados irregulares de partículas, ligados por elementos conectores (Fonte: COLLINS e Mc, GOWN, 1974).....	26
Figura 08 - Efeito da constante dielétrica na expansividade de 2 solos argilosos (Fonte: ACAR et al., 1985, apud SHACKELFORD, 1994).....	29
Figura 09 - Isoterma Linear (Fonte: ROWE, 1995).....	42
Figura 10 - Modelo de Freundlich (Fonte ROWE et al., 1995).....	44
Figura 11 - Modelo de Langmuir (Fonte: ROWE, 1995).....	44
Figura 12 - Associação entre malha urbana da Região Metropolitana de Curitiba - RMC (Fonte: Comec, 1995) e contexto geológico regional (Fonte: FORTIN, 1989).....	46
Figura 13 - Difratoogramas RX de frações < 2 μ m em seção da Fm. Guabirota: S= esmectita, I= illita, K= caulinita e G= gibbsita (Fonte: FORTIN, 1989).....	51
Figura 14 - Curvas de distribuição granulométrica das amostras KS-531 e KS-532, ABNT -NBR 7181 - MB 31.....	61

- Figura 15 - Curvas de distribuição granulométrica relativas à amostra KS-531, tratada com hexametáfosfato de sódio e com soluções de cloreto de zinco e cloreto cúprico..... 62
- Figura 16 - Curvas de distribuição granulométrica referentes à amostra KS-532, tratada com hexametáfosfato de sódio e com soluções de cloreto de zinco e cloreto cúprico..... 62
- Figura 17 - Gráfico da absorção de água em função do tempo..... 65
- Figura 18 - Gráfico relacionando percentagem (%) de perda por imersão (P) com índice de absorção de água (S)..... 66
- Figura 19 - Carta de Plasticidade Casagrande, com os resultados plotados para as amostras: KS-531 e KS-532..... 69
- Figura 20 - Resultados dos Limites de Liquidez (LL) obtidos para a amostra KS-531 em condições normais e após tratamento com $ZnCl_2$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 70
- Figura 21 - Resultados dos Limites de Liquidez (LL) obtidos para a amostra KS-532 em condições normais e após tratamento com $ZnCl_2$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 71
- Figura 22 - Corte esquemático do permeâmetro (modelo 2), preparado para evitar fuga radial de água (STANCATI et al., 1981)..... 74
- Figura 23 - Enquadramento de alguns solos segundo suas permeabilidades:
 • Formação Guabiro tuba (dados obtidos - Tabela 08) , •
 montmorilonita sódica, • caliche compactado, • silte de
 Boston, • caulinita, • argila arenosa, • areia de Ottawa, •

areia de praia (Fonte: modificada de LAMBE e WHITMAN, 1969).....	75
Figura 24 - Registro térmico definido pela amostra KS-531. S = Esmectita; D = Dolomita.....	81
Figura 25 - Registro térmico definido pela amostra KS - 532. S = Esmectita;.....	81
Figura 26 - Ilustração das diferentes respostas em termos de afastamento interplanar basal demonstrado por dois argilo-minerais, frente a distintos tratamentos. Espaçamento dado em nm (1nm = 10 Å). (Fonte: modificada de WHITTIG e ALLARDICE (1986), apud MITCHELL, 1993).....	82
Figura 27 - Difratoograma de raios - X referente à amostra KS-531, tratada com etileno glicol. S= Esmectita; I= Ilita; C= Caulinita; Q= Quartzo; D= Dolomita.....	83
Figura 28 - Difratoograma de raios - X referente à amostra KS-531, aquecida a 550° C, evidenciando a ausência do pico da esmectita (argilo-mineral de basal expansível).....	84
Figura 29 - Difratoograma de raios - X relativo à amostra KS-532, evidenciando a presença de S= Esmectita; I= Ilita ; C = Caulinita; Q = Quartzo.....	84
Figura 30 - Curvas de adsorção exibidas por solo caulinítico em suspensão e em coluna. As seções proximal e distal, relacionam-se à entrada de soluções contaminantes no sistema que preserva a	

estrutura do solo (CABRAL, 1992).....	89
Figura 31 - Esquema das várias etapas do ensaio de equilíbrio em lote (YONG et al., 1992).....	90
Figura 32 - Isoterma de sorção resultante da interação do solo residual da Formação Guabirota com soluções aquosas de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via <i>Batch Test</i>	94
Figura 33 - Difratoograma de raio-X apresentando a azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 = \text{A}$, como mineral neoforado.....	94
Figura 34- Isotermas de adsorção da amostra KS-531. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via <i>Batch tests</i> . Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.....	96
Figura 35 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-532. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de CuCl_2 / $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via <i>Batch tests</i> . Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.....	97
Figura 36 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-531. Em azul isoterma configurada a partir da interação do solo com soluções de ZnCl_2 , via <i>Batch tests</i> . Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.....	99
Figura 37 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-532. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de ZnCl_2 , via <i>Batch tests</i> . Em vermelho curva	

ajustada pelo modelo matemático aplicado.....	101
Figura 38 - Curva de seletividade dos metais Cu e Zn para a amostra KS-531 relacionando massa adsorvida (S) com concentração inicial (Co).....	102
Figura 39 - Curvas de titulação em pH ácido para amostras do solo residual da Formação Guabirota, amostra caulínica preparada e "branco"	105
Figura 40 - Curvas da capacidade de tamponamento das amostras: solo residual da Formação Guabirota, caulinita preparada e "branco", em função do pH.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 01 - Capacidade de troca de cátions - CTC, superfície específica - SE e densidade de carga - Γ dos principais argilo-minerais em pH 7.0 (Fonte: modificado de GRIM, 1953).....	20
Tabela 02 - Variáveis relacionadas à interação solo/solução contaminante (Fonte: BONAPARTE, 1982, apud NOBRE, 1987).....	25
Tabela 03 - Efeitos de alterações nos parâmetros característicos do fluido sobre a dupla camada difusa - DCD e condutividade hidráulica (k) (Fonte: EVANS et al. 1985, apud SHACKELFORD, 1994).....	28

Tabela 04 - Comportamento dos constituintes aniônicos e catiônicos em ambiente saturado e insaturado (Fonte: DERÍSIO, 1992).....	32
Tabela 05 - Fontes naturais e antropogênicas de alguns metais pesados (Fonte: MATTIAZZO - PREZOTTO, 1992).....	38
Tabela 06 - Valores de referência desejáveis para alguns metais pesados no solo (solo padrão com 10% M.O. e 25% de argila) e água subterrânea (Fonte: VEGTER, 1995).....	38
Tabela 07 - Valores médios obtidos por ICP, referentes à 10 amostras de águas residuárias e 10 amostras de sedimentos de fundo coletadas na área de interesse - Distrito Industrial de Campina Grande do Sul - RMC (PR).....	55
Tabela 08 - Resultados da caracterização geotécnica e físico - química de amostras de solo residual da Formação Guabirota.....	58
Tabela 09 - Valores de atividade atribuídos a alguns argilo-minerais (Fonte: MITCHELL, 1993).....	68
Tabela 10 - Composição química expressa em percentagem (%) de óxidos de elementos maiores contidos nas amostras KS-531 e KS-532.....	78
Tabela 11 - Resultados analíticos de elementos traços (ppm) relativos à média de 3 amostras de argila cinza da Fm. Guabirota, FORTIN (1989) e das amostras KS-531 e KS-532.....	78
Tabela 12 - Resultados gerados por <u>Batch Test</u> referentes à amostra KS-	

531 tratada com soluções aquosas de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93
Tabela 13 - Resultados gerados por <u>Batch Test</u> referentes à amostra KS-532 tratada com soluções de CuCl_2 / $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	97
Tabela 14 - Resultados gerados por <u>Batch Test</u> referentes à amostra KS-531 tratada com soluções de ZnCl_2	98
Tabela 15 - Resultados gerados por <u>Batch Test</u> referentes à amostra KS-532 tratada com soluções de ZnCl_2	100
Tabela 16 - Resultados gerados por <u>Batch Test</u> referentes à amostra KS-531, tratada com soluções aquosas mistas (CuCl_2 e ZnCl_2).....	102

Resumo

A malha urbana configurada pela grande Curitiba tem limites praticamente coincidentes com a distribuição geográfica dos sedimentos da Bacia de Curitiba. A inexistência de informações sobre o lançamento de efluentes industriais no meio, alarma e reclama no mínimo urgência por estudos de compatibilidade entre lixívias e materiais que compõem a Bacia de Curitiba: sedimentos pleistocênicos da Formação Guabirota e depósitos aluvionares holocênicos.

Em sua parte teórica, este trabalho ocupa-se das variáveis relacionadas à interação solo-solução contaminante, explorando sobretudo as propriedades dos argilo-minerais como constituintes do solo que desempenham importante papel na dinâmica de trocas de cátions. O estudo aplicado centra atenção na caracterização geotécnica e físico-química de solos residuais da Formação Guabirota, explorando técnicas laboratoriais consagradas, com adequação aos chamados "ensaios de compatibilidade". O emprego de soluções fortemente enriquecidas em elementos pesados (Cu e Zn), simulando padrões de emissões industriais, permitiu a observação de importantes efeitos no comportamento geotécnico das amostras ensaiadas.

Ensaios de adsorção via *Batch Tests*, realizados com amostras de solo residual da Formação Guabirota e soluções aquosas enriquecidas em elementos pesados, revelaram resultados muito interessantes, que em essência refletem a aptidão eletroquímica dos constituintes minerais presentes, atribuindo-se sobretudo à esmectita cálcica e aos carbonatos, a responsabilidade pela imobilização dos metais pesados. Os resultados foram objeto de tratamento matemático (regressão linear por transformação), visando a definição dos parâmetros K_d , N e R^2 . Ensaios de tamponamento, simples rotinas de titulação, traduziram a capacidade do material da Formação Guabirota resistir ao incremento de condições ácidas, evidenciando sua superior *performance* em relação à amostra caulínica também tratada.

Abstract

The urban mesh configured by the greater Curitiba region has its limits practically coincident with the geographical distribution of the sediments of the Curitiba Basin. The lack of information about the volumes of industrial wastes released on the environment, alarms and urges for at least compatibility studies among wastes and materials that compose the Basin of Curitiba: pleistocenic sediments of the Guabirota Formation and holocenic deposits.

In its theoretical part, this work is in charge of the variables related to the soil-polluting solutions interaction, exploring the properties of the clays-minerals that play an important role in the cation's exchange dynamics. The applied study focuses on the geotechnical and physical-chemistry characterization of residual soils in the Guabirota Formation, exploring widely known laboratorial techniques, whose adaptation to the called "compatibility rehearsals", employing solutions strongly enriched in heavy elements (Cu and Zn), simulating patterns of industrial emissions, has allowed the observation of important effects in the geotechnical behavior of the rehearsed samples.

Rehearsals of adsorption through Batch Tests, done with samples of residual soil from the Guabirota Formation and aqueous solutions enriched in heavy elements, have revealed very interesting results, that in essence reflect the electrochemical aptitude of present representative minerals, attributing above all to the calcic smectite and the carbonates, the responsibility for the immobilization of heavy metals. The results were object of mathematical treatment (linear regression by transformation), in order to define the parameters K_d , N and R^2 . Buffer capacity rehearsal, a simple titration routine, reveals the capacity of Guabirota Formation's material to resist to the increment of acid conditions, also evidencing its superior performance in relation to the treated caulinitic sample.

I Introdução

O século XX testemunha a mais agressiva e predatória intervenção do homem sobre o meio ambiente. Segundo a revista *The Economist* (mar. 1998) a despeito de guerras e catástrofes naturais, a taxa de crescimento demográfico mundial oscila em torno de 85 milhões de habitantes/ano, projetando-se para 2050, uma cifra global de 9 bilhões de habitantes, o que naturalmente conduz ao aumento da demanda de uso dos recursos do planeta. A prática da agricultura, os processos industriais e as concentrações urbanas crescentes geram resíduos e efluentes que, impropriamente gerenciados, comprometem a qualidade dos mananciais superficiais, subterrâneos e o frágil equilíbrio da biota.

O equilíbrio entre a atividade humana e a habilidade natural de suporte de diferentes sistemas naturais, tem polarizado a atenção de pesquisadores em diferentes áreas, diante da urgência de preservação dos recursos naturais. Busca-se conhecer a interação e a compatibilidade de poluentes com o meio físico, à luz dos processos físicos e químicos determinantes no controle da: (a) atenuação da concentração de contaminantes; (b) migração de poluentes através de um determinado meio, seja ele saturado ou não e (c) taxa e extensão da propagação ou avanço da pluma de contaminação.

Na interação solo e poluentes podem ocorrer vários fenômenos capazes de provocar floculação e defloculação, carreamento de partículas, dissolução de minerais e precipitação de compostos. A dificuldade na previsão de

comportamentos deve-se à intrínseca complexidade dos fatores associados, bem como à eventual simultaneidade e/ou interferência dos processos envolvidos (BOSCOV, 1997).

A pesquisa aplicada tem se voltado à prevenção da formação, reciclagem e disposição final de rejeitos. Apesar da deposição sobre o terreno natural ser ainda a opção mais difundida, emerge um forte interesse pela concepção e construção de barreiras e revestimentos protetores de solos e aquíferos: os liners. A segurança requerida por projetos deste tipo, exige o conhecimento dos materiais (naturais e/ou sintéticos) a serem utilizados na construção do sítio de recebimento, da natureza das substâncias depositadas, da compatibilidade e possíveis inter-relações.

Depósitos argilosos apresentam grande interesse como matéria-prima para a construção de barreiras protetoras, projetadas para assegurar baixa permeabilidade, retardando a migração de poluentes. A grande superfície específica dos argilo-minerais, somada às características eletroquímicas peculiares, conferem uma forte reatividade a alguns representantes desse grupo de minerais. A capacidade de troca de cátions - CTC dos argilo-minerais é considerada um mecanismo chave em processos de contaminação e descontaminação, sendo a seletividade de trocas, fator determinante para a retenção de compostos nocivos. Assim, alguns argilo-minerais tornam-se também indicadores da poluição ambiental (RYBICA et al., 1995).

A dinâmica do meio físico e a interdependência de inúmeros fatores envolvidos, aliadas ao caráter quase sempre emergencial de determinadas

decisões de gestão, escapam muitas vezes de avaliações adequadas, em função da precariedade de dados e ainda, do incipiente conhecimento acumulado.

É necessário avançar nos estudos geoambientais, gerar informações confiáveis sobre o meio físico, visando viabilizar ações integradas de desenvolvimento e de proteção ambiental. A carência de trabalhos desta natureza tem sido observada com freqüência, sobretudo no âmbito da Região Metropolitana de Curitiba - RMC que demanda urgência no equacionamento de suas questões ambientais.

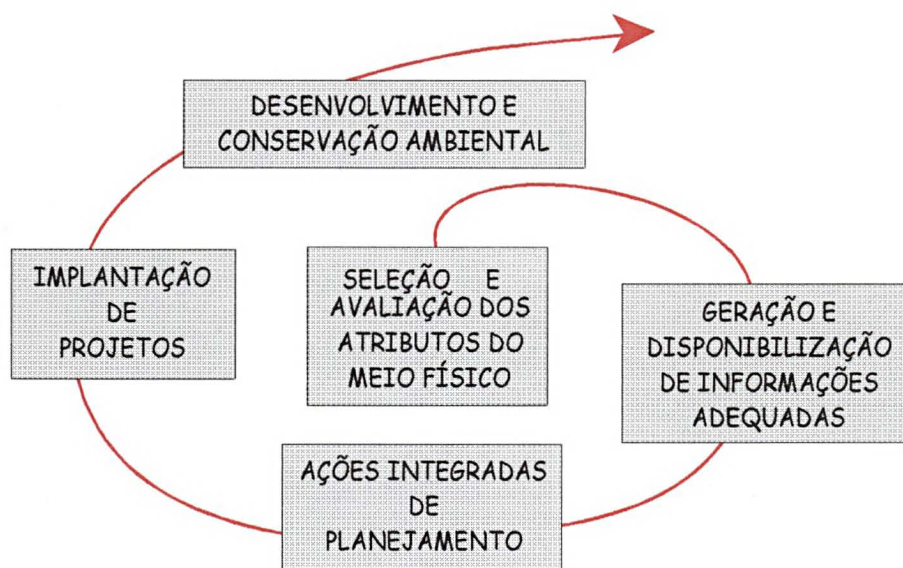


Figura 01 - Esquema da concepção de gestão do meio físico.

O esquema de concepção de gestão proposto (Figura 01), representa uma espiral ascendente, onde a experiência acumulada em todas as fases previstas serve de retroalimentação ao sistema para que os próximos projetos se desenvolvam num plano superior de desempenho ambiental.

O estreito vínculo existente entre a dinâmica de expansão da Cidade de Curitiba e a distribuição geográfica dos sedimentos da Bacia de Curitiba, mostra ser oportuna a avaliação da compatibilidade destes materiais frente à ação de soluções contaminantes, por serem consideráveis os lançamentos de resíduos industriais no ambiente.

Neste trabalho, foram realizados alguns testes de compatibilidade, tamponamento e adsorção via *Batch Tests*, empregando-se soluções enriquecidas em metais pesados (Cu e Zn) e solo residual da Formação Guabirota, bem como avaliada a seletividade de retenção dos elementos contaminantes considerados. A bateria de ensaios desenvolvidos e apresentados, constituiu em si um exercício de familiarização com técnicas de laboratório aplicadas à geotecnia ambiental.

Embora a modelagem matemática para os principais mecanismos intervenientes nos processos relacionados à contaminação esteja em franca expansão, há que se gerar informações frente à escassez de dados sobre parâmetros relacionados aos diversos materiais naturais. Esta contingência levou à escolha de uma área para o desenvolvimento dos trabalhos previstos. Parte desta área sofre os efeitos da ação de águas residuárias, tendo servido ao mesmo tempo de observatório e fonte de amostragem.

1.1 Objetivo

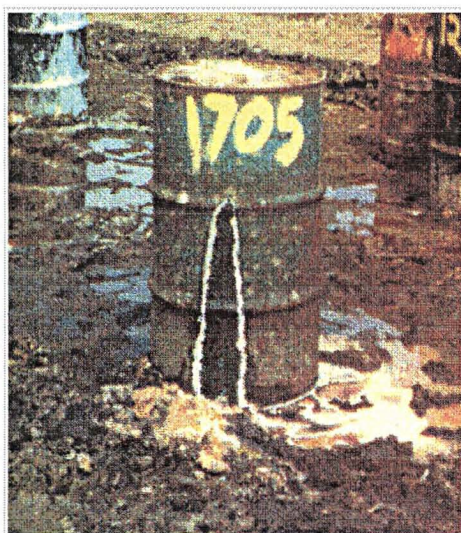
Avaliar as respostas de solos residuais da Formação Guabirota (PR) a ensaios de compatibilidade, adsorção (*BATCH TESTS*) e de tamponamento, desenvolvidos com soluções contaminantes.

II Abordagem Teórica Preliminar

2.1 Definições Gerais

Geotecnia ambiental é a área da geotecnia que trata da proteção ambiental contra impactos causados por atividades antrópicas ou catástrofes naturais.

A introdução de despejos, normalmente de composição complexa (e.g. compostos orgânicos e metais pesados), estranhos à natureza do ambiente, é ecologicamente nociva ao meio. O conjunto de ações e interferências diretas que afetam a qualidade do meio, recebe genericamente a denominação de **poluição**. Este conceito tem sido repensado, enfatizando-se o fato de que todo o material, mesmo os resíduos, têm um valor potencial como recurso (MURCK et al., 1996).



A palavra poluição deriva do latim *polluere* que significa manchar, sujar, pelo fato do termo ter surgido numa época em que apenas eram reconhecidos os efeitos visuais, estéticos e sensoriais do despejo de resíduos diversos no ambiente. O termo contaminação provém da palavra latina *contaminare*, cujo significado é misturar, infectar, sujar, manchar. O uso com

Foto 01 - Disposição e acondicionamento impróprios de resíduos líquidos, com detalhe de fuga para o ambiente (AIPG, 1985).

sentido de infectar por contato, é muito consagrado na literatura médica e microbiológica. Com muita freqüência entretanto, a **contaminação e a poluição** se acham associadas, podendo ter a mesma origem a partir dos despejos estranhos à natureza do ambiente (Foto 01), nocivos ecologicamente ao meio e, ao mesmo tempo, à saúde do homem e animais. Assim, pode-se afirmar que o conceito de contaminação está em geral associado ao de poluição ou que constitui um aspecto particular deste (BRANCO, 1991).

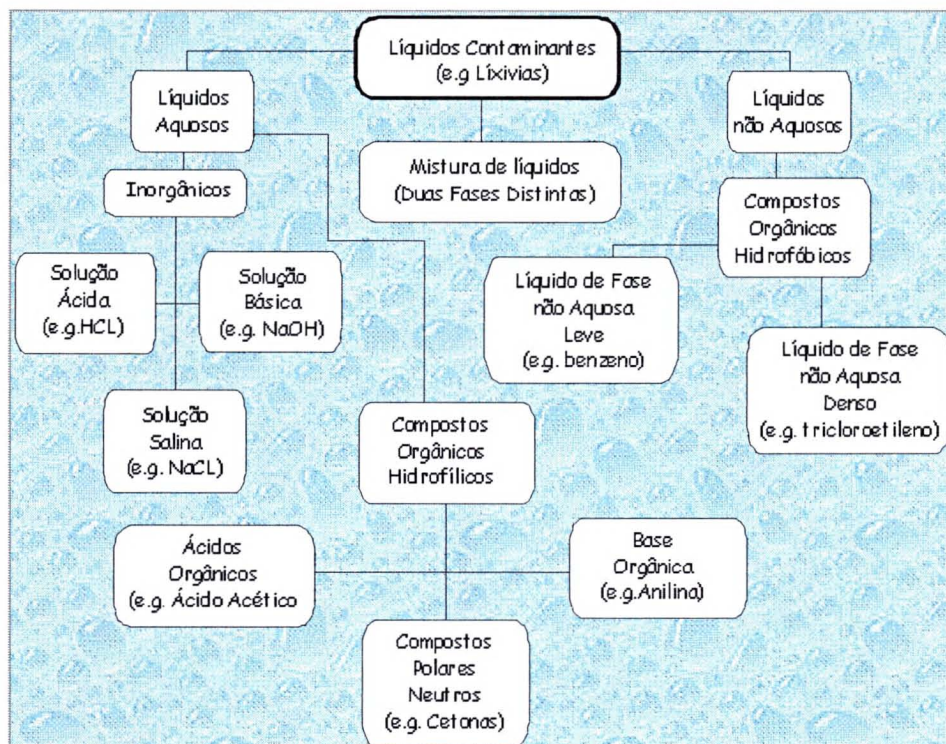
FREEZE e CHERRY (1979) sugeriram definições mais simplistas, porém com a mesma essência das acima apresentadas. Para estes autores todos os solutos introduzidos no sistema hidrológico como resultado da atividade do homem são **contaminantes**. Quando a concentração dos **contaminantes** atinge níveis ameaçadores, o termo **contaminante** é substituído por **poluente**. É uma distinção prática, de fácil entendimento e bem aplicada às substâncias iônicas.

Objetivando punir com rigor os responsáveis por danos causados ao meio ambiente, entrou em vigor a lei n° 9605/98 que tipifica os crimes e infrações contra o meio ambiente, estabelecendo as penas e sanções respectivas. Até o presente ano, a política nacional do meio ambiente era regida pela lei n° 6938/81. Dentre os crimes contra o meio ambiente tipificados pela nova lei, destacam-se:

- provocar, pela emissão de efluentes ou carreamento de materiais, o perecimento de espécimes da fauna aquática existentes em rios, lagos ou águas jurisdicionais brasileiras. Pena: detenção de 1 a 3 anos ou multa.
- causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem em danos à saúde humana ou que provoquem a mortandade de animais ou destruição da flora. Pena: reclusão de 1 a 4 anos e multa.

Pela nova lei, **todos** que concorrerem para a prática de crimes e infrações contra o meio estarão sujeitos às penas e sanções nela previstas.

Águas residuárias são descargas líquidas resultantes do processamento industrial e não fazem parte do produto final. Tornam-se assim, um dos problemas inevitáveis ligados ao industrialismo (CURI, 1995). O quadro 01 apresentado por SHACKELFORD (1994), resume e exemplifica os diversos líquidos contaminantes que podem fazer parte das águas residuárias.



Quadro 01 - Classificação de líquidos contaminantes (Fonte: SHACKELFORD, 1994).

Resíduo pode ser definido como qualquer matéria (sólida, líquida, semi-sólida ou gasosa) para a qual não há demanda econômica, portanto indesejável e, por isso, abandonada ao longo de atividades industriais, domésticas ou outras (South Australian Waste Management Act, 1987 apud, SAMARIN, 1993).

No Brasil, a classificação de **resíduos sólidos** é normatizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da Norma Brasileira ABNT NBR 10004/87, que os classifica quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, como: Classe I - Resíduos perigosos, Classe II - Resíduos não inertes e Classe III - Resíduos inertes.

As regulamentações referentes à classificação de resíduos em diferentes países baseiam-se, normalmente, na toxicidade e, eventualmente, na quantidade gerada. LUDGREN (1989) considera fatores relevantes, que igualmente deveriam ser observados: as propriedades técnicas tais como a resistência à compressão, permeabilidade, endurecimento, contração, estabilidade física e química a longo prazo e a suscetibilidade à alteração do material ao percolado.

Fontes de contaminação são classificadas por LUDGREN op. cit., em fontes não pontuais (áreas de intenso uso de pesticidas, áreas irrigadas com águas reutilizadas) e fontes pontuais, mais facilmente identificáveis e controláveis (depósitos de combustíveis e outras substâncias perigosas, minas abandonadas, plantas de tratamento e concentração de minério, aterros e depósitos de resíduos urbanos e industriais, cemitérios, dentre outros).

A infiltração natural de água em acumulações de resíduos sólidos gera lixívias, cujas características químicas interferem nos complexos processos físico-químicos controladores da migração de contaminantes no solo (advecção, difusão e mecanismos de atenuação: filtração, precipitação, absorção, adsorção e biodegradação) (FOLKES, 1982).

2.2 Gestão de Resíduos

A sociedade convive com seus resíduos. Segundo a *U.S. National Academy of Science*, menos de 10% do montante gerado no planeta recebe algum tipo de tratamento (CABRAL, 1992).

Na prática, a gestão de resíduos envolve um conjunto articulado de ações normativas, operacionais, financeiras e de planejamento, baseadas em critérios tecnológicos, sanitários, ambientais e econômicos compatíveis (IPT, 1995), envolvendo prevenção, tratamento, disposição e remediação. A grande onda de conscientização ecológica global vem direcionando interesse crescente à preservação e à reciclagem de resíduos. A prevenção da formação de resíduos pode ser alcançada pela eliminação do processo gerador, substituição de matérias-primas, otimização de tecnologia, visando a conversão de resíduos em insumo útil ou ainda pela otimização do processo gerador (SAMARIN, 1993). Trata-se de um tema complexo que deve ser equacionado sob o enfoque multidisciplinar. A análise de risco revela-se ferramenta fundamental na definição de estratégias de gerenciamento de resíduos e efeitos de poluição, sendo balizada pela minimização de efeitos negativos e custos de controle (JEFFERIS, 1992).

A dificuldade de planejar, monitorar e avaliar a eficiência dos métodos empregados é agravada tanto pelo crescente volume de resíduos gerados⁽¹⁾, quanto pela grande diversidade de novos produtos químicos despejados pela indústria no ambiente.

⁽¹⁾ Produção anual de resíduos sólidos em milhões de toneladas USA: 220,5 (PETTERSON, 1989) Brasil : 88,6 (IPT, 1995).

A chamada síndrome de NIMBY (*Not In My Back Yard*), reflete culturalmente a atitude da sociedade diante da questão resíduos. O risco de contaminação do entorno recomenda distanciamento. Emergem porém, soluções que desafiam as tradicionais posturas sociais: à certas comunidades tem sido facultado o gerenciamento de sítios de recebimento de resíduos, mediante incentivos fiscais conferidos pela administração pública. O novo enfoque respalda-se na escolha criteriosa de locais adequados à implantação e nos recentes avanços relativos à concepção técnica dos projetos; inserem-se aí, os novos conceitos de **bases e barreiras de proteção** ou *liners*. As barreiras contribuem para o encapsulamento dos resíduos de forma suficientemente segura, de modo a garantir que os eventuais escapes de poluentes não causem efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Na concepção de LEITE e ZUQUETTE (1995), tratam-se de recursos tecnológicos usados quando se deseja reter ao máximo a percolação de um líquido poluente, de forma a proteger as águas naturais. Este conceito tem se expandido, no sentido de valorizar tanto os processos de difusão como os de sorção determinantes na transferência de íons poluentes. A eficiência deste recurso está condicionada à limitação de conhecimento das interações físicas, químicas e biológicas que ocorrem entre a lixívia e os materiais da barreira. Baseados em casos concretos, ROWE et al. (1995) enfatizam a importância da análise prévia de determinados fatores para garantir um bom desempenho do *liner*, destacando:

- (a) compreensão dos mecanismos fundamentais de transporte de poluentes (incluindo difusão, advecção, precipitação, complexação etc);
- (b) avaliação das propriedades geotécnicas do terreno submetido a determinadas condições químicas;

- (c) avaliação das condições geológicas locais, natureza do terreno e condicionamento hidrogeológico;
- (d) disponibilidades de *softwares* com modelos matemáticos que permitam prognósticos quantitativos da migração de poluentes no tempo.

2.2.1 Bases e Barreiras de Proteção - *LINERS*

A disposição de se preservar a qualidade dos aquíferos e dos solos da ação de poluentes é fundamental para respaldar a escolha e definição da natureza e concepção de bases e barreiras de proteção. Baseados na composição, ROWE et al. (1995) apresentam os principais tipos de barreiras: os depósitos argilosos naturais e compactados, que podem fornecer uma base protetora eficiente em muitas situações, assegurando baixas condutividades hidráulicas (k), da ordem de 10^{-9}m.s^{-1} ou ainda menores, podendo atuar como importantes elementos de atenuação de diversos poluentes, através de processos de sorção (cap.IV). Capas ou coberturas (covers) de argilas compactadas constituem alternativas para selar *liners*, desempenhando importante papel no controle da migração de gases (BATH, 1993). Na opinião de CHAPIUS (1989), o monitoramento destes *liners* pode ser efetuado mediante determinação da taxa de infiltração, grau de compactação e percentagem de argilo-mineral presente. Por se tratarem de parâmetros fundamentais, devem ser rigorosamente definidos na fase de projeto, considerando não só a percentagem, como menciona CHAPIUS op. cit, mas o tipo do argilo-mineral presente.

