UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

IVINNY BARROS DE ARAUJO

AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E DO TRANSPORTE DE
 Cu^{2+} EM BARREIRAS AMBIENTAIS COMPOSTAS POR MISTURAS DE SOLO
ARENOSO, CIMENTO E ARGILA

São Carlos

2019

IVINNY BARROS DE ARAUJO

AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E DO TRANSPORTE DE
 Cu^{2+} EM BARREIRAS AMBIENTAIS COMPOSTAS POR MISTURAS DE SOLO
ARENOSO, CIMENTO E ARGILA

Dissertação de mestrado apresentada à
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como
requisito para a obtenção do título de
Mestre em Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. Osni José Pejon

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Araujo, Ivinny Barros de

A658a   Avaliação da condutividade hidráulica e do transporte de Cu^{2+} em barreiras ambientais compostas por misturas de solo arenoso, cimento e argila / Ivinny Barros de Araujo; orientador Osni Jose Pejon. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Geotecnia -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Barreira ambiental. 2. Retenção de contaminantes. 3. Condutividade hidráulica. 4. Precipitação. 5. Cobre. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **IVINNY BARROS DE ARAÚJO**.

Título da dissertação: "Avaliação da condutividade hidráulica e do transporte de Cu^{2+} em barreiras ambientais compostas por misturas de solo arenoso, cimento e argila"

Data da defesa: 27/02/2019.

Comissão Julgadora:

Prof. Titular **Osni José Pejon**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Miriam Gonçalves Miguel**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Profa. Dra. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)

Resultado:

Aprovada

Aprovada

Aprovada

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Profa. Associada **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues**

Decano da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Humberto Breves Coda**

DEDICATORIA

*Aos meus pais e minha irmã que desde meu
nascimento cuidam de mim com todo amor.
Á vocês, meu eterno amor e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Edeise Araújo, e a minha irmã, Ingryd Araujo, por todo amor, dedicação, suporte e ajuda em prol da minha felicidade e meus sonhos. Obrigada por embarcar em todas minhas jornadas.

Ao Vitor Centeno por todo amor, apoio e pela caminhada conjunta desde o início da minha vida acadêmica, seja nos momentos difíceis ou nas conquistas.

Ao meu orientador, Dr. Osni Pejon, pela parceria e ensinamentos ao longo da dissertação, sendo o pilar crucial para que eu percorresse essa jornada na Geotecnia.

Aos meus parentes de sangue e de coração que torceram, se preocuparam e lutaram junto a mim de alguma forma para a conclusão de mais essa etapa. Em especial, meus tios Chaves e Zeza, meus sogros Felisberto e Katia Centeno e minha mãe de coração Graça Freire.

Ao Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos e todo seu quadro de docentes, técnicos e funcionários.

A professora Dr. Valéria Rodrigues pela dedicação, tempo e paciência para realizar as análises químicas de um número enorme de amostras.

Ao técnico Oscar Santos pela amizade e por “quebrar a cabeça” junto comigo para resolvermos qualquer situação inusitada que aparecesse no laboratório.

Ao meu eterno parceiro de Laboratório Felipe Loch por todo suporte teórico e prático no decorrer da pesquisa. Vale acrescentar ainda os agradecimentos pela companhia nos finais de semana e de madrugada fazendo ensaios, pelas conversas multidisciplinares e pelas melhores “gordices” que fiz em São Carlos. Obrigada pela amizade.

Aos meus amigos de Belém, colegas do departamento e a minha “família São Carlense” que fizeram desses 2 anos uma experiência incrível e mais leve dentro e fora da

Universidade. Em especial, a vocês, minha amizade eterna: Fernanda Medeiros, Fabiane Ferrer, Nathália Marques, Liana Rocha, Deborah Perocci e Gustavo Perocci.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa. Vocês contribuem para que possamos ajudar o Brasil a crescer desenvolvendo ciência e tecnologia.

EPÍGRAFE

“No one who achieves success does so without the help of others. The wise and confident acknowledge this help with gratitude”.

Alfred North Whitehead

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela, tampouco, a sociedade muda”.

Paulo Freire

RESUMO

ARAÚJO, I. B. **Avaliação da condutividade hidráulica e do transporte de Cu^{2+} em barreiras ambientais compostas por misturas de solo arenoso, cimento e argila.** 2019. 180 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Os metais potencialmente tóxicos são elementos de natureza não biodegradável, fácil absorção pelos organismos e com grande capacidade de bioacumulação e que, normalmente, estão presentes nos lixiviados de aterros sanitários. Por conta disso, as barreiras de baixa permeabilidade nessas estruturas são elementos fundamentais para proteção ambiental. Essas barreiras, comumente, são feitas de solos argilosos compactados (CCL), por atender aos requisitos de condutividade hidráulica (K) e retenção de contaminantes. Na ausência de solos argilosos, viabilizar o uso de solos arenosos para esta aplicação é de grande interesse. Por conta disso, a presente pesquisa teve por objetivo aplicar uma técnica de melhoria à solos arenosos, adicionando cimento e argila, para avaliar o comportamento de K e o Fator de Retardamento (Rd) de contaminantes nas misturas solo-cimento-caulim (SCC) e solo-cimento-bentonita (SCB). Para isso, foram realizados os ensaios de: caracterização física, físico-química e mineralógica do solo, dos materiais argilosos e das misturas; ensaio de coluna para avaliar K com a percolação de água e solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,012M e 0,024M) e o Rd do Cu^{2+} ; e o ensaio de equilíbrio em lote (batch test), nas concentrações de 0,005M, 0,012M e 0,024M, para avaliar o Rd obtido e comparar com o Rd do ensaio de coluna. Ao avaliar K com a percolação de água, observou-se que se o teor de umidade aplicada for acima da umidade ótima da mistura, a eficiência da compactação é comprometida e faz com que os valores de K sejam maiores. As misturas SCB e SCC atenderam os requisitos de K normatizados para aplicação como barreiras de fundo em aterros sanitários, com valores médios de $3,7 \times 10^{-10}$ e 5×10^{-10} m/s, respectivamente. Durante a percolação da solução contaminante, houve redução de K em SCC, e os valores se mantiveram estáveis ou com aumentos pouco expressivos em SCB. A adição de cimento fez com que a capacidade de troca catiônica das misturas se reduzisse, no entanto, tornou-as alcalinas, favorecendo a precipitação do Cu^{2+} . Ao contrário dos CCL que tem a sorção como principal mecanismo de retenção de contaminantes, nas misturas SCC e SCB é a precipitação, para o caso de elementos sensíveis a mudanças de pH como o Cu^{2+} . Isso foi observado pelos precipitados formados durante os ensaios de coluna e no batch test, pela demora para saída de Cu^{2+} nos efluentes do ensaio de coluna

e pelos valores de Rd obtidos em ambos os ensaios para SCC e SCB. Como as duas misturas apresentaram desempenhos similares, nota-se que as características mineralógicas dos materiais argilosos tiveram pouca influência no desempenho de K e Rd das misturas, provavelmente relacionado aos efeitos expressivos do cimento para redução de K e ao favorecer a precipitação do Cu^{2+} . Quando comparadas as barreiras de CCL e aos geocompostos bentoníticos, as misturas SCC e SCB apresentaram desempenhos similares e, por vezes, mais elevados quanto ao Rd, apesar de apresentar valores de K mais altos, mas que ainda assim atendem a norma. Logo, as misturas solo-cimento-argila mostrou ser uma alternativa com bom desempenho para aplicação de solos arenosos como barreiras de baixa permeabilidade.

Palavras-chave: barreira ambiental, retenção de contaminantes, precipitação, cobre.

ABSTRACT

ARAÚJO, I. B. **Evaluation of hydraulic conductivity and the transport of Cu^{2+} in liners composed of mixtures of sandy soil, cement and clay.** 2019. 180 p. Dissertation (Master degree) - Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

Potentially toxic metals are non-biodegradable elements that are easily absorbed by organisms and have a high bioaccumulation capacity and are also present in the slurry of landfills. Because of this, the low permeability barriers in these structures are fundamental elements for environmental protection. These liners are commonly made from compacted clayey soils (CCL) because they meet the requirements of hydraulic conductivity (K) and retention of contaminants. In the absence of clayey soils, the use of sandy soils for this application is of great interest. Therefore, the present research aimed to apply an improvement technique to a sandy soil, adding cement and clay, to evaluate the aspects of K and the retardation factor (Rd) of contaminants in the soil-cement-kaolin (SCC) and soil-cement-bentonite (SCB). For this, the following tests were performed: physical, physico-chemical and mineralogical characterization of soil, clay materials and soil-cement-clay mixtures; column assay to evaluate K with the percolation of water and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution (0.012M and 0.024M) and Rd of Cu^{2+} ; and the batch test at concentrations of 0.005M, 0.012M and 0.024M were used to evaluate the Rd obtained and compare with Rd of the column assay. When evaluating K with water percolation, it was observed that if the moisture content applied is above the optimum humidity of the mixture, the compaction efficiency is compromised and causes the K values to be higher. SCB mixtures and SCC met the standard K requirements for application as background liners in sanitary landfills with a mean value of 3.7×10^{-10} and 5×10^{-10} m/s, respectively. During percolation of the contaminant solution, there was reduction of K in SCC, and the values remained stable or with a little expressive increases in SCB. The addition of cement caused the reduction of cation exchange capacity of the mixtures, however, made them alkaline, favouring the precipitation of Cu^{2+} . Unlike the CCL, that has the sorption as the main mechanism of retention of contaminants, in the SCC and SCB mixtures is the precipitation, in the case of elements sensitive to changes of pH, like Cu^{2+} . This was observed by the precipitates formed during the column tests and the batch test, the delay for Cu^{2+} exit in the column assay effluents and the Rd values obtained in both SCC and SCB tests. As the two mixtures presented similar performances, it is noted that the mineralogical characteristics

of the clayey materials had little influence on the K and Rd performance of the mixtures, probably related to the expressive effects of the cement for K reduction and favouring the precipitation of Cu^{2+} . When CCL liners and bentonite geocompounds were compared with SCC and SCB mixtures, the soil-cement-clay mixtures showed similar and sometimes even higher performances for Rd, despite having higher K values than these but still meeting the standard. Therefore, soil-cement-clay mixtures showed to be a good performance alternative for the application of sandy soils as low permeability liners.

Key words: liner, retention of contaminants, precipitation, copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade de Resíduos Sólidos urbanos coletados por região e em todo Brasil no ano de 2016.....	34
Figura 2 – Formas de disposição final dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil entre 1989 a 2016.....	35
Figura 3 – Unidades (a) tetraédricas e (b) octaédricas dos argilominerais.....	37
Figura 4 – Modelo esquemático da associação entre as folhas tetraédricas e octaédricas para formar as estruturas dos argilominerais do tipo 1:1 (T-O) do grupo das caulinitas e 2:1 (T-O-T) do grupo das esmectitas.....	38
Figura 5 – Unidades básicas da estrutura dos argilominerais.....	38
Figura 6 – Representação esquemática da distância basal de 7 Å entre as camadas O e T na estrutura da caulinita com lamelas no formato hexagonal ao longo do eixo c.....	39
Figura 7 – Cátions hidratados trocáveis nas intercamadas da estrutura das esmectitas.....	40
Figura 8 – Dispersão microscópica de contaminantes no solo.....	50
Figura 9 – Modelos de isotermas de adsorção. (a) Linear; (b) Freundlich; (c) Freundlich – linear; (d) Langmuir; (e) Langmuir – linear.....	58
Figura 10 – Sistema esquemático do funcionamento do ensaio de coluna.....	62
Figura 11 – Curvas de chegada para solutos não reativos e reativos obtidos a partir do ensaio de coluna.....	63
Figura 12 – Desenho esquemático das zonas com os principais comportamentos observados nas curvas de chegada.....	63
Figura 13 – Determinação do Fator de Retardamento (Rd) a partir da área acima da curva de chegada.....	64
Figura 14 – Diagrama termodinâmico da especiação dominante de cobre em função do pH, temperatura e a concentração.....	69
Figura 15 – Efeitos da conexão entre as camadas de CCL. (a) Conexão efetiva provoca defeitos hidráulicos apenas nas fraturas adjacentes; (b) Conexão pouco efetiva faz os defeitos hidráulicos das fraturas se conectarem de forma generalizada.....	72

Figura 16 – Efeito da adição de bentonita na condutividade hidráulica dos solos.....	72
Figura 17 – Condutividade hidráulica de misturas bentonita-zeólita (com 10% e 20% de bentonita na mistura) em função dos valores de índices de vazios.....	73
Figura 18 – Etapas de hidratação do cimento. (a) Constituintes do cimento Portland; (b) pequenos cristais de etringita e gel amorfo recobrem as partículas; (c) forma a camada exterior de C-S-H a 1 µm de distância da partícula; (d) aparecimento de cristais longos e aciculares de etringita; (e) formação lenta de C-S-H interior e AFm; (f) progressiva formação lenta de C-S-H interior entre o envoltório exterior e a superfície do grão.....	77
Figura 19 – Efeitos da compactação na estrutura dos solos argilosos.....	79
Figura 20 – Comportamento da condutividade hidráulica com o decorrer do tempo com a percolação de água destilada e lixiviado em mistura solo-bentonita.....	81
Figura 21 – Configuração geral dos GCL com geotêxtil e geomembrana.....	82
Figura 22 – Comparação da passagem de fluidos em barreiras simples e compostas. (a) passagem de fluido por um furo na geomembrana, percolando direto para o solo; (b) fluido percolando em zonas de trincas de ressecamento do CCL; (c) fluido que passa pelo furo da geomembrana é retida pelo CCL.....	85
Figura 23 – Representação esquemática dos componentes de um sistema de revestimento de fundo nos aterros sanitários.....	87
Figura 24 – Sistemas de revestimento de fundo para aterros de RSU de acordo com a regulamentação de diferentes países.....	88
Figura 25 – Áreas aflorantes da Formação Botucatu no estado de São Paulo.....	91
Figura 26 – Etapas experimentais da pesquisa.....	93
Figura 27 – Ensaio de azul de metileno. (a) Bureta com solução de azul de metileno e agitador magnético onde é colocado o becker com a solução para o ensaio; (B) papel filtro com as gotas retiradas da solução; (c) procedimento para verificar se o teste deu positivo ou negativo.....	96
Figura 28 – Equipamento de Análise Térmica Diferencial.....	99
Figura 29 – Preparação da mistura e compactação dos corpos de prova. (a) mistura manual solo-cimento-argila; (b) adição de água; (c) componentes da coluna: cilindro de acrílico, base e topo; e (d) compactador mecânico.....	102

Figura 30 – Montagem dos corpos de prova para o ensaio de coluna. (a) Tecido <i>silkscreen</i> colocado em contato com o CP; (b) pedra porosa na base e no topo do corpo de prova; (c) <i>o-rings</i> e silicone nas porções côncavas das placas para vedar as saídas; (d) coluna de percolação montada para o ensaio.....	103
Figura 31 – Dimensões médias e configuração do corpo de prova compactado dentro do cilindro de acrílico para o ensaio de coluna.....	104
Figura 32 – Sistema de percolação usado no ensaio de coluna. (a) Reservatório principal e secundário para percolação de água; (b) reservatório principal e secundário para percolação do contaminante; (c) tubo de distribuição para os corpos de prova; (d) saída para descarte do fluido percolado na coluna; (e) sistema de coleta do efluente em provetas graduadas.....	106
Figura 33 – Sistema de ar pressurizado usado no ensaio de coluna.....	107
Figura 34 – Etapas dos procedimentos realizados nos corpos de prova durante o ensaio de coluna.....	108
Figura 35 – Sistema de extração da solução dos poros das colunas. (a) solo da coluna separado em duas camadas; (b) sistema êmbolo-camisa com uma mangueira e uma seringa conectada ao fundo para coleta do efluente; (c) macaco hidráulico para aplicar a pressão.....	111
Figura 36 – Etapas do ensaio de equilíbrio em lote.....	112
Figura 37 – Mesa agitadora de solo da SOLOLAB, modelo 183.....	113
Figura 38 – Termogramas da análise térmica diferencial das amostras de argilas, solo e da mistura solo-cimento-bentonita e solo-cimento-caulim.....	118
Figura 39 – Difratoograma de raio-x do caulim, bentonita e do solo arenoso da Formação Botucatu.....	120
Figura 40 – Curva granulométrica do solo e dos materiais argilosos estudados.....	123
Figura 41 – Capacidade de troca catiônica das misturas solo-caulim e solo-bentonita com e sem a adição de cimento.....	125
Figura 42 – Cargas elétricas predominantes na superfície dos materiais estudados a partir dos valores de ΔpH	127
Figura 43 – Condutividade elétrica e pH das colunas SCC e SCB durante a passagem de água deionizada.....	128
Figura 44 – Condutividade elétrica e pH dos efluentes das colunas SCC antes e após a passagem do cloreto de cobre.....	130
Figura 45 – Condutividade elétrica e pH dos efluentes das colunas SCB antes e após a passagem do cloreto de cobre.....	131

Figura 46 – Feições de precipitado de Cu observadas em imagens de estereomicroscópio.....	133
Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons retroespalhados do topo do CP SCC 08 e o diagrama espectral da área destacada, confirmando a presença de precipitado de cobre na microestrutura da amostra.....	133
Figura 48 – Condutividade hidráulica do solo na umidade ótima em função do tempo....	134
Figura 49 – Condutividade hidráulica em função do tempo das misturas SCC e SCB com 11% de teor de umidade.....	137
Figura 50 – Condutividade hidráulica em função do tempo das misturas SCC e SCB com o teor de umidade ótima das misturas.....	138
Figura 51 – Micrografia dos produtos de hidratação do cimento nas misturas SCC 08 e SCB 06.....	139
Figura 52 – Imagens em estereomicroscópio da estrutura interna dos CP: (a) solo; (b) SCB; e (c) SCC.....	140
Figura 53 – Condutividade hidráulica das misturas SCC antes e após a passagem do contaminante.....	141
Figura 54 – Condutividade hidráulica das misturas SCB antes e após a passagem do contaminante.....	142
Figura 55 – Curvas de chegada do Cl^- nas misturas SCC e SCB em função do volume de vazios.....	145
Figura 56 – Curvas de chegada do Cu^{2+} nas misturas SCC em função do volume de vazios e do tempo.....	146
Figura 57 – Curvas de chegada do Cu^{2+} nas misturas SCB em função do volume de vazios e do tempo.....	147
Figura 58 – Fator de Retardamento (Rd) pelo modelo linear e de Freundlich em diferentes concentrações.....	150
Figura 59 – Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons retroespalhados da amostra SCC 1/50 do batch test, na concentração de 768 mg/L Cu^{2+} , e o diagrama espectral das áreas destacadas, constatando a presença de precipitado de cobre na superfície dos grãos.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de resíduos sólidos quanto ao potencial de risco ao meio ambiente e a saúde pública.....	33
Tabela 2 – Quantidade e percentual total de municípios com disposição final dos Resíduos Sólidos Urbanos em aterros sanitários no Brasil.	36
Tabela 3 – Valores típicos das propriedades da montmorillonita e a caulinita.....	44
Tabela 4 – Registro de áreas contaminadas no estado de São de Paulo.....	45
Tabela 5 – Ordem de seletividade sorsiva de metais potencialmente tóxicos em argilas caulíníticas e com montmorillonita em diferentes intervalos de pH.....	54
Tabela 6 – Faixa de concentração típica de alguns metais potencialmente tóxicos em lixiviados de aterros sanitários e seus valores máximos permitidos para lançamento em corpos d'água.....	67
Tabela 7 – Contribuição relativa da adsorção e precipitação de Cu em soluções com diferentes valores de pH.....	69
Tabela 8 – Composição dos óxidos e dos compostos que compõem o clínquer e suas respectivas abreviações.....	75
Tabela 9 – Coeficiente de permeabilidade de um solo compactado em diferentes teores de umidade.....	80
Tabela 10 – Principais diferenças entre os GCL e os CCL.....	83
Tabela 11– Ensaio de caracterização física, físico-química e mineralógica realizados nos materiais estudados.....	92
Tabela 12 – Proporções das misturas nos corpos de prova para o ensaio de coluna, objetivo do corpo de prova durante o ensaio e a concentração do contaminante percolante.....	104
Tabela 13 – Amostras ensaiadas no batch test e as razões solo:solução utilizadas.....	113
Tabela 14 – Valores do ângulo de reflexão (2θ) e espaçamento basal dos dados de cada pico da difratometria de raios X dos materiais analisados.....	121

Tabela 15 – Características físicas dos materiais argilosos, solo e das misturas SCB e SCC.....	123
Tabela 16 – Capacidade de troca catiônica e superfície específica dos materiais analisados.....	124
Tabela 17 – pH e ΔpH dos materiais estudados para avaliação das cargas superficiais predominantes.....	126
Tabela 18 – Condutividade hidráulica do solo compactado na umidade ótima (6,4%) em diferentes intervalos de tempo.....	134
Tabela 19 – Condutividade hidráulica das misturas SCC com 11% de teor de umidade em diferentes intervalos de tempo.....	135
Tabela 20 – Condutividade hidráulica das misturas SCB com 11% de teor de umidade em diferentes intervalos de tempo.....	136
Tabela 21 – Condutividade hidráulica das misturas SCB e SCC compactadas no teor de umidade das misturas.....	137
Tabela 22 – Condutividade hidráulica média das misturas SCB e SCC antes e após a passagem do contaminante.....	143
Tabela 23 – Fator de retardamento (Rd) do Cl ⁻ e do Cu ²⁺ nas misturas SCC e SCB...	144
Tabela 24 – Concentração de Cu ²⁺ no líquido entre os poros no topo e na base dos CP de SCC e SCB.....	148
Tabela 25 – Parâmetros das isothermas de sorção e o Fator de Retardamento (Rd) para o ensaio de equilíbrio em lote pelo método ECI com as concentrações de Cu ²⁺ de 316, 768 e 1540 mg/L	149
Tabela 26 – Análise comparativa de parâmetros de diferentes materiais aplicados como barreiras ambientais.....	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	–	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	–	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	–	American Society for Testing and Materials
ATD	–	Análise Térmica Diferencial
CCL	–	Compacted Clay Liner (Barreiras de Argila Compactadas)
CE	–	Condutividade Elétrica
CETESB	–	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	–	Conselho Nacional De Meio Ambiente
CP	–	Corpo de prova
CTC	–	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	–	Difração de Raios-X
EDS	–	Energy Dispersive System
EPA	–	Environmental Protection Agency
EESC	–	Escola de Engenharia de São Carlos
GCL	–	Geosynthetic Clay Liner (Geocompostos Bentoníticos)
IBGE	–	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFSC	–	Instituto de Física de São Carlos
IP	–	Índice de Plasticidade
IUPAC	–	International Union of Pure and Applied Chemistry
LP	–	Limite de Plasticidade
LL	–	Limite de Liquidez
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
PNRS	–	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RSU	–	Resíduos Sólidos Urbanos
S	–	Solo
SC	–	Solo-caulim
SB	–	Solo-bentonita
SCB	–	Solo-cimento-bentonita
SCC	–	Solo-cimento-caulim
SE	–	Superfície Específica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Area da seção transversão à direção do fluxo
A_{cb}	Atividade da fração argila
C	Concentração da solução ou soluto
C_0	Concentração inicial da solução
C_e	Concentração de equilíbrio
$C-S-H$	Silicato de cálcio hidratado
D_0	Coeficiente de difusão em solução livre;
D_h	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
D_m	Coeficiente de dispersividade
D^*	Coeficiente de difusão molecular efetiva
D_h	Dispersão hidrodinâmica
h	Carga hidráulica total
i	Gradiente hidráulico
J_m	Fluxo de dispersão mecânica
J_D	Fluxo de massa de soluto difusivo
K	Condutividade hidráulica ou coeficiente de permeabilidade
K_d	Coeficiente de distribuição
K_f	Coeficiente de Freundlich
K_{20}	Coeficiente de condutividade hidráulica corrigido
L	Distância percorrida pelo fluido
M_s	Massa do solo seco
M_{an}	Massa anidra de azul de metileno
M_{CP}	Massa do corpo de prova
N	Coeficiente exponencial de Freundlich
n	Porosidade do solo
n_e	Porosidade efetiva
Q	Vazão do fluido percolado
pH	Potencial de hidrogênio

R_d	Fator de retardamento
S	Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de solo
S_{ctc}	Massa de soluto máximo a ser adsorvido pela CTC do solo
SE_A	Superfície específica recoberta por 1ml da solução de azul
V	Volume
V_v	Volume de vazios
V_a	Volume da solução de azul de metileno utilizada
V_{CP}	Massa do corpo de prova (g)
v	Velocidade de percolação da água
v_L	Velocidade linear média longitudinal;
v_s	Velocidade de infiltração média da água no meio poroso
v_T	Velocidade linear média transversal.
X	Distância da direção de fluxo;
w	Teor de umidade
$w_{mistura}$	Teor de umidade da mistura
w_n	Teor de umidade natural do solo
w_{ot}	Teor de umidade ótima
ρ_d	Massa específica seca
ρ_s	Massa específica dos sólidos
$\%A$	% de soluto adsorvido
$\% \text{ Arg}$	Porcentagem de argila presente no solo
ΔH	Diferença entre a carga hidráulica
ΔC	Taxa de mudança da concentração
α_L	Coefficiente de dispersividade longitudinal
α_T	Coefficiente de dispersividade transversal;
μ_T	Viscosidade da água em uma determinada temperatura
μ_{20}	Viscosidade da água a 20°C
α	Constante de sorção de Langmuir (taxa cinética de sorção)
β	Quantidade máxima de soluto sorvido no sólido
τ	Fator de tortuosidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	31
2	REFERENCIAL TEÓRICO	33
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	33
2.1.1	Produção e disposição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil	34
2.2	ARGILOMINERAIS	36
2.2.1	Grupo das Caulinitas	39
2.2.2	Grupo das Esmectitas	39
2.2.3	Interação entre os argilominerais e soluções aquosas	41
2.3	CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SEUS MECANISMOS DE TRANSPORTE.....	45
2.3.1	Advecção	47
2.3.2	Dispersão hidrodinâmica	48
2.3.3	Sorção e precipitação.....	53
2.4	TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM LABORATÓRIO	54
2.4.1	Ensaio de equilíbrio em lote e isothermas de adsorção	55
2.4.2	Ensaio de percolação em coluna.....	61
2.5	METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	65
2.5.1	Metais potencialmente tóxicos nos resíduos sólidos urbanos	66
2.5.1	Cobre	67
2.6	BARREIRAS IMPERMEABILIZANTES	70
2.6.1	Barreiras de argilas compactadas (CCL).....	71
2.6.2	Barreiras compactadas com solos estabilizados	74
2.6.1	Fatores que influenciam na condutividade hidráulica das barreiras compactadas	77
2.6.2	Barreiras de geocompotos argilosos	82
2.6.3	Barreiras simples e compostas.....	84
2.7	ESPECIFICAÇÕES PARA CONSTRUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE FUNDO EM ATERROS SANITÁRIOS.....	86
3	MATERIAIS E MÉTODOS	91
3.1	MATERIAIS.....	91

3.2	MÉTODOS	92
3.2.1	Caracterização dos materiais	92
3.2.2	Determinação da Condutividade Hidráulica e Retenção de Contaminantes	100
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	117
4.1	CARACTERIZAÇÃO SOLO, ARGILAS E MISTURAS.....	117
4.1.1	Caracterização mineralógica.....	117
4.1.2	Caracterização física.....	122
4.1.3	Caracterização Físico-Química.....	124
4.2	ENSAIO DE PERCOLAÇÃO EM COLUNA	127
4.2.1	Potencial Hidrogeniônico (pH) e Condutividade Elétrica (CE)	127
4.2.2	Condutividade hidráulica.....	134
4.2.3	Curvas de chegada do Cl^- e Cu^{2+} e o fator de retardamento de SCC e SCB	144
4.3	ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE (BATCH TEST).....	148
4.4	ANALISE COMPARATIVA ENTRE DIFERENTES BARREIRAS AMBIENTAIS.....	152
5	CONCLUSÕES.....	157
6	REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO

No passado, devido à disposição inadequada de resíduos, inúmeras áreas foram fortemente impactadas. Contudo, na segunda metade do século XX houve um crescente aumento em relação às preocupações ambientais, aspectos estes que foram debatidos em conferências internacionais que levou inúmeros países a se comprometerem com o desenvolvimento sustentável, princípios firmados na Agenda 21 e que tem ganhado cada vez mais espaço em âmbito mundial. Nesse contexto, as normas ambientais dos países signatários se tornaram mais rigorosas (SÁNCHEZ, 2013). Este aspecto foi refletido também em relação a disposição dos resíduos sólidos, a qual passou a ter normas específicas para disposição adequada.

Shackelford (2014) relata que com o surgimento da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency – EPA), na década de 70, foram criadas regulamentações para a disposição adequada de resíduos perigosos e urbanos, incluindo as diretrizes para o uso de barreiras ambientais de baixa permeabilidade em aterros sanitários para evitar a migração de contaminantes no meio físico. Esta tendência foi seguida por diversos países, incluindo o Brasil.

O uso das barreiras ambientais é necessário porque, durante o processo de decomposição dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), são liberados lixiviados que apresentam características físico-químicas e microbiológicas resultantes da transferência de substâncias presentes nesses resíduos, incluindo metais potencialmente tóxicos. Dentre estes metais, cabe destacar a presença do cobre, proveniente principalmente de resíduos industriais e eletrônicos. Se não houver uma disposição adequada destes resíduos, este lixiviado percola e contamina os solos e as águas subterrâneas e superficiais, provocando um impacto negativo ao meio ambiente e a saúde dos organismos vivos.

Para atuar como uma barreira ambiental de baixa permeabilidade, o material precisa ter, fundamentalmente, baixos valores de condutividade hidráulica, ser capaz de retardar a migração de contaminantes e possuir resistência adequada, especialmente para o caso de barreiras de fundo. A minimização do transporte de contaminantes está relacionada à capacidade dos materiais constituintes da barreira em reter os íons e/ou moléculas do lixiviado. Para barreiras aplicadas a aterros sanitários, este aspecto deve

ser avaliado de forma detalhada, tendo em vista que mesmo com baixa permeabilidade, os contaminantes migram através de processos difusivos (SHACKELFORD, 1993).

As barreiras ambientais mais utilizadas são as de argila compactada. Contudo, no Brasil e no mundo, materiais alternativos têm sido estudados a fim de avaliar o seu desempenho como barreiras ambientais, incluindo materiais sintéticos e solos porosos estabilizados, como nos trabalhos de Folkes (1982), Bouazza (2002), Ribeiro (2002), Musso (2008) e Arab (2011).

As misturas de solos arenosos com bentonita têm demonstrado bons resultados, pois a adição de pequenas porcentagens desse material reduz de forma expressiva a condutividade hidráulica devido às suas propriedades expansivas, além de possuir uma alta capacidade de sorção de íons e moléculas na sua superfície (DANIEL, 1993), contribuindo para o retardamento do transporte de contaminantes. Ribeiro (2002) e Loch (2013) constataram que misturas solo-cimento também apresentam redução na condutividade hidráulica e, adicionalmente, possuem um acréscimo de resistência.

Devido ao bom desempenho das misturas solo-bentonita e solo-cimento, Loch (2019) avaliou o desempenho de misturas solo arenoso-cimento-bentonita, obtendo assim resultados de resistência e condutividade hidráulica que atendem aos requisitos para uso como barreiras ambientais na base de aterros sanitários.

Dessa forma, nota-se que a adição de materiais argilosos e cimento a solos arenosos pode ser uma alternativa para viabilizar o uso de solos porosos como barreiras ambientais, especialmente em áreas com alta disponibilidade de materiais arenosos, como é o caso das regiões onde afloram os solos residuais da Formação Botucatu na região sudeste do Brasil, inclusive no município de São Carlos (SP).

Apesar das características em comum dos materiais argilosos, sabe-se que os tipos de argilominerais que os compõem podem apresentar diferenças com relação a aspectos expansivos e sorsivos, conferindo diferentes resultados quando aplicados como barreiras impermeabilizantes. Portanto, o presente trabalho avaliou o desempenho de misturas de solo arenoso, cimento e diferentes materiais argilosos (bentonita e caulim) frente aos aspectos de condutividade hidráulica e transporte de contaminantes, avaliando os mecanismos de migração e retenção de íons cobre (Cu^{2+}) por meio dos ensaios de laboratório de equilíbrio em lote (*batch test*) e percolação em coluna.

