UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA

PAOLA BRUNO ARAB

Transporte de Cu^{2+} em *liners* compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL)

São Carlos - SP
2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA

Transporte de Cu^{2+} em *liners* compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL)

PAOLA BRUNO ARAB

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Pós Graduação em Geotecnia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Osni José Pejon

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos – SP
2011

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Arab, Paola Bruno

A658t Transporte de Cu^{2+} em *liners* compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL) / Paola Bruno Arab ; orientador Osni José Pejon. -- São Carlos, 2011.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Geotecnia) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. *Liners* compostos. 2. Ensaio de percolação em coluna. 3. Transporte de íons. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Geólogo **PAOLA BRUNO ARAB**

Título da dissertação: **Transporte de Cu^{2+} em liners compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL).**

Data da defesa: 06/09/2011:

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Titular **Osni José Pejon (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovada
Profª. Associada **Maria Eugenia Gimenez Boscov** (Escola Politécnica/USP)	APROVADA
Profª. Drª. **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Titular **Osni José Pejon**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

Dedico este trabalho às “minhas crianças”,
meus queridos irmãos Marcella e Leonardo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pelo auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Osni José Pejon pela orientação, compreensão e pelos conselhos tanto na vida profissional quanto pessoal.

Ao Prof. Dr. Lázaro Valentim Zuquette, especialmente, por todo o apoio profissional e pessoal, carinho, preocupação e suporte.

Aos funcionários do departamento de Geotecnia, Oscar (Chuck), José Luiz, Décio, Benedito, Maristela, Álvaro, Neiva, Herivelto, Toninho e Clever pela atenção. E em especial ao "Seu" Antônio pela amizade e grande auxílio prestado a este trabalho.

Aos colegas Diovane, Nestor, Oswaldo, Albano, Thiago (Carioca), Vinícius, Gian Franco, Pablo, Vivian, Mariana, Liliana, Jenny, Miguel, Lizandra, Fernando, Simone, Júnio, Ítalo, Patrícia, Thiago (Minero), Camilo, Karina, Filipe, Bruno, Rômulo, Jaqui, Jorge, Marcus Vinícius, Wanessa, Giovana e Juliana pela amizade.

À Rafaela ("Sister") pelas dicas valiosas, contribuindo para a realização deste trabalho.

À Claudinha por ter realizado algumas coletas dos ensaios para que eu pudesse sair de São Carlos e por ser minha psicóloga nas horas vagas.

À Benê por me manter sempre desperta com seu cafezinho amargo.

À minha família pelo apoio e incentivo, principalmente aos meus irmãos Marcella e Leonardo por serem minha fonte de inspiração.

A hero is someone who understands the
responsibility that comes with his freedom.
Bob Dylan

RESUMO

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

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de *liners* compostos frente a soluções de $CuCl_2.2H_2O$. Foram utilizados um solo argiloso compactado (CCL) da Formação Corumbataí (interior do estado de São Paulo) e um geocomposto bentonítico (GCL) de fabricação nacional. Quatro corpos de prova foram preparados para a realização do ensaio de percolação em coluna, sendo dois montados com CCL sobre GCL e outros dois com GCL sobre CCL. Os corpos de prova com configurações distintas foram submetidos à percolação de duas soluções de Cu^{2+}: uma com concentração de 0,024M e outra com 0,012M. Após o início da percolação da solução contaminante houve aumento da condutividade hidráulica, porém os valores mantiveram-se na ordem de 10^{-11} m/s, compatíveis com as exigências requeridas em diversas legislações ambientais. O *liner* composto mostrou-se mais eficiente como barreira de controle de fluxo comparado com Musso (2008), que estudou ambos materiais separadamente. A configuração dos *liners* não influenciou os valores de R_d obtidos, ao contrário da concentração das soluções. Observou-se que os resultados de R_d são inversamente proporcionais às concentrações utilizadas. Neste trabalho, os valores de R_d obtidos foram maiores que em Musso (2008), evidenciando a vantagem de se combinar diferentes materiais para a contenção de íons.

Palavras-chave: *liners* compostos, ensaio de percolação em coluna, transporte de íons.

ABSTRACT

ARAB, P. B. Cu^{2+} transport in composite *liners* made with compacted clay soil (CCL) and geosynthetic clay *liner* (GCL), 2011. 117p. Master Dissertation – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

This research evaluated composite liners performance when permeated by $CuCl_2.2H_2O$ solution. It were used a compacted clayey soil (CCL) samples from Formação Corumbataí (state of São Paulo) and a geosynthetic clay liner (GCL) manufactured in Brazil. Four specimens were prepared to column percolation tests. A pair of them was made with CCL on top of GCL and the other two with GCL on top of CCL. Specimens with different configurations were subjected to two Cu^{2+} solutions: one with a concentration of 0,024M and other with 0,012M. Just after solution percolation began, there was an increase of hydraulic conductivity, but remaining around 10^{-11} m/s, in accordance with environmental laws. The composite liners demonstrated to be more efficient as barrier when compared to Musso (2008), which has analyzed both materials separately. The configuration of the liners did not influenced R_d values, unlike solutions concentration. It was observed that R_d results are inversely proportional to used concentrations. R_d values were larger than those obtained in Musso (2008), showing the advantage of matching different materials aiming ions retention.

Keywords: composite liners, column percolation tests, ions transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo da configuração de um aterro sanitário. 30
Figura 2. Seções esquemáticas das porções inferior e superior de um aterro sanitário..... 31
Figura 3. Influência da adição de bentonita na condutividade hidráulica de CCLs. 36
Figura 4. Geocomposto bentonítico composto por montmorillonita sódica. 37
Figura 5. Esquema ilustrativo do comportamento de fluxo através de *liner*s compostos 39
Figura 6. Microestruturas de partículas argilosas: (a) estrutura dispersa, (b) e (c) estruturas floculadas 41
Figura 7. Influência do teor de umidade e da energia de compactação sobre a condutividade hidráulica 42
Figura 8. Exigências de aterros sanitários segundo normas técnicas de vários países 44
Figura 9. Dispersão microscópica em solos: efeito da distribuição da velocidade através de um único poro; efeito da variação do tamanho dos poros; e efeito da tortuosidade das trajetórias de fluxo. 47
Figura 10. Mecanismo de difusão molecular, com transferência de soluto da região mais concentrada para a menos concentrada. 48
Figura 11. Representação do efeito da tortuosidade, sendo L o comprimento percorrido em linha reta, e L_e o caminho tortuoso 50
Figura 12. Efeito da dupla camada difusa de íons, enfatizando a queda de potencial elétrico com o aumento da distância da superfície da argila 55
Figura 13. Curvas de chegada para solutos não reativos (não adsorvidos) e solutos reativos (adsorvidos), segundo Yong et al. (1992). 63
Figura 14. Determinação do Rd a partir da área acima da curva de chegada..... 64
Figura 15. Localização do ponto de coleta do solo estudado. 66
Figura 16. Equipamento utilizado para o ensaio em coluna. 68
Figura 17. Sistema de válvulas e registros para controle do ar pressurizado. 69
Figura 18. Bases inferior e superior com *o-rings*. 69
Figura 19. Compactação de corpo de prova em prensa. 71
Figura 20. Ranhuras sobre a primeira camada de solo. 71
Figura 21. Materiais utilizados para montagem das colunas: 1- *o-rings*; 2- proveta; 3- base superior; 4- base inferior; 5- cilindro com CCL; 6- pedras-porosas; 7- GCL; 8- roscas; 9- malha de *nylon*; 10- mangueiras com anilhas para vedação de orifícios; 11- mangueiras com anilhas para introdução de solução e coleta de efluentes. 72

Figura 22. Coluna após montagem. 72
Figura 23. pH-metro Digimed utilizado na pesquisa. 74
Figura 24. pH-metro Micronal utilizado para medidas de Eh. 74
Figura 25. Condutivímetro Analyser utilizado para medidas de condutividade elétrica 75
Figura 26. A- Fotômetro de chama Micronal (Na^+); B- Espectrofotômetro Hach (Cl^- e Cu^{2+}). 75
Figura 27. Curva granulométrica para o material estudado. 78
Figura 28. Curva de fluência para determinação do limite de liquidez do solo. 79
Figura 29. a) Difratograma de raios-x do solo estudado; b) difratograma de raios-x da bentonita do GCL. 82
Figura 30. Termograma de ATD para o solo estudado. 83
Figura 31. Termograma de ATG para o solo estudado. 83
Figura 32. Termograma de ATD para a bentonita do GCL. 84
Figura 33. Termograma de ATG para a bentonita do GCL. 84
Figura 34. Valores de condutividade elétrica para o CP1. 87
Figura 35. Valores de condutividade elétrica para o CP2. 87
Figura 36. Valores de condutividade elétrica para o CP3. 88
Figura 37. Valores de condutividade elétrica para o CP4. 88
Figura 38. Valores de pH para o CP1. 89
Figura 39. Valores de pH para o CP2. 90
Figura 40. Valores de pH para o CP3. 90
Figura 41. Valores de pH para o CP4. 90
Figura 42. Valores de Eh para o CP1. 91
Figura 43. Valores de Eh para o CP2. 92
Figura 44. Valores de Eh para o CP3. 92
Figura 45. Valores de Eh para o CP4. 92
Figura 46. Diagrama Eh-pH para o cobre. A seta indica a trajetória do comportamento Eh-pH observado no ensaio realizado neste trabalho. 93
Figura 47. Variação da concentração de Na^+ para o CP1. 94
Figura 48. Variação da concentração de Na^+ para o CP2. 94
Figura 49. Variação da concentração de Na^+ para o CP3. 95
Figura 50. Variação da concentração de Na^+ para o CP4. 95
Figura 51. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP1. 96

Figura 52. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP1 ..96
Figura 53. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP2.....97
Figura 54. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP2. .97
Figura 55. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP3.....97
Figura 56. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP3. .98
Figura 57. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP4.....98
Figura 58. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP4. .98
Figura 59. Curva de chegada Cl^- para CP1.....101
Figura 60. Curva de chegada Cl^- para CP2.....102
Figura 61. Curva de chegada Cl^- para CP3.....102
Figura 62. Curva de chegada Cl^- para CP4.....102
Figura 63. Curva de chegada Cu^{2+} para CP1 em função do volume de vazios percolados....104
Figura 64. Curva de chegada Cu^{2+} para CP1 em função do tempo. 104
Figura 65. Curva de chegada Cu^{2+} para CP2 em função do volume de vazios percolados....105
Figura 66. Curva de chegada Cu^{2+} para CP2 em função do tempo. 105
Figura 67. Curva de chegada Cu^{2+} para CP3 em função do volume de vazios percolados....105
Figura 68. Curva de chegada Cu^{2+} para CP3 em função do tempo. 106
Figura 69. Curva de chegada Cu^{2+} para CP4 em função do volume de vazios percolados....106
Figura 70. Curva de chegada Cu^{2+} para CP4 em função do tempo. 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fluxos calculados para três situações de fluxo e três configurações de liners. 40
Tabela 2. Propriedades das argilas que influenciam a capacidade de troca de cátions. 53
Tabela 3. Efeito da temperatura na solubilidade do gipso e da calcita (ph=7.5)..... 60
Tabela 4. Dados da bentonita do GCL (BUENO et al. 2002) e do solo (MUSSO, 2008). 77
Tabela 5. Resultados de massa específica dos sólidos do material estudado..... 77
Tabela 6. Porcentagem granulométrica do solo estudado. 78
Tabela 7. Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) do solo... 79
Tabela 8. Dados do corpo de prova 1..... 80
Tabela 9. Índices físicos do corpo de prova 2. 80
Tabela 10. Índices físicos do corpo de prova 3. 81
Tabela 11. Índices físicos do corpo de prova 4. 81
Tabela 12. Resultados dos parâmetros obtidos através do teste de adsorção de azul de metileno para o solo e para a bentonita..... 85

LISTA DE SIGLAS

ABNT –	Associação brasileira de normas técnicas
ABRELPE –	Associação brasileira de empresas de limpeza pública e resíduos especiais
ATD –	Análise térmica diferencial
ATG –	Análise térmica gravitacional
CCL –	*Compacted Clay liner*
CETESB –	Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
CP –	Corpo de prova
CTC –	Capacidade de troca de cátions
EESC –	Escola de engenharia de São Carlos
e.g. –	Por exemplo
Eh –	Potencial de oxi-redução
GCL –	*Geosynthetic clay liner*
GM -	*Geomembrane*
IBGE –	Instituto brasileiro de geografia e estatística
IP –	Índice de plasticidade
LL –	Limite de liquidez
LP –	Limite de plasticidade
NBR –	Norma brasileira
PEAD –	Polietileno de alta densidade
Ph –	Potencial hidrogeniônico
PVC –	Cloreto de polivinila
RSU –	Resíduos sólidos urbanos

LISTA DE SÍMBOLOS

A -	Área da seção transversal
A_{cb} -	Atividade da fração argila
A_m -	Capacidade de adsorção (isoterma de Langmuir)
C/C_0 -	Concentração relativa
C_0 -	Concentração inicial
C -	Concentração final
C_{ads} -	Concentração adsorvida
C_{aq} -	Concentração em solução
C_e -	Concentração de equilíbrio
D_0 -	Coeficiente de difusão da solução livre
D* -	Coeficiente de difusão efetiva
D_h -	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
D_m -	Coeficiente de dispersividade
e -	Índice de vazios
h -	Carga hidráulica total
i -	Gradiente hidráulico
J -	Fluxo de massa total
J_A -	Fluxo de advecção
J_D -	Fluxo de massa difusivo
J_M -	Fluxo de dispersão mecânica
k -	Condutividade hidráulica
K_d –	Coeficiente de distribuição
L -	Distância em linha reta
L_e -	Distância efetiva
M -	Massa de solo
M_s -	Massa de solo seca
mca -	Metro coluna de água
M_{CP} -	Massa úmida do corpo de prova
N –	Coeficiente experimental de ajuste
Q -	Vazão
R_d –	Fator de retardamento
S -	Índice de sorção
SE -	Superfície específica
S_r –	Grau de saturação

t -	Tempo
T -	Temperatura
V_b -	Valor de azul de metileno
V_s –	Volume de sólidos
V_v –	Volume de vazios
X -	Sólido adsorvente
W_{ot} -	Teor de umidade ótima
α_L -	Coeficiente de dispersividade longitudinal
α_T -	Coeficiente de dispersividade transversal
η-	Porosidade
ρ_d –	Massa específica do solo
ρ_s –	Massa específica dos sólidos
μ -	Coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido
τ -	Fator de tortuosidade
ν -	Velocidade de percolação da água
ν_c -	Velocidade do contaminante
ν_s -	Velocidade linear média da água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 27

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

2.1. DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS 29

2.1.1. Configuração de um aterro sanitário 30

2.2. ÍON COBRE COMO CONTAMINANTE 31

2.3. LINERS 32

2.3.1. Liners argilosos naturais 34

2.3.2. Liners argilosos compactados 34

2.3.3. Liners geossintéticos 36

2.3.4. Liners simples e liners compostos 38

2.3.5. Influência da compactação na condutividade hidráulica de liners de solo compactado 40

2.4. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA IMPERMEABILIZAÇÃO EM ATERROS DE RESÍDUOS ... 42

2.5. TRANSPORTE DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS SATURADOS 44

2.5.1. Advecção 44

2.5.2. Dispersão Hidrodinâmica 45

2.6. MODELO GERAL PARA O TRANSPORTE DE SOLUTOS 51

2.7. INTERAÇÕES ENTRE SOLUÇÕES AQUOSAS E SOLO 52

2.7.1. Teoria da dupla camada elétrica 54

2.7.2. Sorção nos solos 56

2.7.3. Fatores influentes 58

2.7.3.1. Potencial hidrogeniônico (pH) 58

2.7.3.2. Potencial de oxi-redução (Eh) 59

2.7.3.3. Temperatura 60

2.8. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ATENUAÇÃO 60

2.8.1. Ensaio de equilíbrio em lote (Batch Test) 60

2.8.2. Ensaio de percolação em coluna 62

2.8.3. Ensaio de difusão em coluna 64

3. MATERIAIS E MÉTODOS 65

3.1. INTRODUÇÃO 65

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS 66

3.3. ENSAIO DE PERCOLAÇÃO EM COLUNA 67

3.3.1. Equipamento 67

3.3.2. Montagem do ensaio 70

3.3.3. Realização do ensaio em coluna 73

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS 77

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS ESTUDADOS 77

4.1.1. Dados anteriores 77

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO 77

4.2.1. Massa específica dos sólidos (ρ_S) 77

4.2.2. Análise granulométrica conjunta 78

4.2.3. Limites de consistência 79

4.2.4. Dados dos corpos de prova 80

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA 82

4.3.1. Difração de raios-x 82

4.3.2. Análises térmicas diferencial (ATD) e gravitacional (ATG) 82

4.3.3. Teste de Adsorção de Azul de Metileno 85

4.4. RESULTADOS DOS ENSAIOS EM COLUNA 86

4.4.1. Condutividade elétrica 86

4.4.2. Potencial hidrogeniônico (pH) 88

4.4.3. Potencial de oxi-redução (Eh) 91

4.4.4. Variação da concentração de Na^+ 93

4.4.5. Condutividade hidráulica 95

4.4.6. Curvas de chegada para Cl^- 100

4.4.7. Curvas de chegada para Cu^{2+} 103

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 107

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109

1. INTRODUÇÃO

Visto a toxicidade e natureza não-biodegradável dos metais pesados, a disseminação dos mesmos nas águas superficiais e subterrâneas tem se tornado uma séria preocupação ambiental e de saúde pública. Inúmeras tecnologias tem sido desenvolvidas para a remoção de metais pesados de lixiviados e resíduos sólidos, responsáveis pela contaminação não somente da água, mas também do solo. Essas tecnologias incluem métodos como precipitação, adsorção, evaporação e osmose reversa. Segundo Abollino et al. (2003) e Hoda et al. (2009), a adsorção em matrizes sólidas mostra-se um método alternativo plausível economicamente.

Dessa maneira, vários materiais tem sido pesquisados com o objetivo de se avaliar o desempenho em termos de adsorção frente a diversos tipos de íons contaminantes, para atuação como barreiras de controle de fluxo. Uma aplicação muito comum dessas barreiras é observada em aterros sanitários, uma forma de disposição de resíduos com elevado custo-benefício e utilizada amplamente no mundo, principalmente nos países em desenvolvimento.

Tendo em vista tais considerações, o presente trabalho possui o objetivo de determinar o desempenho de barreiras impermeabilizantes compostas de solo argiloso compactado da Formação Corumbataí (interior de São Paulo) e um geocomposto bentonítico de fabricação brasileira frente a uma solução de cloreto de cobre ($CuCl_2.2H_2O$). O cobre é um constituinte comum em resíduos sólidos urbanos, já que se trata de uma matéria-prima amplamente utilizada na indústria da construção civil, telecomunicações e geração e distribuição elétrica.

A motivação do projeto encontra-se no fato de que estudos sobre comportamento de liners compostos ainda são escassos. Além disso, o solo a ser utilizado ocorre em abundância na região e possui características favoráveis à contenção de contaminantes.

A análise do desempenho das barreiras em questão está sendo realizada através de um método comumente empregados para o entendimento dos mecanismos de migração e retenção de contaminantes, bem como os fatores influentes: ensaio de percolação em coluna. O ensaio é desenvolvido em condições aproximadas daquelas ocorridas em campo, porém, costuma ser um experimento de longo prazo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Disposição de resíduos sólidos urbanos

Resíduo pode ser definido como qualquer matéria descartada ou abandonada ao longo de atividades industriais, comerciais, domésticas ou outras; ou, ainda, como produtos secundários para os quais não há demanda econômica, mas há necessidade de disposição (BOSCOV, 2008).

Segundo a ABNT NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), são considerados resíduos sólidos aqueles nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Também estão inclusos nesta definição líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água.

Conforme a ABNT NBR 15.849 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010), resíduos sólidos urbanos (RSU) são resíduos que, em conformidade com o estabelecido na Resolução CONAMA nº 404/2008, sejam provenientes de domicílios, serviços de limpeza urbana, pequenos estabelecimentos comerciais, industriais e de prestação de serviços, que estejam inclusos no serviço de coleta regular de resíduos e, que tenham características similares aos resíduos sólidos domiciliares.