As denominadas paredes de isolamento (cutoff walls), são *liners* comumente empregados para limitar a migração de poluentes de sítios já

existentes inadequadamente concebidos, sendo considerados uma opção para proteção de aquíferos rasos. O encapsulamento de resíduos por material de baixa condutividade hidráulica provoca o desvio do fluxo advectivo⁽²⁾ para o exterior do resíduo. É entretanto, necessário considerar a predominância de processos difusivos⁽³⁾ através das paredes do *liner*. Os envoltórios permeáveis constituem uma interessante variação deste conceito, desenvolvido por MATICH e TAO (1984), consistindo de um encapsulamento duplo: materiais menos permeáveis adjacentes ao resíduo e materiais mais permeáveis como envoltório, objetivando minimizar o transporte advectivo através do resíduo, (Figura 02).

As características dos maciços rochosos naturais podem garantir, tanto níveis de condutividade hidráulica favoráveis, quanto atenuar a migração de contaminantes por processos difusivos, através da matriz da rocha. Porém, o grau de fraturamento, friabilidade e alteração, podem comprometer ou inviabilizar a escolha destes materiais como sítios de deposição de resíduos.

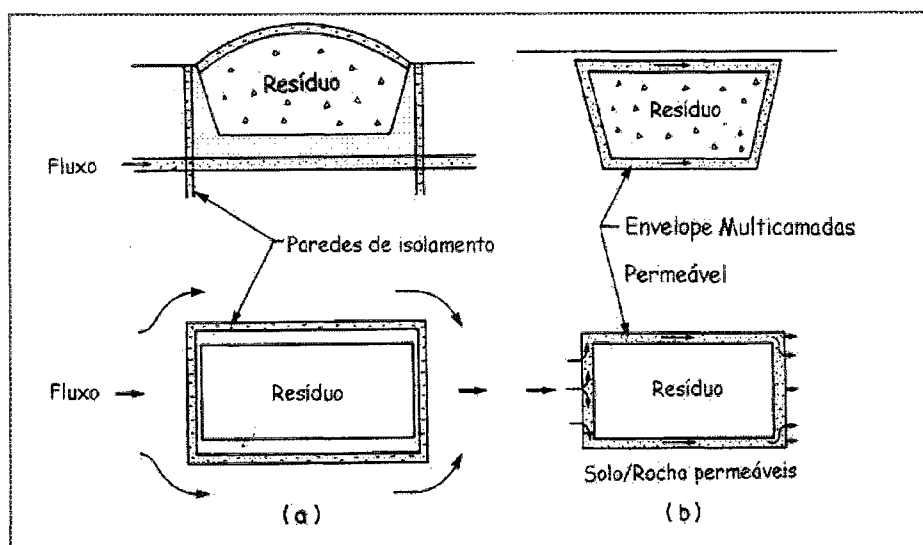


Figura 02 - Esquema apresentando: (a) paredes de isolamento (*cutoff walls*) e (b) envoltório permeável (Fonte: ROWE et al. 1995).

⁽²⁾ Fluxo advectivo : mecanismo que considera o movimento da água nos meios porosos; ⁽³⁾ Fluxo difusivo: mecanismo que considera a migração de massa de zona de maior para menor concentração, sendo mais significativo em condições de condutividade hidráulica nula (BATH, 1993)..

Liners sintéticos são delgados e usualmente empregados em sistemas combinados com camadas argilosas de vedação. Idealmente, estes revestimentos não possuem poros, sendo que a passagem dos fluidos se dá por difusão molecular.

As membranas são constituídas de uma armadura responsável pela resistência mecânica, e.g. geotêxtil agulhado de filamentos contínuos de poliéster, impregnado com produto impermeabilizante (asfalto diluído e emulsionado). As geomembranas pré-fabricadas são mantas flexíveis feitas de resinas de polímeros sintéticos, com coeficiente de permeabilidade entre 10^{-12} e 10^{-15} m.s⁻¹. Podem ser manufaturadas de polietileno clorado (CPE), policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), polietileno clorossulfonado (CSPE), neoprene e outros. O revestimento geossintético argiloso (*geosintethic clay liner* ou *GLC*) consiste de uma camada fina de bentonita entre dois geossintéticos. A bentonita quando hidratada expande-se e atua como camada impermeabilizante.

2.2.2 Parâmetros Construtivos

Há um consenso em torno dos parâmetros mínimos que asseguram o desempenho de barreiras de proteção. A CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1993), estabelece como condições mínimas, que o material empregado apresente pelo menos 30% de partículas passantes na peneira 200# (0,074mm), coeficiente de permeabilidade (k) $< =10^{-9}$ m.s⁻¹, limite de liquidez (LL) $> =30\%$, índice de plasticidade (IP) entre 12 e 20% e pH $> =7$. As camadas compactadas não devem exceder a 20cm de espessura, com teor de umidade em torno do grau ótimo de compactação (wot). Mais à frente porém,

países como Canadá e Estados Unidos, já dimensionam seus *liners* em função da capacidade de atenuação do solo, seu limite de saturação em contaminantes, da força de ligação entre lixívia - partículas sólidas, indo portanto além dos parâmetros geotécnicos usualmente considerados, buscando o controle e a efetiva minimização dos processos de transporte de contaminantes (YONG, CABRAL e WEBER, 1991).

2.3 Materiais Inconsolidados

A interferência antropogênica sobre a porção inconsolidada está historicamente vinculada às mais diversas atividades: aterros, remoção de cobertura vegetal, deposição de resíduos, armazenamento de combustíveis, etc. Admite-se que a cada um desses usos correspondam efeitos, cuja importância e magnitude refletem tanto a vulnerabilidade do próprio meio, quanto a necessidade de aprimoramento da concepção de **gestão ambiental**.

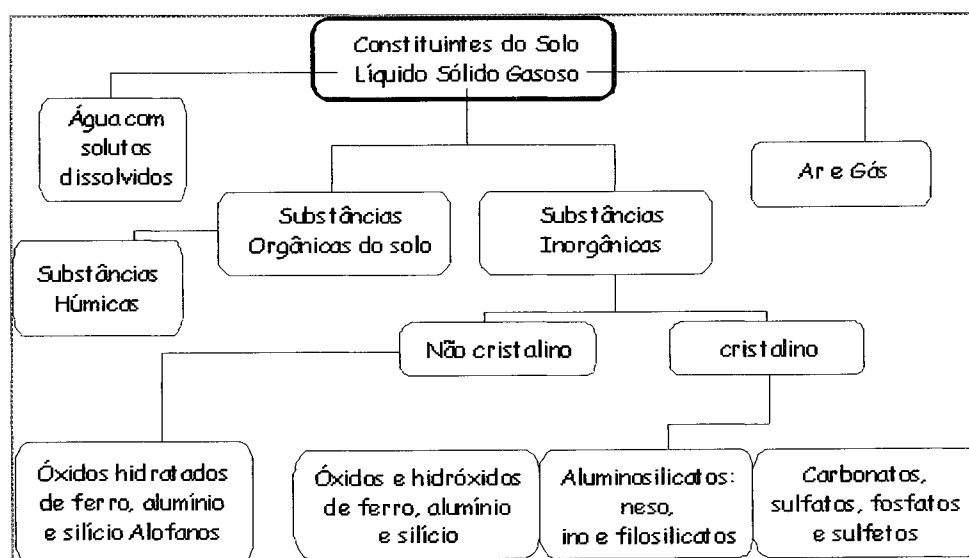
Os materiais geológicos inconsolidados são alvo de interesse quando se trata de proteger da contaminação o próprio solo e as águas subterrâneas. O conhecimento de suas características permite que alguns destes materiais possam ser usados como obstáculo natural à propagação ou avanço de contaminantes (LEITE, 1996), sendo a contaminação da porção inconsolidada relacionada diretamente à deterioração das águas subterrâneas.

O conceito de solo como "filtro biodinâmico", embora de utilização recente, tem sido praticado há longo tempo. Supunha-se no passado que, uma vez disposta sobre o solo, a lixívia seria diluída e dispersada pela infiltração das águas pluviais

e ação do lençol freático, reduzindo assim a concentração de qualquer poluente a níveis ecologicamente aceitáveis (POTTER e YONG, 1993).

A pesquisa aplicada, ocupando-se das inúmeras variáveis relacionadas à interação solo-solução alterou a premissa, redefinindo os quesitos básicos desejáveis para os materiais empregados em projetos de proteção: baixa permeabilidade, baixo nível do lençol subterrâneo, alta capacidade de adsorção, suficiente capacidade de suporte, homogeneidade, pouca solubilidade química, resistência mecânica e estabilidade.

2.3.1 Solo^(*) - Sistema multicomponente ⁽⁴⁾



Quadro 02 - Constituintes do Solo (Fonte: YONG et al., 1992).

^(*) Para fins de geotecnia define-se que solo seja uma mistura natural de um ou diversos minerais (às vezes com matéria orgânica), que podem ser separados por processos mecânicos simples, ou todo o material que pode ser escavado sem o emprego de técnicas especiais (BUENO e VILAR, 1995).

⁽⁴⁾ N. A . Constituem objeto de interesse deste estudo, somente os constituintes minerais presentes no solo residual da Formação Guabirota, que diretamente interferem na capacidade de atenuação do solo..

Solo pode ser considerado um sistema multicomponente, integrado pelas fases sólida, líquida e gasosa (Quadro 02). As duas últimas são móveis e todas as três, suscetíveis à poluição.

As propriedades mecânicas do solo são dependentes das interações entre os elementos das três fases e das condições externas. Nos processos de contaminação, as maiores oportunidades de interação se dão entre as fases líquida e sólida, sendo destacável a participação da fração argila, pela sua reatividade (Figura 03).

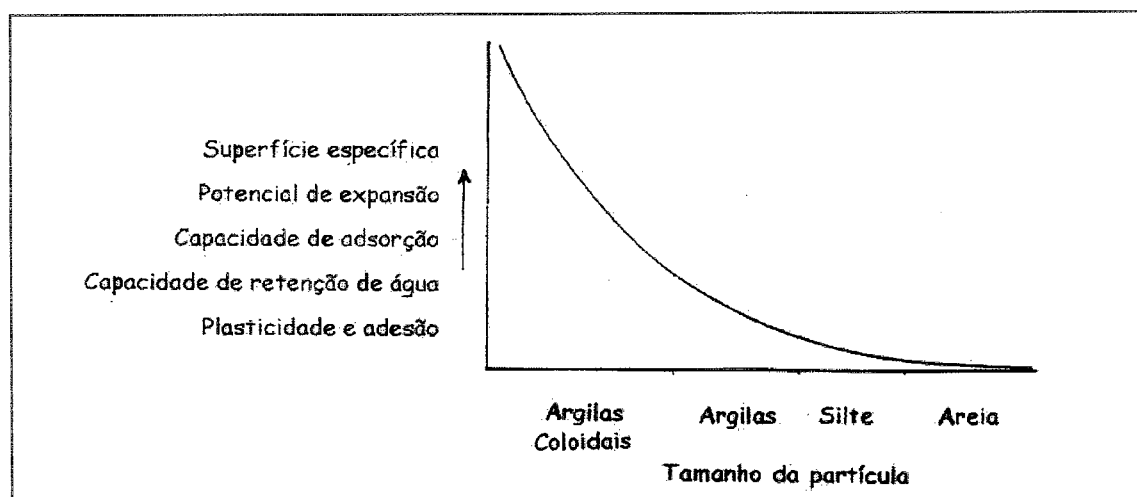


Figura 03 - Relação entre o tamanho das partículas e algumas propriedades físico-químicas (PIERZYNSKI et al., 1994).

2.3.1.1 Argilas

Todas as **argilas** são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas (<0,002mm). Na composição prevalecem representantes de um número

restrito de minerais denominados **argilo-minerais**. Uma determinada argila tanto pode ser composta por partículas de um único argilo-mineral, como por uma mistura de argilo-minerais e matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, calcita, dolomita, materiais amorfos (alofano, sílica amorfa, ferro amorfo) etc, não tendo portanto, o termo argila, nenhuma conotação genética (SOUZA SANTOS, 1989, a).

2.3.1.2 Argilo-Minerais

Argilo-minerais são basicamente silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro de estrutura anisodimensional (BASÁN, 1984) enquadrados em duas classes cristalinas ⁽⁵⁾: de estrutura fibrosa (sepiolita e paligorskita) e de estrutura em camada ou lamelar (*sheet silicates*), envolvendo a grande maioria dos argilo-minerais, agrupados em duas famílias: 1:1 ou dimórficas e 2:1 ou trimórficas. Essa nomenclatura prende-se à combinação das chamadas unidades estruturais básicas (tetraédrica e octaédrica) (Figura 04), que associadas ordenadamente constituem uma lamela.

⁽⁵⁾ Enquadramento feito pelo *Comité International pour l'Étude des Argiles*, 1971, baseado em recursos de difratometria de Raios - X.

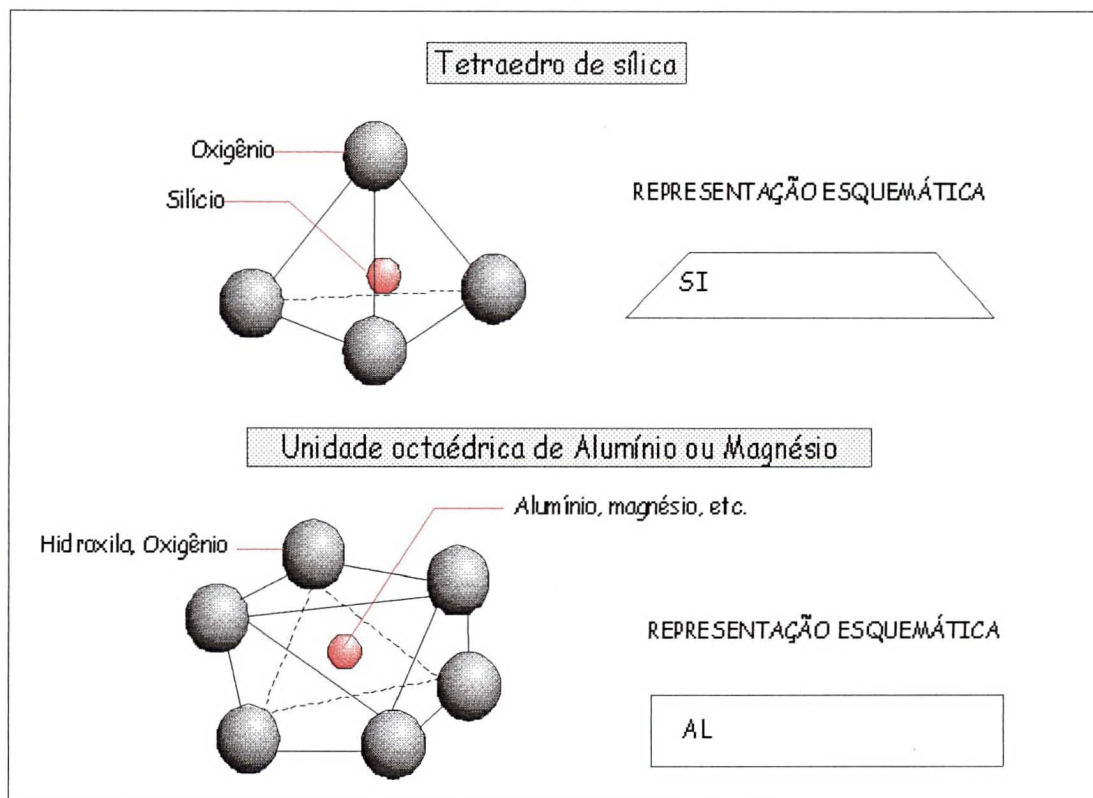


Figura 04 - Unidades básicas estruturais formadoras dos argilo-minerais (Fonte: YONG et al., 1992).

Na unidade tetraédrica, um átomo de silício (Si^{+4}) de raio igual à $0,42 \text{ \AA}$, é coordenado por 4 átomos de oxigênio (O^{-2}) equidistantes, com $1,40 \text{ \AA}$ de raio, compondo uma configuração reticulada. A ligação Si-O é a mais forte no sistema dos silicatos. A outra unidade estrutural é formada por um átomo de alumínio (Al^{+3}), com $0,51 \text{ \AA}$ de raio, ou magnésio (Mg^{+2}), com raio de $0,66 \text{ \AA}$, situado no centro de um octaedro, coordenado por seis átomos de oxigênio (O^{-2}) ou hidroxila (OH).

A ligação entre as lamelas para a formação de uma placa é do tipo intramolecular ou de valência principal (iônica e covalente), enquanto que a ligação entre placas é do tipo intermolecular ou de valência secundária

(ligação de hidrogênio e de van der Waals), mais fraca, passível de ser alterada. Este fato torna cada partícula mais forte que um grupo delas. A ligação de hidrogênio é a principal ligação estabelecida entre as unidades estruturais básicas de alguns argilo-minerais e entre água e sólido (in NOGUEIRA, 1988).

- **Estabilidade Coloidal**

As propriedades dos argilo-minerais estão intrinsecamente relacionadas às dimensões das partículas que inserem-se, total ou parcialmente, dentro de uma gama coloidal (10^{-5} - 10^{-3} mm), o que significa que podem ser floculadas por eletrólitos (ou coagulantes), que podem adsorver íons (orgânicos e inorgânicos) da solução e que os íons adsorvidos podem sofrer substituições quando a concentração da solução se modifica.

O efeito das interações das forças eletroquímicas (atração e repulsão) se traduz na floculação (coagulação, precipitação) e defloculação (dispersão, peptização) das partículas, expansibilidade, infiltração de água e erodibilidade, dentre outras propriedades geotécnicas de interesse do solo.

- **Capacidade de Troca de Cátions**

O interesse pelas argilas como trocadores de íons remonta há mais de um século. WAY (1850) apud GRIM (1953), estabeleceu a estequiometria de troca de íons amônio (NH_4^+) e Ca^{+2} no solo. Razões de relevância estimularam o estudo da troca iônica: problemas agronômicos, utilização de energia nuclear, por exemplo. A troca de íons é considerada primordial no processo de contaminação e

descontaminação e a seletividade de troca, um dos mecanismos mais importantes para a atenuação de um radioelemento na cadeia alimentar (LAUDELOUT, 1987).

Os argilo-minerais, como constituintes inorgânicos, desempenham um importante papel na questão da troca de cátions em solos (PETRUZZELLI, 1992). Se não houver cátions fixos entre as lamelas de argilo-minerais, a carga negativa apresentada correlaciona-se diretamente com a capacidade de troca de cátions (Tabela 01), que consiste na medida do número de cátions em milequivalentes necessários à neutralização de 100g de argila em pH 7,0 (ROWE et al., 1995). A facilidade de troca varia com a concentração e natureza dos íons trocáveis, com as características químicas do meio e com o próprio argilo-mineral (SHACKELFORD, 1988). As partículas dos argilo-minerais são caracterizadas por uma densidade de superfície de carga constante, proporcional à razão da capacidade de troca de cátions, pela superfície específica ($Q = S \times \Gamma$, onde: Q = capacidade de troca de cátions, S = superfície específica e, Γ = densidade de carga).

Mineral	CTC * (meq/100 g)	Superfície Específica (m ² /g)	Densidade de Carga (meq/m ²)
Caulinita	5 - 10	10 - 20	$1,0 - 6,0 \times 10^{-3}$
Ilita	25	80	$1,5 - 4,0 \times 10^{-3}$
Montmorilonita	80 - 120	600 - 800	$1,0 \times 10^{-3}$
Vermiculita	120 - 150	600 - 800	$1,5 - 2,0 \times 10^{-3}$
Óxido de Alumínio Hidróxido de Ferro	0,5 - 1	50	$0,1 - 0,5 \times 10^{-3}$
Alofano	50 - 100	500 - 700	$1 - 2 \times 10^{-3}$

Tabela 01 - Capacidade de troca de cátions - CTC, superfície específica - SE e densidade de carga - Γ dos principais argilo-minerais em pH 7.0 (Fonte: modificado de GRIM, 1953).

* ou cmol/kg

MITCHELL (1993) considera três fontes determinantes na capacidade de troca dos argilo-minerais:

- A chamada substituição isomórfica que ocorre dentro da estrutura cristalina: cátions coordenados são substituídos pela mesma quantidade de íons, porém de menor carga e raios iônicos próximos (em posição tetraedral, o Al^{+3} ocupa o lugar do Si^{+4} ; em posição octaedral, o Mg^{+2} substitui o Al^{+3}). Este fenômeno gera um desequilíbrio superficial das partículas, pela deficiência de cargas positivas. As cargas negativas expostas são neutralizadas pela adsorção de cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , Na^+), na maioria permutáveis segundo a disponibilidade química do meio;
- Ligações partidas (*broken bonds*), que podem ocorrer ao longo das bordas das partículas e fora das superfícies de clivagem, constituem a principal fonte de troca nas caulinitas e contribuem com 20% do total de trocas nas esmectitas. A importância das ligações partidas, cresce com a diminuição do tamanho das partículas;
- Substituição do hidrogênio (H^+) de uma hidroxila exposta, por outro cátion.

Estas propriedades, embora inerentes até certo grau a todos argilo-minerais, diferem de um mineral para outro (Tabela 01), influenciando profundamente na definição dos seus comportamentos geotécnico e tecnológico.

A alta seletividade demonstrada por argilo-minerais 2:1 conduz a reações de difícil reversibilidade. Entre os metais alcalinos, por exemplo, Cs^+ , Rb^+ e K^+ são preferidos em relação ao Na^+ e Li^+ , com forte energia de hidratação e baixa polaridade. A manifestação deste fenômeno é bastante evidente em certos filossilicatos (ilitas, vermiculitas), nos quais a estrutura do argilo-mineral abriga

(Figura 05) seletivamente íons K^+ , que somente serão liberados se submetidos à drásticas condições de quimismo (PETRUZZELLI, 1992).

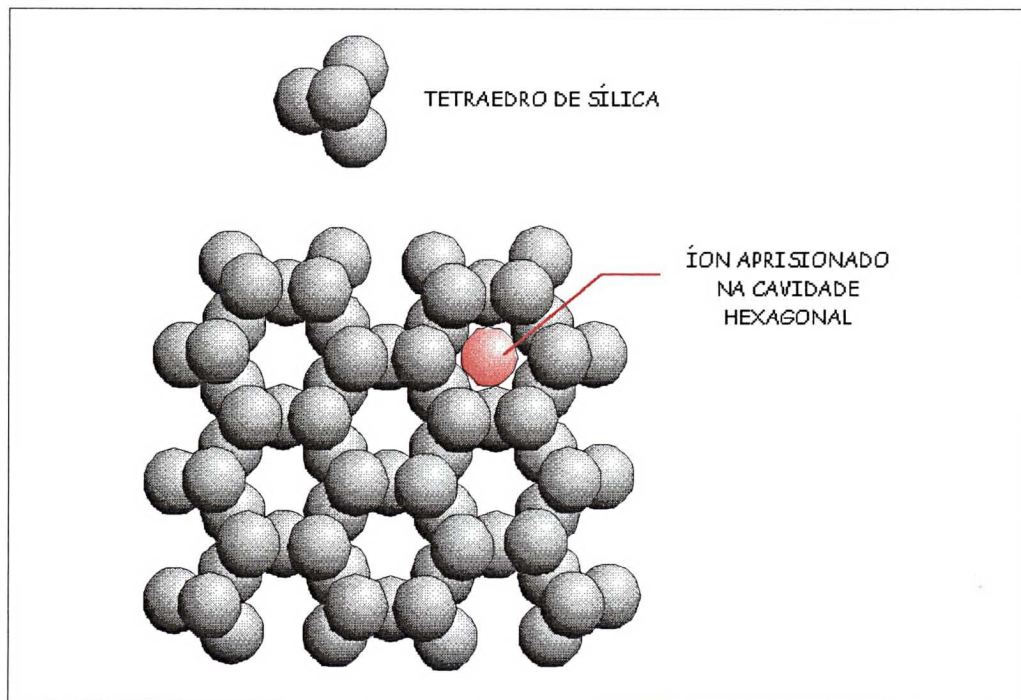


Figura 05 - Arranjo de tetraedros de sílica, exibindo o aprisionamento de íon. (Fonte: modificado de ROWE et al., 1995).

Os cátions efetivamente disponíveis para troca estão solvatados, adsorvidos às faces maiores dos argilo-minerais (*Stern layer*), e na camada difusa (*Gouy layer*) distanciada da partícula, com mais mobilidade, dando origem a uma camada de solvatação que envolve as partículas dos argilo-minerais; os chamados *counter ions* são ânions presentes, que naturalmente fazem parte do eletrólito estabilizante, em contínuo movimento no seio do líquido (Figura 06).

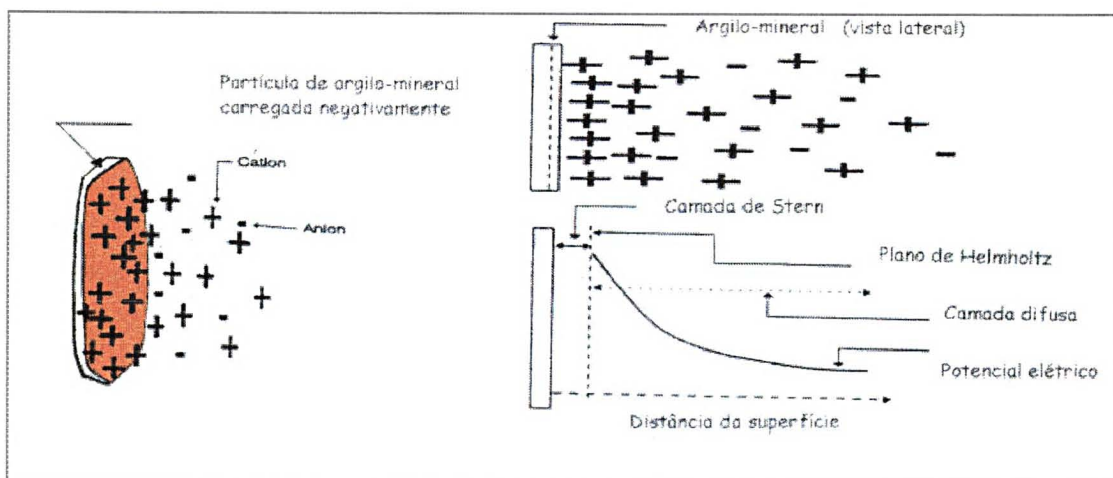


Figura 06- Distribuição dos íons junto à superfície do argilo-mineral, à esquerda; representação da camada difusa e potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula, à direita (Fonte: YONG et al., 1992).

Íons podem ser substituídos por outros dependendo da valência, abundância relativa e tamanho. Cátions trivalentes são mais fortemente seguros que divalentes e estes mais que monovalentes. Normalmente, cátions pequenos, tendem a substituir cátions maiores. Uma típica série de substituição é $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Ba}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Fe}^{+3}$. É no entanto possível, substituir um íon de alta força de substituição (e.g. Al^{+3}), por outro fraco (e.g. Na^+), em caso de altas concentrações.

III Interação Solo - Solução Contaminante

Em função de sua estrutura e da alta superfície específica, os argilo-minerais apresentam forte tendência para adsorver íons de soluções, assegurando assim um papel definido no transporte e retenção de poluentes.

A água apresenta algumas características especiais como seu caráter polar, tendência a formar pontes de hidrogênio e habilidade de hidratar íons metálicos. Os três átomos que compõem a molécula de água, estão arranjados em ângulo de 105° , configurando um dipolo elétrico de cargas opostas, podendo atrair tanto íons positivos, quanto de carga oposta.

Interações entre argilo-minerais, água e íons dissolvidos são primariamente controladas por: (i) tipo e quantidade de argilo-mineral; (ii) natureza do fluido intersticial; (iii) concentração eletrolítica; (iv) matéria orgânica (SIVAPULLAIAH et al., 1987). Superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter excessiva energia de superfície em função do desequilíbrio de forças eletrolíticas. O nível de energia da superfície pode ser baixado pela redução da área de superfície, normalmente acompanhada pela agregação das partículas ou por sorção de espécies de solutos. O sistema solo-solução contaminante tem sua estabilidade controlada por um grande número de variáveis que interagem e definem as propriedades de engenharia do solo. O entendimento dos mecanismos associados, interferências e simultaneidades, ajuda na previsão do comportamento geotécnico dos diferentes solos, levando-se em conta, desde a microestrutura do solo, como elemento do meio físico (COLLINS e McGOWN, 1974), à compatibilidade junto às espécies contaminantes. Aspectos de ordem química, físico-química, hidrológica e bioquímica devem ser considerados, entre outros.

A água é o principal agente de transporte de contaminantes, carreando substâncias como sais, solutos, material coloidal e solutos orgânicos. Buscam-se, associados aos processos de transporte, os processos cumulativos, i.e., processos físicos e químicos de interação solo-solução contaminante que resultem em

acumulação de contaminantes no solo. O grau de imobilidade dos elementos nocivos é de vital interesse a projetos de barreiras de retenção de contaminantes. Embora métodos teóricos e experimentais de determinação de equilíbrio estejam estabelecidos para sistemas puros (e.g. polímeros sintéticos reativos), não se aplicam a meios porosos naturais, onde a extrema complexidade das inúmeras variáveis intervenientes, gera ainda profundas incertezas.

3.1 Variáveis Intervenientes

A influência de variáveis (Tabela 02), reflete-se nos processos físicos de transporte de água, solutos e gases, mecanismos de interação e alterações do regime térmico do solo.

Solução Contaminante	Solo	Ambiente
Composição Concentração Densidade	Tipo de solo Mineralogia Distribuição granulométrica	Contexto geológico Condições hidrogeológicas Condições aeróbicas e anaeróbicas
Viscosidade pH Constante dielétrica Solubilidade Radioatividade Demanda Biológica de Oxigênio Demanda Química de Oxigênio	Estrutura do solo - <i>fabric</i> Minerais acessórios Capac. de Troca de Cátions Tipo de cátions adsorvidos Teor de Matéria Orgânica	Temperatura Microrganismos presentes Potencial de oxirredução

Tabela 02 - Variáveis relacionadas à interação solo/solução contaminante (Fonte: BONAPARTE, 1982, apud NOBRE, 1987).

3.1.1 *Fabric* - A influência do *fabric* do solo na condutividade hidráulica (k) é bem conhecida (MICTHELL, 1993). Os poros formados entre agregados (macroporos), por oferecerem menor resistência, garantem o fluxo preferencial.

A construção de barreiras de contenção de contaminantes, prevê a compactação de argilas nas condições indicadas pelo cálculo da umidade ótima de compactação (wot), visando a destruição dos agregados maiores, redução de vazios e assim, a diminuição da condutividade hidráulica (k), que segundo GARCIA-BENGOCHEA et al. (1979), apud FOLKES (1982) é controlada mais por alterações na geometria dos macroporos do que pela porosidade total do solo.

