

5

Caracterização física, química e mineralógica

5.1.

Introdução

Neste capítulo, serão apresentadas as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos residual jovem e coluvionar, no estado natural e contaminado. Como já mencionado, os solos contaminados são provenientes dos corpos de prova dos ensaios de resistência. A lista dos ensaios efetuados está na Tabela 5.1.

Os principais objetivos da execução destes ensaios foram caracterizar o solo antes e após a contaminação e avaliar a influência das interações físico-químicas na resistência ao cisalhamento. Por isso, as informações obtidas neste capítulo serão usadas mais adiante na análise dos resultados dos ensaios triaxiais e de cisalhamento direto.

As características tátil-visuais dos solos e as metodologias utilizadas são apresentadas nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

No Apêndice I, constam as características do licor cáustico que foi coletado em um dos lagos de disposição de resíduos.

Tabela 5.1 – Ensaio de caracterização física-química-mineralógica realizados

Solo	Caracterização física						Caracterização mineralógica					Caracterização química						
	G _s	Análise granulométrica			Limites de Atterberg		DRX			Obs. na lupa	ATD	pH		Complexo sortivo	Ataque Sulfúrico	Amorfos	Análise química total	C.E.
		Material passante nas peneiras:			Água	Licor	#40	#200	#400			Água	KCl					
		Água	Hexametafosfato	Licor														
Residual natural	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Residual contaminado	-	-	X	-	X	-	-	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	
Colúvio natural	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	
Colúvio contaminado	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	X	X	X	X	-	-	

5.2. Apresentação e análise dos resultados

5.2.1. Caracterização física

5.2.1.1. Índices físicos

Os índices físicos do solo residual e do coluvionar são apresentados na Tabela 5.2. Estes dados foram obtidos com base nas características dos corpos de prova dos ensaios de resistência, com exceção da G_s .

Foram determinadas as densidades dos grãos apenas dos solos em seus estados naturais, tendo em vista que alguns pesquisadores, como Moncada (2004), não constataram alterações desta propriedade em solos contaminados com fluido semelhante ao utilizado no presente trabalho.

Tabela 5.2 – Índices físicos dos solos residual e coluvionar

Solo	γ_t (kN/m ³)	W_{nat} (%)	G_s	Índice de vazios	S (%)
Residual	16,01	45,44	2,627	1,334	90,44
Coluvionar	14,51	34,72	2,698	1,45	64,59

De acordo com os valores da Tabela 5.2, o solo coluvionar apresenta menor peso específico e maior índice de vazios que o solo residual jovem, em decorrência dos processos de lixiviação intensa a que foi submetido.

5.2.1.2. Granulometria

A fase de sedimentação dos ensaios de granulometria foi realizada em quatro situações distintas, que são apresentadas na Tabela 5.3. Este procedimento foi adotado tanto para o solo residual quanto para o coluvionar. Na nomenclatura dos ensaios, apresentada na tabela, a primeira letra designa o estado (N – natural ou C – contaminado) e a segunda o defloculante utilizado (L – licor, A – água e H – hexametáfosfato de sódio).

Tabela 5.3 – Tipos de sedimentações realizadas com os solos estudados

Estado do solo	Fluido utilizado como “defloculante”	Objetivo do ensaio	Nomenclatura do ensaio
Natural	Hexametafosfato de sódio (indicado pela ABNT)	Caracterizar o solo e utilizar este resultado como referência	NH
	Água destilada	Verificar se o solo encontra-se, em seu estado natural, disperso ou floculado	NA
	Licor cáustico	Avaliar o poder dispersante do licor	NL
Contaminado	Hexametafosfato de sódio (indicado pela ABNT)	Observar possíveis alterações na granulometria	CH

As Figuras 5.1 e 5.2 exibem as curvas granulométricas do solo residual jovem e do coluvionar, respectivamente, quando submetidos às situações citadas na Tabela 5.3. As tabelas com os resumos granulométricos de cada solo são apresentadas logo após suas curvas granulométricas.

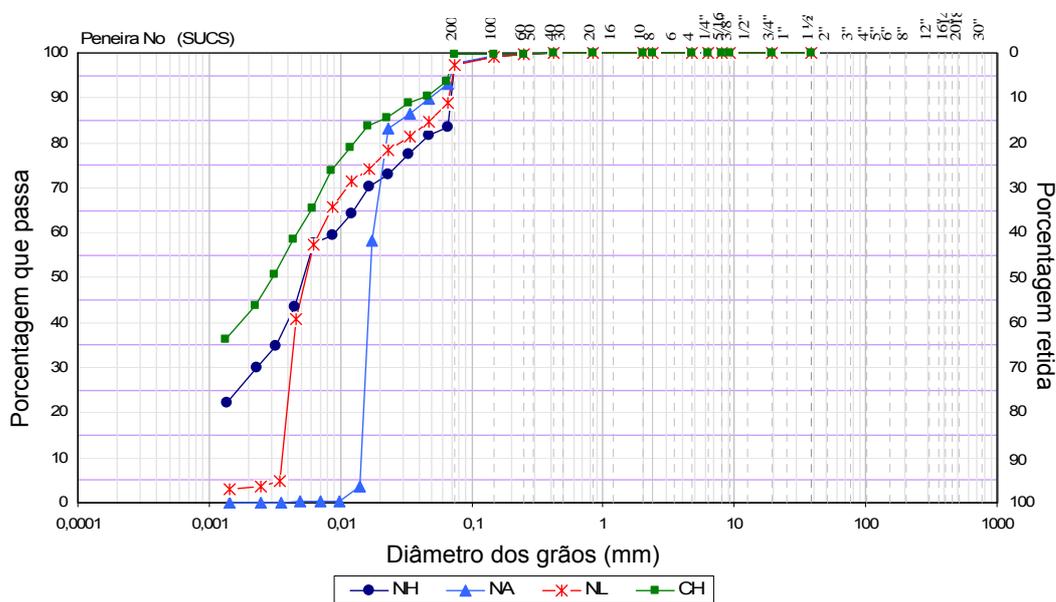


Figura 5.1 – Curvas granulométricas dos ensaios realizados com solo residual natural e contaminado com diferentes defloculantes

Tabela 5.4 – Resumo da granulometria do solo residual jovem natural e contaminado com a utilização de diferentes defloculantes na sedimentação

Ensaio	Distribuição granulométrica (%)						
	Areia				Finos		
	Grossa	Média	Fina	Total	Silte	Argila	Total
NH	0,1	0,4	16,6	17,1	55,4	27,5	82,9
NA	0,1	0,4	7,6	8,1	91,9	0	91,9
NL	0,1	0,5	11,9	12,5	84,2	3,3	87,5
CH	0,1	0,2	6,7	7,0	51,4	41,6	93,0

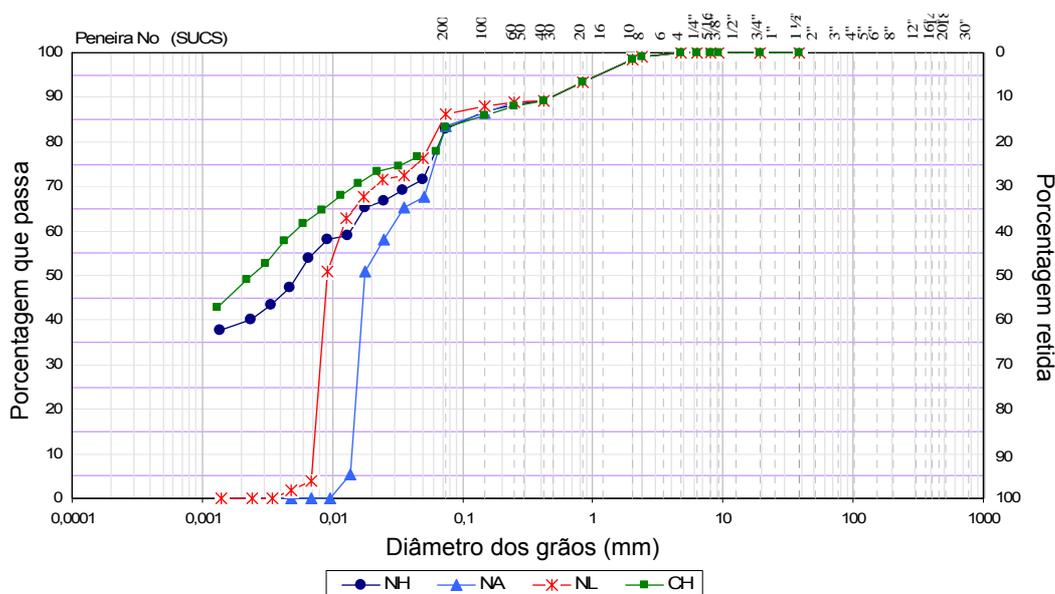


Figura 5.2 – Curvas granulométricas dos ensaios realizados com o solo coluvionar natural e contaminado com diferentes defloculantes

Tabela 5.5 – Resumo da granulometria do solo coluvionar natural e contaminado com a utilização de diferentes defloculantes na sedimentação

Ensaio	Distribuição granulométrica (%)							
	Pedregulho fino	Areia				Finos		
		Grossa	Média	Fina	Total	Silte	Argila	Total
NH	1,6	7,4	3,4	15,5	26,3	32,7	39,3	72,0
NA	1,6	7,4	3,3	19,6	30,3	68,2	0,0	68,2
NL	1,6	7,4	2,5	11,7	21,6	76,9	0,0	76,9
CH	1,6	7,4	4,0	9,3	20,7	29,9	47,8	77,7

Os resultados dos ensaios granulométricos NH, realizados com solo natural e utilizando hexametáfosfato como defloculante, indicam que os solos residual jovem e coluvionar são, respectivamente, siltoso e argilo-siltoso (Tabelas 5.4 e 5.5). Ao comparar os resultados dos ensaios NA (solo natural e água como defloculante) com os NH, percebe-se que ambos, em seus estados naturais, apresentam-se floclados. Este estado também é notado nas Figuras 5.3 e 5.4, onde a água, nos ensaios NA, apresenta-se transparente e no fundo das provetas observa-se uma massa de solo ‘homôgenea’.