No Brasil, as três principais formas de disposição de RSU são aterro sanitário, aterro controlado e vazadouros (IBGE, 2002). Segundo a ABNT NBR 15.849 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010), aterros sanitários envolvem a disposição dos RSU no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. A técnica utiliza princípios de engenharia para confinar os RSU à menor área possível e reduzi-los ao menor volume possível, selando-os com materiais semi-impermeáveis. Nos aterros controlados, os RSU são depositados no solo sem impermeabilização de base e sistemas de tratamento de efluentes, havendo somente cobertura com solo. Por fim, o vazadouro nada mais é que a disposição inadequada dos RSU, tratando-se do simples descarte sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente e à saúde pública.

A quantidade de RSU dispostos em aterros sanitários vem crescendo anualmente no Brasil, entretanto, a maioria dos municípios ainda não possui tal sistema de disposição de resíduos, principalmente aqueles de menor porte. Conforme dados da ABRELPE (2009), em 2009, 22,9% dos municípios brasileiros dispunham seus RSU em vazadouros, 49% em aterros controlados e 28,1% em aterros sanitários.

2.1.1. Configuração de um aterro sanitário

Um aterro sanitário possui como principais finalidades controlar a migração de contaminantes para o meio ambiente, evitando-se a poluição das águas superficiais e subterrâneas, solo e ar; impedir o contato direto dos resíduos com o substrato; e evitar a exposição prolongada dos mesmos à atmosfera. Dessa maneira, os RSU são dispostos em camadas compactadas envoltas por materiais de baixa permeabilidade. São instalados sistemas de drenagem de percolados e gases entre as camadas isoladas, e esses são dirigidos para o sistema de coleta e tratamento. Cada célula do aterro sanitário é vedada no topo, na base e, quando necessário, nas laterais, também com materiais de baixa permeabilidade. A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo dos revestimentos de base e superior, e a Figura 2 mostra as seções inferior e superior do aterro.

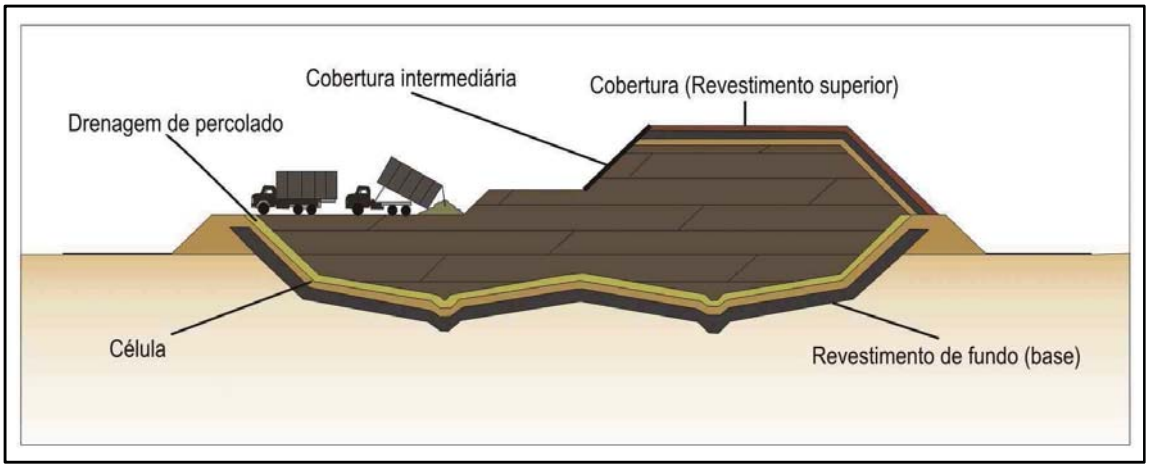

Figura 1. Esquema ilustrativo da configuração de um aterro sanitário (BOSCOV, 2008).

Segundo Boscov (2008), para prevenir a formação e a migração de percolado, é possível diminuir a quantidade de água contida nos resíduos por meio de sua secagem prévia; e eliminar líquidos livres que possam se infiltrar no aterro com a utilização de revestimento

superior, permitindo minimização da área de exposição superficial e coleta das águas superficiais. É importante ressaltar que os revestimentos não são totalmente impermeáveis, portanto, os poluentes alcançam o nível freático, porém com concentrações de acordo com os padrões considerados não nocivos à saúde humana.

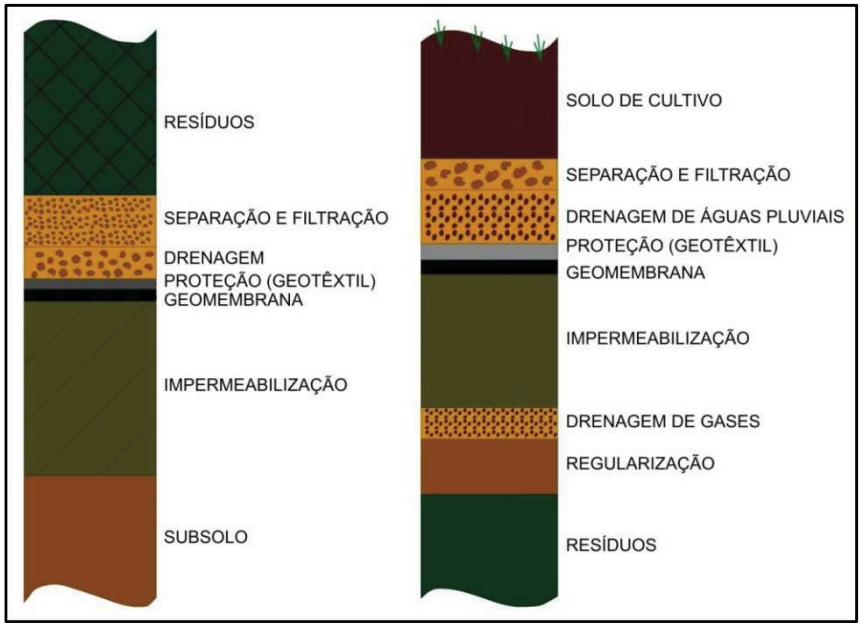

Figura 2. Seções esquemáticas das porções inferior e superior de um aterro sanitário (BOSCOV, 2008).

A escolha do local de instalação de um aterro sanitário parte da caracterização e análise do mesmo. É necessário definir a estratigrafia em subsuperfície, identificar as condições de água subterrânea (verificação de aquíferos e aquitardos, mensuração de níveis piezométricos, caracterização geoquímica das águas), determinar as propriedades das unidades subsuperficiais (principalmente condutividade hidráulica, atenuação geoquímica e resistência), verificar a disponibilidade de materiais de construção e prever o comportamento do local, determinando-se os prováveis impactos ambientais e a estabilidade da obra (DANIEL, 1993).

2.2. Íon cobre como contaminante

O cobre ocorre naturalmente em solos e rochas, e, sendo solúvel em água, o íon pode ser encontrado em pequenas quantidades nas águas superficiais e subterrâneas. Segundo a Portaria nº518/2004 do Ministério da Saúde, a concentração máxima permitida de cobre para

que a água seja considerada potável é de 2 mg/L. Entretanto, podem ocorrer contaminações, dotadas de maiores concentrações do metal, advindas de resíduos sólidos urbanos e industriais, principalmente.

O cobre é um material resistente, durável e com elevadas condutividades térmica e elétrica. Essas são propriedades que garantem sua vigência como uma matéria-prima essencial para a construção da civilização. A indústria da construção civil é um dos principais consumidores de cobre, que é utilizado para a instalação de edificações, tubagens de água e de gás, sistemas térmicos, coberturas ou como componente estrutural. Também é fundamental para a geração e distribuição elétrica, já que se trata de um excelente condutor dessa energia. No caso das telecomunicações é a matéria-prima mais comum na fabricação de cabos telefônicos.

Devido à sua versatilidade em termos de aplicação, é natural que haja uma preocupação em relação à geração de resíduos com cobre como contaminante. Segundo Clareto (1997), a concentração de cobre em chorumes varia, em média, de 0 a 8 mg/L, ou seja, pode ultrapassar o valor máximo permitido de potabilidade da água.

Neste contexto, ressalta-se a importância de formas eficientes de disposição de resíduos sólidos. Nos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, deve-se incentivar a disposição dos resíduos em aterros sanitários, já que a obra proporciona elevado custo-benefício. O Brasil ainda possui inúmeras vantagens, como a abundância de solos argilosos e espaço para instalação de obras. Tal fato, aliado à conscientização da população para reduzir a produção de lixo, é indispensável para manter a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, essenciais à vida. Dessa maneira, pesquisas vêm sendo realizadas para a avaliação de materiais passíveis de serem utilizados como impermeabilizantes no Brasil, sobretudo no interior do estado de São Paulo, como Leite (2000), Leite (2001), Basso (2003), Silva (2005), Musso (2008) e Souza (2009). Esses trabalhos estão relacionados à migração de íons em solos tropicais, abundantes no país.

2.3. Liners

A impermeabilização das células de um aterro sanitário envolve a utilização de barreiras de controle de fluxo, denominadas *liners*. São empregados materiais de baixa condutividade hidráulica para isolamento dos resíduos sólidos, geralmente solos argilosos compactados (CCL) e materiais geossintéticos. *Liners* não possuem uso restrito a aterros

sanitários e industriais, podendo ser aplicados em qualquer obra que necessite de impermeabilização, como lagoas de tratamento de resíduos, lagoas de decantação e diques.

Autores como Folkes (1982), Rowe et al. (1988) e Daniel (1993) citam alguns dos vários materiais que podem ser utilizados como *liners*, podendo-se dividi-los basicamente em três grupos: materiais argilosos naturais, materiais argilosos compactados e materiais geossintéticos.

Materiais alternativos também podem ser empregados como *liners*, como misturas de solo com bentonita ou zeólita, asfalto e camadas estabilizadas quimicamente com cinzas, cimento ou cal.

A zeólita é comumente utilizada no tratamento de lixiviados, principalmente na remoção de metais pesados. Trata-se de um mineral com estrutura cristalina aberta, composta por canais, diferentemente de outros tectossilicatos. Tal estrutura facilita a adsorção de íons menores que os canais, assim o mineral pode ser utilizado como aditivo em *liners* argilosos (AKSOY, 2010). Upmeier e Czurda (1997) estudaram *liners* argilosos com uma adição de 6% de zeólita para avaliar a capacidade de sorção final para diversos íons. Concluiu-se que em alguns casos não houve diferença, como para cádmio e fenol, enquanto que para tálio e zinco houve grande aumento da capacidade de sorção. Já para cromo e tolueno não houve adsorção pela zeólita, pois possuem estruturas muito grandes. Segundo Grim (1953), zeólitas naturais usualmente possuem capacidade de troca de cátions entre 100 e 400 mEq/100g.

O asfalto é utilizado como barreira impermeabilizante desde a década de setenta, porém após a introdução de *liners* compostos de solo compactado e materiais geossintéticos, esse material passou a ser menos aplicado. Para que uma camada asfáltica tenha uma condutividade hidráulica admissível para uso como *liner*, a porcentagem de vazios deve ser menor que 4%; o conteúdo de finos deve ser de 8 a 15%; devem ser feitas duas camadas com espessura mínima de 50 mm; e um fluido asfáltico deve ser aplicado no topo, com espessura de 1 a 3 mm. Deve-se atentar ao fato de que o asfalto geralmente não é resistente a solventes orgânicos e químicos, portanto não devem ser aplicados para resíduos derivados do petróleo, solventes aromáticos, óleos ou haletos de hidrogênio. Além disso, deformações nas camadas asfálticas podem gerar fissuras, comprometendo o desempenho da barreira (BOWDERS et al., 2000).

Palmer et al. (2000) realizaram testes de condutividade hidráulica para *liners* compostos de cinzas geradas a partir da atividade em usinas de carvão. Os resultados mostraram que uma mistura dessas cinzas com um agregado de maior granulometria pode ser

compactado alcançando condutividades hidráulicas compatíveis (10^{-10} m/s) com as normas de *liners*. Entretanto, a construção dessas barreiras impermeabilizantes é trabalhosa, necessitando de cautela em relação a fatores que podem resultar em fissuras, já que a mistura possui secagem rápida.

De qualquer forma, a utilização de argila é sempre vantajosa, pois além de seu baixo custo e praticidade, trata-se de um material abundante e pode retardar a percolação de lixiviados e quimicamente atenuar o transporte de contaminantes através de vários mecanismos de sorção, característica ausente em qualquer outro tipo de material. As argilas mais apropriadas são aquelas que possuem maior capacidade de troca de cátions (CTC), grande superfície específica e elevada capacidade de resiliência (YONG et al., 1992).

2.3.1. Liners argilosos naturais

Liners argilosos naturais são solos ricos em argilominerais, utilizados como barreiras de controle de fluxo sem que haja alteração de suas condições naturais. Isso somente é possível contanto que o solo constitua um horizonte contínuo e com mínimas imperfeições, como fissuras e juntas.

A condutividade hidráulica de um *liner* natural deve ser igual ou menor que 10^{-9} m/s. Entretanto, é extremamente difícil e caro provar que um solo natural possui condutividade hidráulica adequada, sendo necessário um estudo criterioso através de ensaios e análises laboratoriais e *in-situ*. Por essa razão, geralmente não é recomendado seu uso, a não ser que se trate de um solo extremamente uniforme, maciço e bem caracterizado (DANIEL, 1993).

2.3.2. Liners argilosos compactados

Liners argilosos compactados (CCL – *Compacted Clay Liners*) são construídos a partir de solos naturais argilosos que, após assentamento no local da obra, são compactados a fim de se reduzir suas imperfeições e porosidade, diminuindo, portanto, sua condutividade hidráulica.

Segundo Brandl (1992) existem características imprescindíveis para *liners* argilosos, que são: capacidade de diminuição da migração de poluentes por convecção e/ou difusão; elevada capacidade de adsorção e retardamento de poluentes; resistência à erosão e

substâncias químicas; capacidade de resiliência; flexibilidade (quanto aos locais de instalação) e características de inchamento e contração apropriados.

De acordo com Sharma e Reddy (2004) os fatores que podem primeiramente influenciar a condutividade hidráulica de CCLs envolvem a mineralogia das argilas, a umidade, método e grau de compactação. Esses fatores influenciam a distribuição granulométrica, a orientação das partículas e a estrutura da argila compactada, resultando em variações de resistência e permeabilidade da argila compactada. Considerando a mineralogia, pode-se inferir que solos saturados em Na^+ possuem menores valores de permeabilidade do que solos saturados em Ca^{2+}, pois a menor valência do Na^+ promove a existência de uma dupla camada mais espessa, resultando em uma estrutura floculada. Quanto à umidade de compactação, existe uma tendência de diminuição da condutividade hidráulica quando a compactação é realizada com umidade ligeiramente acima da umidade ótima, havendo aumento se o procedimento ocorrer com maiores valores de umidade. Por fim, estudos indicam que a compactação dinâmica é mais eficiente do que a compactação estática, e que quanto maior o grau de compactação, menor é a condutividade hidráulica obtida para o material compactado.

Lixiviados podem atacar e efetivamente destruir *liners* feitos a partir de solos. Ácidos e bases fortes podem dissolver materiais sólidos, formar canais e aumentar a condutividade hidráulica. A concentração do ácido/base, a duração das reações, a razão líquido-solo, o tipo de argila e a temperatura também são importantes variáveis (GRIM, 1953). Quando ácidos concentrados percolam solos argilosos, a condutividade hidráulica geralmente diminui, mas depois tende a aumentar. Já os efeitos de líquidos inorgânicos podem ser avaliados através da teoria da dupla camada difusa. Soluções aquosas com poucos eletrólitos, e.g. água destilada, tendem a expandir a dupla camada levando a uma diminuição da condutividade hidráulica. Enquanto isso, soluções contendo cátions polivalentes tendem a gerar maiores valores de condutividade hidráulica (DANIEL, 1993). A maioria dos líquidos orgânicos possui baixas constantes dielétricas, inclusive menores que da água, assim tende a apresentar elevada condutividade hidráulica (ANDERSON, 1991). Além disso, líquidos com baixas constantes dielétricas causam floculação das partículas de argila, levando à contração do solo, gerando fissuras. As pesquisas indicam que a constante dielétrica deve ser menor que 30-50 para que a condutividade hidráulica aumente (DANIEL, 1993).

CCLs também podem conter aditivos para melhorar seu desempenho, como bentonita. Uma quantidade relativamente pequena dessa argila pode diminuir significativamente a condutividade hidráulica do *liner* (DANIEL, 1993), como se pode observar na Figura 3.

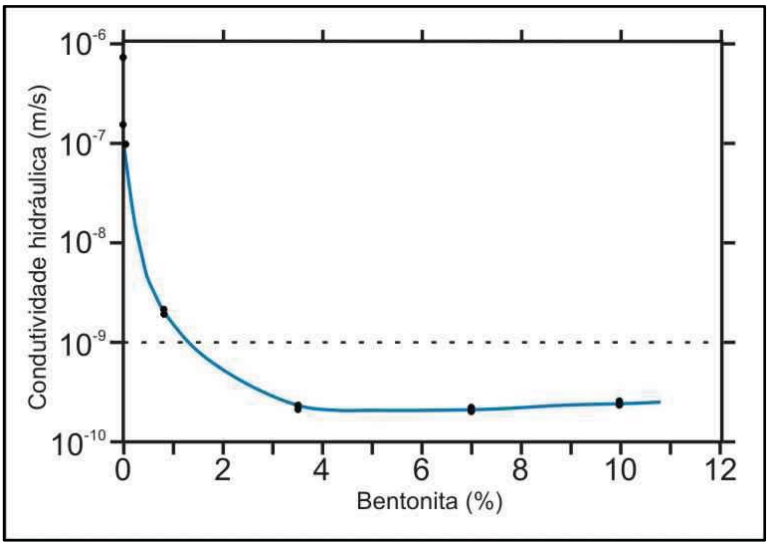

Figura 3. Influência da adição de bentonita na condutividade hidráulica de CCLs (DANIEL, 1993).

Conforme Mitchell et al. (1965), solos compactados com teor de umidade de 2 a 4% acima da umidade ótima e com grau de compactação maior que 95% apresentam menores valores de condutividade hidráulica, pois sob essa condição, o solo é moldado de maneira mais eficiente.

As requisições mínimas recomendadas para a obtenção de condutividade hidráulica menor ou igual a 10^{-9} m/s para a maioria dos solos são: porcentagem de finos entre 20 e 30%, índice de plasticidade de 7 a 10%, porcentagem de cascalho menor ou igual a 30% e tamanho máximo de partículas de 25 a 50 mm (DANIEL, 1993).

2.3.3. Liners geossintéticos

De acordo com a ABNT NBR 12553 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003), materiais geossintéticos são produtos poliméricos, sintéticos ou naturais, industrializados, desenvolvidos para utilização em obras geotécnicas com funções como reforço, filtração, drenagem, proteção, separação, impermeabilização e controle de erosão superficial.

Dentre os diversos tipos de materiais geossintéticos, as geomembranas (GMs) e os geocompostos argilosos (GCLs) são utilizados para controle de fluxo, como impermeabilizantes.

As geomembranas são produtos flexíveis, contínuos, com espessuras de 0.5 a 2.5 mm e condutividade hidráulica entre 10^{-12} e 10^{-15} m/s. Geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) são as mais utilizadas em aterros de resíduos, pois são muito resistentes a substâncias químicas corrosivas como hidrocarbonetos clorados (BOSCOV, 2008).

Desde a última década, o interesse na utilização de geocompostos argilosos (Figura 4) tem crescido, já que se trata de uma alternativa ao solo argiloso compactado. Os GCLs são compostos por uma fina camada de montmorillonita (bentonita) sódica ou potássica entre dois geotêxteis, sendo as camadas unidas por grampos ou costuras. O produto é interessante, pois como é constituído, em parte, por argila, possui a capacidade de adsorver certa quantidade de íons contaminantes, característica ausente para outros tipos de materiais geossintéticos.