Posteriormente, foi feita ainda uma análise comparativa frente ao uso dessa barreira ambiental em relação a outros tipos de barreiras ambientais de baixa permeabilidade.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar o desempenho de barreiras ambientais compactadas compostas por misturas de solo arenoso, cimento e materiais argilosos (bentonita e caulim) frente aos aspectos de condutividade hidráulica e transporte e retardamento do Cu^{2+} .

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterização física, físico-química e mineralógica dos materiais argilosos e das misturas solo-cimento-bentonita (SCB) e solo-cimento-caulim (SCC);
- Avaliar a condutividade hidráulica de misturas solo-cimento-bentonita e solo-cimento-caulim;
- Avaliar o retardamento do Cu^{2+} nas misturas SCB e SCC, a partir da percolação de uma solução de cloreto de cobre hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por meio dos ensaios de coluna e equilíbrio em lote;
- Fazer uma análise comparativa entre os resultados obtidos no presente trabalho com relação ao desempenho de barreiras de argila compactada e geocompostos bentoníticos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), lei 12.305/2010 (BRASIL, 2012), define resíduos sólidos como:

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

Os resíduos sólidos podem ser classificados a partir de diferentes critérios, como: fonte geradora, grau de degradabilidade e potencial de risco ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos, como abordado por Vilar, Machado e Carvalho (2015). Segundo estes autores, a classificação quanto à fonte geradora define como RSU os resíduos gerados nos domicílios, comércio, varrição, feiras livres, capina e poda. Os RSU são compostos principalmente por materiais putrescíveis, papel/papelão, plástico, metal, vidro, madeira, produtos têxteis, borracha e cerâmica.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da Norma Brasileira (NBR) 10.004/04 (ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos quanto ao potencial de risco ao meio ambiente e a saúde pública (Tabela 1) e sugere para cada classe de resíduo o tipo de disposição final adequada. Nessa classificação, os RSU são enquadrados como resíduos da Classe II-A, que são resíduos não inertes, que possuem combustibilidade e biodegradabilidade.

Tabela 1 – Classificação de resíduos sólidos quanto ao potencial de risco ao meio ambiente e a saúde pública.

Tipo	Características
CLASSE I (Perigosos)	Apresentam risco à saúde pública e/ou ao meio ambiente e se caracteriza por ter pelo menos uma das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade
CLASSE IIA (Não-inertes)	Resíduos que não se enquadram nas classes I ou IIB, mas que podem apresentar propriedades como combustibilidade e biodegradabilidade
CLASSE IIB (Inertes)	Nenhum dos seus constituintes inertes estão solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água

Fonte: Elaborado a partir de dados da ABNT (2004).

2.1.1 Produção e disposição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil

Segundo Hoornweg e Bhada-Tata (2012), a população mundial produz anualmente 1,3 bilhões de toneladas de RSU. No Brasil, o relatório nacional mais recente apresentado pelo IBGE (2010) aponta que em 2008 foram coletados em média 183 mil ton/dia de RSU. Conforme dados de 2016, divulgados no relatório da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016), este número saltou para 195 mil ton/dia, sendo a região Sudeste a maior produtora de RSU, com aproximadamente 103 mil ton/dia (Figura 1).

Figura 1 - Quantidade de Resíduos Sólidos urbanos coletados por região e em todo Brasil no ano de 2016.

Fonte: Elaborado a partir de dados da ABRELPE (2016).

As formas de disposição dos RSU mais comuns no Brasil são os lixões, aterros controlados e os aterros sanitários. Segundo Vilar, Machado e Carvalho (2015), o lixão é uma forma de disposição a céu aberto sem nenhum sistema de controle ou tratamento que evite os impactos socioambientais. O aterro controlado é uma etapa intermediária entre o lixão e o aterro sanitário, na qual as células de resíduos recebem uma cobertura com materiais impermeabilizantes ou grama, mas sem qualquer sistema de barreira na base e coleta de lixiviado ou gás.

Os aterros sanitários devem ter sistemas de revestimento na base e no topo através de barreiras ambientais, camadas intermediárias de cobertura dos resíduos, sistemas de drenagem de gás, águas superficiais e coleta do lixiviado resultante da biodegradação dos resíduos e seu manejo para estações de tratamento de efluentes (BOSCOV, 2008). Por ter elementos estruturais que atenuam os impactos ambientais

oriundos dos RSU e seus tratamentos, os aterros sanitários são a forma de disposição mais adequada destes resíduos.

Seguindo os passos globais do desenvolvimento sustentável, o Brasil tem reduzido consideravelmente as formas inadequadas de disposição do RSU, como pode ser visto na Figura 2, onde nota-se uma redução de quase 71% de lixões entre 1989 e 2016, com uma redução expressiva entre os anos de 2008 e 2016, com 58,4% dos RSU coletados sendo encaminhados para aterros sanitários em 2016. Essa redução pode estar atrelada aos resultados positivos da PNRS que passou a vigorar em 2010 e tem como uma de suas diretrizes a disposição dos RSU em aterros sanitários.

Figura 2 – Formas de disposição final dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil entre 1989 a 2016.

Fonte: Elaborado a partir de dados do IBGE (2010) e da ABRELPE (2016).

Apesar do avanço quanto à disposição adequada dos RSU no Brasil, ainda nota-se uma grande discrepância dessa realidade entre as diferentes regiões do país, como pode ser visto na Tabela 2. Segundo a ABRELPE (2016), em 2016, dos 5.570 municípios brasileiros, 2.239 faziam uso de aterros sanitários, sendo 68% nas regiões Sul e Sudeste. Observa-se ainda que os municípios das regiões Norte e Nordeste são os que apresentam os menores índices percentuais de destinação final para aterros sanitários, com valores totais por região de 20,4% e 25,6%, respectivamente. Em contrapartida, na região Sul, aproximadamente, 60% dos municípios têm destinação adequada de seus resíduos urbanos.

Tabela 2 – Quantidade e percentual total de municípios com disposição final dos Resíduos Sólidos Urbanos em aterros sanitários no Brasil.

	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul	Brasil
Aterro Sanitário (AS)	92,0	458,0	161,0	822,0	706,0	2239
Municípios por região	450,0	1794,0	467,0	1668,0	1191,0	5570,0
% região AS	20,4	25,6	34,5	49,3	59,3	40,2

Fonte: Adaptado da ABRELPE (2016).

2.2 ARGILOMINERAIS

As argilas são compostas principalmente por partículas cristalinas do grupo dos *argilominerais*, mas podem conter também outros constituintes, como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, além de materiais amorfos (MURRAY, 2007). Segundo Gomes (1988), a argila é uma matéria prima importante na agricultura, na mecânica dos solos e também na indústria. Contudo, o autor ressalta que todas as propriedades úteis das argilas advêm dos argilominerais.

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos minerais filossilicáticos, que possuem estrutura lamelar, de forma predominante, e fibrosa em menor proporção (SANTOS, 1992). Cristalograficamente, estes têm suas unidades estruturais fundamentais constituídas por tetraedros (T) e octaedros (O). Estes minerais possuem propriedades únicas por terem uma superfície com alta reatividade, elevada capacidade de troca de íons e alto poder de absorção de água na estrutura de algumas espécies (KLEIN; DUTROW, 2012).

Como pode ser visto na Figura 3, os tetraedros são formados por átomos de oxigênio e silício ou alumínio, enquanto os octaedros possuem o centro ocupado por cátions tri ou bivalentes (como Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , e Fe^{2+}), onde cada cátion é coordenado por seis oxigênios ou hidroxilas (OH^-) (GRIM, 1962). As unidades T e O se combinam entre si na forma de folhas octaédricas e tetraédricas, que podem se agrupar em camadas estruturais.

As diferentes combinações entre o empilhamento das folhas tetraédricas e octaédricas ao longo do eixo *c* e seus espaços interlamelares formam os diversos grupos de argilominerais conhecidos (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Neste contexto,

ressalta-se que os argilominerais podem ser agrupados principalmente em arranjos 1:1 e 2:1.

Figura 3 – Unidades (a) tetraédricas e (b) octaédricas dos argilominerais.

Fonte: Adaptado de Caputo (2008).

Quando as lamelas tetraédricas ocorrem de forma alternada às folhas octaédricas, formam a chamada estrutura 1:1 (T-O), que representa a estrutura dos minerais do grupo da caulinita. Quando as folhas octaédricas ocorrem entre duas folhas tetraédricas, forma a estrutura 2:1 (T-O-T), que compõem os argilominerais do grupo da esmectita (CAPUTO, 2008; KLEIN; DUTROW, 2012). As estruturas 1:1 e 2:1 estão representadas de forma esquemática na Figura 4.

Zatta (2010) aborda que, com o surgimento de institutos e organizações voltadas para o estudo de minerais, como a *International Mineralogical Association* e a *International Association for the Study of Clays*, algumas nomenclaturas e termos que descrevem as estruturas dos argilominerais foram definidas. Dentre estes termos, cabe destacar o nome das unidades básicas dos argilominerais, como: unidade estrutural, espaço interlamelar ou lacuna de Van der Waals e distância basal.

Figura 4 – Modelo esquemático da associação entre as folhas tetraédricas e octaédricas para formar as estruturas dos argilominerais do tipo 1:1 (T-O) do grupo das caulinitas e 2:1 (T-O-T) do grupo das esmectitas.

Fonte: Adaptado de Brigatti, Galan e Theng (2006).

A unidade estrutural compreende a lamela ou folhas em conjunto com o material interlamelar, que são cátions circundados, geralmente, por moléculas de água, que separam uma lamela da outra. O espaço interlamelar compreende o espaço entre as lamelas. Já a distância interplanar basal (ou distância basal) é definida como a distância entre o plano de átomos de uma lamela até a repetição do mesmo plano na lamela adjacente ao longo do eixo c (ZATTA, 2010). Estes termos são apresentados de forma esquemática na Figura 5.

Figura 5 – Unidades básicas da estrutura dos argilominerais.

Fonte: Zatta (2010).

2.2.1 Grupo das Caulinitas

Os minerais do grupo da caulinita são a caulinita, haloisita, dickita e nacrita. Estes se diferenciam entre si em função da direção e o empilhamento entre as lamelas e a localização da vacância dos sítios octaédricos entre as lamelas sucessivas (ZATTA, 2010). Segundo Murray (1999), a caulinita é o mineral mais comum nos caulins, havendo também a ocorrência de outros argilominerais em menor proporção, especialmente a haloisita e a nacrita. Esses minerais possuem distância interplanar basal entre as camadas consecutivas de O e T de, aproximadamente, 7Å ($0,7\text{ nm}$) e possuem lamelas com formato hexagonal (SANTOS, 1992), apresentado de forma esquemática na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática da distância basal de 7Å entre as camadas O e T na estrutura da caulinita com lamelas no formato hexagonal ao longo do eixo c .

Fonte: Adaptado de Santos (1992).

2.2.2 Grupo das Esmectitas

Os minerais que compõem o grupo das esmectitas são as montmorillonitas sódicas, montmorillonitas cálcicas, beidellita, vermiculita, saponita, nontronita e a hectorita (MURRAY, 1999; ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015). As esmectitas são os constituintes predominantes das bentonitas, conferindo a esta

características de grande importância para diversos usos, como os usos indústrias, na engenharia e ambientais (BANAT et al., 2000).

Estes minerais são filossilicatos com estrutura do tipo 2:1, que se diferenciam dos demais filossilicatos em função dos tipos de cátions intercadas presentes. Nas micas o cátion é o potássio, nas cloritas é o hidróxido de magnésio, enquanto nas montmorillonitas são cátions hidratados (AMORIM, 2007). A Figura 7 mostra uma imagem esquemática da estrutura das esmectitas e a posição dos cátions trocáveis na sua estrutura.

Figura 7 – Cátions hidratados trocáveis nas intercadas da estrutura das esmectitas.

Fonte: Adaptado de Murray (2007).

As camadas 2:1 das esmectitas são empilhadas umas sobre as outras ao longo do eixo c , assim como nas caulinitas. As dimensões do eixo c são variáveis, com um valor mínimo de $9,6 \text{ \AA}$ ($0,96 \text{ nm}$) quando não há molécula polar intercada (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

2.2.3 Interação entre os argilominerais e soluções aquosas

As propriedades físicas e químicas dos argilominerais são diretamente ligadas a sua estrutura primária e a forma como os mesmos interagem com outras substâncias, especialmente a água (COGO, 2011). Este autor ressalta que estas interações dependem das características das soluções aquosas, como os íons presentes, seu tamanho, valência, eletronegatividade e a capacidade de hidratação dos mesmos. Estes mecanismos coordenam processos importantes, típicos dos argilominerais, como a Capacidade de Troca Catiônica (CTC), expansão e sorção.

Os mecanismos de sorção e CTC são de suma importância para a análise da interação de soluções contaminantes com esses materiais. Já os mecanismos de expansão favorecem o uso desses minerais em diferentes obras de engenharia, como na aplicação para uso em barreiras ambientais por favorecer a redução da condutividade hidráulica. Dessa forma, estes mecanismos serão abordados a seguir.

2.2.3.1 Carga na superfície das partículas

A substituição isomórfica é um processo caracterizado pela troca de íons que ocorre durante a formação da estrutura cristalina dos minerais. Este processo faz com que os mesmos não sejam eletricamente balanceados (ou neutros) e adquiram cargas permanentes na sua estrutura que serão compensados pela adsorção de íons. Essas cargas geralmente são negativas, pois neste mecanismo predominam a substituição de elementos de maior valência por outros de menor valência, como a entrada de Al^{3+} no lugar do Si^{4+} nos tetraedros e de Mg^{2+} substituindo Al^{3+} nos octaedros (SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2006).

Os minerais do grupo da esmectita são fortemente influenciados pelos processos de substituição isomórfica, sendo, portanto, minerais de carga constante (ou permanente). De forma contrária, os minerais do grupo da caulinita passam por pouco ou nenhum processo desse tipo, tendo carga constante nula ou praticamente nula.

A falta de balanço de cargas nas esmectitas é compensada por íons de carga oposta na superfície dessas partículas. As caulinitas também possuem algumas cargas negativas na sua superfície, apesar de ser em menor quantidade em relação às

esmetitas, em decorrência de algumas ligações rompidas nestes cristais (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008), favorecendo os mesmos a adsorver cátions.

Os processos de substituição isomórfica também ocorrem de forma incipiente ou nula nos minerais do grupo da caulinita, ocorrendo de forma mais frequente nas variedades que possuem estruturas mais desordenadas, como as substituições de Al^{3+} por Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} (GOMES, 1988; MURRAY, 2007). Dessa forma, tanto as esmetitas quanto nas caulinitas possuem cargas na sua superfície, culminando então na formação de uma camada adsorvida quando em contato com soluções aquosas.

Yong, Mohamed e Warkentin (1992) ressaltam que no processo de substituição iônica a valência e o tamanho dos íons possuem grande influência no mecanismo de competição entre os mesmos durante os processos de sorção na superfície das partículas, pois quanto maior a sua valência, maior é a sua atração em relação às partículas sólidas, mas se possuírem mesma valência, quanto maior o tamanho do íon, maior é seu poder de substituição.

Devido ao predomínio de cargas negativas na superfície desses argilominerais, íons de carga positiva presentes no meio aquoso tendem a permanecer no entorno da superfície desses materiais devido à atração do campo elétrico que é formado. Contudo, de forma contrária, o aumento da concentração desses cátions na superfície faz com que as forças de repulsão atuem nessas cargas positivas, tendendo a levá-las de volta à solução. A ação simultânea dessas duas forças opostas forma uma camada com distribuição espacial desses íons, denominada “dupla camada elétrica”, que tem como característica o aumento da concentração desses íons à medida que se aproxima da superfície do argilomineral (ALLEONI; CAMARGO, 1994; LAGALY, 2006).

A dupla camada elétrica, em contato com uma solução eletrolítica, apresenta um efeito de contração devido à atração entre as cargas negativas dos argilominerais e dos cátions da solução, culminando no aumento da condutividade hidráulica do solo. (APPELO; POSTMA, 1994). Os estudos de Musso (2008) e Almeida (2015) corroboram este comportamento, pois observaram o aumento da condutividade hidráulica nos materiais argilosos ao percolar uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.2.3.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

As reações de substituição iônica na superfície interna e externa dos argilominerais são limitadas pela capacidade de troca de íons dos mesmos (APPELO; POSTMA, 1994). Como predominam cargas elétricas negativas em suas superfícies, há uma tendência à retenção cátions, comumente denominada de CTC, que representa a quantidade de cátions que podem ser trocados ou adsorvidos na superfície dos argilominerais. Este parâmetro geralmente é expresso como o número de miliequivalentes de cátions que podem ser substituídos em uma amostra seca de aproximadamente 100g de material.

As cargas das partículas e a sua superfície específica são os dois parâmetros que influenciam fortemente nos valores de CTC. Os minerais que possuem maior superfície específica possuem também valores mais elevados de CTC e capacidade de adsorção (DEUTSCH, 1997), como a montmorillonita, que possui também alto poder de substituição (tanto na superfície interna quanto externa) e maior espaço intercamada.

Os minerais do grupo da caulinita possuem valores de superfície específica e capacidade de troca mais baixos (DEUTSCH, 1997) por ter sua estrutura interna mais rígida, não permitindo a adsorção na porção interna da estrutura; por ter valores de superfície específica mais baixos, quando comparado a outros argilominerais; e por serem materiais de carga praticamente igual a zero (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2008).

A partir disso, nota-se então que os valores de CTC variam de acordo com o tipo de argilomineral, influenciando diretamente nas suas propriedades e na finalidade de uso. Isto pode ser avaliado a partir da Tabela 3 com a comparação de algumas propriedades entre a montmorillonita e a caulinita.

Os cátions não são trocados na superfície dos argilominerais com a mesma energia, pois isso depende das condições do meio, dos cátions envolvidos, posição, hidratação e tamanho dos cátions, concentração da solução e o tipo de argilomineral (GRIM, 1953). Por exemplo, o íon K^+ tem facilidade para adentrar nas regiões interplanares, onde outros cátions não conseguem em função do seu tamanho. Todavia, se houver a predominância de um íon em particular na solução, a ordem de preferência

de entrada de cátions perde validade e o íon predominante força a sua entrada na estrutura do argilomineral.

Tabela 3 – Valores típicos das propriedades da montmorillonita e a caulinita.

Propriedade	Montmorillonita	Caulinita
Tamanho (μm)	0.01 – 1.0	0.1-5.0
Substituição de íons	Alta	Baixa
Superfície específica (m^2/g)	600-980	5-39
Superfície externa	Alta	Baixa
Superfície interna	Muito alta	-
CTC ($\text{meq}/100\text{g}$)	40-70 (Cálcicas) 80-130 (Sódicas)	3-15

Fonte: Elaborado a partir de dados de Deutsch (1997), Arab, Araujo e Pejon (2015) e Ismadji, Soetaredjo e Ayucitra (2015).

2.2.3.3 Expansão do retículo cristalino nas caulinitas e montmorillonitas

As caulinitas possuem estabilidade na presença de água por possuírem uma estrutura mais rígida entre as folhas estruturais T-O (CAPUTO, 2008), não tendo, portanto, processos expansivos na sua estrutura cristalina. Isto ocorre por influência da distância basal pequena ($7 \text{ \AA}$) e por ocorrer pouco ou nenhuma entrada de água entre as camadas estruturais.

Ao contrário das caulinitas, as montmorillonitas possuem uma expansão expressiva no seu espaço interlamelar ao longo do eixo *c*. As cargas negativas geradas na estrutura desses minerais, em decorrência dos processos de substituição isomórfica, são balanceadas por cátions trocáveis, como o Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , sendo todos cátions com alto poder de hidratação, culminando na formação de camadas de água interlamelar (SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2006), além de possuírem distâncias basais médias mais elevadas ($12,6 - 15,4 \text{ \AA}$), conforme Murray (1999) e Ismadji, Soetaredjo e Ayucitra (2015).

A hidratação das esmectitas pode provocar problemas de instabilidade em encostas e fundações devido ao aumento de volume, no entanto, como ressaltado por Mello et al. (2011), essa expansão facilita também a ocorrência de reações físico-químicas de troca iônica.

Amorim (2007) ressalta que no caso de esmectitas completamente desidratadas, a distância interplanar é determinada pela dimensão dos cátions trocáveis, mas quando hidratadas, a espessura da camada de água intercamada depende da natureza do cátion trocável. A entrada de água no espaço basal da estrutura T-O-T das esmectitas é influenciada também pela força das ligações intercamadas, pois embora dentro das folhas as ligações sejam mais fortes, as ligações entre elas são mais fracas, facilitando, em conjunto com a deficiência de carga nas estruturas, a entrada de água na estrutura.

2.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL E SEUS MECANISMOS DE TRANSPORTE

Segundo a resolução 420/09 do CONAMA, contaminação é definida como:

[...] presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

A análise de áreas contaminadas é fundamental nas cidades brasileiras, pois a falta de planejamento urbano compromete diretamente o meio ambiente e a saúde pública. Segundo os registros de áreas contaminadas da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016), em 2016, no estado de São Paulo, havia registrado 5.662 áreas contaminadas (Tabela 4), onde os postos de gasolina se destacavam com 73% desse total de registros, seguido das atividades industriais com 18%, comércio com 5%, locais para destinação final de resíduos 3% e dos casos de acidentes, agricultura e fontes desconhecidas de contaminação com 1% dos registros.

Tabela 4 – Registro de áreas contaminadas no estado de São de Paulo.

Atividade	Número de registros	Porcentagem (%)
Postos de combustível	4.137	73
Indústria	1.002	18
Comercial	300	5
Disposição de resíduos	172	3
Acidentes/Agricultura/Fontes desconhecidas	51	1

Fonte: Elaborado a partir de dados da CETESB (2016).

Como os materiais geológicos e os recursos hídricos são componentes do meio físico diretamente sujeitos à contaminação, compreender os mecanismos de transporte de contaminantes é de grande relevância para o aperfeiçoamento de projetos de disposição de resíduos, remediação de áreas contaminadas e monitoramento de obras. Em se tratando da disposição de RSU, sabe-se da necessidade de compreender tal mecanismo nos sistemas de revestimento dos aterros sanitários a fim de minimizar ao máximo os possíveis impactos do lixiviado no subsolo.

O transporte de contaminantes é caracterizado pelo processo no qual o fluxo das soluções contaminadas transfere solutos para o solo e a água. Nos meios porosos esses mecanismos podem ser físicos, químicos e biológicos e são afetados diretamente pelas características desse meio, como a porosidade efetiva, transmissividade e as características intrínsecas dos materiais constituintes.

Ao fazer o estudo do transporte de contaminantes, é fundamental conhecer a condutividade hidráulica (K) do material analisado, pois esta é a propriedade do meio poroso que permite a passagem de um fluido no meio. Em meios saturados o estudo desse fluxo é feito a partir da Lei de Darcy (Equação 1), com a qual se obtém o valor numérico que corresponde ao coeficiente de permeabilidade (ou condutividade hidráulica) do solo (PINTO, 2006).

$$K = Q \cdot \frac{\Delta H}{L} \cdot A \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: K – coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica

Q – vazão do fluido percolado

ΔH – diferença entre a carga hidráulica

L – distância percorrida pelo fluido

A – área da seção transversão à direção do fluxo

Nos meios porosos saturados os processos que controlam os mecanismos de transporte de contaminantes são a advecção e a dispersão hidrodinâmica, como abordado em trabalhos como o de Freeze e Cherry (1979) e Fetter (2001). Contudo, devem ser considerados ainda os parâmetros que avaliam a interação entre o solo e o soluto dissolvido, processos esses que são capazes de retardar o movimento do

contaminante no meio para que os mesmos não se movam tão rápido quanto o processo de advecção indicaria, como a sorção, desorção, biodegradação dos compostos, decaimento radioativo, precipitação/dissolução, troca iônica, complexação, filtração, hidrólise, metabolização e/ou a volatilização dos compostos (PALMA; MATOS; ABILIO, 2015).

Os processos de transporte e atenuação ocorrem de maneira simultânea, dificultando a análise de quais processos influenciam efetivamente no comportamento de um determinado contaminante. No entanto, sabe-se que compostos inorgânicos, como os metais potencialmente tóxicos, possuem grande afinidade de ligação por processos de sorção com a matéria orgânica e os argilominerais, diminuindo assim sua mobilidade no meio (YONG; MULLIGAN, 2003).

Dentre todos os mecanismos que podem influenciar no transporte de contaminantes, a seguir serão apresentados os principais mecanismos que ocorrem nos meios porosos saturados, representados pela advecção e a dispersão hidrodinâmica. Será abordado ainda a respeito dos processos sorçivos e de precipitação, tendo em vista a influência destes mecanismos na passagem de compostos inorgânicos, como o cobre, soluto de interesse na presente pesquisa.

2.3.1 Advecção

A advecção consiste no mecanismo no qual os contaminantes são transportados pela água em movimento, em decorrência de um gradiente hidráulico, tendo assim a mesma direção e velocidade média da mesma, que é dado pela Equação 2, mantendo a concentração da solução constante (BEDIENT; RIFAI; NEWELL, 1994).

$$v_s = \frac{v}{n_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: v_s – velocidade de infiltração média da água no meio poroso

n_e – porosidade efetiva

v – velocidade de percolação da água (Lei de Darcy)

A Equação 1 assume que todos os vazios do meio poroso são capazes de conduzir o fluxo. A velocidade média de percolação da água é dada pela Lei de Darcy, que, para um fluxo unidimensional, é descrita pela Equação 3.

$$v_s = \frac{Q}{A} = -K \frac{\partial h}{\partial x} = K \cdot i \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: Q – Vazão da água

A – Área da seção transversal ortogonal a direção de fluxo

h – Carga hidráulica total

x – Distância da direção de fluxo;

i – Gradiente hidráulico

2.3.2 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é caracterizada pelo espalhamento tridimensional do contaminante. Os principais mecanismos desse espalhamento são os processos de dispersão mecânica e difusão molecular. Fetter (2001) ressalta que estes dois processos ocorrem concomitantemente, dessa forma, introduziu-se o chamado Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica (D_h), que leva em consideração ambos os mecanismos. Para fluxos em uma dimensão, este coeficiente é determinado pela Equação 4.

$$D_h = D_m + D^* \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: D_h – dispersão hidrodinâmica

D_m – Coeficiente de dispersividade

D^* – difusão molecular efetiva

O processo de espalhamento que ocorre nesse mecanismo faz com que a área contaminada seja maior do que se ocorresse apenas pelo processo de advecção, fazendo com que a frente de contaminação se mova mais rápido e a concentração da solução contaminante decresça com a continuidade do fluxo (FREEZE; CHERRY, 1979).

2.3.2.1 Dispersão mecânica

A dispersão mecânica é o processo no qual à medida que o fluido contaminado flui em um meio poroso, que apresenta características heterogêneas (como tamanho e forma), ele se espalha e se mistura com água não contaminada, resultando na diluição do contaminante (SHACKELFORD, 1993).

Segundo Fetter (2001), o fluxo dispersivo é influenciado por três principais mecanismos observáveis em escala microscópica:

(1) Tamanho do poro: fluidos que percolam por poros maiores se movem mais rápido em relação aos que percolam por poros menores;

(2) Tortuosidade do caminho percorrido: alguns fluidos percorrem trajetos mais longos que outros;

(3) Velocidade de escoamento: à medida que o fluido se move nos poros, ele se moverá mais rapidamente pelo centro do mesmo em relação às bordas devido ao atrito com as partículas.

Estes processos estão representados de forma esquemática na Figura 8.

Segundo Bedient, Rifai e Newell (1994), quando a velocidade linear média é constante e a transversal é igual à zero (condição de fluxo advectivo), assume-se que o fluxo dispersivo é proporcional ao gradiente de concentração na direção de fluxo da água (Eq. 5). Contudo, o fluxo da dispersão mecânica não ocorre somente no sentido de fluxo da água. Dessa forma, deve-se avaliar tanto a dispersão que ocorre no sentido de fluxo, chamada de dispersão longitudinal (Eq. 6) quanto a que ocorre de forma perpendicular, denominada como dispersão transversal (Eq. 7).

$$J_m = -n D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$D_m = \alpha_L v_L \quad (\text{Eq. 6})$$

$$D_m = \alpha_T v_T \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde: J_m – Fluxo de dispersão mecânica
 n – Porosidade do solo
 C – Concentração do soluto;
 α_L – Coeficiente de dispersividade longitudinal
 α_T – Coeficiente de dispersividade transversal
 v_L – Velocidade linear média longitudinal
 v_T – Velocidade linear média transversal

Figura 8 – Dispersão microscópica de contaminantes no solo.

Fonte: Adaptado de Fetter (2001).

2.3.2.2 Difusão molecular

O processo de difusão molecular corresponde ao movimento na qual o soluto migra de uma zona de alta concentração para uma zona de baixa concentração. Esse processo ocorre devido à presença de um gradiente de concentração da espécie química em um meio, devido a energia termocinética dos constituintes iônicos e/ou moleculares que compõem o fluido (PALMA; MATOS; ABILIO, 2015).

Este mecanismo de transporte é irreversível e ocorre mesmo na ausência de fluxo hidráulico (FREEZE; CHERRY, 1979). Como a ocorrência desse processo independe da velocidade de fluxo do fluido, em condições de velocidade muito baixas ou nulas esse mecanismo tende a ser dominante. Shackelford (2014) ressalta que este mecanismo é o que ocorre de forma predominante em barreiras impermeáveis com valores de condutividade hidráulica menor que 10^{-9} m/s.

O fluxo difusivo do soluto que passa em uma determinada seção em uma unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração da solução. Dessa forma, segundo Shackelford (1993), para fluxos unidimensionais, o processo de difusão em uma solução livre é expresso pela primeira lei de Fick, apresentado na Equação 8, onde o sinal negativo representa o movimento das regiões de maior concentração para as de menor concentração.

$$J_D = -D_0 \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde: J_D – fluxo de massa de soluto difusivo

D_0 – coeficiente de difusão em solução livre

$\partial c / \partial x$ – gradiente de concentração

Em meios porosos a velocidade do processo de difusão é menor que em solução livre, pois pode ser modificada por diferentes fatores, como a diminuição da seção transversal, a menor porosidade e tortuosidade do meio, a viscosidade do fluido ou processos de retardamento do soluto (ROWE et al., 2004). Dessa forma, a quantificação do fluxo difusivo do soluto em meios porosos saturados, levando em consideração a porosidade e a tortuosidade do meio (FITTS, 2002), é feito por meio da Equação 9.

$$J_D = -D^* \cdot n \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde: D^* – Coeficiente de difusão efetivo

Em meios porosos os processos difusivos não podem se processar de forma tão rápida quanto em solução livre. O coeficiente de difusão em solução livre (D_0) depende de características dos íons ou moléculas que compõem a solução, como valência e raio iônico, além de fatores como a concentração e as condições de temperatura e pressão. Contudo, em meios porosos esse parâmetro é influenciado pela tortuosidade do meio. Dessa forma, nesse meio os processos difusivos não podem se processar de forma tão rápida quanto em solução livre, pois os íons têm que percorrer um caminho maior entre os grãos (SHACKELFORD, 1993). Nesses meios o coeficiente de difusão é chamado de coeficiente de difusão efetivo (D^*), que é calculado a partir da Equação 10.

$$D^* = -D_0 \cdot \tau \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: τ – fator de tortuosidade adimensional

Os processos difusivos ocorrem até o gradiente de concentração se tornar nulo e, conseqüentemente, o equilíbrio do sistema ser atingido. A primeira Lei de Fick não considera o fato de que o gradiente de concentração diminui com o passar do tempo. Fetter (1999) ressalta então que, para avaliar as mudanças na concentração com o tempo, o processo difusivo deve ser descrito pela segunda Lei de Fick, como pode ser visto na Equação 11.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \cdot n \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde: $\partial c / \partial t$ – Variação da concentração com o tempo

2.3.3 Sorção e precipitação

A sorção é um termo genérico para descrever o processo no qual os solutos (íons, moléculas ou compostos) são retidos pelas partículas sólidas do solo, resultando em uma redução, ou retardamento, da frente de contaminação. Segundo Fetter (1999), os processos de sorção são fenômenos físico-químicos que englobam os mecanismos de adsorção, troca de íons, quimiossorção e absorção.

A adsorção é o processo em que os solutos são retidos na superfície do sólido. Os íons podem ser atraídos para a superfície dos argilominerais por atração eletroestática devido ao acúmulo de cargas elétricas na sua porção externa, culminando então nos processos de troca de íons entre o solo e a solução. A quimiossorção é um processo similar à adsorção, mas nesse caso o soluto é incorporado nas partículas por meio de reações químicas (FETTER, 1999). Por conta disso, alguns autores incluem este mecanismo dentro dos processos de adsorção e consideram este um fenômeno físico-químico. Diferente dos demais processos de sorção que ocorrem na superfície externa, a absorção é o mecanismo na qual o soluto se difunde na partícula sólida e é retido na superfície interna dos minerais, dependendo então das características intrínsecas de cada mineral.