De acordo com os dados obtidos nos ensaios NL (solo natural e licor como defloculante), o licor atuou como agente defloculante, porém não tão eficiente quanto o hexametáfosfato, pois dispersa apenas pequena parte da fração fina que está aderida à fração areia dos solos (Tabelas 5.4 e 5.5). A dispersão causada pelo licor é mais pronunciável no solo residual jovem devido à composição mineralógica deste. O fenômeno dispersivo causado pelo licor é bem mais complexo, pois este possui outros constituintes como Fe e Al. Acredita-se que a presença de íons multivalentes como Al^{3+} no licor afetam de forma negativa a dispersão.

As distribuições granulométricas obtidas a partir dos ensaios CH (solo contaminado e hexametáfosfato como defloculante) mostram uma fração argila superior e de areia fina inferior quando comparadas aos dados dos ensaios NH. Nos ensaios CH há a ação conjunta do licor, quando empregado na contaminação dos corpos de prova, e do hexametáfosfato, utilizado nos ensaios de sedimentação, resultando em uma maior dispersão. Este efeito deve ser analisado de maneira cuidadosa, visto que não se sabe as possíveis reações que ocorrem entre o licor e o hexametáfosfato de sódio.

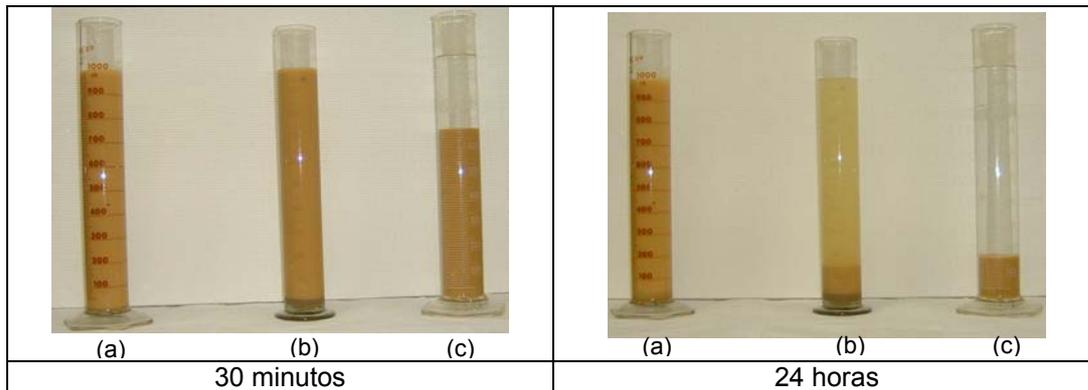


Figura 5.3 – Fases de sedimentação do solo residual jovem com os defloculantes a) hexametáfosfato de sódio, b) licor cáustico e c) água

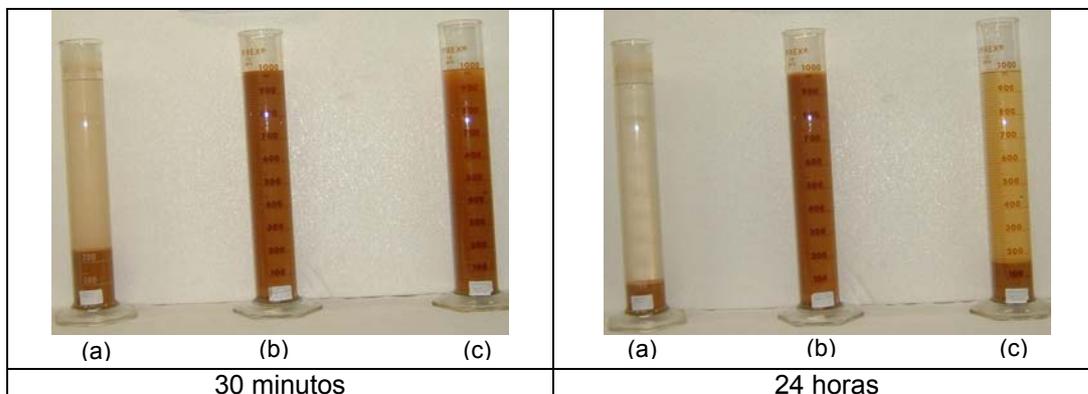


Figura 5.4 – Fases de sedimentação do solo coluvionar com os defloculantes a) água, b) hexametáfosfato de sódio e c) licor cáustico

5.2.1.3. Limites de Atterberg

Da mesma forma que os ensaios de sedimentação, os de limites de Atterberg foram executados em situações diferentes, que estão listadas na Tabela 5.6. O objetivo principal destes ensaios é observar possíveis interações físico-químicas entre o licor e o solo que possam ser refletidas nos valores dos limites. A primeira letra da nomenclatura, que consta nesta tabela, indica que o ensaio realizado é de limite de consistência (L); a segunda, o estado do solo (N – natural e C – contaminado) e a terceira, o fluido utilizado no ensaio (L – licor e A – água destilada).

Tabela 5.6 – Ensaio de Limites de Atterberg

Estado do solo	Fluido utilizado para obtenção dos limites	Nomenclatura do ensaio	Objetivo
Natural	Água destilada (indicado pela ABNT)	LNA	Caracterizar o solo e utilizar este resultado como referência
	Licor cáustico	LNL	Observar possíveis alterações nos limites devido à adsorção de cátions, presentes no licor, pelo solo
Contaminado	Água destilada (indicado pela ABNT)	LCA	

Os resultados dos ensaios de limites de consistência de ambos os solos constam na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados dos ensaios de limites de Atterberg

Solo	Ensaio	LL (%)	LP (%)	IP (%)
Residual jovem	LNA	59,3	43,8	15,5
	LNL	44,1	33,7	10,4
	LCA	48,6	40,6	8
Coluvionar	LNA	50,2	36,5	13,7
	LNL	41,4	26,4	15
	LCA	40,1	24	16,1

Os limites de consistência do solo residual, obtidos nos ensaios LNA (solo natural com água), são superiores aos do solo coluvionar, o que é coerente com a composição destes solos (solo saprolítico – alto teor de caulinita e o coluvionar – alto teor de gibbsita, como poderá ser observado nos ensaios de ataque sulfúrico, ATD e DRX), sendo os valores compatíveis com a literatura. De acordo com White (1965), o limite de plasticidade da caulinita varia de 8,9 % a 56,3 % e da illita de 17,0 % a 38,5 %.

Nos limites de consistência, determinados com a adição de licor no solo natural (ensaio LNL) e nos realizados com solo contaminado adicionando-se água (ensaio LCA), observa-se que houve a interação solo-contaminante através da adsorção de íons, principalmente sódio, pelos solos.

5.2.1.4. Índice de atividade e classificação dos solos

Os índices de atividade foram determinados com base nos ensaios granulométricos e de limites de Atterberg realizados de acordo com a ABNT e utilizando solo natural. Segundo Skempton (1953), a influência da fração argila no comportamento do solo pode ser avaliada através do índice de atividade (I_a), definido como sendo a relação entre o índice de plasticidade (IP) e a porcentagem de argila contida no solo, conforme expressão abaixo:

$$I_a = IP / (\% \Phi < 2, \mu)$$

Em função dos valores de I_a , as argilas podem apresentar baixa atividade ($I_a < 0,75$), atividade normal ($0,75 < I_a < 1,25$) e alta atividade ($I_a > 1,25$).

Os índices de atividade obtidos para os solos foram 0,56 e 0,34 para o solo residual e coluvionar, respectivamente.

De acordo com a classificação unificada (SUCS), o solo residual foi enquadrado como MH (silte de alta plasticidade) e o coluvionar como MH/ML (silte de média plasticidade).

Vargas (1982, 1992) propõe uma adaptação da classificação SUCS para os solos tropicais, utilizando o índice de atividade de Skempton para identificar a mineralogia das frações silte e argila, que poderá ser de natureza micácea ou caulínica. A classificação proposta por Vargas (1982,1992) nem sempre consegue distinguir solos de comportamento nitidamente diferentes, enquadrando-os no mesmo grupo. Nogami e Villibor (1995) demonstraram por meio de inúmeros exemplos as falhas deste sistema quando aplicado a solos tropicais.

Ao incluir os dados obtidos nos ensaios de limites de Atterberg e índice de atividade na carta de plasticidade e atividade proposta por Vargas (1982, 1992), obteve-se a classificação do solo residual e coluvionar. Ambos os solos foram classificados como silte de alta plasticidade tipo caulínico, com I_a correspondente à baixa atividade.

De acordo com Mitchell (1993), quanto maior a atividade do solo, maior será sua sensibilidade a fatores como tipo de cátion adsorvido e composição química do fluido dos poros.

Os índices de atividade obtidos para os solos residual e coluvionar, 0,56 e 0,34, respectivamente, fazem com que estes tenham suas frações argila consideradas de baixa atividade. O índice de atividade do solo residual é próximo ao da caulinita ($I_a = 0,5$).

O solo coluvionar apresentou uma atividade menor que a do solo residual. Isto se deve ao fato do solo coluvionar ser composto basicamente por gibbsita, mineral com baixíssima atividade.