Conforme Daniel (1993), os GCLs geralmente são construídos em painéis de 20 a 60 m de comprimento por 5 m de largura, e com aproximadamente 5 kg/m² de bentonita. É importante ressaltar que o material possui aplicação restrita devido à baixa resistência ao cisalhamento, não sendo recomendável em obras em que haja preocupação quanto à estabilidade de taludes.

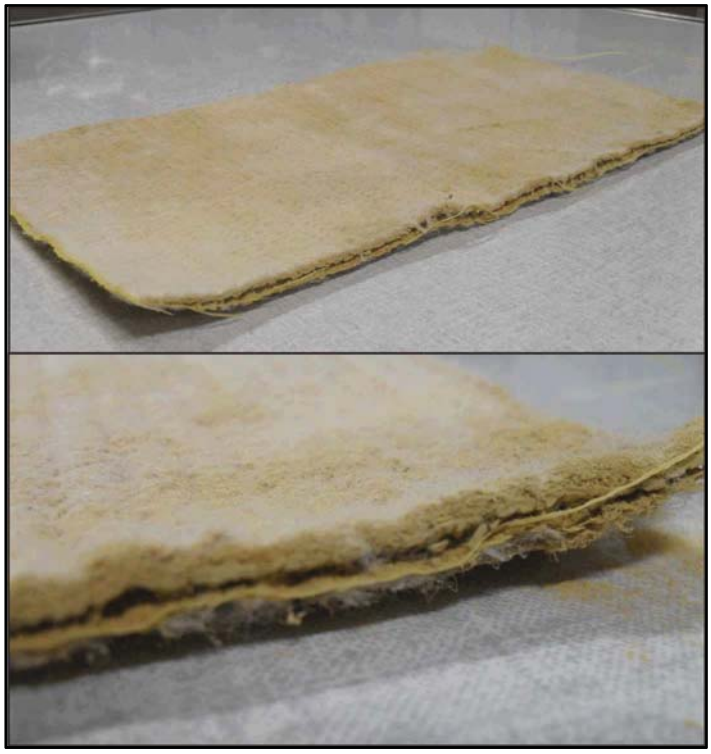

Figura 4. Geocomposto bentonítico composto por montmorillonita sódica.

Segundo Bouazza (2002), a condutividade hidráulica de GCLs é menor que 10^{-10} m/s, e se deve à presença de bentonita. O autor cita fatores que exercem grande influência nesse valor: tamanho das partículas, volume de vazios e conteúdo de bentonita, espessura da camada adsorvida e concentração dos cátions presentes na solução percolante.

GCLs são susceptíveis a furos, podendo comprometer seu desempenho em campo. Entretanto, Shan e Daniel (1991) e Egloffstein (2001) mostraram que pequenos defeitos podem ser efetivamente selados pela bentonita sódica, após reidratação, com um aumento mínimo da condutividade hidráulica. Por outro lado, a resiliência da bentonita pode ser prejudicada se houver troca iônica entre cátions da solução percolante e da argila (LIN; BENSON, 2000).

Os íons de sódio presentes entre as camadas da estrutura da montmorillonita compensam as cargas negativas existentes na argila devido às substituições iônicas que ocorrem na mesma. A presença de sódio é vantajosa em termos de permeabilidade, já que tal íon é fortemente hidratável, adsorvendo moléculas de água que são mantidas unidas através de forças eletrostáticas e possuem, portanto, pouca mobilidade, levando à expansão da estrutura da argila (inchamento). Por outro lado, a afinidade das argilas por outros cátions, principalmente aqueles bivalentes, é maior que a afinidade pelo sódio. Assim, quando há uma solução com cátions bivalentes, a montmorillonita tende a trocar o sódio, levando à contração da estrutura da argila, potencialmente resultando em um aumento de permeabilidade. (GUYONNET et al., 2005).

2.3.4. Liners simples e liners compostos

Liners simples são aqueles constituídos de apenas um elemento de impermeabilização, como somente solo ou um material geossintético, enquanto que *liners* compostos envolvem a utilização conjunta de solos e materiais geossintéticos ou outros.

A utilização de sistemas de impermeabilização compostos é uma boa alternativa para a proteção do subsolo e das águas subterrâneas, principalmente em aterros de resíduos perigosos. Cada material utilizado na composição acaba por suprir as deficiências do outro, melhorando o desempenho do produto.

Na utilização conjunta de materiais, o solo atua como suporte para o material geossintético, além de ser uma garantia no caso da existência de defeitos como furos (Figura 5). Da mesma forma, o geossintético garante que não haja problemas decorrentes da falta de

compatibilidade entre o chorume e o solo, pois adia o contato entre ambos até que o sistema esteja sujeito a tensões efetivas elevadas correspondentes à sobrecarga do aterro (BRANDL, 1992). Também protege contra trincas de secagem, aspecto fundamental no emprego de argilas lateríticas, muito comum no Brasil.

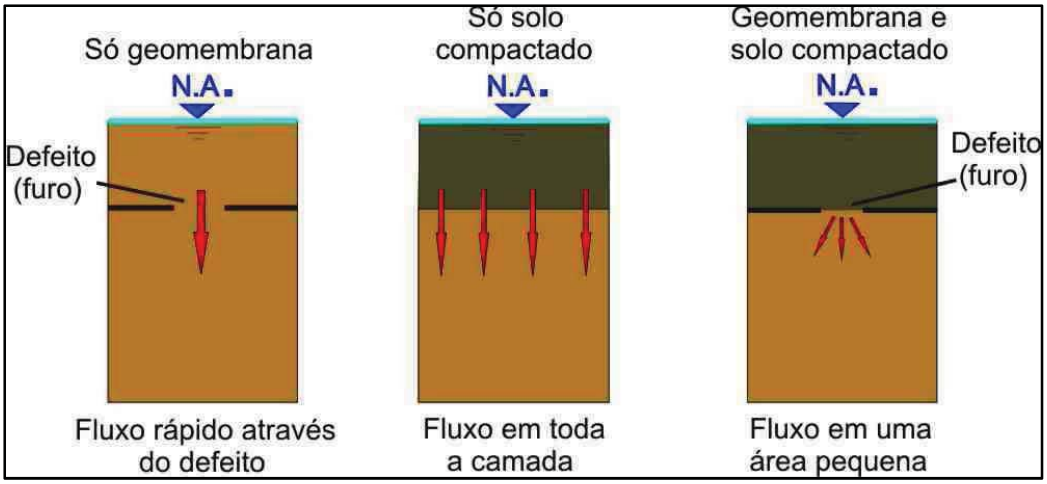

Figura 5. Esquema ilustrativo do comportamento de fluxo através de *liner*s compostos (BOSCOV, 2008).

Daniel (1993) apresenta uma comparação entre fluxos através de diferentes sistemas de *liners* compostos (CCL + GM). Assume-se para os cálculos uma carga hidráulica de 300 mm; condutividades hidráulicas de 10^{-11} m/s (melhor caso), 10^{-10} m/s (média) e 10^{-9} m/s (pior caso); as geomembranas possuem furos de 0.1 cm², e os números de furos por hectare são 2 (melhor caso), 20 (média) e 60 (pior caso). A Tabela 1 contempla os fluxos calculados para cada situação.

Observa-se que os fluxos calculados através do *liner* composto são pelo menos 100 vezes menores que através da geomembrana ou do solo compactado sozinhos. Mesmo para o caso mais crítico de *liner* composto, o fluxo é menor que para os melhores casos da geomembrana e do solo sozinhos. Segundo Daniel (1993), uma grande vantagem dos liners compostos é que um material pode suprir as deficiências dos outros utilizados, tanto deficiências intrínsecas aos materiais quanto deficiências originadas na construção e aplicação dos mesmos em campo, sendo assim um fator a mais de segurança.

Tabela 1. Fluxos calculados para três situações de fluxo e três configurações de *liner*s (DANIEL, 1993).

TIPO DE *LINER*	**FLUXO (L/ha/dia)**		
Situação	melhor	média	pior
Geomembrana	2.500	25.000	75.000
Furos/ha	2	20	60
Solo compactado	115	1.150	11.500
K (m/s)	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}
***Liner* composto**	0.8	47	770
Furos/ha	2	20	60
K (m/s)	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}

2.3.5. Influência da compactação na condutividade hidráulica de liners de solo compactado

A compactação do solo tem como finalidade o aumento da resistência mecânica e a diminuição da compressibilidade, porém, no caso de *liners*, a diminuição da permeabilidade é o principal objetivo. Através da remoldagem dos agregados de argila, há diminuição extensiva dos macroporos do solo, principais responsáveis pelo fluxo de fluidos no solo (LEITE, 2001).

De acordo com Shackelford (2000), os principais fatores que afetam a condutividade hidráulica dos solos argilosos compactados são a energia de compactação, o teor de umidade, o tipo de compactação (estática ou dinâmica) e o tamanho das partículas (partículas menores implicam em maiores valores de massa específica).

A relação entre o teor de umidade e a energia de compactação influencia a microestrutura dos solos. Lambe (1958) sugere uma interpretação da curva de compactação considerando que: no ramo seco (baixa umidade) a atração face-aresta das partículas sobrepõe-se à energia de compactação, gerando uma estrutura floculada; no ramo úmido (próximo à saturação) há repulsão entre as partículas devido à maior quantidade de água, formando uma estrutura dispersa, com partículas orientadas (Figura 6). Para um mesmo teor de umidade, maior é a dispersão das partículas quanto maior a energia de compactação. Solos

com partículas floculadas apresentam maior quantidade de vazios interconectados, facilitando o fluxo de fluidos, enquanto que solos com partículas dispersas, que permanecem orientadas, possuem menor quantidade de vazios, dificultando o fluxo de fluidos.

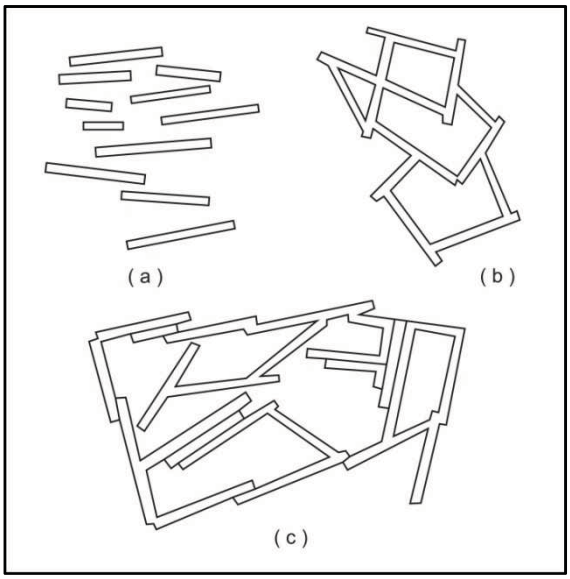

Figura 6. Microestruturas de partículas argilosas: (a) estrutura dispersa, (b) e (c) estruturas floculadas (DAS, 2007).

Mitchell et al. (1965) demonstraram que o teor de umidade de compactação possui grande influência nos valores de condutividade hidráulica das argilas. Os autores verificaram que amostras compactadas no ramo úmido da curva de compactação apresentam menores valores de condutividade hidráulica, assim, recomendam moldagem dos corpos de prova com teores entre 2 e 4% acima do teor de umidade ótima.

A Figura 7 ilustra a influência do teor de umidade e da energia de compactação sobre a condutividade hidráulica. É necessário que o solo esteja suficientemente úmido de forma que, durante a compactação, os agregados de solo sejam unidos para diminuir os espaços vazios. A aplicação de energias de compactação mais elevadas auxilia na remoldagem dos agregados. Outro detalhe importante é que as superfícies entre as camadas de solo a serem compactadas devem ser escarificadas para aumentar a adesão entre as mesmas. Assim, diminui-se a possibilidade de geração de caminhos preferenciais de fluxo nas interfaces (DANIEL, 1993).

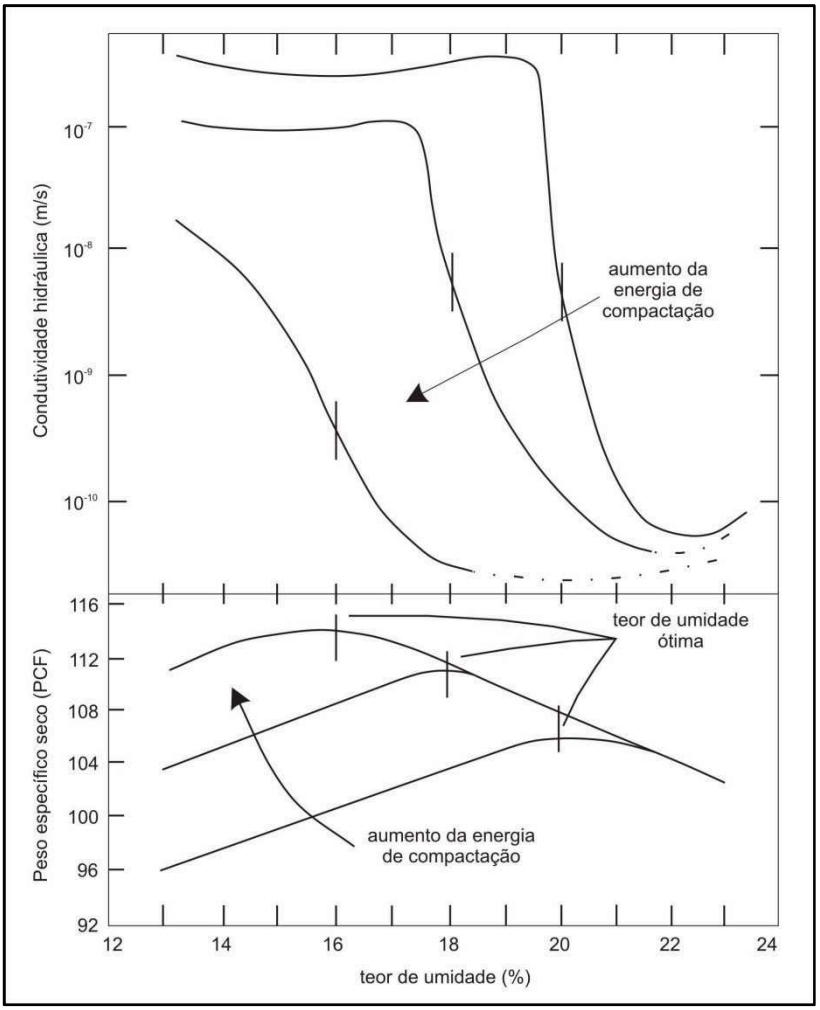

Figura 7. Influência do teor de umidade e da energia de compactação sobre a condutividade hidráulica (modificado de MITCHELL et al., 1965).

2.4. Especificações técnicas para impermeabilização em aterros de resíduos

No Brasil, existem normas técnicas específicas para aterros sanitários e industriais, como ABNT NBR8418/83 (Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos – procedimento), ABNT NBR10157/87 (Aterros de resíduos perigosos – critérios para projeto, construção e operação – procedimento), ABNT NBR8419/92 (Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – procedimento), ABNT NBR13896/97 (Aterros de resíduos não perigosos – Critérios para projeto, implantação e operação – procedimento), ABNT NBR12553/03 (Geossintéticos – terminologia) e ABNT NBR15849/10 (Resíduos sólidos urbanos – Aterros sanitários de pequeno porte – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento). No entanto, tais normas são apenas diretrizes superficiais e de certa forma subjetivas, já que não fornecem parâmetros para a execução de

um aterro de resíduos. São elucidadas definições básicas relativas à disposição de resíduos, elaboração de projeto e configuração de aterros, porém nem mesmo uma permeabilidade mínima é estabelecida para barreiras de controle de fluxo.

Especificações mais detalhadas estão contempladas em CETESB (1993), que discorre a respeito do sistema de implantação de barreiras de controle de fluxo para aterros de resíduos sólidos urbanos. Segundo o autor, terrenos de fundação com condutividade hidráulica inferior a 10^{-8} m/s e nível d'água a uma profundidade igual ou superior a 3 m não necessitam de impermeabilização da superfície do terreno natural, enquanto que o sistema de impermeabilização de cobertura depende da natureza dos resíduos dispostos. Solos com condutividade hidráulica igual ou maior a 10^{-6} m/s e nível d'água igual ou superior a 1,5 m devem apresentar impermeabilização da base do aterro. Por fim, para a disposição de resíduos perigosos, recomenda-se a utilização de barreiras compostas de solo argiloso compactado e geomenbrana, com material de fundação de baixa condutividade hidráulica ($\leq 5x10^{-7}$ m/s); respeitando uma profundidade mínima do nível d'água de 1,5 m abaixo da base do terreno.

Em nível mundial, as prescrições de revestimento para impermeabilização são variáveis. Segundo Ferrari (2005), a condutividade hidráulica média adotada pelos países é de 10^{-9} m/s, havendo locais mais restritivos, como a Alemanha (10^{-10} m/s), e locais menos exigentes, como a França (10^{-6} m/s), como mostra a Figura 8.

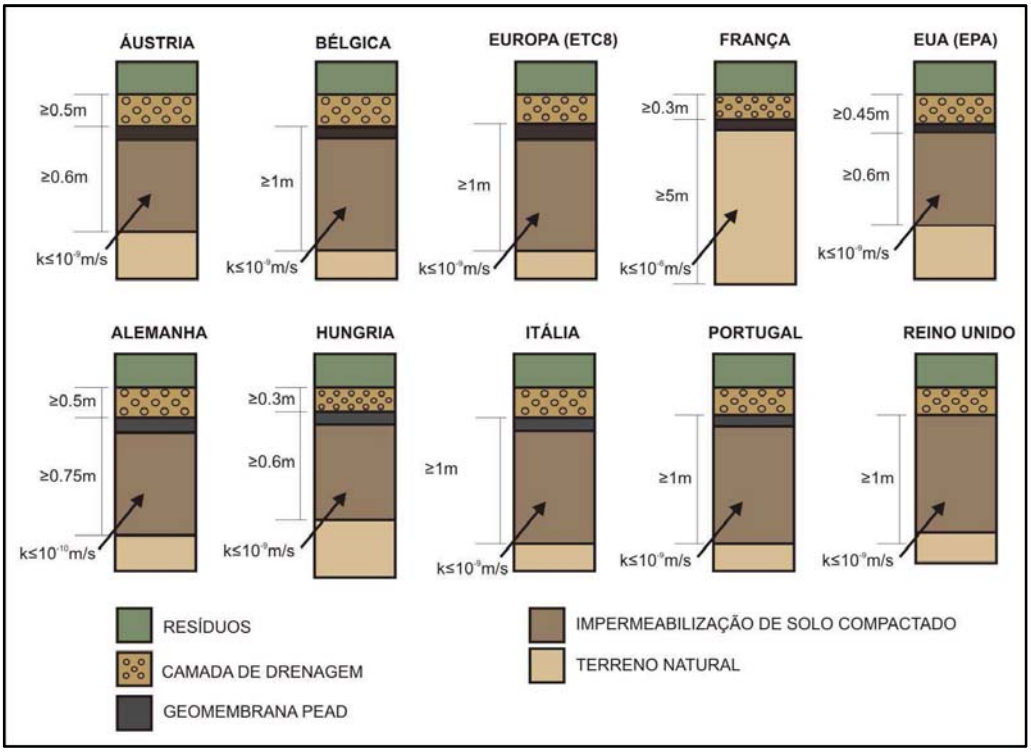

Figura 8. Exigências de aterros sanitários segundo normas técnicas de vários países (FERRARI, 2005).

2.5. Transporte de solutos em meios porosos saturados

O estudo da migração de contaminantes em subsuperfície envolve os próprios poluentes como soluto, a água como solvente, e os solos como meios porosos, neste caso, saturados. O transporte desses solutos é realizado através de processos físicos hidrodinâmicos denominados advecção e dispersão hidrodinâmica, este último envolvendo dispersão mecânica e difusão molecular. Também estão relacionados processos bioquímicos (e.g. sorção, precipitação/dissolução, troca iônica, complexação), os quais serão discutidos no capítulo "Interações entre soluções aquosas e solo".