Fetter (2001) ressalta que as argilas tendem a ser adsorventes fortes devido ao excesso de cargas negativas na sua superfície, além de seus elevados valores de superfície específica, favorecendo assim a retenção de cátions. Além dos minerais argilosos, Nascentes (2006) destaca que os oxi-hidroxidos de Fe e Al e as substâncias orgânicas (húmus), que são colóides eletronegativos, também se comportam como materiais adsorventes.

Assim como os demais metais potencialmente tóxicos, o cobre se liga fortemente às argilas e na matéria orgânica, diminuindo sua mobilidade na solução percolante, tanto pelos processos advectivos quanto de dispersão hidrodinâmica. Contudo, em uma solução com mais de um contaminante ocorre o processo de sorção seletiva desses metais, ou seja, há uma sequência de preferência de espécies químicas nos processos sorcivos. Forstner e Wittmann (1981) abordam que isso ocorre em decorrência de fatores como a valência, tamanho do raio, eletronegatividade e o potencial de ionização dos íons. O pH também interfere nessa sequência. Para melhor visualização disso, a Tabela 5 mostra a sequência de preferência de sorção de alguns metais em argilas

cauliníticas e com montmorillonita em diferentes intervalos, notando-se que a sequência é modificada em função dos diferentes intervalos de pH.

Tabela 5 – Ordem de seletividade sorsiva de metais potencialmente tóxicos em argilas cauliníticas e com montmorillonita em diferentes intervalos de pH.

Material	pH	Ordem de seletividade
Caulinita	3,5-6	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
	5,5-7,5	Cd > Zn > Ni
Montmorillonita	3,5-6	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
	5,5-7,5	Cd = Zn > Ni

Fonte: Elaborado a partir de dados de Yong, Mohamed e Warkentin (1992).

Segundo Yong, Mohamed e Warkentin (1992), os processos sorsivos são influenciados também pela concentração dos íons e pela presença de ligantes na solução, como Cl^- e sulfetos, pois ocorre uma competição entre os ligantes e o solo para a sorção desses metais. A presença desses ligantes é comum em lixiviados de resíduos, dificultando assim estudos relativos ao transporte de contaminantes nesse meio. Os autores ressaltam ainda que em soluções com pH neutro e básico ocorre a hidrólise dos cátions metálicos solúveis, resultando na precipitação de hidróxidos metálicos no solo, dificultando assim que se diferencie quando o metal foi removido por sorção ou por precipitação. O Cu^{2+} é fortemente influenciado pelo pH do meio, favorecendo com que o mecanismo de retardamento predominante em pH neutro a alcalino seja a precipitação (ALLOWAY, 1995). Essa questão será abordada mais detalhadamente no tópico 2.5.1.

2.4 TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM LABORATÓRIO

Quando a advecção, dispersão hidrodinâmica e os mecanismos de retardamento ocorrem de maneira conjunta, diz-se que o transporte dos contaminantes é reativo, há alterações da concentração da fase fluida devido à transferência do soluto para a matriz sólida do meio poroso, culminando na atenuação do contaminante (SHACKELFORD, 1991). A avaliação conjunta desses processos em meios saturados pode ser feita por meio de soluções analíticas, como as de Freeze e Cherry (1979) e Ogata (1970).

Contudo, essas condições de transporte e atenuação podem ser realizadas também por meio de ensaios laboratoriais que simulem esses processos.

Segundo Rouse e Pyrih (1993), os ensaios de equilíbrio em lote e de coluna são dois procedimentos amplamente empregados para avaliar os mecanismos de atenuação de contaminantes, inclusive em trabalhos atuais, como o de Maszkowska et al. (2013) e outros, pois permite avaliar os mecanismos de interação do soluto com o meio, bem como a atenuação dos mesmos com o tempo. Contudo, cada ensaio apresenta vantagens e desvantagens quanto a sua técnica e os resultados obtidos. Dessa forma, os mesmos serão abordados de forma mais detalhada a seguir.

2.4.1 Ensaio de equilíbrio em lote e isotermas de adsorção

O ensaio de equilíbrio em lote (ou *batch test*) tem como objetivo estimar a capacidade de um determinado solo em sorver solutos químicos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, através da agitação do solo com uma determinada solução de interesse (que possui uma concentração inicial conhecida) em um intervalo de tempo. Este teste é normatizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA), por meio da norma EPA/530/SW-87/006-F, apresentado por Roy et al. (1992), que discute a fundo a uniformização dos procedimentos e as principais variáveis a serem controladas. Segundo o autor este ensaio pode ser realizado de duas formas:

- (1) Constant Soil: solution ratio isotherms (CSI): as massas de solo são mantidas constantes, utilizando-se, no entanto, soluções com diferentes concentrações;
- (2) Variable Soil: solution ratio isotherms ou Environmental Conservative Isotherm (ECI): é utilizada uma única concentração do contaminante e varia-se a quantidade de solo utilizada no teste

A partir de uma análise de dados experimentais, Roy et al. (1992) ressaltam que o método ECI apresentou resultados mais satisfatórios. A fim de avaliar esta afirmativa, Almeida (2015) realizou este ensaio pelas duas formas e concluiu que pelo método CSI ocorreu uma grande variação dos resultados de concentração, e como os valores trabalhados para elaboração das isotermas são médias aritméticas, o modelo de ajuste obtido pelo método CSI foi pouco representativo. Ao contrário do que ocorre no método

CSI, a mesma autora ressalta que os modelos de ajustes dão valores com resultados mais precisos pelo método ECI.

A partir dos dados obtidos no ensaio, a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de solo (S) é determinado através Equação 12.

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M_s} \quad (\text{Eq.12})$$

Onde: S – Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de solo (µg/g)

C₀ – Concentração inicial (mg/L)

C_e – Concentração de equilíbrio (mg/L)

V – Volume (L)

M_s – Massa do solo seco (g)

A simplicidade do ensaio de equilíbrio em lote é responsável pela sua popularidade, além da rapidez e facilidade de obtenção dos resultados, sendo possível, então, a simulação da sorção de contaminantes nos solos. Contudo, os resultados obtidos pelo mesmo podem diferir das condições reais ou até mesmo do ensaio de coluna, pois este procedimento não é realizado com o solo compactado ou indeformado, resultando, portanto, em valores de adsorção mais elevados (SHACKELFORD; DANIEL, 1991).

De posse dos resultados obtidos no *batch test*, os dados de S e C_e são plotados em um gráfico para avaliar a relação entre a quantidade de soluto sorvida e a concentração de equilíbrio, resultando na chamada *isoterma de adsorção*. Segundo Freeze e Cherry (1979) o termo *isoterma* é empregado porque durante os experimentos as condições de temperatura para quantificação da sorção é controlada.

Para a construção desses gráficos é necessário adotar um modelo matemático adequado para poder realizar previsões. Os mais conhecidos são as isotermas Linear, Freundlich e de Langmuir. Os mesmos serão descritos a seguir com base nas informações disponíveis em Roy et al. (1992), Deutsch (1997), Fetter (1999) e Yong e Mulligan (2003).

A isoterma linear é calculada de acordo com a Equação 13, onde o K_d (coeficiente de distribuição) é o coeficiente angular da reta (Figura 9.a). Este modelo é apropriado quando são analisadas soluções com baixas concentrações, pois esta isoterma prevê a sorção do soluto em condições crescentes, sendo que este comportamento não ocorre na realidade, pois à medida que as superfícies são preenchidas pelo soluto, a capacidade de sorção diminui.

$$S = K_d C_e \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde: K_d – Coeficiente de distribuição (L/g)

Em baixas concentrações as isotermas de Freundlich e de Langmuir também apresentam comportamento linear, contudo, em concentrações mais elevadas os dados apresentam um comportamento curvilíneo. Por conta disso, Deutsch (1997) considera estes modelos mais realísticos, sendo aplicados em diversos estudos de adsorção de íons, inclusive aos metais pesados, como os de Al-Asheh et al. (2000) e Potgieter, Potgieter-Vermaak e Kalibantonga (2006).

A isoterma de Freundlich é uma representação não linear (Figura 9.b) que considera que a sorção atua sobre concentrações infinitamente crescentes, representado pela Equação 14. Este modelo pode ser linearizado por meio da Equação 15 (FETTER, 1999). Graficamente, isto pode ser feito colocando-se ambos os eixos em escala logarítmica (Figura 9.c). As constantes K_f e N são obtidas a partir dos gráficos linearizados, onde $\text{Log } K_f$ é o intercepto no eixo das ordenadas e N é o coeficiente angular da reta. Dessa forma, ambos podem ser obtidos a partir da equação da reta do gráfico.

Apesar de ser bastante aplicado, o modelo de Freundlich apresenta a mesma deficiência do modelo linear: não possui um limite superior de soluto que pode ser sorvido. Por conta disso, deve-se ter cuidado para não extrapolar a aplicação desse modelo além do limite dos dados experimentais.

Figura 9 – Modelos de isotermas de adsorção. (a) Linear; (b) Freundlich; (c) Freundlich – linear; (d) Langmuir; (e) Langmuir – linear.

Fonte: Adaptado de Fetter (1999).

$$S = K_f C_e^N \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{Log } S = N \log C_e + \log K_f \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde: K_f – Coeficiente de Freundlich

N – Coeficiente exponencial de Freundlich (Se $N < 1$, sorção desfavorável; $N > 1$, a sorção é favorável; $N = 1$, comportamento linear)

O modelo de Langmuir assume que a superfície de sorção disponível é constante, ou seja, existe um número máximo de sítios de sorção. Quando o soluto

cobre essa superfície por completo, a sua capacidade máxima de sorção é atingida e passa a ser nula então, qualquer aumento de concentração na solução permanece na mesma. Este comportamento é representado graficamente na Figura 9.d, na qual se observa que a adsorção é crescente até um determinado ponto a partir do qual não haveria mais adsorção. Este modelo é descrito matematicamente pelas Equações 16 ou 17.

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{\alpha \cdot \beta} + \frac{C_e}{\beta} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$S = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot C_e}{1 + \alpha \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde: α – Constante de sorção de Langmuir (taxa cinética de sorção) (L/mg)

β – Quantidade máxima de soluto sorvido no sólido (mg/kg)

A linearização da isoterma de Langmuir é feita a partir da relação entre a razão de C_e/S no eixo y e os valores de C_e no eixo x (Figura 9.e). Os valores de $1/\alpha \cdot \beta$ e $1/\beta$ nas Equações 14 e 15 podem ser obtidas a partir desse gráfico linear, sendo o primeiro o intercepto da reta no eixo das ordenadas e o segundo o coeficiente angular da reta.

Neste ensaio pode-se obter ainda o valor do parâmetro adimensional chamado Fator de Retardamento (R_d), que diz respeito a maior ou menor dificuldade de um contaminante em se mover no solo enquanto ocorre a sorção. No modelo linear os valores de R_d são constantes, ou seja, não variam em função da concentração de equilíbrio, mas sim em função da porosidade, massa específica seca e o valor do K_d (Fetter, 1999), como pode ser visto na Equação 18.

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho_d}{\eta} \right) \cdot K_d \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde: ρ_d – Massa específica seca

No modelo de Freundlich, alguns autores consideram que o R_d é variável em função dos valores de C_e , como Fetter (1999), propondo o cálculo de R_d a partir da Equação 19. Roy et al. (1992) também cita a Equação 19 para o cálculo do R_d .

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho_d}{n} \right) \cdot K_f \cdot N \cdot C_e^{N-1} \quad (\text{Eq. 19})$$

Roy et al. (1992) ressaltam que considerar que o R_d depende da concentração de equilíbrio, como aborda a Equação 19, pode subestimar o movimento de solutos com transportes não lineares, pois assume que o R_d é constante para um dado intervalo de sorção. Dessa forma, os autores apresentam também a Equação 20, que propõe o cálculo de um valor médio de R_d usando o valor da concentração inicial da solução, que é a concentração máxima do soluto.

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho_d}{n} \right) \cdot K_f \cdot C_0^{N-1} \quad (\text{Eq. 20})$$

Já para o cálculo de R_d no modelo de Langmuir, Fetter (1999) propõe o uso da Equação 21.

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho_d}{n} \right) \cdot \left[\frac{\alpha \cdot \beta}{(1 + \alpha \cdot C_e)^2} \right] \quad (\text{Eq. 21})$$

Potgieter, Potgieter-Vermaak e Kalibantonga (2006) avaliaram a adsorção do chumbo, cromo, níquel e cobre em argilas paligorskíticas por meio do *batch test*. Os resultados foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir, onde se observou que os processos de sorção dos íons de Pb, Cr e Cu foram representados melhor pelas isotermas de Langmuir, numericamente expresso pelo valor do Coeficiente de Correlação (R^2) variando de 0,9734 e 0,9937, contra 0,8009 a 0,9525 no modelo de

Freundlich. No caso do Ni, a isoterma de Freundlich apresentou um ajuste melhor, mas com pouca diferença numérica, com R^2 de 0,9550 contra 0,9528 obtido no modelo de Langmuir.

Ao aplicar estes modelos no estudo da capacidade de sorção de potássio, zinco e cobre em materiais inconsolidados (proveniente de rochas arenosas, conglomeráticas e siltitos) do município de São Carlos (SP), Zuquette, Silva e Garcia (2008) concluíram que para íons isolados a isoterma de Freundlich descreve melhor a adsorção dos íons de cobre e zinco, enquanto a de Langmuir representa melhor os dos íons de potássio.

Observa-se que o comportamento da adsorção do íon cobre nos trabalhos de Potgieter, Potgieter-Vermaak e Kalibantonga (2006) e Zuquette, Silva e Garcia (2008) foi representado melhor por diferentes modelos. Nas argilas com paligorskita teve seu comportamento expresso melhor pela isoterma de Langmuir, enquanto que em materiais inconsolidados arenosos com conglomerados e finos foi através da isoterma de Freundlich. Como a mineralogia tem forte influência nos aspectos sorativos, esta mudança pode estar associada à composição diferenciada dos materiais analisados, não a um comportamento intrínseco do íon cobre. Dessa forma, o melhor modelo de ajuste para um mesmo íon pode variar de acordo com o material estudado.

2.4.2 Ensaio de percolação em coluna

O ensaio de percolação em coluna consiste na simulação da percolação de fluidos em meios porosos a fim de avaliar o comportamento do fluxo do mesmo no meio, bem como as interações entre o solo e a solução. Segundo Shackelford (1991), este ensaio tem sido amplamente empregado para o estudo do transporte de contaminantes, pois reproduz de forma mais realística os mecanismos que acontecem em campo por simular a advecção e dispersão hidrodinâmica. Neste caso, D_h é representada somente pela difusão molecular, já que o mecanismo de dispersão neste ensaio é desconsiderado por ter uma velocidade de percolação muito baixa.

A configuração esquemática geral para a realização deste ensaio pode ser vista na Figura 10. Observa-se que o ensaio é constituído por quatro principais partes: um reservatório fonte na parte superior, onde é colocado e reabastecido o fluido percolante; uma parte intermediária constituída por um reservatório secundário e o corpo de prova

de solo compactado ou indeformado dentro de uma coluna cilíndrica; e a parte inferior, onde fica o reservatório de coleta do fluido percolado.

Figura 10 – Sistema esquemático do funcionamento do ensaio de coluna.

Ao longo da operação das colunas, as amostras de efluentes são periodicamente coletadas para determinação da sua concentração. Como descrito por Yong, Mohammed e Warkentim (1992), os dados obtidos são analisados graficamente a partir da relação entre a concentração final e inicial (C/C_0) da solução percolada em função do volume de poros percolados ou o tempo (t), formando as chamadas *curvas de chegada* ou *breakthrough curve*.

Dependendo da reatividade dos materiais que interagem com o soluto, os mesmos têm curvas de chegada com diferentes comportamentos. A Figura 11 mostra as curvas de chegada típicas de solutos não-reativos (ou não adsorventes) e reativos. A curva de materiais não-reativos possui uma inclinação maior, pois rapidamente a concentração final se torna igual a inicial. Em contrapartida, quando ocorrem os mecanismos de retardamento do contaminante, os materiais reativos levam mais tempo para atingir a relação $C/C_0=1$.

Figura 11 – Curvas de chegada para solutos não reativos e reativos obtidos a partir do ensaio de coluna.

Fonte: Modificado de Yong, Mohammed e Warkentim (1992).

A fim de compreender melhor o comportamento gráfico da curva de chegada, Shackelford (1993) a divide em três zonas características, como pode ser visto na Figura 12. A zona 1 corresponde ao tempo necessário para que o soluto atravessasse toda a coluna e comece a sair no efluente da amostra. A zona 2 é o tempo de transição na qual o efluente aumenta gradualmente de zero até o valor da concentração inicial (C/C_0). A zona 3 representa a fase de transporte estacionário do contaminante onde C se mantém igual a C_0 .

Figura 12 – Desenho esquemático das zonas com os principais comportamentos observados nas curvas de chegada.

Fonte: Modificado de Shackelford (1993).

No caso dos materiais reativos, assim como no *batch test*, o valor do fator de retardamento também pode ser estimado. Freeze e Cherry (1979) consideram o R_d como o número de vazios percolados quando $C/C_0=0,5$. Contudo, Shackelford (1994) propôs o cálculo do R_d como o valor da área acima da curva de chegada analisada (Figura 13), pois nos casos onde há baixa taxa de fluxo, como quando predominam os mecanismos de difusão, esta forma pode resultar em valor de R_d com maior acurácia.

Figura 13 – Determinação do Fator de Retardamento (R_d) a partir da área acima da curva de chegada.

Fonte: Modificado de Shackelford (1994).

Como exposto por Azevedo et al. (2005), o R_d pode ser obtido através da medida das concentrações instantâneas da solução percolada em função do tempo e a posterior aplicação de um modelo analítico. Contudo, os autores ressaltam que a aplicação de modelos requer a coleta de um número de amostras e uma análise de concentrações muito grande, sendo mais indicado, então, a aplicação de métodos como o proposto por Shackelford (1994), pois permite o acúmulo do efluente no reservatório em um dado intervalo de tempo em função da massa do soluto e não mais da concentração.

Este método foi concebido para o estudo do transporte de contaminantes. No entanto, este ensaio também tem boas aplicações no estudo da condutividade hidráulica (K) em misturas com cimento. Um dos exemplos desta aplicação pode ser visto nos resultados apresentados por Loch (2013), pois os valores de K apresentaram variações, por vezes aleatórias, durante os cem primeiros dias devido às contínuas reações do

cimento. Por ser um ensaio que requer leituras constantes, permitiu o registro das modificações desse parâmetro com o tempo até estabilizar.

No caso de argilas compactadas, Rouse e Pyrih (1993) também relatam a ocorrência de mudanças nos valores de K com o tempo, mesmo após a saturação inicial da amostra. Contudo, neste caso, as mudanças apresentam um padrão decrescente com o tempo. Os autores ressaltam que isso pode ocorrer devido à formação de minerais secundários nos espaços vazios do solo ou devido a transformação de fases dos próprios minerais argilosos.

Os procedimentos deste ensaio são de simples execução e simulam bem os transportes advectivos-difusivos. Contudo, o ensaio de coluna pode ter um longo período de duração (dependendo das características de condutividade hidráulica do material estudado), requer medições periódicas e o pode ter sua representatividade questionada por conta do tamanho da amostra ensaiada (SHACKELFORD, 1991).

2.5 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Alguns autores definem os Metais Potencialmente Tóxicos (MPT) como um grupo de elementos metálicos traços que possuem alta densidade atômica, que variam de 3,5 a 7 g/cm³ (DUFFUS, 2002). Esses elementos são mais conhecidos como “metais pesados”, termo empregado dando ênfase aos aspectos de toxidade e poluição dos mesmos. Contudo, todo elemento traço em excesso é tóxico aos organismos, dessa forma, o uso do termo “metais potencialmente tóxicos” se mostra mais adequado (ALLOWAY, 1995).

Os MPT não possuem um critério químico de classificação, por isso o uso deste termo não é reconhecido ou recomendado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (DUFFUS, 2002). Contudo, Alloway (1995) e Appenroth (2010) classificam esses metais quanto a sua toxidade em dois grupos: micronutrientes ou elementos traços essenciais; e elementos não essenciais ou tóxicos.

Os MPT essenciais são necessários à maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, como o Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. No entanto, em excesso, podem ser prejudiciais. Já os elementos tóxicos não possuem uma função biológica essencial e podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações, como o Hg, Pb, Cd e o As, sendo o

Hg o mais tóxico de todos e com efeitos mais sérios a saúde humana (ILYIN et al., 2004; JAN et al., 2015).

De forma geral, os elementos traços ocorrem em baixas concentrações na natureza. Entretanto, podem ocorrer anomalias geoquímicas nos solos, resultando em áreas com altas concentrações desses elementos, incluindo os MPT. Apesar disso, as interferências antrópicas mudaram os ciclos bioquímicos, tanto nas áreas urbanas quanto nas rurais, provocando um aumento de MPT no meio físico. Ilyin et al. (2004) ressalta que as principais fontes antropogênicas de MPT estão relacionadas aos processos industriais, mineração, metalurgia, combustão de combustíveis fósseis e incineradores de resíduos. Alloway (1995) acrescenta ainda os herbicidas e pesticidas nas áreas agrícolas e a disposição de resíduos sólidos.

Além do potencial poluidor e da toxicidade, os MPT não são biodegradáveis e são bioacumulativos, causando prejuízos cada vez maiores à medida que avançam um nível trófico na cadeia alimentar (YONG; MULLIGAN, 2003). Por conta disso, Barakat (2011) ressalta a importância de tratar os efluentes inorgânicos contaminados com MPT, seja por métodos de precipitação, troca de íons, adsorção ou remoção eletroquímica.

2.5.1 Metais potencialmente tóxicos nos resíduos sólidos urbanos

O processo de decomposição dos RSU resulta na formação do lixiviado (ou lixiviado) que é um líquido de mau cheiro, com alta carga poluente e que possui coloração escura. A composição química e o volume do lixiviado variam de lugar para lugar e à medida que este percolado passa pelos resíduos no aterro, compostos dissolvidos e sólidos suspensos são incorporados (FERREIRA, 2010), sendo dependentes ainda de fatores como: tipo e umidade natural dos resíduos, idade do aterro, condições climáticas e pluviométricas da região e a influência das águas superficiais e subterrâneas (ALVES; TEIXEIRA, 2004).

Segundo Alves e Teixeira (2004), o potencial de impacto destes lixiviados está relacionado às altas concentrações de matéria orgânica, a baixa biodegradabilidade dos resíduos e a presença de MPT. Estes últimos, são oriundos principalmente do descarte de objetos eletrônicos e materiais industriais e, geralmente, estão presentes em baixas

concentrações nos lixiviados de aterros sanitários. A Tabela 6 apresenta as concentrações típicas de MPT em lixiviados de aterros sanitários e os limites máximos permitidos para lançamento de efluentes em corpos d'água segundo a resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Tabela 6 – Faixa de concentração típica de alguns metais potencialmente tóxicos em lixiviados de aterros sanitários e seus valores máximos permitidos para lançamento em corpos d'água.

Metais potencialmente tóxicos	Concentração típica em aterros sanitários (mg/L)¹	Limite máximo para lançamento em corpos d'água (mg/L)²
Arsênio	0,01 - 1	0,5
Cádmio	0,0001 - 0,4	0,2
Cromo	0,02 - 1,5	0,1 -1
Cobalto	0,005 - 1,5	-
Cobre	0,005 - 10	1
Chumbo	0,001 - 5	0,5
Mercúrio	0,00005 - 0,16	0,01
Níquel	0,015 - 13	2
Zinco	0,03 - 1000	5

Fonte: Elaborado a partir de dados de Kjeldsen et al. (2002)¹ e CONAMA 430/2011².

Apesar das baixas concentrações, os MPT podem representar um grande problema ao atingir o solo e os recursos hídricos, especialmente no caso dos elementos não essenciais. Os lixiviados de aterro normalmente possuem também altas concentrações de Cl⁻ (PABLOS et al., 2011). Dessa forma, muitos metais podem ficar presentes na forma de cloreto, que geralmente é mais móvel e menos adsorvente em relação a cátions metálicos livres (ALLOWAY, 1995).

2.5.1 Cobre

O Cobre é um dos elementos essenciais importantes para as plantas, podendo acumular concentrações médias de 5 a 30 mg/L, mas com níveis tóxicos que variam de 20 a 100 mg/L (MULLIGAN, YONG; GIBBS, 2001), toxicidade esta que varia de espécie para espécie. Em condições normais o Cu é um agente benigno para os seres humanos em baixas concentrações. A resolução 357/05 do CONAMA recomenda para a potabilidade da água uma concentração máxima de Cu dissolvido de 0,009 mg/L. Para

lançamento de efluentes a concentração máxima permitida pela CONAMA 430/2011 é 1 mg/L, pois acima disso o poder de bioacumulação é prejudicial.

Na natureza o Cu pode ocorrer como sulfatos, sulfetos, carbonatos, na forma nativa em ambientes redutores e como outros compostos. O Cu possui diferentes estados de oxidação (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} e Cu^{3+}). No entanto, em soluções ácidas tende a dominar a forma bivalente (Cu^{2+}). Em soluções neutras e alcalinas o Cu tende a se ligar com o OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , formando precipitados de CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, CuCO_3 , Cu^+ , CuCl , $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$ e outros complexos de Cu (ALLOWAY, 1995).

Devido a forte influência do pH em soluções com cobre, Alloway (1995) ressalta que a adsorção do Cu^{2+} não é dependente da CTC da argila em algumas faixas de pH, já que ocorre a formação de fases precipitadas, principalmente, em soluções neutras e alcalinas.

Albrecht, Addai-Mensah e Forniero (2011) observaram a mesma influência do pH em soluções com Cu. A partir da investigação do efeito do pH e da temperatura para formação das diferentes espécies de Cu (Figura 14), os autores observaram que a 25°C e em baixas concentrações de Cu o íon Cu^{2+} é a espécie dominante em valores de pH de até 7,5. Em valores de pH na faixa de até 12,3 o hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) é a espécie dominante. Acima dessa faixa há o predomínio do íon $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$. A formação de produtos precipitados (em decorrência dos processos de hidrólise) é maior com o aumento das concentrações de Cu^{2+} em solução, observando ainda que das espécies de cobre formada, o $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ é o que possui maior estabilidade em um amplo intervalo de pH, expandindo para valores de pH mais baixos a medida que a concentração de cobre em solução aumenta.

Quanto ao efeito da temperatura, na Figura 14 pode-se notar ainda que com o aumento da temperatura, a estabilidade das espécies químicas de Cu muda para valores de pH mais baixos, fazendo, por exemplo, com que o hidróxido de cobre precipite em valores de pH mais baixos.

Figura 14 – Diagrama termodinâmico da especiação dominante de cobre em função do pH, temperatura e a concentração.

Fonte: Adaptado de Albrecht, Addai-Mensah e Forniero (2011).

Devido a influência do pH em soluções com o íon Cu, os principais mecanismos de remoção do mesmo são pelo método de adsorção e precipitação. A fim de quantificar a contribuição relativa de cada mecanismo de remoção do Cu com diferentes valores de pH, Kim et al. (2008) avaliaram as características de remoção do Cu em escórias (com composição predominante de CaO) em soluções com pH no intervalo de 1 a 5 (Tabela 7). Apesar de todos os valores de pH analisados serem ácidos, observou-se que somente na solução com pH igual a 1 o mecanismo de remoção do Cu foi exclusivamente a adsorção. No intervalo de pH de 3 a 5, a contribuição da precipitação já era maior que 85%, sendo maior a medida que o valor do pH aumenta.

Tabela 7 – Contribuição relativa da adsorção e precipitação de Cu em soluções com diferentes valores de pH.

Amostra	Contribuição (%)	pH 1	pH3	pH 4	pH 5
1	Adsorção	100	11,7	9,1	5,8
	Precipitação	0	89,3	90,9	94,2
2	Adsorção	100	7,2	4,6	2,4
	Precipitação	0	92,8	95,4	97,6
3	Adsorção	100	11,4	8,9	6,3
	Precipitação	0	88,6	91,1	93,7

Fonte: Elaborado a partir de dados de Kim et al. (2008).

2.6 BARREIRAS IMPERMEABILIZANTES

As barreiras ambientais (*liners*) de baixa permeabilidade são sistemas de revestimento que tem como objetivo impermeabilizar o solo e minimizar a migração de contaminantes, quando presentes, no meio ambiente (TAHA; KABIR, 2005). Estas barreiras podem ser aplicadas a diversas obras de engenharia. Exemplos típicos do uso das mesmas são: base de barragens, aterros sanitários, lagoas de tratamento de resíduos, diques e no entorno de tanques para proteção contra derrames (ROWE, 2001).

Segundo Folkes (1982), a escolha do tipo de *liner* a ser utilizado depende de fatores como: características do meio físico, compatibilidade química entre o fluido e a barreira, taxa de infiltração do percolado na estrutura e a vida útil do projeto. Para o caso de revestimentos de base, deve-se considerar ainda a resistência frente à solicitação dos materiais subjacentes.

A avaliação da compatibilidade entre o fluido e o *liner* é de suma importância, pois podem ocorrer reações químicas que atacam e danificam a barreira, causando defeitos estruturais como o rompimento da mesma e o aumento da condutividade hidráulica, afetando diretamente a vida útil da estrutura de revestimento (DANIEL, 1993; BOSCOV, 2008).

Existem diferentes classificações quanto aos tipos de barreiras ambientais, como as apresentadas por Folkes (1982), Daniel (1993), Rowe et al. (2004), Hughes, Christy e Heimlich (2005) e Boscov (2008). Contudo, independente da classificação adotada, observa-se que, de forma geral, os *liners* são classificados de acordo com seus materiais constituintes (divididas em materiais naturais, artificiais ou mistura entre ambos) ou pelo uso isolado ou combinado de diferentes sistemas de impermeabilização (divididas em barreiras simples e compostas).

Os solos argilosos compactados e alguns materiais geossintéticos são utilizados de forma expressiva como barreiras de baixa permeabilidade. Contudo, materiais alternativos também podem ser empregados para esta finalidade, como a bentonita, zeólita e o asfalto, além de solos porosos após passarem por processos de estabilização química.

Cada tipo de *liner* apresenta características diferentes entre si, como custos, coeficiente de permeabilidade, finalidade e viabilidade de uso (LOCASTRO;

ANGELIS, 2016). Neste tópico será abordado a respeito das barreiras de argilas compactadas, compactadas com solos estabilizados e de geocompostos argilosos. Será discutido ainda sobre o uso isolado ou combinado de diferentes tipos de barreiras, classificando-as como barreiras simples e compostas respectivamente.

2.6.1 Barreiras de argilas compactadas (CCL)

As barreiras de argilas compactadas (*Compacted Clay Liners* – CCL) é o sistema de revestimento mais antigo utilizado e até hoje amplamente empregado. O processo de compactação causa, principalmente, a redução dos valores de condutividade hidráulica e o aumento da resistência (ROWE et al., 2004).

A eficiência dos CCL depende das características naturais da argila utilizada, o método de compactação e a proteção contra a dessecação do material após a construção da barreira, pois, quando secas, as argilas tendem a apresentar fraturas que permitem a passagem de fluidos (ROWE, 2001).

Os CCL são construídos na forma de camadas sucessivas. Nesse contexto, Daniel (1993) ressalta que estas camadas devem ser unidas o máximo possível para que eliminem as zonas permeáveis na interface entre as mesmas, pois, dessa forma, não ocorre a conexão de possíveis fraturas entre diferentes camadas, mantendo assim a baixa permeabilidade do sistema e reduzindo os problemas provocados pelo aparecimento de trincas (Figura 15).

Segundo Rowe (2001), quando não há a disponibilidade de solos naturais adequados pra uso de barreiras de argila compactada, pode-se adicionar bentonita a solos locais para obter um revestimento com a condutividade hidráulica baixa, pois pequenas adições desse material reduzem consideravelmente este parâmetro (Figura 16). Trabalhos como os de Kenney et al. (1992), Patil, Quadri e Lakshmikantha (2009) e Loch (2019) adicionaram bentonita a solos com alta permeabilidade e notaram uma redução na condutividade hidráulica desses materiais, corroborando assim a afirmação de Rowe (2001).

