ESTUDOS LABORATORIAIS DE SOLOS LATERÍTICOS VISANDO APLICAÇÃO EM LINERS

Laboratorial studies of lateritic residual soils to assess liner's behavior

Antenor Braga Paraguassú*
Fernando Eduardo Boff *
Lázaro Valentim Zuquette *

RESUMO - Estudos laboratoriais foram realizados para caracterização geotécnica, mineralógica e físico-química de dois solos lateríticos residuais (arenoso e argiloso) que ocorrem na região sudeste do Brasil, para avaliação do comportamento de uma mistura desses materiais visando o seu emprego como liner. Para caracterização geotécnica, empregaram-se a análise granulométrica conjunta, os limites de consistência e a condutividade hidráulica; para caracterização mineralógica da fracção fina, utilizaram-se as técnicas de análise térmica diferencial e de difração de Raios X; para caracterização físico-química, determinaram-se o pH em água e em KCl, a capacidade de troca catiônica, a superfície específica, a titulação potenciométrica e a capacidade de tamponamento. Para simular o comportamento de contaminantes inorgânicos na Mistura, empregou-se o ensaio de percolação em colunas. Os resultados obtidos permitiram concluir que a Mistura considerada apresenta qualidades básicas satisfatórias em termos de retenção dos íons Cu^{++}, Cl^- e K^+ em concentrações de cloretos de 10 a 410 ppm.

SYNOPSIS - In order to evaluate the behaviour of a mixture of two lateritic residual soils as a liner, laboratorial experiments were carried out to assess geotechnical, mineralogical and physicochemical characteristics for these materials that occur in Southeast of Brazil. For the geotechnical characterization grain size distribution, Atterberg limits and permeability tests were performed. Differential thermic analysis and X-Ray difractometry tests were applied to verify the mineralogy of the fine fraction. The physicochemical characteristics have been done by the determination of the cation exchange capacity, specific surface, pH in water and KCl, potentiometric titration and buffer capacity. Column tests with inorganic contaminants were carried out to assess the retardation factor and distribution coefficient. The results have led to the conclusion that the mixture presents basic conditions concerning Cu^{++}, Cl^- and K^+ retention in the concentrations range of 10 to 410 ppm.

1 - INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários, nas últimas décadas, tornou-se uma prática comum em todo mundo, por ser um método ambientalmente aceitável e económico. No entanto, para uma correcta disposição, alguns cuidados devem ser tomados já que os resíduos sólidos liberam líquidos contaminantes que podem atingir as águas superficiais e subsuperficiais. Levando-se em conta este fato, uma das preocupações principais durante o projecto e operação de um aterro sanitário é reduzir ao máximo o impacto ambiental negativo que o lixiviado poderá causar ao meio ambiente.

O controle do fluxo dos líquidos percolados em um aterro sanitário pode ser feito com barreiras de fundo e laterais (liners), sendo elas constituídas, de uma maneira geral, de

* Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Geotecnia, Brasil

materiais naturais (rochas ou solos argilosos) e solos argilosos compactados associados ou não com geomembranas.

A bibliografia mostra que para construção de liners, por razões práticas e económicas, os materiais naturais vem sendo os mais intensamente estudados e que dentre eles os solos tropicais são os menos conhecidos.

Na avaliação de materiais naturais argilosos para fins de utilização como liners, deve se conhecer o tipo de argilomineral presente, sua distribuição quantitativa, suas propriedades físicas e físico-químicas, assim como os mecanismos de atenuação tais como sorção, biodegradação, precipitação, etc. Quando esses materiais não se apresentam fracturados e, com mineralogia e permeabilidade adequadas, são os preferidos para essa finalidade.

Outro tipo de liners, os argilosos compactados, são camadas argilo-arenosas ou areno-argilosas compactadas, de espessura variável, porém em sua maioria com aproximadamente 1 m. Para Rowe *et al.* (1995) os pontos críticos no estudo destes liners são a permeabilidade e a compatibilidade entre as argilas e o fluido contaminante.

Para viabilidade económica do emprego dos liners de solos argilosos compactados é necessário que jazidas adequadas estejam próximas aos locais de instalação dos aterros sanitários. No Brasil, os solos tropicais ocupam a maior parte do seu território, razão pela qual, o estudo sobre a potencialidade de emprego para essa finalidade, é de grande interesse.

Na presente pesquisa foram estudados solos das formações Botucatu (TJ) e Serra Geral (JK), arenosos e argilosos respectivamente, que ocorrem no Estado de São Paulo, na região sudeste do Brasil (Fig. 1). Estes solos e a Mistura entre eles na proporção em massa seca de 75% de material arenoso e de 25% de material argiloso foram avaliados por meio de ensaios de caracterização geotécnica, mineralógica e físico-química. Para simular o comportamento dos contaminantes na Mistura, empregou-se o ensaio de percolação em colunas com amostras compactadas.

2 - CARGAS SUPERFICIAIS DAS PARTÍCULAS DO SOLO: COMPORTAMENTO E DETERMINAÇÃO

A capacidade de troca de cátions e de ânions entre os sólidos e os íons em solução afecta significativamente o fluxo de contaminantes e está relacionada com a carga electrostática superficial das partículas do solo. A magnitude e a distribuição dessa carga varia de acordo com as partículas componentes do solo. Em geral, as cargas electrostáticas dos solos formados em condições de clima temperado apresentam um predomínio de cargas permanentes (negativas), enquanto nos de clima tropical predominam as cargas variáveis (positiva e negativa), resultantes das diferentes assembleias mineralógicas presentes nestes dois tipos de solos.

Os principais constituintes responsáveis pelas cargas variáveis são os argilo-minerais do grupo da caulinita e os óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Nestes constituintes a quimiosorção de H^+ e OH^- durante a dissociação de H_2O contribui, significativamente, para o desenvolvimento das cargas variáveis, cujo sinal e magnitude dependem do pH do meio aquoso. Num determinado valor de pH o balanço de cargas superficiais variáveis do sistema solo pode ser nulo. Este valor recebeu as seguintes denominações: ponto isoelétrico PIE (Bell e Gillman, 1978 e Pyman *et al.*, 1979), pHo (Wann e Uehara, 1978 e Singh e Uehara, 1988), ponto zero de titulação (Caldas *et al.*, 1980), ponto de carga protônica líquida zero PCPLZ e também ponto de efeito salino zero PESZ (Parker *et al.*, 1979).

Dentre os métodos empregados para determinação do balanço de cargas superficiais variáveis dos solos utilizaram-se, na presente pesquisa, as técnicas de titulação potenciométrica (determinação do pHo) e capacidade de tamponamento.

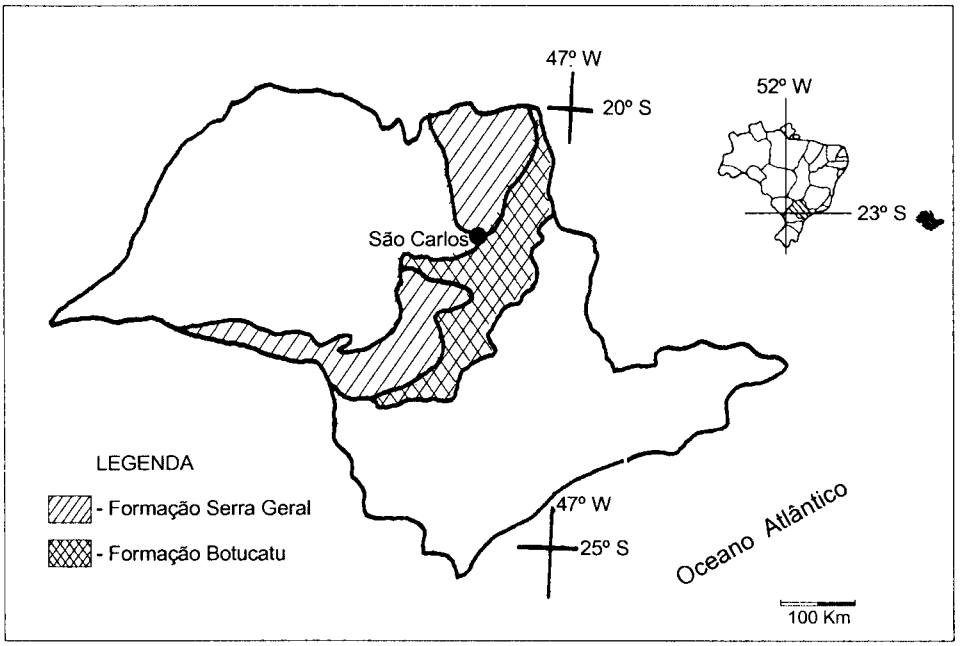

Fig. 1 – Mapa de localização das formações Botucatu (TJ) e Serra Geral (JK) no Estado de São Paulo, Brasil.