2.5.1. Advecção

Advecção é o processo pelo qual solutos são transportados pela água em movimento, segundo os vetores de fluxo, em resposta a um gradiente hidráulico, químico ou de temperatura. Assim, solutos não-reativos, ou seja, solutos não sujeitos a reações químico-biológicas, são transportados a uma velocidade denominada velocidade linear média da água (SHACKELFORD, 1993), como pode ser observado através da equação 1, em que v_s é a

velocidade linear média da água, υ a velocidade de percolação da água, e n a porosidade do solo:

$$\upsilon_s = \frac{\upsilon}{n} \tag{1}$$

Segundo o referido autor, o fluxo advectivo é dado pela lei de Darcy, que, para um escoamento unidimensional, pode ser escrita da seguinte maneira (equação 2), sendo Q a vazão da água, A a área da seção transversal ortogonal à direção do fluxo, k a condutividade hidráulica, h a carga hidráulica total, x é a distância na direção do fluxo, e i o gradiente hidráulico:

$$\upsilon = \frac{Q}{A} = -k\frac{\partial h}{\partial x} = ki \tag{2}$$

A velocidade linear média reflete o fato de que o fluido, na verdade, pode fluir somente através dos espaços vazios do material poroso, enquanto que a velocidade de percolação representa o fluxo volumétrico do fluido através da seção transversal total (FREEZE e CHERRY, 1979).

Como o fluxo advectivo é diretamente relacionado à condutividade hidráulica, aqueles fatores que interferem no fluxo advectivo, como as características do percolado, as características intrínsecas do solo e as interações físico-químicas ocorridas durante a percolação.

2.5.2. Dispersão Hidrodinâmica

A hidrodinâmica diz respeito ao estudo dos líquidos em movimento, e envolve dois processos denominados dispersão mecânica e difusão molecular.

À medida que um soluto é espalhado ao longo dos vazios capilares, como resultado da dispersão mecânica, cria-se um gradiente de concentrações na direção longitudinal, e a difusão tende a equilibrar as concentrações. Ao mesmo tempo, um gradiente de concentrações de soluto é produzido entre linhas de fluxo adjacentes em virtude da variação de velocidades na seção transversal dos vazios, provocando difusão molecular lateral entre linhas de fluxo (BOSCOV, 2008).

A dispersão hidrodinâmica tende a espalhar o soluto além dos limites do transporte advectivo. Trata-se de um processo anisotrópico, sendo mais intenso na direção do fluxo (dispersão longitudinal) do que transversalmente a ele. Entretanto, a baixas velocidades, quando a difusão molecular predomina, as dispersões longitudinal e transversal são aproximadamente iguais (BOSCOV, 2008).

2.5.2.1. Dispersão mecânica

Segundo Freeze e Cherry (1979) a dispersão mecânica envolve o espalhamento do soluto devido a variações da velocidade linear média, que ocorrem durante o transporte através dos poros do solo. Tais variações podem ser explicadas em escala microscópica, e estão relacionadas a três efeitos distintos. Primeiramente, considerando um único canal de poro, a velocidade é maior em seu centro, diminuindo na medida em que se aproxima das paredes do poro, onde há força de atrito atuando em sentido contrário ao fluxo. Isso gera uma distribuição parabólica de velocidades no canal. Analisando-se todo o canal de poro entre duas partículas de solo, a partir do momento em que o fluido percorre locais mais estreitos (menor área da seção transversal), há um aumento de velocidade. Por fim, considerando-se os poros e suas interligações, observa-se que o fluido não percorre trajetórias lineares, daí surge o efeito da tortuosidade das trajetórias de fluxo (Figura 9).

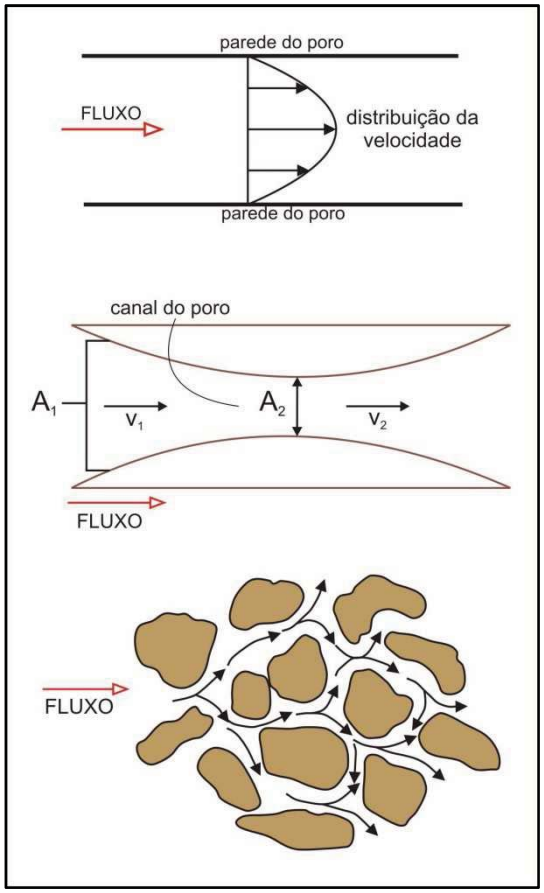

Figura 9. Dispersão microscópica em solos: efeito da distribuição da velocidade através de um único poro; efeito da variação do tamanho dos poros; e efeito da tortuosidade das trajetórias de fluxo (Shackelford, 1993).

A dispersão mecânica é, portanto, um espalhamento em relação à direção do fluxo médio em razão da variação de velocidade em magnitude e direção no espaço dos vazios. É um processo de mistura com efeito qualitativo similar à turbulência em regimes de águas superficiais. Um grupo de partículas de soluto inicialmente próximas ocupará paulatinamente um volume cada vez maior do domínio de fluxo. O espalhamento ocorre tanto na direção longitudinal como em direções perpendiculares à direção do fluxo médio, sendo denominado, respectivamente, de dispersão longitudinal e dispersão transversal. A concentração de soluto diminui à medida que o espalhamento envolve volumes crescentes, ou seja, a dispersão causa a diluição do soluto (BOSCOV, 2008).

Segundo Shackelford (1993), o fluxo de dispersão mecânica, para uma condição unidimensional, pode ser expresso pela equação 3, em que J_M é o fluxo de dispersão mecânica e D_m é o coeficiente de dispersividade:

$$J_M = -D_m n \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3}$$

Como resulta de variações de magnitude da velocidade linear média, a dispersão mecânica para as duas direções, pode ser descrita pelas equações 4 e 5, em que α_L e α_T são os coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal, respectivamente, e υ_s é a velocidade linear média (BEDIENT, 1994):

$$D_m = \alpha_L \upsilon_s^{\beta} \tag{4}$$

$$D_m = \alpha_T \upsilon_s^{\beta} \tag{5}$$

2.5.2.2. Difusão molecular

A difusão molecular é um processo irreversível através do qual os constituintes iônicos ou moleculares se movem sob a influência da energia termo-cinética na direção do gradiente de concentração (Figura 10). Uma vez estabelecido o gradiente, as moléculas e íons tendem a se deslocar das regiões de maior concentração para as de menor, visando o equilíbrio. O transporte difusivo ocorre mesmo na ausência de gradiente hidráulico (FREEZE e CHERRY, 1979), ao contrário da advecção e da dispersão mecânica. A difusão se encerra somente quando não há mais gradiente de concentração.

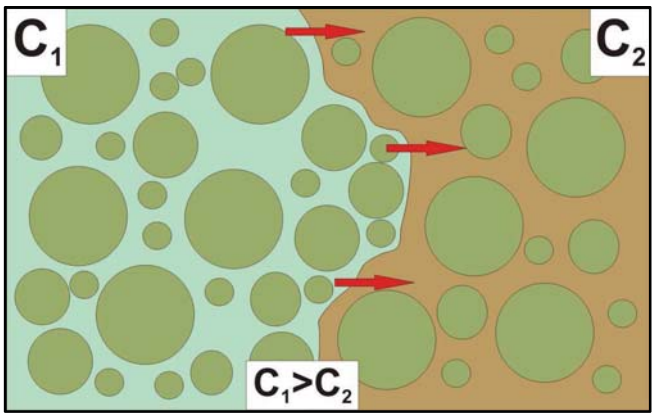

Figura 10. Mecanismo de difusão molecular, com transferência de soluto da região mais concentrada para a menos concentrada (FETTER, 1993).

A equação fundamental para a difusão é descrita pela 1ª lei de Fick, que, para transporte unidimensional, é descrita pela equação 6, em que J_D é o fluxo de massa difusivo, x a direção de transporte, e D_0 o coeficiente de difusão da solução livre:

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \tag{6}$$

A Figura 11 representa a difusão em meio aquoso, em solução livre. Para meios porosos saturados, utiliza-se a 1ª lei de Fick modificada, segundo as equações 7 e 8 (SHACKELFORD, 1993):

$$J_D = -\tau D_0 n \frac{\partial c}{\partial x} \tag{7}$$

$$J_D = -D^* n \frac{\partial c}{\partial x} \tag{8}$$

em que τ é o fator de tortuosidade adimensional, D* é o coeficiente de difusão efetiva e n a porosidade. Neste caso, a porosidade é requerida, pois o fluxo difusivo é definido em função da área da seção transversal do meio poroso. O fator de tortuosidade (equação 9) considera o acréscimo de distância devido às trajetórias percorridas pelo soluto. Sendo assim, a tortuosidade é expressa pela seguinte equação:

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \tag{9}$$

em que L é a distância em linha reta entre dois pontos que definem a trajetória do fluxo, e L_e é a distância efetiva de transporte entre os mesmos pontos. Como L_e sempre é maior que L, τ será menor que 1 e D* menor que D_0. Portanto, o transporte de soluto por difusão em materiais porosos é mais lento que o transporte em água livre (SHACKELFORD, 1993).

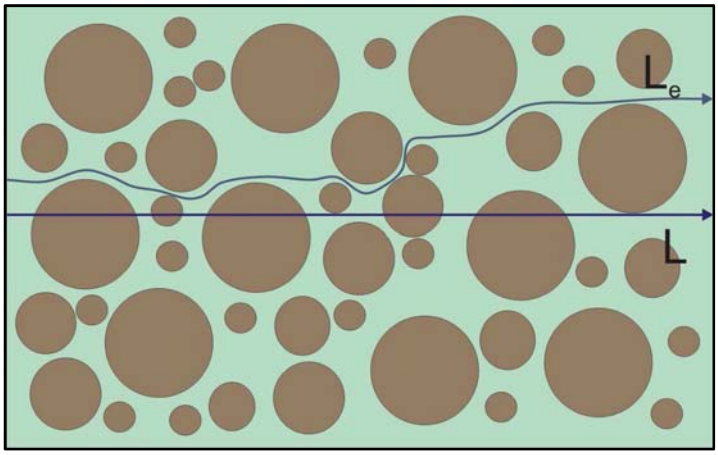

Figura 11. Representação do efeito da tortuosidade, sendo L o comprimento percorrido em linha reta, e L_e o caminho tortuoso (FETTER, 1993)

Segundo Fetter (1993), a difusão é predominante quando a velocidade de percolação da água é baixa (e.g., em solos de baixa permeabilidade) ou em casos onde o transporte de massa envolve períodos de tempo muito grandes. Os valores de coeficiente de difusão são relativamente constantes, podendo variar de $1x10^{-9}$ a $2x10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ quando em água livre. Esses valores variam pouco com a concentração, porém são dependentes da temperatura, podendo ser 50% menores em uma temperatura de $5^{o}C$. Para sistemas em que a concentração varia com o tempo, o processo difusivo é representado pela 2ª lei de Fick, também unidimensional (FETTER, 1993), em que $\frac{\partial C}{\partial t}$ é a variação da concentração ao longo do tempo, D^* é o coeficiente de difusão efetiva, C a concentração do soluto, e x a direção de transporte (equação 10):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial 2C}{\partial x^2} \tag{10}$$

Com frequência, o coeficiente de difusão pode ser desprezível em relação à dispersão mecânica. No entanto, para meios porosos com baixas velocidades da água (baixo gradiente hidráulico ou baixa condutividade hidráulica), ou baixas dispersividades, a difusão molecular pode tornar-se relativamente significante.

2.6. Modelo geral para o transporte de solutos

Segundo Shackelford (1993), o fluxo de massa total (J) de soluto é dado pela soma dos fluxos advectivo (J_A), difusivo (J_D) e dispersivo (J_M), como descrito na equação 11:

$$J = J_A + J_D + J_M \tag{11}$$

Existem dois modelos básicos gerais que representam o transporte unidimensional em meios homogêneos porosos saturados, os quais são função das características químicas dos próprios solutos. Solutos não reativos são aqueles que não interagem com a estrutura do solo, sendo transportados segundo a mesma velocidade linear da água, e.g. o ânion cloreto (Cl^-). Já os solutos reativos reagem com as partículas do solo, devido ao desbalanceamento de cargas elétricas existente. Assim, diz-se que o solo possui capacidade de atenuação por adsorver partículas de soluto, podendo minimizar o efeito contaminante do percolado.

Conforme Freeze e Cherry (1979), o transporte de solutos não reativos é descrito pela equação 12:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \tag{12}$$

em que C é a concentração do soluto, t é o tempo, x a distância macroscópica na direção do transporte, D_h o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e v a velocidade linear média da água.

Solutos reativos comportam-se como aqueles não reativos, porém o transporte apresenta influência de reações químicas. Alterações nas concentrações podem ocorrer na solução aquosa ou devido à transferência do soluto entre fases, e.g. para a matriz sólida do meio poroso ou para a fase gasosa na zona não saturada. As reações químicas que podem ocasionar essas alterações podem ser agrupadas nas seguintes categorias: reações de sorção, reações ácido-base, reações de dissolução-precipitação, reações de oxi-redução e complexação (FREEZE e CHERRY, 1979).

Segundo Freeze e Cherry (1979), o transporte de solutos reativos pode ser descrito levando-se em consideração o fator de retardamento R_d através da equação 13:

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \tag{13}$$

A transferência de soluto para a fase sólida do meio poroso, durante o fluxo da solução, provoca uma redução da velocidade da frente de contaminação, fenômeno denominado retardamento.

2.7. Interações entre soluções aquosas e solo

Materiais geológicos compostos por porcentagem considerável de partículas com diâmetro entre 10^{-3} e 10^{-6} mm (FREEZE e CHERRY, 1979) apresentam comportamento coloidal, como a maioria das argilas. As partículas coloidais possuem tamanho suficientemente pequeno para que seu comportamento seja governado por forças elétricas intermoleculares. Segundo Sposito (1989), as cargas de superfície das partículas coloidais são formadas por dois mecanismos principais: substituição isomórfica de íons na estrutura cristalina dos minerais; e reações dos grupos funcionais de superfície com íons presentes em soluções que percolam os solos. No primeiro caso a carga gerada é dita permanente, enquanto que no segundo caso é dita variável.

A substituição isomórfica ocorre devido a presença de imperfeições na estrutura cristalina ou sítios vagos na superfície dos argilominerais, resultando em cargas constantes e geralmente negativas. De acordo com Singh e Uehara (1986), nas substituições isomórficas geralmente há substituição de elementos de maior valência (Si^{4+}) por elementos de menor valência (Al^{3+}). Já as principais reações dos grupos funcionais de superfície com íons em solução são a dissociação e associação de prótons (H^+) – denominadas protonação e deprotonação, respectivamente – e a adsorção específica de cátions e ânions (DEUTSCH, 1997). Segundo Singh e Uehara (1986), quando na presença de matéria orgânica, a argila adquire carga positiva ou negativa devido à dissociação dos íons H^+ presentes nos grupos funcionais carboxil, fenol e grupos amínicos.

As substituições iônicas geram cargas positivas ou negativas na rede cristalina. Essa carga não balanceada é compensada por um acúmulo de íons de carga oposta na superfície das partículas, denominados contra-íons. Os contra-íons compõem uma camada adsorvida de composição alterável, podendo ser trocados por outros íons, permanecendo então a carga elétrica não balanceada (FREEZE e CHERRY, 1979).

Em meios aquosos, a carga variável adquirida pelas superfícies das partículas coloidais é desenvolvida devido à dissociação dos grupos OH^- adsorvidos. Para neutralizar essa carga, uma camada de íons é adsorvida a uma zona adjacente à camada de OH^-. Considerando que a natureza da carga superficial é função do pH, observa-se que em valores de pH muito baixos prevalecem cargas positivas; e em valores elevados de pH, prevalecem cargas negativas. A tendência de adsorção de íons é função, portanto, do pH da solução (FREEZE e CHERRY, 1979).

Conforme Appelo e Postma (1994), em relação às cargas variáveis, as reações de substituição de íons são limitadas pela capacidade de troca dos materiais. Argilas, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos, todos possuem certa capacidade de troca de cátions ou ânions.

A valência do cátion possui grande influência nas substituições iônicas, pois quanto maior a valência do cátion, maior é a atração em relação às partículas sólidas. Para íons de mesma valência, quanto maior o tamanho do íon, maior o poder de substituição (YONG et al., 1992).

A capacidade de troca das argilas é função do número de substituições ocorridas no retículo cristalino do mineral e da superfície específica (DEUTSCH, 1997), e é geralmente expressa como o número de miliequivalentes de cátions que podem ser substituídos em uma amostra com massa seca de 100 g (FREEZE e CHERRY, 1979). Como mostra a Tabela 2, a montmorillonita apresenta a maior quantidade de substituições e superfície específica, refletindo em maior capacidade de troca catiônica. Já que argilas são predominantemente eletronegativas, costuma-se utilizar o termo capacidade de troca catiônica ou troca de cátions (CTC).

Tabela 2. Propriedades das argilas que influenciam a capacidade de troca de cátions (DEUTSCH, 1997).

PROPRIEDADE	MONTMORILLONITA	ILLITA	CAULINITA
Tamanho (µm)	0.01 – 1.0	0.1-2.0	0.1-5.0
Substituição de íons	alta	média	baixa
Superfície específica (m^2/g)	600-800	100-120	5-20
Superfície externa	alta	média	baixa
Superfície interna	muito alta	média	-
CTC (meq/100g)	80-100	15-40	3-15

Segundo Appelo e Postma (1994), todas as superfícies sólidas podem atuar como adsorventes, entretanto, sólidos com maiores valores de superfície específica possuem capacidade de adsorção maior. Sólidos com grande superfície específica residem na fração argila, e as partículas maiores de um sedimento geralmente encontram-se envoltas por matéria orgânica e oxi-hidróxidos de ferro. Portanto, a capacidade de adsorção está relacionada aos conteúdos de argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos.

A respeito do comportamento coloidal das argilas, observa-se que solos argilosos possuem a capacidade de interagir com os constituintes químicos da água subterrânea, podendo, assim, reduzir consideravelmente a potencialidade de soluções contaminantes. Este processo de retardamento dos constituintes químicos em relação à percolação da água subterrânea é denominado atenuação (ROUSE e PYRIH, 1993).

2.7.1. Teoria da dupla camada elétrica

As partículas coloidais adquirem carga elétrica superficial quando em contato com um meio polar (e.g. aquoso), influenciando a distribuição dos íons próximos a sua superfície. Assim, a superfície eletricamente carregada das argilas atrai íons de cargas opostas provenientes da solução aquosa, já que há uma tendência de se alcançar o equilíbrio eletrostático. Tais íons, logo em contato com a superfície das argilas, originam uma região permanente denominada dupla camada elétrica (BERGAYA et al., 2006).

Cátions e ânions podem ser considerados cargas pontuais que podem mover-se em um campo elétrico. Assim, uma solução aquosa, na qual o número de cátions é igual ao número de ânions, possui potencial elétrico zero. Já uma superfície carregada eletronegativamente possui um potencial negativo que atrai cargas positivas e repele negativas. Além disso, o potencial elétrico não muda abruptamente na interface sólido - solução, mas sim gradualmente, à medida que a distância da interface aumenta. Dessa maneira, mais próximos à superfície dos argilominerais se concentram cátions, diminuindo gradualmente à medida que há afastamento da superfície de contato, gerando uma camada difusa de íons, como ilustrado na Figura 12 (APPELO e POSTMA, 1994).