A classificação pelo SUCS obtida para o solo coluvionar, não representa de maneira satisfatória a composição da fração fina do solo, que é predominantemente argilosa. Já para o solo residual, a classificação é coerente com a sua composição. Da mesma forma que a classificação SUCS, a proposta por Vargas (1982, 1992) mostrou-se inadequada para o solo coluvionar. Esta classificação consegue descrever a atividade da fração argila, porém não é eficaz na descrição da composição mineralógica (que praticamente não apresenta caulinita, como será mostrado adiante). Já para o solo residual, esta classificação reflete bem sua composição mineralógica e sua atividade.

É válido ressaltar que ambas as classificações aqui empregadas não refletem características importantes que influenciam no comportamento do solo, tais como presença de cimentações (que podem ocorrer tanto em solos sedimentares como em residuais) e índice de vazios, características marcantes nos solos residuais.

5.2.2.

Caracterização mineralógica

A identificação dos minerais, da parte fina dos solos, foi realizada por difrações de raios-X, análise térmica diferencial (ATD) e observação na lupa binocular. Ainda foram utilizados os resultados de ataque sulfúrico para estimar as proporções entre os minerais.

5.2.2.1.

Difração por raios-X (DRX)

A maioria dos solos é constituída por diferentes minerais, por isso, a identificação dos constituintes por apenas um método torna-se difícil, sendo

comum empregar mais de um tipo de ensaio para determinar a composição mineralógica com maior precisão.

O uso da difração por raios-X permite a determinação dos minerais que constituem o solo. No entanto, às vezes, é necessário tratar de maneira diferenciada a amostra. Isto ocorre quando o solo contém argilominerais com a mesma distância interplanar basal. Nestes casos, utiliza-se de características específicas de cada argilomineral, como a expansão interplanar basal causada pela adição de substâncias orgânicas (exemplo: etilenoglicol) ou transformações térmicas. Nesta dissertação, foi necessário aquecer o solo residual jovem com o intuito de diferenciar a illita/mica da haloisita $4\text{H}_2\text{O}$, pois estas apresentam mesma distância interplanar basal. Quando aquecida a $200\text{ }^\circ\text{C}$, a haloisita perde água presente entre suas camadas, diminuindo assim a distância interplanar basal, que de 10 passa para 7. Já a illita/mica, quando aquecida a esta temperatura, mantém a distância interplanar basal igual a 10, sendo este o resultado obtido no presente trabalho.

O ensaio de difração por raios-X é apropriado para a identificação de minerais cristalinos, não permitindo a identificação de amorfos.

O objetivo principal da realização dos ensaios de DRX foi determinar, de maneira qualitativa, a composição mineralógica da fração fina do solo residual jovem e do coluvionar, nas condições natural e contaminada.

As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os resultados dos ensaios de difração por raios-X de ambos os solos, residual e coluvionar, com material natural e contaminado, passantes nas peneiras # 200 e # 400.

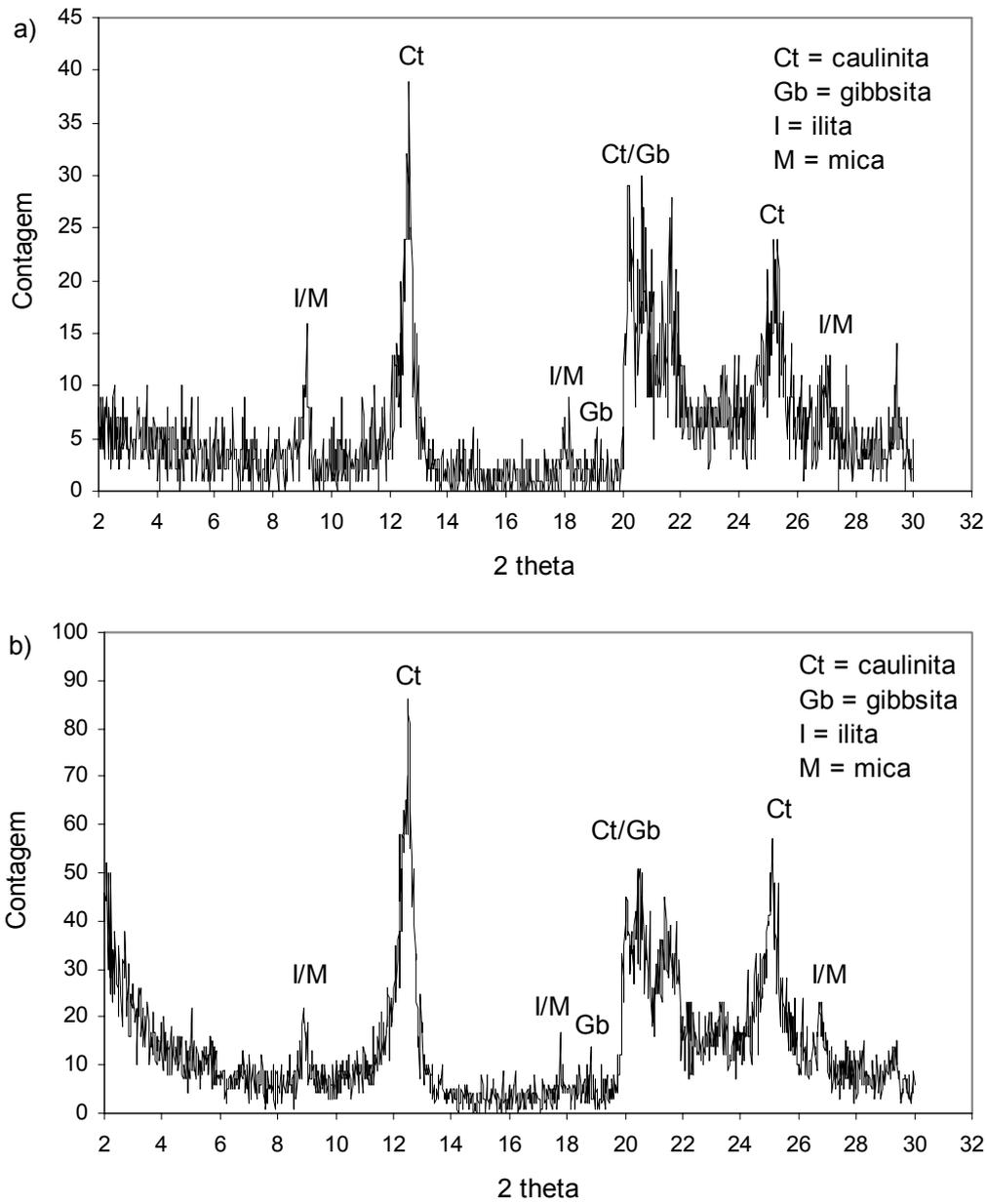


Figura 5.5 – Difratoformas do solo residual jovem passante na peneira # 200 a) natural b) contaminado com licor cáustico

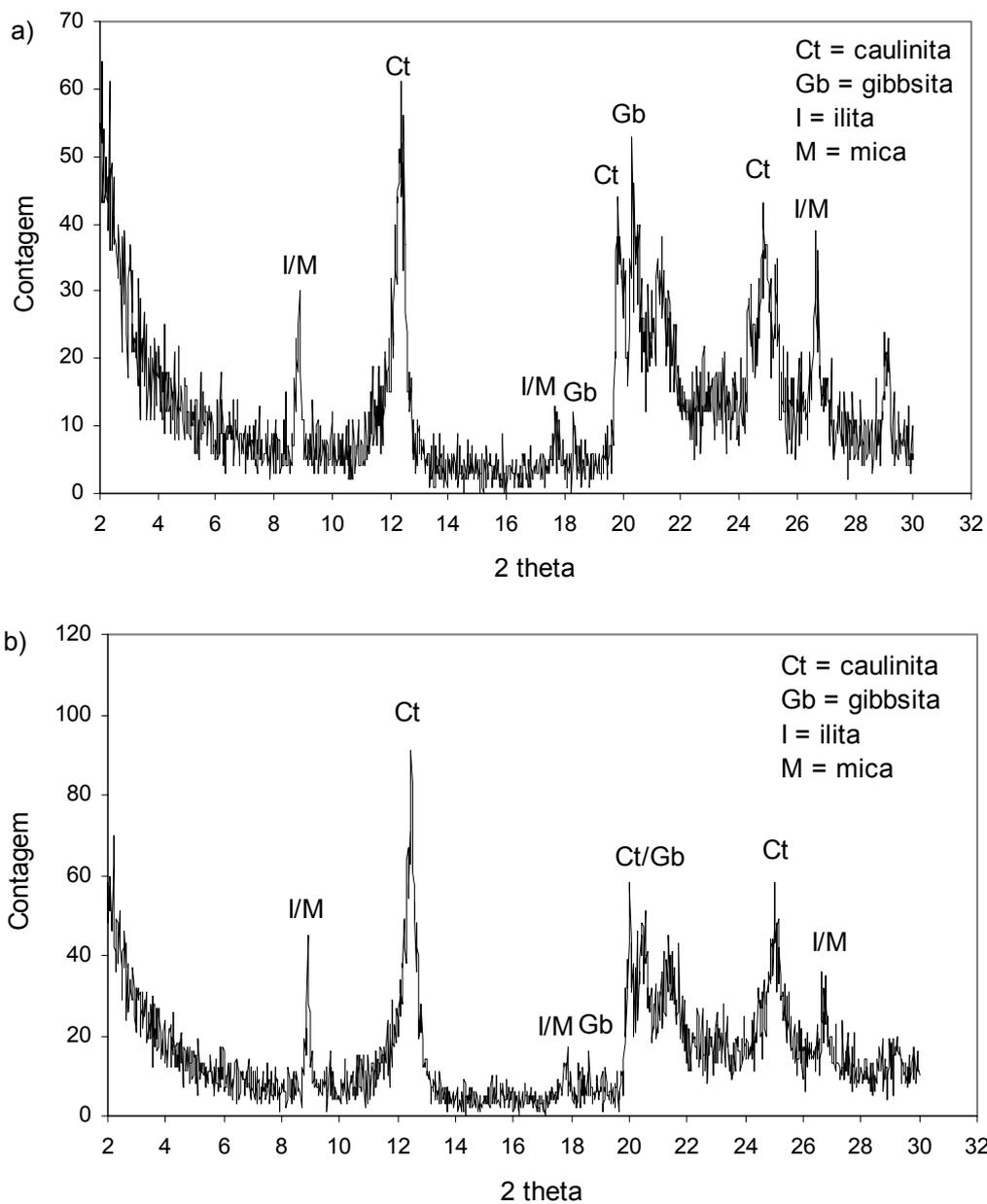


Figura 5.6 – Difratogramas do solo residual jovem passante na peneira # 400 a) natural b) contaminado com licor cáustico