A titulação potenciométrica seguiu o procedimento preconizado por Camargo *et al.* (1986), que consiste na titulação da amostra com H^+ e OH^- a três diferentes concentrações do electrólito. Em um determinado valor de pH quando as curvas de titulação se interceptam, as concentrações de H^+ e OH^- adsorvidos são as mesmas e, neste ponto a carga líquida independe da concentração salina tornando-se nula, recebendo a denominação de ponto de carga zero (pHo).

A capacidade de tamponamento de um solo diz respeito a sua habilidade em resistir a mudanças de pH. Ela é maior em solos compostos por partículas dotadas de um grande percentual de carga variável.

A capacidade de tamponamento pode ser obtida por dois procedimentos. O primeiro, expresso na equação (1) proposta por Yong *et al.* (1992), que considera a capacidade de tamponamento ß como a variação de pH em função da adição de um ácido (C_A) ou de uma base forte (C_B) em termos de cmol/Kg/pH, ou seja, representa a variação de massa de soluto adsorvida numa massa de solo em função do pH da solução.

$$ß = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{dC_A}{dpH} \tag{1}$$

No segundo procedimento, Singh e Uehara (1988) definem a capacidade de tamponamento ß de um solo pela seguinte equação:

$$ß = \frac{Sd\sigma}{dpH} \tag{2}$$

onde S é a superfície específica, e dσ/dpH é a derivada da equação (1) ou a declividade da curva de titulação potenciométrica. Logo,

$$ß = S\left(-1{,}15z\left(\frac{2c \in RT}{\pi}\right)^{1/2} \cosh 1{,}15z(pHo - pH)\right) \quad (3)$$

Como se observa nas equações (2) e (3), consideram-se algumas variáveis complementares a equação (1) como: superfície específica S, pHo, pH, concentração do electrólito, valência do contra-íon (íon com carga contrária a do solo), constante dielétrica do solvente e a temperatura.

Nota-se que quanto maiores forem as diferenças entre pH e pHo ou, quanto maiores forem as concentrações e a valência dos contra-íons, maior será a capacidade de tamponamento ß e a retenção do solo. O aumento da capacidade de tamponamento pode ser avaliado pelas curvas de capacidade de tamponamento e de titulação potenciométrica. Curvas menos inclinadas indicam ß superiores, enquanto que as mais inclinadas indicam ß inferiores, para o intervalo de pH considerado. A capacidade de tamponamento reflecte o potencial do solo para interagir efectivamente com o contaminante iônico. Valores elevados indicam uma forte habilidade em adsorver um íon contaminante com carga de sinal contrário daquele apresentado pelo solo (Yong *et al.*, 1992).

3 - ENSAIOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS: FUNDAMENTOS E EQUIPAMENTO UTILIZADO

Os ensaios de coluna têm sido realizados com propósitos relacionados à obtenção de parâmetros em projectos destinados à retenção de poluentes. De uma maneira geral, consistem na percolação de soluções de concentrações conhecidas em colunas de solos compactados (ou misturas compactadas de solos). As soluções percoladas são analisadas e por comparação com as concentrações inicialmente aplicadas construem-se curvas de chegada, a partir das quais se obtém os parâmetros de transporte relativos ao material e aos solutos. Nelas são plotados na ordenada os valores das concentrações dos efluentes (C) em relação à concentração dos influentes (C_0) e na abcissa o valor do número de volumes de vazios (T) ou o tempo de percolação (t), até ser atingido o equilíbrio, ou seja, até que $C/C_0 = 1$. Os parâmetros como o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) e o factor de retardamento (R_d), podem ser estimados por ajustes de curvas teóricas (soluções analíticas) aos dados experimentais.

O factor de retardamento (R_d), é adimensional e está relacionado à habilidade que um determinado material possui para adsorver solutos durante o transporte. Pode ser obtido a partir da curva de chegada por dois procedimentos: o primeiro através da expressão (Freeze e Cherry, 1979):

$$R_d = \frac{V(C = 0{,}5C_0)}{Vv} \quad (4)$$

onde $V(C=0{,}5C_0)$ é o volume de fluido percolado quando a concentração do poluente no efluente atinge 50% da concentração inicial.

O segundo, através de considerações sobre o balanço de massa limitado pela área da secção transversal (A) e o comprimento (L) de uma coluna finita, empregando-se as equações (5) ou (6) propostas por Shackelford (1994).

$$v\int_0^t [C_0 - C(t)]dt = R_d \int_0^L C_r(x,t)dx \qquad (5)$$

A equação estabelece o balanço líquido de massa na coluna

$$\int_0^\infty \left[1 - \frac{C(T)}{C_0}\right] dT = R_d = H \qquad (6)$$

onde sua integral representa a área acima da curva de chegada (R_d), de acordo com o citado autor.

Para obtenção do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) pode-se utilizar a solução analítica de Ogata (1970).

$$\sum \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}\left[erfc\left(\frac{L - vt}{2\sqrt{D_h t}}\right) + \exp\left(\frac{vL}{D_h}\right) erfc\left(\frac{L + vt}{2\sqrt{D_h t}}\right)\right] \qquad (7)$$

onde C_0 é a concentração inicial [ML^{-3}], C é a concentração do efluente, L o comprimento do corpo de prova, v a velocidade linear média do líquido percolante, t o tempo, D_h o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}] e erfc o erro complementar da função.

O valor de (D_h) é determinado pela equação (7), escolhendo-se um ponto qualquer da curva de chegada, excepto o ponto onde C/C_0=0,5. Teoricamente qualquer ponto da curva deve resultar em valores idênticos de D_h.

Na presente pesquisa os corpos de prova foram moldados directamente nos cilindros destinados aos ensaios de coluna e para manutenção dos níveis de condutividade hidráulica dentro dos critérios recomendados para o bom desempenho dos liners argilosos, a moldagem dos corpos de prova foi feita nas seguintes condições:

- grau de compactação (energia Proctor normal 98% ± 1%),
- humidade ligeiramente superior à humidade óptima (15,1% + 0,5%).

O controle de compactação em campo, deve ser executado no sentido de manter os limites utilizados na compactação dos corpos de prova em laboratório. Caso o grau de compactação seja inferior a 96% e a humidade de compactação inferior a 1% da óptima, a condutividade hidráulica será superior a 10^{-6} cm/s, e portanto a mistura não se comportará como uma barreira.

Os ensaios de coluna iniciaram-se com a percolação de água deionizada através dos corpos de prova até ser atingida a estabilidade física (permeabilidade constante) e físico-química (condições de condutividade eléctrica e pH constantes), que terá duração entre 10 e 15 dias. Em seguida interrompeu-se o fluxo de água, introduziram-se as soluções salinas contendo os íons Cu^{++}, K^+ e Cl^- a diferentes concentrações (indicadas nas Fig.s 14 a 18), injectadas a uma pressão constante de 76 kPa e a temperatura de 20±1°C.