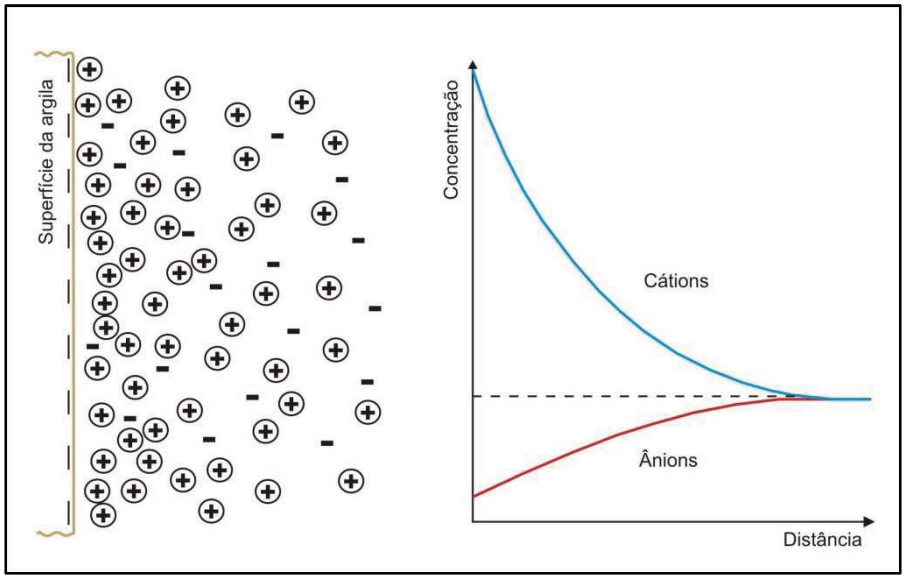

Figura 12. Efeito da dupla camada difusa de íons, enfatizando a queda de potencial elétrico com o aumento da distância da superfície da argila (APPELO E POSTMA, 1994).

Segundo Mitchell (1993), a teoria da dupla camada leva em consideração os efeitos da adsorção específica, isto é, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície das argilas por forças de caráter não eletrostático. Assim, uma primeira camada estacionária seria formada por íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou forças eletrostáticas, e o restante dos íons, de cargas opostas àquelas da superfície e necessários à neutralização, estariam difusos por efeito da agitação térmica, decrescendo exponencialmente sua concentração. Tal fenômeno passa, então, a ser denominado dupla camada difusa.

Um efeito da dupla camada é a expansão de argilas quando em contato com água, levando a uma diminuição da condutividade hidráulica dos solos devido à diminuição dos espaços vazios. Isso ocorre devido à adsorção de grupos hidroxila pelos cátions existentes entre as folhas tetraédricas e octaédricas. O efeito contrário também pode ocorrer, pois na medida em que a concentração da solução aumenta e os cátions existentes possuem maior força iônica (em termos de valência), a dupla camada pode contrair-se, aumentando a condutividade hidráulica (APPELO e POSTMA, 1994).

De acordo com Ruhl e Daniel (1997), vários estudos evidenciam que as alterações de condutividade hidráulica podem ser atribuídas a mudanças de espessura da dupla camada difusa de cátions que envolvem as partículas de argila carregadas negativamente. As características dos líquidos percolantes que tendem a contrair a dupla camada, e, portanto, levar a um aumento da condutividade hidráulica são: baixa constante dielétrica (e.g. líquidos orgânicos concentrados e hidrocarbonetos); elevada concentração eletrolítica (e.g. água

salobra ou hipersalina); e predomínio de cátions multivalentes (e.g. Ca^{2+} e Mg^{2+}). Tal discussão é corroborada em Musso (2008), que realizou ensaios de coluna com barreira simples de GCL (mesmo utilizado neste trabalho). Ao percolar uma solução de $CuCl_2.2H_2O$ através da barreira, o autor constatou um aumento de 200 vezes da condutividade hidráulica, gerando dúvidas quanto ao desempenho do GCL frente a soluções que possam alterar sua estrutura interna.

2.7.2. Sorção nos solos

Segundo Appelo e Postma (1994), sorção é a alteração de concentração de um soluto como resultado da transferência de massa entre a solução e os sólidos (neste caso, as partículas de solo). Adsorção indica a aderência de um elemento (ou composto) químico à superfície, enquanto que absorção sugere a incorporação no interior do sólido. A principal diferença entre sorção e substituição iônica (troca de cátions/ânions) é que os modelos para sorção consideram a concentração de apenas um elemento químico, e modelos para substituição iônica levam em conta o efeito da competição entre íons por um sítio na estrutura mineral.

A maioria das reações envolvidas na sorção é relativamente rápida, alcançando o equilíbrio em minutos ou horas. A estabilização pode ser mais demorada se o processo é limitado por difusão em ambos os estados líquido ou sólido. A difusão possui grande importância quando o sólido é internamente poroso, pois a difusão é requerida para transportar o soluto até o interior do sólido (FITTS, 2002).

Da mesma forma que as substituições iônicas, a sorção corresponde a um processo de atenuação de contaminantes no solo, diminuindo a concentração das soluções que percolam pelo sistema, e, portanto, retardando o movimento da frente de contaminação. No entanto, a sorção se trata de um fenômeno cumulativo, ou seja, envolve o acúmulo de soluto na fase sólida do sistema.

Brandl (1992) observa que estudos a respeito da interação físico-química entre soluções e solos possuem como foco a adsorção e a troca catiônica. No entanto, trata-se de uma simplificação, pois pesquisas de longo prazo evidenciam uma série de reações que podem ocorrer dependendo das condições pré-estabelecidas. O autor cita as seguintes reações:

- troca de cátions e ânions;
- adsorção;

- quimiosorção, e alterações graduais entre adsorção e quimiosorção;
- troca de prótons;
- alteração das forças elétricas de superfície dos minerais de argila e da atração/repulsão entre partículas;
- neutralização de ácidos e álcalis;
- substituição de bases e ácidos fracos por fortes;
- lixiviação/erosão de cimentos;
- dissolução/desintegração de minerais de argila e desenvolvimento de fluidos ligantes (e.g. precipitação de metais amorfos);
- desenvolvimento de novos minerais e cimentos;
- desenvolvimento de géis e cristais, com crescimento e desenvolvimento de novas texturas cristalinas;
- cimentação, formação de concreções, solidificação, endurecimento e processos de aumento de resistência do solo;
- alteração da concentração iônica na água intersticial (alteração de pH e de viscosidade, hidrólise);
- alteração das tensões capilares;
- desenvolvimento de moléculas dipolares de água (entre as lamelas da estrutura das argilas).

Yong et al. (1992) discrimina a adsorção em adsorção física e adsorção química. O primeiro ocorre quando os solutos são atraídos para a superfície das partículas sólidas em resposta a uma deficiência de cargas, devido à atuação de forças eletrostáticas. O autor afirma que esse é o principal mecanismo responsável pela retenção de cátions alcalinos e alcalinos terrosos no solo. Segundo Freeze e Cherry (1979), existe uma tendência de adsorção e troca de íons monovalentes por íons de maiores valências (e.g. bivalentes, trivalentes). Já a adsorção química corresponde a uma adsorção de elevada afinidade, em que o soluto reage quimicamente com as partículas sólidas através de ligações químicas fortes (e.g. iônicas, covalentes, coordenadas-covalentes) e de curto alcance. Assim, os cátions adentram em sítios livres das estruturas minerais, onde as ligações químicas são formadas.

As reações geoquímicas que ocorrem durante a percolação de soluções através dos solos podem ser simuladas em laboratório. Dois procedimentos mostram-se eficientes para a demonstração dessas reações e para a avaliação dos mecanismos de atenuação: ensaios de

equilíbrio em lote e ensaios de percolação em coluna. Os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote são plotados em um gráfico, dando origem a expressões avaliadas em um sistema fixo de temperatura, denominado isoterma de sorção (ROUSE e PYRIH, 1993). Isotermas de sorção são equações matemáticas utilizadas para descrever quantitativamente a sorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

2.7.3. Fatores influentes

Estudos que envolvem a avaliação da capacidade de atenuação de contaminantes através de barreiras argilosas necessitam de uma análise pormenorizada dos fatores químicos que podem influenciar a condutividade hidráulica do sistema. Isso envolve além da análise do comportamento sorcivo do solo, estudos de compatibilidade a partir do contato direto entre o solo e a solução contaminante. Dentre os fatores influentes, podem ser citados o pH, Eh, temperatura, constante dielétrica do fluido, concentração eletrolítica na água intersticial, valência e tamanho do cátion. Aqui serão abordados pH, Eh e temperatura do sistema.

2.7.3.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

A concentração total de hidrogênio de uma solução normalmente não é determinada, mas sim sua concentração efetiva, ou seja, a atividade do íon hidrogênio livre. Devido à sua reatividade, a concentração efetiva desse íon na água subterrânea é um parâmetro de notável importância, já que tem participação na maioria das reações químicas que afetam a composição da água. A atividade, então, é mensurada como o pH da água, em que a_H^+ é a atividade do íon hidrogênio, em moles/Kg, como mostra a equação 14 (DEUTSCH, 1997):

$$pH = -\log_{10}(a_H^+) \tag{14}$$

A partir do pH é possível determinar a acidez ou a alcalinidade das soluções. Ácido caracteriza a substância que, quando em contato com água, dissocia-se liberando cátions H^+, enquanto que base é a definição de uma substância que, quando em contato com água, dissocia-se e gera ânions OH^- (hidroxila). Dessa maneira, para pH=7, tem-se uma solução neutra, pH<7 um ácido, e pH>7 uma base.

Em valores altos de pH, a disponibilidade de íons OH^- na solução é maior, fato que pode resultar numa maior densidade de cargas de superfície negativas. No entanto, a predominância de íons H^+, com a diminuição do pH, tem como conseqüência o aumento de cargas positivas no sistema (LEITE, 2001).

Os produtos químicos podem atacar os minerais do solo ou modificar a sua estrutura. Os minerais normalmente não são dissolvidos pelo ataque de poluentes, salvo sob acentuadas variações de pH. Já a estrutura do solo está bastante sujeita a alterações causadas pelas características da solução percolante (BOSCOV, 2008).

Ácidos e bases fortes podem dissolver partículas de solo e formar canais, aumentando a condutividade hidráulica. Lixiviados com pH<3 ou >11 são geralmente os mais preocupantes (DANIEL, 1993).

Metais sensíveis a reações de oxi-redução, como ferro, manganês, cromo, mercúrio e cobre, podem formar minerais relativamente insolúveis por precipitação, quando em condições oxidantes a valores de pH maiores que 5.5. O cobre, e.g., pode formar $CuFe_2O_4$ (íon cúprico), e, sob condições redutoras, formar $Cu_2Fe_2O_4$ (DEUTSCH, 1997).

2.7.3.2. Potencial de oxi-redução (Eh)

Tanto pH quanto Eh colaboram no controle das reações da maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, e estes parâmetros variam de forma significativa, pois dependem das espécies químicas em solução. O entendimento da distribuição dos processos de oxi-redução é fundamental para predizer o destino e o transporte dos contaminantes em sistemas de águas subterrâneas. As alterações de Eh influenciam, assim como o pH, na dissolução e precipitação de espécies químicas, e tais mudanças levam a diferentes comportamentos em relação à solubilidade, toxicidade, reatividade e mobilidade (FISH, 1993).

O conhecimento do Eh de um sistema é necessário para o cálculo da distribuição das espécies de um íon em relação aos possíveis estados de oxi-redução. O cobre, e.g., pode ocorrer na forma de óxido cuproso (Cu^{1+}) ou óxido cúprico (Cu^{2+}), em relação às valências possíveis. Sabendo-se o Eh da solução percolante, é possível calcular a quantidade de cobre presente nas duas formas, assumindo-se um equilíbrio (DEUTSCH, 1997).

Segundo Krauscopf (1972), altos valores de Eh indicam pouca atividade eletrônica, favorecendo a existência de espécies químicas pobres em elétrons (oxidadas). Por outro lado,

baixos valores de Eh indicam alta atividade eletrônica e espécies sofrendo redução (ganho de elétrons).

2.7.3.3. Temperatura

Assim como pH e Eh, a temperatura também influencia na solubilidade dos componentes químicos, podendo afetar inclusive os valores de condutividade hidráulica do sistema. As constantes de equilíbrio das espécies químicas são todas dependentes da temperatura, geralmente havendo um aumento de solubilidade com o aumento da temperatura. Entretanto, componentes carbonáticos tornam-se menos solúveis a temperaturas mais elevadas. Como exemplo, a Tabela 3 apresenta os efeitos do aumento da temperatura em sistemas simples compostos por gipso/água e calcita/água. A elevação da temperatura de 10 a 75ºC levou a um aumento da solubilidade do gipso por um fator de 1.3, enquanto que houve diminuição da solubilidade da calcita por um fator de 3.4 (DEUTSCH, 1997).

Tabela 3. Efeito da temperatura na solubilidade do gipso e da calcita - ph=7.5 (DEUTSCH, 1997)

T (ºC)	**Solubilidade Gipso (mg/L)**	**Solubilidade Calcita (mg/L)**
10	1460	250
25	1570	190
50	1720	120
75	1920	76

2.8. Técnicas experimentais para avaliação dos mecanismos de atenuação

2.8.1. Ensaio de equilíbrio em lote (Batch Test)

Trata-se de um ensaio destinado à obtenção de indicações preliminares da capacidade de atenuação de um solo. Segundo Roy et al. (1992), existem dois métodos que podem ser adotados; ECI (Environmental Conservative Isotherm) e CSI (Constant Soil:solution ratio Isotherms). No primeiro método é utilizada uma única concentração da solução contaminante,

variando-se as quantidades de solo. Já no segundo método são utilizadas soluções de várias concentrações e as massas de solo são mantidas constantes. De qualquer maneira, o método ECI é o recomendado pela norma. Após a preparação do ensaio, o procedimento é o mesmo para ambos métodos. Os recipientes com as misturas são agitados por um período de aproximadamente 24h, a uma temperatura mais ou menos constante (flutuação máxima de ±6ºC), até que o equilíbrio físico-químico seja alcançado (ponto no qual cessa a retenção de soluto), e depois as misturas são decantadas e filtradas. Com a fase líquida separada, prossegue-se às análises químicas para a determinação de alterações na concentração do soluto, e, consequentemente, a quantidade de soluto sorvida.

Segundo Roy et al. (1992), a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de solo (*S*) se dá através da equação 15, em que C_0 é a concentração inicial, C_e a concentração de equilíbrio, *V* o volume de solução utilizado e *M* a massa de solo seco:

$$S = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \tag{15}$$

Roy et al. (1992) destacam a importância que deve ser dada aos fatores que podem comprometer os resultados do ensaio. Em relação à preparação do solo, este deve ser destorroado, homogeneizado e sua secagem não deve ser realizada em estufa. Um fator de grande importância é o pH, pois quando muito ácido ou muito básico acaba diminuindo a capacidade de sorção de íons pelo solo. Tais faixas de pH podem levar à dissolução e precipitação de minerais. A velocidade de rotação durante a agitação das misturas também pode influenciar os resultados, assim, os autores recomendam a utilização de 29 rpm. Por fim, é recomendado o uso da centrifugação para a separação de fases, a menos que seja provado que a filtragem não exerce efeitos sobre as suspensões.

O ensaio de equilíbrio em lote possui vantagens como simplicidade, rapidez e facilidade na obtenção dos resultados, porém seus resultados podem diferir muito das condições reais e do ensaio de percolação em coluna. Como não é realizado com solo compactado, os valores de adsorção obtidos costumam ser maiores.

Para a maioria das soluções contaminantes, a concentração da solução será menor após 24h de agitação, pois parte do soluto terá sido sorvido pelo solo. Esse tipo de soluto é dito como sorvido, atenuado ou reativo. A isoterma de adsorção pode ser obtida simplesmente a partir de um gráfico de massa sorvida/massa de solo *versus* concentração da solução (ROUSE e PYRIH, 1993).

2.8.2. Ensaio de percolação em coluna

Ensaio de percolação em coluna constitui-se em um termo genérico que denomina a simulação da percolação ou do contato de fluidos com diferentes materiais com o objetivo de se estudar o fluxo do fluido e dos seus componentes e a interação dos mesmos com o meio em questão (LEITE, 2001). Trata-se do ensaio de laboratório que fornece informações mais realistas a respeito das propriedades de atenuação de materiais geológicos naturais. Quando corretamente executado, descreve com acurácia os processos de atenuação através da simulação do que ocorre no campo. Ao contrário do ensaio de equilíbrio em lote, o ensaio de coluna geralmente é de longo prazo, podendo levar vários meses para ser realizado, dependendo da permeabilidade do solo estudado (DANIEL, 1993).

Conforme Shackelford (1993), em geotecnia ambiental, o ensaio possui como principais aplicações:

- Obtenção dos parâmetros de transporte que controlam a migração de soluções contaminantes no solo;
- Avaliação dos efeitos de reações químicas e biológicas durante o transporte de soluções contaminantes durante o transporte através de meios porosos;
- Verificar a aplicabilidade das teorias a respeito dos modelos de contaminação no meio poroso.

O equipamento utilizado é basicamente o mesmo adotado para ensaios de permeabilidade. Um reservatório de solução acoplado ao corpo de prova de solo é alimentado por um sistema de ar pressurizado, e a amostra efluente é coletada em provetas seladas para evitar contato com a atmosfera e perdas por volatilização.

Periodicamente, o efluente é armazenado em frascos, para que sejam realizadas análises químicas (medidas de pH, Eh, condutividade elétrica e quantificação dos íons contaminantes). O corpo de prova é moldado no próprio cilindro utilizado no ensaio, e, então, prossegue a saturação do mesmo com água destilada.

Após a saturação, introduz-se uma solução contaminante com concentração inicial conhecida através do topo da coluna. As amostras efluentes continuam a ser coletadas, e o ensaio encerra-se quando a concentração da solução efluente iguala-se à concentração inicial, de entrada.

Com os dados coletados, plota-se em um gráfico a relação concentração final/concentração inicial (concentração relativa) em função do volume efluente, obtendo-se a curva de saturação do poluente, denominada curva de chegada ou *breakthrough curve*. (SHACKELFORD, 1994). Através dela é possível calcular o fator de retardamento, que representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, expressando a capacidade do solo de reter íons (VALOCCHI, 1984).

Yong et al. (1992) apresentam duas curvas típica para solutos não reativos e reativos, como pode ser observado na Figura 13. Aqueles não adsorvidos apresentam curvas com maior inclinação, já que a concentração efluente prontamente se iguala à inicial. Já os solutos reativos, como são adsorvidos pelo solo, levam mais tempo para atingir a relação $C/C_0=1$, devido aos valores elevados de fator de retardamento (R_d).

A estimativa do R_d em ensaios de coluna normalmente é realizada através de dois métodos. O método de Freeze e Cherry (1979) considera o R_d como o número de volumes de vazios percolados correspondente a $C/C_0=0,5$. Já Shackelford (1994) considera o R_d como o valor da área acima da curva de chegada do íon, como observado na Figura 14. Segundo Shackelford e Redmond (1995), pode haver discrepâncias entre os valores de R_d calculados através de modelos em relação aqueles calculados por $C/C_0=0,5$ quando ocorrem baixas taxas de fluxo, como por exemplo, quando há domínio de transporte por difusão molecular.

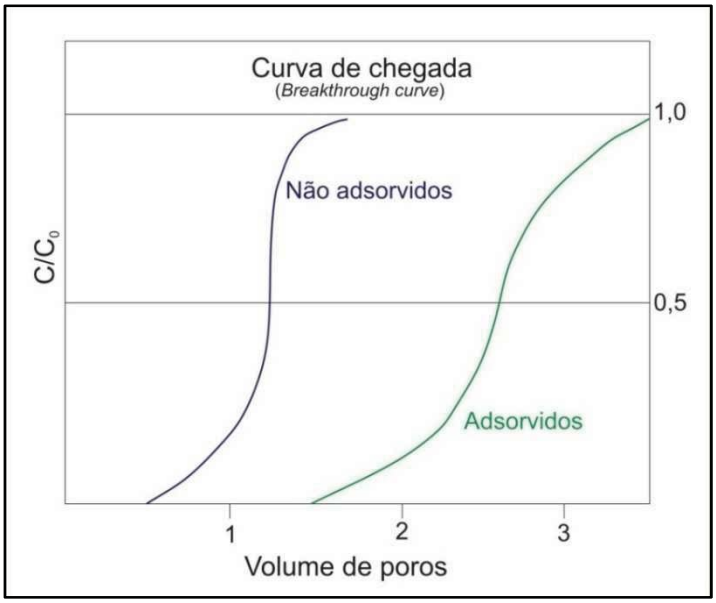

Figura 13. Curvas de chegada para solutos não reativos (não adsorvidos) e solutos reativos (adsorvidos), segundo Yong et al. (1992).