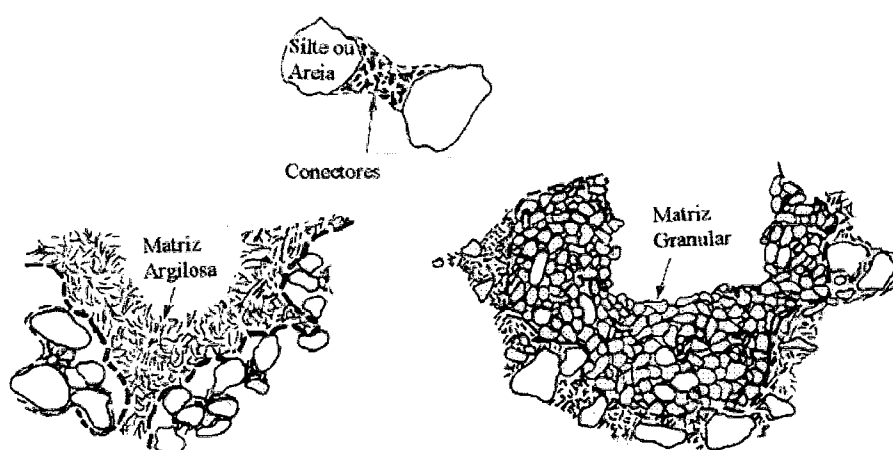


Figura 07 - Representação esquemática de microagregados irregulares de partículas, ligados por elementos conectores (Fonte: COLLINS e Mc, GOWN, 1974).

Para FOLKES (1982) o *fabric* do solo, o tamanho e distribuição dos poros, estão diretamente relacionados à mineralogia dos argilo-minerais e à química dos fluidos. Mudanças significativas no *fabric*, chegando à completa destruição da estrutura, podem resultar da ação de poluentes. COLLINS e McGOWN (1974) reconhecem três principais componentes do *fabric*, importantes para a compreensão dos mecanismos de fluxo de líquidos contaminantes através do solo:

a) arranjo elementar de partículas de argila, silte e areia;

- b) microagregados, definidos como unidade de agregação de partículas (Fig.07) e
 c) feições relativas aos espaços internos entre partículas.

3.1.2 Concentração Eletrolítica - O excesso de íons de natureza distinta dos adsorvidos na superfície das partículas, facilita trocas; isso torna possível a adsorção de íons H^+ , contra íons divalentes, que teriam preferência de troca, em função da maior valência.

Segundo a teoria de Gouy-Chapman, as partículas coloidais carregadas negativamente são envolvidas por líquido eletroliticamente positivo, devido à necessidade de eletroneutralidade. A alta concentração de cátions próximos à superfície da partícula, resulta num gradiente de concentração e numa tendência à difusão de cátions. Esse mecanismo de equilíbrio configura a chamada dupla camada difusa (DCD) (Figura 06). A espessura (D) da DCD pode ser estimada de acordo com a equação (VAN OLPHEN, 1963, apud MITCHELL, 1993):

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi\eta e^2 z^2}}$$

Onde: D= espessura; k= constante de Boltzmann's; T= temperatura absoluta; η = concentração eletrolítica; e= unidade de carga; z= valência do cátion e ϵ = constante dielétrica.

Pela equação fica claro que a espessura varia inversamente com a valência, com a raiz quadrada da concentração e diretamente com a raiz quadrada da constante dielétrica do meio e temperatura. Os demais fatores permanecem constantes. Do aumento da concentração e valência de cátions e do decréscimo na constante dielétrica e temperatura, resulta a floculação.

A teoria de Gouy-Chapman defende que a espessura da camada dupla diminui inversamente com a valência e concentração eletrolítica (SOUZA SANTOS,1989), implicando na diminuição das forças de repulsão, estrutura mais floculada e conseqüentemente, aumento da permeabilidade (Tabela 03). A correlação entre a teoria Gouy-Chapman e a condutividade hidráulica, tende a ser mais consistente em argilas de alta atividade⁽⁶⁾, como as esmectitas (Mc NEAL e COLEMAN, 1966).

Parâmetros do Fluido Intersticial	Decréscimo na espessura de DCD*, floculação e aumento (k)*	Aumento na espessura da DCD, dispersão e decréscimo de (k).
Concentração eletrolítica	Aumenta	Diminui
Valência dos cátions	Aumenta	Diminui
Constante dielétrica	Diminui	Aumenta
pH	Diminui	Aumenta
Tamanho do cátion	Diminui	Aumenta
Adsorção de ânions	Diminui	Aumenta

(*) DCD - Dupla Camada Difusa

(k) - Condutividade Hidráulica

Tabela 03 - Efeitos de alterações nos parâmetros característicos do fluido sobre a dupla camada difusa - DCD e condutividade hidráulica (k) (Fonte: EVANS et al. 1985, apud SHACKELFORD, 1994).

3.1.3 Constante dielétrica - ACAR e OLIVIERI (1989), estudando as alterações de volumes em diferentes solos argilosos, constataram que a constante dielétrica é um fator determinante no controle da expansão sendo este efeito, mais notável em argilas com alta atividade.

(6) Atividade (Skempton, 1953) $A = \frac{PI\%}{\% < 2\mu m}$ onde: PI (índice de plasticidade)

$\% < 2\mu m$

Segundo YONG et al. (1992), quanto maior a constante dielétrica em relação à da água⁽⁷⁾, menores serão os efeitos sobre a integridade de um *liner*. Líquidos com constantes dielétricas menores causam diminuição da espessura da DCD, retração e reflexos na condutividade hidráulica (k) do material percolado, sendo os efeitos mais significativos em argilas de caráter expansivo (e.g. vermiculita, montmorilonita). BRADLEY (1954) demonstrou que a expansão é dependente do estado de hidratação da argila, aquecendo a montmorilonita desidratada a 250 °C. A ausência de moléculas de água, inibe o aumento da distância interplanar basal.

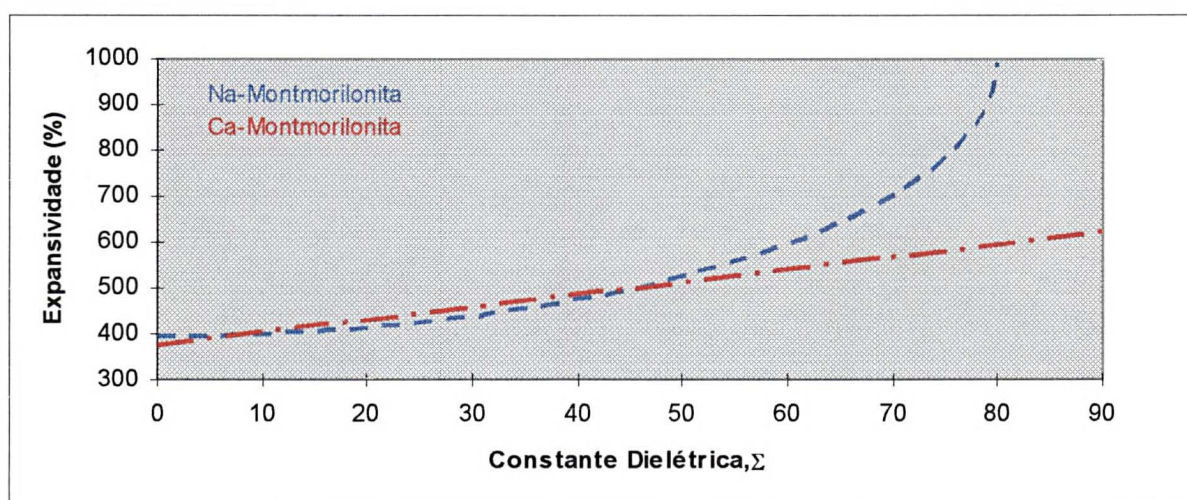


Figura 08 - Efeito da constante dielétrica na expansividade de 2 solos argilosos (Fonte: ACAR et al., 1985, apud SHACKELFORD, 1994).

3.1.4 Salinidade - Colóides hidrofóbicos são propícios à coagulação pela adição de pequenas quantidades de sal, fonte de íons à solução. Íons em solução

(7) Em função de um dipolo elétrico de momento elevado, a água tem uma constante dielétrica muito alta = 80. Isto significa que duas cargas elétricas opostas dentro da água, se atraem com uma força 80 vezes menor que no ar ou vácuo. Se esta força interiônica for suficiente para permitir a vibração térmica dos íons, libertando-os do retículo cristalino, a água será solvente da substância.

reduzem a repulsão eletrostática entre partículas através do que se chama compressão da dupla camada, levando à agregação. Ultrapassada a quantidade de sal necessária ao equilíbrio, pode haver novamente repulsão entre partículas (MANAHAN, 1994). BARBOUR e YANG (1993), utilizando salmoura como fluido percolante em solo de característica montmorilonítica (Ca), constataram significativas alterações nas propriedades físicas, como: efeitos na distribuição granulométrica, redução do limite de liquidez, redução do índice de plasticidade e redução de volume, implicando no aumento do parâmetro condutividade hidráulica (k), pelo decréscimo das forças de repulsão interpartículas, sendo por isso freqüentes os problemas em obras de engenharia, sobretudo na faixa litorânea.

3.1.5 pH - Ácidos e bases podem dissolver argilo-minerais, cuja solubilidade é diretamente dependente da natureza e concentração do ácido (ou base), do próprio argilo-mineral e da duração da exposição (GRIM, 1953). A reduzida adsorção em valores de pH muito baixos, é atribuída ao aumento da competição entre os íons H^+ e Al^{+3} , resultante da dissolução dos argilo-minerais. A solubilidade de argilo-minerais tende a crescer em parte, com o decréscimo do tamanho das partículas ou com o aumento da superfície específica. A dissolução de minerais altera os espaços vazios, favorecendo o aumento da permeabilidade.

Ácidos promovem a dissolução de carbonatos, óxidos de ferro e liberação do alumínio das camadas octaédricas dos argilo-minerais; as bases tendem a dispersar os solos, podendo solubilizar as camadas tetraédricas da sílica e octaédricas do alumínio. D'APPOLONIA (1980) observou que soluções básicas

produzem condições para a rápida solubilização da sílica amorfa e das hidroxilas, resultando no aumento de cargas negativas e defloculação.

3.1.6 Eh -O equilíbrio oxidação-redução é controlado pela atividade livre dos elétrons, que pode ser expressa tanto por pE (log negativo da atividade do elétron) ou Eh (diferença de potencial em milivolt entre um eletrodo de platina e um eletrodo de potencial conhecido, geralmente hidrogênio). Valores positivos para pE (ou Eh) favorecem a existência de espécies oxidadas: +400 a +600 mV (pE 6,8 a 10,1); valores baixos ou negativos: +100 a 400 (pE +2 a - 7) são associados à espécies reduzidas. A própria cor apresentada pelo solo pode ser indicativa das condições redox: vermelha e castanha indicam condições de oxidação; azul, cinza indicam redução.

O pH de um solo periodicamente submetido a condições de inundação é afetado pelas alterações do potencial redox. Condições reduzidas, geralmente causam o aumento do pH e a oxidação tende a diminuí-lo. Variações no potencial de oxirredução do solo afetam o comportamento dos metais pesados no solo (ALLOWAY, 1993), tendo importante papel na determinação das espécies de metais que estão sujeitas à retenção. Em geral as formas oxidadas de metais são mais insolúveis que as formas reduzidas (GAMBRELL et al., 1985).

3.1.7 Fluidos Orgânicos - Muitas moléculas orgânicas (álcoois, grupos carboxílicos, etc) são positivamente carregadas por protonação, passíveis de adsorção por argilo-minerais, dependendo da capacidade de troca de cátions - CTC, variável com o argilo-mineral.

A adsorção está relacionada ao peso molecular dos cátions orgânicos; muitos deles são mais fortemente adsorvidos por argilas que os inorgânicos, em função do maior peso molecular (MORRIL et al., 1982).

IV Mecanismos de Atenuação

Atenuação pode ser descrita como um decréscimo temporário ou permanente da máxima concentração de um soluto. Soluções poluentes contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos interagem com constituintes do solo através de processos de complexação, precipitação, quimiossorção e fisiossorção, responsáveis pela transferência de soluto da fase aquosa para a fase sólida do solo.

Constituintes Catiônicos	Zona Insaturada	Aquífero
Amônia	◆ + ●	◆ + ●
Cálcio	◆	◆
Magnésio	◆	◆
Potássio	◆	◆
Sódio	■	■
Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Cr, V, Se, B, As	◆ + ▼ ■ + ●	◆ + ▼ ■
Constituintes Aniônicos		
Cloretos	■	■
Sulfato	■ + ●	■
Sulfeto	▼ + ●	▼
Fosfato	◆ + ▼	◆ + ▼
Nitrato	■ + ●	■

■ = sem alteração

▼ = precipitação química

● = degradação bioquímica

◆ = adsorção

Tabela 04 - Comportamento dos constituintes aniônicos e catiônicos em ambiente saturado e insaturado (Fonte: DERISIO, 1992).

Os íons presentes na solução comportam-se de acordo com suas cargas elétricas, ou seja, a maioria dos ânions (cloretos, nitratos, sulfatos) deslocam-se

e dispersam-se na água, geralmente com pouco ou nenhum retardamento (Tabela 04), enquanto todos os cátions em maior ou menor grau, estão sujeitos a trocas e adsorção aos argilo-minerais (DERISIO, 1992).

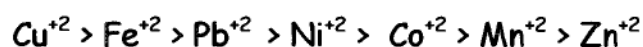
O termo *sorção*, é empregado genericamente para indicar processos nos quais solutos (íons, moléculas e compostos) são partilhados entre as fases líquida e sólida (YONG, 1992), afetando significativamente o transporte e alterando os efeitos de muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos (WEBER Jr., 1992). Segundo KRAUSKOPF (1972), três regras prevalecem para sorção:

- íons polivalentes são mais sorvidos que os monovalentes;
- íons menores são mais sorvidos que íons maiores;
- íons polarizáveis são mais sorvidos que os não polarizáveis.

4.1 Complexação

Ocorre quando um cátion metálico (incluindo metais de transição e metais alcalino-terrosos) reage com um ânion que funciona como um ligante inorgânico (e.g. OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , CN^- , etc); este fenômeno é também chamado de especiação de metais pesados. Os complexos assim constituídos são, em geral, muito mais fracos que os formados com ligantes orgânicos. Ligantes podem consistir de átomos ou moléculas que ocupam o núcleo da estrutura coordenada, denominando-se monodentados os ligantes que oferecem apenas uma posição coordenada. Complexação por ligantes multidentados é chamada quelação. Com o aumento do pH, a estabilidade dos complexos parece aumentar, pelo aumento da

ionização do grupo funcional, e segundo JONES e JARVIS (1981), a ordem de estabilidade dos complexos para metais pesados é:



4.2 Precipitação

Trata-se de um processo primordial na retenção de metais pesados no solo, opondo-se à dissolução; acontece quando a transferência do soluto da fase aquosa para a interface resulta na acumulação de uma nova substância. O pH do solo e da solução intersticial, a concentração dos solutos e a temperatura são importantes fatores de controle da precipitação-dissolução.

A chamada precipitação por neutralização ocorre devido a reações de íons hidrogênio (H^+) com carbonatos, principalmente com a dolomita e outros minerais básicos encontrados em solos de características alcalinas, iniciando pelo processo de solubilização da calcita:



A distribuição e presença de H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{-2} depende do pH. Em pH < 6, H_2CO_3 é dominante, para pH > 10, CO_3^{-2} predomina e $7 < \text{pH} < 10$, HCO_3^- prevalece. Em pH mais elevado, predomina a reprecipitação de constituintes dissolvidos. No caso de baixo pH, a reação entre CaCO_3 e protons (H^+) é favorecida:



A equação acima representa a equação de neutralização (PETTERSON, 1989); i. e., a fase aquosa CaCO_3 consome prótons (H^+) resultando num aumento de pH e na dissociação do CaCO_3 em Ca^{+2} , HCO_3^- , e H_2CO_3 . A quantidade de CaCO_3 disponível para dissolução diminui em constante exposição ao ácido, sinalizando a exaustão da capacidade de tamponamento do sistema.

A presença de metais pesados e metais de transição solúveis no líquido contaminante, implica na formação de compostos de baixa solubilidade, com conseqüente precipitação. Pequenas quantidades de carbonatos podem concorrer para uma considerável capacidade de neutralização ou tamponamento (*buffering capacity*).

4.3 Adsorção

Processo pelo qual, solutos contaminantes são ligados à superfícies sólidas do solo, através de mecanismos que buscam satisfazer o desequilíbrio elétrico das partículas. O processo é governado por propriedades de superfície das partículas sólidas (orgânicas e inorgânicas) e pelas características físico-químicas das lixívias contaminantes. Denomina-se **adsorvato** à substância que está sendo removida e **adsorvente** à fase sólida, na qual se dá acumulação. **Dessorção** consiste na liberação do soluto das partículas sólidas para o fluido intersticial.

Os processos de adsorção-dessorção ocorrem geralmente nas superfícies das partículas e também nos espaços intra-camadas de argilo-minerais trimórficos. APPELO e POSTMA (1994) apontam os principais fatores que

controlam a capacidade de adsorção do solo: superfície específica dos minerais constituintes, matéria orgânica (%C), conteúdo de argilo minerais, óxidos e hidróxidos (Fe e Al).

4.3.1 Adsorção Física

É facilmente reversível, ocorrendo quando contaminantes são aderidos às superfícies dos constituintes do solo, podendo interagir com íons das camadas de Stern e da dupla camada difusa - DCD, ditos não específicos, por meio de ligações de van der Waals e pontes de hidrogênio.

4.3.2 Quimiossorção

Ocorre em sítios específicos (*siloxane cavities*) e tem reversibilidade mais difícil (Figura 05). É estabelecida através de ligações covalentes de menor comprimento e maior energia de ligação. A ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA/530 SW 87 006F (1992) considera a adsorção química uma ligação química verdadeira, na qual a molécula pode perder sua identidade quando os átomos são rearranjados, originando por vezes novos compostos.

4.4 Hidrólise - Adsorção Específica

A **adsorção específica** está relacionada à hidrólise de íons metálicos pesados sendo fortemente dependente do pH. A hidrólise de cátions metálicos em meio aquoso, resulta numa suite de complexos metálicos solúveis, que podem ser representados genericamente pela expressão proposta por ELLIOT et al(1986):

$$M^{+2}(aq.) + nH_2O \rightleftharpoons M(OH)_n^{2-n} + nH^+$$

Este processo leva à precipitação de hidróxidos metálicos no solo, dificultando a distinção de metais removidos por adsorção. A adsorção específica aumenta com o decréscimo da constante de equilíbrio (pK). ALLOWAY (1993) apresenta a ordem crescente para a adsorção específica: Cd (pK=10,1) < Ni (pK=9,9) < Co (pK=9,7) < Zn (pK=9,0) << Cu (pK=7,7) < Hg (pK=3,4). Os hidróxidos de alumínio, ferro e manganês são no entanto, os principais constituintes envolvidos em reações de adsorção específica.

V Metais Pesados

5.1 Conceito

Definem-se como metais pesados, aqueles que apresentam peso específico maior que 5g/cm^3 . Incluem-se assim, os metais das séries e grupos de transição: IIA, IIIB, IVB, VB e VIB da tabela periódica. Esta definição torna-se menos rígida quando os metais são avaliados sob o aspecto toxicidade, incluindo-se então aqueles mais leves (Al e Be) e metalóides (As e Se), (RUDD, 1987).

A concentração dos metais varia comumente de 10-100 ppm em lixívias de sítios de disposição de resíduos urbanos e de 100-10000 ppm em emissões industriais. A Tabela 05, (MATTIAZZO - PREZOTTO 1992, apud MALAVOLTA, 1994), mostra as principais fontes naturais e antropogênicas que podem liberar metais pesados no ambiente. Trata-se de um grupo de metais freqüentemente encontrado em vários tipos de resíduos.

Elemento	Natural	Antropogênico
Cd	Carbonato de zinco, carbonato de cobre e sulfetos	Resíduos de mineração, galvanoplastia.
Cr	Cromita ($FeCr_2O$), óxido de cromo (Cr_2O_3)	Galvanoplastia, ligas metálicas, esgoto industrial, anticorrosivos.
Cu	Sulfetos (CuS_2), cobre livre (Cu^0), calcopirita ($CuFeS_2$)	Galvanoplastia, ligas metálicas, esgotos, resíduos de mineração, defensivos.
Pb	Galena (PbS)	Indústria de baterias, encanamentos, gasolina, pigmentos.
Hg	Mercúrio livre (Hg^0), cinábrio (HgS)	Resíduo industrial e de mineração, carvão, defensivos.
Ni	Minerais ferromagnesianos, pentlandita ($(NiFe)_9S_8$), óxido de níquel (NiO_2), hidróxido de níquel ($Ni(OH)_3$)	Ligas metálicas, indústria de baterias, resíduo industrial.
Zn	Blenda (ZnS), willemita ($ZnSiO_4$), calamina ($ZnCO_3$)	Ligas metálicas, pigmentos, galvanoplastia, resíduo industrial, encanamentos.

Tabela 05 - Fontes naturais e antropogênicas de alguns metais pesados (Fonte: MATTIAZZO - PREZOTTO, 1992).

VEGTER (1995) apresenta valores de referência da qualidade do solo e água, determinados a partir de estudos de monitoramento da sensibilidade das espécies que vivem no solo, frente à ação de contaminantes. Serviram de parâmetros os valores médios do chamado *NOEC* - "No Observed Effect Concentration", considerando limites inferiores aos teores nocivos, a fim de ser protegido o maior número possível de espécies (Tabela 06).

Metal	Solo (mg/kg)	Água Subterrânea ($\mu g/l$)
Mercúrio	0,3	0,05
Cobre	36	15
Níquel	35	15
Chumbo	85	15
Zinco	140	65
Cromo	100	1
Arsênico	29	10

Tabela 06 - Valores de referência desejáveis para alguns metais pesados no solo (solo padrão com 10% M.O. e 25% de argila) e água subterrânea (Fonte: VEGTER, 1995).

5.2 Toxicologia

Mesmo tóxicos, os metais pesados são necessários à vida. Esta dualidade é uma questão quantitativa. São elementos importantes à nutrição de animais e vegetais, como micronutrientes. Pelos efeitos fisiológicos provocados por bioacumulação, têm recebido considerável atenção no tocante à retenção por plantas, contaminação de aquíferos e acumulação no solo. A toxicidade dos metais pesados tem características comuns a todos e efeitos específicos a cada um. Entre os mecanismos de toxicidade, incluem-se interações com sistemas enzimáticos, membranas celulares, organelas e metabolismo celular em geral. A reatividade para cada metal é variável, sendo portanto diferenciadas suas forças de ligação, podendo inibir a atividade de numerosas enzimas do organismo (VEGA, 1985).

O transporte de metais através das membranas celulares difere segundo as características dos compostos metálicos e dos tecidos. A concentração efetiva de metal tóxico na célula depende tanto do tempo de exposição, como dos padrões toxicocinéticos do metal (PASSOW et al., 1961).

5.3 Retenção de Metais Pesados

A mobilidade dos metais pesados e sua distribuição no solo, está intimamente vinculada às características do solo (mineralogia, compacidade, conteúdo em argila, etc) e do efluente (pH e temperatura) (SANTILLAN et al., apud CABRAL, 1992). Em condições de pH elevado, mecanismos de precipitação

prevalecem. A queda do pH impõe mobilidade aos metais pesados. A adsorção nas partículas de argila é menos possível em condições de pH baixo, devido à competição com íons H^+ . Em pH baixo, a retenção por mecanismo de precipitação perde importância, prevalecendo a troca de cátions (YONG et al., 1993).

O mecanismo de retenção de metais pesados em solos sofre alterações em diferentes valores de pH, sendo igualmente dependente da capacidade de tamponamento do solo. Metais pesados podem ser retidos na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, cátions trocáveis e/ou ligados à matéria orgânica, conforme as condições ambientais e tipo de solo (SPOSITO,1987).

A capacidade de retenção dos argilo-minerais mostra que nas mesmas condições, caulinita retém menos que illita, e illita menos que a montmorilonita, de acordo com a capacidade de troca de cátions (CTC) e superfície específica (SE) dessas argilas.

VI Isotermas de Adsorção

6.1 Conceitos gerais

Mecanismos de troca de cátions removem íons da solução e normalmente promovem um aumento da concentração dos chamados cátions dessorvidos, havendo um momento em que a concentração do soluto entra em equilíbrio dinâmico. Nesta condição há uma distribuição ou partição definida entre as

fases, que pode ser descrita pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso de adsorvente sólido (S), em função da concentração de soluto remanescente na solução de equilíbrio (C_f), a uma certa temperatura. Tal expressão é denominada **isoterma de adsorção** (também chamada de isoterma de sorção), uma vez que o processo é geralmente isotérmico (BOSCOV, 1997), podendo ser linear ou não. A isoterma traduz graficamente a concentração do soluto na solução em função da concentração do soluto na fase sólida, após atingido o equilíbrio da reação.

A partição do soluto da fase líquida com a fase sólida em equilíbrio físico-químico é descrita pelo coeficiente de partição (K_p).

$$K_p = dS/dC,$$

Onde:

S : quantidade do elemento sorvido

C : concentração de equilíbrio

Não haverá sorção no caso de $K_p=0$. Se $K_p>1$, o soluto tende à imobilidade e se $K_p=1$, passa a ser denominado de coeficiente de distribuição (K_d). $K_d = S/C = \tan\beta = 1$. Sendo β o ângulo formado entre a isoterma de sorção e o eixo de concentração de equilíbrio (C).

A relação para a curva de adsorção linear (Figura 09), constitui uma razoável aproximação para baixas concentrações de contaminantes (ROWE et al., 1995), ou é válida quando a concentração de equilíbrio do soluto é menor que a metade de seu limite de solubilidade (CLEARY, 1991).

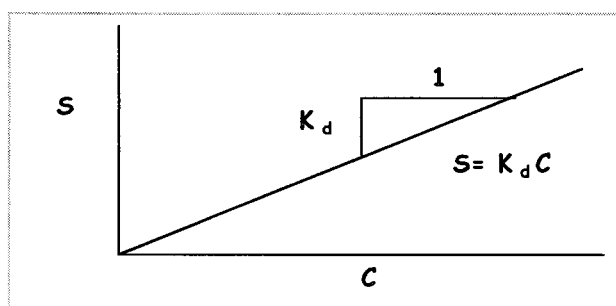


Figura 09 - Isoterma Linear (Fonte: ROWE, 1995).

O resultado prático desta partição é o fenômeno de retardamento no qual a velocidade efetiva das espécies químicas é menor que a da água subterrânea não contaminada. O retardamento é expresso pelo parâmetro chamado fator de retardamento (R_d).

$$R_d = v/v_2$$

Onde:

v : velocidade linear média da água no meio poroso;

v_2 : velocidade do soluto (CEARY, 1991). Para espécies não sorvíveis, como o cloro, $R_d=1$; enquanto que para espécies sorvíveis, $R_d>1$.

ROWE et al. (1995) expressam matematicamente o retardamento:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d$$

Onde:

ρ_d : massa específica seca do solo;

n : porosidade.

Quando uma pluma de contaminantes avança ao longo das linhas de fluxo do lençol subterrâneo, a frente é retardada como resultado da transferência de parte da massa de soluto para a fase sólida. Se a alimentação for descontinuada,

os poluentes tendem a ser devolvidos à fase líquida, à medida que a água com concentrações mais baixas flui através da área previamente contaminada. Se as reações forem totalmente reversíveis, toda a evidência de contaminação será eventualmente removida do sistema. FREEZE e CHERRY (1979) lembram que os contaminantes não podem ser permanentemente isolados na porção subsuperficial do solo, por mais que o retardamento seja forte; em algumas situações no entanto, quando transferidos para a fase sólida por adsorção ou precipitação, podem ser considerados fixos para a escala de tempo de interesse.

Em altas concentrações, a sorção é não-linear (ROWE et Al., 1995) e relações mais complexas entre as fases são criadas.

6.2 Isotermas Não-Lineares

As isotermas não-lineares, são mais adequadas à descrição do comportamento do solo em relação à adsorção. Provavelmente a mais antiga e amplamente utilizada equação para sistemas sólido-líquido, é a equação de Freundlich (Figura 10).

$$S = K_d C^N$$

Onde:

S expressa a quantidade de soluto adsorvida pelo solo;

C, a concentração de equilíbrio do soluto;

K_d e N são constantes.

O termo exponencial indica a intensidade da adsorção ou como a capacidade do adsorvente varia com a concentração de equilíbrio do soluto (EPA, 1992): se $N > 1$, a sorção será desfavorável; se $N = 1$, a sorção é linear e se $N < 1$, a sorção é favorável (OVALLE e TOLEDO 1985; ROWE et al, 1995).

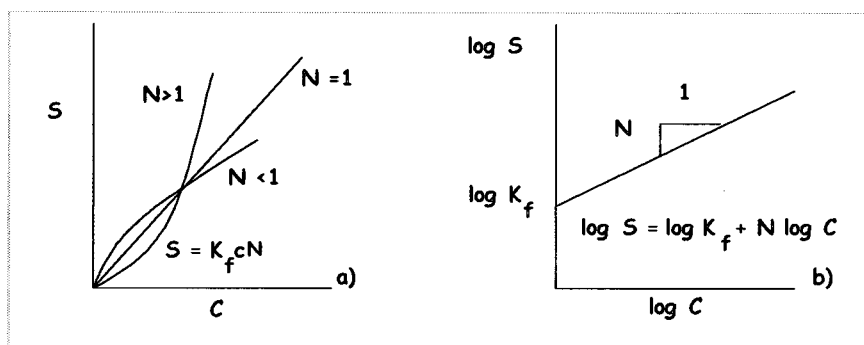


Figura 10 - Modelo de Freundlich (Fonte ROWE et al., 1995).

Outro modelo de equilíbrio isotérmico de adsorção bastante utilizado é o de **Langmuir** (Figura 11), válido para camadas simples (monocamadas) e uniformes na superfície do adsorvente; obedece ao pressuposto que a superfície sólida possui um número finito de lugares para sorção. Uma vez preenchidos todos os lugares, não haverá mais sorção do soluto na solução. A isoterma característica pode ser expressa pela seguinte equação:

$$S = \frac{S_m b}{1 + bC}$$

Onde:

S_m = máxima adsorção da espécie química de interesse;

C = concentração do soluto na solução de equilíbrio;

b = constante relacionada à energia ou entalpia líquida da adsorção.

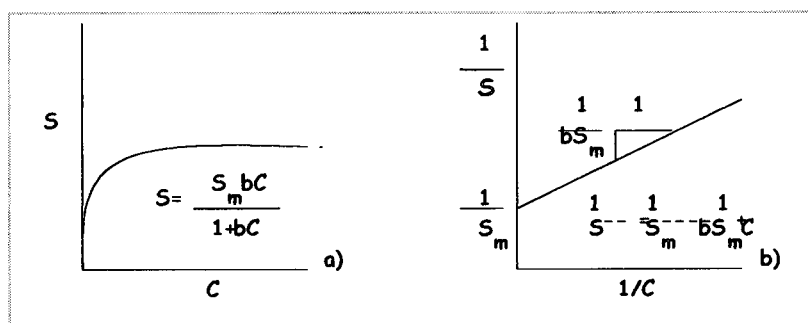


Figura 11 - Modelo de Langmuir (Fonte: ROWE, 1995).