4 - CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA E DOS SOLOS USADOS NOS ENSAIOS

As características mineralógicas, geotécnicas e físico-químicas dos solos das formações Serra Geral e Botucatu e da sua Mistura encontram-se nos Quadros 1 e 2. Esta mistura é composta de 75% de solo Botucatu (arenoso) com 25% de Serra Geral (argiloso) e foi

escolhida para os ensaios de coluna por apresentar, segundo Leite *et al.* (1998), propriedades geotécnicas satisfatórias quanto a trabalhabilidade e condutividade hidráulica.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em corpos de prova compactados com energia do Proctor normal nas colunas destinadas a percolação de contaminantes, sob fluxo e carga hidráulica constantes.

Quadro 1 – Mineralogia da fracção argila dos solos das formações Serra Geral e Botucatu determinada por difração de Raios-X e análise térmica diferencial.

Solo	Conteúdo mineralógico
Serra Geral	Caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e Al (gibsita, goetita, hematita, magnetita).
Botucatu	Caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e Al (magnetita, gibsita) e quartzo.

5 - RESULTADOS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A metodologia de laboratório adoptada baseou-se nas condições citadas anteriormente, com algumas adaptações para se adequar às condições laboratoriais e aos materiais em estudo. Foram desenvolvidas titulações para os solos e a Mistura, e a partir das curvas de titulação obtidas (Fig. 2), traçaram-se as curvas de capacidade de tamponamento representadas nas Fig.s 3 e 4.

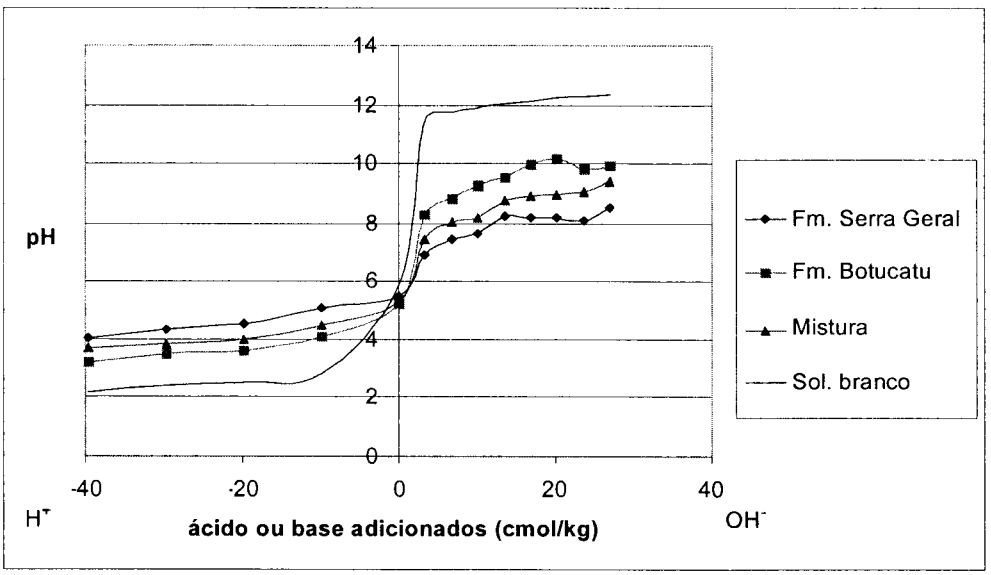

Fig. 2 – Curvas de titulação em pH ácido e alcalino para as suspensões dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, sua Mistura e uma solução em branco.

Quadro 2 – Características físicas e físico-químicas dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, e de sua Mistura na proporção de 25% SG e 75% BT.

PROPRIEDADES	SOLOS		
	MISTURA	SERRA GERAL	BOTUCATU
Peso específico dos sólidos ρ_s (kN/m^3) [1]	27,33	30,94	27,21
Granulometria (%) [2]			
Argila (<0.002 mm)	30,2	49	18,0
Silte (0.002 – 0.075 mm)	10,23	26,8	7,8
Areia (0.075 - 0.42 mm)	59,6	24,2	74,2
Limite de liquidez (%) [3]	28	49	19
Limite de Plasticidade (%) [4]	20	37	15
Índice de plasticidade (%)	8	12	4
Limite de contracção (%) [5]	20	30	-
Compactação [6]			
Humidade óptima w (%)	15,1	31,25	12,14
Peso esp. seco máximo ρ_d (kN/m^3)	18,80	15,05	19,60
Condutividade hidráulica (m/s) K 20°C	5.10^{-9}	$2,6.10^{-9}$	$5,6.10^{-9}$
Capacidade de Troca de Cátions (CTC) (cmols/Kg) [7]	2,20	2,75	1,15
Superfície Específica (m^2/g) [7]	12,83	21,53	5,53
pH do solo (H_2O) [8]	5,21	5,47	5,07
pH do solo ($kC\ell$) [8]	5,81	6,33	4,89

[1] ASTM D854 (American Society of Testing Materials)
[2] ABNT MB-32 (Associação Brasileira de Normas Técnicas)
[3] ABNT MB-30
[4] ABNT MB-31
[5] ABNT MB-55
[6] ABNT MB33
[7] Ensaio de Azul de Metileno (Pejon, 1994)
[8] Camargo *et al.* (1986)

As Fig.s 5, 6 e 7 foram elaboradas colocando-se na ordenada o pH de equilíbrio e na abcissa a quantidade de H^+ ou OH^- em meq/100g de solo. No pH desejado, na concentração específica, encontra-se na abcissa o valor da carga líquida. Essas figuras representam as curvas de titulação potenciométrica para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e da Mistura nas concentrações de soluções de KCl de 0,1N; 0,01N e 0,001N.

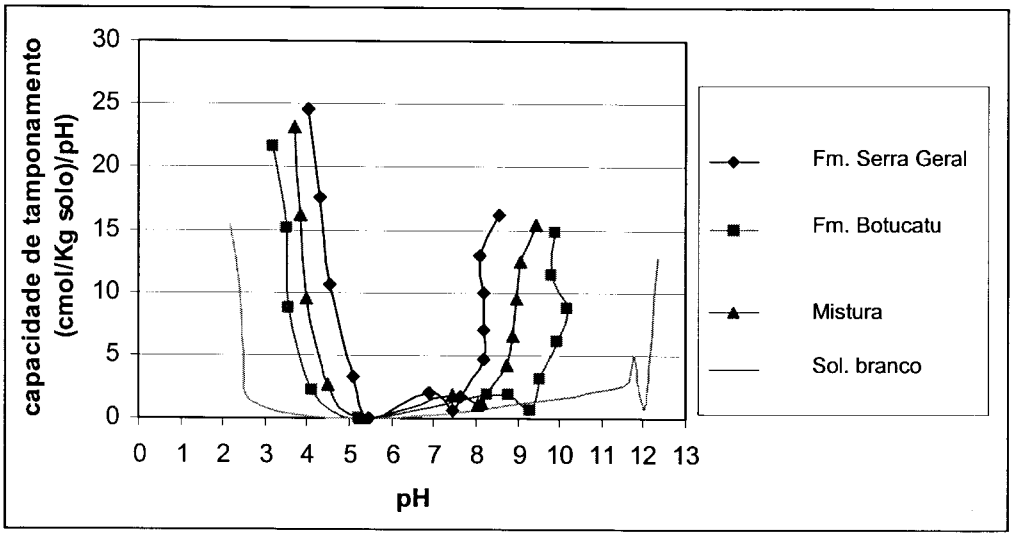

Fig. 3 – Curvas de capacidade de tamponamento das suspensões dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, sua Mistura e uma solução em branco em função do pH.