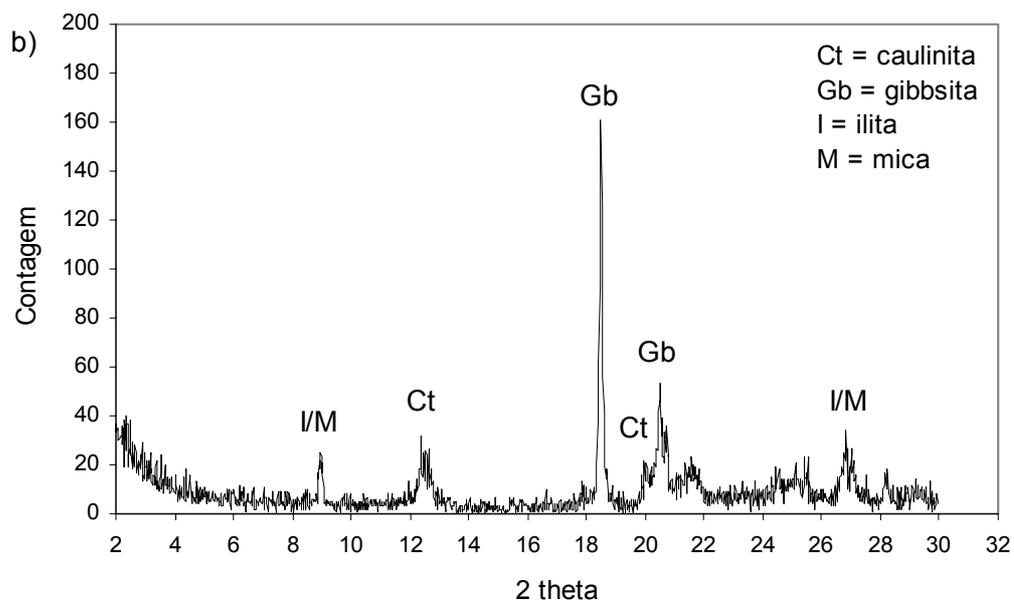
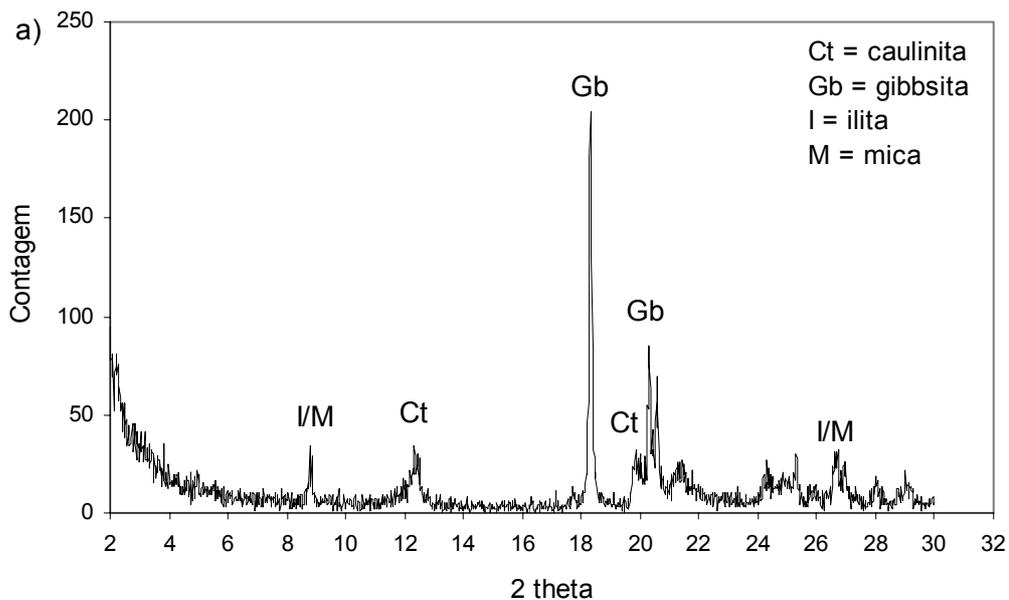


Figura 5.7 – Difractogramas do solo coluvionar passante na peneira # 200 a) natural b) contaminado com licor cáustico

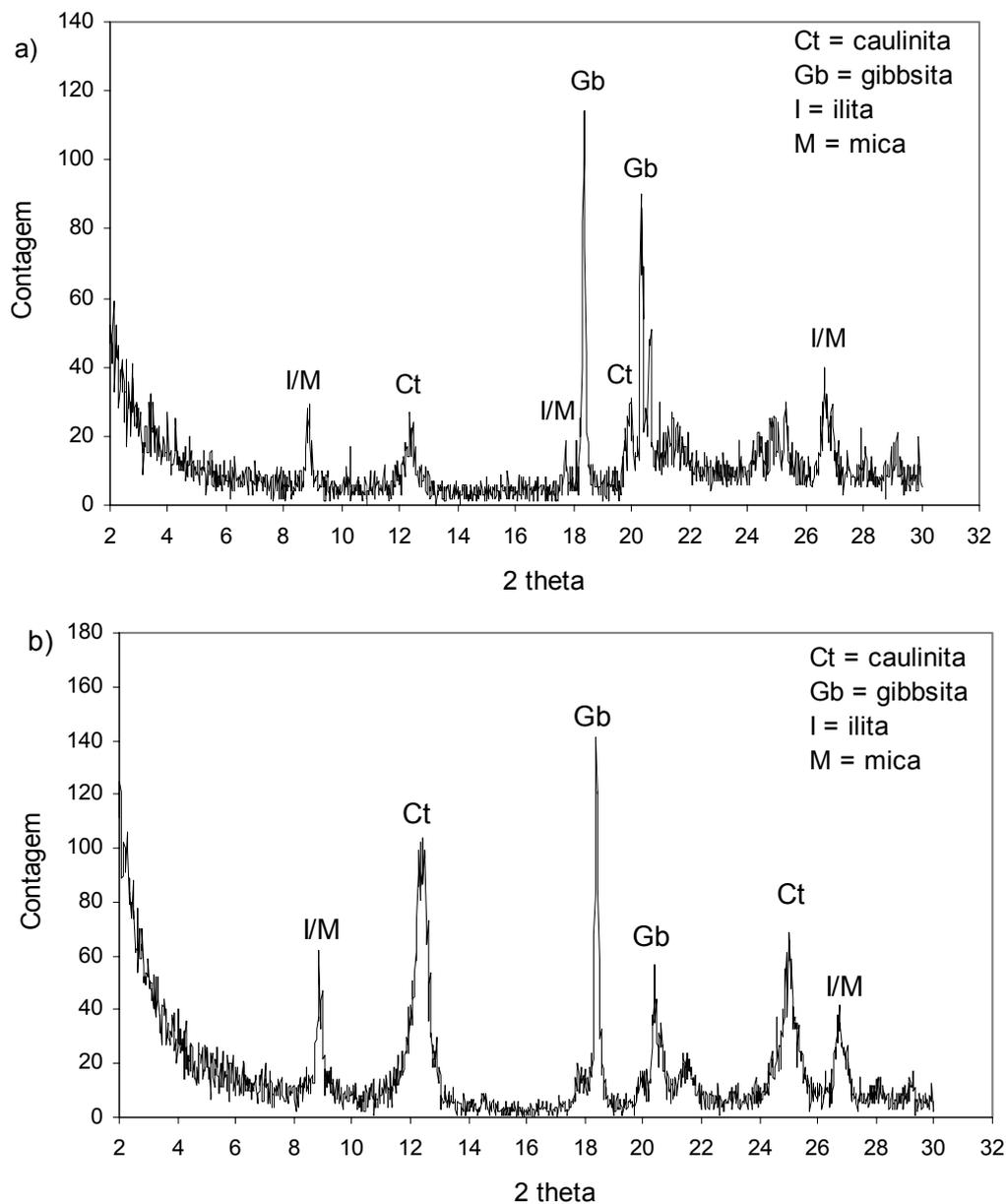


Figura 5.8 - Difratomogramas do solo coluvionar passante na peneira # 400 a) natural b) contaminado com licor cáustico

Apenas com o intuito de identificar a composição do material passante na peneira # 40, ensaios de difração com os solos no estado natural foram realizados. Pelo mesmo motivo, avaliou-se o material que compõe a fração retida na peneira # 40 e as concreções do solo residual. As Figuras de 5.9 a 5.12 apresentam os difratogramas obtidos nestes ensaios.