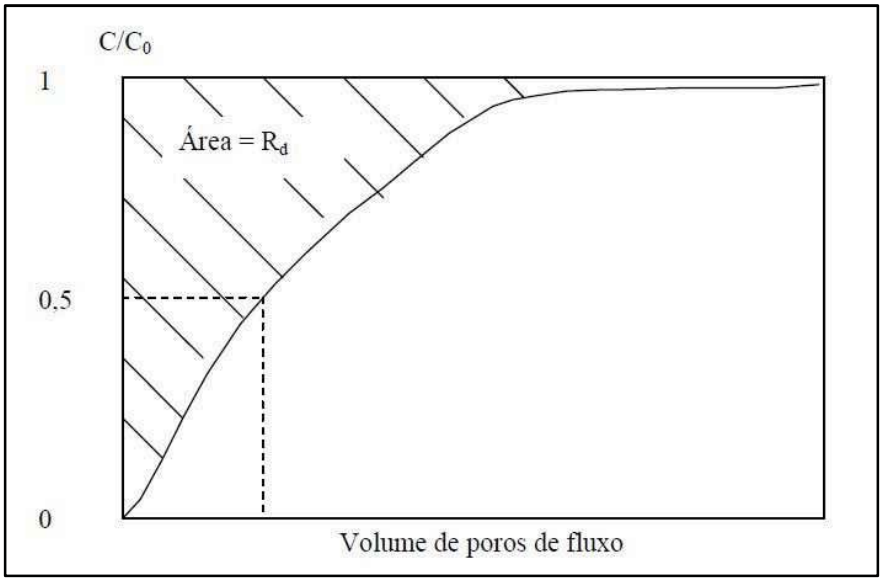

Figura 14. Determinação do Rd a partir da área acima da curva de chegada (Shackelford, 1994).

2.8.3. Ensaio de difusão em coluna

Na construção de *liners* compostos por solos assume-se que a condutividade hidráulica controla a taxa de migração do lixiviado. Entretanto, muitos estudos tem indicado que para solos muito finos a difusão é o mecanismo controlador do transporte dos solutos. Assim, torna-se necessário avaliar a migração dos compostos químicos por difusão através dos *liners* (SHACKELFORD e DANIEL, 1991).

Um método para avaliar os parâmetros de difusão é descrito por Rowe et al. (1988). O solo é compactado no interior de um molde, depois é saturado para evitar algum tipo de sucção que pode gerar um fluxo advectivo, e assim é exposto à solução contaminante que se encontra em um reservatório. A diferença de concentração dos solutos gera um gradiente de concentração entre o reservatório e o corpo de prova, que vai diminuindo com o passar do tempo. No fim do ensaio, o solo compactado é extraído e seccionado, e então a fase aquosa de cada seção é analisada para se desenvolver um perfil de concentrações do interior do solo. Shackelford e Daniel (1991) ressaltam que o ensaio ocorre com velocidade de percolação próxima de nula para que não haja transporte por advecção. Segundo Boscov (1997), em intervalos de tempo são feitas coletas das soluções para monitoramento das concentrações dos íons estudados. E para a determinação do coeficiente de difusão são plotadas curvas de concentração do fluido no reservatório em função do tempo, e a concentração do fluido intersticial do solo em função da profundidade do solo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

Neste projeto foram analisados dois materiais previamente estudados por Musso (2008). Trata-se de um solo siltoargiloso pertencente à Formação Corumbataí (Permotriássico), utilizado compactado (CCL), e um geocomposto bentonítico (GCL) nacional fabricado pela OBER S.A. O autor estudou o desempenho de ambos materiais como *liners* separadamente, e neste trabalho os mesmos foram estudados como *liner* composto.

A Formação Corumbataí é abundante, aflorando nas regiões de Rio Claro, Piracicaba, Limeira e Pirassununga. Hoje, é amplamente utilizada pela indústria de revestimento cerâmico no pólo de cerâmica de Santa Gertrudes, o maior do país.

Segundo Landim (1967), as rochas sedimentares da Formação Corumbataí são essencialmente argilosas de coloração arroxeada ou avermelhada com intercalações de lentes de arenito muito fino, aflorantes no vale do Rio Corumbataí. A espessura da unidade é da ordem de 130 m, adelgaçando para norte até se anular próximo ao limite com Minas Gerais e não ultrapassando 60 metros nas proximidades das cidades de Leme e Pirassununga.

Conforme Musso (2008) optou-se também por esse material, pois se encontra em uma região próxima às zonas de recarga do aquífero Guarani, no interior do estado de São Paulo. A localização do ponto de coleta das amostras encontra-se na Figura 15, nas proximidades do município de Ipeúna.

O geocomposto bentonítico foi selecionado por ser ainda pouco estudado e o único de fabricação nacional. O material é composto por dois geotêxteis associados a uma camada de bentonita sódica por meio de agulhagem, e possui condutividade hidráulica média de 10^{-10} a 10^{-11} m/s (BUENO et al., 2002).

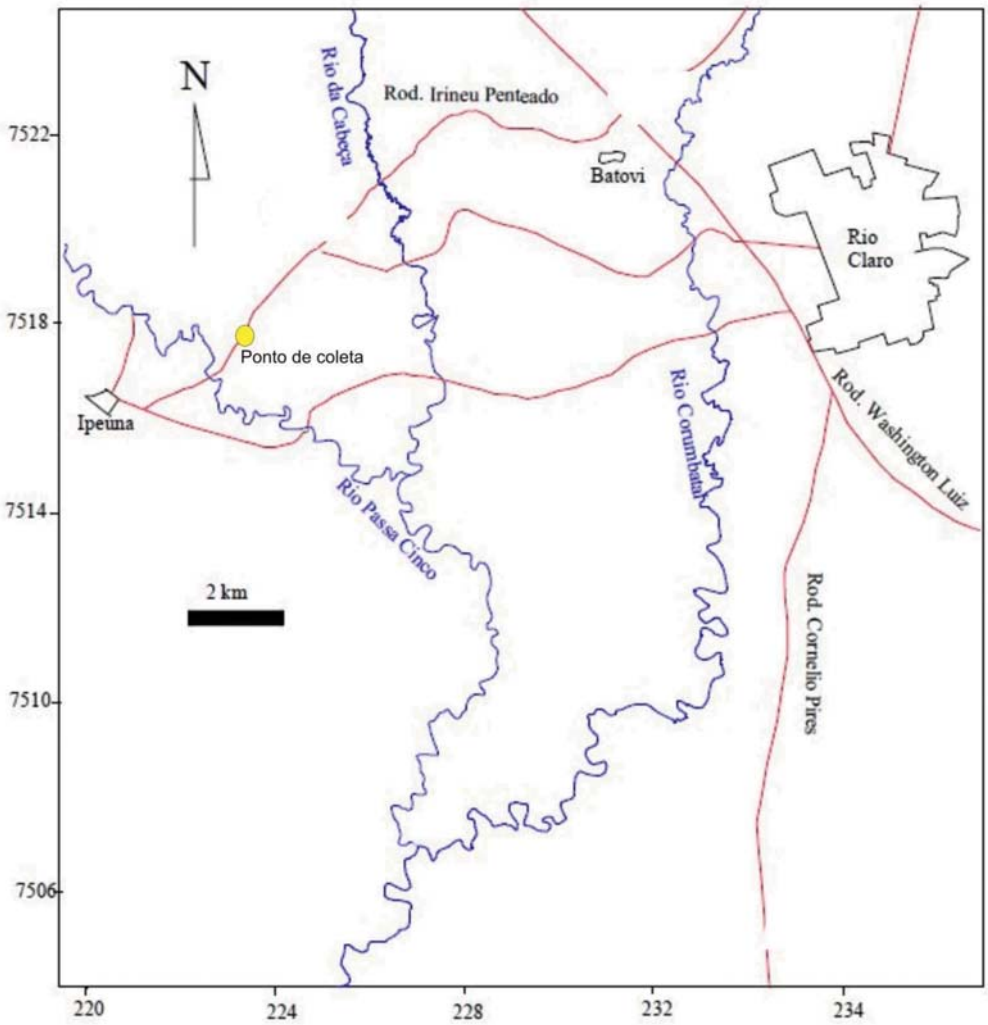

Figura 15. Localização do ponto de coleta do solo estudado (modificado de MUSSO, 2008).

3.2. Caracterização dos materiais estudados

Neste trabalho, foram realizados os seguintes ensaios de caracterização para o solo: Limites de Consistência (NBR6459, NBR7180), Análise Granulométrica (NBR7181) e Massa Específica dos Sólidos (NBR6508). Os parâmetros de compactação no Ensaio Proctor (NBR7182) foram determinados por Musso (2008). Tanto para o solo quanto para a bentonita do GCL, foram realizadas Análises Térmicas Diferencial e Gravitacional segundo Grim (1953) e Mackenzie (1957), utilizando-se o Sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000-20 da BP Engenharia. O Teste de Adsorção de Azul de Metileno procedeu conforme descrito em Pejon (1992). A caracterização do GCL, envolvendo Limites de Consistência, Análise Granulométrica, Massa Específica dos Solos e Ensaio Proctor, é descrita por Bueno et al. (2002).

3.3. Ensaio de percolação em Coluna

O ensaio em coluna fornece os parâmetros de transporte e retenção a partir da percolação de soluções químicas através de materiais porosos. A seguir, são apresentados o equipamento utilizado e os procedimentos de montagem do ensaio e coleta e análise dos produtos.

3.3.1. Equipamento

Foi utilizado um sistema similar àquele confeccionado por Leite (1998), modificado por Basso (2003). O equipamento consiste de um sistema de injeção de ar comprimido em uma câmara inflável de PVC flexível, alojada no interior de um reservatório de acrílico, no qual é armazenada a solução contaminante (Figuras 16 e 17). A câmara é responsável por impulsionar a solução para o corpo de prova, e evita a exposição dessa ao ar. O corpo de prova é montado no interior de um cilindro de acrílico, e é mantido isolado, apenas com a alimentação da solução contaminante e uma saída para a coleta do efluente, que é feita em proveta de vidro (25 ou 50 ml) selada com filme-plástico. Os reservatórios possuem capacidade de 1600 ml e são constituídos de cilindros de 250 mm de comprimento e 92.8 mm de diâmetro, com espessura de parede de 0.35 mm. As câmaras infláveis possuem aproximadamente 280 mm x 140 mm.

As colunas de percolação foram confeccionadas em acrílico, e possuem dois elementos básicos: as bases e o cilindro. As bases isolam as colunas para que não haja contato com o ar. Possuem sulcos concêntricos feitos em torno mecânico para o devido ajuste dos cilindros, e evitam possíveis vazamentos. Para aumentar a adesão, são utilizados *o-rings* nas interfaces base-cilindro (Figura 18). As bases possuem três orifícios cada para auxiliar a ejeção de ar, na fase de saturação das pedras-porosas, antes do início do ensaio. Em seguida, tais orifícios são vedados com mangueiras flexíveis e anilhas, a não ser aqueles centrais, que são para a entrada e saída de solução. Os cilindros utilizados possuem altura de 40 mm e diâmetro interno de 94 mm, e no interior deles são moldados os corpos de prova. Após o encaixe dos cilindros, as bases são fixadas através de quatro tirantes com roscas e porcas.

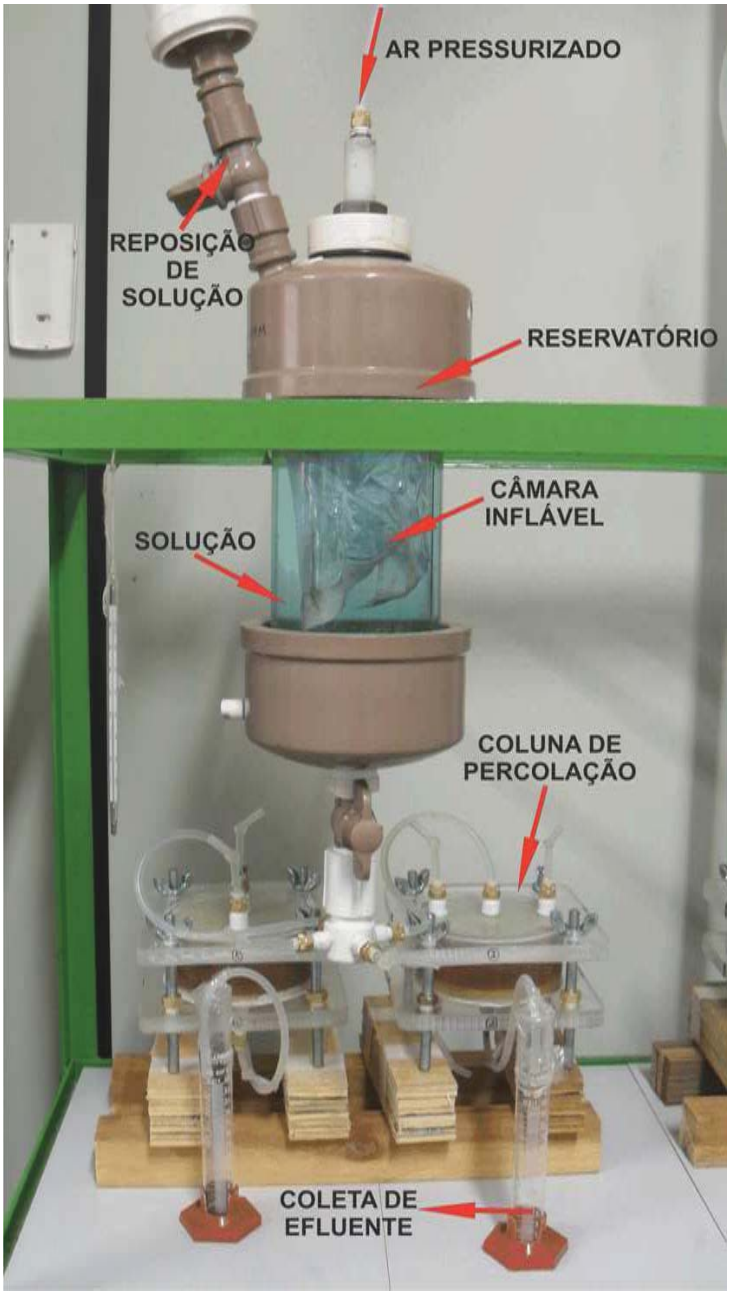

Figura 16. Equipamento utilizado para o ensaio em coluna.

Figura 17. Sistema de válvulas e registros para controle do ar pressurizado.

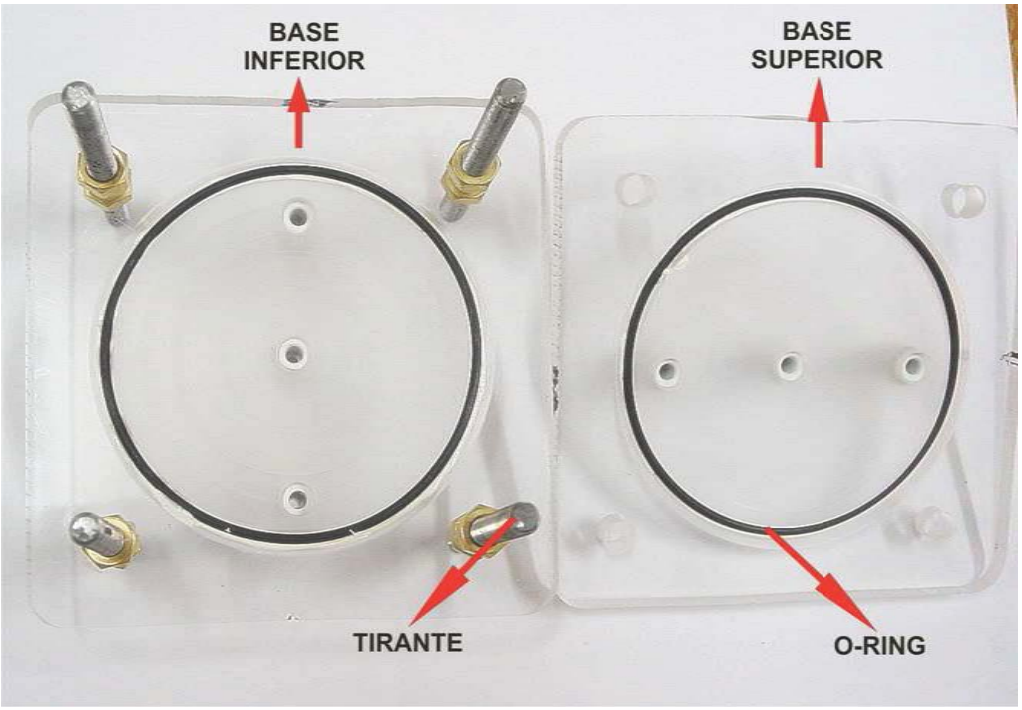

Figura 18. Bases inferior e superior com *o-rings*.

3.3.2. *Montagem do ensaio*

Para a moldagem dos corpos de prova de solo, foi adotado o teor de umidade ótima determinado por Musso (2008) para este mesmo material. O solo foi umedecido, ensacado e deixado em repouso em câmara úmida por dez dias até sua homogeneização completa. A massa utilizada foi obtida através das equações (NOGUEIRA, 1995):

$$Ms = \rho d.V \tag{16}$$

$$M_{CP} = Ms(1 + W_{ot}) \tag{17}$$

em que Ms – massa seca do corpo de prova (g)

ρd – massa específica do solo (g/cm³)

V – volume do corpo de prova (cm³)

M_{CP} – massa úmida do corpo de prova (g)

W_{ot} – teor de umidade ótima

Os corpos de prova foram moldados com ρd e W_{ot} do Proctor Normal, em duas camadas, com o auxílio de uma prensa (Figura 19), no interior dos próprios cilindros utilizados posteriormente no ensaio em coluna. Antes da moldagem da segunda camada, são feitas ranhuras no topo da primeira (Figura 20), para aumentar a adesão entre as mesmas, evitando o surgimento de caminhos preferenciais de percolação durante o ensaio.

Após a moldagem, insere-se um GCL em cada cilindro e pedras-porosas na base e topo, ressaltando-se a importância de se colocar malhas de *nylon* (# 400 *mesh*) separando o *liner* composto das pedras-porosas (Figura 21). Tais malhas contribuem para manter a integridade dos corpos de prova. As pedras-porosas foram confeccionadas com microesferas de vidro (fração retida na peneira #40) segundo metodologia descrita por Stancatti (1991).

Assim, o cilíndro é encaixado nas bases superior e inferior e os tirantes são tensionados (Figura 22). Através dos orifícios das bases, as pedras-porosas são saturadas e as colunas podem ser acopladas aos reservatórios, através de magueiras flexíveis e anilhas.

A altura de 40mm do cilíndro foi ocupada por alturas médias de 21mm de CCL, 3mm de GCL e o espaço restante pelas pedras-porosas e encaixes das bases da coluna.

Figura 19. Compactação de corpo de prova em prensa.