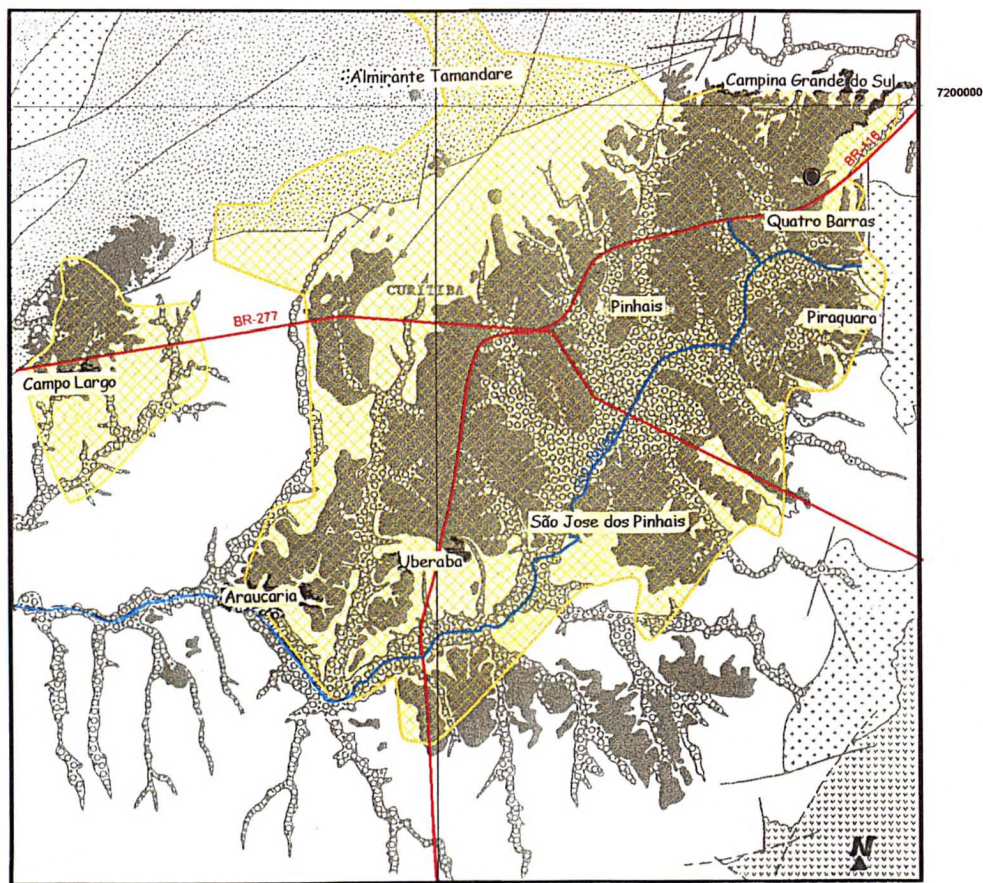
VII. Estudo Aplicado

7.1 Introdução

A malha urbana configurada pela grande Curitiba (pop.: 2.431.804 hab. Fonte: Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba - IPPUC), tem limites praticamente coincidentes com a distribuição geográfica dos sedimentos da Bacia de Curitiba (latitudes 25°15'S e 25°55'S e longitudes 49°W e 49°35'W) (Figura 12). Segundo GIUSTI (1989), o grande incremento da população de Curitiba se deu a partir dos anos 70, ocorrendo um descontrolado processo de "periferização" e ocupação do solo com avanço em direção aos municípios vizinhos, configurando uma complexa conurbação da Região Metropolitana de Curitiba - RMC.

A precariedade de informações disponíveis sobre o lançamento de efluentes industriais no meio alarma e reclama, no mínimo, urgência por estudos de compatibilidade entre efluentes e os materiais que compõem a Bacia de Curitiba: sedimentos pleistocênicos da Formação Guabirota e depósitos aluvionares holocênicos.

Embora este trabalho tenha um caráter experimental, privilegiando o desenvolvimento de rotinas laboratoriais, contou também com uma etapa inicial de campo. A investigação do comportamento do solo residual da Formação Guabirota frente à interação com soluções aquosas enriquecidas em compostos químicos, foi concebida a partir da análise de uma área (mapa em anexo) localizada no distrito industrial do Município de Campina Grande do Sul,



Escala gráfica 5km

- Legenda
- Compl. Gnáissico Migmatítico Proterozóico Inf.
 - Metassedimentos do Grupo Açungui Proterozóico Sup.
 - Granitos Proterozóico Sup.
 - Vulcano Sedimentares Cambro Ordoviciano
 - Formação Guabirotuba Pleistoceno
 - Aluviões Holoceno
 - Malha Urbana



Escala gráfica 160 km

- Drenagem (Rio Iguaçu)
- Rodovias (BR)
- Falhas
- Contatos Litológicos

Figura 12- Associação entre malha urbana da Região Metropolitana de Curitiba - RMC (Fonte: COMEC, 1995) e contexto geológico regional (Fonte: FORTIN, 1989).

Região Metropolitana de Curitiba - RMC, onde uma indústria de pigmentos de tinta, instalada há sete anos, despeja sobre duas pequenas drenagens, um volume diário de 150000l (Fonte: Instituto Ambiental do Paraná - IAP) de águas residuárias, com valores de pH extremamente variáveis (pH 2,5 - 9,6), provocando efeitos nocivos sobre a paisagem natural (Fotos 02 e 03).

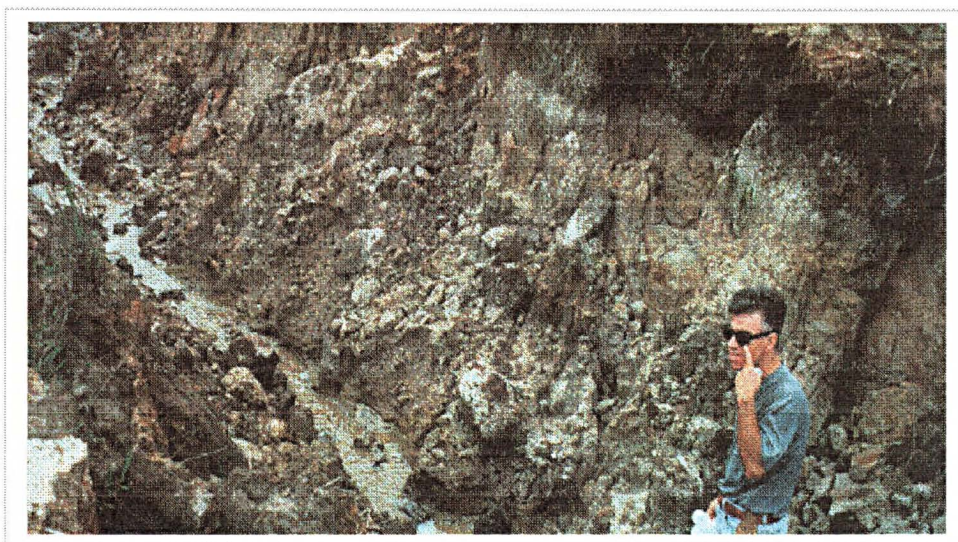


Foto 02 - Processo erosivo imposto sobre a drenagem receptora da descarga industrial. Local: distrito industrial de Campina Grande do Sul, RMC (PR).



Foto 03 - Destruição da flora e assoreamento a jusante do ponto de descarga de águas residuárias. Local: distrito industrial de Campina Grande do Sul, RMC (PR).

A tímida atuação do órgão ambiental fiscalizador desobriga a execução de procedimentos mínimos que mitigariam os efeitos agressivos provocados pela indústria ao ambiente. A observância de procedimentos aplicados aos resíduos ainda no âmbito da fonte geradora, constitui a maneira mais racional e econômica de garantir a qualidade do solo e das águas. As descargas devem ter suas composições detalhadas e concordantes com padrões estabelecidos pelas normas disponíveis.

Dados relativos à composição, tratamento e volume dos lançamentos de efluentes, não foram formalmente divulgados pela empresa poluidora da área em questão.

7.2 Contexto Geológico da Área

7.2.1 Formação Guabirota

O nome Guabirota foi atribuído por BIGARELLA e SALAMUNI (1962) à mais antiga formação de idade pleistocênica, da Bacia de Curitiba. A unidade sedimentar assenta-se sobre o embasamento migmatítico, exibindo espessuras que variam de 20 a 70m, na sua porção central. Morfologicamente configura colinas alongadas separadas por vales suaves. Na borda norte os topos atingem 960 a 980m, decrescendo para 920m no centro da bacia.

7.2.1.1 Litologias

A Formação Guabirota é preferencialmente composta de argilas, areias arcossianas e subordinadamente de conglomerados e carbonatos.

Os conglomerados distribuídos sobretudo na base da formação, com espessuras variáveis (1 a 10m), têm matriz quase sempre arenosa ou síltico-arenosa. Os grãos e seixos compõem-se de quartzo, feldspato e fragmentos de rocha: migmatito, quartzito, granito e diabásio.

As areias arcossianas são muito freqüentes e estão disseminadas da base ao topo da formação, sob a forma de lentes descontínuas. Nelas, são comuns todas as frações granulométricas de areias (segundo a escala de Wentworth), em matriz argilosa ou síltico-argilosa. A composição dos grãos é bastante variada: fragmentos de rocha (migmatito, granito, diabásio, quartzito, riolito) quartzo, ilmenita, nódulos de magnésio e ferro, com forma angular a subangular. Os feldspatos mostram-se freqüentemente alterados (seritizados).

Os carbonatos (calcíticos e/ou dolomíticos) têm restrita representação aparecendo sob a forma de crostas centimétricas em bancos descontínuos com extensão lateral de poucos metros. Ocorrem ainda, sob a forma de rede de filonetes milimétricos a centimétricos, sendo comuns os nódulos arredondados, cujo diâmetro varia de milímetros a centímetros, com limites bem definidos, dispersos no sedimento argiloso. COUTINHO (1955) assinalou a presença de cristais de lantanita, mineral de terras raras do grupo do cério: $(La, Ce)_2 (CO_3)_3 \cdot 8 H_2O$, em concreções carbonáticas. Estudos preliminares de viabilidade

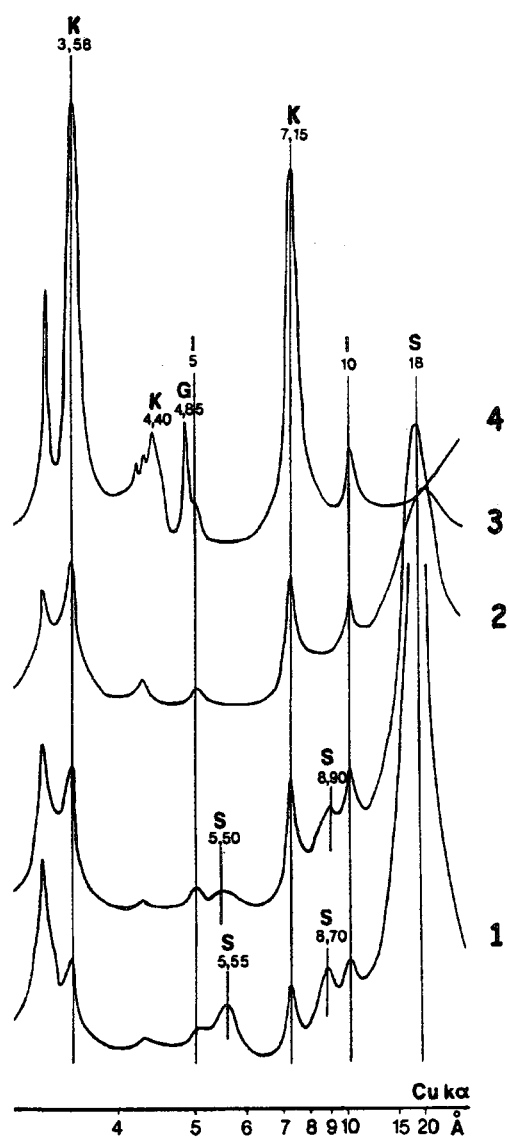
econômica desenvolvidos pela empresa Rhône Poulenc (1976), não foram otimistas, em função da pequena expressão das ocorrências (tanto lateralmente como em espessura), e pelo fato de estarem localizadas em área urbanizada.

Segundo FORTIN (1989), a abundância de carbonatos calcínicos e dolomíticos diminui de cima para baixo, nos horizontes de acumulação, enquanto que para os cristais de lantanita, a abundância se dá de forma inversa, sugerindo processos opostos de geração dos carbonatos, que guardam entre si um estreito vínculo.

As argilas são os componentes litológicos mais abundantes da Formação Guabirota, preferencialmente acumulados em direção ao interior da bacia. Os fácies argilosos típicos (Foto 04) apresentam variações de tonalidades do cinza. A natureza mineralógica é mista: esmectita, illita e caulinita (BERG e LOURENÇO, 1973). Em superfície, os sedimentos de características preferencialmente cauliniticas assumem coloração avermelhada, atribuída à presença de óxidos e hidróxidos de ferro.

Estão sempre presentes na massa argilosa, grãos de composição similar aos encontrados no fácies arciano. Os resultados analíticos obtidos por FORTIN op.cit., evidenciam a evolução da composição química da fração argilosa (Figura 13) em direção ao horizonte superficial (avermelhado), traduzida por diminuição progressiva da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e dos teores de MgO e CaO . A diminuição do K_2O , porém, é significativa somente no horizonte avermelhado. O processo de monossilicização dar-se-ia, portanto, a partir do horizonte cinza,

enquanto que para a fração ilítica, a alteração iniciar-se-ia a níveis mais superficiais.



Onde:

- 4 - Horizonte avermelhado;
- 3 - Horizonte cinza avermelhado;
- 2 - Horizonte cinza esverdeado;
- 1 - Horizonte cinza.

Figura 13 - Difratoformas RX de frações < 2 μ m em seção da Fm. Guabirota: S= esmectita, I= ilita, K= caulinita e G= gibbsita (Fonte: FORTIN, 1989).

BECKER (1982) se valeu de evidências de campo (superfície erosiva irregular) para propor a subdivisão da Formação Guabirota em duas unidades distintas: uma superior, que designou de Formação Tingüís, composta dos horizontes avermelhados de características caulínicas, que teriam sido, segundo a autora, depositados em período de semi-aridez; e outra, a unidade subjacente de coloração cinza-esverdeada, que corresponderia à Formação Guabirota.



Foto 04 - Feição característica dos Sedimentos da Formação Guabirota. Local: Município de Pinhais, RMC (PR).

7.2.1.2 Expressão Hidrogeológica

As características hidrodinâmicas dos materiais constituintes da Formação Guabirota determinam suas possibilidades de armazenamento e circulação da água e outros fluidos. As águas das chuvas representam a principal fonte de recarga do aquífero Guabirota, infiltrando-se pelo solo e atingindo os reservatórios subterrâneos. As vazões médias atribuídas à Formação Guabirota (SALAMUNI, 1981), referem-se a volumes de 2000 a 8000 l/h/poço. Testes de bombeamento relativos a poços tubulares recentemente perfurados na Bacia Hidrogeológica do Rio Iraí (borda leste), apresentaram vazões de até 80000 l/h/poço. A porosidade total e efetiva dos arenitos, gira em torno de 38 - 39% e 28 - 30%, respectivamente. Os coeficientes de transmissividade, permeabilidade e de armazenamento, calculados através do método de Theis, variam de $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ a $2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, de $1,22 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ a $1,96 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ e de $5,4 \times 10^{-3}$ a $9,2 \times 10^{-4}$, respectivamente (ROSA FILHO et al., 1996). A Formação Guabirota embora ainda pouco investigada sob o aspecto hidrogeológico, assume progressivamente particular importância como fonte de abastecimento de água.

As considerações tecidas por GIUSTI (1989) quanto à vulnerabilidade do aquífero, continuam válidas frente à inexistência de medidas ou instrumentos que disciplinem a exploração, com vistas à proteção desses recursos, a riscos de contaminação.

Os materiais inconsolidados funcionam como principal barreira para retenção dos poluentes antes que atinjam níveis de água subsuperficial, sendo

imprescindíveis contudo, estudos de compatibilidade, que nada mais são que os tradicionais ensaios geotécnicos (e.g. ensaios de consistência, condutividade hidráulica, sedimentação, dentre outros) realizados com água e com soluções poluentes, para posterior comparação.

O desconhecimento dos efeitos de diferentes poluentes sobre o solo residual e os sedimentos da Formação Guabirota reforça a importância dos ensaios de compatibilidade, termo que diz respeito às respostas de comportamento do solo frente à ação de contaminantes, em função das exigências de constância de propriedades geotécnicas, requeridas em projetos de barreiras de contaminação (BOSCOV, 1997).

VIII Caracterização de Materiais, Métodos e Equipamentos

Os itens componentes deste capítulo, obedecem à seqüência que reflete a ordem de evolução do trabalho experimental desenvolvido.

8.1 Lixívia Industrial

Para conhecer a carga química em elementos pesados presentes nas emissões de águas residuárias despejadas sobre o solo residual da Formação Guabirota, foram coletadas 10 amostras de água e 10 amostras de sedimento de fundo na principal drenagem de captação de efluentes, em intervalos de tempo irregulares, visando detectar picos de descarga, num período de 5 dias.

Orientaram esta amostragem, critérios determinados pela ABNT - NBR 10007, que instrui sobre cuidados, acondicionamento e técnicas de coleta de efluentes líquidos nos corpos receptores, tendo sido também observadas as recomendações estabelecidas por BOULDING (1994), que tratam da amostragem de solos contaminados. As amostras foram dosadas nos laboratórios da Geosol, via Plasma - ICP simultâneo (Thermo Jarrel Ash, modelo ICAP - 61), com opção de digestão com água régia, por apresentar maior sensibilidade. Os resultados médios obtidos, indicam que o tratamento aplicado aos efluentes ainda na planta industrial, é insuficiente para assegurar a qualidade das águas residuárias liberadas no ambiente. A concentração determinada para alguns metais pesados em água e sedimentos de fundo (Tabela 07), excede os limites desejáveis apresentados por VEGTER (1995).

Elemento	Água residuária (mg/l)	Sedimento de fundo (mg/kg)
Cádmio	< 3,0	5,0
Cobre	16,0	292,0
Níquel	7,5	13,0
Chumbo	11,0	187,0
Zinco	17,7	405,0
Cromo	22,8	122,0
Arsênico	< 5,0	<5,0

Tabela 07 - Valores médios obtidos por ICP, referentes à 10 amostras de águas residuárias e 10 amostras de sedimentos de fundo coletadas na área de interesse - Distrito Industrial de Campina Grande do Sul - RMC (PR).

Dos elementos metálicos mais abundantes na lixívia, foram selecionados dois deles, **Cu e Zn**, para comporem as soluções aquosas empregadas nos ensaios de adsorção (*Batch Tests*). Se comparados, o Cu e o Zn têm particulares mobilidades e seletividades particulares por superfícies carregadas em íons

(PHADUNGCHWIT, 1990), implicando em maior ou menor retenção pelas partículas de argilo-minerais, justificando-se o interesse de serem checados os distintos comportamentos dos dois metais pesados em relação ao material coletado.

8.2 Procedimentos

A campanha de amostragem do solo residual da Formação Guabirotuba necessária aos ensaios de adsorção e tamponamento, incluiu também coleta de material, para ensaios de compatibilidade, caracterização física e alguns índices físico-químicos. Em função da localização do distrito industrial, direcionou-se a amostragem (12 pontos), para o quadrante nordeste da Formação Guabirotuba (Figura 12), numa profundidade não superior a 1,80m, evitando-se níveis arcossianos, horizonte de características caulíníticas (avermelhado) e a matéria orgânica, em função do interesse pela reatividade horizonte esmectítico.

A avaliação dos resultados obtidos na etapa de caracterização física, conduziu à decisão de limitar-se o número de amostras para os demais ensaios, considerando a complexidade envolvida nos processos físico-químicos que envolvem os mecanismos de sorção, sujeitos que estão, à interferência de inúmeras variáveis. A escolha dos pontos não afetados, a serem trabalhados, levou em consideração o fator de ordem espacial: proximidade do eixo de captação das águas residuárias (KS - 532) e o caráter nitidamente básico revelado pela amostra (KS - 531) em água deionizada, sugerindo a presença de carbonatos, que interferem particularmente no comportamento da amostra em ensaios de tamponamento e adsorção.

Em cada um dos 12 pontos considerados, foram retiradas 3 amostras do tipo indeformado, com o auxílio de anéis de PVC rígido, destinadas à obtenção da massa específica dos sólidos (ρ_s), massa específica seca de campo (ρ_{dc}), porosidade (η), índice de erodibilidade (E) e avaliação do parâmetro permeabilidade (k). Coletou-se ainda, aproximadamente 10 kg de amostra deformada de cada ponto, para a avaliação dos limites de consistência (LL e LP) e realização dos ensaios de caracterização físico-química previstos: capacidade de troca de cátions (CTC), determinação de cátions trocáveis e percentual de matéria orgânica presente (%C).

Na etapa de investigação dos constituintes mineralógicos presentes nas amostras, foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: difratometria de raios-X, análise termodiferencial (ATD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A etapa subsequente, compreendeu a execução de ensaios de compatibilidade entre solo residual e soluções enriquecidas em metais pesados (e.g. distribuição granulométrica e índices de consistência).

As rotinas de tamponamento e adsorção, via Batch Test, apesar da aparente simplicidade de execução, exigiram um planejamento especial, voltado a suprir deficiências de infra-estrutura laboratorial.

8.3 Caracterização Física e Físico-química do Solo

Fundamentais para a compreensão do comportamento do solo em contato com as soluções contaminantes, os ensaios de caracterização física (geotécnica) e físico-química, receberam prioridade de execução, seguindo basicamente as rotinas apresentadas por PEJON (1992), que preconiza a utilização de ensaios simples e de baixo custo, adequados à realidade brasileira (Tabela 08). Procurou-se respeitar as normas técnicas disponíveis e, em alguns casos, observar procedimentos alternativos implantados em rotinas de laboratórios conhecidos, bem como, acatar algumas sugestões e soluções propostas por NOGUEIRA et al. (1981) e ZUQUETTE (1987).

Número da Amostra	Sedimento			Classe Textural *	Índice de Campo				LL %	LP %	Adsorção de azul de metileno		pH do solo	Pem (k) cm/s	Erod P %	***Cor
	Ag %	Si %	Ar %		ps g/cm ³	pdc g/cm ³	e	n %			CTC meq / 100g **					
	solo		argila								em água					
KS - 528	57	42	01	Argilosa	2,64	1,20	1,20	54,5	68,4	28,8	39,5	69,3	5,8	10 ⁻⁶	10,4	2,5yr6/3
KS - 529	58	26	16	Argilosa	2,62	1,18	1,22	54,9	46,5	25,3	21,5	37,1	5,5	10 ⁻⁶	8,2	5y7/3
KS - 530	53	43	04	Argilosa	2,61	1,07	1,44	59,0	59,9	27,3	29,4	55,5	6,9	10 ⁻⁶	30,4	5y7/3
KS - 531	25	63	12	Siltosa	2,68	1,22	1,19	54,3	48,5	22,4	19,5	78,0	8,4	10 ⁻⁵	19,7	2,5y7/3
KS - 532	44	51	05	Argilosa	2,77	1,31	1,11	52,6	78,0	28,8	33,8	76,8	6,8	10 ⁻⁶	13,5	2,5y6/2
KS - 533	33	30	37	F. Arg.	2,60	1,09	1,38	57,9	55,1	30,8	17,5	53,0	6,7	10 ⁻⁵	24,8	2,5y6/4
KS - 534	60	29	11	M.Arg.	2,62	1,17	1,24	55,3	83,9	27,3	24,5	40,8	5,6	10 ⁻⁷	13,0	10yr7/2
KS - 535	53	15	32	Argilosa	2,59	1,21	1,14	53,3	32,8	18,6	16,7	31,5	5,8	10 ⁻⁵	9,1	5y7/1
KS - 536	50	31	19	Argilosa	2,58	1,20	1,15	53,5	45,9	26,0	35,7	71,4	7,6	10 ⁻⁶	22,4	2,5y6/2
KS - 537	45	26	29	Argilosa	2,60	1,19	1,18	54,1	35,9	20,5	37,2	82,7	8,1	10 ⁻⁵	35,4	2,5y7/2
KS - 681	24	23	53	Média	2,72	1,57	0,73	42,2	42,2	22,2	9,42	39,2	4,5	10 ⁻⁴	16,1	10yr6/2
KS - 682	30	42	28	Siltosa	2,87	1,15	1,49	59,8	36,6	22,5	11,4	38,0	5,3	10 ⁻⁵	24,5	10yr6/1

* - Diagrama ternário empregado para determinação das classes texturais simplificadas : USDA;

** - ou cmol/kg;

%P = perda por imersão;

*** - Manual comparativo de cores empregado: Munsell Soil Color Chart;;

Tabela 08 - Resultados da caracterização física e físico-química de amostras de solo residual da Formação Guabirota.

- **Caracterização Física**

8.3.1 Índices Físicos

Os índices físicos são parâmetros de estado do solo, sendo essenciais ao desenvolvimento de inúmeros métodos de análise. Neste trabalho foram determinados alguns deles: massa específica dos sólidos (ρ_s), teor de umidade (h), massa específica do solo (ρ), índice de vazios (e), porosidade (η) e a massa específica seca de campo (ρ_{dc}).

O ensaio para determinação da massa específica dos sólidos (ρ_s) obedeceu à rotina implantada no Laboratório de Ensaio Físicos do Departamento de Estradas e Rodagem do Estado do Paraná - DER, que alterou parcialmente a norma da ABNT - NBR 6508/84, substituindo o uso do vácuo nos picnômetros com solo e água, pela fervura por tempo de 15 minutos, acompanhada de agitação manual lenta, para facilitar a saída de bolhas de ar. Conforme preconiza a norma oficial, a massa específica dos sólidos será a média de 5 determinações realizadas, tolerando-se diferenças não superiores à 0,009 g. Calcula-se a massa específica dos sólidos, pela seguinte fórmula:

$$\rho_s = Fca \times \frac{M_s}{M_2 - M_1 + M_s}$$

Onde: ρ_s = massa específica dos sólidos; M_1 = picnômetro + solo + água; M_2 = picnômetro + água; M_s = massa seca do solo; Fca = fator de correção da densidade da água em função da temperatura, considerando a calibração do picnômetro.

Para os parâmetros massa seca de campo (ρ_{dc}), índice de vazios (e) e porosidade (η), obtidos por correlação, foram obedecidos os preceitos

estabelecidos pelo método alternativo, ou método do anel, proposto por ZUQUETTE (1987), que parte da coleta de amostras indeformadas com auxílio de anel de PVC rígido ou metal de bordas biseladas, com diâmetro (\varnothing) de 10cm e altura (h) de 5cm, determinando-se:

- **Massa específica seca de campo, através da relação**

$$\rho_{dc} = \frac{M_s}{V}$$

Onde: ρ_{dc} = massa específica seca de campo; M_s = massa seca; V = volume do anel.

- **Índice de vazios**

$$e = \frac{\rho_s}{\rho_{dc}} - 1$$

Onde: e = índice de vazios; ρ_s = massa específica dos sólidos; ρ_{dc} = massa esp. seca de campo.

- **Porosidade**

$$\eta = \frac{e}{1+e} \times 100$$

Onde: η = porosidade; e = índice de vazios.

8.3.2 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica para solos mistos, com uso de densímetro calibrado (ABNT - NBR 7181/84), é um ensaio de larga utilização em mecânica de solos, e no caso, bastante útil quando associado a dados de caracterização físico-química da fração fina, sendo imprescindível para o cálculo de parâmetros como atividade (SKEMPTON, 1953, apud MITCHELL, 1993), capacidade de troca de cátions - CTC da fração fina (ZUQUETTE, 1979), permeabilidade, resistência e deformabilidade.

Repetiram-se os ensaios de sedimentação para as duas amostras (KS - 531 e KS - 532) substituindo-se a solução de hexametáfosfato $(\text{NaPO}_3)_n$ indicada pela norma (Figura 14), por soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (pH = 1,90) e ZnCl_2 (pH= 5,5), em iguais concentrações para o Cu e Zn (0,7 M). A concentração eletrolítica utilizada acelerou os processos de interação entre as fases líquida e sólida, tendo sido possível constatar o efeito flocculante (Figuras 15 e 16) causado pela redução da espessura da dupla camada das partículas dos argilo-minerais, e diminuição das forças de repulsão. Pela Lei de Stokes, a velocidade de sedimentação é função do tamanho, forma e da massa específica dos flocos, da concentração da suspensão, da densidade e viscosidade do fluido, da temperatura e forma da proveta. Para a amostra KS 531, tratada com solução de cobre, num tempo de 35 minutos após início do ensaio, todas as partículas em suspensão estavam depositadas, definindo uma estimativa de diâmetro equivalente dos flocos igual a 0,01 mm e uma velocidade de queda de 0,011 cm/s (ABNT - NBR 7181).

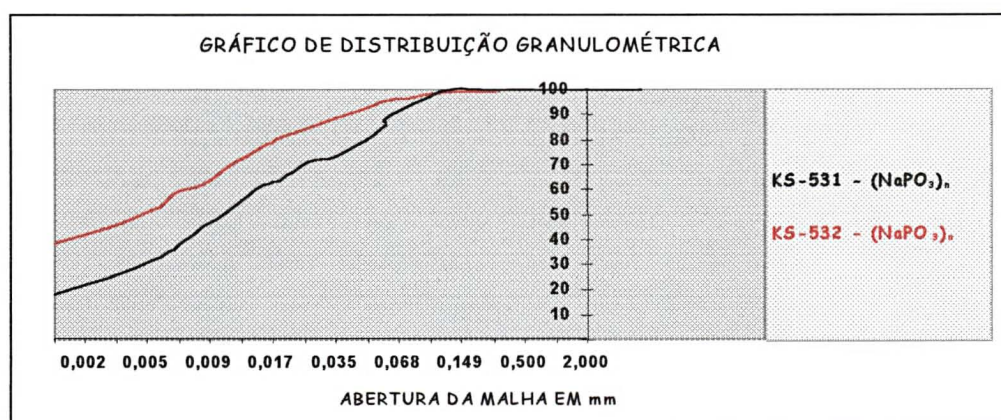


Figura 14 - Curvas de distribuição granulométrica das amostras KS-531 e KS-532, ABNT - NBR 7181 - MB 31.