Figura 15 – Efeitos da conexão entre as camadas de CCL. (a) Conexão efetiva provoca defeitos hidráulicos apenas nas fraturas adjacentes; (b) Conexão pouco efetiva faz os defeitos hidráulicos das fraturas se conectarem de forma generalizada.

Fonte: Adaptado de Daniel (1993).

Figura 16 – Efeito da adição de bentonita na condutividade hidráulica dos solos.

Fonte: Adaptado de Daniel (1993).

Devido à presença da montmorillonita na sua composição, a bentonita incha quando fica em contato com a água, fazendo com que ocupe mais espaços vazios e diminua a condutividade hidráulica dos materiais. Os cátions comuns neste argilomineral são o sódio e o cálcio. Dessa forma, dependendo dos íons presentes, este mesmo material pode apresentar diferentes características, pois bentonitas sódicas absorvem mais água e incham muito mais que as cálcicas. Em contrapartida, as bentonitas cálcicas apresentam maior estabilidade quando expostos a determinados agentes químicos (CAREY et al., 2000).

As zeólitas também podem ser usadas como uma alternativa ao uso dos solos locais. Estudos como os de Kayabali (1997), Tuncan et al. (2002) e Kaya e Durukan (2004) avaliaram a eficácia de barreiras compactadas compostas por misturas entre bentonitas e zeólitas como alternativa para as misturas solo-bentonita. Estes trabalhos observaram que estas misturas podem alcançar valores de condutividade hidráulica menor que 10^{-9} m/s.

Como pode ser visto na Figura 17, os valores de condutividade hidráulica diminuem à medida que se reduz os índices de vazios na mistura bentonita-zeólita compactada, obtendo valores de até 10^{-10} m/s com a adição de 10% e 20% de bentonita. Nesta mistura ambos os materiais possuem ainda elevado CTC, contribuindo assim para maior capacidade de sorção de contaminantes em relação às misturas solo-bentonita.

Figura 17 – Condutividade hidráulica de misturas bentonita-zeólita (com 10% e 20% de bentonita na mistura) em função dos valores de índices de vazios.

Fonte: Adaptado de Kaya e Durukan (2004).

Apesar dos bons resultados com a aplicação de zeólitas em misturas para barreiras ambientais, seu uso em larga escala atualmente pode ser economicamente inviável no Brasil, pois jazidas de zeólitas naturais ainda não são exploradas no país (SHINZATO, 2007).

2.6.2 Barreiras compactadas com solos estabilizados

Para adequar materiais não coesos para uso em barreiras compactadas podem ser utilizadas técnicas de estabilização de solos, na qual a técnica de estabilização química é uma das mais empregadas. Segundo Caputo (2008), na estabilização química são adicionados aditivos químicos nos solos (como cimento, cal, betumes e resinas) que provocam a aglutinação das partículas a partir de reações químicas que levam ao aumento de coesão, redução da permeabilidade e diminuem a perda de resistência do material pela ação da água.

No caso do uso de cimento e cal como estabilizantes, os trabalhos de Ribeiro (2002), Rizzo e Lollo (2006) e Loch (2013) constataram que a adição de determinadas proporções desses materiais culminaram na redução da condutividade hidráulica e no aumento da resistência dos solos estudados. Contudo, concluíram ainda que as misturas com cimento apresentaram resultados mais eficazes que as com cal.

Ribeiro (2002) avaliou a estabilização química de solos lateríticos a partir de misturas solo-cimento e solo-cal. Em ambas as misturas foram alcançados valores de condutividade hidráulica da ordem de 10^{-10} m/s. Contudo, o autor ressalta que as misturas solo-cal sofrem processos de lixiviação em contato com a água, tendo um aumento da condutividade hidráulica para 10^{-9} m/s quando submetidos a ensaios de imersão.

Na estabilização do solo com o uso do cimento são usadas dosagens previamente estabelecidas (a partir de ensaios de laboratório) de solo, cimento e água. A adição da água faz com que a mistura adquira características aglutinantes, envolvendo as partículas de solo (SENFF; FOLGUERAS; HOTZA, 2005). Em seguida, esta mistura é compactada, fazendo com que, através das reações de hidratação do cimento, a mistura adquira maior resistência e durabilidade. Contudo, vale ressaltar que o tipo de solo, o

processo de mistura, o grau de compactação e a quantidade de cimento e água influenciam nas propriedades dessa mistura.

O cimento Portland é um material obtido a partir da moagem de clínquer (calcários e argilas calcinadas), que é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento (ABNT, 1991). Nestes são adicionados aditivos, que podem ser, por exemplo, uma ou mais formas de sulfato de cálcio, como no caso da adição da gipsita (CaSO_4) para inibir a pega instantânea do clínquer. Podem ser adicionados ainda materiais pozolânicos, escória granulada de alto-forno e/ou materiais carbonáticos.

Para entender melhor as modificações que ocorrem no cimento durante o processo de hidratação, é importante compreender quais os principais componentes do cimento. No caso do cimento Portland, os principais constituintes são os óxidos de: cal (CaO), silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3) e ferro (Fe_2O_3). As combinações destes óxidos formam as fases: silicato tricálcico (C_3S); silicato bicálcico (C_2S); aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (COSTA et al., 2009; MEHTA; MONTEIRO, 2008). Em menor proporção podem ter também outros óxidos na sua composição, como óxido de: magnésio (MgO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e sulfúrico (SO_3) (SENFF; FOLGUERAS; HOTZA, 2005). A Tabela 8 apresenta as abreviações comumente utilizadas para os óxidos e estes compostos formados.

Tabela 8 – Composição dos óxidos e dos compostos que compõem o clínquer e suas respectivas abreviações.

Óxidos	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
SO_3	$\bar{\text{S}}$	$6\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SO}_3.32\text{H}_2\text{O}$	AFt
H_2O	H	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_3.12\text{H}_2\text{O}$	AFm

Fonte: Elaborado a partir de dados de Mehta e Monteiro (1994).

Quando a água entra em contato com o cimento, a mesma provoca uma série de reações químicas que conduzem a alterações químicas, físicas e mecânicas no material. O produto dessas reações são compostos hidratados estáveis, representados por silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) e sulfoaluminato de cálcio ou

etringita (AFt) (SENFF; FOLGUERAS; HOTZA, 2005). Segundo Mehta e Monteiro (2008), são estas fases hidratadas que conferem características importantes a esse material após o endurecimento, como a elevação da resistência mecânica, inibição da pega imediata e redução da permeabilidade do material.

Costa et al. (2009) abordam que os mecanismos de hidratação do cimento podem ser simplificados em 5 etapas:

Etapa 1: Nos primeiros minutos ocorre a reação da água com: aluminato tricálcico (C_3A) e o gesso (CS), formando cristais curtos de etringita (AFt); e o silicato tricálcico (C_3S), que forma hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), sendo CH cristais hexagonais que precipitam no espaço entre as partículas de cimento e C-S-H um gel amorfo que fica na superfície das partículas.

Etapa 2: Após 10h da reação da água com os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) ocorre a formação de mais uma camada de C-S-H, denominada de C-S-H exterior, que envolve toda a partícula a uma distância de aproximadamente 1 μm .

Etapa 3: A hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) após 18h culmina na formação de longos cristais aciculares de etringita (AFt). Nesta etapa, forma-se ainda C-S-H interior dentro da camada de hidratação formada nas etapas 1 e 2.

Etapa 4: Nesta etapa as reações ocorrem de forma mais lenta, após 1 a 3 dias, pois correspondem a reações no estado sólido. Prossegue-se a formação de C-S-H interior, com a redução progressiva do espaço de 1 μm entre o envoltório e o grão anidro, e forma-se também monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm).

Etapa 5: As reações de hidratação continuam a ocorrer de forma lenta ao longo de anos, formando, essencialmente, C-S-H interior no espaço de 1 μm .

Para melhor visualização deste processo, a Figura 18 representa de forma esquemática as etapas de hidratação do cimento.

Figura 18 – Etapas de hidratação do cimento. (a) Constituintes do cimento Portland; (b) pequenos cristais de etringita e gel amorfo recobrem as partículas; (c) forma a camada exterior de C-S-H a 1 μm de distância da partícula; (d) aparecimento de cristais longos e aciculares de etringita; (e) formação lenta de C-S-H interior e AFm; (f) progressiva formação lenta de C-S-H interior entre o envoltório exterior e a superfície do grão.

Fonte: Costa et al. (2009).

2.6.1 Fatores que influenciam na condutividade hidráulica das barreiras compactadas

A condutividade hidráulica é um parâmetro fundamental no estudo e na escolha dos materiais para compor as barreiras impermeabilizantes. Por isso, compreender os fatores que influenciam nos seus valores é de suma importância. Um dos estudos pioneiros para avaliação dos fatores que interferem na condutividade hidráulica dos solos argilosos compactados é o de Lambe (1958), como relata Benson, Zhai e Wang (1994), onde o autor aborda que os fatores que mais influenciam neste parâmetro são: granulometria, composição, estrutura, índice de vazios e o grau de saturação do solo. Das (2011) acrescenta ainda que a concentração iônica do fluido percolante e as

propriedades dos argilominerais também influenciam nos valores de K dos solos argilosos. Além destes, estruturas deletérias formadas por trincas no solo também podem contribuir para aumentar os valores de K (DANIEL, 1993).

O coeficiente de permeabilidade dos solos possui valores menores quanto menor for seu índice de vazios e o tamanho das partículas. Solos arenosos com pouca porcentagem de finos possuem valores de permeabilidade mais altos, pois não há partículas menores para preencher os vazios entre os grãos maiores (PINTO, 2006).

Berson, Zhai e Wang (1994) em seu estudo realizaram uma estimativa dos valores de condutividade hidráulica nos CCL a partir de diferentes fatores. Quanto a influência da granulometria, os autores demonstraram o quanto a mesma pode afetar os valores dessa propriedade, demonstrando que, em solos sem tratamento, para se obter um coeficiente de permeabilidade menor que 10^{-7} m/s, o mesmo deve ter uma porcentagem de finos maior que 30% e a de argila maior que 15%. Para se obter valores de coeficiente de permeabilidade na ordem de 10^{-9} m/s em solos compactados, Stepniewski, Widomski, Horn (2011) abordam que as propriedades recomendadas são: ter a porcentagem de finos ($<0,075$ mm) maior que 30%, índice de plasticidade entre 20 e 30 e porcentagem de cascalho inferior a 20%.

Em seu estudo sobre o efeito da compactação na estrutura dos solos argilosos, Lambe (1958) *apud* Das (2011) observou que o teor de umidade e a energia de compactação influenciam diretamente no arranjo das partículas dos solos. A Figura 19 mostra os resultados desse estudo. Observa-se que quando a argila é compactada com o teor de umidade no ramo seco da curva de compactação, representado pelo ponto A e E, a estrutura formada é representada por um agrupamento de partículas com arranjo floculado.

Quando o teor de umidade aumenta (ponto B), as camadas difusas em torno das partículas expandem, aumentando a repulsão entre as argilas, e faz com que as mesmas tenham um grau de floculação menor e um peso específico seco maior. O aumento contínuo no teor de umidade (pontos C e D) faz com que as camadas difusas expandam ainda mais e, conseqüentemente, aumenta a repulsão entre as partículas. Isso faz com que as mesmas tenham um grau de orientação maior, tendo a configuração de um arranjo paralelo das partículas.

Figura 19 – Efeitos da compactação na estrutura dos solos argilosos.

Fonte: Lambe (1958) *apud* Das (2011).

Mitchell, Hooper e Campanella (1965) constataram que além do teor de umidade e da energia de compactação influenciar na estrutura dos solos argilosos, estes afetam também os valores de condutividade hidráulica das argilas compactadas. Observa-se que amostras compactadas no ramo úmido da curva possuem valores menores de condutividade hidráulica. Para alcançar os valores mínimos deste parâmetro, os autores sugerem então que seja utilizado um teor de umidade de 2 a 4% acima da umidade ótima do material. Acima disso, os valores de condutividade apresentam um ligeiro aumento.

Este comportamento pode ser observado na Tabela 9, que mostra os dados apresentados por Widomski, Stepniewski e Horn (2015) a respeito da influência do teor de umidade na condutividade hidráulica de CCL do aterro sanitário de Lazek Ordynacki, no sul da Polônia. Observa-se que o menor valor do coeficiente de permeabilidade ocorre com um teor de umidade de 19%. Contudo, quando o teor de umidade ultrapassa o intervalo de 2 a 4% acima da umidade ótima, há um pequeno aumento nos valores de condutividade hidráulica.

Tabela 9 – Coeficiente de permeabilidade de um solo compactado em diferentes teores de umidade.

Umidade de compactação (%)	Coeficiente de permeabilidade (m/s)
17 ($w_{ót}$)	$1,0 \times 10^{-10}$
19	$7,3 \times 10^{-11}$
21	$3,6 \times 10^{-11}$
23	$3,2 \times 10^{-11}$

Fonte: Widomski, Stepniewski e Horn (2015).

Os tipos de argilominerais presentes na fração fina do solo influenciam diretamente nestas características, pois cada tipo possui características próprias quanto à superfície específica e capacidade de troca catiônica. Quanto maior a superfície específica e a CTC do argilomineral, maior é a interação destes com os fluidos presentes no solo. Além do mais, alguns argilominerais expandem ao ficar em contato com a água, como as montmorillonitas, conduzindo assim a valores menores de condutividade hidráulica.

Appelo e Postma (1994) abordam que a dupla camada elétrica dos argilominerais, quando em contato com a água destilada, provoca um efeito de expansão devido à hidratação dos cátions entre as lamelas dos argilominerais, provocando a diminuição da condutividade hidráulica dos solos em função da redução dos espaços vazios. O mecanismo contrário ocorre quando uma solução eletrolítica, como o lixiviado, passa por esse mesmo material, pois quanto maior a concentração de íons na solução, maior será a quantidade de cátions presentes e a força iônica do meio, fazendo com que haja mecanismos de repulsão que culminem na contração da dupla camada elétrica, aumentando, consequentemente, a condutividade hidráulica.

Apesar do comportamento esperado na condutividade com a passagem de solutos, no caso de lixiviados, o crescimento de microrganismos pode alterar os valores de condutividade hidráulica esperados. Dentre os estudos recentes, este comportamento pode ser observado no estudo de caso realizado por Francisca e Glatstein (2010), que avaliaram as variações na condutividade hidráulica a partir da percolação de água destilada e lixiviado em misturas de solo-bentonita compactadas.

No gráfico mostrado na Figura 20, observa-se que para um mesmo tempo, como $t = 9$ meses, os valores de K são mais baixos com a passagem de lixiviado do que com a de água destilada. Segundo os autores, apesar do decréscimo esperado com a passagem dos solutos, a redução da condutividade hidráulica na passagem do lixiviado é explicada devido à diminuição da porosidade efetiva dessa mistura por conta do crescimento de microrganismos dentro dos poros do solo.

Figura 20 – Comportamento da condutividade hidráulica com o decorrer do tempo com a percolação de água destilada e lixiviado em mistura solo-bentonita.

Fonte: Francisca e Glatstein (2010).

Quando os materiais que compõem as barreiras perdem umidade, os mesmos passam pelo processo de retração volumétrica, que pode provocar trincas nos solos compactados e causar o aumento na permeabilidade da barreira. Kleppe e Olson (1985)

em seus estudos constataram que acima de 4% de retração volumétrica as barreiras começam a formar fraturas deletérias na estrutura, resultando em aumentos significativos na condutividade hidráulica. Neste sentido, Tay, Stewart e Cousens (2001) no seu estudo da avaliação de fissuras em barreiras solo-bentonita concluíram que misturas contendo de 10 a 20% de bentonita não apresentam fratura por dessecação se a retração volumétrica for inferior a 4%.

2.6.2 Barreiras de geocompostos argilosos

Os geocompostos argilosos (*Geosynthetic Clay Liners – GCL*) são materiais geossintéticos que consistem de uma fina camada de bentonita entre duas camadas de geotêxtil ou colada em uma geomembrana (Figura 21). As geomembranas são camadas poliméricas de baixa permeabilidade, desde que mantenham sua integridade. O geotêxtil é uma manta permeável que tem capacidade de drenar, filtrar, separar, reforçar ou proteger (EPA, 2001).

Figura 21 – Configuração geral dos GCL com geotêxtil e geomembrana.

Fonte: Adaptado de EPA (2001).

Os GCL têm como característica principal os baixos valores de condutividade hidráulica ($K=10^{-11}$ m/s) quando saturados devido à capacidade de expansão da bentonita. Estes materiais tem tido aplicações crescentes no âmbito da geotecnia ambiental, sendo utilizados principalmente como barreiras para minimizar o transporte de contaminantes devido à alta capacidade de troca de íons da bentonita, fazendo com que tenham boa capacidade de sorção de contaminantes (BOUAZZA, 2002).

Dentre as aplicações, os geocompostos argilosos podem ser utilizados como materiais integrantes do sistema de revestimento de base de aterros sanitários. Contudo, Anderson, Rayhani e Rowe (2012) destacam que para atuarem como sistemas impermeabilizantes de forma efetiva, estes devem ser primeiramente saturados, pois o desempenho dos GCL é baseado no seu grau de saturação antes de entrar em contato com o lixiviado.

Bouzza (2002) destaca que apesar da baixa permeabilidade deste material, os valores de condutividade hidráulica podem aumentar, caso haja danos no mesmo durante a instalação ou operação do aterro. O autor destaca ainda outros problemas que podem aparecer quanto ao uso dos GCL, como apresentar incompatibilidade a determinados materiais percolados, erosão interna da bentonita e ter maior taxa de fluxo de difusão em relação aos CCL. Contudo, os GCL apresentam maior flexibilidade e facilidade de instalação em relação aos CCL. A Tabela 10 apresenta as principais diferenças entre os GCL e os CCL.

Tabela 10 – Principais diferenças entre os GCL e os CCL.

Característica	GCL	CCL
Material	Bentonita, geotêxteis, geomembranas e materiais adesivos	Solos locais ou mistura de materiais
Espessura	Aproximadamente 12 mm	30-100cm
Condutividade hidráulica	$\leq 10^{-11}$ cm/s	$\leq 10^{-9}$ cm/s
Velocidade e facilidade de construção	Rápida, simples instalação	Lenta, construção mais complexa
Vulnerabilidade a danos por perfuração	Vulnerável	Não pode ser perfurada acidentalmente
Vulnerabilidade a danos por recalque diferencial	Resiste melhor que os CCL	Resiste pouco, podendo ocorrer geração de trincas
Disponibilidade dos materiais	Materiais são facilmente levados para qualquer lugar	Materiais adequados não são disponíveis em todos locais
Variabilidade de custos	Pouco variável para projetos com mesmas dimensões	Muito variável (depende das características dos solos locais)

Fonte: Adaptado de Daniel (1995).

Os problemas mais comuns no uso em longos períodos de tempo dos GCL é a formação de trincas devido ao ressecamento. Contudo, diferente do comportamento dos CCL, as trincas nos geocompostos argilosos desaparecem quando o material é umedecido novamente. O dessecamento pode ocorrer em função de sucessivos ciclos úmidos-secos ocasionados por períodos climáticos, ou no caso de revestimentos de fundos em aterros sanitários, que inicialmente é hidratado, mas, posteriormente é seco pelo gradiente térmico dos resíduos que estão sobrepostos (ROWE, 2014).

2.6.3 *Barreiras simples e compostas*

As barreiras simples são constituídas por um único tipo de material impermeabilizante. Já as barreiras compostas possuem mais de um elemento impermeabilizante, geralmente através da combinação de uma camada de baixa permeabilidade e geossintéticos impermeáveis (LOCASTRO; ANGELIS, 2016).

Os geossintéticos são materiais muito utilizados no sistema de barreiras compostas, como no sistema CCL-Geomembrana ou CCL-GCL, garantindo uma segurança maior a este sistema de revestimento, pois a probabilidade de defeito ou dano do geossintético coincidir com possíveis fissuras nas camadas argilosas é mais baixa (SOARES, 2012). Nesses sistemas os CCL servem como suporte para as geomembranas e os GCL, pois possuem uma superfície lisa e uma base resistente, impedindo a ocorrência de problemas por recalque. Os CCL atuam ainda como um sistema de defesa secundário em caso de percolação de contaminante por esses materiais sintéticos (BOSCOV, 2008).

Os sistemas de barreiras compostas apresentam vantagens em detrimento das simples. A forma como estas barreiras funcionam é representada de forma esquemática na Figura 22. No caso do uso isolado de geomembranas, se houver algum furo na mesma, o líquido se moverá facilmente, pois na sua base não há um material de baixa permeabilidade que impeça a infiltração do lixiviado (Figura 22.a). No caso de revestimentos usando apenas camadas de solo de baixa permeabilidade, além de ter infiltração em toda a área, em caso de ocorrência de trincas por ressecamento, pode haver percolação preferencial por essas zonas (Figura 22.b). No sistema de barreiras compostas, caso haja dano em uma estrutura de impermeabilização, é compensada pelo outra camada de baixa permeabilidade (Figura 22.c) (DANIEL, 1993).

Figura 22 – Comparação da passagem de fluidos em barreiras simples e compostas. (a) passagem de fluido por um furo na geomembrana, percolando direto para o solo; (b) fluido percolando em zonas de trincas de ressecamento do CCL; (c) fluido que passa pelo furo da geomembrana é retido pelo CCL.

Musso (2008) avaliou a eficiência do uso isolado de CCL, com solos argilosos da Formação Corumbataí, e GCL como barreiras ambientais. Estes materiais apresentaram valores médios de condutividade hidráulica na ordem de 10^{-10} e 10^{-11} m/s, respectivamente. O R_d obtido para esses materiais foi de 10 a 13,34 para o CCL e 28 a 34,35 para o GCL durante a passagem de contaminantes. Os valores de condutividade hidráulica do GCL se mantiveram constantes após a passagem de cloreto de potássio (0,023M). Contudo, houve um aumento de K de 200 vezes após a percolação do cloreto de cobre (0,012M) devido à contração da dupla camada elétrica da bentonita causada pela passagem do Cu^{2+} . Este comportamento gera dúvidas quanto à eficiência do uso isolado dos GCL como barreira ambiental, pois alguns contaminantes do lixiviado podem alterar a estrutura interna desse material.

Os solos da mesma região foram estudados por Almeida (2015) para avaliar a eficiência do seu uso isolado como CCL. Este material apresentou bom desempenho como barreira, pois obteve valores de condutividade hidráulica na ordem de 10^{-10} e 10^{-11} m/s, sendo o maior valor referente ao período de percolação de cloreto de cobre (0,012M), devido à contração da dupla camada elétrica dos argilominerais do solo. Estes materiais apresentaram valores de R_d predominantes entre 8,3 a 36,92 para íons Cu^{2+} , notando-se que as amostras com predomínio de montmorillonita apresentaram maior capacidade de retenção de íons de cobre em relação às amostras com predomínio de caulinita e illita.

Arab (2011) avaliou o desempenho do uso integrado desses materiais como barreiras compostas, concluindo que o uso combinado dos GCL com CCL garante melhor desempenho e maior segurança na proteção ambiental dos sistemas de revestimento na base de aterros sanitários de RSU em relação ao uso isolado dos GCL ou CCL. Segundo a autora, o uso combinado desses materiais apresenta valores de condutividade hidráulica da ordem de 10^{-11} cm/s e maior capacidade de retenção de contaminantes com íons de cobre, com valores de R_d entre 15,82 a 18,3 para concentrações de 0,024M de cloreto de cobre e de 22,2 a 31,99 para concentrações de 0,012M, observando que o R_d é inversamente proporcional à concentração da solução.

2.7 ESPECIFICAÇÕES PARA CONSTRUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE FUNDO EM ATERROS SANITÁRIOS

Os aterros sanitários são construídos a partir de normas operacionais específicas que tem por objetivo dispor os RSU de uma forma que evite danos à saúde pública e ao meio ambiente. Para isso, é necessária a instalação de estruturas básicas de coleta, drenagem e revestimento no aterro. Uma grande preocupação diz respeito à retenção ou mitigação da migração dos lixiviados produzidos pelos RSU, especialmente nas grandes cidades brasileiras que possuem um crescimento acelerado desordenado.

Para minimizar os problemas, são instaladas barreiras ambientais como parte integrante dos sistemas de revestimento de fundo dos aterros sanitários, tendo como função reduzir o transporte de poluentes para o solo e o lençol freático. A importância desses revestimentos é corroborada por trabalhos que identificaram a presença de contaminantes no entorno de aterros sanitários, como os de Han et al. (2013) e Nakamura et al. (2014).

A partir da análise da qualidade da água subterrânea no entorno do aterro sanitário do município de Visconde do Rio Branco (MG), Nakamura et al. (2014) identificaram a presença de contaminantes provenientes do lixiviado, incluindo teores elevados de metais nas águas subterrâneas e superficiais nas áreas adjacentes do aterro, como Cd, Cu, Pb, Fe, Hg e Zn. Os autores ressaltam que esta contaminação pode estar relacionada, dentre outros fatores, a danos no sistema de impermeabilização de fundo da estrutura.

Segundo Boscov (2008), os sistemas de revestimento de fundo são compostos basicamente por camadas de impermeabilização, zonas de drenagem e materiais de transição. A Figura 23 mostra uma representação esquemática de um sistema de revestimento de fundo. Para impermeabilização podem ser utilizados CCL, geomembranas, GCL ou, mais usualmente, a combinação destes materiais. Quando são utilizadas geomembranas, devem ser utilizadas camadas de proteção de solo, geotêxtil ou GCL para evitar danos devido à instalação das camadas drenantes subjacentes. O uso dos GCL ainda não é normatizado para uso em aterros sanitários em muitos países, contudo, sua facilidade de colocação e os baixos valores de permeabilidade tornam seu uso cada vez mais frequente (SOARES, 2012).

Figura 23 – Representação esquemática dos componentes de um sistema de revestimento de fundo nos aterros sanitários.

Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

As camadas drenantes são constituídas de material granular e são colocadas para permitir a coleta do lixiviado para os sistemas de tratamento de lixiviado. A camada de separação e filtração entre os resíduos e a camada drenante evita o contato direto dos resíduos com a camada drenante e o carregamento de materiais dos resíduos ou do lixiviado para os vazios do material granular.

Diferentes configurações de sistemas de revestimento de fundo são exigidas pelas legislações e normas técnicas atualmente vigentes no mundo, como pode ser visto na Figura 24. Contudo, Soares (2012) aponta que as especificações mais frequentes para esses sistemas são uma camada de solo argiloso compactado com valores de condutividade hidráulica na ordem de 10^{-9} m/s e, sobrejacente a esta, uma geomembrana de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Segundo Boscov (2008), as geomembranas PEAD são as mais utilizadas em aterros de resíduos devido a sua elevada resistência contra o ataque de substâncias químicas corrosivas.

Figura 24 – Sistemas de revestimento de fundo para aterros de RSU de acordo com a regulamentação de diferentes países.

Fonte: Elaborado a partir de dados de Chai e Miura (2002), *Environmental Protection Agency - England and Wales* (2002), Ferrari (2005), Jingjing (2014) e CETESB (1993).

Dentre as normas internacionais, observa-se que a Alemanha é a mais rigorosa, exigindo condutividade hidráulica menor ou igual a 10^{-10} m/s, enquanto a França aceita como *liner* terrenos naturais com espessura mínima de 5m de solos não saturados e condutividade de 10^{-6} m/s para aterros de RSU e 10^{-9} m/s para resíduos perigosos (BOSCOV, 2008).

Jingjing (2014) ressalta que apesar da maior permeabilidade nas barreiras de solo compactados em relação às barreiras compactadas adotadas pela Alemanha, a configuração das barreiras tipo 2 na China possuem o desempenho similar aos revestimentos alemães, o que pode estar relacionado a maior espessura mínima exigida das camadas de solo compactado. De todos os sistemas de revestimento, o menos exigente, tanto em relação à espessura da camada impermeabilizante compactada quanto com relação aos valores de condutividade hidráulica, é a norma de revestimento de fundo japonesa (CHAI; MIURA, 2002).

No Brasil ainda não há uma norma nacional com critérios de projeto e construção a ser seguida para construção de barreiras ambientais em aterros sanitários, devendo-se recorrer ao uso de normas internacionais ou estaduais (LOCASTRO; ANGELIS, 2016). No estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 1993) recomenda para os sistemas de revestimento de fundo dos resíduos de Classe II, na qual se enquadram os RSU, uma camada de solo argiloso compactado com valor de condutividade hidráulica de 10^{-9} m/s e espessura de 0,6m coberta por uma geomembrana de PEAD com espessura de 2mm e condutividade hidráulica de 10^{-14} m/s.

Para os resíduos perigosos (Classe I) são requeridas as mesmas especificações que os resíduos de Classe II, diferenciando-se que a camada de solo compactado deve ter uma espessura de 1m, sendo necessárias duas geomembranas de PEAD e entre estas deve ser colocado uma camada drenante para coleta de lixiviado, caso tenha infiltração na primeira geomembrana (CETESB, 1993).

Para melhorar a eficácia dos sistemas de revestimento de base no Brasil, a NBR 13896 e 10157 (ABNT, 1987; 1997) para aterros de resíduos perigosos e não perigosos, respectivamente, estabelece que para instalação de aterros sanitários devem, necessariamente, ser escolhidas áreas que não estejam sujeitas a inundações em períodos de recorrência de 100 anos, deve haver uma distância mínima de 1,5m de solo não saturado entre a base do aterro e o nível mais alto do lençol freático e estes devem

ser executados em áreas que possuam solos com predominância de coeficiente de permeabilidade com valores inferiores a 5×10^{-5} m/s.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para confecção das misturas solo-cimento-argila foram utilizadas amostras de solos arenosos da Formação Botucatu - coletadas no município de São Carlos (SP)-, cimento, bentonita e caulim.

A Formação Botucatu é uma unidade geológica que ocorre de forma expressiva na Bacia do Paraná, tendo suas rochas e/ou materiais inconsolidados aflorando em diversas regiões do estado de São Paulo (Figura 25) e do município de São Carlos (cobrindo em torno de 60% de sua área), tendo, contudo, um substrato rochoso de difícil visualização no município, exceto em cortes de estrada (MURO, 2000). Segundo Carneiro (2007), as rochas dessa formação são constituídas, essencialmente, por arenitos quartzosos, com coloração avermelhada, granulometria fina e estratificações cruzadas de grande porte.

Figura 25 – Áreas aflorantes da Formação Botucatu no estado de São Paulo.

Fonte: Fagundes (2010).

As amostras de solo foram coletadas nas proximidades da rodovia SP – 310 (coordenadas UTM E 209.748 m e N 7.551.410 m, Fuso 23) em um talude de corte a uma profundidade entre 1,0 e 1,5 m. Para coleta, inicialmente, foi removida a camada superior do perfil residual, pois possui maior quantidade de matéria orgânica, e então feita a coleta de amostras deformadas.

O cimento utilizado foi do tipo Portland CP II-Z32, pois, segundo a NBR 11578/1991, este tipo de cimento possui maior teor de pozolana em sua composição, conferindo assim melhor resistência à compressão após 28 dias de cura e boas propriedades hidráulicas. A bentonita utilizada é da marca BRASGEL, enquanto o caulim foi do tipo *in natura*, da empresa Minasolo, denominado como *caulim creme*.

3.2 MÉTODOS

Na Figura 26 podem ser vistas as diferentes etapas experimentais executadas ao longo desta pesquisa. As mesmas serão discorridas detalhadamente a seguir. Esses procedimentos foram executados, majoritariamente, nos laboratórios de Geotecnia Ambiental e Geoquímica, ambos no Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

3.2.1 Caracterização dos materiais

Foram realizados os ensaios de caracterização física, físico-química e mineralógica do solo, da bentonita, do caulim e das misturas SCB e SCC (Tabela 11). Na caracterização físico-química foram avaliadas também as misturas solo-caulim (SC, 6% caulim) e solo-bentonita (SB, 6% bentonita) para comparar os resultados com as misturas SCB e SCC após a adição do cimento.

Tabela 11– Ensaio de caracterização física, físico-química e mineralógica realizados nos materiais estudados.

Tipo de caracterização	Ensaio	Materiais
Física	Análise granulométrica conjunta	S ¹ , C, B ²
	Massa específica dos sólidos	S ¹ , C, B ² , SCB ² , SCC
	Limite de liquidez e plasticidade	C, B ²
	Compactação - PROCTOR normal	S ¹ , C, B ³ , SCB ² , SCC
Físico-química	Capacidade de Troca Catiônica	S, C, B, SC, SB, SCB, SCC
	Superfície Específica	
	pH e ΔpH	
Mineralógica	Difração de Raios-X	S, C, B
	Análise Térmica Diferencial (ATD)	S, C, B, SCB, SCC

*S- solo; C- caulim; B- bentonita; SC- solo-caulim; SB – solo-bentonita; SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim.