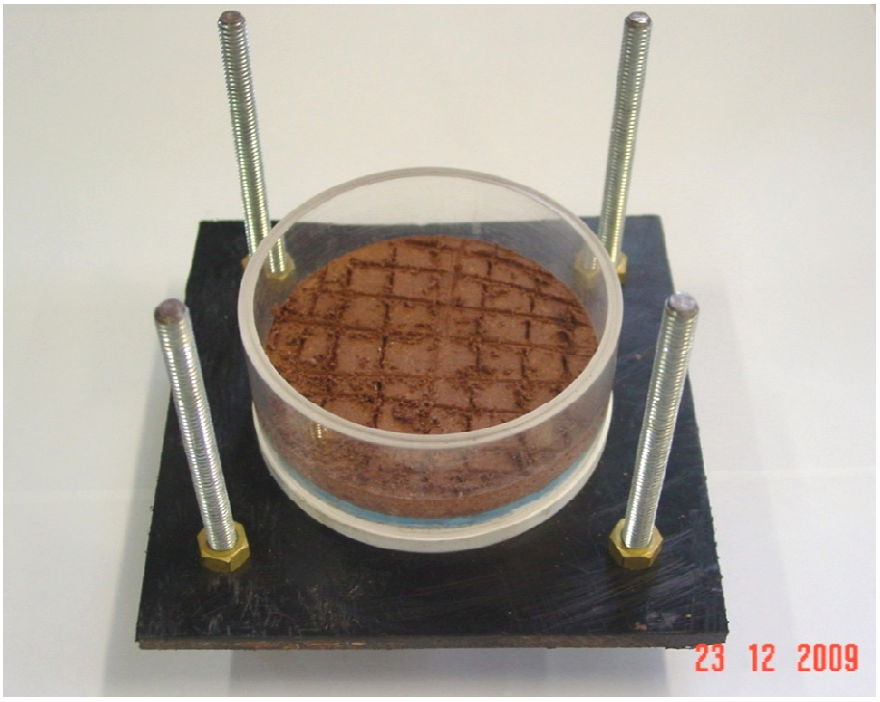

Figura 20. Ranhuras sobre a primeira camada de solo.

Figura 21. Materiais utilizados para montagem das colunas: 1- *o-rings*; 2- proveta; 3- base superior; 4- base inferior; 5- cilindro com CCL; 6- pedras-porosas; 7- GCL; 8- roscas; 9- malha de *nylon*; 10- mangueiras com anilhas para vedação de orifícios; 11- mangueiras com anilhas para introdução de solução e coleta de efluentes.

Figura 22. Coluna após montagem.

3.3.3. Realização do ensaio em coluna

Foram montadas quatro colunas, sendo duas delas com GCL acima e outras duas com GCL abaixo do solo compactado. Duas colunas de configurações distintas foram acopladas a um mesmo reservatório para posteriormente serem percoladas com solução contaminante de $CuCl_2.2H_2O$ a 0,024 M (4,141 g/l de $CuCl_2.2H_2O$). As outras duas foram acopladas a um outro reservatório para percolação da mesma solução a uma concentração de 0,012 M (2,07 g/l de $CuCl_2.2H_2O$). Tais concentrações foram utilizadas para comparação com o trabalho de Musso (2008), que empregou os mesmos valores. A marca do produto utilizado é Merck, com 99% de pureza.

O ensaio teve início com uma pressão de 100 KPa, e após três meses já com solução contaminante, aumentou-se a mesma gradualmente até 200 KPa, em razão da necessidade de se acelerar o experimento, já que trata-se de um procedimento a longo prazo. Antes do aumento de pressão, foram feitas pequenas adaptações para evitar vazamentos e rompimentos de mangueiras e câmaras infláveis. As mangueiras que vedam os orifícios foram substituídas por pequenas tampas rosqueáveis de PVC, e os cilindros foram envolvidos com cintas de reforço. O gradiente hidráulico foi de 417 nos primeiros 30 dias, após 415 dias aumentou para 625, e depois se manteve a 833.

Primeiramente, há a saturação das colunas com água deionizada sentido topo, facilitando a remoção de bolhas de ar presentes em seu interior. Quando há a estabilização da condutividade hidráulica, inverte-se o fluxo d'água para a finalização do processo de saturação. Concluída a saturação, são inseridas as soluções contaminantes nos reservatórios e o ensaio prossegue normalmente. A recarga de solução é feita através de uma torneira conectada ao reservatório, e para isso há necessidade do fechamento da válvula do ar pressurizado, interrompendo o experimento. Entretanto, o processo leva apenas alguns segundos para ser encerrado, não apresentando influências perceptíveis no ensaio.

Desde o início do ensaio, os efluentes são coletados quando completam um volume equivalente a ¼ do volume de poros do CCL + GCL (em torno de 20 ml). São armazenados em frascos de polipropileno e submetidos a análises de condutividade elétrica, Eh, pH e concentração dos íons presentes, no caso Na^+, Cl^- e Cu^{2+}. O monitoramento é diário, são realizadas leituras de data, horário, volume de efluente e temperatura a cada 24 horas aproximadamente.

Para determinação de pH foi utilizado um pH-metro Digimed modelo DM21 (Figura 23), enquanto que o Eh foi medido em pH-metro MICRONAL modelo B374 (Figura 24). Para determinação da condutividade elétrica foi utilizado condutivímetro ANALYSER modelo 650 (Figura 25). A quantificação de íons foi realizada com fotômetro de chama MICRONAL modelo B262 para Na^+ e com espectrofotômetro HACH modelo 2010 para Cl^- e Cu^{2+} (Figura 26).

Figura 23. pH-metro Digimed utilizado na pesquisa.

Figura 24. pH-metro Micronal utilizado para medidas de Eh.

Figura 25. Condutivímetro Analyser utilizado para medidas de condutividade elétrica.

Figura 26. A- Fotômetro de chama Micronal (Na^+); B- Espectrofotômetro Hach (Cl^- e Cu^{2+}).

O ensaio é concluído quando a concentração da solução efluente se iguala à concentração da solução inicial, ou seja, quando a concentração relativa C/C_0 é igual a 1. Com os dados de concentração relativa *versus* o número de volume de vazios percolados do efluente, obtêm-se as curvas de chegada (*breakthrough curves*) para os íons estudados (Cl^- e Cu^{2+}), para assim determinar-se os parâmetros de adsorção de interesse.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização física dos materiais estudados

4.1.1. Dados anteriores

A caracterização física da bentonita do GCL foi realizada por Bueno et al. (2002), e do solo por Musso (2008). Os resultados encontram-se na Tabela 4. Como pode existir maior heterogeneidade no solo, a caracterização do mesmo também foi realizada neste trabalho, como apresentado nos itens a seguir.

Tabela 4. Dados da bentonita do GCL (BUENO et al. 2002) e do solo (MUSSO, 2008).

Material	Granulometria			ρ_s (g/cm³)	LL (%)	IP (%)	$\gamma_{dmáx}$ (kN/m³)	$W_{ót}$ (%)
	areia	silte	argila					
bentonita	-	30	70	2,75	490	432	-	-
solo	15	31	54	2,91	74	32	15,10	24,0

4.2. Caracterização física do solo

4.2.1. Massa específica dos sólidos (ρ_S)

Os resultados de massa específica dos sólidos para o solo estudado encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de massa específica dos sólidos do material estudado.

SOLO FORMAÇÃO CORUMBATAÍ		
ρ_S mínimo	(g/cm³)	2, 741
ρ_S máximo	(g/cm³)	2, 759
ρ_S (média)	(g/cm³)	2, 750

4.2.2. Análise granulométrica conjunta

O objetivo do ensaio de análise granulométrica é a obtenção dos pares tamanho de partícula e sua porcentagem de ocorrência, necessários ao traçado da curva granulométrica do solo. Como defloculante foi utilizado hexametafosfato de sódio. Pode-se observar na Figura 27 e na Tabela 6 que o solo em questão se trata de uma argila siltosa, compatível granulometricamente às exigências de uma barreira impermeabilizante. Segundo a classificação de solos da USCS (ASTM, 1985), o solo estudado trata-se de uma argila muito plástica (CH).

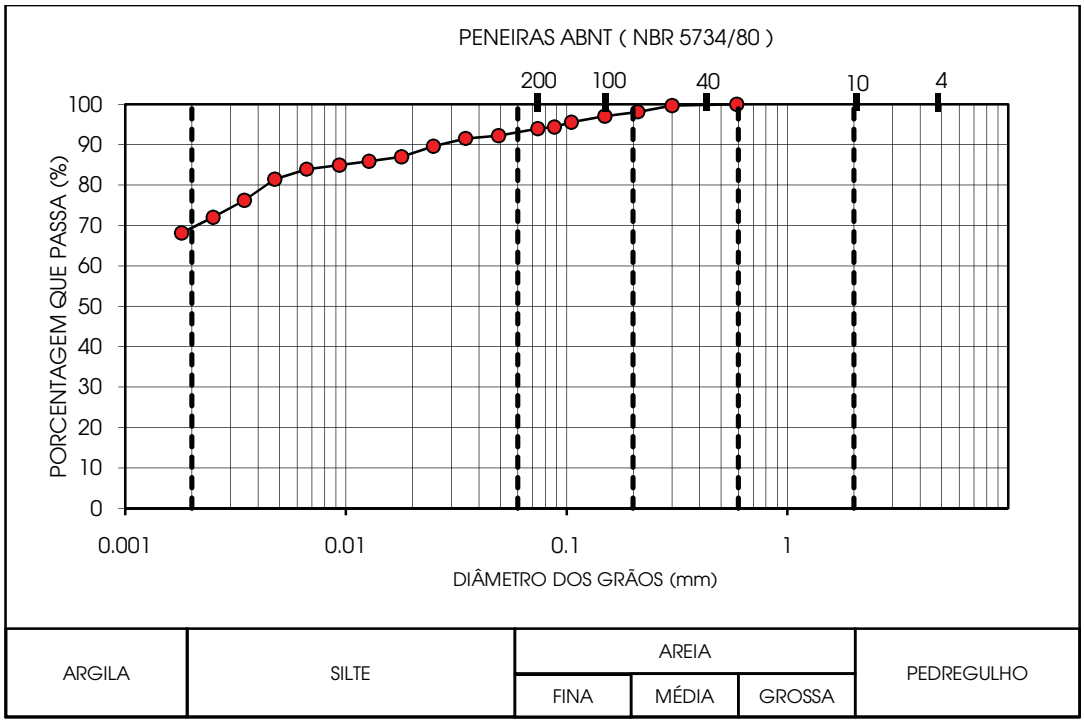

Figura 27. Curva granulométrica para o material estudado.

Tabela 6. Porcentagem granulométrica do solo estudado.

FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA (%)	
Argila (<0,002mm)	69,8
Silte (0,002-0,075mm)	23,4
Areia fina (0,075-0,42mm)	6,8

4.2.3. Limites de consistência

Os valores de limites de consistência (LL e LP) do solo estudado podem ser observados na Figura 28 e na Tabela 7.

Os resultados obtidos para a maioria dos parâmetros foram similares àqueles observados em Musso (2008). A massa específica dos sólidos de 2,75 g/cm³ é compatível com a mineralogia do solo, composto basicamente por quartzo e argilas como caulinita e ilita. Porém, difere quanto ao valor da massa específica de 2,91 g/cm³ de Musso (2008).

Já os limites de consistência obtidos de LL=78,2% e IP=35% foram bem semelhantes ao do autor, com 74% e 32%, respectivamente.

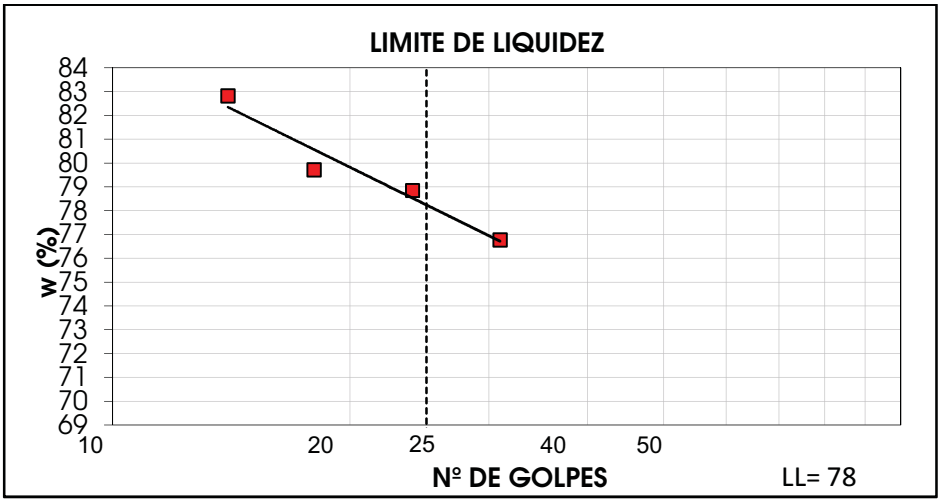

Figura 28. Curva de fluência para determinação do limite de liquidez do solo.

Tabela 7. Limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e índice de plasticidade (IP) do solo.

SOLO FORMAÇÃO CORUMBATAÍ	
LL (%)	78
LP (%)	43
IP	35

4.2.4. Dados dos corpos de prova

Os índices físicos foram obtidos a partir dos CPs compactados na umidade ótima do Proctor Normal, através de equações básicas de mecânica dos solos, podendo ser observados nas Tabelas 8 a 11. A massa específica dos sólidos do GCL foi obtida por Bueno et al. (2002).

Tabela 8. Dados do corpo de prova 1.

SOLO		**GCL**	
Altura (cm)	2,1	Altura (cm)	0,3*
Área (cm²)	69,40	Área (cm²)	69,40
Volume (cm³)	145,73	Volume (cm³)	20,82
Massa seca (g)	230,53	Massa seca(g) de bentonita	31,21
ρ_s (g/cm³)	2,75	ρ_s (g/cm³)	2,75
ρ_d (g/cm³)	1,58	ρ_d (g/cm³)	1,50
e	0,74	e	0,83
η	0,42	η	0,45
S_r	0,89	S_r	0,43
V_v (cm³)	61,90	V_v (cm³)	9,47
V_s (cm³)	83,83	V_s (cm³)	11,35

*Considerando-se a altura da bentonita, com desconto de 0,2 cm correspondente à altura dos geotêxteis.

Tabela 9. Índices físicos do corpo de prova 2.

SOLO (CP2)		**GCL**	
Altura (cm)	2,1	Altura (cm)	0,3*
Área (cm²)	69,40	Área (cm²)	69,40
Volume (cm³)	145,73	Volume (cm³)	20,82
Massa seca (g)	233,68	Massa seca (g) de bentonita	33,25
ρ_s (g/cm³)	2,75	ρ_s (g/cm³)	2,75
ρ_d (g/cm³)	1,60	ρ_d (g/cm³)	1,60
e	0,71	e	0,72
η	0,42	η	0,42
S_r	0,92	S_r	0,49
V_v (cm³)	60,76	V_v (cm³)	8,73
V_s (cm³)	84,97	V_s (cm³)	12,09

*Considerando-se a altura da bentonita, com desconto de 0,2 cm correspondente à altura dos geotêxteis.

Tabela 10. Índices físicos do corpo de prova 3.

SOLO (CP3)		**GCL**	
Altura (cm)	2,1	Altura (cm)	0,3*
Área (cm²)	69,40	Área (cm²)	69,40
Volume (cm³)	145,73	Volume (cm³)	20,82
Massa seca (g)	226,35	Massa seca (g) de bentonita	29,97
ρ_s (g/cm³)	2,75	ρ_s (g/cm³)	2,75
ρ_d (g/cm³)	1,55	ρ_d (g/cm³)	1,44
e	0,77	e	0,91
η	0,43	η	0,48
S_r	0,87	S_r	0,39
V_v (cm³)	63,42	V_v (cm³)	9,92
V_s (cm³)	82,31	V_s (cm³)	10,90

*Considerando-se a altura da bentonita, com desconto de 0,2 cm correspondente à altura dos geotêxteis.

Tabela 11. Índices físicos do corpo de prova 4.

SOLO (CP4)		**GCL**	
Altura (cm)	2,1	Altura (cm)	0,3*
Área (cm²)	69,40	Área (cm²)	69,39
Volume (cm³)	145,73	Volume (cm³)	20,82
Massa seca (g)	230,53	Massa seca (g) de bentonita	34,69
ρ_s (g/cm³)	2,75	ρ_s (g/cm³)	2,75
ρ_d (g/cm³)	1,58	ρ_d (g/cm³)	1,67
e	0,74	e	0,65
η	0,42	η	0,39
S_r	0,89	S_r	0,55
V_v (cm³)	61,90	V_v (cm³)	8,20
V_s (cm³)	83,83	V_s (cm³)	12,62

*Considerando-se a altura da bentonita, com desconto de 0,2 cm correspondente à altura dos geotêxteis.

4.3. Caracterização físico-química

4.3.1. Difração de raios-x

A difração de raios-x do solo utilizado e da bentonita do GCL foi realizada por Marques (2009), e os resultados encontram-se nos difratogramas da Figura 29. Segundo o autor, no difratograma do solo, observa-se um pico intenso e aberto entre 8° e 8,5º correspondente à ilita (ou interestratificado illita-clorita). Também se verifica com o pico 17,5º a 17,8º (0,498 nm) a presença de esmectita ou caulinita. Já o pico de maior intensidade em 26,5º (0,334 nm) corresponde ao quartzo. No difratograma da bentonita do GCL são identificados um pico intenso entre 7,35° e 8,0º (1,2 a 1,1 nm) correspondente à esmectita sódica e picos em 21,1º (0,421 nm) e 26,8º (0,332 nm) correspondentes ao quartzo.

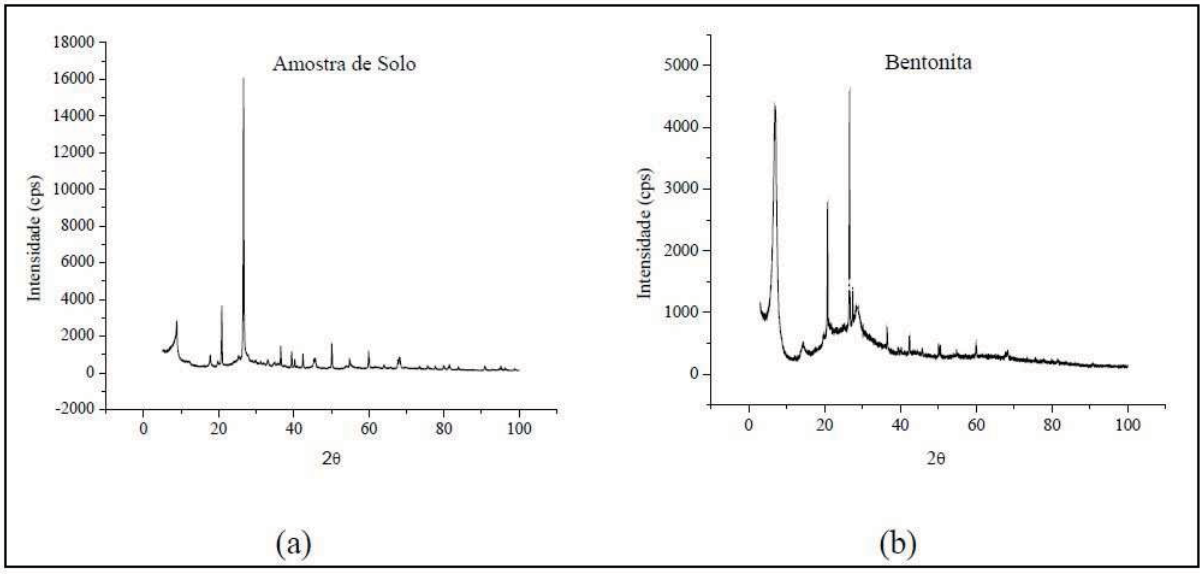

Figura 29. a) Difratograma de raios-x do solo estudado; b) difratograma de raios-x da bentonita do GCL (MARQUES, 2010).

4.3.2. Análises térmicas diferencial (ATD) e gravitacional (ATG)

As análises térmicas diferencial e gravitacional foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 12,5º/min até 1000ºC, com alumina calcinada como referência, e os resultados são observados nas Figuras 30 a 33.

Na ATD do solo são apontados dois acidentes endotérmicos de 136ºC (grande intensidade) e 600ºC (grande intensidade), podendo indicar uma mistura de esmectita, ilita e

caulinita. O pico de 136ºC provavelmente indica a perda de água entre camadas da esmectita, que, por ser intenso, pode ter obliterado os picos de perda de água adsorvida das outras argilas. O pico de 600ºC está relacionado à desidroxilação da estrutura das argilas (caulinita) e um pequeno pico exotérmico entre 975 e 1000ºC pode indicar o início da formação de mulita.

Já na ATG, entre 42 e 213ºC e 213 e 718ºC houve perdas de massa de 9,21% e 6,59%, respectivamente, sendo a perda de massa total de 15,80%.

Quanto a esses resultados, o solo parece ter pouca variação mineralógica em relação a Musso (2008), já que a intensidade dos picos obtidos não diferem muito entre si porém, sendo que as temperaturas desses picos são próximas.