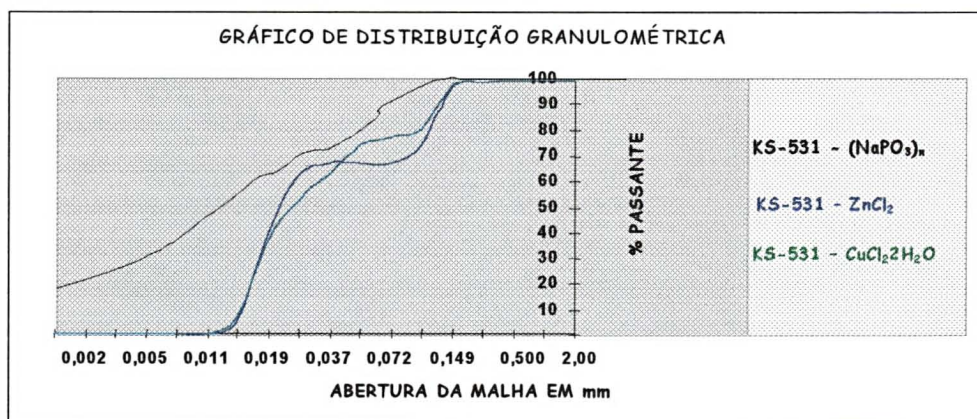


Figura 15 - Curvas de distribuição granulométrica relativas à amostra KS-531, tratada com hexametáfosfato de sódio e com soluções de cloreto de zinco e cloreto cúprico.

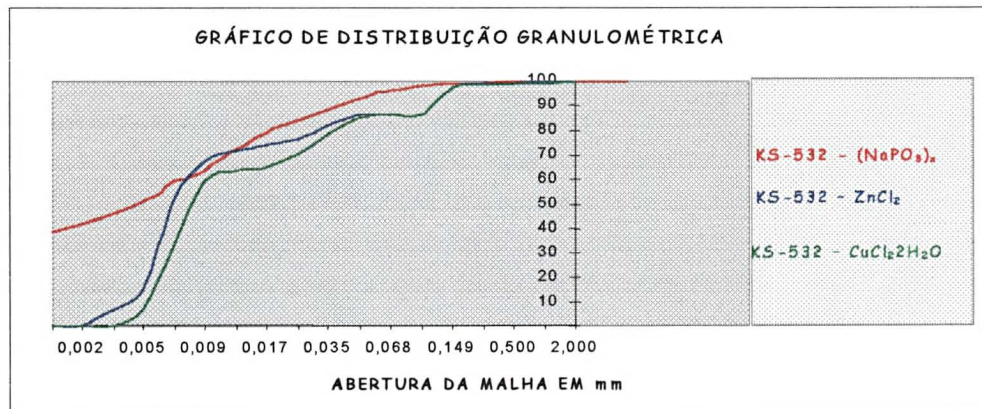


Figura 16 - Curvas de distribuição granulométrica referentes à amostra KS-532, tratada com hexametáfosfato de sódio e com soluções de cloreto de zinco e cloreto cúprico.

Com o aumento da concentração eletrolítica, a camada difusa dos *counter ions* se contrai para promover o equilíbrio de cargas. O potencial eletrocinético das partículas cai, diminuindo também a repulsão entre as partículas que

sedimentam sob ação da própria massa. A floculação obedece à chamada "série de facilidade de substituição ou troca" (item 2.3.1.2).

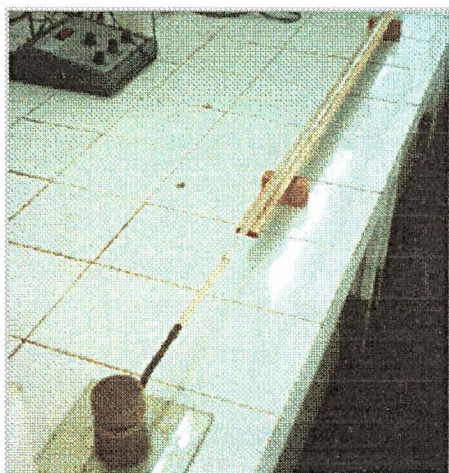
8.3.3 Erodibilidade

Para VILAR (1987) apud PEJON (1992), a erodibilidade dos materiais inconsolidados está relacionada à destacabilidade, associada às forças de natureza superficial inerentes aos materiais finos e à transportabilidade, ligada às características físicas das partículas, como forma e tamanho. Em solos finos portanto, a destacabilidade é mais difícil, mas uma vez destacadas, as partículas tendem a se manter em suspensão e são transportadas com facilidade. Em solos grossos, com baixa coesão, há maior destacabilidade, mas a transportabilidade das partículas diminui em função do tamanho apresentado.

A considerável perda de massa do terreno exposto à ação química e mecânica das águas residuárias lançadas pela indústria (Fotos 02 e 03), despertou interesse sobre a suscetibilidade do material à erosão. As vantagens apresentadas pelo método de análise da erodibilidade proposto por NOGAMI e VILLIBOR (1979) (facilidade e rapidez de execução, uso de equipamentos simples, consideração do efeito secagem) conduziram à aplicação nesse trabalho.

O método fundamenta-se em dois ensaios simples: absorção de água (S) e perda de peso por imersão (P), empregando-se amostras indeformadas, coletadas com auxílio de cilindros de PVC rígido com 4,5 cm de diâmetro (\varnothing) e 2,5 cm de altura (h) e secas ao ar por um período mínimo de 7 dias.

O aparelho usado na avaliação da absorção de água (Foto 05), foi construído artesanalmente e consiste de um recipiente cilíndrico com iguais dimensões do



cilindro de amostragem, conectado a um tubo horizontal graduado. O conjunto é preenchido por água e na porção superior mantida saturada. O corpo de prova é colocado sobre o conjunto (recipiente e pedra porosa), iniciando-se então as leituras dos valores de água absorvida, em tempos determinados.

Foto 05 - Vista do aparelho empregado para a avaliação da absorção de água.

Extraí-se o índice de absorção (S), a partir da construção de um gráfico que relaciona os valores do volume de água absorvida por unidade de área da base do corpo de prova ($q = \text{cm}^3/\text{cm}^2$) plotados na ordenada, com os valores da raiz quadrada do tempo (\sqrt{t}), plotados na abscissa (Figura 17). O índice (S) será o coeficiente angular da reta, $S = q / \sqrt{t}$, configurada pela distribuição dos pontos.

Para avaliação da perda por imersão (PI), protege-se uma das faces do corpo de prova no amostrador, com película de PVC presa com borracha e imerge-se o conjunto verticalmente num recipiente com água. Transcorridas 24 horas, recuperam-se os eventuais resíduos desprendidos da amostra, secam-se e pesam-se. Pela fórmula $P = PI \times 100 / MS$, determina-se a perda em percentagem do peso seco da amostra (P), que será empregado no cálculo do índice de erodibilidade.

$$P = PI \times 100 / MS$$

Onde:

P = % de perda por imersão;

PI = peso da perda por imersão;

MS = massa seca da amostra.

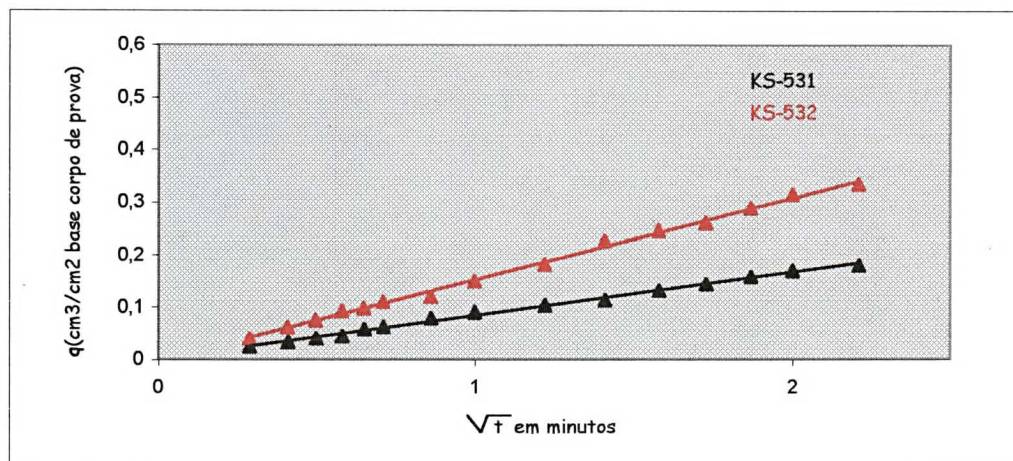


Figura 17 - Gráfico que expressa a absorção de água em função do tempo.

• Cálculo do Índice de Erodibilidade (E)

Para NOGAMI e VILLIBOR (1979), a reta usada na separação de solos com maior potencial à erosão, dos mais resistentes, obedece à equação $P = 52 S$. Considerando os resultados obtidos pelos ensaios e sobretudo o comportamento do material em campo, constatou-se que conforme postula o método, os valores obtidos para E, inferiores a 1, posicionados acima da reta $P = 52 S$ no gráfico que relaciona percentagem de perda por imersão (P) com índice de absorção (S) (Figura 18), podem indicar maior suscetibilidade à erosão.

$$KS-531 \quad S = 0,08 \quad \rightarrow \quad E = 52 S/P = 52 \times 0,08/19,7 = 0,21$$

$$KS-532 \quad S = 0,15 \quad \rightarrow \quad E = 52 S/P = 52 \times 0,15/13,5 = 0,57$$

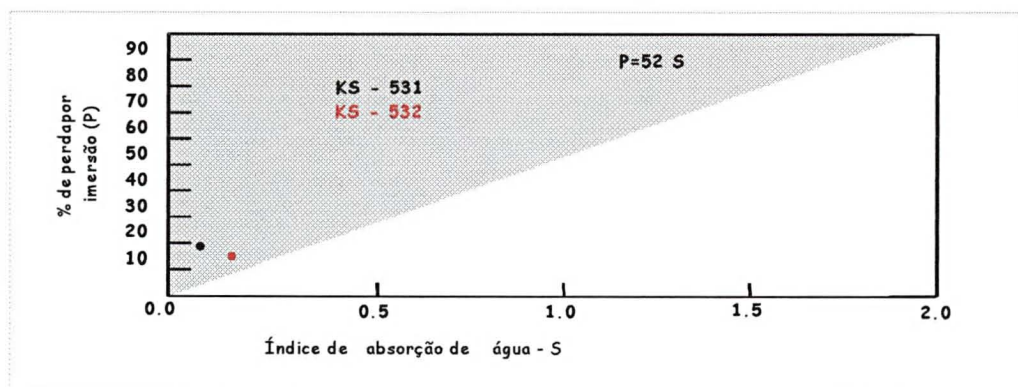


Figura 18 - Gráfico relacionando percentagem (%) de perda por imersão (P) com índice de absorção de água (S).

Segundo PEJON (1992), o índice de erodibilidade não é uma medida quantitativa do potencial à erosão dos materiais, e sim um indicador qualitativo em trabalhos geotécnicos.

Os resultados relativos à perda por imersão (P): 19,7% para KS-531 e 13,5% para a amostra KS-532, parecem estar intimamente vinculados ao percentual e ao tipo de argila, devido sobretudo a fenômenos de expansão. SANTOS e CASTRO (1967), citados por PEJON (1992), observam que a expansibilidade pode ser um indicador confiável da erodibilidade de materiais inconsolidados. As observações de campo, somadas aos resultados de laboratório, indicam que ultrapassado o horizonte de cor avermelhada, de características preferencialmente caulínicas, grada-se para o estrato cinza de caráter misto, mais suscetível à erosão, no qual prevalecem as esmectitas. NASCIMENTO et al. (1994) vinculam a expansibilidade do material, não só às características mineralógicas, mas também ao fato de ser pré-adensado, tendo sido registradas pressões de pré-adensamento da ordem de 1000 kPa (Bairro Água Verde) em

corpos de prova talhados de amostra indeformada. Segundo os autores, há fortes indícios para se supor que a razão do pré-adensamento tenha sido mais fortemente influenciada por ressecamento (fases climáticas úmidas intercaladas com períodos de semi-aridez), do que devido à sobrecarga posteriormente erodida.

Repetiu-se para as amostras **KS-531** e **KS-532** a mesma rotina preconizada por NOGAMI e VILLIBOR (1979) para o ensaio de perda por imersão, empregando-se em lugar da água, soluções de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 1,90) e ZnCl_2 (pH = 5,5) em concentrações equivalentes para o Cu e para o Zn (0,7 M). Os percentuais de perdas registrados para as amostras foram: 89,49% e 81,60% da massa do corpo de prova imerso na solução enriquecida em cobre; 45,37% e 43,50% da massa do corpo de prova imerso na solução contendo Zn, respectivamente para as amostras KS-531 e KS-532, refletindo uma drástica desestruturação dos *fabrics*, provocada pela influência de interações físico-químicas entre as partículas e o fluido, evidenciando que mecanismos básicos de poluição alteram as propriedades geotécnicas dos solos.

8.3.4 Índices de Consistência

Os índices de consistência do solo são parâmetros amplamente aplicados em geotecnia, úteis na identificação, descrição, classificação e avaliação preliminar das propriedades mecânicas do solo. A plasticidade, comumente avaliada por meio dos limites de Atterberg: limite de plasticidade (LP), limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), está vinculada à quantidade e atividade da(s) argila(s) ($\phi < 0,002$ mm) presente(s). Valores de atividade entre 1 e 7

segundo MITCHELL (1993) são típicos para argilo-minerais do grupo das esmectitas (Tabela 09) e variáveis conforme o cátion trocável presente.

Mineral	Atividade
Esmectita	1 - 7
Ilita	0.5 - 1
Caulinita	0.5
Haloisita(2H ₂ O)	0.5
Haloisita(4H ₂ O)	0.1
Atapulgita	0.5 - 1.2
Alofano	0.5 - 1.2

Tabela 09 - Valores de atividade atribuídos a alguns argilo-minerais (Fonte: MITCHELL, 1993).

Valores de atividade calculados para as amostras de interesse:

$$A = \%IP / \%<0,002\text{mm} \quad \text{KS-531} \quad A = 26,1/25 = 1,044$$

$$\text{Onde: A: atividade;} \quad \text{KS-532} \quad A = 49,2/44 = 1,118$$

IP: Índice de Plasticidade.

O limite de plasticidade, cujos procedimentos para determinação são apresentados pela norma técnica ABNT - NBR 7180, indica o teor em água, expresso em percentagem (%) de argila seca a 110° C de um solo, acima do qual a massa pode ser enrolada em cilindros de aproximadamente 3 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. O limite de liquidez aponta o teor de água expresso em percentagem (%) de argila seca a 110° C, acima do qual a massa flui. A rotina deste ensaio é estabelecida pela norma técnica da ABNT - NBR 6459 - MB 30, que preconiza o uso do aparelho de Casagrande.

Os valores determinados para **KS-531**: LL (48,5%) e LP (22,4%); **KS-532**: LL (78,0%) e LP (28,8%), encontram-se plotados na carta de plasticidade de Casagrande (Figura 19).

O índice de plasticidade é obtido através da diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade, sendo tanto mais elevado quanto maior a fração argila e mais ativas forem as partículas.

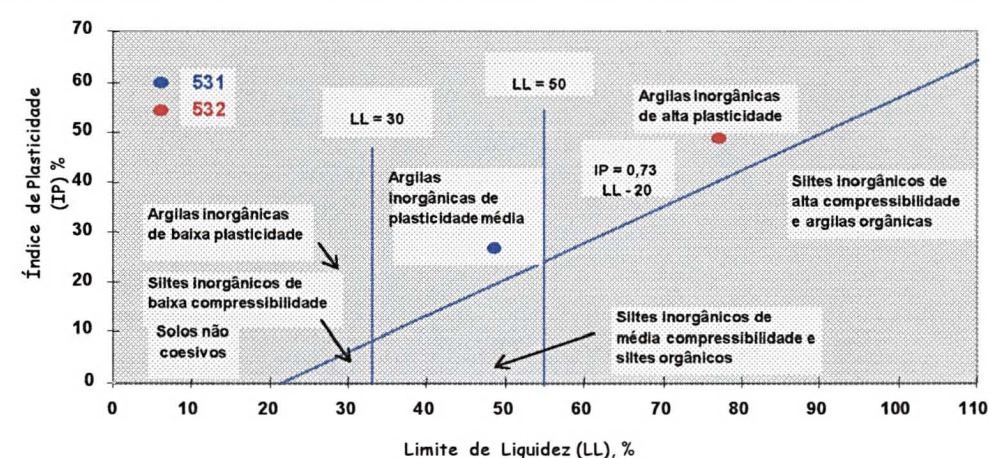


Figura 19- Carta de Plasticidade Casagrande, com os resultados plotados para as amostras: KS-531 e KS-532.

Alterações nos limites de Atterberg podem ser usadas como primeiro indicador dos efeitos da lixívia sobre o solo (BOWDERS e DANIEL, 1987, apud CABRAL, 1992).

Repetiram-se para as amostra **KS-531** e **KS-532**, as rotinas completas dos ensaios para obtenção dos índices de consistência, após tratamento (24h de agitação) da amostra com soluções enriquecidas em $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 , na concentração 0,7 M para os elementos (Cu e Zn). Os resultados (Figuras 20 e 21)

indicam queda dos limites de liquidez e de plasticidade em todas as alíquotas tratadas com soluções enriquecidas em metais pesados. Assim, com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a amostra **KS-531** exibiu LL (41,0%), LP (18,2%), e a **KS-532** teve seus limites reduzidos para LL (52,0%) e LP (23,2%). Com ZnCl_2 , a amostra **KS-531** apresentou LL (42,5%), LP (21,0%) e a amostra **KS-532**: LL (64,7%) e LP (21,2%).

Alguns íons adsorvidos podem se tornar hidratados, na forma de íons complexos coordenados (e.g. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$) ; a água coordenada assume uma configuração geométrica definida e une as camadas estruturais, diminuindo a área específica acessível à água líquida que age como lubrificante, alterando os índices de Atterberg.

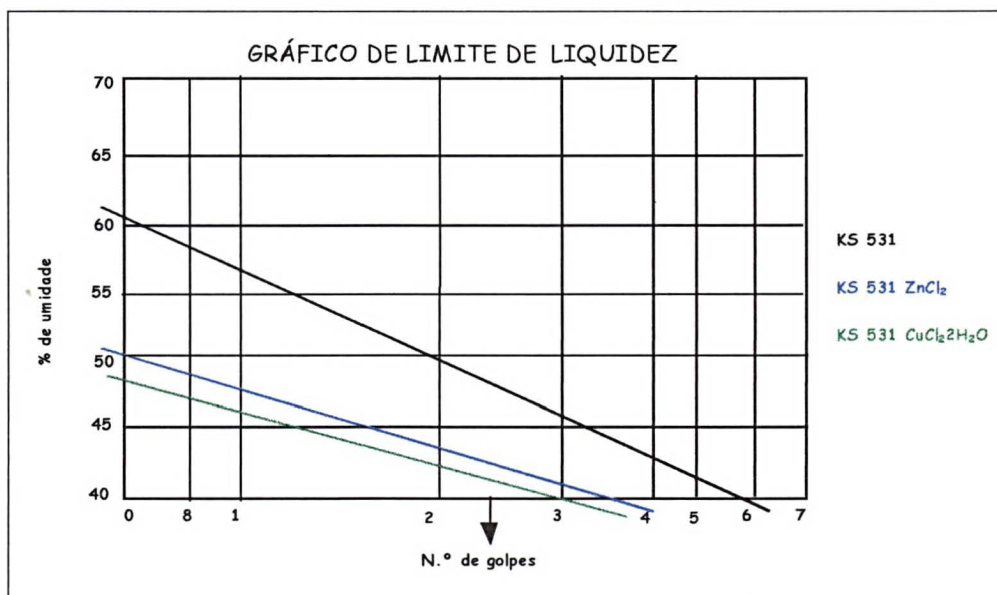


Figura 20 - Resultados dos Limites de Liquidez (LL) obtidos para a amostra KS-531 em condições normais e após tratamento com ZnCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

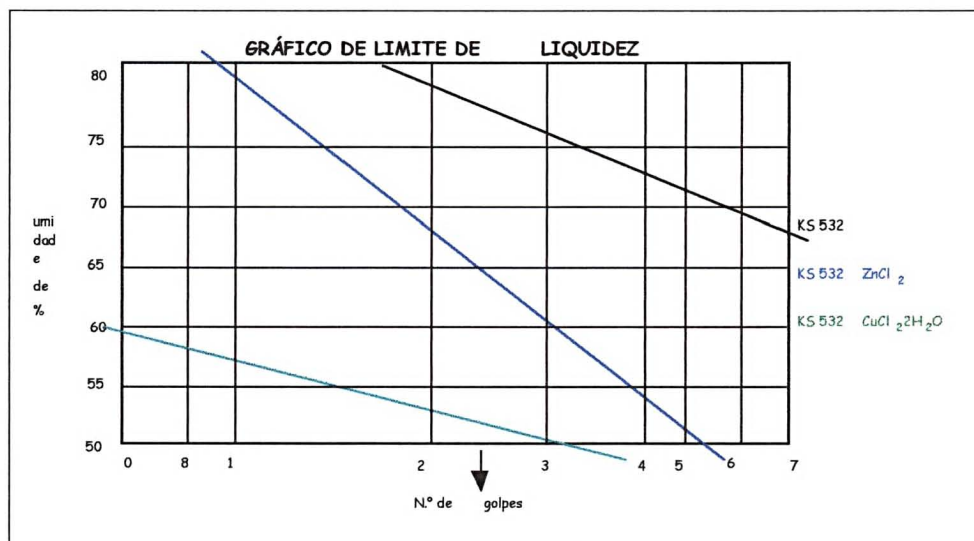


Figura 21 - Resultados dos Limites de Liquidez (LL) obtidos para a amostra KS-532 em condições normais e após tratamento com $ZnCl_2$ e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

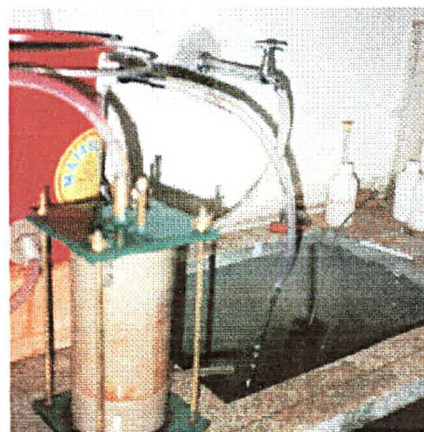
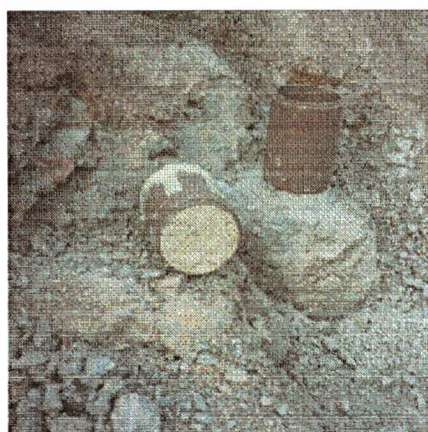
8.3.5 Permeabilidade

A baixa permeabilidade (k), é uma condição determinante para o uso de materiais em *liners* ou barreiras protetoras de contaminação. O coeficiente mínimo permitido pela RSCA - *Resource Conservation and Recovery* (US), é $k=1 \times 10^{-9}$ cm/s (YONG, 1992). A permeabilidade de solos compactados é dependente da sua estrutura incluindo tamanho e distribuição de poros, orientação de partículas, forças de ligação e agentes cimentantes, sendo que alterações na distribuição dos macroporos controlam a permeabilidade (FOLKES, 1982).

A avaliação do coeficiente de permeabilidade (propriedade que têm as rochas e os solos de permitirem a passagem de fluidos através deles, com uma

velocidade num determinado espaço de tempo), em laboratório, envolve uma série de dificuldades que, se não contornadas, comprometem seriamente os resultados. Dos ensaios realizados na etapa experimental, foi este o que demandou maior número de ajustes. Por essa razão, utilizou-se ao invés de um, dois modelos à carga constante.

A saturação do corpo de prova e a preparação de água deairada seguiram os procedimentos estabelecidos pela norma NBR 13292/95: aplicação de vácuo até 67KPa durante 25 minutos para a remoção do ar presente nos vazios. A técnica foi igualmente aplicada no reservatório de água, com vácuo superior a 80 KPa . A saturação por percolação foi realizada através de carga constante, obtida medindo-se volume e tempo, até serem alcançados valores constantes.



Fotos 06 e 07 - À esquerda, detalhe da coleta de amostra indeformada em cilindro de PVC rígido. À direita, permeâtro (modelo 1) à carga constante.

No modelo 1 utilizado (Foto 07), apesar do corpo de prova cilíndrico ser lento e cuidadosamente esculpido (Foto 06) com auxílio de um tubo de PVC rígido de altura $h = 15\text{cm}$ e diâmetro $\varnothing = 10\text{cm}$, pode-se gerar vazios junto das paredes do amostrador, que favorecem o fluxo advectivo. Eventuais trincas provocadas durante a própria coleta, bem como a pré-existência de dutos gerados pela ação de organismos, podem igualmente mascarar resultados.

No modelo 2 (Figura 22), visa-se evitar o fluxo de água radial, preenchendo-se as laterais, entre o corpo de prova (altura $h = 10\text{cm}$ e diâmetro $\varnothing = 5\text{cm}$) e as paredes do permeâmetro com parafina (até altura de $\frac{1}{4}$ do corpo de prova) e pasta de bentonita (até $\frac{3}{4}$ da altura do corpo de prova). Fórmula de cálculo aplicada:

$$k = \frac{V \cdot h}{A \cdot L \cdot t}$$

Onde:

V = volume percolado no tempo em cm^3 ;

h = altura do corpo de prova em cm ;

A = área do corpo de prova em cm^2 ;

L = altura da carga constante durante o ensaio em cm ;

t = tempo em s .

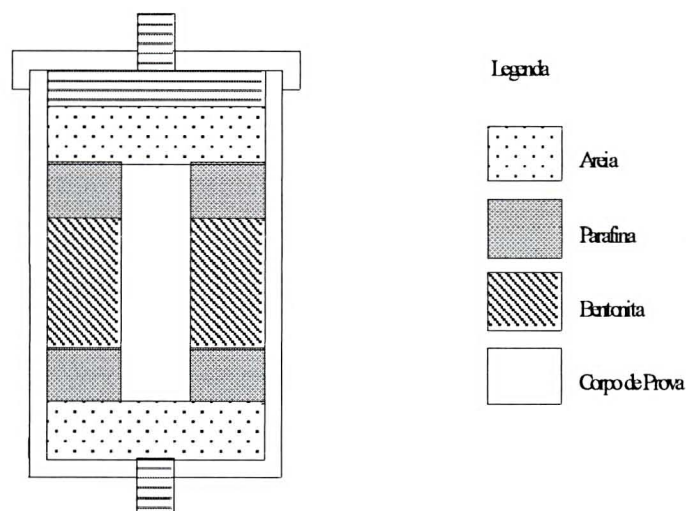


Figura 22 - Corte esquemático do permeâmetro (modelo 2), concebido para evitar fuga radial de água (STANCATI et al., 1981).

Concluído o ensaio, foram retiradas amostras dos corpos de prova em distintas posições, para determinação de pelo menos três teores de umidade. Os valores da permeabilidade (k) medidos para as amostras KS-531 e KS-532 foram respectivamente da ordem de 10^{-5} e 10^{-6} cm/s. Resultados de permeabilidade relativos às amostras integrantes da bateria de caracterização geotécnica (Tabela 08), são exibidos na figura 23.

A falta de mecanismos de controle da homogeneização e da evaporação das soluções contaminantes inviabilizou a definição de um método adequado, passível de repetibilidade. Os resultados dos ensaios de compatibilidade previstos para essa etapa não foram considerados confiáveis e portanto não constam do presente trabalho.

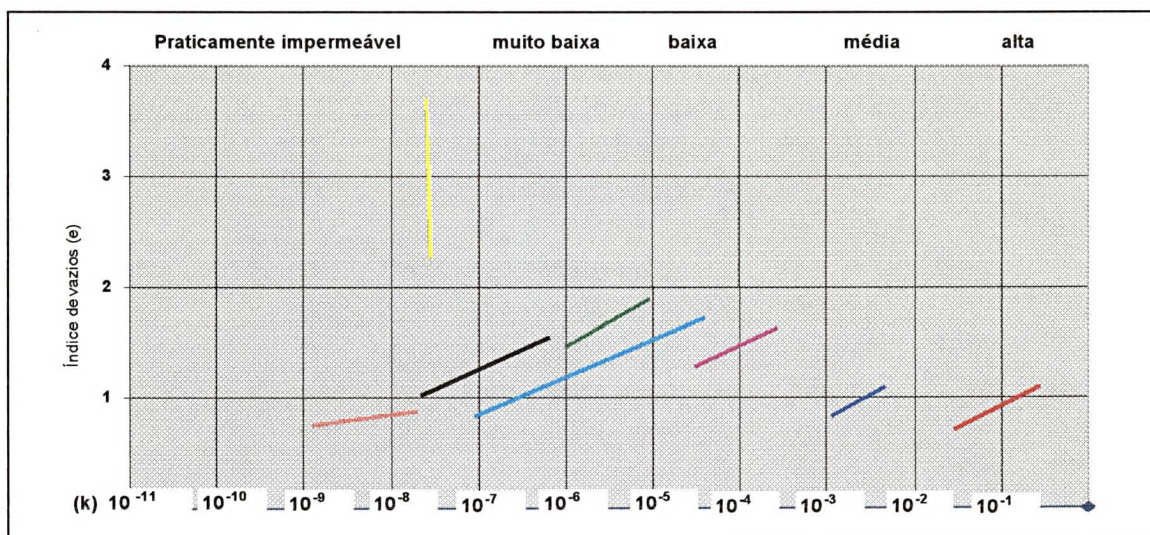
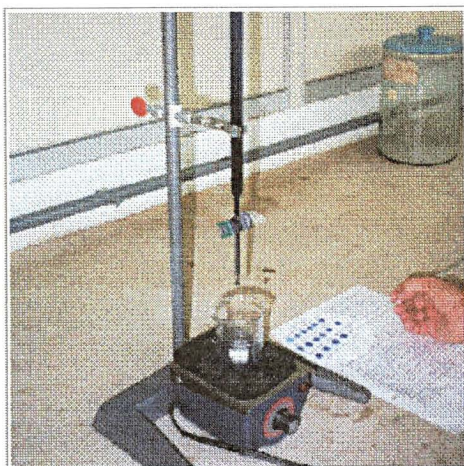


Figura 23 - Enquadramento de alguns solos segundo suas permeabilidades: • Formação Guabirota (dados obtidos - Tabela 08), • montmorilonita sódica, • caliche compactado, • silte de Boston, • caulinita, • argila arenosa, • areia de Ottawa, • areia de praia (Fonte: modificada de LAMBE e WHITMAN, 1969).