Ensaio realizado por: ¹Loch (2013); ²Loch (2019); ³Souza (2014).

Figura 26 – Etapas experimentais da pesquisa.

*A- argila (bentonita ou caulim); Ci- cimento; SB- Solo-bentonita; SC – solo-caulim; SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim; w- teor de umidade.

3.2.1.1 Análise granulométrica conjunta

O ensaio de análise granulométrica conjunta foi realizado de acordo com a norma NBR 7181/2016 da ABNT. Para as amostras de caulim e bentonita foi realizada apenas

a etapa de sedimentação, tendo em vista que não ficou retido nenhum material na peneira de 0,074mm (#200). Foi utilizado hexametáfosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_6$ para defloculação das partículas. Para as amostras de solo arenoso foi realizada também a etapa de peneiramento, utilizando as peneiras com abertura padronizadas pela ABNT.

3.2.1.2 Massa específica dos sólidos

A massa específica dos sólidos (ρ_s) desses materiais foi determinada conforme os procedimentos da NBR 6458/2016 da ABNT.

3.2.1.3 Limites de consistência

Foram realizados os ensaios de Limites de Liquidez (LL) e Plasticidade (LP) no caulim e na bentonita, conforme as normas NBR 6459/2016 e NBR 7180/2016 da ABNT, respectivamente, a fim de avaliar o índice de plasticidades desses materiais argilosos.

3.2.1.4 Ensaios de compactação

O ensaio de compactação do solo foi feito de acordo com a NBR 7182/1986 da ABNT e das misturas de solo-cimento-caulim e solo-cimento-bentonita de acordo com a NBR 12023/2012. A energia de compactação usada foi a do Proctor Normal, que é de 583 kJ/m³ por unidade de volume. Este ensaio foi realizado para obtenção dos dados de massa específica aparente seca máxima ($pd_{\text{máx}}$) e umidade ótima ($w_{\text{ót}}$).

3.2.1.5 Capacidade de troca catiônica e superfície específica

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e a Superfície Específica (SE) dos materiais foram determinadas a partir do ensaio de adsorção de azul de metileno, método proposto por Lan (1977) e adaptado por Pejon (1992).

Como descrito por Pejon (1992), o azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é um corante orgânico que em solução aquosa se dissocia em ânions cloreto e cátions azul de metileno. No presente ensaio este corante substitui cátions adsorvidos no solo. Dessa

forma, é medida a quantidade de corante necessária para que ocorra à substituição completa destes íons. A partir desse dado foram calculados os valores de CTC e SE.

Para realização dos ensaios foram usados de 0,5 a 1g para os materiais argilosos. No caso do solo e das misturas, utilizou-se uma amostra com massa suficiente para que houvesse ao menos 0,5g de fração argila na amostra ensaiada (Equação 22). As amostras não devem ser secas em estufa antes do ensaio, mas deve-se determinar a umidade para o cálculo da massa seca utilizada. Inicialmente, estas amostras foram colocadas em um becker e foi adicionado 10 mL de água deionizada. Posteriormente, esse conjunto foi colocado em um agitador magnético. Em seguida, a bureta foi preenchida com a solução de azul de metileno para a realização do ensaio (Figura 27.a).

$$M = \left[\frac{0,5}{\left(\frac{\%argila}{100} \right)} \right] \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde: M – Massa de solo utilizada no ensaio.

O material é inicialmente disperso em cerca de 10 mL de água deionizada com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, adiciona-se uma quantidade de azul de metileno e deixa em agitação constante por 30s. Após este tempo é retirada uma gota da suspensão, com o auxílio de um bastão de vidro, e colocada sobre o papel filtro (marca *watchman 125mm*) (Figura 27.b). Esse procedimento é repetido até aparecer na borda da gota uma aureola de coloração azul clara, indicando que o teste deu positivo. Quando isso ocorrer, deve-se aguardar mais três minutos para repetir o mesmo procedimento. Caso dê positivo, o ensaio pode ser encerrado, acusando que a amostra já chegou à sua capacidade máxima de troca catiônica. Caso dê negativo, o procedimento deve ser repetido adicionando-se mais azul de metileno até um novo teste positivo (Figura 27.c).

Para o cálculo da CTC das amostras, utiliza-se a Equação 23.

$$CTC = \frac{V_a \cdot C \cdot 100}{M_s} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde: CTC - Capacidade de Troca de Catiônica (meq/100g)

V_a - Volume da solução de azul de metileno utilizada (mL)

C - Concentração da solução (Normalidade-N)

M_s - Massa seca do material ensaiado (g)

Figura 27 – Ensaio de azul de metileno. (a) Bureta com solução de azul de metileno e agitador magnético onde é colocado o becker com a solução para o ensaio; (B) papel filtro com as gotas retiradas da solução; (c) procedimento para verificar se o teste deu positivo ou negativo.

A solução de azul de metileno utilizada possui concentração igual a 0,0047N, que corresponde a uma massa anidra de azul de 1,5g/L. Essa informação é necessária para calcular o valor da superfície específica da amostra por meio das Equações 24 e 25, em função da concentração e o volume de azul de metileno adsorvido nas partículas.

$$SE_A = \frac{A \cdot N \cdot m}{M_{an} \cdot 1.000} = \frac{130 \times 10^{-20} \cdot 6,02 \times 10^{23} \cdot 1,5}{319,9 \cdot 1.000} \quad (\text{Eq.24})$$

$$SE_A = 3,67 \text{ m}^2/\text{mL}$$

Onde: SE_A – Superfície específica recoberta por 1mL da solução de azul (m^2/mL)

M_{an} – Massa molecular de azul de metileno na forma anidra (g)

N – Constante de Avogadro

A – Área da face da molécula de azul de metileno ($130 \text{ \AA}$)

M_s – Massa de azul de metileno seca (g)

$$SE = \frac{SE_A \cdot V_a}{M_s} \quad (\text{Eq. 25})$$

Onde: SE - Superfície específica do material (m^2/g)

3.2.1.6 pH e ΔpH

Como o pH do solo influencia na carga predominante na superfície das partículas, este parâmetro foi analisado para as amostras indicadas na Tabela 11. Para esta etapa, foram realizados os procedimentos adotados pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo, apresentado por Camargo et al. (2009), na qual o pH do solo é determinado dissolvido em cloreto de potássio (concentração de KCl de 1N ou 74,5g/L) e em água destilada.

A razão solo - solução utilizada no ensaio foi de 1:2,5. Após colocar a massa de solo em um becker (10g de M_s), adicionaram-se 25 mL da solução (água ou KCl). Em seguida, agita-se mecanicamente este conjunto por 15 minutos e, posteriormente, deixa-se em repouso por 30 minutos. Ao final, medir o pH com o auxílio de um pHmetro.

A diferença entre as leituras do pH em KCl e em água (Equação 26) indica a variação do potencial hidrogeniônico (ΔpH). Através do sinal e da magnitude do ΔpH , obtém-se informação a respeito da carga elétrica predominante na superfície das partículas.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH (KCl)} - \text{pH (H}_2\text{O)} \quad (\text{Eq. 26})$$

3.2.1.7 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). O aparelho utilizado para realização deste ensaio foi um difratômetro Rigaku Rotaflex - modelo RU 200B com tubo de cobre ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$). O ensaio foi feito com varredura normal de 5° a 80° , passo de $0,002/s$ e velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$.

Para melhor identificação dos argilominerais, os ensaios de difração de raios-X foram realizados em lâminas com argilas orientadas. Para isso, inicialmente, as amostras foram passadas na peneira #200. Com o material fino, foram preparadas três lâminas pelo método de sedimentação. Após as lâminas secarem a temperatura ambiente, duas destas passaram por tratamentos, sendo estes os tratamentos: térmico em mufla (550°C) e com solução de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$). O tratamento térmico permite avaliar a presença de argilominerais que tem a estrutura cristalina destruída com o aumento da temperatura. Já o tratamento com etilenoglicol provoca a expansão dos espaços interplanares das argilas expansivas no eixo cristalográfico c .

No tratamento térmico, colocou-se a lâmina em uma mufla aquecida a 550°C durante 1h. Para a solvatação com etilenoglicol, a lâmina foi colocada sobre um suporte dentro de um dessecador contendo em seu interior em torno de 100 mL de etilenoglicol.

Após o tratamento, as lâminas foram mantidas em dessecadores com aplicação de vácuo até a realização do ensaio. Para a lâmina com tratamento térmico, antes de aplicar o vácuo, adicionou-se sílica-gel dentro do dessecador para evitar o ganho de umidade.

3.2.1.8 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Análise Térmica Diferencial (ATD) determina a diferença da temperatura de uma amostra em relação a uma amostra inerte de referência a partir de um aumento controlado de temperatura através de sensores de temperatura (MACKENZIE, 1970), que geralmente são termopares. Ao longo do aquecimento monitorado, a temperatura da amostra e da referência se mantém igual até que ocorram alterações na amostra, como fusão, solidificação ou cristalização. Essas mudanças são registradas de forma gráfica através de picos endotérmicos ou exotérmicos, que representam a variação na capacidade calorífica da amostra em relação a uma linha base. Se a reação for

exotérmica, a amostra libera calor e por um momento fica com uma temperatura maior que a referência. Se a reação for endotérmica, a temperatura será menor que a referência.

O aparelho utilizado para realização deste ensaio foi o da BP Engenharia - Modelo RB 3000-20 (Figura 28), aplicando-se uma taxa de variação de temperatura de $12,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até alcançar a temperatura final de 1000°C . Foi utilizada como referência inerte alumina calcinada em pó.

Figura 28 – Equipamento de Análise Térmica Diferencial.

As amostras analisadas foram colocadas diretamente no equipamento, sem peneiramento, exceto as amostras de solo, que foram analisadas de forma total e passadas na peneira #400 para se ter maior acurácia na determinação de frações finas que ocorrem em menor proporção.

3.2.2 Determinação da Condutividade Hidráulica e Retenção de Contaminantes

3.2.2.1 Ensaio de Coluna

Nesse tópico são apresentados o esquema de preparação das misturas, a montagem dos corpos de prova, o funcionamento do equipamento usado e os procedimentos do ensaio. Na etapa de preparação e montagem dos corpos de prova foram utilizados os mesmos procedimentos que os apresentados por Loch (2019), conforme descrito nos tópicos 3.2.2.1.1 e 3.2.2.1.2.

3.2.2.1.1 Definição das misturas

A proporção de materiais utilizados para as misturas solo-cimento-bentonita foi definida anteriormente por Loch (2019), a partir da técnica estatística de planejamento fatorial. Com o uso desta técnica, o autor determinou que as misturas com 6% de bentonita, 6% de cimento e 11% de teor de umidade apresentaram os valores mais baixos de condutividade hidráulica (K) e que atendem os quesitos para uso como barreiras de fundo de aterros sanitários. Cabe ressaltar que essas porcentagens são em relação à massa de solo seco. As mesmas proporções foram utilizadas para as misturas solo-cimento-caulim para avaliar o uso dessas porcentagens pré-definidas para outro tipo de material argiloso.

De forma adicional, as misturas SCB e SCC foram feitas também com as mesmas porcentagens de argila e cimento, mas agora, utilizando o teor de umidade ótima das misturas, obtida no ensaio de Proctor normal, para avaliar a influência do teor de umidade nos valores de K destas misturas.

3.2.2.1.2 Preparação das misturas

Para preparação das misturas, os materiais foram primeiramente homogeneizados manualmente (Figura 29.a), sem a adição de água, até apresentar uma coloração uniforme. Posteriormente, foi adicionado água (Figura 29.b) de acordo com o teor de umidade proposto para a mistura entre esses componentes, e esta mistura, agora úmida, foi homogeneizada novamente. Para o cálculo do volume de água a ser adicionado, usou-se a fórmula derivada dos índices físicos do solo, apresentada por Nogueira

(1995), mostrado na Equação 27. Cabe ressaltar que é necessária a determinação da umidade inicial dos diferentes materiais usados para este cálculo.

$$V_{\text{água}} = \frac{M_s}{1 + \frac{w_{nat}}{100}} * \left(\frac{w_{mistura}}{100} - \frac{w_{nat}}{100} \right) \quad (\text{Eq. 27})$$

Onde: $V_{\text{água}}$ – volume de água a ser adicionado (g/cm³ ou ml)

w_{nat} – umidade natural do solo (%)

$w_{mistura}$ – umidade desejada para a mistura (%)

3.2.2.1.3 Compactação e montagem dos corpos de prova

As misturas foram compactadas de forma estática, diretamente nos cilindros de acrílico das colunas de percolação (Figura 29.c), com o auxílio de uma prensa mecânica (Figura 29.d). A compactação ocorreu em duas etapas, pois os corpos de prova foram moldados em duas camadas sobrepostas para manter o grau de compactação uniforme em todo CP. Para haver uma aderência adequada entre as mesmas, o topo da camada sobrejacente foi escarificado.

A massa da mistura utilizada em cada coluna foi calculada por meio da Equação 28 (NOGUEIRA, 1995). A massa específica seca (ρ_d) da mistura foi obtida por meio do ensaio de Proctor normal e o Grau de Compactação (GC) adotado foi igual a 100%.

$$M_{CP} = V_{CP} \cdot \rho_d \cdot \left(1 + \frac{w_{mistura}}{100} \right) \cdot \frac{GC}{100} \quad (\text{Eq. 28})$$

Onde: M_{CP} – Massa do corpo de prova (g)

V_{CP} – Volume do corpo de prova (cm³)

Após a compactação da mistura, foram colocados tecido *silkscreen* 120 fios (Figura 30.a) e pedras porosas (Figura 30.b), respectivamente, na base e no topo do

corpo de prova, auxiliando assim na melhor distribuição do fluxo de água no CP, bem como manter a integridade da mistura no cilindro.

Em seguida, o cilindro foi colocado nas demais peças da coluna de percolação, que são as placas de acrílico da base e do topo (Figura 30.c). Antes de colocar essas peças, nas porções côncavas dessas placas, tanto inferior quanto superior, foram colocados *o-rings* e silicone (Figura 30.c) para evitar vazamentos durante o ensaio. A Figura 30.d mostra a coluna montada e pronta para ser conectada ao equipamento do ensaio de coluna.

Figura 29 – Preparação da mistura e compactação dos corpos de prova. (a) mistura manual solo-cimento-argila; (b) adição de água; (c) componentes da coluna: cilindro de acrílico, base e topo; e (d) compactador mecânico.

(a)

(b)

(c)

(d)

Os CP possuem em média 9,4 cm de diâmetro e 2,6 cm de altura. Contudo, antes da realização dos cálculos para fazer os CP, cada cilindro foi medido com paquímetro e o valor adotado foi a média de três medidas de diâmetro e altura. A Figura 31 mostra a imagem esquemática das dimensões médias dos CP e das pedras porosas, que corresponde à altura da coluna. Para o cálculo do volume do CP, utilizado na equação 27, foi utilizada a altura efetiva do corpo de prova (2,6 cm), descontando a altura da pedra porosa.

Figura 30 – Montagem dos corpos de prova para o ensaio de coluna. (a) Tecido *silkscreen* colocado em contato com o CP; (b) pedra porosa na base e no topo do corpo de prova; (c) *o-rings* e silicone nas porções côncavas das placas para vedar as saídas; (d) coluna de percolação montada para o ensaio.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 31 – Dimensões médias e configuração do corpo de prova compactado dentro do cilindro de acrílico para o ensaio de coluna.

Para este ensaio foram montadas quinze colunas, sendo sete para as misturas SCB e oito para as SCC. A Tabela 12 contém as proporções das misturas dos CP, umidade e a finalidade de cada uma. Para cada mistura há quatro CP para a passagem da solução contaminante de cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tendo por objetivo avaliar o fator de retardamento desse contaminante nas misturas estudadas. Há ainda um CP de SCB e outros dois CP SCC para o acompanhamento do comportamento da condutividade hidráulica com a passagem de água deionizada em função do tempo. As outras duas colunas foram feitas com a umidade ótima da mistura para avaliar a influência da umidade nos valores de K.

Tabela 12 – Proporções das misturas nos corpos de prova para o ensaio de coluna, objetivo do corpo de prova durante o ensaio e a concentração do contaminante percolante.

CP	Mistura (%)				Objetivo	Concentração $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)
	B	C	C_i	w		
SCB-01	6,0	-	6,0	11,0	K com a passagem de água	-
SCB-02				12,5	K com a passagem de água na umidade ótima de SCB	
SCB-03				11,0	K com a passagem de água e contaminante	0,012
SCB-04						0,024
SCB-05						
SCB-06						
SCB-07						
SCC-01	-	6,0	6,0	11,0	K com a passagem de água	-
SCC-02				8,3	K com a passagem de água na umidade ótima de SCC	
SCC-03				11,0	K com a passagem de água e contaminante	0,012
SCC-04						0,024
SCC-05						
SCC-06						
SCC-07						
SCC-08						

*CP- Corpo de prova; B – bentonita; C – caulim; C_i - cimento; w- teor de umidade; SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim; K – condutividade hidráulica.

3.2.2.1.4 Equipamento de percolação nas colunas

O equipamento utilizado (Figura 32) segue a configuração geral mostrada no esquema da Figura 10, tendo um sistema de alimentação e distribuição de fluido; as colunas de percolação e o sistema de coleta do líquido percolado. O sistema de alimentação e distribuição é composto pelo reservatório principal (onde é colocado diretamente o líquido a ser percolado), reservatório secundário e os tubos de distribuição. O reservatório secundário tem o nível controlado por uma boia para manter a carga hidráulica aplicada nas colunas constante. Os reservatórios secundários têm por finalidade abastecer os tubos de distribuição (Figura 32.c).

Os tubos de distribuição são conectados às colunas de acrílico por meio de mangueiras de silicone, responsáveis pela entrada do fluido no CP. As colunas ficam sob um tabuleiro que contém conexões próprias para a saída do fluido percolado que é coletado em provetas graduadas e medido em função do tempo.

Para os CP com menor permeabilidade foi utilizado um equipamento semelhante ao utilizado por Arab (2011), com sistema de injeção de ar comprimido (Figura 33) em uma câmara inflável de plástico (28 x14cm) tipo PVC (da sigla em inglês Polyvinyl chloride), que fica no interior de um reservatório de acrílico, que permite aplicar gradientes hidráulicos mais elevados. O fluido de interesse (água ou contaminante) fica armazenado no interior deste reservatório. Já a câmara tem como função impulsionar a passagem do líquido no corpo de prova de acordo com a pressão aplicada. Neste caso, o fluido também chega aos CP por meio de mangueiras de silicone.

Figura 32 – Sistema de percolação usado no ensaio de coluna. (a) Reservatório principal e secundário para percolação de água; (b) reservatório principal e secundário para percolação do contaminante; (c) tubo de distribuição para os corpos de prova; (d) saída para descarte do fluido percolado na coluna; (e) sistema de coleta do efluente em provetas graduadas.

Figura 33 – Sistema de ar pressurizado usado no ensaio de coluna.

3.2.2.1.5 Procedimentos do ensaio de coluna

Os corpos de prova ensaiados passaram por quatro etapas neste ensaio, como pode ser visto na Figura 34. Inicialmente, os CP foram submetidos a um período de cura saturada de 28 dias, com um gradiente hidráulico baixo ($i=1,5$), para mantê-los hidratados durante esse período, fazendo com que as reações químicas do cimento ocorram de forma adequada. Em seguida, iniciou-se a etapa de saturação dos CP com água deionizada através de um sistema de fluxo ascendente, a fim de expulsar todo o ar dos poros. Para isso, o gradiente foi elevado para haver a passagem de água. Nesse período, os valores de condutividade hidráulica foram continuamente avaliados até atingir uma estabilidade nos valores de K ao longo do tempo.

Ao atingir valores estáveis de K , o fluxo de água nos corpos de prova passou a ser descendente. Nesta etapa, os valores de K continuaram a ser medidos para verificar se ocorreram mudanças nesse parâmetro com o tempo (por conta da continuidade das reações químicas do cimento).

Figura 34 – Etapas dos procedimentos realizados nos corpos de prova durante o ensaio de coluna.

Após a estabilização da condutividade hidráulica com a passagem de água, deu-se início a percolação da solução de cloreto de cobre hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), da marca MERCK (com 99% de pureza), em oito CP (indicados na Tabela 12), sendo quatro deles com concentração de 0,012M (768 mg/L de Cu^{2+}) e os outros quatro com 0,024M (1540 mg/L de Cu^{2+}). Estas concentrações foram escolhidas por estarem muito acima da concentração média de cobre presente em lixiviados de aterros sanitários, permitindo avaliar a capacidade máxima de retenção de Cu da barreira estudada frente a concentrações muito mais elevadas. Estas mesmas concentrações foram utilizadas por Musso (2008), Arab (2011) e Almeida (2015), o que permite uma comparação melhor do desempenho dos diferentes tipos de materiais estudados como barreiras ambientais.

Para manter o equilíbrio nas condições de viscosidade dinâmica da água e, consequentemente, nas leituras de condutividade hidráulica, a temperatura média do ensaio foi controlada em uma faixa de 21°C (± 2). O controle da temperatura também é importante para a avaliação da retenção do contaminante, devido a sua influência nos processos de retardamento do contaminante.

Para a obtenção dos valores de condutividade hidráulica, os volumes de água ou contaminante percolado nos CP foram medidos em um intervalo de tempo, auxiliando assim a obter a vazão em cada CP. Os dados do ensaio foram registrados em planilhas, obtendo informações referentes à: data, hora, volume de água coletada na proveta e temperatura da solução. De posse dos dados de vazão (Q), i e a dimensões do CP, esses valores foram aplicados na Equação 1 para o cálculo de K a partir da lei de Darcy.

Os valores de K foram corrigidos e expressos em relação à temperatura de 20°C , como mostra Das (2011), por meio da Equação 29.

$$K_{20} = K \cdot \frac{\mu_T}{\mu_{20}} \quad (\text{Eq. 29})$$

Onde: K_{20} – condutividade hidráulica corrigida para 20°C

μ_T – viscosidade da água em uma determinada temperatura ($^\circ\text{C}$)

μ_{20} – viscosidade da água a 20°C

Durante a passagem de água nos CP foram medidos o pH e a Condutividade Elétrica (CE) dos efluentes, de maneira a avaliar a influência desses parâmetros após a passagem da solução contaminante.

Na etapa da passagem do contaminante, tentou-se coletar os efluentes em volumes controlados (50-100mL), que corresponde, em média, de 1 a 2 volumes de vazios dos CP. Essas soluções foram coletadas e submetidas a análises química para determinação do pH, CE e a concentração química dos íons Cl^- e Cu^{2+} .

Para a determinação do pH e CE foi utilizado o pHmetro digital da Jenway, modelo 3540. Para a análise da concentração dos íons foi usado o espectrofotômetro Hach, modelo 2012, e o eletrodo de íons seletivos, modelo HI 4222, para o Cl^- e o espectrofotômetro de absorção atômica, modelo *PinAAple* 900F, para o Cu^{2+} .

Com a concentração final dos efluentes de cloreto de cobre, foram construídas as curvas de chegada dos íons para análise dos dados. O fator de retardamento dos corpos de prova foi calculado utilizando os critérios de Freeze e Cherry (1979) e Shackelford (1994).

3.2.2.1.6 Extração da solução dos poros das colunas

Para determinar a concentração da solução nos poros em diferentes alturas do CP ao final do ensaio de coluna ($C_0 = C$ final), foi utilizado a técnica de aplicação de pressão no solo, método também utilizado por outros autores, como Boscov et al. (1999), Musso (2008) e Almeida (2015). Para isso, inicialmente, as amostras da coluna foram separadas em duas camadas (Figura 35.a).

As amostras de solo compactado extraídos das colunas, divididas em duas partes (base e topo), foram colocadas em um sistema êmbolo-camisa (Figura 35.b), que possui uma seringa conectada (Figura 35.b) para coleta do líquido entre os poros. Em seguida, este conjunto foi submetido à aplicação de um sistema de pressão, com o auxílio de um macaco hidráulico (Figura 35.c), em dois estágios: 10 MPa (1h); 20 MPa (2 h). Ao final, foram coletados de 0,5 a 2 mL de solução de cada camada de solo.

Figura 35 – Sistema de extração da solução dos poros das colunas. (a) solo da coluna separado em duas camadas; (b) sistema êmbolo-camisa com uma mangueira e uma seringa conectada ao fundo para coleta do efluente; (c) macaco hidráulico para aplicar a pressão.

(a)

(b)

(c)

3.2.2.2 Ensaio de equilíbrio em lote (Batch Test)

O ensaio de equilíbrio em lote foi realizado de acordo com os procedimentos da norma 530/SW-87/006-F da EPA, apresentado por Roy et al. (1992), por meio do método ECI, onde mantem-se a concentração e o volume da solução contaminante constante e varia-se a quantidade de solo utilizado no ensaio. Os procedimentos a serem realizados ao longo do mesmo estão apresentados de forma esquemática na Figura 36.

Para realização deste ensaio Roy et al. (1992) ressaltam que o solo deve ser previamente destorreado, homogeneizado e seco ao ar. A secagem ao ar é a mais adequada, pois minimiza as mudanças que podem ocorrer devido à retirada do teor de umidade no material, não sendo, portanto, aconselhada a secagem na estufa.

Figura 36 – Etapas do ensaio de equilíbrio em lote.

Foram feitos o batch test em amostras do solo, solo-caulim (SC), solo-bentonita (SB), além das amostras SCC e SCB (Tabela 13), com o objetivo de se fazer uma análise comparativa entre os resultados, de maneira a avaliar de que forma as porcentagens de argila e cimento adicionados contribuem para a retenção do Cu^{2+} . Para cada amostra foram feitos três ensaios, cada um com uma concentração diferente. Para realização deste ensaio foram utilizadas as mesmas concentrações de Cu^{2+} utilizada no ensaio de coluna (768 e 1540 mg/L), permitindo a comparação dos fatores de retardamento do Cu^{2+} obtidos nos dois ensaios, e também a concentração de 316 mg/L de Cu^{2+} , para efeitos de comparação com trabalhos anteriores que utilizaram esta concentração.

Primeiramente foi determinada a Razão Solo:Solução (RSS) que foi utilizada no ensaio, estando estas apresentadas na Tabela 13. A RSS corresponde à massa equivalente seca do solo a ser usada com um determinado volume da solução. Foram escolhidas ao menos cinco RSS para cada ensaio, em um intervalo na qual ao menos uma delas tivesse sorção entre 10-30% para ser usada, posteriormente, para determinar o tempo de equilíbrio da amostra. Para cada ensaio foi feita também uma amostra

branca para verificar se houve alguma interação entre a fase líquida e a superfície do frasco utilizado no ensaio.

Tabela 13 – Amostras ensaiadas no batch test, razões solo:solução utilizadas e a RSS utilizada na etapa a determinação do tempo de equilíbrio.

Amostra	Mistura (%)			RSS	RSS no TE (24h)	Concentração de Cu ²⁺ (mg/L)
	B	C	C _i			
S	0	0	0	1/4, 1/7, 1/10, 1/13, 1/16	1/4	316 768 1540
SC	0	6		1/4, 1/8, 1/10, 1/12, 1/14	1/4	
SB	6	0		1/8, 1/12, 1/16, 1/20, 1/24, 1/28	1/24	
SCB	6	0	6	1/32, 1/38, 1/44, 1/50, 1/56, 1/60, 1/64, 1/68	1/50;1/68	
SCC	0	6		1/20, 1/26, 1/32, 1/38, 1/44, 1/50, 1/56	1/56	

S- solo; SC – solo-caulim; SB- solo-bentonita; SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim; C_i- cimento; RSS- razão solo:solução; TE – tempo de equilíbrio.

Os recipientes, contendo a solução e as amostras, foram agitados por 24h em uma mesa agitadora de solo da SOLOLAB, modelo 183 (Figura 37), com uma rotação de 140 rpm e em um ambiente com temperatura controlada (21±2°C).

Figura 37 – Mesa agitadora de solo da SOLOLAB, modelo 183.

Após o período de agitação, os frascos com as amostras foram centrifugados para que ocorresse a separação entre o solo e a concentração de equilíbrio. Em seguida, a

amostra foi filtrada com papel filtro (filtração média, ϕ 15cm). Com o efluente coletado foi determinado a concentração final dos íons de Cu^+ de cada amostra para saber qual foi a concentração de equilíbrio.

Os valores de concentração inicial foram comparados com a concentração de equilíbrio da amostra branca. Quando a diferença foi maior que 3%, os dados de sorção foram corrigidos, conforme indicado por Roy et al. (1992).

O pH e a CE das amostras com a solução foram medidas antes e depois do intervalo de agitação, tendo em vista a influência do pH para a precipitação de compostos de cobre (tópico 2.5.1).

A porcentagem de soluto retido no solo foi calculada através da Equação 30 para as concentrações de equilíbrio das RSS utilizadas em cada ensaio.

$$\%A = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (\text{Eq. 30})$$

Onde: $\%A$ – % de soluto adsorvido

A próxima etapa foi a determinação do tempo de equilíbrio de uma RSS que teve um intervalo de 10-30% de adsorção para cada amostra. Esta etapa permite determinar o tempo mínimo de contato necessário entre a solução e o solo para que ocorra o processo de sorção máximo de soluto por esse solo. Para esta etapa, as amostras foram agitadas em períodos de 1h, 12h, 24h, 48h e 72h para determinar a concentração de equilíbrio em cada intervalo de tempo.

Com esses dados, foi calculada a taxa de mudança na concentração da solução nos diferentes intervalos (ex. taxa de mudança entre o tempo de 1h (C_1) em relação ao ensaio realizado com 24h de duração (C_2)) por meio da Equação 30. A taxa de mudança deve ser igual ou menor que 5% em um intervalo de 24h entre os diferentes períodos. Se isso for respeitado, as concentrações obtidas nas RSS no ensaio de 24h podem ser utilizadas para a construção da isoterma pelo método ECI.

$$\Delta C = \frac{(C_1 - C_2) * 100}{C_1} \quad (\text{Eq. 31})$$

Onde: ΔC – taxa de mudança da concentração (%)

C_1 – concentração tempo 1

C_2 – concentração tempo 2

A partir das concentrações de equilíbrio das RSS ensaiadas em 24h, a quantidade de soluto retido por massa de adsorvente foi calculada através da Equação 12, permitindo a construção das isothermas de sorção pelo método ECI.

As isothermas de sorção foram elaboradas através dos modelos: linear e de Freundlich (nesta última foi utilizada a forma linearizada deste modelo, conforme exposto na Figura 9). De posse destas isothermas, foi avaliado qual modelo descreveu melhor o comportamento de sorção dos íons nas amostras ensaiadas, além de permitir o cálculo do fator de retardamento do contaminante em cada modelo. Os cálculos do Rd foram feitos com base nas Equações 18 e 20.

Com base nos dados de CTC das amostras ensaiadas no bath test, foi calculado a capacidade máxima do solo, SC, SB, SCC e SCB em sorver os íons de Cu^{2+} , ou seja, a quantidade máxima de soluto a ser adsorvido pela CTC (S_{CTC}), por meio da equação 32, permitindo comparar esses valores com os dados de soluto retido no ensaio (calculados por meio da Equação 12), e avaliar a porcentagem da CTC do material ocupada, bem como, se houve ou não a precipitação de Cu^{2+} durante o ensaio, dado a facilidade do mesmo em precipitar, especialmente em altas concentrações.

$$S_{ctc} = \left[\frac{\left(\frac{CTC * 1 \text{ Meq } \text{Cu}^{2+} * M_s}{100} \right)}{M_s} \right] \quad (\text{Eq. 32})$$

Onde: S_{CTC} – Massa de soluto máxima a ser adsorvida pela CTC do solo (mg/g)

CTC – Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g)

1 Meq Cu^{2+} – 1 miliequivalente de Cu^{2+} é igual a 31,7mg/100g.

M_s – Massa seca de solo utilizada no bath test

3.2.2.3 Análise da Microestrutura e Microtextura

3.2.2.3.1 Microscopia ótica

Para avaliar a estrutura interna e de topo das misturas SCC e SCB após a passagem da água e do CuCl_2 nos ensaios de coluna, foram realizadas imagens óticas das amostras no Laboratório de Microscopia Ótica do Departamento de Engenharia de Materiais da USP/EESC por meio do estereomicroscópio de modelo SteREO Discovery V8, acoplado a máquina fotográfica AxioCam ERc5s, ambos da marca Carl Zeiss.