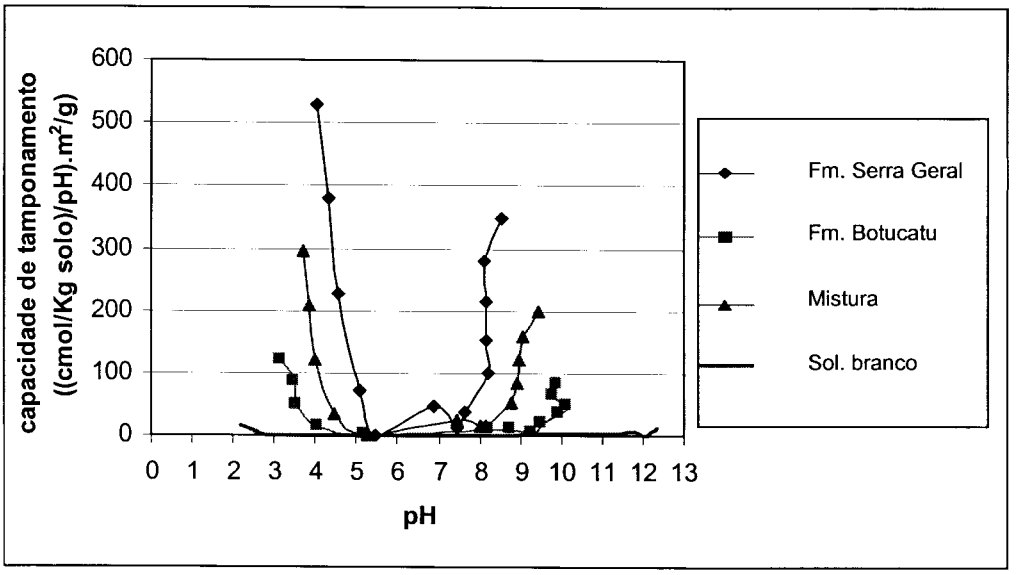

Fig. 4 – Curvas de capacidade de tamponamento, considerando a superfície específica, das suspensões dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, sua Mistura e uma solução em branco em função do pH.

Para se obter a variação da carga superficial variável líquida do solo se faz a coincidência do ponto onde determina-se o pHo das curvas com a ordenada onde se encontra a variação do pH, no valor de pH que caracteriza o pHo, conforme Fig.s 8, 9 e 10.

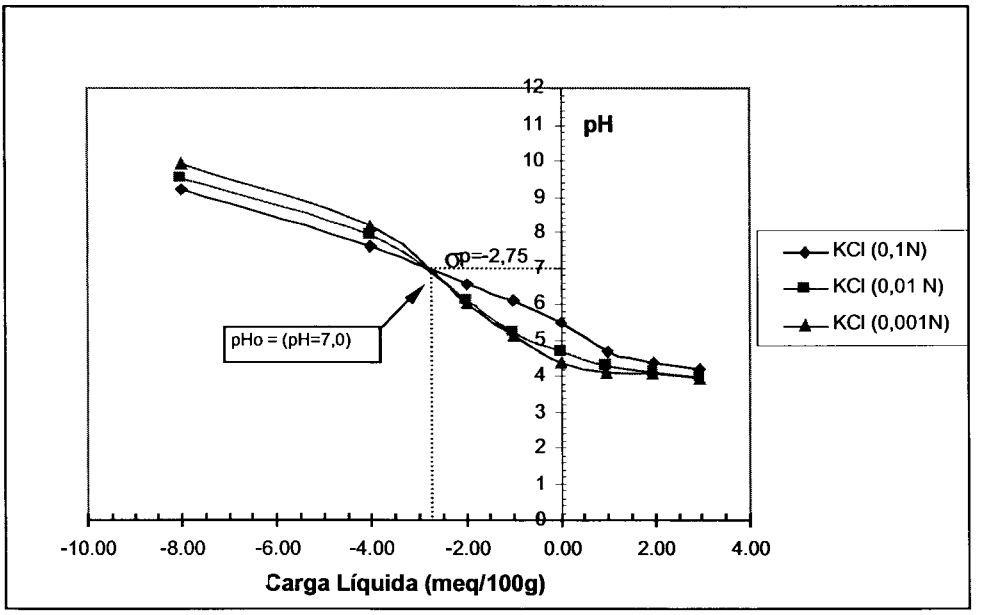

Fig. 5 – Curvas de titulação potenciométrica para o solo da Formação Serra Geral.

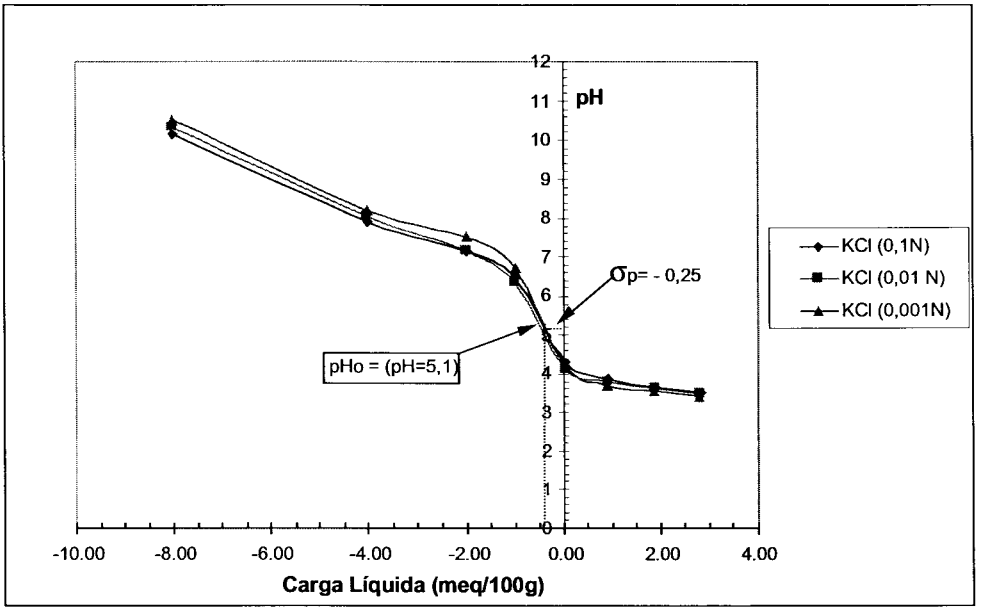

Fig. 6 - Curvas de titulação potenciométrica para o solo da Formação Botucatu.

A partir dos gráficos dispostos nas Fig.s 8, 9 e 10 obteve-se a curva para capacidade de tamponamento com relação a variação de pH, como mostram as Fig.s 11, 12 e 13.

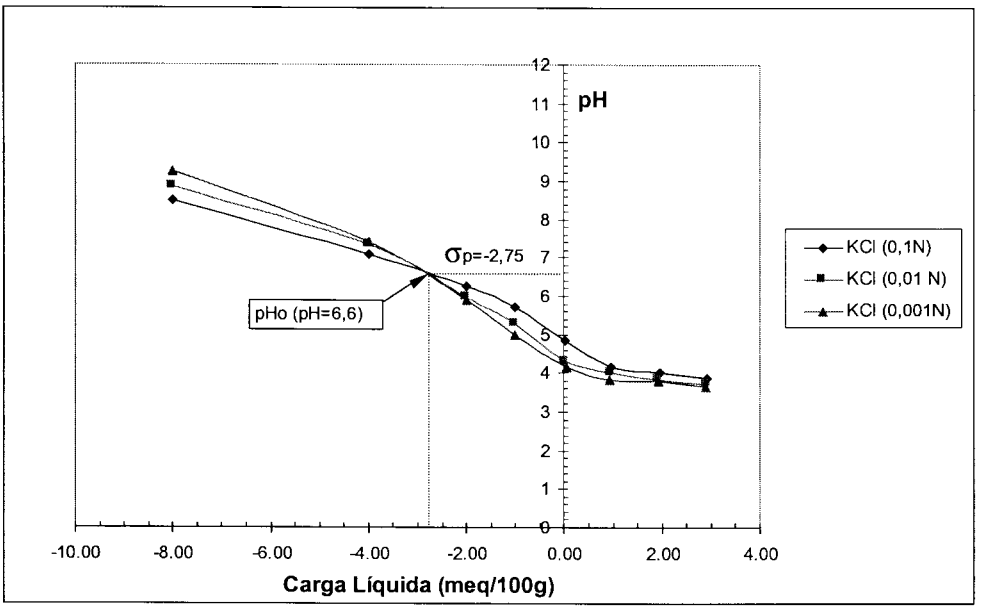

Fig. 7 – Curvas de titulação potenciométrica para a Mistura.

