



## Geological/mineralogical and geotechnical characterization of a unconsolidated material for use as liner

### ***Caracterização geológica/mineralógica e geotécnica de materiais inconsolidados para serem empregados como barreiras selantes***

**Araújo, H.<sup>1</sup>; Marques, J.<sup>2</sup>; Rodrigues, V.<sup>3\*</sup>; Ferreira da Silva, E.<sup>4</sup>;**

**Dias, A.<sup>5</sup>; Patinha, C.<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Geotecnica, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). USP. Av. Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos, SP. Brasil. E-mail: hugoasa@hotmail.com

<sup>2</sup> Departamento de Geotecnica, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). USP. Av. Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos, SP. Brasil. E-mail: jessica\_pelinsom@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Departamento de Geotecnica, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). USP. Av. Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos, SP. Brasil. E-mail: valguima@usp.br

<sup>4</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago. 3810 -193 Aveiro. Portugal. E-mail: eafsilva@ua.pt

<sup>5</sup> Unidade de Investigação GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago. 3810 -193 Aveiro. Portugal. E-mail: anaclaudiadias@ua.pt

<sup>6</sup> Unidade de Investigação GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago. 3810 -193 Aveiro. Portugal. E-mail: cpatinha@ua.pt

### **Abstract**

The impacts caused by improper disposal of waste generated several studies that seek to understand the contaminant transport through the soil and the related retention. Thus, alternatives to mitigate the contaminants, especially using liners, such as natural soil, natural compacted soils and geosynthetics (GLC - Geosynthetic Clay Liner) are discussed in many studies to evaluate their performance. The present study aims the characterization of two types of unconsolidated materials (residual and transported) collected in the Ribeira Valley (Brazil), in order to evaluate the performance as liners. Batch equilibrium tests were performed with unconsolidated material, to check their Pb adsorption potential. According to the results of linearizations parameters of the adsorption isotherms, obtained by batch equilibrium tests, the unconsolidated transported material showed the highest potential for attenuation of Pb (high CEC and organic matter content - high potential for Pb adsorption).

Keywords: Liner, geological characterization, batch equilibrium test, adsorption.

### **Resumo**

Os impactos causados pela deposição inadequada de resíduos deram origem a diversos estudos com o objectivo de entender o transporte de contaminantes nos materiais em estudo e a respectiva retenção dos mesmos. Assim, alternativas para atenuação dos contaminantes, notadamente as barreiras selantes, como os solos naturais, solos naturais compactados e os geossintéticos (GLC - Geosynthetic Clay Liner) são discutidas em muitos trabalhos que verificam seus desempenhos na aplicação como barreira. Neste contexto, o presente trabalho visa a caracterização de dois tipos de materiais inconsolidados (residual e transportado), coletados no Vale do Ribeira (Brasil), a fim de avaliar as suas aplicações como barreira selante. Além disso, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (batch test) com os materiais inconsolidados, para avaliar os potenciais de adsorção relativamente ao chumbo (Pb). De acordo com os resultados verifica-se que o material inconsolidado transportado apresentou maior potencial para atenuação dos contaminantes, frente as caracterizações geológicas (maior CTC e teor de matéria orgânica), sendo confirmado pelos resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas de adsorção, obtidos pelos ensaios de equilíbrio em lote, que indicaram maiores potenciais de adsorção do Pb pelo material transportado.

Palavras-chave: Barreira selante, caracterizações geológicas, ensaios de equilíbrio em lote, adsorção.

## Introdução

A deposição inadequada de resíduos de mineração causa diversos problemas ambientais, nomeadamente, a contaminação por metais potencialmente tóxicos, tanto do solo como das águas. Assim, é fundamental que os resíduos sejam depositados de maneira adequada, ou seja, que a base do depósito seja composta por barreira selante.

Leite (2001) define barreiras selantes como sistemas que têm a função de impermeabilização, coleta e retenção de contaminantes em diversos tipos de obra de engenharia. Esse sistema trabalha com a separação física entre o resíduo depositado e a superfície do terreno, para evitar a migração dos poluentes ao longo do perfil hidrogeológico.

Os principais tipos de barreiras selantes, segundo Daniel (1995), são as barreiras argilosas naturais (composta por materiais naturais de baixa condutividade hidráulica e alto teor de argila), as barreiras argilosas compactadas (compostas por material geológico compactado) e geossintéticos (geomembranas GCL – Geosynthetic Clay Liner).