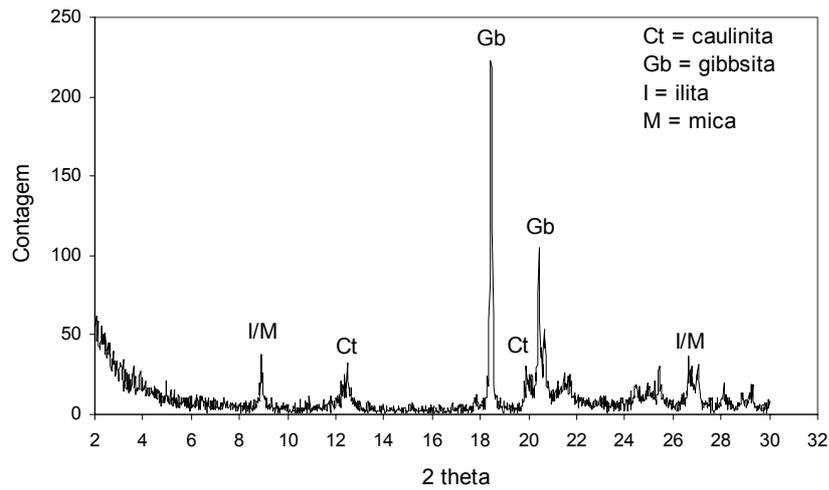


Figura 5.9 – Difratoograma do material passante na peneira # 40, solo coluvionar natural

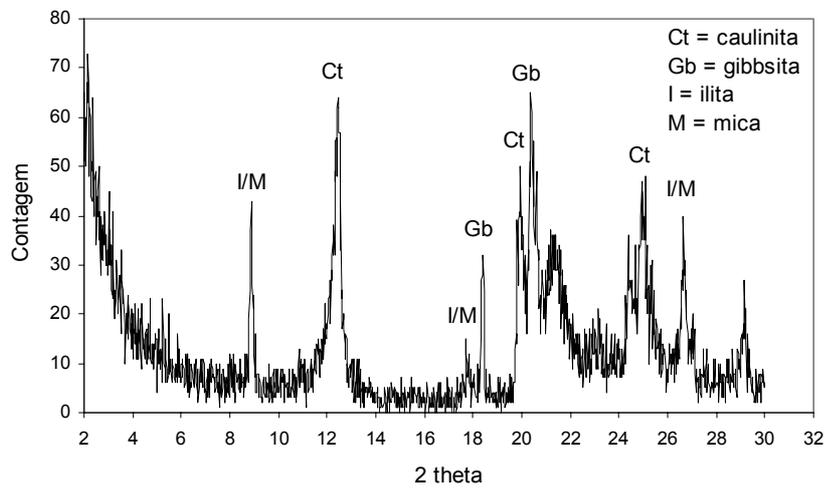


Figura 5.10 – Difratoograma do material retido na peneira # 40, solo residual jovem natural

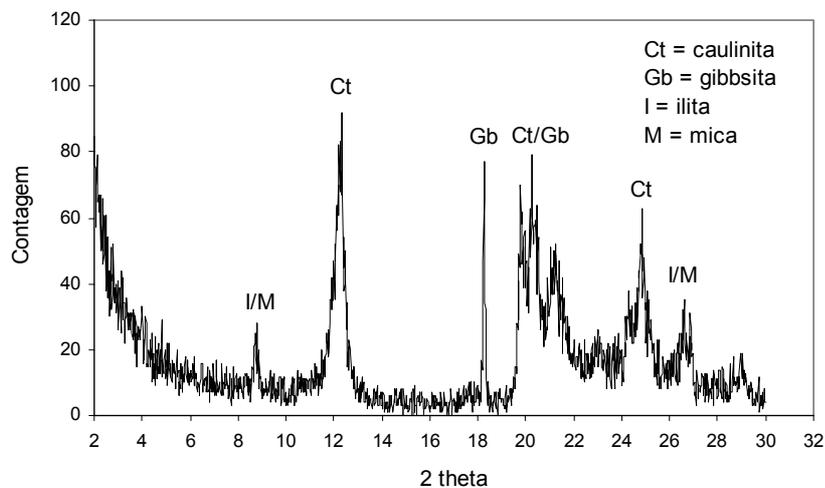


Figura 5.11 – Difratoograma do material passante na peneira # 40, solo residual jovem natural

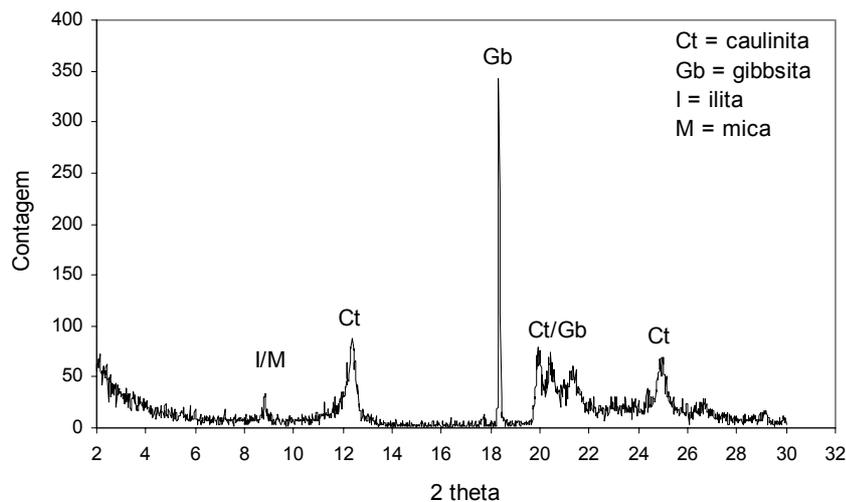


Figura 5.12 – Difratograma do material presente nas concreções brancas, solo residual jovem natural

Os difratogramas do solo residual indicam que ele é composto pelos minerais silicatados ilite/mica e caulinita e não silicatado gibbsita. Estes minerais fazem parte de todas as frações do solo, inclusive da fração areia grossa (Figura 5.10). Os picos da gibbsita são mais agudos e simétricos no material retido e passante na peneira # 40. Comparando as intensidades dos picos, observa-se maior intensidade nos correspondentes a caulinita, seguido dos da gibbsita, e com menor intensidade os da ilite/mica. A intensidade pode dar uma idéia da proporção entre os minerais presentes, ou seja, se um mineral apresenta pico mais intenso que o outro, provavelmente este existe em maior quantidade no solo. Já a agudez e a simetria indicam o grau de cristalinidade do mineral. A princípio, foi considerado que o pico I/M correspondia apenas ao argilomineral ilite, no entanto, devido à detecção da simetria destes picos em todos os difratogramas, supõe-se que este indique a presença de uma ilite bem cristalizada e, possivelmente, de uma mica (no caso, sercicita).

O material que forma as concreções brancas no solo residual apresenta picos intensos, agudos e simétricos de gibbsita, indicando uma boa cristalinidade e a predominância deste mineral em relação aos demais constituintes.

O solo coluvionar apresenta os mesmos minerais que o residual jovem. Os picos correspondentes aos da gibbsita são muito mais intensos, agudos e simétricos que os dos demais minerais em todas as frações analisadas.

Não houve modificação no que se refere à composição e o grau de cristalinidade dos minerais identificados quando os solos são contaminados com licor, como pode ser observado nas Figuras de 5.5 a 5.8.

5.2.2.2. Análise térmica diferencial (ATD)

O método de análise térmica diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante, do solo juntamente com uma substância termicamente inerte, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão inerte e o solo em estudo em função da temperatura. Quando ocorrem transformações endo ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma.

De acordo com Santos (1975), a gibbsita perde água de constituição à cerca de 350 °C, apresentando no termograma um pico endotérmico. A caulinita começa a perder água de constituição a 450 °C e termina a 600 °C, apresentando um pico endotérmico neste intervalo. Já a illita, espera-se que perca água estrutural entre 450 °C e 600 °C, apresentando um pico endotérmico por volta de 550 °C. De maneira geral, estas matérias perdem a água adsorvida por volta de 110 °C.

Os ensaios de análise termodiferencial foram realizados com o objetivo de observar se houve ou não amorfização dos minerais devido à ação do licor. Os termogramas obtidos a partir dos solos residual e coluvionar estão apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente.