• Caracterização Físico-química

8.3.6 Capacidade de Troca de Cátions - CTC



ZUQUETTE (1987) propõe o uso do azul de metileno, um corante orgânico, para a identificação da fração fina do solo. PEJON (1992) descreve detalhadamente o método que determina a capacidade de troca de cátions e a superfície específica dos argilo-minerais, empregando solução de azul de metileno.

Foto 08 - Detalhe do ensaio com solução de Azul de Metileno para avaliação da capacidade de troca de cátions - CTC.

Trata-se de um corante catiônico, ou seja, em solução aquosa apresenta-se dissociado em ânions cloreto e cátions azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S^+$). Segundo

CHEN et al. (1974), o cátion azul de metileno substitui os cátions Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} e H_3O^+ adsorvidos aos argilo-minerais, caracterizando um processo de adsorção irreversível, servindo assim, para medir a capacidade de troca de cátions.

O desenvolvimento deste ensaio segue rotina normal de titulação. Prepara-se uma suspensão aquosa de solo (fração < 9 # - 2 mm) mantida em constante agitação. A intervalos regulares, adiciona-se um pequeno volume de solução^(*) de azul de metileno ($C = 5$ a 10 g/L) sobre a suspensão. Com auxílio de uma haste de vidro, procede-se à retirada de uma gota da mistura, que é depositada sobre papel filtro (Whatmann's 42). Quando aparecer uma auréola azul clara nas bordas da mancha, significa que esgotou-se a capacidade de troca de cátions, com saturação em corante (Foto 08). A duração do ensaio varia com a composição do solo. Calcula-se a CTC através da expressão:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{M}$$

Onde:

CTC em meq/100g.

V = volume da solução do azul de metileno gasto (ml)

C = concentração da solução de azul de metileno (normalidade)

M = massa do solo seco (g)

Os valores calculados para a fração fina (KS-531 - 78 meq/ 100g argila e KS-532 - 76,8 meq/ 100g de argila), indicam o predomínio de argilo-minerais de elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e superfície específica (SE), constatados pela difratometria de raios X.

^(*) Reações de polimerização desaconselham o uso de soluções de azul de metileno preparadas há mais de 72 horas (CHEN et al. 1974, apud PEJON 1992).

8.3.7 Cátions Trocáveis

Os cátions trocáveis para as duas amostras de interesse (KS-531 e KS-532) foram determinados pelo método do acetato de amônio em pH neutro, desenvolvido no CENPES - Centro de Pesquisa da Petrobrás (RJ). Para os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} empregou-se também o método da quelatometria, com EDTA - ácido etileno-diamino-tetra-acético como agente complexante. As análises apontaram o Ca^{+2} como cátion principal. Sua contribuição na soma de bases trocáveis na fração $< 2 \mu\text{m}$ para a amostra KS-531 está próxima a 50%, o restante reparte-se entre os cátions Mg^{+2} ($\cong 30\%$), Na^+ e K^+ ($\cong 20\%$). Para a amostra KS-532, o Ca^{+2} aumenta, aproximando-se de 60%, o Mg^{+2} atinge 35%, ficando 5% para o Na^+ e K^+ .

8.3.8 pH do solo

Os critérios de preparação da solução de solo para determinação do pH seguiram a marcha apresentada pelo manual da EMBRAPA - SNLCS (1979). Utilizou-se medidor de pH, capaz de ampliar a diferença de potencial gerada por dois eletrodos (eletrodo de medição e eletrodo de referência) combinados, impressionando um voltímetro com escala em unidade de pH.

A observação de alguns valores elevados de pH do solo em água deionizada (Tabela 08), aliados à alta capacidade de troca de cátions - CTC, revelada pela fração argila, levou a aprofundar o conhecimento das características químicas e mineralógicas dos sólidos cristalinos presentes nas amostras, mediante uso de recursos analíticos e instrumentais mais sofisticados.

8.3.9 Determinação de Óxidos e Elementos Traços

Duas alíquotas correspondentes às amostras KS-531 e KS-532 foram encaminhadas à Geosol, para análise da composição química expressa em percentual de óxidos de elementos maiores (Tabela 10).

Os elevados valores de CaO revelados pela análise química, para a amostra KS-531, devem-se à presença de carbonatos, constatados por meio de outras técnicas de investigação, apresentadas na seqüência deste capítulo.

Am.	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO%	Na ₂ O%	Fe ₂ O %	MgO%	K ₂ O%	MnO%	TiO ₂ %	P.F. %
531	54,8	8,7	8,6	0,20	3,8	5,9	1,4	0,06	0,82	15,46
532	67,4	14,4	0,81	0,20	5,7	2,1	2,2	0,36	0,99	5,56

Tabela 10 - Composição química expressa em percentagem (%) de óxidos de elementos maiores contidos nas amostras KS-531 e KS-532.

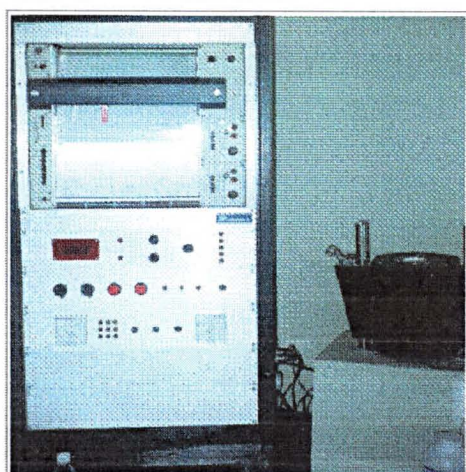
Resultados de análises químicas apresentados por FORTIN (1989), relativos a teores médios de elementos traços na argila cinza de características esmectíticas, não refletem importantes anomalias além dos elementos de TR (terras raras), Y (ítrio) e Ba (bário). Estão expostos na tabela 11, os valores de elementos traços levantados para amostras de interesse KS-531 e KS-532, juntamente com os dados de FORTIN op. cit.

	Nb	Zr	V	Cr	Sc	Ba	Co	Ni	Cu	Zn	Sr
Fortin.	17,2	450,	74,8	50,9	11,7	960,	26,9	14,1	22,9	65,7	135,
KS-531	18,3	172,	42,0	49,0	2,30	271,	16,0	21,0	25,0	30,0	30,0
KS-532	15,4	61,8	19,0	44,2	<1	98,0	6,80	13,1	17,0	16,2	12,6

Tabela 11 - Resultados analíticos de elementos traços (ppm) relativos à média de 3 amostras de argila cinza da Formação Guabirotuba, FORTIN (1989) e das amostras KS-531 e KS-532.

A percentagem de carbono orgânico ($<0,1\text{g/dm}^3$) foi determinada pelo método do dicromato de potássio (1N), em presença de ácido sulfúrico (FRATTINI e KALCKMANN) (1967). A pouca expressão desta fração implica numa incipiente interferência nos processos adsortivos.

8.4 Análise Termodiferencial



Associado à técnicas de difração de raios-X, este método tem sido amplamente utilizado no estudo de identificação de argilo-minerais e misturas, desde os trabalhos de GRIM (1953), que evidenciaram sua importância e aplicabilidade.

Foto 09 - Aparelho de análise termodiferencial - ATD modelo RB 112 (BP Engenharia).

A preparação das alíquotas utilizadas no ensaio ($\pm 1,5\text{ g}$), envolveu desagregação em graal de porcelana, seguida de peneiramento a úmido, em malha 325 mesh ($< 0,044\text{ mm}$).

A análise termodiferencial consiste em estudar comparativamente uma amostra em relação a um padrão termicamente inerte, colocados em suporte adequado (bloco de análise termodiferencial) (Foto 09), registrando-se as diferenças de comportamento entre ambos, diante da elevação de temperatura à velocidade constante ($12,5^\circ\text{ C/ minuto}$). As variações na temperatura da amostra são devidas a transições de entalpia endotérmica ou exotérmica.

Em termos gerais, as transições de fase, desidratações, desidroxilações e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos (deflexões voltadas para baixo), enquanto que a cristalização e a oxidação produzem reações exotérmicas (deflexões voltadas para cima) (in SILVA, 1994). As variações de temperatura ocorridas durante possíveis alterações químicas ou físicas são detectadas por um método diferencial. Se as temperaturas da amostra e do padrão de referência são respectivamente T_a e $T_{ref.}$, a diferença entre as temperaturas $T_a - T_{ref.}$, é a função registrada. Mesmo pequenas, as diferenças podem ser registradas por termopares colocados em oposição, com dispositivo de amplificação de voltagem. Os pares termodiferenciais utilizados foram de cromel/alumel (**).

Os registros obtidos indicaram para ambas as amostras (Figuras 24 e 25) estudadas (KS-531 e KS-532), a presença de esmectita (S). O primeiro pico endotérmico intenso ocorre em torno de $150^{\circ} C$, evidenciando a perda de água adsorvida. A presença de Ca^{+2} ou Mg^{+2} , impõe um caráter duplo ao mesmo, devido à água adsorvida intercalada entre as camadas e a água coordenada aos cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989).

Na amostra KS-531 (Figura 24), registram-se dois picos endotérmicos muito bem definidos para dolomita (D) - $Ca Mg (CO_3)_2$, às temperaturas de 800 e $950^{\circ} C$, relativos à liberação de CO_2 dos termos carbonáticos (de magnésio e de cálcio, respectivamente). A amostra KS-532 (Figura 25) exhibe à $600^{\circ} C$, alça endotérmica de desidroxilação e à $970^{\circ} C$, início de reação de recristalização, nucleação, com patamar exotérmico.

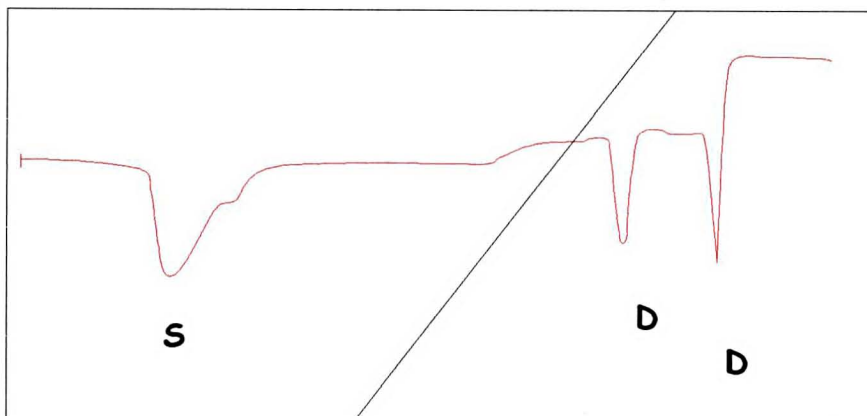


Figura 24 - Registro térmico definido pela amostra KS-531. S = Esmectita; D = Dolomita.

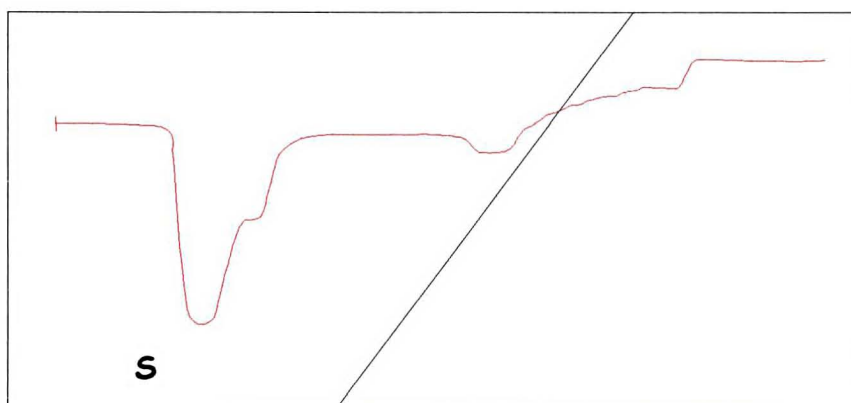


Figura 25 - Registro térmico definido pela amostra KS - 532. S = Esmectita;

(**) Cromel (+) - 90% Ni + 10% Cr; Alumel (-) - 94% Ni + 2% Al + 3% Mn + 1% Si;

8.5 Difractometria de raios-X

Os procedimentos seguidos nas preparações das lâminas ensaiadas obedeceram à marcha recomendada por SOUSA SANTOS (1989) e à orientação pessoal do autor.

Alguns argilo-minerais de basal expansível podem ser facilmente identificados pelo fato de adsorverem água ou outros líquidos polares, provocando aumento da distância interplanar basal (FORMOSO, 1984) (Fig. 26).

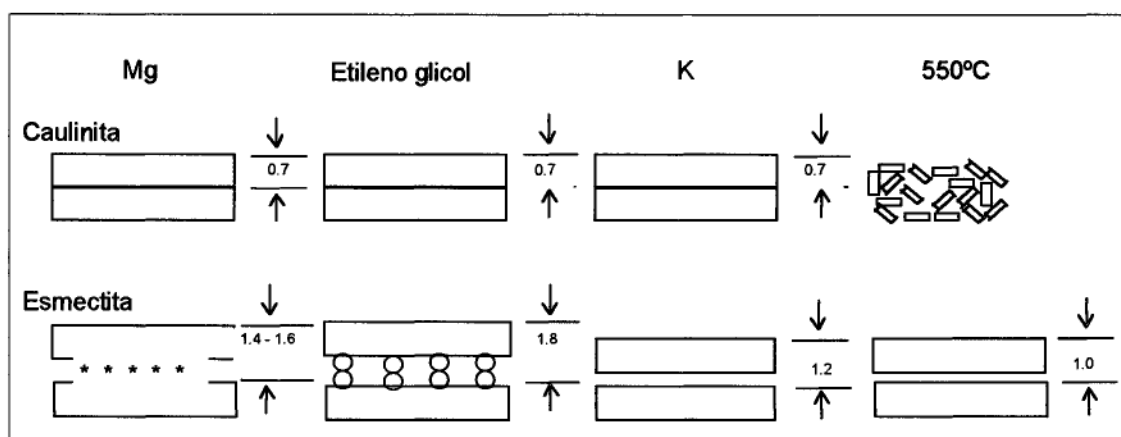


Figura 26 - Ilustração das diferentes respostas em termos de afastamento interplanar basal demonstrado por dois argilo-minerais, frente a distintos tratamentos. Espaçamento dado em nm (1nm = 10 Å). (Fonte: modificada de WHITTIG e ALLARDICE (1986), apud MITCHELL, 1993).

Para ampliar o espectro de constituintes minerais das amostras, foram consideradas as frações passantes na peneira 200# (0,074mm). Utilizou-se etileno glicol nas bordas das lâminas, de modo a intensificar as orientações basais 001 que são características do grupo dos argilo-minerais e por isso, úteis na identificação mineralógica qualitativa. Quando porém, o diâmetro fica

aproximadamente igual à espessura das placas, como no caso da caulinita, há igual probabilidade de orientação nas direções paralela e perpendicular ao eixo c; neste caso, é difícil obter orientação preferencial e a reflexão basal torna-se uma banda. Recorreu-se também ao tratamento térmico, com aquecimento à temperatura de 550°C, para constatação da contração de picos específicos (Figura 28), em função da perda de H₂O dos espaços interlamelares e da redução da distância interplanar basal. Empregou-se radiação Cu K alfa (Lambda = 1,5418 Å) e velocidade de varredura de 1°/min.

Os registros obtidos para as duas amostras KS-531 e KS-532 (Figuras 27 e 29), indicaram a presença de quartzo, esmectita e ocorrência subordinada de ilita e caulinita na amostra KS-531. Para a amostra KS-531 estão bem definidos picos característicos da dolomita - Ca Mg (CO₃)₂.

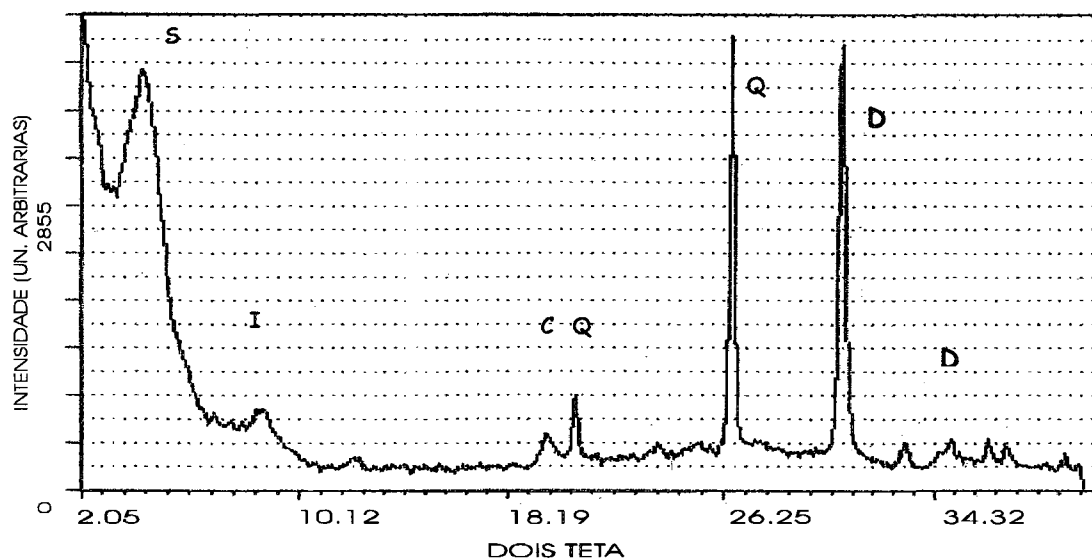


Figura 27 - Difratograma de raios -X referente à amostra KS-531, tratada com etileno glicol. S= Esmectita; I= Ilita; C= Caulinita; Q= Quartzo; D= Dolomita.

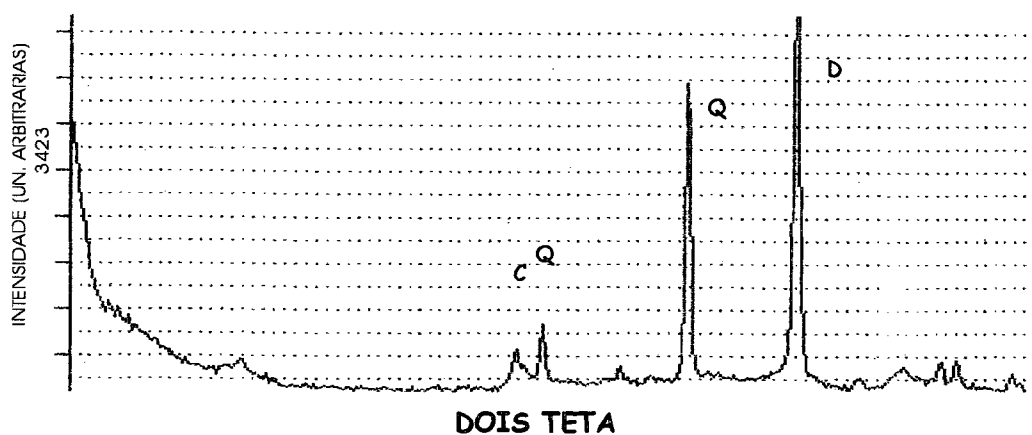


Figura 28 - Difratoograma de raios-X referente à amostra KS-531, aquecida a 550° C, evidenciando a drástica redução da distância interplanar basal.

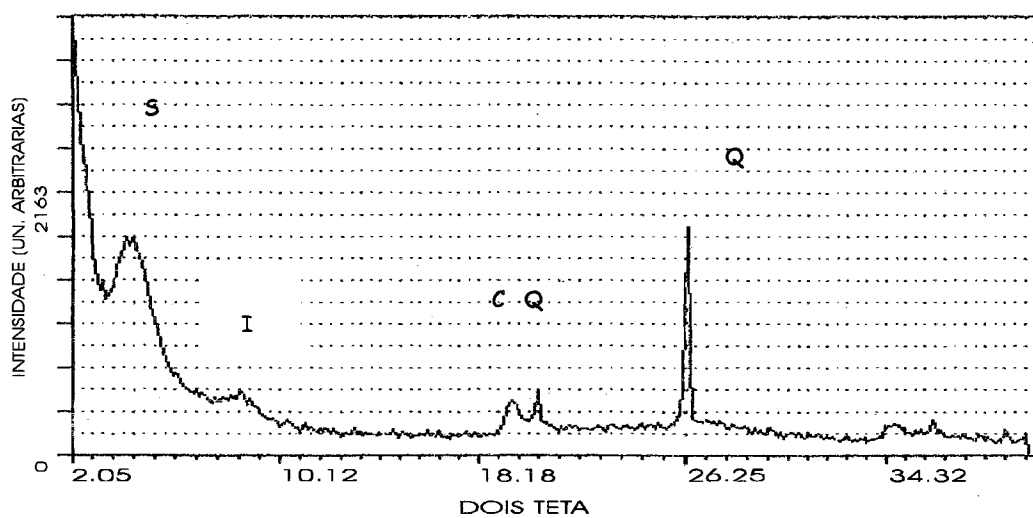


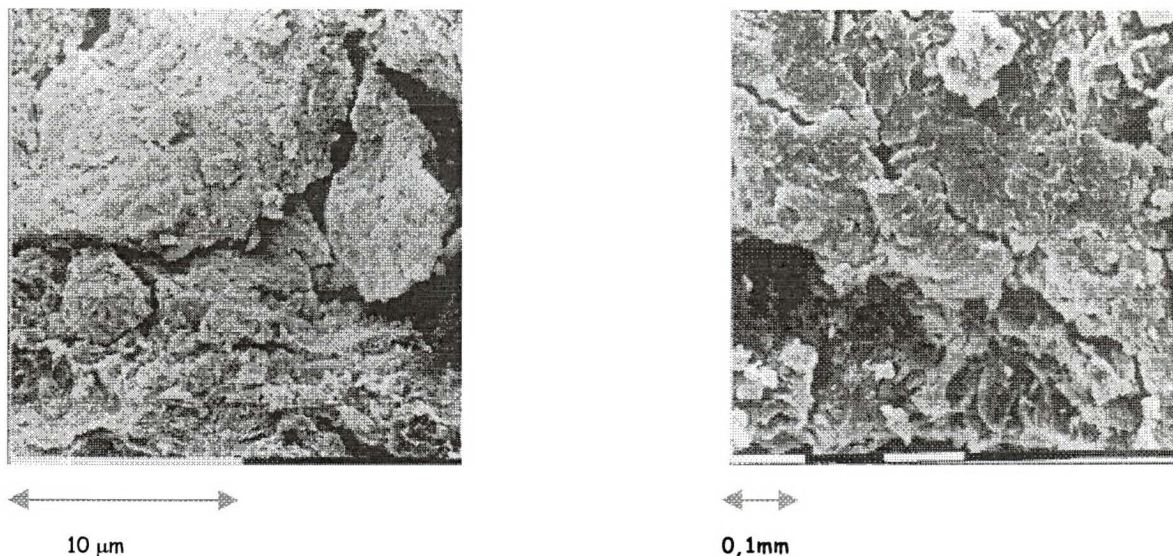
Figura 29 - Difratoograma de raios-X relativo à amostra KS- 532, evidenciando a presença de S= Esmectita; I= Ilita ; C = Caulinita; Q = Quartzo.

8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Em que pese a inexperiência relacionada à interpretação das imagens, reconhecimento morfológico das espécies minerais e microestruturas, foi possível avaliar o alcance da técnica como recurso de interesse, tanto para observação dos minerais constituintes, quanto para a análise de alterações do *fabric* do solo. Um solo é considerado compatível com a lixívia, quando não ocorrerem alterações na integridade de sua estrutura, em função das interações (ACAR e D'HOLLOSY, apud KALLUR et al., 1995). A título de comparação, além das amostras em estado natural (Fotos 12 e 13), foram observadas outras provenientes da área afetada pela emissão de águas residuárias (Fotos 10 e 11).

Pelo fato da observação se dar em condições de alto vácuo, a água dos poros das amostras foi previamente eliminada. As amostras receberam recobrimento de película de carbono (espessura: 100Å), seguida de camada de ouro (espessura de 200Å). Finalmente, foram fixadas em suporte metálico com auxílio de prata coloidal. Este sofisticado procedimento, deve-se ao fato de que a imagem obtida resulta da reflexão de um feixe de elétrons incidente sobre a superfície da amostra, capaz de conduzir eletricidade (GARCEZ DUARTE, 1986).

O equipamento apresenta a vantagem de permitir ao usuário, o esquadrinhamento ou varredura em duas direções ortogonais, podendo-se observar a superfície como um todo ou concentrar a atenção em um ponto de interesse.

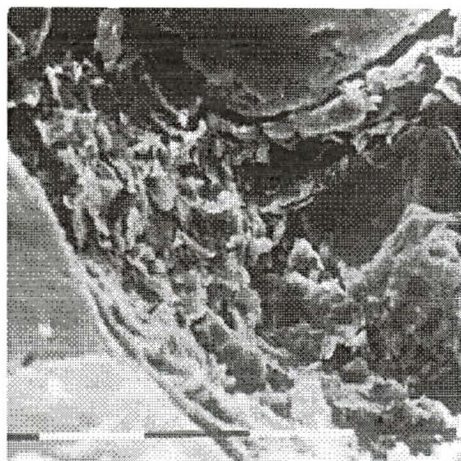


Fotos 10 e 11 - Materiais oriundos das paredes dos canais de despejo dos efluentes industriais. Imagens aumentadas 1250 X (à esquerda) e 655 X (à direita).

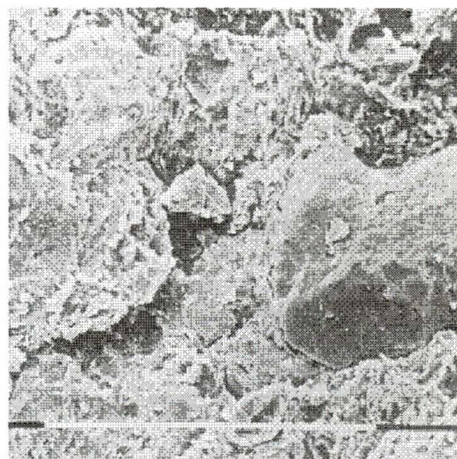
As amostras provenientes das paredes da drenagem de despejo (Fotos 10 e 11) evidenciaram nítida tendência à desestruturação, com alterações perceptíveis em nível de *microfabric* (afastamento dos agregados e fraturas), o que impõe possíveis alterações das propriedades geotécnicas do solo como permeabilidade, resistência à compressão, dentre outras. Para garantir a não ocorrência de possíveis efeitos de retração, recomenda-se a impregnação prévia com resina.

As imagens das amostras não afetadas pela ação mecânica e físico-química das águas residuárias (Fotos 12 e 13), mostram estruturas originais elementares intactas, compostas de elementos conectores (MITCHELL, 1993, apud COLLINS, 1774 - Figura 08) formados por argilo-minerais que funcionam como elos de ligação entre partículas maiores (silte e areia). Foi também possível

observar na amostra KS-531, a abundante presença de cristais romboédricos de carbonato disseminados no solo (Foto 14).

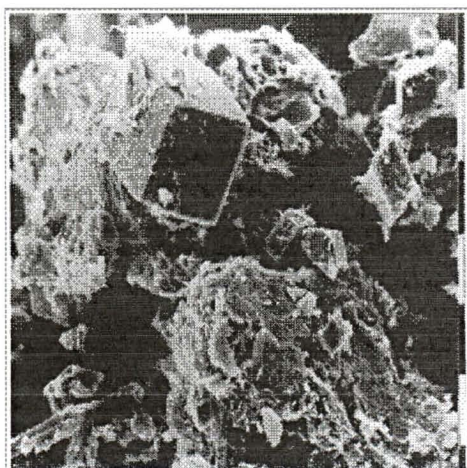


10 μm



0,1 mm

Fotos 12 e 13 - Imagens de estruturas originais elementares intactas do solo residual da Formação Guabirota, compostas de elementos conectores (MITCHELL, 1993, apud COLLINS, 1974 - Figura 07), aumentadas 2100 X (à esquerda) e 442 X (à direita).



10 μm

Foto 14 - Detalhe de um cristal romboédrico de carbonato, integrante do solo residual da Formação Guabirota, aumentado 1010 X.

IX Ensaios de Adsorção

9.1 Concepção

A capacidade de materiais geológicos porosos atenuarem o efeito de poluentes, tem sido estudada através de ensaios em coluna e *Batch Tests*. A natureza do solo, a concentração e composição do soluto, são variáveis chave relacionadas aos efeitos da lixívia sobre a biota e o meio físico, particularmente consideradas nos *Batch tests*, sendo possível expressar numericamente as propriedades adsortivas do solo, favorecendo o conhecimento do seu grau de atenuação.

Limitações de ordem operacional, conduziram à escolha dos *Batch tests*, normalizados pelas EPA - 530/SW 87/006 - F e ASTM D 4319-93, como forma de abordagem da questão adsorção para os solos residuais da Formação Guabirota. Tratam-se de ensaios de equilíbrio em lote, que refletem o grau de interação estabelecido entre partículas em suspensão e líquidos contaminantes. O método considera a condição de completa dispersão do solo, onde, teoricamente, todas as partículas estão expostas e disponíveis à interação com contaminantes, indicando a máxima capacidade de adsorção do solo estudado (Figura 30).

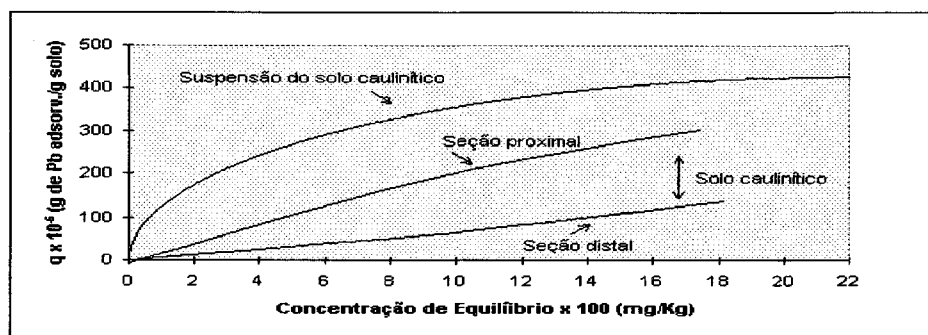


Figura 30 - Curvas de adsorção exibidas por solo caulínico em suspensão e em coluna. As seções proximal e distal, relacionam-se à entrada de soluções contaminantes no sistema que preserva a estrutura do solo (CABRAL, 1992).

A lixiviação em coluna pode ser feita em amostras compactadas (simulando os parâmetros exigidos na construção de um *liner*) e mais comumente em amostras de solo indeformado preservando-se assim, a sua estrutura. Os resultados do ensaio, refletem uma interação parcial dos componentes sólidos do solo com a solução contaminante, indicando além da adsorção, a difusão dos contaminantes através da coluna.