3.2.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As misturas dos CP do ensaio de coluna foram submetidas também a análises no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), do modelo Inspect EBSD, que é acoplado a um sistema de energia dispersiva (Energy Dispersive System, EDS), que permite determinar a composição química da amostra a partir da emissão de raios X característicos (DUARTE et al., 2003). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos (Ufscar).

Para a preparação das amostras para a análise no MEV foram separados porções com formas aproximadamente cúbicas (1x1 cm) da parte interna e superior dos corpos de prova das colunas. Posteriormente, as amostras foram secas através do processo de liofilização, no laboratório de Química Ambiental da EESC/USP, para retirar a umidade da amostra mantendo a estrutura dos seus constituintes mineralógicos. Em seguida, as amostras foram metalizadas (para tornar a sua superfície condutiva ao bombardeio de elétrons) e fixadas no porta amostra para a realização do ensaio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO SOLO, ARGILAS E MISTURAS

Neste tópico estão apresentados os resultados da caracterização mineralógica, física e físico-química do solo, dos materiais argilosos (bentonita e caulim) e das misturas solo-cimento-bentonita e solo-cimento caulim, conforme mostra a Tabela 11.

4.1.1 Caracterização mineralógica

Os resultados da ATD estão apresentados na Figura 38. Observa-se que os materiais argilosos possuem uma mineralogia pouco variada, com curvas de ATD que possuem poucos picos, sendo, no entanto, curvas típicas do caulim e da bentonita, similares as apresentadas por Lukiantchuki (2007), Correia et al. (2009) e Arab, Araujo e Pejon (2015). As curvas do solo e das misturas SCB e SCC possuem uma quantidade maior de picos por ter uma mineralogia mais variada.

O caulim apresentou dois picos característicos do mineral caulinita, sendo um endotérmico entre 530°C a 690°C (com pico em 614,4) e um segundo pico, agora exotérmico, em 980°C. Ambos os picos estão de acordo com o descrito por Mackenzie (1970), que associa a perda de calor no primeiro pico à perda de água que ocorre na estrutura desse mineral durante o processo de desidroxilação, que ocorre entre 575°C e 605°C, onde os íons OH⁻ estrutural são liberados na transformação da caulinita para metacaulinita. Já o pico a 980° indica a liberação calor no processo de formação da mulita.

A curva de ATD da bentonita indica três eventos endotérmicos, um primeiro de grande intensidade e os outros dois com menor intensidade, similar ao apresentado por Mackenzie (1970) e Arab, Araujo e Pejon (2015). O primeiro pico ocorre a 156,1°C, representando um comportamento típico deste material devido à perda de água presente no espaço interlamelar e da água coordenada nos cátions trocáveis, que ocorre tipicamente no intervalo entre 100 a 300°C. O segundo pico, no intervalo de 580°C a 610°C, não ocorre de forma bem definida, não permitindo uma identificação precisa do provável constituinte mineralógico. O terceiro pico ocorre entre 870°C a 890°C, indicando a quebra da estrutura cristalina desse mineral, formando uma fase amorfa.

Figura 38 – Termogramas da análise térmica diferencial das amostras de argilas, solo e da mistura solo-cimento-bentonita e solo-cimento-caulim.

Os resultados de ATD do solo e das misturas SCB e SCC apresentam uma mineralogia mais variada. O ATD do solo foi feito de forma total e para o material que passou na peneira #400. Observa-se que no ATD total há um pico endotérmico a 569,5 °C, que indica a presença do quartzo, como esperado para um material arenoso. Contudo, em ambos os gráficos é possível identificar um primeiro evento endotérmico

que ocorre entre 40°C a 130°C devido à perda de umidade superficial do material e um segundo evento em 306,2°C e 330,9°C, indicando a presença de gibbsita no solo.

Na ATD do solo peneirado (#400), nota-se que o pico endotérmico da gibbsita é mais intenso. Isso ocorre devido a maior proporção desse material na amostra após o peneiramento. Por concentrar as fases finas do solo, neste ensaio foi possível identificar também a presença da caulinita, com o pico endotérmico a 593,9°C e exotérmico a 918°C.

O termograma das mistura SCB e SCC tem o comportamento dos picos similar ao do solo total. No entanto, observa-se que na SCB o pico endotérmico entre 40°C a 130°C é mais intenso e ocorre até o intervalo próximo de 300 °C, indicando, além da perda de água sorvida no material, a presença de bentonita, que tem uma perda de água característica nessa faixa de temperatura.

Na mistura SCC há um pico intenso e bem definido em 115°C, que indica a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na mistura, que é um produto da hidratação do cimento. Em SCB este pico pode ter ocorrido de forma sobreposta ao pico da bentonita, explicando a larga faixa do pico endotérmico nesta mistura. Picanço, Angélica e Barata (2014) obtiveram resultados similares para a identificação do C-S-H, com pico endotérmico em 112°C.

Os resultados do ATD dos materiais argilosos e do solo foram corroborados com a difração de raio-x em lâmina das amostras. Os difratogramas do caulim, bentonita e do solo (fração fina #200) estão apresentados em função do ângulo de reflexão 2θ e a intensidade em lâminas com três condições: a normal e com os tratamentos térmico (550°C) e com solvatação de etilenoglicol na Figura 39. Os valores correspondentes aos picos de cada lâmina estão apresentados na Tabela 14, na ordem do pico de maior para o de menor intensidade, e foram interpretados com base nas informações obtidas em Santos (1992) e Moore e Reynolds (1997).

Figura 39 – Difratoograma de raio-x do caulim, bentonita e do solo arenoso da Formação Botucatu.

No difratograma de raios-x do caulim há três picos coincidentes na lâmina natural e na tratada com etilenoglicol. No do solo isso ocorre nas três lâminas. Diz-se que os picos são coincidentes porque as variações nos valores da distância interplanar basal são desprezíveis. No caulim o primeiro pico é característico da caulinita, que possui distância basal de 7,25 a 7,29 Å ($2\theta=12,24$ e $12,34$). Os picos que aparecem em $2\theta=24,78$ e $24,86$ e $2\theta=37,60$ e $37,72$, embora possuam menor intensidade, também são característicos desse argilomineral. No solo os picos de maior intensidade nas três lâminas são característicos do quartzo. Contudo, picos de menor intensidade também indicam a presença da caulinita.

Tabela 14 – Valores do ângulo de reflexão (2θ) e espaçamento basal dos dados de cada pico da difratometria de raios X dos materiais analisados.

Lâmina		Pico	2θ	Espaçamento basal (Å)	Mineral
Caulim	Normal	1	12,24	7,25	Caulinita
		2	24,78	3,59	Caulinita
		3	37,60	2,39	Caulinita
	550°C	-	-	-	-
	Etilenoglicol	1	12,34	7,19	Caulinita
		2	24,86	3,57	Caulinita
		3	37,72	2,38	Caulinita
Bentonita	Normal	1	7,18	12,45	Montmorilonita
		2	21,02	4,23	Quartzo
		3	26,76	3,33	Quartzo
	550°C	1	9,05	9,82	Montmorilonita
		2	21,00	4,23	Quartzo
		3	26,80	3,32	Quartzo
	Etilenoglicol	1	5,98	14,73	Montmorilonita
		2	21,04	4,23	Quartzo
		3	26,84	3,32	Quartzo
Solo Botucatu	Normal	1	26,58	3,35	Quartzo
		2	20,80	4,27	Quartzo
		3	12,32	7,18	Caulinita
		4	24,82	3,59	Caulinita
	550°C	1	26,70	3,34	Quartzo
		2	20,94	4,24	Quartzo
	Etilenoglicol	1	26,62	3,35	Quartzo
		2	12,34	7,17	Caulinita
		3	24,86	3,58	Caulinita
		4	20,82	4,27	Quartzo

Os picos coincidentes entre a lâmina natural e a tratada com etilenoglicol do caulim demonstram que não houve aumento da distância basal dos minerais, comportamento típico da caulinita, já que a mesma possui uma estrutura mais rígida entre suas folhas estruturais T-O. Na lâmina tratada a 550°C, observa-se que o pico característica da caulinita praticamente desaparece na amostra de caulim e se reduz de forma expressiva no solo. Isso ocorre porque a 550°C a estrutura da caulinita é destruída, tornando-se um material amorfo.

Os difratogramas da bentonita possuem três picos principais. Observa-se que primeiro pico de cada lâmina ($2\theta=7,18, 9,05$ e $5,98$) apresenta um deslocamento relativo entre si. Já os picos 2 e 3 de cada uma são coincidentes (Pico 2: $2\theta= 21,02; 21,00;$ e $21,04$; Pico 3: $2\theta= 26,76; 26,80;$ e $26,84$). Isso ocorre porque nesse material foi possível identificar a presença de dois minerais distintos.

Os picos 2 e 3 da bentonita indicam a presença do quartzo. Já o pico 1 dessas lâminas são característicos da montmorillonita sódica, que possui distância basal de 12,5 Å na lâmina natural ($2\theta = 7,18$), 9,82 Å na lâmina tratada a 550°C ($2\theta = 9,05$) e de 14,73 Å na lâmina com solvatação com etilenoglicol ($2\theta = 5,98$). Isso acontece porque na lâmina com tratamento térmico ocorre a desidratação da estrutura, culminando na redução do espaço basal desse mineral de 12,5 Å para 9,82 Å. Na lâmina com tratamento com etilenoglicol ocorre o contrário. A solvatação nesse tratamento provoca a expansão do espaço entre as lamelas que compõem a montmorillonita, distância esta que é aumentada em aproximadamente 18%.

No difratograma do solo foi identificada a presença do quartzo e da caulinita, esta última apresenta o mesmo comportamento térmico descrito para a amostra de caulim.

4.1.2 Caracterização física

Os resultados da caracterização física das amostras analisadas estão apresentada na Tabela 15. Os parâmetros de compactação ($\rho_{dm\acute{a}x}$ e $w_{\acute{o}t}$) obtidos no ensaio de Proctor Normal entre o caulim e a bentonita são próximos. Contudo, a bentonita possui um teor de umidade 1,7% mais elevado que o caulim. Esses parâmetros no solo e nas misturas são bem diferenciados entre si. Nota-se que o teor de umidade ótima da mistura SCB (12,5%) é maior que o da mistura SCC (8,3%) e o do solo (6,4%). Isso demonstra que quando compactados na umidade ótima, dentre essas amostras, a mistura SCB é a que requer maior volume de água para atingir as melhorias conferidas ao solo com o processo de compactação. Isso ocorre devido à maior absorção de água na estrutura da montmorillonita da bentonita e também em função do maior teor de argila na bentonita.

Os resultados de análise granulométrica conjunta do solo e dos materiais argilosos mostram que esses materiais possuem padrões diferentes quanto ao tamanho das partículas, como pode ser observado na Figura 40. O caulim tem predomínio da fração silte (82%), seguido da argila (15%) e apenas 3% de areia fina. Em contrapartida, a bentonita possui apenas frações finas, com predomínio da fração argila (86%) e apenas 14% de silte. Já o solo tem predomínio da fração areia fina (48%) e média (42%), seguido de argila (6%) e silte (4%).

Tabela 15 – Características físicas dos materiais argilosos, solo e das misturas SCB e SCC.

Parâmetro		Unidade	Caulim	Bentonita	Solo	SCB	SCC
Massa específica dos sólidos (ρ_s)		g/cm ³	2,598	2,549 ¹	2,632 ²	2,637 ¹	2,685
Compactação	Massa específica aparente seca ($\rho_{dmáx}$)	g/cm ³	1,438	1,47 ³	1,834 ²	1,920 ¹	2,020
	Umidade ótima ($w_{ót}$)	%	22	23,7 ³	6,4 ²	12,5 ¹	8,3
Granulometria	Argila	%	15	86 ¹	6 ²	-	-
	Silte		82	14 ¹	4 ²	-	-
	Areia fina		3	0	48 ²	-	-
	Areia média		0	0	42 ²	-	-
Limites	LL	-	45	410 ¹	-	-	-
	LP	-	35	63 ¹	-	-	-
Índice de Plasticidade		-	10	347 ¹	-	-	-
Volume de vazios médio CP 11% w		mL	-	-	55,3	49,6	51,9
Porosidade (n) média		-	-	-	0,30	0,27	0,28

*SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim.

Dados obtidos de: ¹ Loch (2019); ² Loch (2013); ³ Souza (2014).

Figura 40 – Curva granulométrica do solo e dos materiais argilosos estudados.

Os valores de LL e LP dos materiais argilosos demonstram que os mesmos possuem comportamentos diferentes quanto à plasticidade. O Índice de Plasticidade (IP) do caulim é igual a 10, enquanto a bentonita apresentou valores mais elevados destes parâmetros, com LL de 410% e LP de 63%, resultando em um valor de IP de 347. Estes resultados apresentam comportamento similar à bentonita estudada por Batista e Leite (2010). Com base na classificação de Caputo (2008) para análise da plasticidade do solo, o caulim possui em comportamento medianamente plástico, enquanto a bentonita é altamente plástica.

4.1.3 Caracterização Físico-Química

Os parâmetros físico-químicos calculados a partir do ensaio de azul de metileno para os diferentes materiais estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Capacidade de troca catiônica e superfície específica dos materiais analisados.

Amostra	Massa seca (g)	Volume AM usado no ensaio (mL)	CTC (meq/100g)	SE (m ² /g)
Caulim	0,99	9,0	4,25	33,21
Bentonita	0,89	256,0	135,11	1089,90
Solo	4,99	8,5	0,81	6,25
SC	4,11	8,5	0,98	7,59
SB	4,11	78,0	8,98	69,68
SCC	4,13	5,5	0,63	4,89
SCB	4,11	28,5	3,28	25,45

*AM- azul de metileno; CTC – capacidade de troca catiônica; SE – superfície específica

* SC – solo-caulim; SB – solo-bentonita; SCC – solo-cimento-caulim; SCB – solo-cimento-bentonita

Os resultados mostram que dentre os materiais estudados, a bentonita possui a maior capacidade de troca catiônica e superfície específica, explicado pela presença da montmorillonita, que possui propriedades expansivas e maior disponibilidade de cargas superficiais negativas, permitindo que os íons sejam sorvidos também entre o espaço interlamelar. O caulim possui uma CTC 30 vezes menor em relação à bentonita, com 4,25 meq/100g, adsorvendo assim menos íons. Isso ocorre porque a caulinita é um argilomineral dioctaédrico com pouca ou nenhuma capacidade de expansão, além de possuir ligações mais rígidas na sua estrutura lamelar e menor déficit de cargas, fazendo com que o mesmo possua uma superfície específica menor e reduzida capacidade de retenção de cátions.

De acordo com os dados apresentados por Deutsch (1997) e Ismadji, Soetaredjo e Ayucitra (2015), os valores típicos de CTC da bentonita são de 80 a 150 meq/100g e da caulinita de 3 a 15 meq/100g. Dessa forma, os valores obtidos no ensaio se mostraram consistentes com os dados da literatura.

O solo arenoso da Formação Botucatu possui valores de CTC e SE baixos (0,81 meq/100g e 6,25 m²/g, respectivamente). Isso ocorre devido à mineralogia do solo (composto por minerais com baixa capacidade de sorção, como o quartzo e a caulinita)

e a característica granulométrica do mesmo, com uma porcentagem de finos baixa (10%).

Tanto a bentonita quanto o caulim possuem CTC mais elevadas em relação ao solo. Dessa forma, esperava-se que a adição de 6% desses materiais argilosos fosse contribuir para um acréscimo de CTC proporcional a porcentagem adicionada no solo. No entanto, este comportamento não foi observado. Como pode ser visto na Tabela 16 e na Figura 41, as misturas solo-caulim (0,98 meq/100g) e solo-bentonita (8,98 meq/100g) possuem valores de CTC mais elevados que as misturas solo-cimento-caulim (0,63 meq/100g) e solo-cimento-bentonita (3,28 meq/100g).

Figura 41 – Capacidade de troca catiônica das misturas solo-caulim e solo-bentonita com e sem a adição de cimento.

A redução dos valores esperados de CTC com a adição do cimento nas misturas indica que esse estabilizante químico contribuiu com a redução da SE disponível desses materiais, afetando, consequentemente, a capacidade de sorção esperada das misturas. Esse comportamento pode estar relacionado à aglutinação de partículas provocadas pelas reações químicas do cimento, além do recobrimento de parte da superfície dos

minerais pelas fases mineralógicas hidratadas geradas nas reações do cimento, como a formação da capa de C-S-H, demonstrada de forma esquemática na Figura 18.

Apesar da redução da CTC na mistura SCB em relação à mistura SB, os valores obtidos em SCB ainda são maiores em relação à CTC do solo. Isso ocorre devido à alta capacidade de sorção de íons da bentonita, que é 166 vezes maior que a do solo. O mesmo comportamento não ocorre em SCC, onde os valores de CTC obtidos foram um pouco mais baixos que o do solo.

Na Tabela 17 podem ser observados os valores de pH e Δ pH do solo, dos materiais argilosos e das misturas com e sem a adição de cimento. Com relação ao pH em água, nota-se que único material com tendência levemente ácida é o caulim. O solo e a mistura solo-caulim apresentam uma tendência neutra. Os demais possuem tendência alcalina, devido à alcalinidade natural da bentonita e do cimento (devido aos compostos carbonáticos). Dessa forma, cabe destacar que após a adição de cimento e as reações químicas de hidratação, observou-se valores de pH em água mais elevados em SCC e SCB dentre os materiais estudados. No entanto, a alcalinidade de SCB é similar à de SB, mesmo com a adição do cimento.

Tabela 17 – pH e Δ pH dos materiais estudados para avaliação das cargas superficiais predominantes.

Amostra	Massa seca (g)	Volume de água ou KCl (mL)	pH KCl	pH H ₂ O	Δ pH
Solo	10	25	6,18	7,44	-1,26
Caulim	10	25	4,94	6,00	-1,06
Bentonita	10	25	8,05	10,06	-2,01
SC	10	25	6,25	7,05	-0,80
SB	10	25	8,2	9,84	-1,64
SCC	10	25	11,54	11,34	+0,20
SCB	10	25	9,2	9,50	-0,30

* SC – solo-caulim; SB – solo-bentonita; SCC – solo-cimento-caulim; SCB – solo-cimento-bentonita

Com base nos valores negativos de Δ pH, observa-se que todos os materiais possuem predomínio de cargas negativas na sua superfície, exceto a mistura SCC, que demonstrou ter a presença de cargas positivas na sua superfície. Na Figura 42, nota-se ainda que após a adição de cimento, o predomínio de cargas negativas reduziu tanto nas misturas SCC, quanto em SCB, em relação as misturas SC e SB. A mesma redução foi

observada nas misturas SC e SB, em relação ao caulim e a bentonita, após a mistura de 6% desses materiais argilosos com o solo.

Figura 42 – Cargas elétricas predominantes na superfície dos materiais estudados a partir dos valores de ΔpH .

4.2 ENSAIO DE PERCOLAÇÃO EM COLUNA

A partir do ensaio de percolação em coluna nas amostras apresentadas na Tabela 12, foram obtidos os resultados de pH, CE, condutividade hidráulica (com a passagem de água e da solução contaminante) e as curvas de chegada dos íons Cl^- e Cu^{2+} nas concentrações de 0,012M e 0,024M de $CuCl_2$. Neste tópico estes resultados são apresentados e discutidos.

4.2.1 Potencial Hidroeniônico (pH) e Condutividade Elétrica (CE)

A Figura 43 mostra os resultados de pH e CE das amostras SCC e SCB com a passagem de água deionizada. Os valores de referência dessa solução influente são pH entre 6 e 7 e CE próximo a 0.

Figura 43 – Condutividade elétrica e pH das colunas SCC e SCB durante a passagem de água deionizada.

Observa-se que apesar dos valores iniciais do influente possuírem CE próximos a zero, ao percolar pelos CP, a água efluente inicialmente apresentou valores de CE de 2,8 a 1,4 mS nas misturas SCC e de 1,4 a 1,8 mS nas misturas SCB, indicando que

houve a lixiviação de íons na água ao passar pelos CP. No entanto, a medida que o fluxo de água ocorria de forma contínua em função do tempo, a CE reduzia gradativamente até se manter estável em valores de 0,1 a 0,2 mS.

Para que houvesse o início da estabilização de CE, indicado o consequente encerramento da lixiviação de íons nas misturas, foi necessária a passagem de um volume de vazios maior nas misturas SCC em relação as misturas SCB. Enquanto foi necessário percolar aproximadamente 100 volumes de vazios em SCC (5,2 L), nas misturas SCB foram necessários em torno de 3 a 10 volume de vazios (0,15 a 0,5 L). Esse comportamento indica que as misturas SCC podem ter maior lixiviação de íons em relação as misturas SCB com a passagem de água.

Na Figura 43 nota-se também que ao percolar água pelas colunas de SCC e SCB, os efluentes apresentaram pH alcalino, sendo, portanto, mais elevados que o pH do influente. Isso ocorre devido à influência da adição do cimento nas misturas devido a sua composição carbonática.

As amostras apresentaram pH alcalino no início do ensaio, de 11 a 12 em SCC e 11 em SCB, e tiveram a alcalinidade levemente reduzida no decorrer do ensaio, estabilizando em valores de 9 a 10 em SCC e 9 em SCB. Apesar da pequena redução da alcalinidade das misturas no decorrer do tempo, os dados finais são similares aos valores de pH das misturas expostas na Tabela 17, corroborando que ambas misturas apresentam alta alcalinidade. Observa-se ainda que em ambos os resultados de pH das misturas, SCC demonstrou apresentar valores de alcalinidade mais elevados que SCB.

Com a percolação da solução do contaminante nas amostras de SCC e SCB, observa-se nas Figuras 44 e 45 que houve mudanças significativas na CE e no pH dos efluentes que percolaram nos CP de SCC e SCB, tanto em relação ao efluente com a passagem de água deionizada, quanto aos valores de pH e CE da solução de CuCl_2 influente. Os valores iniciais de pH da solução de CuCl_2 influente eram de 4,5 (0,012 e 0,024M), enquanto da CE era de 2,4 mS (0,012M) e 4,5 mS (0,024M).

A condutividade elétrica e o pH, antes estáveis com a passagem de água, mudaram significativamente após percolação de 20 a 30 volume de vazios de contaminante em SCC e SCB. Após isso, mantiveram novamente valores estáveis, mas agora mais elevados para a CE e mais baixos (ácidos) para o pH.

Figura 44 – Condutividade elétrica e pH dos efluentes das colunas SCC antes e após a passagem do cloreto de cobre.

Figura 45 – Condutividade elétrica e pH dos efluentes das colunas SCB antes e após a passagem do cloreto de cobre.

A CE é proporcional à concentração de íons em solução. Por isso, os influentes de CuCl_2 com concentração de 0,012M possuem CE de 2,2mS, enquanto o influente com 0,024M tem CE de 4,5 mS. Logo, os valores de estabilidade de CE dos efluentes nas Figuras 44 e 45 são similares a CE dos líquidos influentes tanto em SCC quanto em SCB. Os valores finais de pH também são próximos ao da solução influente, com pH de aproximadamente 4,5 para 0,012M e 4 para 0,024M.

Nos gráficos das Figuras 44 e 45 é possível notar ainda que tanto as mudanças abruptas iniciais após a passagem do contaminante quanto o período de estabilização são coincidentes entre a CE e o pH dos efluentes de ambas misturas. A mudança abrupta inicial do CE e do pH está relacionada a rápida passagem dos íons Cl^- na solução efluente (como será apresentado mais a frente). No entanto, a estabilização dos valores desses dois parâmetros coincidiu com as primeiras leituras de Cu^{2+} no efluente coletado, que demorou mais a sair em relação ao Cl^- .

No intervalo entre o início da percolação da solução contaminante e as primeiras leituras de Cu^{2+} nos efluentes, notou-se que surgiram feições de precipitação do cobre (com coloração azul) nos CP (Figura 46), tanto na parte interna quanto no topo (onde as feições de precipitação ocorriam de forma mais expressiva). A Figura 47 mostra a micrografia, obtida ao MEV, do topo do CP SCC 08 e o diagrama espectral da área destacada, constatando quimicamente a presença de precipitado de Cu^{2+} na microestrutura da amostra.

A precipitação está associada à influência do pH alcalino das misturas SCC e SCB, pois estas condições de pH tendem a provocar a precipitação do Cu^{2+} na forma de hidróxido ou óxido de cobre devido à forte tendência de precipitação deste íon em pH acima de 7 (conforme abordado no tópico 2.5.1). Essas feições de precipitação de cobre foram observadas também por Arab (2011), que avaliou colunas de solos argilosos que possuíam efluentes alcalinos (8,5) antes da passagem do CuCl_2 .

Figura 46 – Feições de precipitado de Cu observadas em imagens de estereomicroscópio.

Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons retroespalhados do topo do CP SCC 08 e o diagrama espectral da área destacada, confirmando a presença de precipitado de cobre na microestrutura da amostra.

4.2.2 Condutividade hidráulica

4.2.2.1 K com a passagem de água e a influência do teor de umidade

Com o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas em K nas misturas SCC e SCB devido à adição dos materiais argilosos e do cimento, primeiramente são apresentados os valores de K do solo. A Tabela 18 mostra as variações de K do solo compactado na umidade ótima (6,4%) ao longo de 140 dias. A partir do valor médio de K nesse intervalo de tempo, conclui-se que a condutividade hidráulica média do solo é de 8×10^{-7} m/s. Na Figura 48, pode-se observar ainda que a partir de 80 dias de ensaios a condutividade hidráulica se torna estável até o último dia de ensaio.

Tabela 18 – Condutividade hidráulica do solo compactado na umidade ótima (6,4%) em diferentes intervalos de tempo.

Tempo (dias)	Solo	Tempo (dias)	Solo
	K 20°C (m/s)		K 20°C (m/s)
10	8,98E-07	80	5,86E-07
20	2,32E-06	90	3,90E-07
30	1,01E-06	100	3,61E-07
40	1,73E-07	120	3,30E-07
50	8,42E-07	140	2,92E-07
60	1,47E-06	Média	8,09E-07
70	1,04E-06		

Fonte: Dados obtidos de Loch (2013).

Figura 48 – Condutividade hidráulica do solo na umidade ótima em função do tempo.

Fonte: Dados obtidos de Loch (2013).

Nas Tabelas 19 e 20 estão apresentados os valores médios de K dos CP das misturas SCC e SCB em diferentes intervalos de tempo. Apesar de terem sido adicionados as mesmas porcentagens de argila (6%), cimento (6%) e teor de umidade (11%) (porcentagens definidas por Loch (2019) como as que apresentaram menores valores de K para as misturas SCB) em ambas as misturas, observa-se que os valores médios de K das misturas SCC é de 1×10^{-8} m/s, sendo maiores em relação às misturas SCB, que possuem valor médio de 8×10^{-10} m/s. Apesar dessa diferença, ambas apresentaram redução na condutividade hidráulica em relação ao solo compactado na sua umidade ótima.

Tabela 19 – Condutividade hidráulica das misturas SCC com 11% de teor de umidade em diferentes intervalos de tempo.

Tempo (dias)	SCC - 01	SCC - 02	SCC - 05	SCC - 06	SCC - 07	SCC - 08	Média
	K 20°C (m/s)						
10	2,14E-08	1,40E-09	2,40E-09	1,63E-08	1,37E-08	6,53E-09	1,03E-08
20	2,42E-08	1,07E-08	1,59E-09	2,03E-08	1,44E-08	1,01E-08	1,36E-08
30	5,08E-08	1,48E-08	5,45E-09	2,44E-08	4,41E-08	4,59E-08	3,09E-08
40	2,30E-08	1,59E-08	2,44E-08	2,25E-08	4,09E-08	2,30E-08	2,49E-08
50	1,74E-08	1,04E-08	2,87E-08	2,50E-08	3,13E-08	1,57E-08	2,14E-08
60	1,33E-08	1,02E-08	2,08E-08	2,00E-08	2,37E-08	1,62E-08	1,74E-08
70	8,09E-09	2,55E-08	3,19E-08	1,68E-08	1,79E-08	1,47E-08	1,91E-08
80	7,35E-09	2,00E-08	3,90E-08	1,61E-08	1,91E-08	1,53E-08	1,95E-08
90	9,17E-09	1,83E-08	3,79E-08	1,66E-08	2,86E-08	1,54E-08	2,10E-08
100	2,74E-08	1,06E-08	2,67E-08	7,89E-09	2,50E-08	1,73E-08	1,92E-08
120	2,51E-08	1,24E-08					1,88E-08
140	2,15E-08	1,64E-08					1,90E-08
160	2,90E-08	2,40E-08					2,65E-08
180	2,47E-08	1,76E-08					2,11E-08
200	1,89E-08	1,88E-08					1,89E-08
Média	2,14E-08	1,51E-08	2,19E-08	1,86E-08	2,59E-08	1,80E-08	1,83E-08

Os diferentes CP das misturas SCC e SCB apresentam variações dos valores médios de K entre si. No entanto, apesar dessas variações, nas misturas SCC todos CP estão na ordem de grandeza de 10^{-8} m/s, enquanto nas misturas SCB as grandezas variam entre 10^{-9} a 10^{-11} m/s.

Tabela 20 – Condutividade hidráulica das misturas SCB com 11% de teor de umidade em diferentes intervalos de tempo.

Tempo (dias)	SCB - 01	SCB- 07	SCB - 04	SCB - 05	SCB - 06	Média
	K 20°C (m/s)					
10	6,51E-11	1,08E-11	2,32E-12	2,13E-10	1,92E-10	9,67E-11
20	5,23E-11	2,41E-12	2,40E-12	8,76E-10	2,06E-10	2,28E-10
30	8,32E-11	1,60E-09	6,69E-10	1,67E-09	2,38E-09	1,28E-09
40	1,76E-10	1,42E-09	5,05E-10	2,30E-09	4,30E-09	1,74E-09
50	1,53E-10	1,04E-09	3,39E-10	3,62E-09	1,60E-09	1,35E-09
60	1,05E-10	2,28E-09	2,58E-10	1,78E-09	1,25E-09	1,13E-09
70	5,85E-11	8,29E-10	1,62E-10	1,89E-09	1,36E-09	8,60E-10
80	5,68E-11	5,97E-10	9,07E-11	1,94E-09	1,41E-09	8,20E-10
90	5,59E-11	6,21E-10	6,76E-11	2,29E-09	1,50E-09	9,08E-10
100	1,21E-10	4,87E-10	6,60E-11	1,91E-09	1,34E-09	7,86E-10
120	6,32E-11	2,12E-10	-	-	-	1,37E-10
140	1,33E-10	3,62E-10	-	-	-	2,47E-10
160	1,03E-10	7,84E-10	-	-	-	4,43E-10
180	1,05E-10	4,82E-10	-	-	-	2,94E-10
200	3,19E-11	2,29E-10	-	-	-	1,30E-10
Média	9,09E-11	7,30E-10	2,16E-10	1,85E-09	1,56E-09	8,89E-10

Ambas as misturas apresentaram variações significativas de K após a inversão do fluxo de água nos CP (Figura 49) durante o ensaio. Contudo, as mudanças em K foram pouco significativas após o 60º dia, considerando-se estáveis entre o 100º a 200º dia. As pequenas anomalias de K após 60 dias podem estar associadas a mudanças de temperatura ambiente, que alteram a viscosidade dinâmica da água, bem como a continuidade das reações químicas de hidratação do cimento, que continuam a formar C-S-H mesmo após os 28 dias de cura, como mostra Costa et al. (2009).

A fim de avaliar a influência do teor de umidade nos valores de K de SCC e SCB, foram feitos CP com o teor de umidade ótima das misturas. A partir dos dados expostos na Tabela 21, observa-se que as misturas SCB mantiveram a ordem de 10^{-10} m/s nos valores de K. Tal fato pode estar relacionado à diferença pequena entre o teor de umidade adicionado inicialmente (11%) para o teor de umidade ótima (12,5%) da mistura.

Figura 49 – Condutividade hidráulica em função do tempo das misturas SCC e SCB com 11% de teor de umidade.

Tabela 21 – Condutividade hidráulica das misturas SCB e SCC compactadas no teor de umidade das misturas.