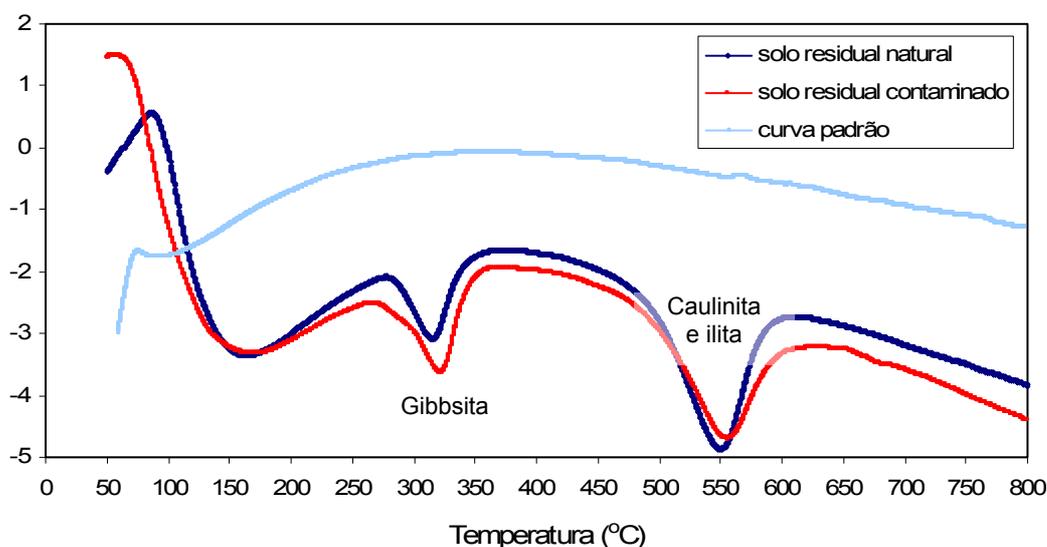


Figura 5.13 – Termogramas do solo residual natural e contaminado

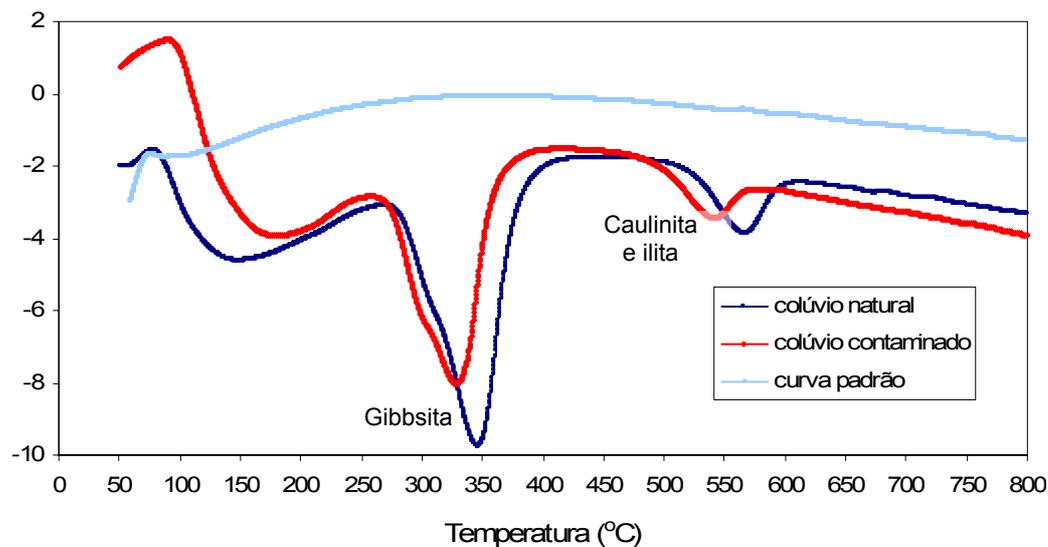


Figura 5.14 – Termogramas do solo coluvionar natural e contaminado

Como era de se esperar, a curva termodiferencial do solo residual natural apresentou um pico endotérmico a 330 °C e outro a 550 °C. Estes mesmos picos são observados no solo coluvionar natural.

O pico que corresponde à perda de água estrutural da gibbsita, no solo residual natural, é um pouco menos intenso e apresenta uma deflexão menor que o referente a illita+caulinita, indicando que a quantidade de illita+caulinita é um pouco maior que a de gibbsita (Figura 5.13). Já no solo coluvionar natural, observa-se que o pico correspondente à perda de água estrutural da gibbsita é bastante intenso e apresenta uma deflexão muito superior a correspondente a da illita+caulinita, sugerindo que há uma quantidade maior de gibbsita em relação a illita+caulinita (Figura 5.14).

As curvas termodiferenciais referentes aos solos contaminados, residual e coluvionar, não apresentaram diferenças significativas ao serem comparadas com as curvas dos solos naturais, indicando que não houve amorfização dos minerais.

5.2.3. Lupa binocular

Para observar a microestrutura presente no solo residual e mostrar as alterações que ocorrem quando o solo é submetido a altas tensões efetivas de adensamento, foram observadas, em uma lupa binocular pertencente ao Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da PUC-Rio, duas lâminas delgadas, sendo uma destas fabricada a partir de uma amostra indeformada e a outra a

partir do corpo de prova do ensaio de adensamento edométrico. Estas lâminas foram confeccionadas no Laboratório de Laminação do Departamento de Geologia da UFRJ, mediante impregnação com araldite.

Na Figura 5.15 (a) observa-se a presença de foliações, herdadas da rocha mãe, formadas por óxidos de ferro (linhas alaranjadas) e pela combinação caulinita+gibbsita (linhas esbranquiçadas), em destaque na figura 5.15 (b). A parte azul, na figura ampliada 60 vezes, representa microporos encontrados principalmente na matriz formada por agregados de gibbsita e caulinita. Percebe-se também a presença de pequenas concreções de óxido de manganês, óxido de ferro, caulinita + gibbsita e, provavelmente, illita/mica, dispersos numa matriz fina composta basicamente por caulinita.

Já na Figura 5.16, que contém fotos do solo adensado, nota-se uma modificação na estrutura original, com os óxidos de ferro, antes pertencentes às foliações, disseminados na matriz. Como era de se esperar, também ocorre a diminuição dos vazios.

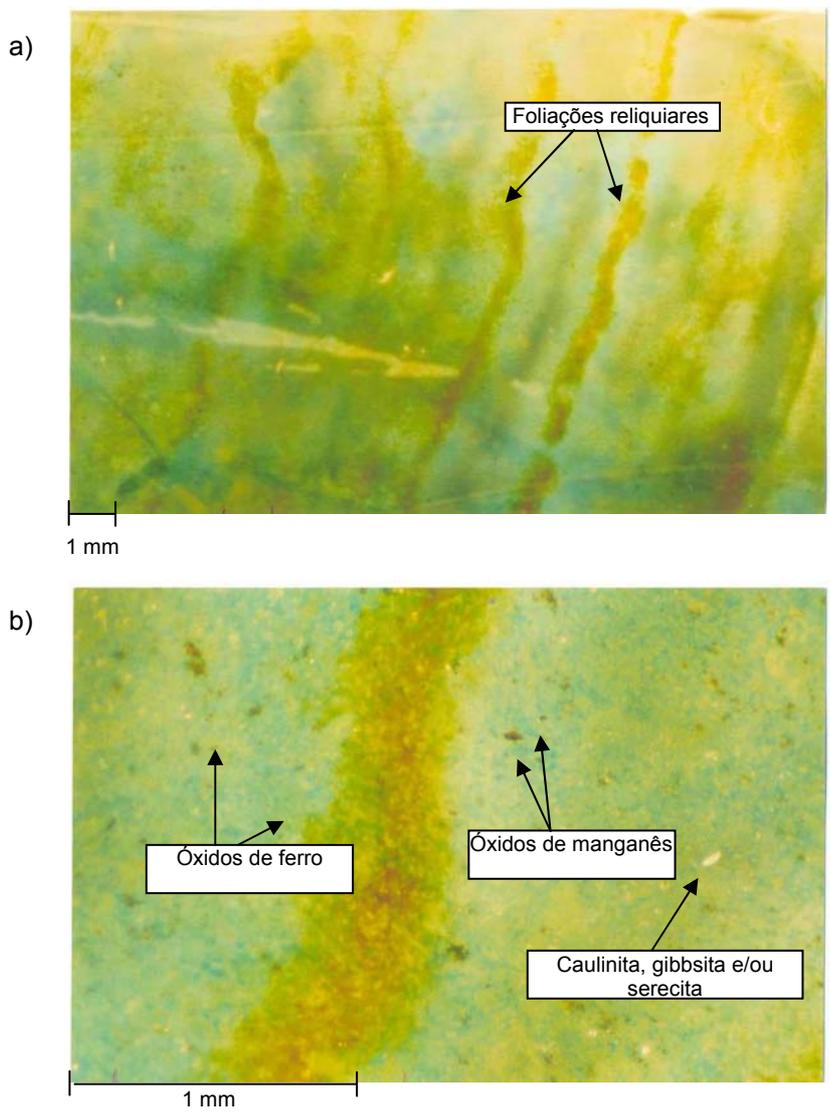


Figura 5.15 – Foto do solo residual indeformado a) ampliada 10 vezes b) ampliada 60 vezes

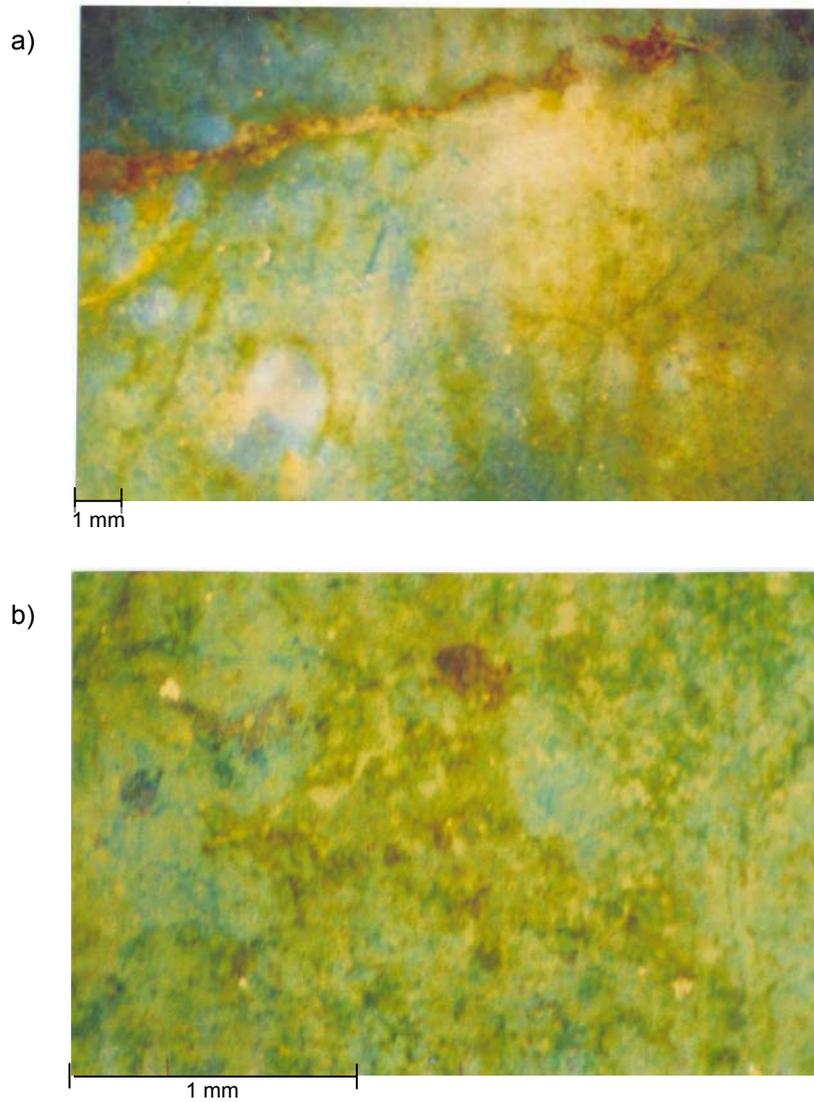


Figura 5.16 – Foto do solo residual adensado a) ampliada 10 vezes b) ampliada 60 vezes