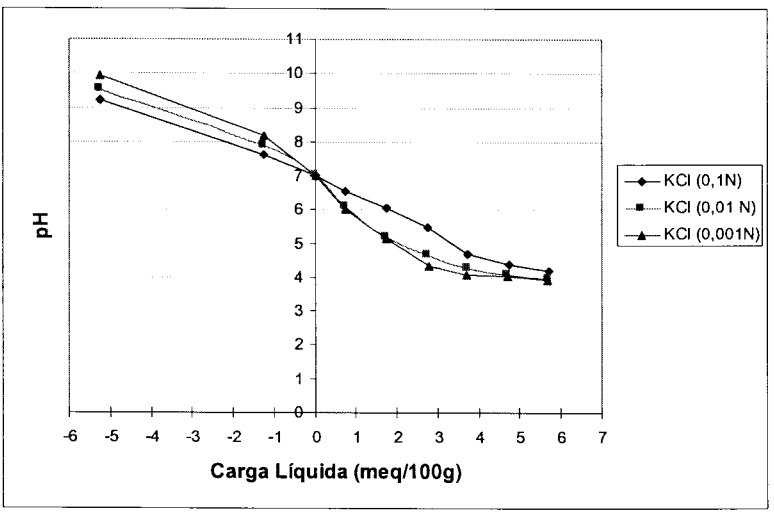

Fig. 8 – Curvas de variação da carga variável líquida do solo da Formação Serra Geral.

6 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE COLUNA

Os ensaios de percolação foram realizados na mistura compactada, em 6 colunas, 5 com diferentes concentrações de KCl e $CuCl_2.2H_20$ e uma delas em branco (percolação apenas com água deionizada). No Quadro 3 estão relacionados os principais parâmetros de compactação e os valores de condutividade hidráulica (K20°C). A compactação dos corpos de prova foi

realizada em três camadas de acordo com procedimento do Proctor normal, buscando uma adequada integração entre elas, evitando criar superfícies selantes ou permeáveis.

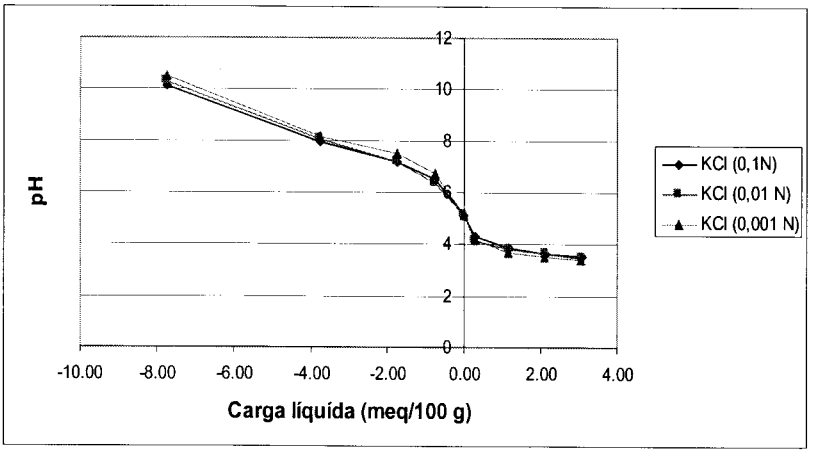

Fig. 9 – Curvas de variação da carga variável líquida do solo da Formação Botucatu.

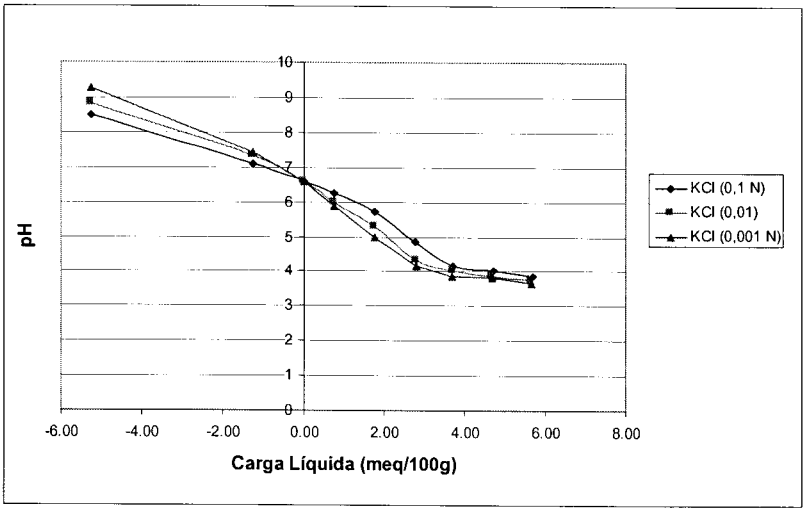

Fig. 10 – Curvas de variação da carga variável líquida da Mistura.

Durante os ensaios foram colectados e medidos, continuamente, os volumes das soluções efluentes e no instante em que era completado o volume de solução correspondente a um múltiplo do volume vazios do corpo de prova, foram retirados volumes suficientes de amostras dessas soluções para análises químicas (concentração dos íons) e físico-químicas (pH, Eh, condutividade eléctrica). As amostras foram colectadas directamente do conduto de saída, portanto representando uma medida pontual em termos de tempo de colecta.

A percolação com as soluções prosseguiu até que a concentração do efluente atingiu, no mínimo, valores iguais a concentração inicial da solução e foram utilizados para elaborar as curvas de chegada para cada íon.

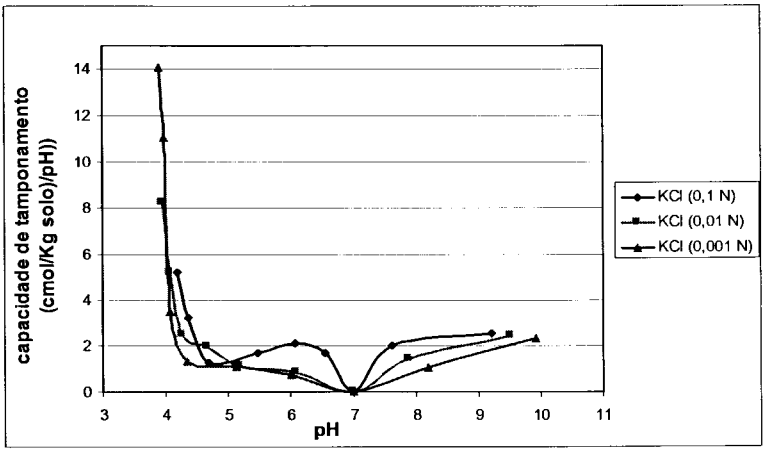

Fig. 11 – Curvas de capacidade de tamponamento para suspensões do solo da Formação Serra Geral nas concentrações de soluções de KCl de 0,001 N; 0,01N e 0,1N.

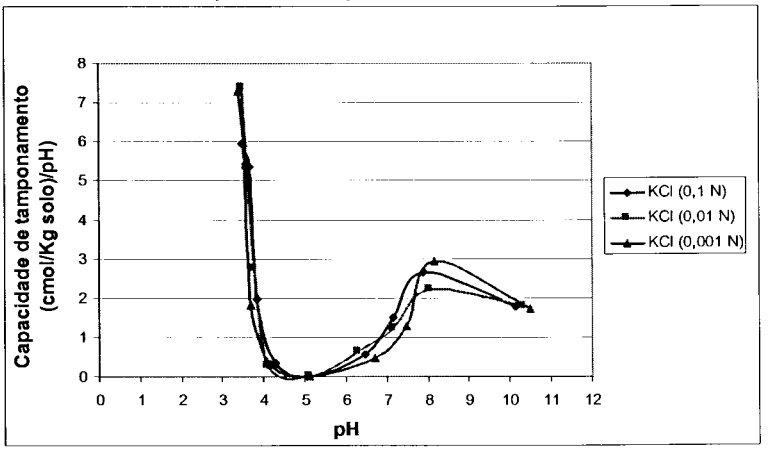

Fig. 12 – Curvas de capacidade de tamponamento para suspensões do solo da Formação Botucatu nas concentrações de soluções de KCl de 0,001 N; 0,01N e 0,1N.