SCB		SCC	
w_{ot}	12,5%	w_{ot}	8,3%
K 20°C (m/s)			
SCB - 02	5,98E-10	SCC - 03	5,13E-10
SCB - 03	1,56E-10	SCC - 04	5,10E-10
Média	3,77E-10	Média	5,11E-10

No entanto, observou-se que as misturas SCC ao serem compactados na umidade ótima (8,3%) obtiveram uma redução de vazios significativamente maiores em relação às misturas na qual foram adicionadas 11% de umidade (Tabela 19). Enquanto as misturas SCC compactadas na umidade ótima possuem K médio na ordem de 10^{-10} m/s (mesma ordem das misturas SCB), as compactadas com 2,7% a mais de umidade

(em relação a umidade ótima de SCC) apresentaram valores médios de K maiores, na ordem de 10^{-8} m/s.

O acréscimo adicional de umidade em relação a umidade ótima na mistura SCC pode ter interferido no processo de compactação dos CP, pois a água passa a receber parte da energia de compactação aplicada e influência diretamente no arranjo das partículas e, conseqüentemente, nos valores de K, pois impede que seja aplicada o grau de compactação máximo nesse material.

Outra diferença observada é que as misturas compactadas nos seus respectivos valores de umidade ótima apresentaram variações menores de K em função do tempo, como pode ser visto na Figura 50, considerando-se graficamente estáveis ao longo dos 200 dias ensaiados.

Figura 50 – Condutividade hidráulica em função do tempo das misturas SCC e SCB com o teor de umidade ótima das misturas.

A partir da micrografia eletrônica de varredura dos CP SCC 08 e SCB 06, na Figura 51, observa-se a presença da etringita e do C-S-H, que são produtos da hidratação do cimento, similar aos identificados por Tashima et al. (2012) e Tantawy (2017). Na imagem da mistura SCB 06, nota-se ainda que o C-S-H ocorre preferencialmente encobrindo a superfície dos grãos de quartzo. A presença desses compostos de forma expressiva com a adição de apenas 6% de cimento é uma característica microestrutural observada nessas misturas.

Figura 51 – Micrografia dos produtos de hidratação do cimento nas misturas SCC 08 e SCB 06.

A adição do cimento como estabilizante químico tanto em SCC quanto em SCB contribuiu para a redução nos valores de K, fato constatado também por Loch (2013; 2019) e Ribeiro (2002). Não foi quantificado o quanto o cimento individualmente contribuiu para esta redução de K na presente pesquisa, tendo em vista que não foram

analisadas amostras de mistura solo-cimento. No entanto, Loch (2019) ao avaliar as misturas solo-cimento com o mesmo tipo de solo utilizado neste trabalho, o autor observou que a adição de 6% de cimento e teor de umidade de 6,4% na mistura (mesmo teor de umidade que a umidade ótima do solo utilizada para avaliar condutividade hidráulica média do solo na Tabela 18) fez com que os valores de K reduzissem para $5,22 \times 10^{-8}$ m/s.

Apesar de o cimento contribuir para a redução de K, a adição de materiais argilosos nas misturas fez com que os vazios fossem reduzidos ainda mais nas misturas SCB e SCC (no caso dos CP compactados no teor de umidade ótima da mistura), tendo em vista que os grãos finos rearranjam a configuração das partículas e ocupam os interstícios entre os grãos maiores. Na Figura 52 pode-se visualizar a redução dos vazios das misturas SCB e SCC em relação ao solo compactado.

Figura 52 – Imagens em estereomicroscópio da estrutura interna dos CP: (a) solo; (b) SCB; e (c) SCC.

Fonte: Imagem (a) disponível em Loch (2013).

4.2.2.1 K com a passagem do contaminante

A partir dos gráficos expostos nas Figuras 53 e 54, pode-se observar que todos os CP de SCC e SCB 04 e 05 apresentaram comportamentos semelhantes com relação à redução de K observada após a passagem da solução contaminante. Inicialmente os CP SCC 05 e 06 e SCB 04 e 05 apresentaram uma pequena redução de K no período de 25 a 30 dias após início da percolação do CuCl_2 , seguido de um posterior aumento de K e uma nova redução, cujo valores de K se mantiveram estáveis e mais baixos que os valores de K durante a passagem de água. Nos CP SCC 07 e 08 houve uma redução crescente de K após a percolação do contaminante, seguido de uma posterior estabilização de K após, aproximadamente, 40 a 50 dias do início do fluxo do CuCl_2 nos CP.

Figura 53 – Condutividade hidráulica das misturas SCC antes e após a passagem do contaminante.

A redução de K nesses CP podem estar associados a precipitação do Cu^{2+} nos mesmos, culminando na redução dos valores de K. Isso ocorre devido a sensibilidade desse íon aos processos de precipitação, especialmente no caso de pH alcalino, como o

das misturas SCC e SCB. Essa redução inicial de K observada nos gráficos coincide com o período em que foi notado o surgimento do precipitado de Cu^{2+} nos CP (Figura 46 e 47); o período de redução dos valores de pH do efluente; a demora do início da saída significativa de Cu^{2+} nos CP nesse intervalo, enquanto os íons Cl^- já tinham passado quase que completamente.

Figura 54 – Condutividade hidráulica das misturas SCB antes e após a passagem do contaminante.

Ao avaliar os valores médios de K antes e durante a percolação do contaminante (Tabela 22), notou-se que as misturas SCC 06, 07 e 08 tiveram mudanças de K da ordem de 10^{-8} para 10^{-9} m/s, tornando-se menos permeáveis. Nas misturas SCC 05, SCB 04 e 05 as mudanças nos valores médios de K foram menos significativas, mas ainda assim tornaram estes CP menos permeáveis.

Os CP SCB 06 e 07 também tiveram um aumento de K inicial após a passagem do contaminante, seguido de uma redução. No entanto, se diferenciam dos demais CP pelo fato dos valores médios de K após a estabilização serem levemente mais elevados que os valores médios de K com a passagem de água, como pode ser visto na Figura 54,

tornando-os mais permeáveis após o influxo do CuCl_2 . Contudo, os valores médios de K antes e após a passagem do contaminante (Tabela 22) mostram que, numericamente, esse aumento foi pouco expressivo, mas tornaram estes CP mais permeáveis.

Tabela 22 – Condutividade hidráulica média das misturas SCB e SCC antes e após a passagem do contaminante.

SCC		SCB	
Água			
K 20°C (m/s)			
SCC - 05	2,19E-08	SCB - 04	2,16E-10
SCC - 06	1,86E-08	SCB - 05	1,85E-09
SCC - 07	2,59E-08	SCB - 06	1,56E-09
SCC - 08	1,80E-08	SCB - 07	7,30E-10
Contaminante			
K 20°C (m/s)			
SCC - 05	2,09E-08	SCB - 04	1,60E-10
SCC - 06	4,90E-09	SCB - 05	1,72E-09
SCC - 07	4,18E-09	SCB - 06	1,63E-09
SCC - 08	4,68E-09	SCB - 07	1,49E-09

Dessa forma, nota-se que mesmo após o influxo de uma solução com alta concentração de um metal potencialmente tóxico como o Cu^{2+} (768 e 1540 mg/L de Cu^{2+}), as misturas SCB continuam atendendo aos requisitos de K para aplicação como barreira ambiental de fundo em aterros sanitários. Já as misturas SCC 06, 07 e 09 passaram a atender a ordem de valores requeridos de K de 10^{-9} m/s, enquanto SCC 05 não se enquadrrou nessa condição mesmo após a precipitação do Cu^{2+} .

Apesar das mudanças de K, observa-se que as misturas solo-cimento-argila são menos sensíveis a mudanças significativas nos valores de K durante a passagem do Cu^{2+} , quando comparadas as barreiras de CCL e GCL estudadas por Musso (2008) e Almeida (2015), que constatarem aumentos de até 200 vezes. Isso pode estar associado a menor porcentagem de argila nas misturas e a conseqüente menor influência de mudanças provocadas pela contração da dupla camada elétrica dos materiais argilosos com a percolação do Cu^{2+} . Este fato pode estar associado ainda a formação expressiva dos produtos de hidratação do cimento no entorno das partículas da mistura, que não

apresentam efeitos de contração ou expansão significativos com a passagem desse íon, como as observadas na dupla camada elétrica dos solos argilosos.

4.2.3 Curvas de chegada do Cl^- e Cu^{2+} e o fator de retardamento de SCC e SCB

Na Tabela 23 são apresentados os valores de R_d do Cl^- e do Cu^{2+} obtidos a partir das curvas de chegada com a passagem de CuCl_2 nos CP de SCC e SCB. O R_d para todas as colunas foi calculado pelo método de Freeze e Cherry (1979), onde R_d é igual ao volume de poros correspondente a 0,5 C/C_0 , e Shackelford (1994), na qual R_d é igual a área acima da curva (vide tópico 2.4.2), exceto o CP SCB 07, que foi calculado só pelo método de Freeze e Cherry (1979) por ter sido interrompido antes de C/C_0 ser igual a 1. Nota-se ainda que todos os valores de R_d calculados pelo método de Shackelford (1994) são mais elevados que os obtidos pelo método de Freeze e Chery (1979), tanto para Cl^- quanto para Cu^{2+} .

Tabela 23 – Fator de retardamento (R_d) do Cl^- e do Cu^{2+} nas misturas SCC e SCB.

Concentração CuCl_2 (M)	Corpo de prova (CP)	Fator de Retardamento (R_d)			
		Cl^-		Cu^{2+}	
		Freeze e Cherry (1979)	Shackelford (1994)	Freeze e Cherry (1979)	Shackelford (1994)
0,012	SCC - 05	2,4	3,1	43,0	48,5
	SCC - 06	3,3	4,2	44,0	46,5
0,024	SCC - 07	4,1	5,0	37,0	39,3
	SCC - 08	3,4	4,5	38,0	39,6
0,012	SCB - 04	2,1	2,6	44,0	47,3
	SCB - 05	2,7	3,4	49,0	55,0
0,024	SCB - 06	2,7	3,3	39,0	41,0
	SCB - 07	2,1	3,2	36,0	-

As curvas de chegada do Cl^- em função do volume de vazios dos CP nas misturas SCC e SCB estão expostos na Figura 55. Observa-se que as curvas de chegada do Cl^- apresentam padrões semelhantes em ambas as misturas, na qual as colunas com concentração de 0,012M de CuCl_2 (856 mg/L de Cl^-) atingem $C = C_0$ ao percolar de 7 a 12 volumes de vazios e as com 0,024M (1718 mg/L de Cl^-) atingem esse valor ao percolar de 12 a 14 volumes de vazios.

.Figura 55 – Curvas de chegada do Cl^- nas misturas SCC e SCB em função do volume de vazios.

Apesar do volume de poros percolados em ambas as misturas serem próximos nas curvas de chegada do Cl^- , os dados expostos na Tabela 23 mostram que 3 dos 4 CP das misturas SCC possuem valores de R_d um pouco mais elevados para o Cl^- em relação as misturas SCB.

Os valores de R_d entre 2,1 a 5 para o Cl^- nos CP de SCC e SCB indicam que mesmo que de forma menos expressiva em relação ao Cu^{2+} , o Cl^- interage com as misturas, não podendo ser considerado um elemento traçador. Isso pode ser observado especialmente no caso das misturas SCC 06, SCC 07 e SCC 08, que apresentaram valores de R_d mais elevados que as misturas SCB devido ao predomínio de cargas positivas em SCC, como pode ser visto na Figura 42, que favorecem a sorção de ânions.

Enquanto o Cl^- já podia ser identificado nas primeiras leituras, o Cu^{2+} só passou a ser identificado no efluente de SCC após 17 a 19 volume de vazios percolados, variando de 37 a 60 dias após o início da passagem do contaminante, como pode ser visto nas curvas de chegada da Figura 56, e de 10 a 25 volume de vazios percolados em SCB, após 35 a 50 dias da percolação do CuCl_2 , conforme as curvas de chegada em SCB na Figura 57. Esse intervalo para saída de Cu^{2+} no efluente coincidiu com o

período de queda do pH do efluente, que pode estar associado também com o período de maior precipitação de Cu^{2+} nos CP.

Figura 56 – Curvas de chegada do Cu^{2+} nas misturas SCC em função do volume de vazios e do tempo.

Os valores de R_d do Cu^{2+} são significativamente maiores em relação ao do Cl^- , observando-se que os valores de R_d para o Cu^{2+} são mais elevados para as soluções com menor concentração. Apesar das misturas SCC e SCB possuírem misturas com a adição de argilas com propriedades mineralógicas diferentes, isso surtiu poucos efeitos com relação ao retardamento do transporte do Cu^{2+} . Este fato pode estar ligado ao forte efeito que o pH alcalino produz na precipitação do cobre, suplantando a retenção por adsorção proporcionada pela pequena quantidade de argila adicionada.

No entanto, observa-se na Tabela 23 que as misturas SCB 04, 05 e 06 apresentaram valores de R_d um pouco mais elevados que as misturas SCC, em ambas as concentrações analisadas. Isso pode estar relacionado à maior CTC de SCB, em relação a SCC, devido a maior capacidade de sorção de cátions nas montmorillonitas, quando comparadas as argilas cauliniticas. Outro fator é o maior tempo de contato do contaminante com as misturas SCB devido a menor condutividade hidráulica dessas misturas, o que pode acarretar em uma maior sorção e precipitação.

Figura 57 – Curvas de chegada do Cu^{2+} nas misturas SCB em função do volume de vazios e do tempo.

O CP SCB 07 apresentou Rd de 36, sendo mais baixo que o que o Rd de 39 de SCB 06. Isso pode estar associado a saída mais rápida do Cu^{2+} devido ao aumento de K que houve no intervalo de 20 a 40 dias após o início da percolação do contaminante, como pode ser visto na Figura 54.

Apesar das misturas SCB possuírem uma CTC mais elevada que SCC, sendo de 3,28 para SCB e 0,63 meq/100g para SCC (Tabela 16), ambas as misturas possuem valores de CTC baixos, quando comparados a CTC de solos argilosos. Para exemplificar, os solos argilosos da Formação Corumbataí possuem CTC de 27,23 meq/100g, conforme exposto por Arab (2011). Dessa forma, nota-se que o mecanismo de retenção predominante nas misturas SCC e SCB foi à precipitação, corroborado pelas feições de precipitação (Figura 46) observadas devido à alcalinidade dessas misturas.

A adição do cimento reduziu a CTC das misturas solo-caulim e solo-bentonita (vide tópico 4.1.3), no entanto, ao conferir uma alcalinidade expressiva às misturas SCC e SCB, a presença do cimento favorece a retenção de metais potencialmente tóxicos susceptíveis a precipitação, como o Cu^{2+} .

Ao analisar a concentração de Cu^{2+} do líquido dos poros ao final do ensaio de coluna no topo e na base dos CP SCC 06 e 07 e SCB 04 e 07 (Tabela 24) foi constatado que em nenhuma altura foi observada uma concentração total igual à do influente, comportamento também observado por Almeida (2015). Isso pode ter ocorrido devido ao intervalo de 7 a 30 dias entre a finalização do ensaio de coluna e a extração do líquido presente nos poros. Apesar das colunas terem sido vedadas no topo e base para impedir fluxos adicionais, o tempo decorrido entre o término do ensaio e a coleta do líquido dos poros pode ter provocado precipitação adicional de Cu^{2+} , fazendo com que a concentração da solução extraída fosse menor que a da solução inicial. No entanto, nota-se que as maiores concentrações foram encontradas no topo dos CP, sugerindo que a retenção ocorreu, principalmente, na porção superior dos mesmos.

Tabela 24 – Concentração de Cu^{2+} no líquido presente nos poros dos CP de SCC e SCB.

Concentração Inicial Cu ²⁺ (mg/L)	SCC			SCB		
	Concentração Cu ²⁺ (mg/L)					
	CP	Topo	Base	CP	Topo	Base
768	SCC – 06	432,51	199,97	SCB - 04	517,28	156,92
1540	SCC - 07	854,41	131,22	SCB - 07	901,18	221,93

4.3 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE (BATCH TEST)

Os resultados completos dos ensaios de equilíbrio em lote pelo método ECI, com as concentrações de 316, 768 e 1540 mg/L de Cu^{2+} , estão expostos no Apêndice A. A partir da realização do ensaio, notou-se um efeito considerável da precipitação de Cu^{2+} , tendo em vista que em quase todas as amostras os dados de adsorção de cobre obtidos foram mais elevadas que a capacidade do material de sorver esses íons de acordo com a CTC do mesmo, exceto no caso das misturas solo-bentonita nas concentrações de 316 e 768 mg/L de Cu^{2+} . Isso ocorre pela maior susceptibilidade a precipitação desse cátion em concentrações mais elevadas, mesmo em condições de pH ácido (vide Tópico 2.5.1).

Foram escolhidas RSS na qual ao menos um dos pontos ensaiados tivesse entre 10 – 30% de adsorção para posterior análise do tempo de equilíbrio das amostras. Para isso, nas misturas SCC e SCB foram escolhidas RSS na qual o pH inicial da solução-solo não fosse alcalino, pois devido à presença de carbonato com a adição do cimento nessas misturas, RSS menores tornavam a solução extremamente alcalina, fazendo com

que a retenção do Cu^{2+} fosse maior que 90% nestes casos. Notou-se ainda que quanto maior a concentração do Cu^{2+} na solução, maior era o efeito da precipitação, podendo ser observada visualmente nas amostras SCC e SCB após o período de 24h de agitação. Mesmo com o efeito da precipitação nas amostras ensaiadas, observou-se também que o tempo de equilíbrio das mesmas se manteve em 24h.

A partir da aplicação dos dados obtidos aos modelos de ajuste, notou-se que os melhores ajustes foram obtidos nos modelos linear e de Freundlich (Tabela 25). Os modelos de Langmuir não apresentaram bons ajustes às amostras ensaiadas, pois apresentavam baixos coeficientes de determinação (R^2) ou valores negativos e, portanto, não foram apresentados.

Tabela 25 – Parâmetros das isotermas de sorção e o Fator de Retardamento (Rd) para o ensaio de equilíbrio em lote pelo método ECI com as concentrações de Cu^{2+} de 316, 768 e 1540 mg/L.

Amostra	Linear			Freundlich			
	Kd (cm ² /g)	R ²	Rd	Kf (cm ² /g)	N	R ²	Rd
316 mg/L Cu²⁺							
Solo	19,06	0,94	19,06	0,27	1,34	0,94	15,43
SC	11,43	0,92	80,61	$1,2 \times 10^{-16}$	7,66	0,90	38,21
SB	14,89	0,84	107,19	0,61	1,58	0,86	124,54
SCC	29,00	0,94	203,00	1,62	1,48	0,94	181,12
SCB	26,31	0,88	186,79	64,56	0,85	0,88	199,58
768 mg/L Cu²⁺							
Solo	1,90	0,99	14,91	0,0035	1,87	0,99	9,42
SC	2,20	0,98	16,34	0,0014	2,01	0,98	9,83
SB	5,79	0,95	42,31	0,041	1,70	0,98	33,87
SCC	13,96	0,95	98,67	285,36	0,59	0,96	133,48
SCB	17,56	0,90	125,01	101,48	0,76	0,90	148,72
1540 mg/L Cu²⁺							
Solo	1,87	0,97	14,69	0,0019	1,86	0,98	9,29
SC	2,12	0,95	15,82	0,0024	1,85	0,96	10,03
SB	4,32	0,91	31,82	0,2959	1,33	0,92	26,58
SCC	13,03	0,85	92,20	457,82	0,55	0,84	122,67
SCB	14,64	0,94	104,37	260,91	0,64	0,94	137,99

*S- solo; SC- solo-caulim; SB – solo-bentonita; SCB- solo-cimento-bentonita; SCC- solo-cimento-caulim.

Em todas as amostras os ajustes pelo modelo linear e de Freundlich foram parecidos, exceto nas misturas SB, na qual o modelo de Freundlich apresentou maiores valores de R_d .

Na Figura 58 pode-se observar que o solo é o material que apresenta menor R_d , o que é de se esperar devido a sua característica arenosa. Com a adição do caulim e da bentonita a esse solo, as misturas SC e SB apresentaram R_d mais elevados em relação ao solo em todas as concentrações pelo modelo linear. Contudo, o R_d obtido nas misturas SB são mais elevados que as de SC devido a maior quantidade de cargas negativas na superfície das montmorillonitas das bentonitas.

Figura 58 – Fator de Retardamento (R_d) pelo modelo linear e de Freundlich em diferentes concentrações.

As misturas SCC e SCB apresentaram os valores de R_d mais elevados dentre as amostras ensaiadas, mesmo que a adição de cimento reduza a CTC dessas misturas (vide Tópico 4.1.3). Isto ocorre devido à forte influência da precipitação com a adição de cimento, mesmo ao escolher RSS na qual a mistura solo-solução não possua valores

alcalinos. Observou-se ainda que quanto menor a concentração de Cu^{2+} utilizada no ensaio, maiores foram os valores de Rd obtidos em todas as amostras.

Na Figura 59 pode ser visto o Cu precipitado recobrindo a superfície dos grãos através do realce do metal por feixe de elétrons retroespalhados. Nas áreas em destaque, o diagrama espectral mostra o predomínio do Cu, e nota-se a morfologia arredondada do precipitado, similar à do óxido de Cu descrita por Lee, Hsu e Tuan (2016).

Apesar do batch test ser um ensaio desenvolvido para análise da sorção de solos, especialmente no caso de solos argilosos, para misturas solo-cimento, quando o íon ensaiado tiver uma forte tendência a precipitação, como o Cu^{2+} , os valores de Rd obtidos neste ensaio são fortemente influenciados por outros mecanismos de retenção, principalmente a precipitação.

Figura 59 – Micrografia eletrônica de varredura com feixe de elétrons retroespalhados da amostra SCC 1/50 do batch test, na concentração de 768 mg/L Cu^{2+} , e o diagrama espectral das áreas destacadas, constatando a presença de precipitado de cobre na superfície dos grãos.

Quando os valores de R_d obtidos pelo Batch test são comparados aos valores de R_d obtidos pelo ensaio de coluna nas misturas SCC e SCB (Tabela 23), nota-se que os valores de R_d pelo Batch test em todas as concentrações analisadas são muito mais elevados (da ordem de 3 a 5 vezes maior), inclusive nos ensaios que utilizaram as mesmas concentrações de Cu^{2+} utilizadas no ensaio de coluna (768 e 1540 mg/L de Cu^{2+}). Dessa forma, observa-se que neste ensaio os valores de R_d são superestimados em relação aos do ensaio de coluna, pois no batch test as amostras de solo estão desagregadas, fazendo com que a superfície de contato disponível para a reação com os íons da solução seja maior, favorecendo então com que a retenção dos íons seja mais elevada nestas condições.

As condições do ensaio de coluna se aproximam mais das observadas em campo, fazendo com que os valores de R_d obtidos neste ensaio retratem valores mais próximos às condições de uma barreira ambiental in situ. Desta forma, observa-se que os ensaios de batch test não seriam adequados para definição de parâmetros de retenção de contaminantes em barreiras compostas por misturas com adição de cimento, quando os íons envolvidos sofrem forte influência do pH alcalino na sua precipitação.

4.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE DIFERENTES BARREIRAS AMBIENTAIS

A Tabela 26 mostra os dados de condutividade hidráulica, CTC e fator de retardamento de cobre de diferentes materiais quando aplicados como barreiras ambientais. Ao fazer uma análise comparativas do desempenho de misturas SCC e SCB como barreiras ambientais, em relação as barreiras de CCL e GCL estudadas por Musso (2008), Arab (2011) e Almeida (2015), nota-se que barreiras de SCC e SCB atendem aos requisitos de K para atuarem como barreiras de fundo em aterros sanitários. Contudo, no caso das misturas SCC com 11% de teor de umidade, os valores médios de K só são atingidos após a precipitação do Cu^{2+} nos poros devido à passagem do contaminante. Dessa forma, para o caso das misturas SCC, os dados expostos na Tabela 21, mostram que os valores de K quando compactados na umidade ótima, apresentam resultados mais satisfatórios.

Tabela 26 – Análise comparativa de parâmetros de diferentes materiais aplicados como barreiras ambientais.

Barreiras ambientais	GCL	CCL	GCL/CCL ⁷		CCL/GCL ⁷		SCC ⁶		SCB	
	Musso (2008)	Almeida (2015)	Arab (2011) e Arab e Pejon (2013)							
K (m/s) ⁱ	1,8 - 2,5x10 ⁻¹¹	2-7x10 ⁻¹⁰	1 – 3,5x10 ⁻¹¹		1,2 – 1,9x10 ⁻¹¹		9,4x10 ⁻⁰⁹		1,2 x10 ⁻⁰⁹	
CTC (meq/100g)	91	7 - 29	Bentonita		Solo		0,63		3,28	
			119,1		27,23					
pH ²	10,45	7 - 8	7,5 - 8		8,5		9 - 10		9 – 9,5	
Ensaio de coluna										
Concentração CuCl ₂ (M)	0,012	0,012	0,012	0,024	0,012	0,024	0,012	0,024	0,012	0,024
Vv ³ para saída de Cu ²⁺ no efluente	10	4 – 11; e 90 (amostra com carbonato)	8	4	8	5	19	17	25	15
Rd ⁴	34,35	8 – 36; e 265 (amostra com carbonato)	31,99	15,82	22,30	17,24	46,5-48,5	39,6-40,1	55	41
Batch test (ECI)										
Concentração CuCl ₂ (M)	0,005									
Rd (Batch test) ⁵	-	1 - 101	Bentonita		Solo		181,12		199,58	
			81,20		57,30					

¹ Valores médios da condutividade hidráulica (K) após a passagem de água e contaminante

² pH antes da passagem do contaminante no ensaio de coluna

³ Vv – volume de vazios percolados até o início da saída de Cu²⁺ nos efluentes

⁴ Fator de retardamento (Rd) pelo método de Shakelford (1994)

⁵ Fator de retardamento (Rd) pelo modelo de Freudlich

⁶ SCC com 11% de umidade após a passagem do contaminante

⁷ Configuração do CP: GCL/CCL (GCL sobreposto ao CCL); CCL/GCL (GCL sotoposto ao CCL)

Musso (2008) ressalta que após a passagem do CuCl_2 no GCL o valor de K aumentou 200 vezes, o que pode comprometer a eficácia do uso isolado desse componente estrutural devido a pequena espessura (~ 1 cm) do mesmo. Essa redução tão expressiva não ocorre nos CCL, apesar de também ocorrer um aumento de K nesses solos argilosos devido a contração da dupla camada elétrica dos argilominerais com a passagem de Cu^{2+} . Este comportamento já não foi observado nos ensaios realizados com as misturas SCC e SCB. No caso de SCC, ocorreu o contrário, pois com a passagem do contaminante houve uma redução de K, provocada pela precipitação do Cu^{2+} .

Quanto a CTC dos materiais, que influencia diretamente na sorção do Cu^{2+} nos solos, nota-se que os solos argilosos dos CCL e a bentonita do GCL possuem valores consideravelmente mais elevados que das misturas SCC e SCB. Logo, com a passagem do Cu^{2+} , espera-se que o retardamento do Cu^{2+} fosse maior nos CCL e GCL do que nas misturas SCC e SCB. No entanto, percebe-se que as misturas SCC e SCB possuem pH mais elevado que os solos argilosos estudados pelos autores citados, provocando, portanto, maior efeito da precipitação nos CP.

Em todas as barreiras foi observada uma demora inicial para a saída do Cu^{2+} nos efluentes. No entanto, nas misturas SCC e SCB observou-se uma demora maior em relação aos CCL e GCL, exceto para o caso de amostras de CCL com presença de minerais carbonáticos, pois, em um CP com este caso, Almeida (2015) observou que a saída de Cu^{2+} no efluente só iniciou após 90 volumes de vazios percolados após o início da passagem do contaminante.

As misturas SCC e SCB apresentaram valores de retardamento do Cu^{2+} satisfatórios quando comparados aos valores de Rd do GCL e do CCL, apresentando valores de Rd 36 – 55, contra 8 – 36 dos CCL e 34 dos GCL. Isso pode estar associado a presença do carbonato, devido a adição do cimento, que torna estas amostras mais alcalinas que os solos argilosos e tem uma influência maior nos processos de precipitação do Cu^{2+} e, com isso, conduz a valores de Rd mais elevados. Isto é corroborado pela amostra estudada por Almeida (2015) que tinha presença considerável de carbonatos, que obteve valores de Rd de 265, sendo consideravelmente maior que dos outros CP de solos argilosos.

Basso (2010) relata valores de Rd de 2 a 8 em solos arenosos compactados, com mineralogia similar ao solo utilizado no presente estudo, com a percolação de CuCl_2 (com concentrações de Cu^{2+} de 250, 500 e 1000 mg/L). Logo, quando comparados aos valores de Rd nas misturas SCC e SCB, corrobora-se a melhoria desse tipo de solo com a adição de argila e cimento em relação ao aumento da retenção do Cu^{2+} .

Ao avaliar o Rd obtido a partir do batch test nas diferentes barreiras analisadas na Tabela 26, observa-se que para todos os materiais o Rd do batch test é mais elevado que os valores de Rd obtidos no ensaio de coluna, corroborando que a superestimação dos valores de Rd obtidos neste ensaio independe do material ensaiado, e está associada a maior superfície específica disponível para retenção dos íons durante o ensaio.

Apesar da superestimação do Rd no batch test ocorrer para todas as barreiras avaliadas, as misturas SCC e SCB também apresentaram Rd mais elevados em relação aos solos argilosos e até mesmo que a bentonita pura ensaiada. Isso ocorre devido ao forte efeito da precipitação conferido a estas misturas devido a adição do cimento, enquanto nos solos argilosos e na bentonita o mecanismo de retenção predominantes é a adsorção.

5 CONCLUSÕES

Os resultados da presente pesquisa mostraram que a adição de 6% de cimento e 6% de materiais argilosos a um solo arenoso conferiu melhorias ao mesmo nos aspectos de redução da condutividade hidráulica e no desempenho para a retenção de Cu^{2+} , conforme observadas nas misturas SCC e SCB.

Apesar dos valores de K do solo terem reduzido nas misturas SCC e SCB, observou-se que o teor de umidade utilizado interferiu diretamente na compactação e, conseqüentemente, no valor de K, devido a influência do excesso de água em relação a umidade ótima da mistura no arranjo das partículas. Este efeito foi observado principalmente ao compactar as misturas SCC no seu teor de umidade ótima e com o valor pré-definido de 11% de umidade. Este valor, previamente definido por Loch (2019) como ideal para as misturas SCB, mostrou-se inadequado para utilização em misturas com adição de caulim, havendo, portanto, a necessidade de estudos estatísticos, como o executado pelo autor citado, especificamente para cada tipo de argila e solo a serem adicionados a mistura, para a definição das proporções dos componentes e do teor de umidade ideal para a obtenção do menor valor de K.

Levando em consideração as exigências de K, comumente requeridas de solos compactados, em barreiras ambientais a serem aplicadas na base de aterros sanitários, que é da ordem de 10^{-9} m/s, as misturas SCB atenderam a esse requisito em ambos os teores de umidade avaliados com a passagem de água, já as misturas SCC atenderam somente nos CP compactados no teor de umidade ótima.

Os valores de K nas misturas SCC e SCB foram reduzidos ou tiveram mudanças pouco significativas durante a passagem da solução contaminante com íons Cu^{2+} , ao contrário do observado em barreiras de argila compactada e geocompostos bentoníticos, que apresentaram aumento de K em ensaios de coluna com a percolação do mesmo contaminante, realizados por outros autores (Musso, 2008, Arab, 2011, Almeida, 2015).

A redução de K observada em SCC e SCB pode estar associada a precipitação do Cu^{2+} nas misturas, pois a baixa porcentagem de argila nas misturas faz com que os efeitos de contração da dupla camada elétrica dos materiais argilosos durante a passagem do Cu^{2+} sejam menos expressivos, alterando pouco os valores de K em relação aos solos argilosos compactados e aos geocompostos bentoníticos.

A adição de 6% de cimento contribuiu de forma expressiva para aumentar o pH do solo natural. A alcalinidade conferida as misturas se mostrou importante por favorecer a precipitação do Cu^{2+} , tendo em vista que a adição do cimento reduziu a CTC das misturas (diminuindo a capacidade de sorção), mas favoreceu o retardamento do contaminante pelos mecanismos de precipitação, dado a sensibilidade do Cu^{2+} as variações do pH. Assim, observou-se que a adição de cimento em misturas tem um efeito positivo na retenção de íons sensíveis a precipitação devido ao aumento do pH, comportamento comumente observado nos elementos potencialmente tóxicos.