5.2.4. Caracterização química

5.2.4.1. pH e condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a habilidade que um material tem em transmitir (conduzir) corrente elétrica. De acordo com Nadler e Frenkel (1980), o solo pode conduzir corrente elétrica através da água intersticial, que contém eletrólitos dissolvidos e através de cátions trocáveis, que residem perto da superfície de partículas de solo carregadas. Eles ainda afirmam que a real condutividade elétrica do solo depende do teor de água, da composição química da solução do

solo e dos íons trocáveis, da porcentagem de argila no solo e da interação entre os íons não trocáveis e os trocáveis.

As condutividades elétricas encontradas para os solos em seus estados naturais são consideradas baixas, fazendo com que o solo se comporte como um material pouco condutor. Acredita-se que este valor será maior nos solos contaminados devido à presença de eletrólitos.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores de pH e condutividade elétrica obtidos para os solos naturais e contaminados. A condutividade elétrica dos materiais contaminados não foi medida devido à insuficiência de licor para a execução do ensaio.

Tabela 5.8 – Valores de pH e condutividade elétrica para os solos naturais e contaminados

Solo	pH		Δ pH *	Condutividade elétrica (mS/cm)
	Água	KCl 1N		
Residual natural	5,2	4,1	Negativo	0,04
Residual contaminado	10,0	9,3	-	-
Colúvio natural	5,5	5,8	Positivo	0,06
Colúvio contaminado	10,2	9,8	-	-

* Δ pH = pH (KCl) – pH (água)

Os valores obtidos para pH em água mostram que os solos estudados são ácidos (pH<7).

De acordo com Agnelli e Albiero (1997), pode-se verificar através do pH se o solo possui capacidade de retenção de ânions ou cátions. Valores negativos de Δ pH indicam retenção de cátions, e valores positivos sugerem retenção de ânions, sendo estas características apresentadas pelo solos natural e coluvionar, respectivamente.

Os solos, depois de contaminados, passaram a apresentar pH alcalino. Isto ocorre devido à composição química do licor. Nem todo o Na^+ é adsorvido pelos argilominerais, parte pode se recombinar com hidroxilas e formar hidróxidos de sódio que, nos solos secos, podem ser encontrados na forma cristalizada. Os íons OH^- são os principais responsáveis pelo caráter alcalino adquirido pelos solos contaminados. Parte das hidroxilas se combina com os ânions H^+ , presentes nos solos, formando moléculas de água. Provavelmente outras reações ocorrem devido à presença de outros constituintes no licor, além do NaOH.

5.2.4.2. Capacidade de troca catiônica (CTC)

De acordo com Yong (2001), o intercâmbio de cátions em solos acontece quando íons do fluido intersticial carregados positivamente são atraídos para a superfície da fração argila do solo. A ocorrência deste processo se deve à necessidade de satisfazer a eletroneutralidade e a estequiometria. Os quesitos de eletroneutralidade requerem que os íons trocáveis devem suprir a deficiência de carga negativa não equilibrada presente naturalmente nas superfícies de materiais argilosos. Estes íons trocáveis são denominados “cátions trocáveis”. A capacidade de troca catiônica (CTC) indica a quantidade de cátions trocáveis que um solo possui, e pode ser expressa em número de miliequivalentes de cátions por 100 gramas de solo (meq/100g) ou por centímol por quilo (cmol_c/kg).

Nos solos ácidos, os cátions trocáveis predominantes são o alumínio e o hidrogênio.

Os resultados que estão apresentados na Tabela 5.9 fornecem a natureza dos cátions trocáveis e a capacidade de troca catiônica dos solos em seus estados natural e contaminado.

Tabela 5.9 – Resultados das análises de complexo sortivo

Solo	Complexo sortivo (cmol _c /kg)							CTC [#]
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	S _c [*]	Al ³⁺	H ⁺	
Residual natural	0,0	0,8	0,05	0,03	0,9	3,1	1,9	5,9
Residual contaminado	0,0	0,0	0,23	12,5	12,7	0,0	0,0	12,7
Colúvio natural	0,0	0,2	0,03	0,01	0,2	0,0	1,8	2,0
Colúvio contaminado	0,0	0,0	0,82	40,50	41,3	0,0	0,0	41,3

* S_c = soma de cátions trocáveis ou de bases (S_c = Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Na⁺)

CTC = capacidade de troca catiônica (S_c + Al³⁺ + H⁺)

Os dois solos naturais apresentam valores baixos de capacidade de troca catiônica e de bases trocáveis. Os valores de CTC são compatíveis com suas composições mineralógicas. A fração argila do solo residual é composta predominantemente por caulinita, argilomineral cuja capacidade de troca catiônica varia entre 3 e 15 cmol_c/kg (Mitchell, 1976). Já o solo coluvionar é formado basicamente pelo mineral gibbsita, o que lhe garante um valor de CTC menor que o do solo residual.

A ausência de Mg^{2+} , Al^{3+} e H^+ nos solos contaminados pode ser explicada pela troca destes elementos pelo sódio ou pela ocorrência de reações químicas com precipitação envolvendo estes elementos.

O aumento de K^+ nos solos contaminados pode ser justificado pela possível presença deste cátion no licor.

Os valores obtidos de Na^+ e de CTC para os solos contaminados não serão analisados de maneira detalhada. Possivelmente, os valores de Na^+ correspondem aos já existentes nas partículas de argila, aos adquiridos por meio das reações acima citadas e, principalmente, aos que compõem os hidróxidos de sódio que se cristalizaram e precipitaram após a secagem dos solos. Este último fator faz com que os valores de Na^+ obtidos não representem os que realmente são encontrados nos minerais do solo. Sendo assim, os valores de capacidade de troca catiônica também são inconsistentes.

5.2.4.3.

Análise química total

O ensaio de análise química total fornece o teor de cada elemento do solo, abrangendo tanto os minerais primários como os secundários. Este ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar os materiais no estado natural. A Tabela 5.10 mostra a composição química dos dois solos e de uma rocha alcalina, típica da região de Poços de Caldas, cujos dados foram extraídos de Ilchenko e Guimarães (1954). O solo residual ainda apresenta traços de Mg, Ca, Cr, Mn e Rb, e o coluvionar traços de S, Ca, Cr e Rb.

Os solos foram desenvolvidos a partir de uma rocha alcalina semelhante à apresentada na Tabela 5.10. Nesta tabela, observa-se que, em função das condições ambientais, houve lixiviação dos álcalis e concentração de alumínio. Nota-se ainda que, tanto no solo coluvionar como no residual, houve uma lixiviação quase total de cálcio e sódio e uma diminuição considerável no teor de potássio. Percebe-se que o solo coluvionar é bem mais intemperizado que o residual, tendo o primeiro sofrido uma lixiviação de sílica e concentração de alumínio mais acentuadas.

Tabela 5.10 – Composição química dos solos estudados e de uma rocha típica da região de Poços de Caldas

Componentes	Rocha*	Solo residual natural	Solo coluvionar natural
SiO ₂	53,32	43,76	17,00
Al ₂ O ₃	23,39	38,02	47,63
Fe ₂ O ₃	3,35	3,16	9,64
FeO	0,14	-	-
CaO	2,39	-	-
Na ₂ O	4,62	-	-
K ₂ O	6,22	1,58	1,79
TiO ₂	0,50	0,57	2,15
P ₂ O ₅	0,12	0,17	0,21
MnO ₂	0,48	-	0,30
ZrO ₂	-	0,20	0,73
Nb ₂ O ₅	-	0,04	0,09
Perda ao fogo	2,34	11,99	20,19
Total(%)	99,31	99,50	99,61

*Foiáito típico de Poços de Caldas (Ilchenko e Guimarães, 1954)

5.2.4.4. Ataque sulfúrico

Os ensaios de ataque sulfúrico foram realizados com o objetivo de estimar a relação entre os teores dos minerais caulinita, illita e gibbsita (fração ativa do solo); e de observar se houve amorfização de algum destes. O teor de mica (sercicit) não pôde ser calculado, pois o ensaio de ataque sulfúrico só reage com os minerais secundários.