A caracterização geológica do material argiloso natural que será empregado como barreira selante é de fundamental importância, pois fornece informações sobre os elementos constituintes desse material e suas propriedades. Neste contexto, para determinar se um material inconsolidado é adequado ou não para ser utilizado como barreira selante, é necessário realizar caracterizações geológicas e geotécnicas detalhadas do material. Assim, além dos ensaios envolvendo as caracterizações das propriedades físicas do material, é necessário avaliar a capacidade de adsorção do mesmo.

O Pb é um metal não essencial, comumente encontrado em resíduos de mineração, em elevadas concentrações, em áreas de extração de galena. Desta forma, optou-se por empregar esse metal no ensaio de adsorção, uma vez que esse

é um dos contaminantes principais da região do Vale do Ribeira (Brasil). O Vale do Ribeira apresenta um extenso histórico de contaminação pela disposição inadequada de resíduos de mineração.

Neste contexto, esse trabalho teve por finalidade avaliar a aplicação de materiais inconsolidados da região do Vale do Ribeira, como barreiras selantes à deposição de resíduos de mineração. Para tanto, buscou-se avaliar principalmente a questão da retenção do Pb.

## Objetivos

O objetivo principal deste estudo foi caracterizar dois materiais inconsolidados (residual e transportado), coletados no Vale do Ribeira (Brasil), bem como avaliar a capacidade de adsorção do Pb por estes materiais.

## Materiais e Métodos

As amostras de materiais inconsolidados (residual xistoso e transportado) utilizadas na presente pesquisa foram coletadas em outubro de 2011, no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira, Brasil). Inicialmente, as amostras foram submetidas a secagem ao ar durante quatro dias sendo posteriormente quarteadas e homogeneizadas.

As análises realizadas para a caracterização dos materiais inconsolidados foram: a) parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica), b) capacidade de troca catiônica (CTC), c) difratometria de raio X (DRX), d) teor de matéria orgânica e e) ensaio de equilíbrio em lote. Esses ensaios para caracterização das amostras foram realizados nos Laboratórios de Geoquímica dos Departamentos de Geociências (Universidade de Aveiro - Portugal) e de Geotecnica (Universidade de São Paulo - Brasil).

## Parâmetros Físico-Químicos

A determinação do pH seguiu o procedimento da norma ISO 10390:1994 (5 g de material inconsolidado para 25 mL de solução de água destilada, com tempo de 5 minutos de agitação e repouso de 24 horas, sendo a medição realizada pelo pHmetro Hanna HI 9025). Seguindo a norma ISO 10390:1994 mediu-se também o valor do pH do material residual e transportado em contato com solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ).

A determinação da condutividade elétrica foi realizada numa mistura de 10 g de amostra de material inconsolidado com 50 mL de solução de água destilada (SSTM, 2014). Após agitação de 1 hora, mediu-se a CE com condutivímetro Hanna HI 9033.

As agitações das amostras foram realizadas com agitador orbital a 15 rpm.

### Capacidade de Troca Catiónica

No caso do material inconsolidado residual, a CTC foi estimada pelo ensaio com titulação de azul-de-metileno, a partir da adição de água e, posterior agitação de 2,0 g de material inconsolidado. Esse ensaio foi realizado até se atingir coloração desejada, sendo que o mesmo seguiu os procedimentos descritos por Pejón (1992). O azul de metileno substitui com facilidade os cátions já adsorvidos no solo, justificando assim, o seu emprego na determinação da CTC. Para o material inconsolidado transportado, a CTC foi obtida com base no método ISO 13536:1995. Esse ensaio foi realizado com 2,0 g de material, a partir da saturação da amostra com solução de cloreto de bário, seguida da adição de um excesso de sulfato de magnésio.

### Difratometria de Raio-X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado a partir da preparação de lâminas com a fração de material (pó) passante na peneira 400# (abertura de 0,037 mm). Essas lâminas

foram analisadas em Difratômetro Siemens®/Bruker D500.

### Teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica (MO), no caso do material inconsolidado residual, foi obtido a partir do método de digestão com peróxido de hidrogênio. A amostra com a solução de peróxido de hidrogênio foi aquecida a 90 °C e depois foi seca a 60 °C (Eusterhues et al., 2005). Para o material inconsolidado transportado, o teor de MO foi determinado por meio do método conhecido como estimativa por perda de peso após combustão (*loss-on-ignition*). Cerca de 10 g de material transportado foram calcinados até peso constante (após 16 horas).

### Ensaio de Equilíbrio em Lote

O ensaio de equilíbrio em lote (BET), no caso do material inconsolidado residual, foi realizado com solução de  $\text{PbCl}_2$ , nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L e razão material inconsolidado-solução 1:5 (20 g de material inconsolidado e 100 mL de solução), com tempo de contato de 48 horas. No caso do material inconsolidado transportado, utilizou-se soluções de concentrações 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L de  $\text{PbNO}_3$ , razão material inconsolidado-solução 1:5 (10 g de material inconsolidado e 50 mL de solução) e tempo de contato de 24 horas.

### Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas caracterizações e no ensaio de equilíbrio em lote estão apresentados na Tabela 1.

De maneira geral, nota-se que os materiais estudados são ligeiramente ácidos e o  $\Delta\text{pH}$  é menor para o material inconsolidado transportado, indicando maior quantidade de cargas negativas. O baixo valor de CE dos materiais inconsolidados indica pequena quantidade

de sais dissolvidos no mesmo. A CTC abaixo de 10 cmol<sub>0</sub>/kg nos dois materiais inconsolidados indica, segundo Santos (1989), que há predominância da caulinita. No entanto deve-se referir que o material transportado apresenta maior CTC, o que favorece maior capacidade de retenção e inativação de alguns contaminantes.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de caracterização e do ensaio de equilíbrio em lote.

	Parâmetro	Material Residual	Material Transportado
Caracterizações Geológicas/Mineralógicas	pH H <sub>2</sub> O	4,5	4,7
	pH CaCl <sub>2</sub>	4,0	4,0
	ΔpH	-0,42	-0,65
	C.E (μS/cm)	41,6	25,8
	CTC (cmol <sub>0</sub> /kg)	3,62	9,22
	M.O (g/kg)	13,40	42,00
	DRX- mineralogia	Caulinita, quartzo, muscovita, feldspatos	Caulinita, quartzo, goetita e muscovita
	K <sub>f</sub>	76,33	250,67
	K <sub>d</sub>	18,22	13,33
	S <sub>máx</sub> Langmuir I	588,23	1111,11
Parâmetros das Linearizações Isotermas de Adsorção	S <sub>máx</sub> Langmuir II	526,32	833,33

O teor de matéria orgânica presente nos materiais inconsolidados é relativamente baixo (Tabela 1). O material transportado apresenta também maior quantidade de matéria orgânica, indicando maior potencial de adsorção e retenção de alguns contaminantes em relação ao material residual. A mineralogia dos materiais em estudo é semelhante, com exceção dos minerais feldspato (no material residual) e goetita (no material transportado) (Tabela 1). A presença da caulinita, indicada pela faixa de CTC, é confirmada pelo ensaio de DRX.

Em relação aos parâmetros das linearizações dos dados obtidos pelos Ensaios de Equilíbrio em Lote, comprovou-se o maior potencial de adsorção de Pb pelo material inconsolidado transportado, visto que apenas o K<sub>d</sub> foi menor para esse material (Tabela 1).

Os parâmetros geológicos e geotécnicos avaliados indicam que o material transportado possui maior potencial de atenuação de alguns potenciais contaminantes com características semelhantes ao Pb, principalmente pela maior CTC e teor de matéria orgânica. Isso é confirmado pelo Ensaio de Equilíbrio em Lote que gerou, de maneira geral, maiores valores dos parâmetros (K<sub>f</sub>, S<sub>máx</sub> I e S<sub>máx</sub> II). Da análise dos resultados conclui-se que o material transportado possui maior potencial de atenuação dos contaminantes, e consequentemente, é mais aquulado que o material residual para ser utilizado como barreira selante na deposição de resíduos de mineração, visando a atenuação do Pb.

## Agradecimentos

À FAPESP pela concessão das bolsas referentes a essa pesquisa no país e no exterior (Processos 2012/09102-8, 2013/26701-5, 2014/02708-3 e 2014/24086-4). À Universidade de Aveiro pelo acolhimento e disponibilização do espaço para realização das pesquisas.

## Referências

- Boscov, M.E.G., 2008. *Geotecnia Ambiental*. Oficina de Textos. São Paulo. 248 p.
- Daniel, D.E., 1995. Soil barrier layers versus geosynthetic barriers in landfill cover systems. In: *Ladfill Closerus, ASCE, Geotechnical Special Publication*, 677, 677 p.
- Eusterhues, K.; Rumpel, C.; Kogel-Knabner, I. 2005. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. 1567-1575 p. *Organic Geochemistry*. v. 36.
- ISO 10390. British Standard. 1994. Soil quality. Determination of pH.
- Leite, A.L., 2001. *Migração de íons em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 120 p.
- Pejon, O. J., 1992. *Mapeamento geotécnico da Folha Piracicaba-SP (escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos*. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 224p.
- Santos, P. S., 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgar Blücher. v.1. 408 p.
- SSTM – Soil Survey Standard Test Method. 2014. Electrical conductivity.