Os valores de R_d obtidos, tanto nos ensaios de coluna quanto nos de batch test, mostraram que as misturas SCC e SCB apresentaram desempenho satisfatório para a retenção de Cu^{2+} . Apesar de diversos estudos demonstrarem maiores valores de retardamento de contaminantes em ensaios de batch test, em relação aos ensaios de coluna, observou-se no presente estudo um incremento adicional do retardamento nos ensaios de batch test, causado provavelmente pelo aumento da alcalinidade proporcionado pela adição de cimento nas misturas SCC e SCB, o que favoreceu a intensa precipitação do Cu^{2+} . Em função disso, considera-se que estudos mais detalhados devem ser realizados para verificar a adequação do batch test para a definição dos parâmetros de retenção para misturas com cimento.

Apesar das barreiras de CCL e/ou GCL serem tradicionalmente aplicadas em fundo de aterros sanitários, devido aos seus valores satisfatórios de K e de retenção de contaminantes, as misturas SCC e SCB apresentaram-se com uma alternativa em áreas com ausência de materiais argilosos. Os valores de K e de retenção de Cu^{2+} , obtidos nesta pesquisa, mostraram-se semelhantes ou mesmo superiores aos obtidos por outros autores que avaliaram CCL e GCL, o que demonstra a viabilidade do uso de misturas solo-cimento-argila como barreiras ambientais.

Para estudos futuros, sugere-se a passagem de contaminantes em misturas SCC compactadas na umidade ótima para observar se os efeitos da redução de K serão mantidos, o estudo com transporte de soluções com outros tipos de metais potencialmente tóxicos para comparar os efeitos observados com os do Cu^{2+} , especialmente quanto aos efeitos da precipitação, bem como a passagem de soluções multi-iônicas para avaliar as condições de retardamento, levando em consideração a competição entre os íons em solução.

6 REFERÊNCIAS

- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, Pergamon, v. 41, p. 659-665, 2000.
- ALBRECHT, T. W. J.; ADDAI-MENSAH, J.; FORNASIERO, D. Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution In: Barton, A.C.T. **Chemeca 2011: Engineering a Better World**. Sydney, p. 2100-2110, 2011.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácriticos paulistas. **Sci. Agr. Piracicaba**., v. 51, n.2, p. 315-320, 1994.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. Blackie Academic and Professional, London, 368 p., 1995.
- ALMEIDA, A. F. Avaliação de materiais argilosos da Formação Corumbataí para uso em *liners* compactados (CCL). 2015. 162 p. **Dissertação de Mestrado** (Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2015.
- ALVES, D. C.; TEIXEIRA, R. M. Estudo comparativo das técnicas de tratamento do lixiviado utilizadas em alguns aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, **Anais...** Florianópolis, 2000. p. 4806 – 4815, 2004.
- AMORIM, C. L. G. Estudo das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X. **Tese** (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 128 p., 2007.
- ANDERSON, R; RAYHANI, M. T.; ROWE, R. K. Laboratory investigation of GCL hydration from clayey sand. **Journal of Geotextiles and Geomembrane**, Elsevier, v.31, p. 31–38, 2012.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. 2ed. Amsterdam, A. A. Balkema, 1994. 627p.

APPENROTH, K. J. **What are “heavy metals” in plant sciences.** Acta Physiol Plant, v. 32, p. 615-619, 2010.

ARAB, P. B. Transporte de Cu^{2+} em *liners* compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL). 2011. 117p. **Dissertação de Mestrado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

ARAB, P. B.; ARAUJO, T. P.; PEJON, O. J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. **Applied Clay Science**, v.114, p.133–140, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2016.** São Paulo, SP, 2016, 60 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6459:** Solo – Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 6458:** Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm – Determinação da massa específica, massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2016 [versão corrigida 2:2017].

_____. **NBR 7180:** Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 7181:** Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 7182:** Solo – Ensaio de Compactação. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR 10004:** Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10157:** Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 11578:** Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 12023:** Solo-cimento, Ensaio de Compactação. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 13896:** Aterros de resíduos não perigosos- Critérios para projeção, implantação e operação. Rio de Janeiro, 1997.

- AZEVEDO, I. D. D.; NASCENTES, C. R.; MATOS, A. T.; AZEVEDO, R. F. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em latossolo compactado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.623-630, 2005.
- BANAT, F. A.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. Adsorption of phenol by bentonite. **Elsevier**, v. 107, p. 391-398, 2000.
- BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater**. Arabian Journal of Chemistry, v. 4, p. 361 - 377, 2011.
- BASSO, J. B. Migração de K^+ , Cu^{2+} e Cl^- em solos do subgrupo Iatararé no estado de São Paulo: ensaios sorativos, percolação em colunas e simulações geoquímicas, 2010. **Tese de Doutorado** (Geociências), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- BATISTA, P.; LEITE, A. L. Misturas de um solo laterítico com cimento e bentonita para uso em cortinas verticais. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto (MG), v. 63, n. 2, p. 255-263, 2010.
- BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. Contaminant transport mechanisms In: BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. **Groundwater contamination – transport and remediation**. Prentice Hall, Nova Jersey, p.119-164, 1994.
- BENSON, C. H.; ZHAI, H.; WANG, X. Estimating Hydraulic Continuity of Compacted Clay Liners. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 120, n. 2, p. 366-387, 1994.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, **Rev Adv. Colloid Interface Sci.** v.140, p.114-131, 2008.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo, Oficina de textos, 2008. 248p.
- BOSCOV, M. E. G.; OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M. P.; SILVA, M. M. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, **Anais..**São José dos Campos, p. 323-330, 1999.
- BOUAZZA, A. Geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes**, Elsevier, v. 20, p. 3-17, 2002.

BRASIL. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política nacional de resíduos sólidos [recurso eletrônico] – 2 ed., Brasília, DF, 2012. 73p.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science Series**. Elsevier, Amsterdam, v.1, p. 19-86, 2006.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Instituto Agronômico, Campinas, 2009. 77p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e Suas Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, v.1, 6ª ed. Rev. e ampl. (9ª impr.), 234 p., 2008.

CAREY, P.; CARTY, G.; DONLON, B; HOWLEY, D.; NEALON, T. **Landfill Manuals – Landfill site design**. Technical Resource Document, Environmental Protection Agency (EPA), Ireland, 138p., 2000.

CARNEIRO, C.D.R. Viagem virtual ao Aquífero Guarani em Botucatu (SP): Formações Pirambóia e Botucatu, Bacia do Paraná. **Revista Terra e Didática**, v.3, n.1, p. 50-73., 2007.

CHAI, J.C.; MIURA, N. Comparing the performance of landfill liner systems. **J Mater Cycles Waste Management**, Springer, v. 4, p. 135-142, 2002.

COGO, J. M. Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo, 2011. **Dissertação de mestrado** (Geociências), Universidade Federal do Mato Grosso, 2011, 99 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Resíduos sólidos industriais**, 2ed. rev. ampl., São Paulo, 1993.

_____. **Texto explicativo – Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo**. Diretoria de controle de licenciamento ambiental, São Paulo, SP, 14p., 2016.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 357/05** – Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, CONAMA, 2005.

_____. **Resolução 420/09** – Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, CONAMA, 2009.

_____. **Resolução 430/11** – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Brasília, CONAMA, 2011.

CORREIA, S. L.; BLOOT, E. L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. **Caracterização físico-química de argilas da região norte de Santa Catarina**. Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 10 p., 2009.

COSTA, C.; CARVALHO, P. A.; BORDADO, J.C.; NUNES, A. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Revista Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n.3/4, 2009, pp.31-35.

DANIEL, D. E. Clay Liners. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. Chapman & Hall, Londres, p.137-163, 1993.

DANIEL, D. E. **Pollution Prevention in Landfills Using Engineered Final Covers**. In: Sarsby, R. W. (Org.). GREEN '93 - An international symposium on Geotechnics Related to the Environment. Anais...v.1, p. 73-92, Balkema, Rotterdam, 1995.

DAS, B. M. **Fundamentos de Engenharia Geotécnica**. 6ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 559 p.

DEUTSCH, W.J. **Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination**. CRC Press LLC, Florida, 221p., 1997.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de

gemas: exemplos brasileiros. **Rev. Pesquisas em Geociências**, v.30, n.3, p. 3 - 15, 2003.

DUFFUS, J.H. "Heavy Metals "- A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). **Pure Appl.Chem.**, v. 74, n. 5, p. 793 –807, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - ENGLAND AND WALES. Statutory Instrument 2002 N° 1559 Landfill (England and Wales) Regulations, 2002. Disponível em: < <https://www.legislation.gov.uk/ukdsi/2002/0110395905>>. Acesso em 24.10.2017.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) – UNITED STATES. **Geosynthetic Clay Liners Used in Municipal Solid Waste Landfills**. Solid Waste and Emergency Response, Technical Resource Document, 2001, 8 p.

FAGUNDES, J. R. T. Estudo Integrado das Características Geológico-Geotécnicas com Vista à Avaliação de Recarga de Aquífero: Região de São Carlos-SP. **Tese de Doutorado** - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010, 2v.

FERRARI, A. A. P. Viabilidade da utilização de silte compactado como material de impermeabilização em aterro de resíduos. **Dissertação de Mestrado** - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

FERREIRA, A.G. Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química. São Carlos-SP, 2010, 134 p. **Dissertação de Mestrado**, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc., 2ª ed., 500 p., 1999.

FETTER, C. W. Water quality and ground-water- contamination. In: FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, Inc., 4ª ed., p.385-440, 2001.

FITTS, C. R. Groundwater contamination. In: FITTS, C. R.. **Groundwater Science**. Elsevier, p.339-404, 2002.

- FOLKES, D. J. Control of contaminant migration by the use of liners. **Canadian Geotechnical Journal** (Fifth Canadian Geotechnical Colloquium), v.19, p.320-344, 1982.
- FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Alemanha, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2ª ed., 486 p., 1981.
- FRANCISCA, F.M.; GLATSTEIN, D.A. Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate. **Applied Clay Science**, v.49, p.187–193, 2010.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliff: Prentice-Hall, 1979.
- GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v.52, p.151-170, 1997.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1988.
- GRIM, E. R. **Clay Mineralogy**. 1 ed., New York: McGraw-Hill Book Company, INC., 384p., 1953.
- GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy**. McGraw-Hill, New York, 1962, 422p.
- HAN, D.; TONG, X.; CURRELL, M. J.; CAO, G.; JIN, M.; TONG, C. Evaluation of the impact of an uncontrolled landfill on surrounding groundwater quality, Zhoukou, China. **Journal of Geochemical Exploration**, Elsevier, 2013, 16 p.
- HOORNWEG, D; BHADA-TATA, P. What a waste: a global review of solid waste management. **Banco Mundial (World Bank)**, Washington, n.15, 116p., 2012.
- HUGHES, K, L.; CHRISTY, A. D.; HEIMLICH. J. E. Landfill Types and Liner Systems. Ohio State Universit, **Extension Fact Sheet**, 4p., 2005.
- ILYIN, I.; BERG, T.; DUTCHAK, S.; PACYNA, J. Heavy metals. In: LOVBLAD, G.; TARRASÓN, L.; TOESETH, K.; DUTCHAK. **EMEP Assessment Report – Part I**. Oslo, p. 107-128, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 219 p., 2010.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO F. E.; AYUCITRA, A. Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents. In: ISMADJI, S.; SOETAREDJO F. E.; AYUCITRA, A. (Org.). **Clay materials for environmental remediation**, Springer, (1. ed.), 2015, p. 5-37.

JAN, A. T.; AZAM, M.; SIDDIQUI, K.; ALI, A.; CHOI, I.; HAQ, Q. M. R. **Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants**. International Journal of Molecular Sciences, v. 16, p. 29592-29630, 2015.

JINGJING, F. Leakage Performance of the GM + CCL Liner System for the MSW Landfill. **The Scientific World Journal**, 2014, 9 p.

KAYA, A.; DURUKAN, S. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. **Applied Clay Science**, Elsevier, v. 25, p. 83–91, 2004.

KAYABALI, K. Engineering aspects of a novel landfill liner material: bentonite-amended natural zeolite. **Engineering Geology**, Elsevier, v. 46, p. 105-114, 1997.

KENNEY, T. C.; VAN VEEN, W. A.; SWALLOW, M. A.; SUNGAILA, M. A. Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 29, n.3, p.364–374, 1992.

KIM, D.; SHIN, M.; CHOI, H.; SEO, C.; BAEK, K. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. **Elsevier - Desalination**, v. 223, p. 283-289, 2008.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.32, n.4, p. 297-336, 2002.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**, 23^a ed. Bookman, 706p., 2012.

KLEPPE, J.H., OLSON, R.E. **Desiccation cracking of soil barriers**. In: JOHNSON, A.I., FROBEL, R.K., CAVALLI, N.J., PETTERSSON, C.B. (Eds.). Hydraulic barriers in soil and rock. ASTM STP, v. 874, Philadelphia, p. 263– 275, 1985.

LAGALY, G. Colloid clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science Series**. Elsevier, Amsterdam, v.1, p. 141-245, 2006.

LAMBE, T.W. The structure of compacted clay. **Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division**. v.84, n.2, p. 1654-1 – 1654-34, 1958.

LAN, T. N. Un nouvel essai d'identification des sols: l'essai au bleu de methylene. Bull. Liaison Labo. P. et Ch., v.88, p. 136-137, 1977.

LEE, S.; HSU, H.; TUAN, W. Oxidation behavior of copper at a temperature below 300°C and the methodology for passivation. **Materials research**, v.19, n.1, p. 51–56, 2016.

LOCASTRO, J. K.; ANGELIS, B. L. D. Barreiras de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. **Revista eletrônica em gestão e educação e tecnologia ambiental**, v.20, n.1, p.200-210, 2016.

LOCH, F. C. Barreiras de solos estabilizados com cal e cimento para proteção ambiental, 2013. **Dissertação de Mestrado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013, 242 p.

LOCH, F. C. Estudo integrado do comportamento de misturas de solo arenoso, argila e cimento para aplicação em barreiras de proteção ambiental, 2019. **Tese de Doutorado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

LUCIANTCHUKI, J. A. Influência do teor de bentonita na condutividade hidráulica e na resistência ao cisalhamento de um solo arenoso utilizado como barreira impermeabilizante, 2007. **Dissertação de Mestrado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007, 124 p.

MACKENZIE, R.C. **Differential Thermal Analysis**. 1ª ed., Academic Press, London, 1970.

MASZKOWSKA, J.; KOLODZIEJSKA, M.; BIALK-BIELINSKA.; MRAZIK, W.; KUMIRSKA, J.; STEPNOWSKI, P.; PALAVINSKAS, R.; KRUGER, O.; KALBE, U. Column and batch tests of sulfonamide leaching from diferente types of soil. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 260, p. 468-474, 2013.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto:** Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo, Pini, 1994. 573p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto:** Microestrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo, IBRACON, 2008. 674p.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão bibliográfica sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção – uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.

MITCHELL, J. K.; HOOPER, D. R.; CAMPANELLA, R. G. Permeability of compacted clay. **Journal of Soil Mechanics and Foundation Division**. ASCE, v.91, n.4, p.41-65, 1965.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C., JR. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, Oxford, 1997, 378 p.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, p. 39-49, 1999.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy – Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorsquite – Sepiolite, and Common Clays**. British Library Cataloguing. Amsterdam. 180p. 2007.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Elsevier - Engineering geology**, v. 60, p. 193-207, 2001.

MURO, M. D. Carta de zoneamento para seleção de áreas frente à instalação de aterros sanitários no município de São Carlos-SP Escala 1:50.000. **Dissertação de Mestrado** (Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000. 2v.

MUSSO, M. Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana. 2008. 227p. **Tese de Doutorado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

NASCENTES, R. D. S. Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NAKAMURA, C. Y.; MARQUES, E.; VILELA, P.; ODA, T.; LIMA, L.; COSTA, R.; AZEVEDO, I. C. Avaliação da qualidade da água subterrânea no entorno de um aterro sanitário. **Águas Subterrâneas**, v. 28, n. 2, p. 28-40, 2014.

NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos** – Ensaio de Laboratório. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 1995. 248p.

OGATA, A. **Theory of dispersion in a granular medium**. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-I, p. 11-34, 1970.

PABLOS, M.V.; MARTINI, F.; FERNANDEZ, C.; BABIN, M.M.; HERRAEZ, I.; MIRANDA, J.; MARTINEZ, J.; CARBONELL, G.; SAN-SEGUNDO, L.; GARCIA-HORTIGUELA, P.; TARAZONA, J.V. Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity. **Waste Management**, v. 31, p. 1841–1847, 2011.

PALMA, J. B.; MATOS, S.; ABILIO, G. S. Contaminação de materiais geológicos e da água subterrânea. In: ZUQUETTE, L. V (Org.). **Geotecnia Ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 1ª ed., p.183-213.

PATIL, M. R.; QUADRI, S. S.; LAKSHMIKANTHA, H. Alternative materials for landfill liners and covers. Indian Geotechnical Conference (IGC), **Contributory Papers**, v.1, p.301-304, 2009.

PEJON, O. J. Mapeamento Geotécnico Regional da Folha de Piracicaba-SP (escala 1:100.000): Estudo de Aspectos Metodológicos, de Caracterização e de Apresentação de Atributos. **Tese de Doutorado** (Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992, 2v.

PICANÇO, M. S.; ANGÉLICA, R. S.; BARATA, M. S. **Cimentos Portland aditivados com arenito zeolítico com propriedades pozolânicas**. Revista Matéria, p. 68-80, 2014.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 Aulas**. 3ª Ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2006. 355 p.

POTGIETER, J. H.; POTGIETER-VERMAAK, S. S.; KALIBANTONGA, P. D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. **Minerals Engineering**, Elsevier, v. 19, p. 463-470, 2006.

POTTER, H. A. B; YONG, R. N. **Waste disposal by landfill in Britain: problems, solutions and the way forward**. In: Sarsby, R. W. (Org.). GREEN '93 - An international symposium on Geotechnics Related to the Environment. Anais...v.1, p. 167-173, Balkema, Rotterdam, 1995.

RIBEIRO, R.A.V. Avaliação do desempenho hidráulico de barreiras de proteção ambiental produzidas com solo laterítico arenoso compactado, estabilizado quimicamente. 2002. **Dissertação de Mestrado** (Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, Ilha Solteira, 2002, 88p.

RIZZO, R. P.; LOLLO, J. A. Capacidade de retenção de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Eng. Sanit. Ambienta.**, v. 11, n. 3, p. 250-259, 2006.

ROUSE, J. V.; PYRIH, R. Z. Geochemistry. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. Chapman & Hall, Londres, p.15-32, 1993.

ROWE, R. K. **Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook**. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1088 p., 2001.

ROWE, R.K. Performance of GCLS in liners for landfill and mining applications. **Environmental Geotechnics**, v. 1, p. 3-21, 2014.

ROWE, R. K; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W. I.; BOOKER, J. R. **Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**, 2nd ed, Spon Press, 587p., 2004.

ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOUS, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. Technical Resource Document, Environmental Protection Agency (EPA), 530/SW-87-006, 1992.

SÁNCHEZ, L. E. Origem e difusão da avaliação de impacto ambiental. In: SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos**. São Paulo: Oficina de Textos, 4ª ed., p.47-76, 2013.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. Ver. E ampl. São Paulo: Edgar. Blucher, v.1, 408p., 1992.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science Series**. Elsevier, Amsterdam, v.1. 2006, p. 87-113.

SENFF, L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Hidratação do cimento CP V ARI – RS: Influência da água nas reações de hidratação. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, **Anais...** p. 1-12, São Pedro, São Paulo, 2005.

SHACKELFORD, C. D. Contaminant transport. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. Chapman & Hall, Londres, p.33-65, 1993.

SHACKELFORD, C. D. **Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review**. Journal of Contaminant Hydrology, v. 7, p. 177-217, 1991.

SHACKELFORD, C. D. **The SSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics**. Canadian Geotechnical Journal - NRC Research Press, v. 51, p. 1219-1242, 2014.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil**. Journal of Geotechnical Engineering, v. 117, n. 3, p. 476-484, 1991.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão critica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 27-28, p. 65-78, 2007.

SOARES, V. Utilização de mistura de solo saprolítico com bentonita na construção de revestimento de fundo de aterros. **Dissertação de Mestrado** (Engenharia Civil), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012, 105 p.

SOUZA, R. F. C. Estudo da influência da sucção na pressão de expansão de materiais argilosos com a técnica da transferência de vapor, 2014. 244p. **Tese de Doutorado** (Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

STĘPNIEWSKI, W.; WIDOMSKI, M. K.; HORN R. Hydraulic Conductivity and Landfill Construction. In: DIKINYA, O. (editor). **Developments in Hydraulic Conductivity Research**. Rijeka: InTech, p. 249-270, 2011.

- TAHA, M.R.; KABIR, M.H. Tropical Residual Soil as Compacted Soil Liners, **Environmental Geology**, Vol. 47, No. 3, 2005, pp. 375-381.
- TANTAWY, M. A. Effect of high temperatures on the microstructure of cement paste. **Journal of materials science and chemical engineering**, v.5, p. 33–48, 2017.
- TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Revista Ambiente Construído**, v.12, n. 2, p. 151–163, 2012.
- TAY, Y.Y.; STEWART, D.I.; COUSENS, T.W. Shrinkage and dessication cracking in bentonite-sand landfill liners. **Engineering Geology**, Elsevier, v. 60, p. 263–274, 2001.
- TUNCAN, A.; TUNCAN, M.; KOYUNCU, H.; GUNEY, Y. Use of natural zeolites as a landfill liner. **Waste Management & research**, v. 21, p. 54-61, 2002.
- VILAR, O. M.; MACHADO, S. L.; CARVALHO, M. F. Resíduos Sólidos. In: ZUQUETTE, L. V (Org.). **Geotecnia Ambiental**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. 1^a ed., p.215-258.
- WIDOMSKI, M. K.; STEPNIIEWSKI, W.; HORN R. Hydraulic properties of clay liners of waste landfills compacted at various water contents. **Rev. Proceedings of ECOpole**, v.1, n.19, p. 145-151, 2015.
- YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. Lewis Publishers, New York, 319 p., 2003.
- YONG, R.N.; MOHAMMED, A.M.O.; WARKENTIM, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam, Elsevier, 327 p., 1992.
- ZATTA, L. Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para escarificação (m)etólica de ácidos graxos, 2010. **Dissertação de Mestrado** (Engenharia – Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, 96 p., 2010.
- ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR., E. M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. In: **Rev. Escola de Minas**, Ouro Preto, V. 61, 219-230, 2008.

APÊNDICE A

Tabelas e gráficos com os dados do Ensaio de Equilíbrio em Lote (Batch Test) pelo método ECI

Apêndice A.1 – Dados do ensaio de equilíbrio em lote pelo método ECI com os valores de concentrações inicial de Cu²⁺ de 316, 768 e 1540 mg/L.

Amostra	<i>n</i>	<i>p_d</i>	RSS	Ms	V (mL)	Ce Cu ²⁺ (mg/L)	Adsorvido (mg/L)	Adsorvido (%)	S _{CTC} (mg/g)	S (mg/g)	% CTC ocupada	pH antes	pH depois	CE antes	CE depois
Concentração 0,005 M CuCl ₂ ·2H ₂ O e 316 mg/L de Cu ²⁺															
Solo	0,27	1,93	1/4	25,00	100	219,38	96,62	30,58	0,25	0,39	152,05	5,04	5	1102	1168
			1/7	14,29		247,02	68,98	21,83		0,48	189,98	5,08	4,92	1092	1174
			1/10	10,00		263,89	52,11	16,49		0,52	205,00	5,23	4,78	1090	1159
			1/13	7,69		276,02	39,98	12,65		0,52	204,46	5,15	5,1	1087	1153
			1/16	6,25		281,51	34,49	10,92		0,55	217,11	5,02	5,07	1101	1149
SC	0,28	1,93	1/4	25,00	100	250,60	65,40	20,70	0,31	0,26	84,01	5,27	4,9	1104	1253
			1/8	12,50		260,83	55,17	17,46		0,44	141,74	4,76	4,75	1094	1177
			1/10	10,00		267,69	48,31	15,29		0,48	155,15	4,72	4,69	1090	1204
			1/12	8,33		273,81	42,19	13,35		0,51	162,60	4,77	4,86	1089	1176
			1/14	7,14		274,55	41,45	13,12		0,58	186,38	4,85	4,87	1090	1175
SB	0,27	1,90	1/12	8,33	100	153,03	162,97	51,57	2,85	1,96	68,54	5,43	5,26	1119	1232
			1/16	6,25		173,71	142,29	45,03		2,28	79,79	5,48	5,28	1122	1198
			1/20	5,00		195,65	120,35	38,09		2,41	84,36	5,51	5,25	1092	1185
			1/24	4,17		203,24	112,76	35,68		2,71	94,85	5,57	5,3	1094	1177
			1/28	3,57		221,81	94,19	29,81		2,64	92,44	5,39	5,22	1107	1190
SCC	0,29	2,02	1/20	5,00	100	165,69	150,31	47,57	0,20	3,01	1501,81	5,8	6,17	1102	1097
			1/26	3,85		178,35	137,65	43,56		3,58	1787,95	5,75	5,63	1083	965
			1/32	3,13		189,95	126,05	39,89		4,03	2015,07	5,74	5,75	1087	1020
			1/44	2,27		216,32	99,68	31,54		4,39	2192,93	5,81	5,24	1080	1083
			1/56	1,79		225,81	90,19	28,54		5,05	2525,19	5,75	5,63	1075	1075
SCB	0,27	1,92	1/50	2,00	100	195,23	120,77	38,22	1,04	6,04	579,45	5,68	6,39	1109	1227
			1/56	1,79		204,72	111,28	35,22		6,23	597,97	5,63	6,17	1110	1200
			1/60	1,67		211,05	104,95	33,21		6,30	604,24	5,49	6,21	1108	1177
			1/64	1,56		213,16	102,84	32,55		6,58	631,57	5,63	5,94	1102	1217
			1/68	1,47		218,43	97,57	30,88		6,63	636,63	5,67	6,16	1084	1147

Amostra	<i>n</i>	<i>p_d</i>	RSS	Ms	V (mL)	Ce Cu ²⁺ (mg/L)	Adsorvido (mg/L)	Adsorvido (%)	S _{CTC} (mg/g)	S (mg/g)	% CTC ocupada	pH antes	pH depois	CE antes	CE depois
Concentração 0,012 M CuCl ₂ ·2H ₂ O e 768 mg/L de Cu ²⁺															
Solo	0,27	1,93	1/4	25,00	100	620,04	147,96	19,27	0,25	0,59	232,84	4,51	4,31	2250	2130
			1/7	14,29		669,53	98,47	12,82		0,69	271,17	4,09	4,42	2420	2370
			1/10	10,00		694,02	73,98	9,63		0,74	291,05	4,05	4,29	2410	2370
			1/13	7,69		709,33	58,67	7,64		0,76	300,08	4,19	4,28	2490	2320
			1/16	6,25		719,28	48,72	6,34		0,78	306,70	4,15	4,33	2510	2390
SC	0,28	1,93	1/4	25,00	100	612,64	155,36	20,23	0,31	0,62	199,57	4,2	4,36	2540	2470
			1/8	12,50		675,91	92,09	11,99		0,74	236,60	4,22	4,33	2590	2460
			1/10	10,00		689,94	78,06	10,16		0,78	250,70	4,25	4,36	2360	2280
			1/12	8,33		700,14	67,86	8,84		0,81	261,51	4,21	4,31	2500	2420
			1/14	7,14		708,31	59,69	7,77		0,84	268,39	4,32	4,37	2440	2370
SB	0,27	1,90	1/8	5,00	40	534,00	234,00	30,47	2,85	1,87	65,61	5,25	4,91	2530	2500
			1/12	3,33		581,40	186,60	24,30		2,24	78,48	4,79	4,89	2570	2460
			1/16	2,50		614,70	153,30	19,96		2,45	85,97	5,22	4,94	2570	2430
			1/20	2,00		638,40	129,60	16,88		2,59	90,84	5,47	4,85	2520	2430
			1/24	1,67		657,30	110,70	14,41		2,66	93,12	5,03	4,88	2490	2420
SCC	0,29	2,02	1/20	5,00	100	332,03	435,97	56,77	0,20	8,72	4355,96	5,45	5,71	2120	1936
			1/26	3,85		386,88	381,12	49,62		9,91	4950,35	5,39	5,59	2060	1912
			1/38	2,63		477,44	290,56	37,83		11,04	5515,93	5,49	5,52	2020	1955
			1/50	2,00		539,94	228,06	29,70		11,40	5696,65	5,46	5,43	2010	1959
			1/56	1,79		549,88	218,11	28,40		12,21	6101,91	5,51	5,14	2010	1991
SCB	0,27	1,92	1/32	3,13	100	443,51	324,49	42,25	1,04	10,38	996,36	5,68	2120	5,82	2140
			1/38	2,63		469,53	298,47	38,86		11,34	1088,30	5,62	2100	5,69	2130
			1/44	2,27		502,95	265,05	34,51		11,66	1119,04	5,47	3280	5,38	3220
			1/50	2,00		531,01	236,99	30,86		11,85	1137,01	5,65	2030	5,56	2120
			1/56	1,79		544,79	223,21	29,06		12,50	1199,43	5,67	2090	5,61	2060

Amostra	<i>n</i>	<i>p_d</i>	RSS	Ms	V (mL)	Ce Cu ²⁺ (mg/L)	Adsorvido (mg/L)	Adsorvido (%)	S _{CTC} (mg/g)	S (mg/g)	% CTC ocupada	pH antes	pH depois	CE antes	CE depois
Concentração 0,024 M CuCl ₂ ·2H ₂ O e 1540 mg/L de Cu ²⁺															
Solo	0,27	1,93	1/4	25,00	100	1245,61	294,39	19,12	0,25	1,18	463,26	4,17	4,07	4810	4130
			1/7	14,29		1346,63	193,37	12,56		1,35	532,51	4,1	4,08	4540	4230
			1/10	10,00		1391,53	148,47	9,64		1,48	584,10	4,05	4,01	4612	4310
			1/13	7,69		1425,21	114,80	7,45		1,49	587,11	4,09	4,05	4455	4250
			1/16	6,25		1443,06	96,94	6,29		1,55	610,19	4,1	4,02	4512	4420
SC	0,28	1,93	1/4	25,00	100	1215,00	325,00	21,10	0,31	1,30	417,50	4,17	4,16	4440	4420
			1/8	12,50		1350,72	189,28	12,29		1,51	486,32	4,09	4,17	4410	4370
			1/10	10,00		1378,78	161,22	10,47		1,61	517,78	4,31	4,19	4540	4520
			1/12	8,33		1399,18	140,82	9,14		1,69	542,68	4,11	4,18	4570	4550
			1/14	7,14		1415,51	124,49	8,08		1,74	559,72	4,06	4,21	4590	4580
SB	0,27	1,90	1/8	5,00	40	1106,80	433,20	28,13	2,58	3,47	121,46	4,9	4,77	4470	4490
			1/12	3,33		1204,00	336,00	21,82		4,03	141,31	4,88	4,71	4630	4610
			1/16	2,50		1263,40	276,60	17,96		4,43	155,11	4,67	4,79	4550	4540
			1/20	2,00		1316,80	223,20	14,49		4,46	156,46	4,75	4,73	4640	4620
			1/24	1,67		1352,80	187,20	12,16		4,49	157,46	4,81	4,79	4580	4590
SCC	0,29	2,02	1/20	5,00	100	668,07	871,93	56,62	0,20	17,44	8711,92	4,96	5,03	4500	4260
			1/26	3,85		840,01	699,99	45,45		18,20	9092,20	4,88	4,97	4460	4340
			1/32	3,13		915,52	624,48	40,55		19,98	9983,28	4,91	4,93	4470	4300
			1/44	2,27		1063,47	476,53	30,94		20,97	10474,69	4,92	4,82	4460	4350
			1/56	1,79		1114,49	425,51	27,63		23,83	11904,08	4,88	4,88	4460	4410
SCB	0,27	1,92	1/32	3,13	100	889,50	650,51	42,24	1,04	20,82	2028,18	4,96	4,510	5,07	4380
			1/38	2,63		952,25	587,75	38,17		22,33	2176,11	5,03	4490	5,05	4330
			1/44	2,27		1026,74	513,26	33,33		22,58	2200,37	5,03	4400	5,05	4390
			1/50	2,00		1069,09	470,91	30,58		23,55	2294,13	5,07	4530	4,97	4410
			1/56	1,79		1105,82	434,18	28,19		24,31	2368,99	5,03	4380	4,87	4320

Apêndice A.2 – Isotermas de sorção do ensaio de equilíbrio em lote pelo método ECI com os valores de concentrações inicial de Cu^{2+} de 316, 768 e 1540 mg/L.