A partir dos resultados de teor de sílica, óxido de ferro e alumínio é possível obter as relações moleculares K_i e K_r . Estes índices de intemperismo são calculados pelas seguintes fórmulas:

$$K_i = (\%SiO_2/60)/(\%Al_2O_3/102)$$

$$K_r = (\%SiO_2/60)/(\%Al_2O_3/102 + \%Fe_2O_3/160)$$

Os índices K_i e K_r servem para indicar, conforme seu valor, maior ou menor grau de intemperização do solo. Valores mais elevados indicam menor grau de intemperização; valores mais baixos, maior grau.

O objetivo da determinação da porcentagem de óxido de potássio foi tornar possível o cálculo do teor de cada mineral que compõe o solo, utilizando a metodologia proposta por Santos (1998). Devido a provável presença de manganês nas concreções do solo coluvionar, também foi determinado o teor de óxido de manganês.

A análise química seletiva por ataque sulfúrico foi realizada nos quatro solos (residual natural, residual contaminado, colúvio natural e colúvio contaminado) para observar se houve alterações na quantidade dos minerais que constituem os solos. A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos nas análises químicas.

Tabela 5.11 – Resultados das análises químicas por ataque sulfúrico

Solo	Ataque Sulfúrico (%)						K _i	K _r
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MnO		
Residual natural	29,8	27,5	4,0	0,53	1,16	0,02	1,84	1,68
Residual contaminado	30,6	27,3	3,1	0,15	1,39	0,00	1,91	1,77
Colúvio natural	13,8	27,2	9,9	0,89	1,45	0,36	0,79	0,65
Colúvio contaminado	11,9	32,0	10,5	0,98	1,51	0,10	0,63	0,52

De acordo com Desai (1985), solos não lateríticos têm a relação sílica/alumina maior que 2.

O solo coluvionar natural apresentou valores de K_i e K_r iguais a 0,79 e 0,65, respectivamente, enquanto o solo residual natural apresentou valores de K_i = 1,84 e K_r = 0,65, mostrando uma nítida distinção entre os solos, estando o primeiro mais intemperizado.

Os ensaios de difração por raios-X indicaram que os solos analisados, tanto os naturais quanto os contaminados, são compostos por gibbsita, caulinita e ilita/mica. Devido a esta composição, é possível aplicar a metodologia sugerida por Santos (1998) para o cálculo do teor aproximado de caulinita, ilita, gibbsita utilizando os percentuais de óxidos obtidos nas análises químicas por ataque sulfúrico. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.12, onde consta as porcentagens de cada mineral, levando em consideração apenas a relação entre eles. No Anexo I é apresentada de maneira detalhada a metodologia aplicada nestes cálculos. Os resultados desta tabela indicam que a fração fina do solo residual é formada por caulinita, seguida de gibbsita e um pouco de ilita. Já o solo coluvionar é formado predominantemente por gibbsita, tendo um teor de 18,09 % de ilita e apenas 7,89 de caulinita.

Vale ressaltar, que a soma das porcentagens dos elementos que compõem os solos, detectados no ensaio de ataque sulfúrico, não ultrapassa 65 %, indicando a presença de outros componentes que não são identificados por este método. Comparando as composições obtidas no ataque sulfúrico e na análise química total, percebe-se maiores teores de sílica e alumina na análise

química total, indicando a presença de minerais silicatados como mica (sercicita) e, possivelmente, de outros que não foram detectados nos ensaios de difração por raios-X. No entanto, todas as análises serão realizadas com base na composição da parte ativa do solo, ou seja, a detectada nos ensaios de ataque sulfúrico.

Tabela 5.12 – Mineralogia da fração fina (com base nos resultados de ataque sulfúrico)

Solo	Caulinita (%)	Ilita (%)	Gibbsita (%)
Residual natural	46,7	14,4	38,9
Residual contaminado	45,23	17,09	37,68
Colúvio natural	7,89	18,09	73,21
Colúvio contaminado	4,1	17,85	78,05

No solo residual, natural e contaminado, observa-se a predominância de SiO_2 e Al_2O_3 (o que garante um maior teor de caulinita a este solo), e a presença, em menor quantidade, de Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O e MnO .

O colúvio, natural e contaminado, apresenta um maior teor de Al_2O_3 (responsável pela predominância da gibbsita neste solo) e quantidades de SiO_2 e Fe_2O_3 , aproximadamente, 2,5 vezes menores que o teor de Al_2O_3 . Da mesma forma que no solo residual, os teores de TiO_2 , K_2O e MnO são muito menores que os demais.

Nos solos contaminados a composição mineralógica permaneceu praticamente a mesma, com pouca variação no percentual de óxidos, indicando que o licor não atingiu de forma significativa a estrutura da fração silicatada (caulinita e ilita) e da não-silicatada (gibbsita).

5.2.4.5. Amorfos

O material amorfo é uma forma não cristalina e mal definida que, segundo Bohn *et al.* (1985), deveria estar entre os componentes mais reativos do solo e representaria um estado de transição entre a rocha mãe, não intemperizado, e os minerais secundários bem cristalizados. Os materiais amorfos incluem alumino-silicatos, óxidos de ferro e alumínio, e alguns complexos organo-inorgânicos. Um exemplo de amorfo presente na fração argila do solo é a alofana (composto principalmente pela combinação de sílica, alumina e água) que é formada pelo intemperismo de cinzas vulcânicas em ambientes extremamente úmidos (Wan, 2002).

No Brasil, a ocorrência de amorfos em quantidades apreciáveis não é comum (JOHAS *et al.*, 1997). Alguns pesquisadores estudaram a influência de

argilas, materiais paracristalinos e amorfos e da secagem ao ar ou em estufa a 40°C nos limites de consistência de solos provenientes de rochas básicas. No entanto, não conseguiram comprovar a existência de materiais amorfos em quantidade suficiente para influenciar nos resultados que obtiveram.

Os ensaios de amorfos foram executados com o intuito de observar se houve amorfização de materiais cristalinos como a caulinita, illita e gibbsita. Na Tabela 5.13 constam os resultados dos ensaios.

Tabela 5.13 – Resultados da determinação de amorfos

Solo	Amorfos (%)							
	Al	Al ₂ O ₃	Fe	Fe ₂ O ₃	Si	SiO ₂	Mn	MnO
Residual natural	0,130	0,246	0,013	0,019	0,015	0,033	2 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴
Residual contaminado	0,236	0,446	0,011	0,015	0,046	0,098	3 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻⁴
Colúvio natural	0,191	0,360	0,156	0,223	0,023	0,047	0,261	0,336
Colúvio contaminado	0,180	0,340	0,103	0,147	0,016	0,035	0,046	0,059

Como já se esperava, a quantidade de amorfos presente nos solos em seus estados naturais é muito pequena. No caso do solo coluvionar, não se observa praticamente alteração alguma na quantidade de amorfos após a contaminação.

No solo residual, percebe-se um aumento nos teores de amorfos Al, Al₂O₃, Si, SiO₂, Mn e MnO. No entanto, não se detectou nos demais ensaios, como o de análise termodiferencial, amorfização dos minerais. Este aumento pode estar ligado à precipitação destes componentes que também são encontrados no licor cáustico. Mesmo que tivesse ocorrido amorfização, a quantidade de material amorfo presente antes e após a contaminação é tão pequena que dificilmente afetaria o comportamento do solo.

5.3.

Comentários finais

As suposições levantadas em relação à proporção dos minerais que compõe os solos nos ensaios de difração por raios-X e análise termodiferencial são confirmadas pela estimativa feita com base nos dados de ataque sulfúrico. De acordo com esta estimativa, o solo residual apresenta maior quantidade de caulinita (cerca de 47 %), seguida de gibbsita (39 %) e menor quantidade de illita (14 %). Já o solo coluvionar é predominantemente gibbsítico, sendo composto

por cerca de 73 % deste mineral, 8 % de caulinita e 18 % de illita. Ambos apresentam materiais não identificados.

Os cátions trocáveis podem tanto diminuir quanto aumentar os limites de consistência de um determinado solo. O tipo de cátion presente é que vai induzir um ou outro comportamento. No caso do sódio, há uma tendência de diminuir os limites de Atterberg (exceto em solos ricos em esmectita). Isto se deve ao fato do sódio aumentar a camada dupla, o que implica na redução da rigidez da água adsorvida dos argilominerais de maneira que esta água passa a exercer pouca força de ligação entre as partículas, provocando a redução dos limites de liquidez e plasticidade, fenômeno este observado nos solos aqui estudados (ver Tabela 5.7).

O NaOH, um dos constituintes do licor, apresenta, geralmente, propriedade dispersiva devido ao efeito combinado do Na e do pH. A adição de Na faz com que as forças de repulsão geradas entre as partículas de argila superem as forças de atração, causando a dispersão da fração argila. Já o alto pH favorece a dispersão das argilas devido à geração de cargas negativas (OH^-).

Os ensaios de difração por raios-X, análise termodiferencial, ataque sulfúrico e amorfos indicam que não houve amorfização, ao menos de maneira significativa, dos minerais. O efeito causado pelo licor é apenas dispersivo, como observado nas análises granulométricas.

As interações físico-químicas que ocorrem entre o licor e os solos são facilmente observadas nos resultados de complexo sortivo. Os solos em seus estados naturais apresentam vários cátions trocáveis tais como Mg^{2+} , Na^+ e H^+ . Já nos solos contaminados, tem-se um grande aumento do cátion Na^+ e o desaparecimento dos demais (com exceção do K^+), indicando que houve uma “troca” destes constituintes por Na^+ .

Como o licor age apenas como defloculante, espera-se que os efeitos das interações físico-químicas, que ocorrem entre este e os solos, afetem principalmente o solo residual, já que o comportamento deste está intrinsecamente ligado a sua estrutura, ao contrário do solo coluvionar.