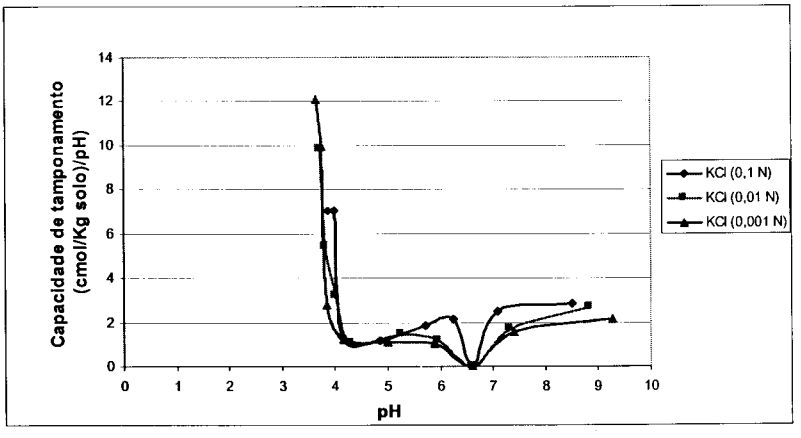

Fig. 13 – Curvas de capacidade de tamponamento para suspensões do solo da Mistura nas concentrações de soluções de KCl de 0,001 N; 0,01N e 0,1N.

Quadro 3 – Parâmetros de compactação e valores de condutividade hidráulica dos 6 corpos de prova submetidos aos ensaios de percolação com água e soluções contaminantes em colunas. Na coluna 6 a percolação foi apenas com água deionizada (prova em branco).

COLUNAS/ CARACTE-RÍSTICAS	1	2	3	4	5	6
Peso específico dos sólidos (kN/m^3)	27,33	27,33	27,33	27,33	27,33	27,33
Peso específico seco máximo (kN/m^3)	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8
Humidade óptima (%)	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1
Altura da coluna (cm)	15,26	15,14	15,28	15,27	15,26	15,27
Diâmetro da coluna (cm)	9,78	9,76	9,77	9,76	9,76	9,76
Área da Base (cm^2)	75,12	74,82	74,97	74,82	74,68	74,82
Volume da coluna (cm^3)	1173	1156	1156	1154,5	1159,6	1161,5
Massa húmida do corpo de prova (g)	2506,19	2479,57	2499,33	2482,28	2521,32	2502,93
Humidade da amostra (%)	16,09	16,21	16,43	16,65	16,46	15,76
Energia compactação (golpes total)	90	88	88	88	89	89
Grau de compactação %	97,9	98,2	98,8	98,0	99,3	99,0
Peso específico húmido (kN/m^3)	21,37	21,45	21,62	21,50	21,74	21,55
Peso específico seco compactado (kN/m^3)	18,4	18,46	18,57	18,43	18,67	18,62
Índice de vazios (e)	0,485	0,481	0,472	0,483	0,464	0,468
Porosidade (n) %	32,7	32,5	32,1	32,6	31,7	31,9
Grau de saturação (%)	90,67	92,15	95,19	94,26	96,97	92,01
Volume de Vazios (cm^3)	383,10	375,47	370,61	376,02	367,5932	370,286
Condutividade hidráulica, t=20ºC (m/s)	$3,24 \times 10^{-9}$	$5,96 \times 10^{-9}$	$5,12 \times 10^{-9}$	$5,06 \times 10^{-9}$	$8,1 \times 10^{-10}$	1×10^{-8}

7 - CURVAS DE CHEGADA

As curvas de chegada para os íons Cu^{++}, K^+ e Cl^- estão apresentadas nas Fig.s 14 a 18.

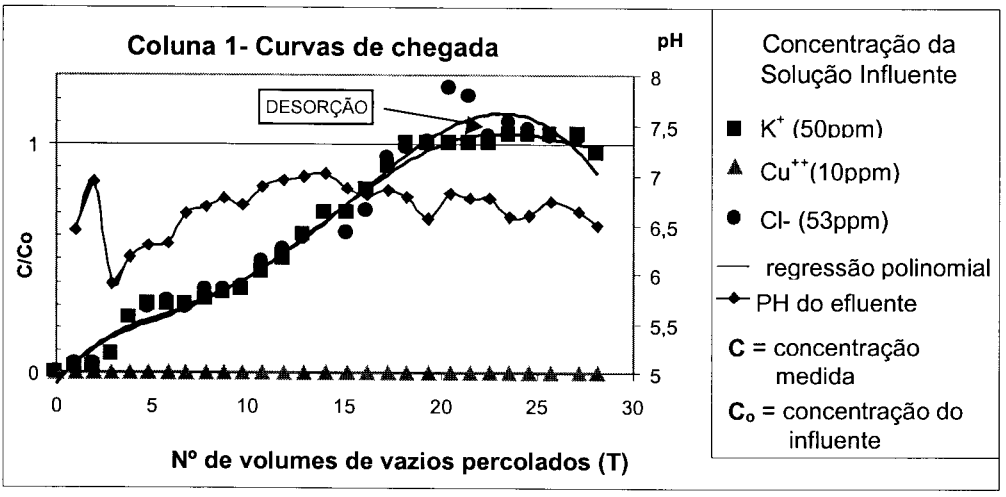

Fig. 14 – Curvas de chegada dos íons K^+, Cu^{++} e Cl^- com a curva de variação de pH para a coluna 1.

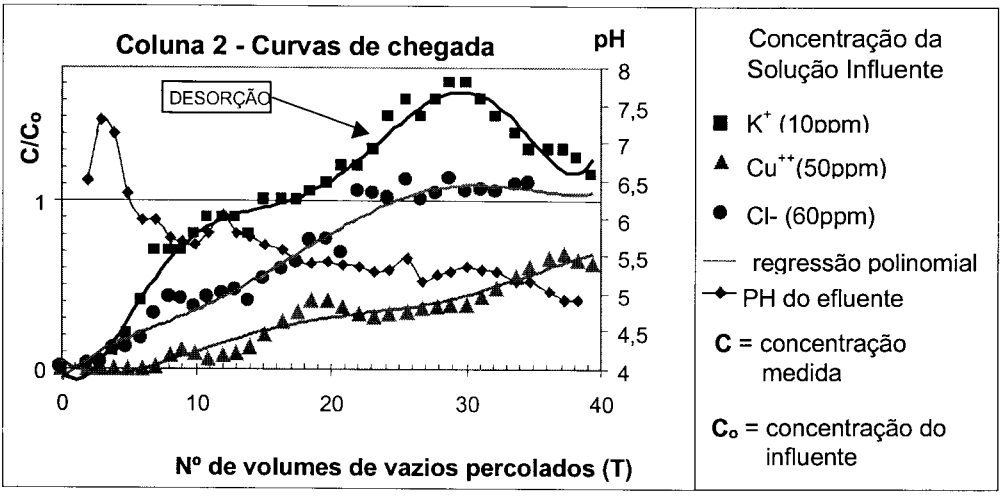

Fig. 15 - Curvas de chegada dos íons K^+, Cu^{++} e Cl^- com a curva de variação de pH para a coluna 2.

Em função das grandezas apresentadas pela condutividade hidráulica da ordem de 10^{-9} m/s, da constituição mineralógica e dos valores do peso específico seco das colunas, adoptou-se para o cálculo do factor de retardamento a proposta de Shackelford (1995) que considera o balanço de massa. Os valores obtidos encontram-se no Quadro 4. Este quadro, apresenta também os resultados do factor de retardamento (R_d) obtidos pelo caminho $C/C_0 = 0,5$, seu

equivalente em número de volumes de vazios percolados e ainda o coeficiente de distribuição (K_d) para cada constituinte químico e concentração, que foi calculado pela equação (8).