9.2 Batch Tests - Desenvolvimento

A preparação das amostras para os ensaios de equilíbrio em lote envolve desagregação, secagem natural, homogeneização e posterior mistura com soluções contaminantes de concentrações crescentes. A razão mínima empregada é de 1 parte de solo para 4 partes de solução, até 1:10, submetidas à agitação constante, à temperatura estável, por um período suficiente para que se alcance o equilíbrio entre as fases (Figura 31). A separação das fases sólida e líquida deve ser feita em centrífuga, seguida da dosagem de elementos para

determinação das eventuais alterações ocorridas na concentração original do soluto empregado. Com os dados obtidos experimentalmente, constrói-se a isoterma de adsorção, relacionando a concentração final (C_f) na abscissa com a quantidade de soluto adsorvido (S) na ordenada.

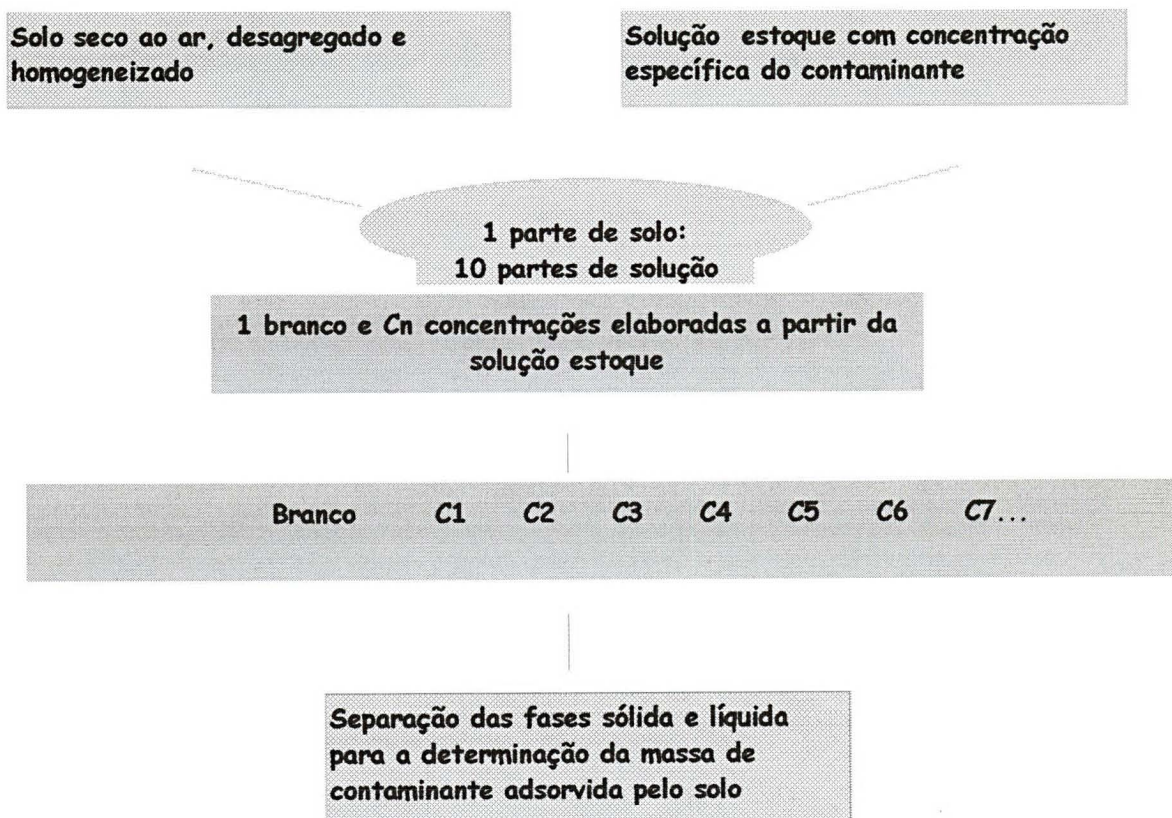


Figura 31 - Esquema das várias etapas do ensaio de equilíbrio em lote (YONG et al., 1992).

A quantidade de soluto (S) adsorvido por unidade de massa de solo ($\mu\text{g/g}$), é calculada pela diferença entre a concentração inicial e a final do metal na solução de equilíbrio, através da fórmula (EPA/530/SW - 87/006 - F):

$$S = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{M}$$

Onde:

S = Quantidade de soluto adsorvido; C_0 = Concentração inicial (mg/l); C_f = Concentração de equilíbrio ou concentração final (mg/l); V = Volume da solução (l); M = Massa do solo seco (g)

Embora de concepção simples, muitos são os fatores intervenientes na desempenho deste ensaio, tais como: temperatura, tempo de contato, método de agitação, razão solo - solução, pH da solução e do solo, composição do solo (YONG, 1992). Para solutos orgânicos, além dos parâmetros já mencionados, acrescentam-se: carbono orgânico dissolvido, volatilidade do adsorvato, fotodegradação, biodegradação e estabilidade do composto (BOSCOV, 1997).

Visando a aproximação das condições reinantes nas células de difusão, optou-se neste trabalho, por adotar a razão 1:5, postulada por SHACKELFORD (1988). As alíquotas e soluções preparadas foram submetidas à agitação constante durante 24 horas, período estabelecido após testes preliminares e considerado suficiente para o alcance do equilíbrio entre as fases. Na seqüência as suspensões foram centrifugadas a 1000 rpm, durante 45 minutos; o sobrenadante foi filtrado em membrana de $0,45\mu$ para remoção de partículas em suspensão. As determinações das concentrações do soluto remanescente no filtrado foram efetuadas em aparelho de absorção atômica, mediante acompanhamento direto.

9.2.1 Ensaio com Cobre

Na primeira bateria de ensaios de adsorção, a solução estoque foi preparada a partir de uma ampola de CuCl_2 (cloreto cúprico): $1,000 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$ Cu - Titrisol 109987, da Merck. Para concentrações mais elevadas, recorreu-se ao uso do sal: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A escolha do ânion cloreto (Cl^-) deve-se ao fato de ser considerado espécie "conservativa" ou "não sortiva", i.e., $K_d=0$ (ROWE et al., 1995). O íon cloreto (Cl^-) portanto, apresenta fator de retardamento (R_f) = 1, pois $R_f = V/V^*$, Onde: V = velocidade da água subterrânea; V^* = velocidade do soluto. A fórmula é bastante empregada no cálculo da distância percorrida por um poluente que é sorvido, em relação à distância percorrida pela água subterrânea no mesmo intervalo (CLEARY et al., 1991).

9.2.1.1 Amostra KS-531

Condições do Ensaio

Reagente: CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Material ensaiado: Solo residual da Formação Guabirota

Duração do ensaio: 24 horas

Razão utilizada: 1:5

Umidade: 8,7%

Massa do solo seco: 5,00 g

Volume de solução: 0,025 l

pH do solo em água deionizada: 8,4

Temperatura: 19° C

C_o	C_f	S	$\text{Log}(C_f)$	$\text{Log}(S)$	S_{est}	pH
50	0,011	24,994	-1,958607	1,397836	18,31746	7,9
100	2,028	48,986	0,307068	1,690072	78,50966	7,6
200	10,060	94,970	1,002598	1,977586	122,7315	7,8
300	29,150	135,420	1,464639	2,131683	165,1398	7,6
500	52,560	224,397	1,720655	2,351017	194,6583	7,5
700	127,710	286,145	2,106259	2,456586	249,3705	6,9
800	170,890	314,555	2,232717	2,49769	270,4725	6,6
900	210,320	344,840	2,322881	2,537618	286,6001	6,5
1000	160,45	419,775				6,5
1100	152,80	473,60				6,4
1200	149,30	525,35				6,4

Tabela 12 - Resultados gerados por *Batch test* referentes à amostra KS-531 tratada com soluções aquosas de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Onde:

C_o - Concentração inicial - (mg/l);

C_f - Concentração final - (mg/l);

S - Massa adsorvida - $S \times 10^{-5}$ (g de Cu ads./g solo);

S_{est} - Valores de massa adsorvida estimados pelo modelo matemático aplicado;

pH - pH da suspensão.

Exemplo de cálculo da massa adsorvida (S):

$$S = \frac{(50 \text{ mg/l} - 0,011 \text{ mg/l}) \cdot 0,025 \text{ l}}{5\text{g}} = 0,24994 \text{ mg/g} = 24,994 \cdot 10^{-5} \text{ g/g.}$$

A configuração da curva (Figura 32) definida para a amostra KS-531 tratada com soluções de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações (Tabela 12), representa dois distintos processos de sorção: adsorção e precipitação, conforme teoria apresentada por STUMM (1992). O ramo definido a partir da inflexão da curva reflete precipitação em condições de pH 6,5.

O precipitado foi submetido à difratometria de raios-X (Figura 33) que revelou a neoformação de **azurita** - $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, carbonato básico de cobre, como fase estável, decorrente da elevada concentração do metal em presença dos constituintes carbonáticos da amostra.

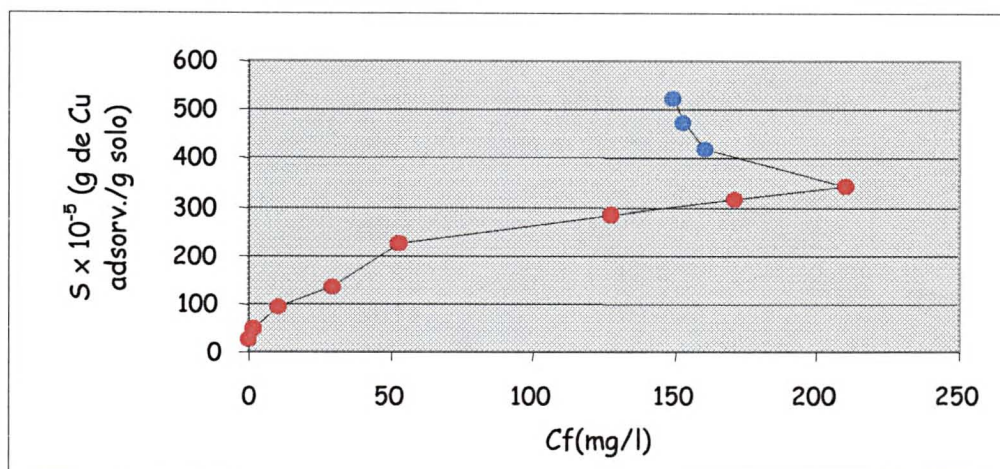


Figura 32 - Isoterma de sorção resultante da interação do solo residual da Formação Guabirotuba (KS - 531) com soluções aquosas de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via *Batch tests*.

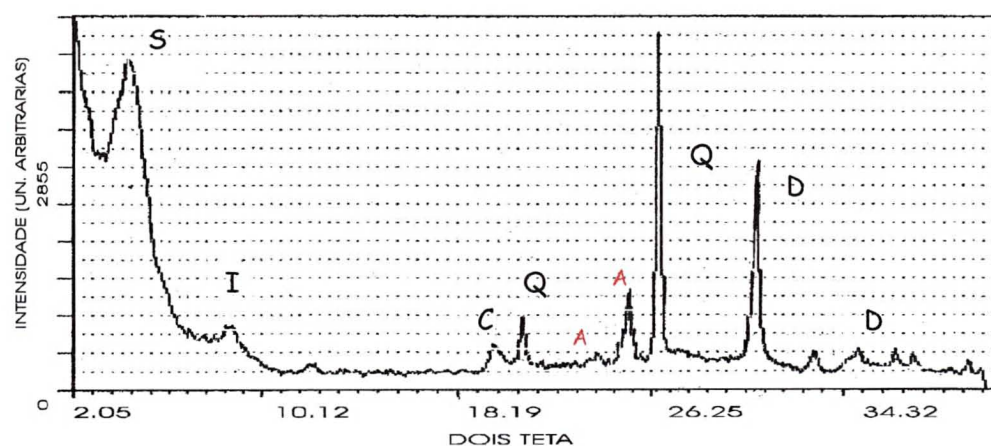


Figura 33 - Difratoograma de raio -X apresentando a azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 = \text{A}$, como mineral neoformado.

A isoterma de adsorção configurada é não-linear (função potência ou curva geométrica) e pode ser descrita pela função $Y = \alpha X^\beta$ para $\alpha > 0$ e $\beta > 0$, que equivale à equação de **Freundlich**: $S = K_f \cdot C^N$, amplamente aplicada na representação de processos adsortivos. A linearização do modelo teórico prevê: $\log Y = \log \alpha + \beta \log X$ fazendo,

$$y = \log Y, \quad x = \log X, \quad A = \log \alpha \quad \text{escreve-se,}$$

$$y = \log \alpha + \beta x \quad \text{ou} \quad \underline{y = A + \beta x, \text{ função ajustada } Y = a X^b}$$

Os resultados foram objeto de tratamento matemático (regressão linear por transformação) visando a definição do valor dos parâmetros Kf, N e R² (coeficiente de determinação da função de potência ajustada, que tem por objetivo avaliar a qualidade do ajuste). Assim,

$$b = \{\Sigma xy - [(\Sigma x \cdot \Sigma y) : n]\} : \{\Sigma x^2 - [(\Sigma x)^2 : n]\}$$

$$A = (\Sigma y : n) - [b \cdot (\Sigma x : n)]$$

$$R^2 = b^2 \cdot \{\Sigma x^2 - [(\Sigma x)^2 : n]\} : \{\Sigma y^2 - [(\Sigma y)^2 : n]\}$$

Onde:

Σ = Somatório dos valores de $y = S$ e $x = Cf$ convertidos em logaritmos;

b = Correspondente ao termo exponencial N da Equação de Freundlich;

n = Número de observações;

A = Equivalente ao termo (a) da equação ajustada, sendo $a = 10^A$ no caso de log decimal e $a = \text{antilog } A$, para ln; corresponde ao coeficiente de partição (Kf) da equação de Freundlich;

R^2 = Coeficiente de determinação da função de potência.

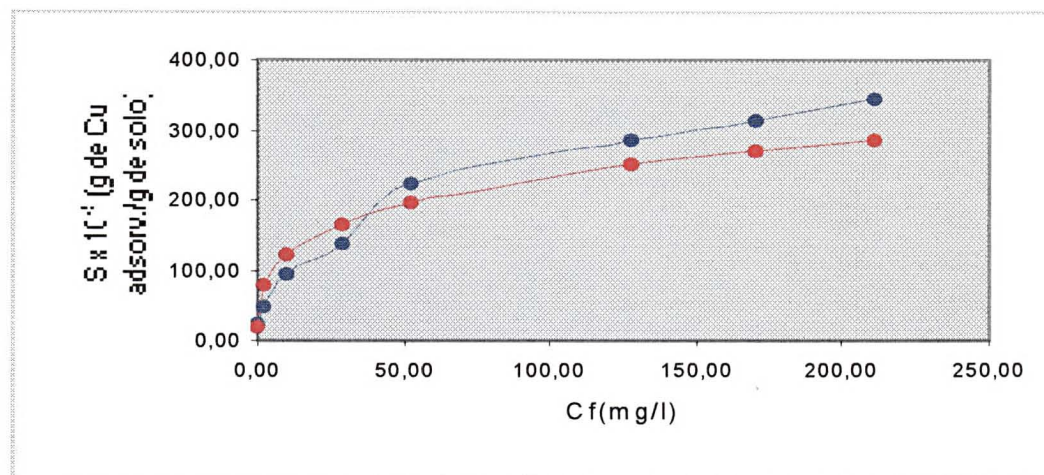


Figura 34 - Isotermas de adsorção da amostra KS-531. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via *Batch tests*. Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.

- Equação da função ajustada ($Y = aX^b$) para a amostra KS-531 ensaiada com cobre, via *Batch tests*:

$$Y = 64,4551 \cdot X^{0,27897}$$

$$R^2 = 0,918868$$

9.2.1.2 Amostra KS-532

Condições do Ensaio

Reagente: CuCl_2 / $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Material ensaiado: Solo residual da Formação Guabirotuba

Duração do ensaio: 24 horas

Razão utilizada: 1:5

Umidade: 7,2%

Massa do solo seco: 5,00g

Volume de solução: 0,025 l

pH do solo em água deionizada: 6,8

Temperatura: 19° C

Abreviações empregadas no quadro de resultados:

C_0 - Concentração inicial - (mg/l);

C_f - Concentração final - (mg/l);

S - Massa adsorvida - $S \times 10^{-5}$ (g de Cu ads./g solo);

S_{est} - Valores de massa adsorvida estimados pelo modelo matemático aplicado;

pH - pH da suspensão.

C_o	C_f	S	$\text{Log}(C_f)$	$\text{Log}(S)$	S_{est}	pH
50	0,008	24,996	-2,09691	1,397871	16,86583	6,5
100	2,271	48,864	0,3562171	1,688989	88,49716	6,4
200	8,12	95,94	0,909556	1,982	128,6229	6,2
300	21,41	139,29	1,330617	2,14392	170,9572	6,07
500	47,215	226,39	1,67408	2,354857	215,6175	6,03
700	111,66	294,17	2,047898	2,468598	277,5802	6,1
800	130,94	334,53	2,117072	2,524435	290,8636	5,8
900	192,01	354	2,283324	2,549003	325,4463	5,5
1000	205,37	397,315	2,312537	2,599135	331,9347	5,5
1100	298,47	400,765	2,474901	2,60289	370,426	5,4
1200	340,87	429,56	2,532589	2,633024	385,1513	5,3

Tabela 13 - Resultados gerados por *Batch tests* referentes à amostra KS-532 tratada com soluções de $\text{CuCl}_2 / \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

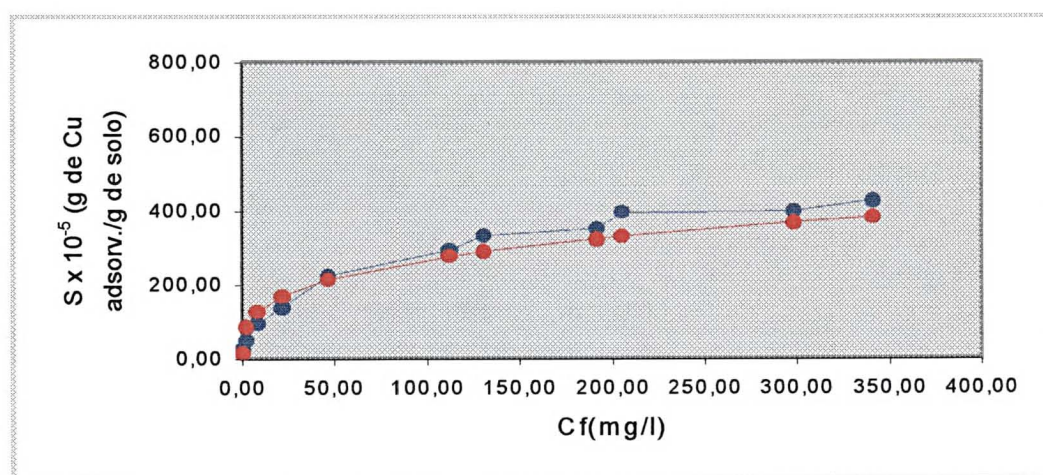


Figura 35 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-532. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de $\text{CuCl}_2 / \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, via *Batch tests*. Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.

- Equação da função ajustada ($Y = aX^b$) para a amostra KS-532 ensaiada com cobre via *Batch tests*:

$$Y = 69,5642 X^{0,293471}$$

$$R^2 = 0,922013$$

9.2.2 Ensaios com Zinco

A segunda etapa dos ensaios de adsorção envolveu o uso de cloreto de zinco como reagente. A solução estoque foi preparada a partir de uma ampola de $ZnCl_2$: 1,000 g \pm 0,002 g Zn - Titrisol 9953, da Merck. Em caso de preparação de soluções com concentrações mais elevadas, foi usado o Cloreto de Zinco P.A, de marca Ecibra.

9.2.2.1 Amostra KS-531 Condições do Ensaio

Reagente: $ZnCl_2$

Material ensaiado: Solo residual da Formação Guabirotuba

Duração do ensaio: 12 horas

Razão utilizada: 1:5

Umidade: 8,7%

Massa do solo seco: 5,00 g

Volume da solução: 0,025 l

pH do solo em água deionizada: 8,4

Temperatura: 19,0 °C

C_0	C_f	S	Log(C_f)	Log(S)	S_{est}	PH
50	0,6	24,70	-0,2218487	1,392697	21,37482	8,3
100	7,24	46,38	0,8597385	1,666331	63,67494	8,0
200	17,64	91,48	1,246499	1,961326	94,07795	7,9
300	37,318	131,34	1,571918	2,118397	130,6536	7,7
500	71,1	214,45	1,85187	2,331326	173,3108	7,5
700	184,021	257,989	2,264867	2,411601	262,9329	6,9
800	250,322	274,839	2,398499	2,439078	300,896	6,2
900	278,38	310,81	2,444638	2,492495	315,2387	6,1
1000	292,05	353,974	2,465457	2,548971	321,9323	6,0

Tabela 14 - Resultados gerados por *Batch tests* referentes à amostra KS-531 tratada com soluções de $ZnCl_2$.

Onde:

C_0 - Concentração inicial - (mg/l);

C_f - Concentração final - (mg/l);

S - Massa adsorvida - $S \times 10^{-5}$ (g de Zn ads./g solo);

S_{est} - Valores de massa adsorvida estimados pelo modelo matemático aplicado;
 pH - pH da suspensão.

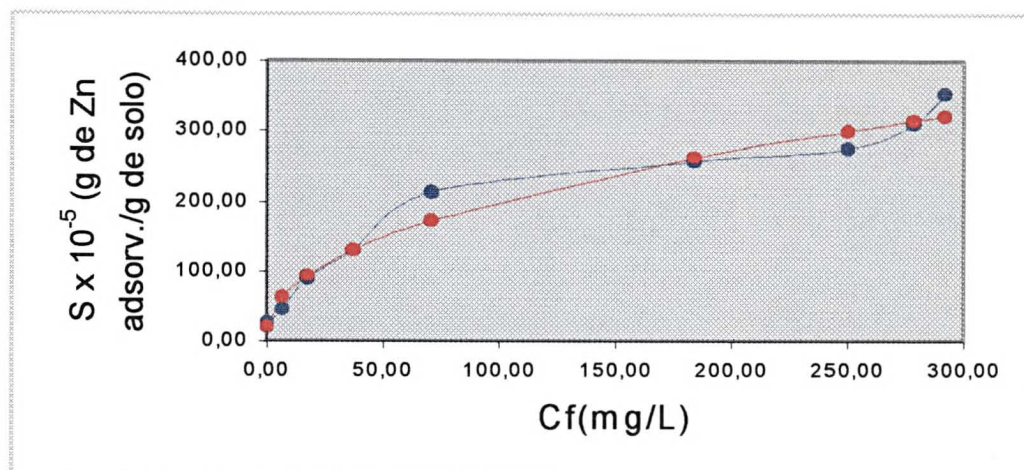


Figura 36 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-531. Em azul isoterma configurada a partir da interação do solo com soluções de $ZnCl_2$, via *Batch tests*. Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.

Equação da função ajustada ($Y = aX^b$) para a amostra KS-531 ensaiada com zinco via *Batch tests*:

$$Y = 26,7385 X^{0,438306}$$

$$R^2 = 0,972607$$

Os parâmetros da função determinados para esse ensaio refletem provavelmente o efeito do tempo de contato ou de interação (12 horas) entre partículas sólidas e íons sobre a adsorção, alertando para a influência dos fatores considerados nas condições do ensaio. Fundamental seria explorar os reflexos decorrentes de alterações da temperatura, concentração, razão solo:solução, tempo de contato utilizados, tanto para fins de controle, como para divulgação e comparação de parâmetros obtidos em distintos materiais naturais.

9.2.2.2 Amostra KS-532

Condições do Ensaio

Reagente: $ZnCl_2$

Material ensaiado: Solo residual da Formação Guabirotuba

Duração do ensaio: 24 horas

Razão utilizada: 1:5

Umidade: 7,2 %

Massa do solo seco: 5,00g

Volume da solução: 0,025L

pH do solo em água deionizada: 6,8

Temperatura: 18,0° C

Co	Cf	S	Log(Cf)	Log(S)	S _{est}	pH
50	0,004	24,998	-2,39794	1,397905	17,12055	6,7
100	5,341	47,329	0,7276226	1,675127	106,3602	6,7
200	12,32	93,84	1,090611	1,972388	131,4937	6,6
300	28,456	135,772	1,454174	2,13281	162,6209	6,5
500	60,202	220	1,779611	2,342423	196,6852	6,4
700	168,32	265,84	2,226136	2,42462	255,3282	6,3
800	191,24	304,38	2,281579	2,483416	263,7365	6,2
900	199,415	350,292	2,299758	2,54443	266,5532	6,0
1000	210,06	394,97	2,322343	2,596564	270,0948	5,8

Tabela 15 - Resultados gerados por *Batch test* referentes à amostra KS-532 tratada com soluções de $ZnCl_2$.

Onde:

Co - Concentração inicial - (mg/l);

Cf - Concentração final - (mg/l);

S - Massa adsorvida - $S \times 10^{-5}$ (g de Zn ads./g solo);

S_{est} - Valores de massa adsorvida estimados pelo modelo matemático aplicado;

pH - pH da suspensão.

- Equação da função ajustada ($Y = aX^b$) para a amostra KS-532 ensaiada com zinco via *Batch tests*:

$$Y = 69,5195 X^{0,253798}$$

$$R^2 = 0,838024$$

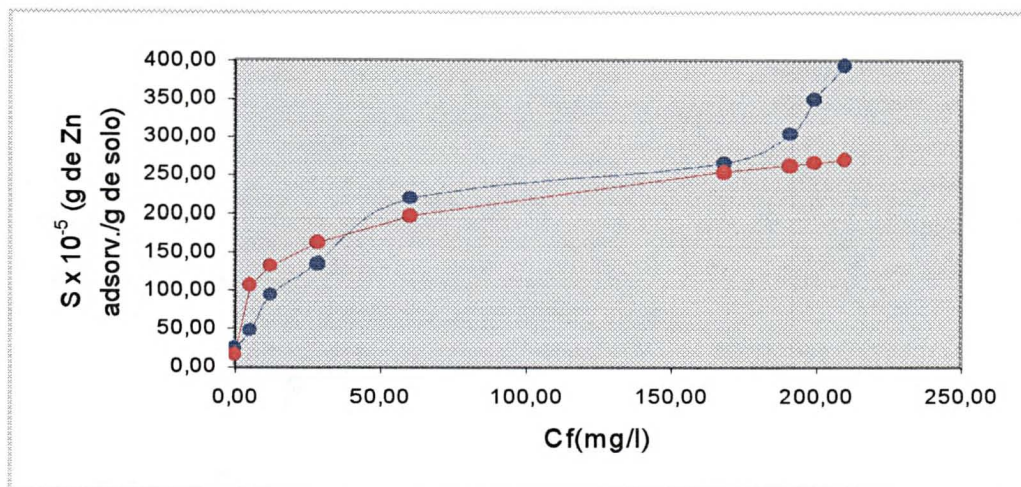


Figura 37 - Isotermas de adsorção relativas à amostra KS-532. Em azul isoterma configurada pelos resultados da interação do solo com soluções de $ZnCl_2$, via *Batch tests*. Em vermelho curva ajustada pelo modelo matemático aplicado.

9.2.3 Ensaio com Soluções Mistas

Foram desenvolvidos para a amostra KS-531, *Batch tests* empregando-se soluções aquosas mistas ($CuCl_2$ e $ZnCl_2$), com o objetivo de observar seus respectivos comportamentos em termos de adsorção seletiva. Denominada também de afinidade ou seletividade, a adsorção seletiva dos metais pesados refere-se à situação na qual um metal pesado é preferido no processo de adsorção, em relação a outro(s) (YONG et al. , 1992).

9.2.3.1 Amostra KS 531

Condições do Ensaio

Reagente: $CuCl_2$ e $ZnCl_2$

Material ensaiado: Solo residual da Formação Guabirotuba

Duração do ensaio: 24 horas

Razão utilizada: 1:5

Umidade: 8,0 %

Massa do solo seco: 0,5 g
 Volume da solução: 0,025 l
 Temperatura: 18,3°C
 pH da suspensão: 8,3

Concentração inicial (C ₀) (mg/l) (por elemento)	Concentração final (C _f) (mg/l)		Massa adsorvida (S) Sx10 ⁻⁵ (g elemento ads./g solo)	
	Cu	Zn	Cu	Zn
100	13,02	45,7	43,49	27,15
200	36,74	75,6	81,63	62,20
500	125,67	210,5	187,16	144,75
800	240,4	478,37	279,80	160,81

Tabela 16 - Resultados gerados por *Batch test* referentes à amostra KS-531, tratada com soluções aquosas mistas (CuCl₂ e ZnCl₂).

Relacionando a concentração inicial (C₀) com a massa adsorvida (S), para a amostra KS-531, observou-se a seguinte ordem de retenção para os metais pesados considerados: **Cu > Zn** (Figura 38).

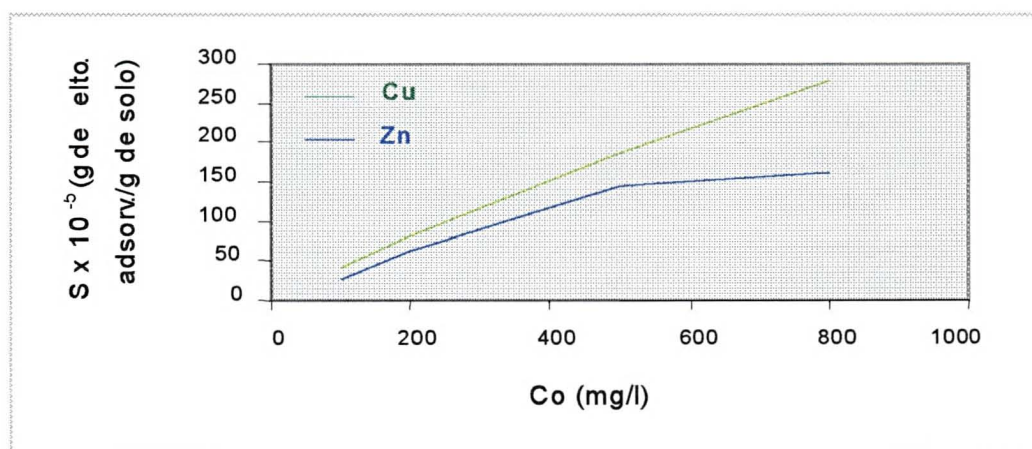


Figura 38 - Curva de seletividade dos metais Cu e Zn para a amostra KS-531, relacionando massa adsorvida (S) com a concentração inicial (C₀).

Em distintos solos as diferenças observadas na adsorção seletiva são relacionadas à composição do solo e às propriedades dos metais pesados. No presente caso, testou-se uma amostra de solo, para registrar a competição entre

dois cátions divalentes, de raios iônicos muito próximos (Cu = 0,072nm; Zn = 0,074nm). Segundo BOHN (1979), apud YONG (1992) a ordem de seletividade esperada seria diretamente proporcional ao raio do cátion não hidratado. Outro critério interessante, baseia-se no valor das constantes de equilíbrio (pk) determinadas em reações de hidrólise com metais pesados, tendo sido definida experimentalmente para Pb, Cu, Zn e Cd, a seguinte ordem de seletividade: Pb (6,2) > Cu (8,0) > Zn (9,0) > Cd (10,1) (ELLIOTT et al, 1986, apud YONG, 1992), sensível a drásticas condições de pH.