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\theta} K_d \tag{8}$$

onde R_d é o factor de retardamento, γ_d o peso específico seco, θ a unidade volumétrica e K_d o coeficiente de distribuição.

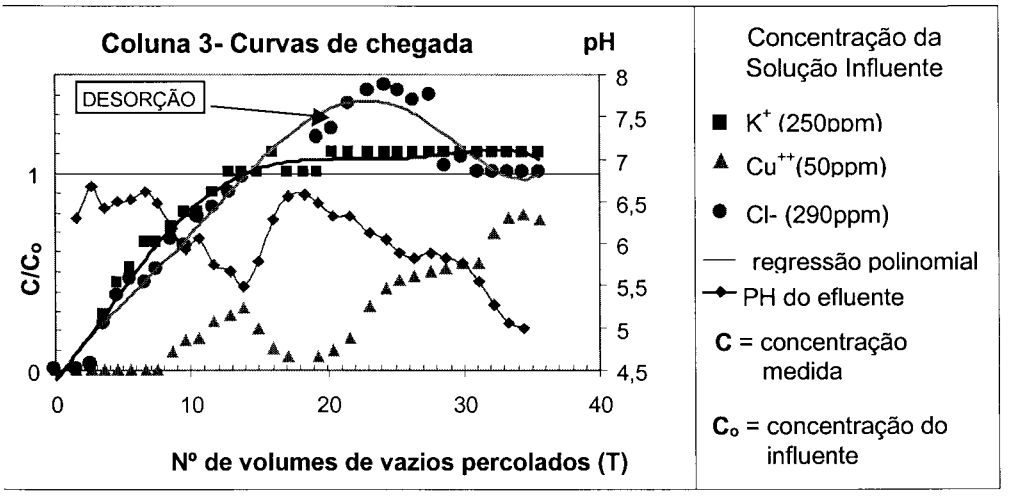

Fig. 16 - Curvas de chegada dos íons K^+, Cu^{++} e Cl^- com a curva de variação de pH para a coluna 3.

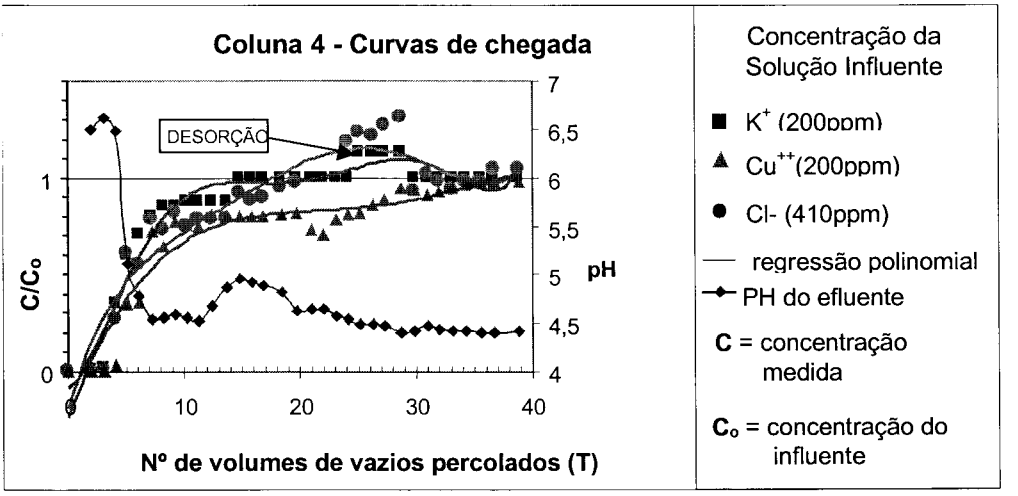

Fig. 17 - Curvas de chegada dos íons K^+, Cu^{++} e Cl^- com a curva de variação de pH para a coluna 4.

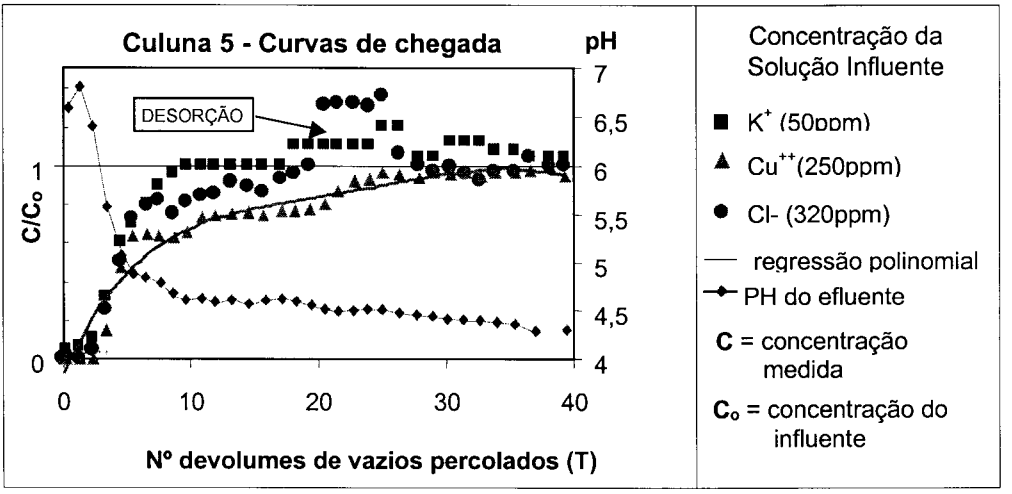

Fig. 18 – Curvas de chegada dos íons K^+, Cu^{++} e Cl^- com a curva de variação de pH para a coluna 5.

8 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

A avaliação das informações obtidas nos ensaios permitiu caracterizar e quantificar as cargas superficiais variáveis presentes nas partículas dos solos das formações Serra Geral, Botucatu e na Mistura, assim como determinar em que condições de pH as retenções são mais favoráveis.

O elevado conteúdo de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e de caulinita presentes na fracção fina, são os responsáveis pela capacidade sorciva mais elevada (troca iônica) do que a esperada, teoricamente, para estes materiais.

Os valores pHo para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e para a Mistura são respectivamente 7,0; 5,1 e 6,6 (Fig.s 5, 6 e 7). Nota-se no entanto, que o ponto de carga zero está deslocado para um valor de pH ligeiramente inferior ao pHo numa razão de carga líquida igual a σ_p. Os valores de pHo para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e a Mistura situam-se entre os intervalos de 4,2 a 5,5; 4,1 a 4,3 e de 4,1 a 4,9.

Nos gráficos de capacidade de tamponamento (Fig.s 3 e 4) é possível relacioná-la com a composição (ou superfície específica) da fracção fina dos solos e com a variação do pHo da solução. Isso mostra que nas suspensões de solos onde as fracções argilosas possuem maior superfície específica e nas condições em que os valores de pH afastam-se de pHo, a capacidade de tamponamento tende a sofrer um incremento. Afastando-se dos valores de pH correspondentes ao pHo constatou-se uma elevação progressiva da capacidade de tamponamento nas suspensões dos solos estudados (Fig.s 11, 12 e 13). Esse incremento é mais significativo para soluções ácidas do que para soluções básicas.

Observa-se uma tendência de aproximação entre as curvas de chegada das colunas 4 e 5 (Fig.s 17 e 18) em valores de pH baixos (pH < 4,5) indicando que as capacidades de retenção tendem a se igualarem (equiparem) para todos os íons (cátions e ânions). Este comportamento pode estar associado numa condição de pH de equilíbrio entre solo-solução situada próxima ao ponto de carga zero (pHo). A mistura não apresenta potencial quanto a erodibilidade e a expansão, porém apresenta índices significativos quanto a contracção (Quadro 3) que pode ser

controlada em campo com uma cobertura temporária, de baixo custo, de palhas ou mesmo de plástico.

A forte sorção (atenuação) sofrida pelo Cu^{++}, pode ser explicada pelo seu elevado potencial iônico (> valência) e poder de troca quando comparado ao K^+ e Cl^-.

A semelhança das curvas de chegada de Cl^- e K^+, apesar do cloreto ser na maioria das vezes ligeiramente mais atenuado do que o K^+, revela um potencial de retenção similar entre estes íons. Tal comportamento pode ser explicado pela condição de carga variável superficial predominante no sistema. Comparando-se as curvas de chegada obtidas nos experimentos, com excepção da coluna 1, observa-se que transcorreram em condições de pH predominantemente abaixo do valor de pHo (pH comum = 6,6) o que indica, para a Mistura de solos empregada, uma condição ligeiramente favorável à retenção de ânions.

No Quadro 4 observam-se alguns aspectos que chamam a atenção quanto aos valores do factor de retardamento. Os valores obtidos para Cl^- são muito altos quando se considera o Cl^- como um traçador inorgânico ($R_d \approx 1$). Tais valores estão relacionados às características em termos do predomínio de cargas, que na Mistura é positivo $\Delta pH = +0,60$, valor extraído do Quadro 2 ($\Delta pH = pHKCl - pH\ H_2O$).

Quadro 4 – Resultados para as colunas relativos ao factor de retardamento (R_d) e ao coeficiente de distribuição (K_d); a é o valor de R_d obtido via proposta de Shackelford (1995) e b obtido pela relação $R_d \simeq C/C_0 = 0,5$.

Íons \ colunas / con-centração	1			2			3			4			5		
	R_d		K_d	R_d		K_d	R_d		K_d	R_d		K_d	R_d		K_d
	a	b		a	b		a	b		a	b		a	b	
K^+ 10				8	7	1,20									
K^+ 50	9	11	1,34										5	5	0,73
K^+ 200										6	5	0,87			
K^+ 250							7	5	1,05						
Cu^{++} 10	30	α	4,46												
Cu^{++} 50				25	25	3,76	24	26	3,54						
Cu^{++} 200										12	6	1,74			
Cu^{++} 250													12	7	1,75
Cl^- 53	10	11	1,49												
Cl^- 60				12	14	1,80									
Cl^- 290							7	7	1,05						
Cl^- 320													5	5	0,73
Cl^- 410										7	5	1,015			

Quanto aos resultados obtidos para o factor de retardamento segundo o método ($C/C_0 = 0,5$), eles são maiores que os obtidos pelo balanço de massa, porém há uma tendência a se aproximarem em concentrações elevadas. Para todos os íons envolvidos existe uma tendência para diminuir os valores do factor de retardamento com o aumento da concentração total, independente da contribuição de cada íon.

O pH da solução efluente foi controlado pela adsorção do íon Cu^{++}, e quando a relação C/C_0 atinge a igualdade não há variação do pH. Tal condição não é válida para o K^+ e Cl^-.

Observa-se, também, que a competitividade diminui quanto a concentração de cada íon aumenta, mantendo as proporções.

Considerando a capacidade de tamponamento e a variação de carga líquida da mistura verifica-se que o pH do efluente estabiliza-se no pH onde há, também, alteração quanto ao comportamento do tamponamento e na variação da carga variável líquida.

9 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo eletroquímico, aliado à análise mineralógica qualitativa dos solos estudados, confirmou a importância dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al na capacidade sorciva (troca iônica) destes solos. Destaca-se a importância dos ensaios de titulação, para melhor compreensão dos mecanismos de interacção físico-química entre solos com cargas variáveis e contaminantes inorgânicos, quando relacionados ao pH.

A análise dos resultados permitiu caracterizar e quantificar as cargas superficiais (variável e permanente) presentes nos solos e na Mistura assim como determinar os intervalos de pH mais favoráveis para retenção dos íons K^+ e Cl^-. As melhores condições de atenuação para estes íons foram alcançadas para todos os solos, respectivamente, em soluções com pH alcalino (pH >8) e ácido (pH < 5) ou seja com o afastamento do pHo. A preponderância sorciva do Cu^{++} na ordem de competitividade é independente do pH e da concentração relativa entre os íons envolvidos.

Os ensaios em colunas da Mistura compactada composta de 25% de solo da Formação Serra Geral e 75% da Formação Botucatu permitiram avaliar os parâmetros relativos ao transporte dos íons, assim como suas variações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) imprescindíveis à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM - American Society for Testing and Materials. *Standard Method for Specific Gravity of Soils*; D-854, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Solo – Análise Granulométrica*; (MB 32) NBR 7181, Rio de Janeiro, 13 p., 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Solo* – Ensaio de Compactação; (MB 33) NBR 7182. Rio de Janeiro, 10 p., 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Solo – *Determinação do Limite de Plasticidade*; (MB31*)* NBR7180, Rio de Janeiro, 3p., 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Solo – Determinação do Limite e Relação de Contração* (MB 55) NBR 7183, Rio de Janeiro, 3p., 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Solo- Determinação do Limite de Liquidez* (MB30) NBR 6459, Rio de Janeiro, 6p., 1984.

Bell, L.C. e Gillman, G. P. *Surface Charge Characteristics and Soil Solution Composition of Highly Weathered Soils*. In: Andrew, C. S.; Kamprath, E. J., ed. Mineral Nutrition of Legumes in Tropical and Subtropical Soils. Melborne, CSIRO. p.37-57, 1978.

Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Moniz; Jorge, J. A. e Valadares, J. M. A. S. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas.* Campinas: Instituto Agronômico, 1986.

Caldas, E. F.; Batista, A. G. e Moreno, J. H. *La Tipologia de los Suelos y Sus Caracteristicas Eletroquímicas.* In: Congresso De Edafologia Y Agrobiologia, 39, Madrid, Anales. v.11, pp. 1835-1843, 1980.

Freeze, R. A. e Cherry, J. A. *Groundwater.* Englewood Cliff. Prentice-Hall, 1979.

Leite, J. C.; Zuquette, L. V. e Paraguassú, A. B. *Evaluation of Compacted Mixture of Tropical Soils for use as Liners: Potassium and Copper ion Percolation.* In: International IAEG Congress, 8, Balkema, Rotterdam, Anais. pp. 2485-2490, 1998.

Ogata, A., *Theory of dispersion in granular medium.* US Geol. Surv. Prof. Paper, n. 411-I, 1970.

Parker, J. C.; Zelasny, L. W.; Sampath, S. e Harris, W. G. *A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (*ZPC). Theory to Soil Sistems. Soil Sci. Soc. Am.J., Madison, 43, pp. 668-673, 1979.

Pejon, O J. e Zuquette, L. V. *Classification des sols de régions tropicales par la méthode du bleu de méthylène.* In: 7° International IAEG Congress, Vol V, pp. 3381-3389. Balkema, Rotterdam, Lisboa-Portugal, 1994.

Pyman, M. A .F.; Bowden, J. W. e Posner, A. M. *The Movement of Titration Curves in the Presence of Specific Adsorption.* Aust.J.Soil Res., v.17, pp.191-195, 1979.

Rowe, R. K.; Quigley, R. M. e Boooker, J. R. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities.* London, E & FN SPON. 390 p., 1995.

Shackelford, C. D. *Critical Concepts for Columm Testing.* Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, v. 120, n.10, pp.1804-1828, 1994.

Shackelford, C. D. *Cumulative mass approach for column testing.* Journal of Geotechnical Engineering, vol.121, N ° 10, pp. 696 – 703, 1995.

Singh, P. e Uehara, G. - Eletrochemistry of the Double-Layer: Principles and Applications to Soils. In: Sparks, D. L. ed. Soil Physical Chemistry. Boca Raton:CRC Press, Inc. Cap.1, pp.1-38, 1988.

Wann, S. S. e Uehara, G. *Surface Charge Manipulation of Constant Surface Potential Soil Colloids: I. Relation to Sorbed Phosphorus.* Soil Sci. Soc. Am. J., v.42, pp.565-590, 1978.

Yong, R. N. e Mohamed, A. M. O. *Principles of Contaminant Transport in Soils.* Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 327p, 1992.