X Ensaios de Tamponamento

No campo da interação solo-contaminante emprega-se a expressão "*buffer capacity*" para descrever a habilidade de um determinado solo atuar como barreira química retendo contaminantes, retardando seu transporte e ainda, exercer fisicamente o papel de filtro, bloqueando a passagem de moléculas orgânicas e de polímeros. O aspecto de maior relevância relacionado à "*buffer capacity*", refere-se à capacidade de tamponamento (β), ou tendência do solo resistir às mudanças de pH, quando da adição de ácidos ou de bases, sendo usualmente expressa pela seguinte fórmula:

$$\beta = \frac{d C_b}{d \text{pH}} = - \frac{d C_a}{d \text{pH}}$$

onde: C_b = Concentração em moles / litro de base forte (OH^-);
 C_a = Concentração em moles / litro de ácido forte (H^+).

Segundo YONG (1992), a capacidade de tamponamento do solo, determina o potencial de interação efetiva com lixívias contaminantes, sendo mais apropriada para solos e lixívias inorgânicas.

A capacidade de tamponamento é experimentalmente obtida a partir da titulação em suspensões do solo, obtendo-se curvas que mostram a habilidade do solo em manter seu pH natural, diante de alterações das condições de pH. A figura 39 apresenta a curva de titulação ácida executada para a amostra composta KS-531/KS-532, representativa do solo residual da Formação Guabirota, para o "branco" e para uma amostra de caulinita preparada, visando destacar contrastes.

10.1 Condições do Ensaio/ Comentários

No ensaio foram empregados 10g de solo natural para 100 ml de água deionizada (pH= 7,0 controlado). O pH inicial da suspensão determinado foi 8,03. A cada passo da titulação, foram liberados 0,25 ml de solução ácida (HCl à 4M), respeitando um período de 5 minutos de agitação entre as leituras, perfazendo um total de 19 medidas. Na determinação do pH, usou-se permeâmetro de eletrodos combinados. O procedimento foi repetido para o "branco"(pH inicial = 7,0) e para a amostra caulínica (pH inicial = 5,3).

A nítida discrepância de comportamento entre amostras ensaiadas, evidencia a capacidade natural da amostra composta resistir ao incremento das condições de acidez do meio.

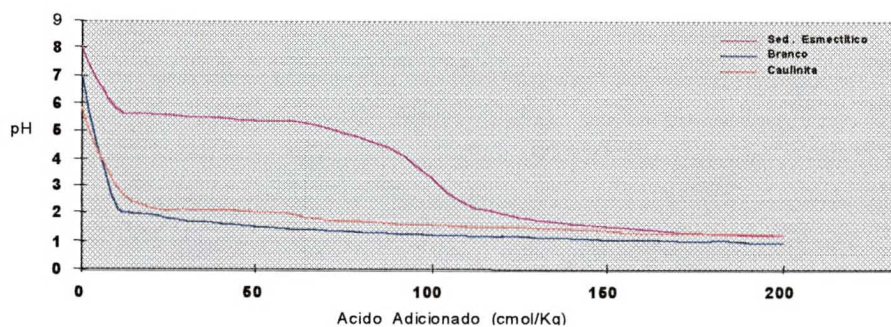


Figura 39 - Curvas de titulação em pH ácido para amostras do solo residual da Formação Guabirota, amostra caulínica preparada e "branco".

O segundo ponto de rápida queda de pH observado na curva (Figura 39), significa que o solo exauriu sua habilidade de adsorver lixívia ácida. Raciocínio similar pode ser aplicado a ensaios de titulação com adição de bases, na avaliação da capacidade de tamponamento para lixívia com características similares.

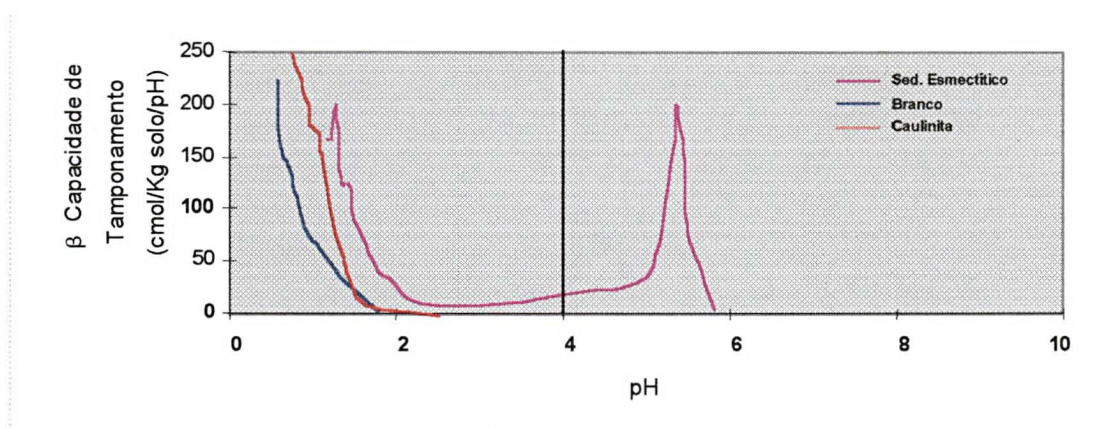


Figura 40 - Curvas da capacidade de tamponamento das amostras do solo residual da Formação Guabirota, em função do pH.

A figura 40, representa para a amostra composta, a curva que relaciona a capacidade de tamponamento com a adição de ácido. Valores de pH entre 1 e 4 não são usualmente empregados para avaliação da capacidade de tamponamento, uma vez que a dissolução nestas condições é dominante.

XI Considerações Finais

1. O sucesso da implementação da nova lei que rege a política nacional do meio ambiente (nº. 9506/98), revestida de forte rigor punitivo, está diretamente vinculado à eficiência do monitoramento e ao desempenho das entidades de caráter governamental e não governamental.
2. O precário estágio de conhecimento dos volumes e natureza das emissões industriais despejadas em drenagens ou diretamente sobre o terreno, no âmbito da Região Metropolitana de Curitiba - RMC, exige uma abordagem adequada por parte das instituições competentes, pautada em critérios técnicos atualizados, relacionados à compatibilidade entre solos e efluentes, vulnerabilidade à contaminação de aquíferos, transporte de poluentes, barreiras de proteção (*liners*) e medidas mitigadoras.
3. Os parâmetros construtivos referentes às barreiras de proteção, desconsideram em sua maioria, os recentes avanços de conhecimento no campo da interação solo-contaminante. São ainda omissos, quanto à execução de uma compactação uniforme e segura, visando prevenir a formação de canais preferenciais de fluxo.

4. A adequação de procedimentos já consagrados e normatizados aos chamados "ensaios de compatibilidade", contribui para o conhecimento de efeitos ainda pouco conhecidos, provocados por soluções contaminantes sobre as propriedades geotécnicas do solo; a rotina laboratorial permitiu também, constatar limitações decorrentes da necessidade de aprimoramento de alguns dos equipamentos empregados.
5. As tentativas de execução de testes de compatibilidade para avaliação de alterações do coeficiente de permeabilidade (k) não foram consideradas satisfatórias, por não se contar com mecanismos eficientes de homogeneização e controle das concentrações das soluções usadas ao longo do tempo requerido pelo ensaio e não se dispor de um sistema "ideal" de permeâmetros.
6. Prevê-se para a continuidade dos trabalhos, a montagem de células de permeabilidade e difusão, adequadas a ensaios de compatibilidade, construídas segundo modelos concebidos por CABRAL (1992) e BOSCOV (1997), respectivamente.
7. As dificuldades enfrentadas com os ensaios de permeabilidade (k) em laboratório, estimularam o interesse pela prática de rotinas de campo preconizadas por OLIVEIRA et al. (1996) e NBR 7229/ NB 41, objetivando conhecer os procedimentos para cada ensaio e estabelecer comparação entre os diversos métodos

8. O emprego de soluções fortemente enriquecidas em elementos pesados (Cu e Zn), em ensaios de compatibilidade, simulando padrões de emissões industriais, resultou em importantes efeitos no comportamento físico das amostras KS-531 e KS-532, como:
- mudança acentuada na velocidade de queda da fração fina;
 - diminuição dos limites de Atterberg (LL e LP);
 - aumento da suscetibilidade à perda por imersão nas alíquotas saturadas.

As alterações observadas devem estar relacionadas ao comportamento da dupla camada difusa - DCD, que considera a influência do aumento da concentração eletrolítica, da valência do íon contaminante e da diminuição do pH sobre o colapso da dupla camada difusa, favorecendo a floculação e o aumento do volume dos macroporos. Alguns autores, apoiados em dados práticos, atribuem ao mesmo efeito, o aumento do coeficiente de permeabilidade (k).

9. A associação de algumas técnicas laboratoriais simples, de rápida execução e baixo custo, mostra-se muito útil como abordagem preliminar, na previsão do potencial reativo do solo frente à soluções contaminantes. Assim, o percentual da fração fina (NBR 7181 -MB31), combinado aos valores de capacidade de troca de cátions via azul de metileno, limites de consistência e valores de pH do próprio solo, compõem um quadro básico orientativo.
10. A análise termodiferencial mostrou ser um eficiente recurso para o reconhecimento dos tipos de argilo-minerais e constituintes carbonáticos, com a configuração de picos precisos indicativos das temperaturas de

perdas de águas, modificações estruturais e liberação de CO_2 , no caso do carbonato presente.

11. A microscopia eletrônica de varredura fornece a visualização de microestruturas do solo, evidenciando a integridade do *fabric* da amostra, a partir de aumentos de 400X. Trata-se ainda, de uma ferramenta útil na individualização dos constituintes mineralógicos e no monitoramento dos processos de sorção do solo (precipitados e neoformações minerais), considerada uma adequada rotina de preparação.
12. Os resultados de adsorção obtidos para as amostras de solo residual da Formação Guabirota (horizonte cinza), refletem em essência, a aptidão eletroquímica do argilo-mineral predominante (esmectita cálcica) na fração fina (<0,002mm). Deve ser considerada também, a participação de processos de hidrólise dos cátions metálicos, resultando na precipitação de hidróxidos, dificultando a distinção dos metais removidos por adsorção.
13. A presença de minerais carbonáticos (dolomita) na amostra KS-531, monitorada através da difratometria de raios-X, foi determinante no processo de neoformação de azurita, como fase estável, sendo a adsorção seguida de precipitação, um processo efetivo na imobilização de metais, desde que mantidas estáveis as condições físico-químicas do sistema.
14. As características físicas e físico-químicas do horizonte de solo residual amostrado e testado em sua capacidade máxima de adsorção (*Batch test*), recomendam a continuidade das pesquisas que visem seu uso como matéria-prima natural a ser testada em projetos de barreiras de contaminação. São necessários ensaios de lixiviação em colunas e difusão, em corpos de prova

compactados, simulando condições mais próximas às definidas pelos parâmetros construtivos de *Liners*.

15. Somente a repetição de baterias de *Batch tests* e ensaios de coluna, com soluções contaminantes, pode definir um padrão de comportamento relativo à capacidade de retenção dos solos residuais da Formação Guabirotuba, observadas as condições de ensaio e os equipamentos de dosagem química utilizados.
16. Considerada a composição da amostra, o conhecimento da influência provocada por alterações das condições do ensaio: temperatura, concentração, razão solo:solução, tempo de contato nos *Batch tests*, elemento(s) contaminante(s), passa a ser de fundamental importância como elemento balizador em futuros experimentos, na divulgação de informações e na comparação de parâmetros obtidos.
17. A curva de tamponamento configurada pelo ensaio realizado, traduziu a capacidade do material de interesse resistir ao incremento das condições ácidas, ficando nítida, em função da constituição mineralógica (esmectitas cálcicas e carbonatos), a superior *performance* da amostra ensaiada em relação à amostra caulínica, também submetida às mesmas condições.

XII - Anexo - Mapa Geológico

XIII Referências Bibliográficas

ACAR, Y. B.; OLIVIERI, I. Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory compacted clay. **Geotechnical Engineering**, Washington, n. 1219, 1989. p. 144 - 159.

ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of metals. In: **HEAVY metals in soils**. New York : Halsted , 1993. p. 15.

APPELO, C. A. J. , POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Rotterdam : Balkema, 1994. p. 327 - 395.

AMERICAN Institute of Professional Geologists **Hazardous Waste**, Colorado: [s.n.] 1985. 24 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS **Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method**. D 4319, Philadelphia: ASTM, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de massa específica dos sólidos**. NBR 6508 - MB 28. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Amostragem de resíduos**. NBR 10007 - NB 1068. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **Determinação do limite de liquidez do solo NBR 6459 - MB 30.** Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Determinação do limite de plasticidade do solo.** Rio de Janeiro, 1984.
NBR 7180 - MB 31.

_____. **Granulometria de solo.** NBR 7181 - MB 31. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** NBR 9898 - NB 1050. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos.** NBR 7229 - NB 41, 1993.

_____. **Resíduos sólidos.** NBR 10004 - CB 155. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante.** NBR 13292. Rio de Janeiro, 1995

BARBOUR, S. L. ; YANG, N. A review of the influence of clay - brine interactions on the geotechnical properties of Ca - montmorillonite clayey soils from western, Canada. *Can. Geotech. Journal*. Montréal, v. 30, p. 920 - 934, 1993.

BASÁN, J. C. **Química de sólidos.** Bahia Blanca: Universidad Nacional del Sur, 1984. 115 p.

- BATH, A. H. Clays as chemical and hydraulic barriers in waste disposal: evidence from pore waters. In: *GEOCHEMISTRY of clay-pore fluid interactions*. London : Chapman & Hall, 1993. p. 317 - 329.
- BECKER, R. D. **Distribuição dos sedimentos cenozóicos na Região Metropolitana de Curitiba e sua relação com a estrutura geológica e morfológica regional**. Porto Alegre: 1982. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BERG, E. A. T.; LOURENÇO, O. B. Sobre a composição mineralógica das argilas dos solos do Estado do Paraná, *Bol. Paranaense de Geociências*, n. 31, p. 16, 1973.
- BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R. Caracteres texturais dos sedimentos da Bacia de Curitiba. *Bol. da Universidade do Paraná. Instituto de Geologia*, n. 7, set. 1962, 164 p.
- BONAPARTE, R. **Hazardous waste soil interactions**, Woodward-Clyde Consultants. Professional development program report, 1982, p. 25 - 37. (não publicado).
- BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. São Paulo: 1997. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia de Estruturas e Fundações, Universidade de São Paulo.

- BOULDING, J.R. **Description and sampling of contaminated soils**. 2. ed. [S.l.] : Lewis, 1994. 64 p.
- BRADLEY, W. F. Molecular association between montmorillonite and some poly functional organic liquids. **Journal of Amer. Chemical Society**. n. 67, 1954, p. 975.
- BRANCO, S. M. et al. **Hidrologia ambiental**. São Paulo : EDUSP, 1991, v. 3.
- BRATBY, J.R. **Coagulation and flocculation**. London : Uplands, 1980.
- CABRAL, A. R. **A study of clay compatibility to heavy metal transport in permeability testing**, Montréal, 1992. Tese (Doutorado) - McGill University.
- CABRAL, A. R. ; LEFEBVRE, G. Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils, **Water, air and soil pollution**, Sherbrooke, v.7, n. 28, 1997. p. 1 - 16.
- CAMARGO, O. A. et al. **Método de análise química mineralógica e física de solos do Instituto Agron. de Campinas, SP, Bol. Técnico do IAC**. n. 106, 1986. 96 p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - **Resíduos sólidos industriais**. CETESB/ ASCETESB, 1993, v.1, 182 p, São Paulo.

CHAPIUS, R. P. Sand - bentonite liners: field control methods. **Can. Geotech. Journal**, v. 2, 1985. p. 216 - 223.

CHEN, T. J. et al. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas, **Cerâmica**, jul - set, 1974. p. 305 - 326.

CLEARY, R.W. Qualidade da água subterrânea. In: **Hidrologia ambiental**, São Paulo: EDUS, 1991. p. 211 - 293.

COLLINS, K.; McGOWN, A. The form and function of microfabric features in a variety of natural soils. **Géotechnique**, v. 24, n. 2, 1974. p. 223 - 254.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos sólidos industriais**. São Paulo, v. 1, 1983.

COUTINHO, J. M. V. Lantanita de Curitiba, PR. **Boletim da Faculdade de Ciências e Letras da Universidade de São Paulo**, São Paulo, n. 186, 1955. , p. 119 - 126.

CURI, T. H. de LIMA **Utilização de quitosana no tratamento físico-químico das águas residuárias do processamento de café solúvel.** Curitiba, 1995. Dissertação (Mestrado), Setor Tecnológico, Universidade Federal do Paraná.

D'APPOLONIA, D. **Soil bentonite slurry trench cutoffs.** *Journal of Geotechnical Engineering.* ASCE. vol. 106, n. 4, 1980. p. 399 - 417.

DERÍSIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** CETESB. São Paulo, 1992. p.82.

DIRT Poor - The Economist, p. 4 - 16, march/1998.

ELLIOT, H. A. et al. **Competitive adsorption of heavy metals by soils,** *Journal Environmental Quality*, v. 15, 1986. p. 214 - 219.

EMPRESA BRASILEIRA de PESQUISA AGROPECUÁRIA **Manual de métodos de análise do solo.** Rio de Janeiro : SNLCS, 1979. p. 27.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA. **Batch - type procedures for estimating soil adsorption of chemicals.** Cincinnati, 1992. (EPA/530 SW 87 006F), 100 p.

FARIA, G. L.; LIMA, M. C. **Coletânea de legislação ambiental.** Curitiba : Imprensa Oficial, 1990. 536 p.

FARRAH, H.; PICKERING, W. F. pH effects in the adsorption of heavy metals ions by clays. **Chemical Geology**, v. 25, p. 317 - 326, 1979.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York : MacMillan . 1993. 281 p.

FOLKES, D. J. Control of contaminant migration by de use of liners. Canadá, **Geotechnical Journal**, v. 19, 1982. p. 320 - 344.

FORMOSO, M. L. L. Difractometria de raios X. In: TÉCNICAS analíticas instrumentais aplicadas à geologia. São Paulo : Edgard Blücher , 1984. 217 p.

FORTIN, P. **Mobilisation, fractionnement et accumulation de terres rares lors de l'altération latéritique de sediments argilo - sableux du Bassin de Curitiba (Brésil)**. Paris, 1989. Tese (Doutorado), École de Mines de Paris.

FRATTINI, C. T. A.; KALCKMAN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. In: MANUAL de métodos de análise de solo. SNLCS, Brasília, 1967. p. 259 - 261.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. New Jersey : Hall Inc., 1979, 604 p.

GAMBRELL et al., **Soil physico-chemical parameters affecting metal availability in sludges amended soils**. Cincinnati: Environmental Protection Agency 1985. (EPA 600/S2).

GARCEZ DUARTE, J. M. Um estudo geotécnico sobre o solo da formação Guabirota, com ênfase na determinação da resistência residual. São Paulo, 1986. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo.

GIUSTI, D. A. Contribuição à geologia ambiental no Município de Curitiba, PR. São Paulo, 1989. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. London : Mc Graw-Hill , 1953. 383 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. São Paulo, 1995. p. 57-65.

JEFFERIS, S.A. Remedial barriers and containment. In: CONTAMINATED land and treatment technologies. London : Elsevier, 1992. p. 58 - 82.

JONES, L. H. P.; JARVIS, S. C. The fate of heavy metals. In: THE CHEMISTRY of soil processes. [S. l.], John Wiley and Sons, 1981.

KALLUR, V. G., HAUG, M.D.; BARBOUR, S.L. Effects of hydraulic gradients on pore fluid chemistry. In: Geonvironment 2000, ASCE, v. 2, n. 46, 1995. 732 - 745 p.

KRAUSKOPF, K. B. Introdução à geoquímica. São Paulo: EDUSP, 1972. v. 1, 294 p.

LAMBE, T. W. ; WHITMAN, R. V. **Soil mechanics**. New York: J. Wiley, 1969. 553 p.

LAUDELOUT, H. Cation exchange equilibria in clays. In: **CHEMISTRY of clays and clays materials**. New York: John Wiley , 1987. p. 225 - 235.

LEITE, A, L. **A difusão molecular do K⁺ e Cl⁻ em solos naturais compactados: uma perspectiva para uso em LINERS**. São Carlos, 1997. 143 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

LEITE, J. C. **Avaliação de materiais inconsolidados para uso em LINERS**. São Carlos: EESC, 1996. Revisão Bibliográfica.

_____. **Metodologia para elaboração de carta de suscetibilidade à poluição das águas subsuperficiais**. São Carlos, 1995. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP.

LEITE, J. C.; ZUQUETTE, L. V. Prevenção da contaminação e poluição de aquíferos: a utilização de *liners*. **Geociências**, São Paulo, v. 14, n. 1, 1995. p. 167 - 178.

LUDGREN, T. A **Strategies at the disposal and utilization of solid wastes**. In: XII ICSMFE, Rio de Janeiro, v. 3, 1989. p. 1887 - 90.

MACHADO, P. A. L. **Direito ambiental brasileiro**. 2. ed., [S.l.] Revista dos Tribunais, 1989. 477 p.

McNEAL, B. L. ; COLEMAN, N. T. Effect of solution composition on soil hydraulic conductivity. **Proceedings, Soil Science Society of America**, v. 30, 1966. p. 308 - 312.

MADSEN, F. T.; MITCHELL, J. K. **Chemical effects on clay hidraulic conductivity and their determination**, Alabama : Univ. of Alabama, 1989. p. 77.

MAGUIRE, M. et al. Influence of pH on copper and zinc intake by soil clays. **Austr. Journal Soil Research**, v. 19, 1981. p. 217 - 229.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo : Produquímica. 1994. 153 p.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6. ed. [S.l.]: Lewis, 1994. p. 123 - 135.

MASON, B. H. **Princípios de geoquímica**. São Paulo : Polígono, 1971.

MATICH, M. A. J. ; TAO, W. F. A new concept of waste disposal. In: **Proceedings of the CEO-SOS**, Toronto, p. 43 - 60, 1984.

MATTIAZZO - PREZOTTO, M. E. **Química ambiental e agronomia**. In: **REUNIÃO brasileira de fertilidade de solo e nutrição**, Piracicaba, SP, 1992. 425p.

MITCHELL, J.K. **Fundamentals of soil behaviour**. 2. ed. Berkeley: John Wiley, 1993. 437 p.

MORRILL, L.; MAHALUM, B. **Organic compounds in soils: sorption, degradation and persistence**. [S.l.]: Ann Arbor, 1982. 326p.

MURCK, B., W.; SKINNER, B. J.; PORTER, S.P. **Environmental geology**. USA, John Wiley, 1996. p. 31 - 48.

NASCIMENTO, N. A.; CHAMECKI, P. R.; NETO, L. R.; MERCURI, A. Estudo paramétrico preliminar dos solos sedimentares característicos da Bacia de Curitiba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA DE FUNDAÇÕES, v. 4, p. 1277 - 1284, Foz do Iguaçu, 1994.

NOBRE, M. M. M. **Estudo experimental de transporte de poluentes em solos argilosos compactados**. Rio de Janeiro, 1987. Dissertação (Mestrado), Departamento de Eng. Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

NOGAMI, J.S.; VILLIBOR, D.F. Soil characterization of mapping units for highway purposes in a tropical area, **Bol. of Int. Association of Engineering Geology**, p. 196-199, 1979.

NOGUEIRA, J.B. **Mecânica de solos**, São Paulo: USP, 1988.

- NOVOTNY, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: HEAVY metals, [S.l.]: Salomous , 1995. 149 p.
- PASSOW, H.; ROTHSTEIN,A.; CLARKSON, T.W. The general pharmacology of the heavy metals. 13, 1961. p. 185 - 224.
- PEJON, O. Mapeamento geotécnico da folha de Piracicaba - SP. Estudo dos aspectos metodológicos de caracterização e de apresentação dos atributos. São Carlos, 1992. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- PETRUZZELLI, D., Solid phase characteristics and ion exchange phenomena in natural permeable media. In: MIGRATION and fate of pollutants in soils and subsoils. [S.l.]: Springer-Verlag, , v. 32, 1992.
- PETTERSON, J.W. Industrial waste reduction. *Environment Science Technology*, v. 23, n. 9, 1989. p. 1032 - 1038.
- PHADUNGCHEWIT,Y The role of pH and soil buffer capacity in heavy metal retention in clay soil. Montréal, 1990. Thesis (PHD), Mc Gill University.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. Soils and environmental quality, [S. l.]: Lewis, 1994.
- POTTER, H. A. B.; YONG, R. N. Waste disposal by landfill in Britain: problems, solutions and the way forward. GREEN' 93 - In: INTERNATIONAL

SYMPOSIUM ON GEOTECHNICS RELATED TO THE ENVIRONMENT, Anais Bolton: [s.n.] v. 1, 1993, p. 41 - 48.

PREVEDELLO, C.L. **Física do solo com problemas resolvidos.** Curitiba: SAEAFS, 1996. 446 p.

QUIGLEY, R. M. et al. Hydraulic conductivity of contaminated natural clay directly below a domestic landfill. **Canadian Geotechnical Journal**, vol. 24, n. 3, 1987. p. 377 - 383.

ROSA FILHO, E. et al. Considerações sobre aspectos físicos e hidráulicos da Formação Guabirotuba, na região nordeste de Curitiba. **Bol. Paranaense de Geociências**, n. 44, p. 35 - 50, 1996.

ROWE, R. K. Contaminant migration through groundwater : The role of modeling in the design of barriers, **Canadian Geotechnical Journal**, v. 25, n. 4, 1988. p. 778 - 798.

ROWE, R. K. & BOOKER, J. K. The analysis of pollutant migration in a non-homogeneous soil. **Géotechnique**, v. 34, n. 4, 1984. p. 601 - 612.

ROWE, R. K.; QUIGLEY R.M.; BOOKER J.R. **Clayey barrier systems for waste disposal.** London, Chapman & Hall, , 1995. p. 17 - 56.

- RUDD, T. Scope of the problem. In: HEAVY metals in wastewater and sludge treatment processes. Sources, analyses and legislation. Florida: CRS Press, 1987. p. 130.
- RYBICKA, E.H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental Study. *Applied Clay Science* n. 9, 1995. p. 369 - 381.
- SALAMUNI, R. Geologia das águas subterrâneas na Região Metropolitana de Curitiba. In: III SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA. Atas: Curitiba: Sociedade Brasileira de Geologia - SBG, v. 1, 1981, p. 372 - 389.
- SAMARIN, A. Encapsulation of solid wastes from industrial products. In: ENVIRONMENTAL management geowater and engineering aspects. Brookfield: Balkema, 1993. p. 63 - 78.
- SANTOS OLIVEIRA, A. M. dos. et al. Ensaio de permeabilidade em solos. São Paulo; Bol. n. 4, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia - ABGE, 3. ed., 1996.
- SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA FOR MINERALS - Joint Committee on powder diffraction standards. 1. ed., DBM publ. [S. l.]
- SHACKELFORD, C.D. Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay. Austin, 1988. Thesis (PHD) University of Texas at Austin.

- _____. Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil, ASTM STP 1142, Philadelphia, 1994. 264 p.
- _____. Waste soil interactions that alter hydraulic conductivity and contaminant transport in soil, ASTM STP 1142, Philadelphia, 1994. p. 110 - 168.
- SHAW, D. J. **Introduccion a la quimica de las superficies e coloides**. Madrid, Alhambra, 1970.
- SILVA, A. S. **Técnicas de caracterização química e físico-química de materiais**. Lisboa, Lab. Nacional de Eng. Civil, 1994. 190 p.
- SIVAPULLAIAH, P. V.; SRIDHARAN, A. Liquid limit of soil mixtures, ASTM, **Geotechnical Testing Journal**, v. 8, 1985. p. 111.
- _____. Effect of pollutter water on the physico-chemical properties of clayey soils. **Environmental geotechnics and problematic soils and rocks**, p. 179 - 189, 1987.
- SOUZA BUENO, B.; MONJE VILAR, O. **Mecânica dos solos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, v. 1, 1995.
- SOUZA - SANTOS, P. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, v. 1, 1989. 499 p.

- _____. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher. v. 3, 1989. 173 p.
- SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, *Chimia* n. 43, 1987. p. 169 - 176.
- STANCATI, G.; NOGUEIRA, J. B.; VILAR, O. M. **Ensaio de laboratório em mecânica dos solos**. São Carlos, EDUSP, 1981. 207p.
- STUMM, W. **Chemistry of the solid - water interface in natural systems**. New York: John Wiley, 1992. 419p.
- TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I. **Estatística básica**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 1985.
- VEGA, S. **Evaluacion epidemiologica de riesgos causados por agentes quimicos ambientales**, OMS, v. 3, 1985. p. 2 - 15.
- VEGTER, J. J. Soil protection in Netherlands. In: **HEAVY metals: problems and solutions**. [S. l.], 1995. 149 p.
- WEBER Jr., W. J. Transport and fate of pollutants in subsurface systems: contaminants sorption and retardation in migration and fate of pollutants in soils and subsoils. [s.l.]: Verlag, 1992. v. 32, p. 3 - 26.

- WISE, W. R. Effects of laboratory scale variability upon batch and column determinations of nonlinearly sorption behavior in porous media. **Water Resources Research**, v.29, n.9, 1993. p. 2983 - 2992.
- YARLAGADDA, P. S.; MATSUMOTO, M. R.; Van BENSCHOTEN, J. E. Characteristics of heavy metals in contaminated soils. **Journal of Environmental Engineering**, 1995.
- YONG, R. N.; CABRAL, A.; WEBER, L. M. Evaluation of clay compatibility to heavy metals transport and contaminant: permeability and retention. In: I CONFERENCE CANADIENNE DE GÉOTECHNIQUE ENVIRONNEMENTALE, Montréal, SCG, 1991. p. 314 -321.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier , 1992. 327 p.
- YONG, R. N.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; PHADUNGCHEWIT, Y. Seletive sequential extration analyses of heavy-metal retention in soils. **Canadian Geotechnical**, Montréal, n.30, 1993. p. 834 - 847.
- YONG, R. N.; PHADUNGCHEWIT, Y. pH influence on seletivity and retention of heavy-metals in some clays soils. **Candian Geotechnical**, Montréal, [s. n.], n. 30, 1993. p. 821 - 833.

ZUQUETTE, L. V. - **Análise crítica da cartografia geotécnica e proposta metodológica para condições brasileiras.** São Carlos, 1987. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 3 v., 673 p.

ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; SINELLI, O. Estudos geotécnicos preliminares dos materiais inconsolidados que constituem a base de lagoas para a disposição de águas de lavagem. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Anais, Belo Horizonte: ABAS, p. 188 - 198, 1992.