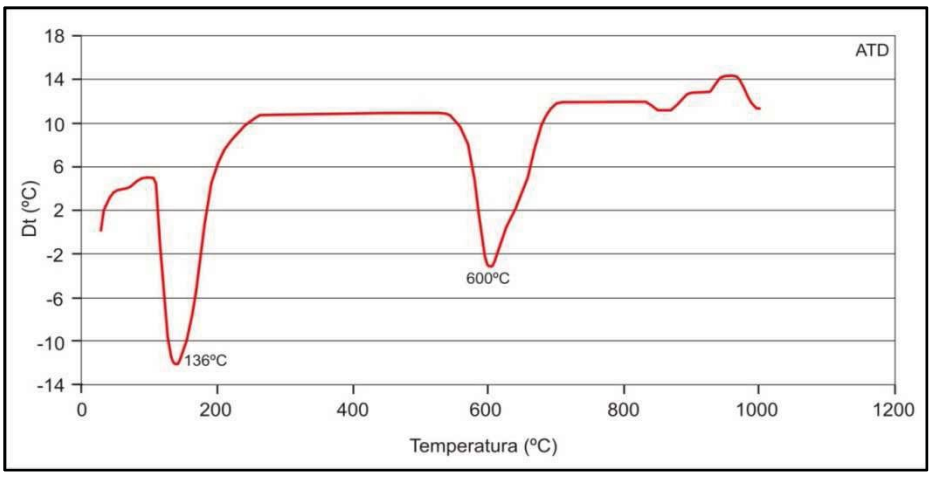

Figura 30. Termograma de ATD para o solo estudado.

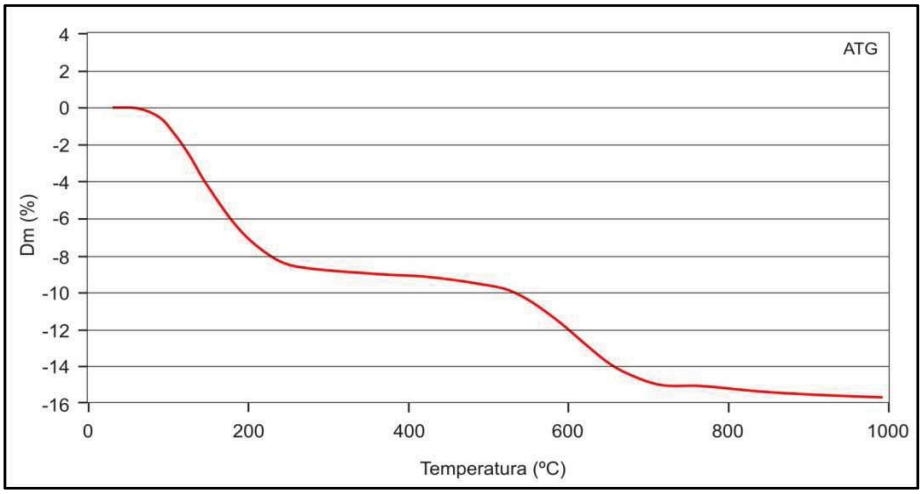

Figura 31. Termograma de ATG para o solo estudado.

Na ATD da bentonita são apontados três acidentes endotérmicos de 127ºC (grande itntensidade), 583ºC (pequena intensidade) e 888ºC (pequena intensidade). O pico de 127ºC corresponde à perda de água adsorvida entre as camadas do mineral e a água coordenada aos cátions trocáveis. O pico de 583ºC está relacionado à desidroxilação, e acredita-se que a amostra em questão possua certa quantidade de ferro, devido à localização intermediária do pico. Quando rica em ferro, a bentonita apresenta picos endotérmicos a cerca de 500ºC - 550ºC, e do contrário, a 700ºC (SANTOS, 1989). A estrutura cristalina é preservada até aproximadamente 850ºC, quando então ocorre sua destruição, em outro pequeno pico endotérmico. Por fim, logo após a destruição de sua estrutura, há formação de quartzo mulita a 910ºC, durante a ascensão da curva, indicando uma transformação de caráter exotérmico.

Na ATG, para os limites de 44 – 310ºC e 429 – 815ºC houve perdas de massa de 8,35% e 2,39%, respectivamente. Portanto, a perda de massa total foi de 10,82%.

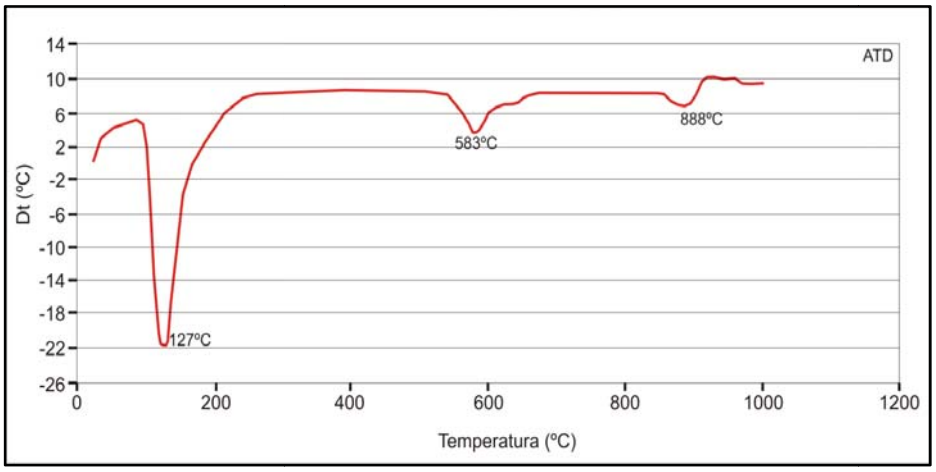

Figura 32. Termograma de ATD para a bentonita do GCL.

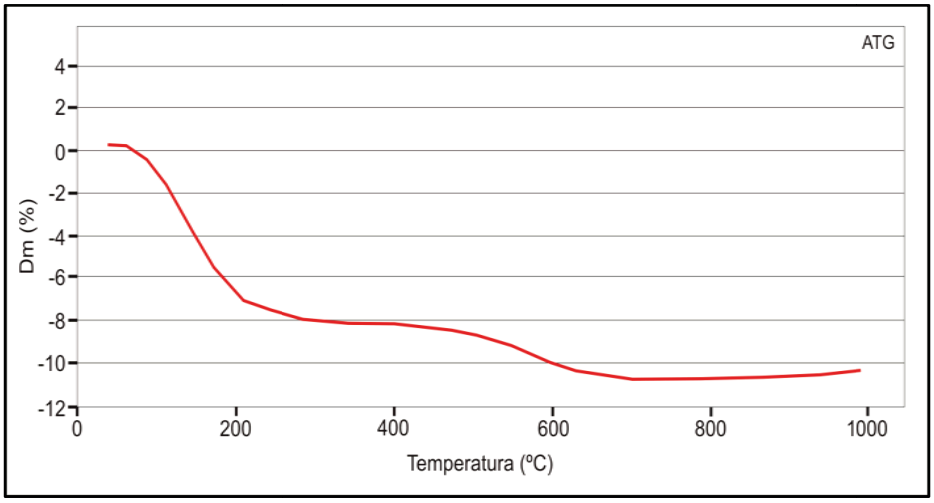

Figura 33. Termograma de ATG para a bentonita do GCL.

4.3.3. *Teste de Adsorção de Azul de Metileno*

Através do Teste de adsorção de azul de metileno foi possível a obtenção de vários parâmetros físico-químicos, apresentados a seguir, segundo a metodologia descrita em Pejon (1992). Os resultados encontram-se na Tabela 12.

A determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) foi realizada através da equação 29, em que *V* corresponde ao volume de solução de azul de metileno utilizado (mL) e *M* a massa de solo seco (g). O valor 0,46893 corresponde à normalidade da solução de azul de metileno multiplicada por 100:

$$CTC = \frac{0{,}46893.V}{M} \tag{18}$$

O valor de azul de metileno V_b, correspondente à massa de azul de metileno necessária para recobrir, com uma camada monomolecular, as partículas contidas em 100g de solo, foi obtido pela equação 19:

$$V_b = \frac{1{,}5.V}{M.10} \tag{19}$$

A superfície específica (SE) foi determinada através da equação 20. O valor 3,67 representa a superfície recoberta por 1 mL de solução de azul de metileno na concetração de 1,5 g/L:

$$SE = \frac{3{,}67.V}{M} \tag{20}$$

Por fim, a atividade da fração argila (A_{cb}), parâmetro indicador do potencial de variação de volume da argila, foi obtida pela equação 21.

$$A_{cb} = \frac{V_b.100}{\%\,\mathrm{argila}} \tag{21}$$

Tabela 12. Resultados dos parâmetros obtidos através do teste de adsorção de azul de metileno para o solo e para a bentonita.

BENTONITA		SOLO	
CTC (meq/100g)	119,11	CTC (meq/100g)	27,23
V_b (g/100g)	38,10	V_b (g/100g)	8,71
SE (m²/g)	932,18	SE (m²/g)	213,11
A_{cb} (g/100g)	54,58	A_{cb} (g/100g)	12,48

A CTC do solo de 27,23 é semelhante a de Musso (2008), com valor de 21 meq/100g. São valores que indicam pouca quantidade de esmectita sódica, que apresenta valores da ordem de 80 a 150 meq/100g. São mais compatíveis com o comportamento físico-químico da ilita e haloisita. A bentonita possui CTC de 119,11 meq/100g, resultado coerente, já que para essa argila, os valores de CTC costumam variar entre 80 e 150 meq/100g. Musso (2008) obteve uma CTC de 130 meq/100g para o mesmo material.

4.4. Resultados dos ensaios em coluna

A seguir são apresentados os resultados obtidos durante o monitoramento dos ensaios em coluna, dentre eles condutividade elétrica, pH, Eh, variação da concentração de Na^+ (proveniente do GCL) e condutividade hidráulica. Foram feitas quatro colunas, com CP1 e CP2 à concentração de 0,024M e CP3 e CP4 à concentração de 0,012M. CP1 e CP3 foram montados com GCL acima de CCL enquanto que CP2 e CP4 com GCL abaixo do CCL.

4.4.1. Condutividade elétrica

Existem substâncias denominadas eletrólitos que são capazes de conduzir eletricidade quando em meio aquoso. Isso ocorre devido à dissociação dos átomos em íons com carga positiva (cátion) e carga negativa (ânion), sendo que a condutividade elétrica é diretamente proporcional à concentração desses eletrólitos. Dessa maneira, espera-se que a condutividade elétrica da água deionizada, por exemplo, seja sempre bem próxima de zero.

Os resultados de condutividade elétrica, medida nos efluentes dos corpos de prova ensaiados, são apresentados nas figuras 34 a 37. Durante a saturação dos corpos de prova, a condutividade elétrica apresentou dois comportamentos distintos. Para os CP1 e 3 a condutividade elétrica manteve-se no máximo a 1,0 mS, enquanto que para os CP2 e CP4 houve um aumento inicial para pouco mais de 2,0 mS com progressiva queda a aproximadamente 0,5 mS. Tal aumento deve-se ao fato de ambos CPs possuírem GCL na parte inferior, podendo haver maior escape de cátions Na^+ da argila do GCL, aumentando a concentração de eletrólitos no efluente coletado.

Após o início da percolação da solução contaminante, houve grande aumento da condutividade elétrica, coincidente com um aumento na liberação de íons Na^+ da bentonita do GCL. Este aumento começou no mesmo período em que se identificou a presença de Cl^- na

solução efluente. Observa-se que para CPs com mesma concentração da solução influente, a estabilização da condutividade elétrica é semelhante; para CP1 e CP2 em média 4,5 mS, praticamente o dobro em relação aos CPs 3 e ,4 em média 2,5 mS. Verifica-se, portanto, uma proporcionalidade entre concentração e condutividade elétrica. A partir do momento em que se identificou a presença de Cu^{2+} no efluente coletado, o aumento da condutividade elétrica prosseguiu, porém estabilizou após certo tempo. Isso pode ter ocorrido pelo fato de ter havido uma compensação entre o aumento da concentração de Cu^{2+} concomitantemente à diminuição da concentração de Na^{+}.

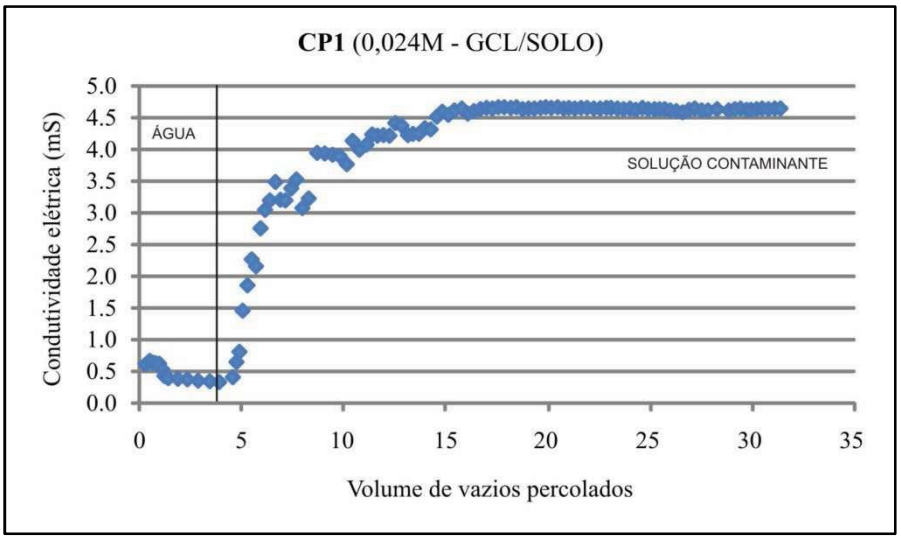

Figura 34. Valores de condutividade elétrica para o CP1.

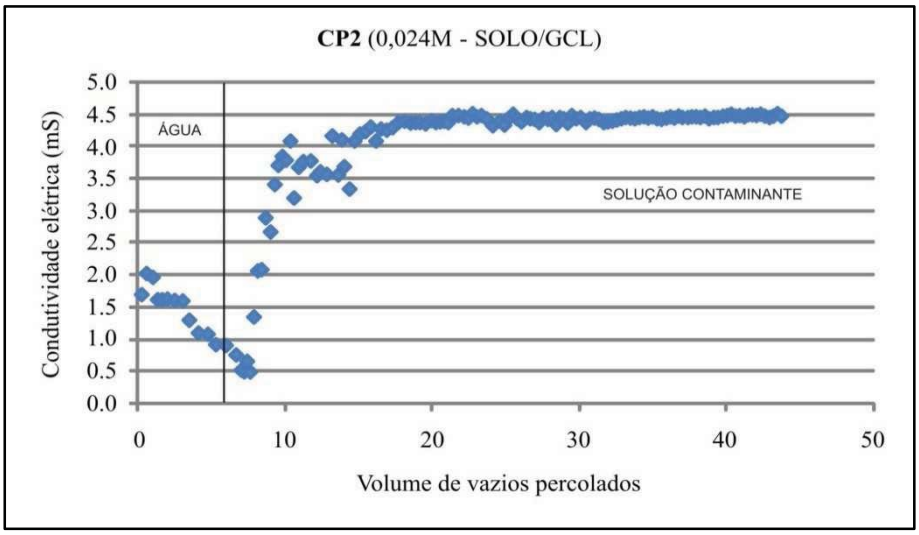

Figura 35. Valores de condutividade elétrica para o CP2.

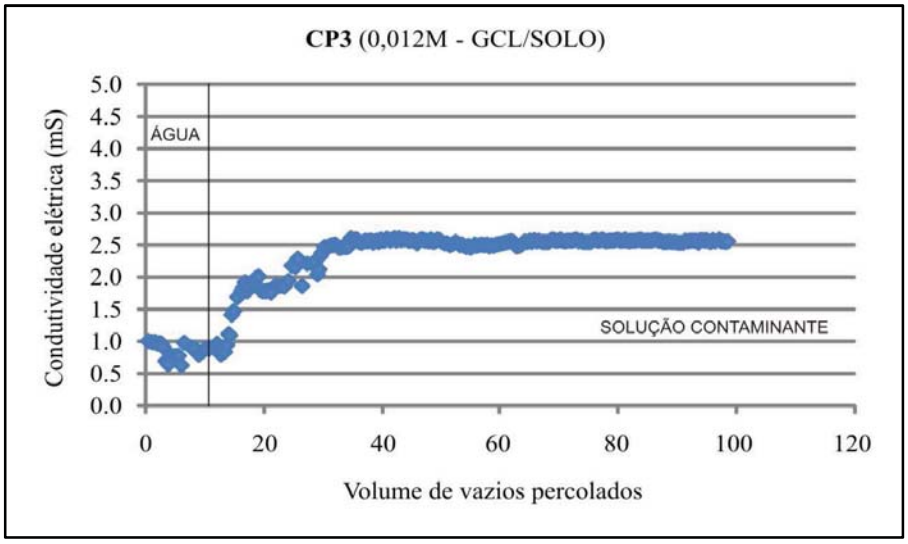

Figura 36. Valores de condutividade elétrica para o CP3.

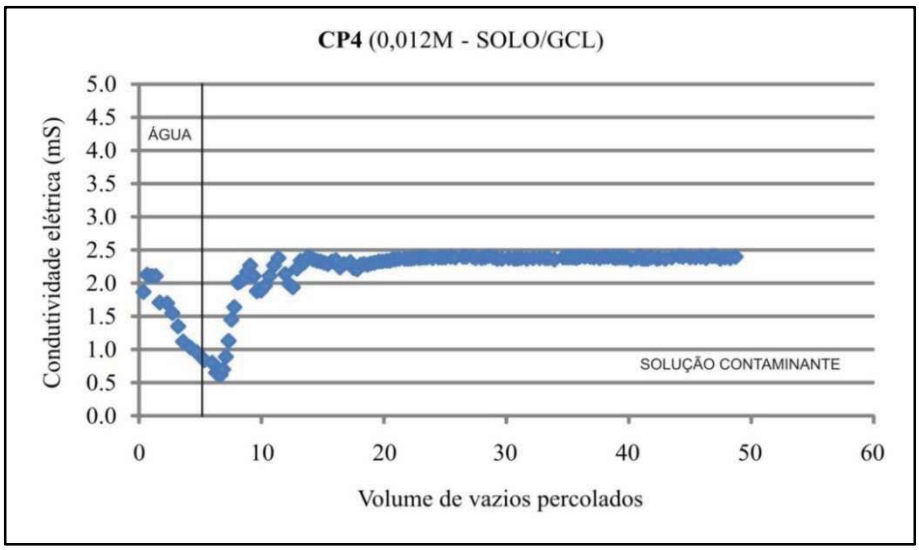

Figura 37. Valores de condutividade elétrica para o CP4.

4.4.2. Potencial hidrogeniônico (pH)

Os resultados de pH são apresentados a seguir, nas Figuras 38 a 41. Observa-se uma tendência geral de diminuição do pH após o início da percolação da solução contaminante e, com o tempo, estabilização.

A fase de saturação dos CPs com água deionizada iniciou-se com elevados valores de pH no efluente, entre 8 e 9,5, sendo o pH da água de entrada 6,9. Ao longo do processo, os CP2 e 4, que possuem GCL na porção inferior, mantiveram valores mais elevados, enquanto que os CP1 e 3 tiveram um decréscimo de pH para em torno de 7,5 a 8. A introdução da solução contaminante levou a uma progressiva redução de pH até certo ponto no qual houve

estabilização do mesmo. CP1 e CP3 estabilizaram a um pH aproximadamente de 3,8, e CP2 e CP4 a 4,5. Mais uma vez, observa-se o comportamento distinto das duas configurações de *liners*. CPs com GCL na porção inferior tendem a manter valores de pH mais elevados, devido ao caráter básico da bentonita.

Para todos os CPs, na fase de percolação da solução contaminante, o pH diminuiu consideravelmente. O solo estudado é composto principalmente por argilominerais, que nada mais são que silicatos hidratados de alumínio, de comportamento coloidal. Ou seja, por serem eletricamente carregados, possuem capacidade de troca de íons. Visto a mineralogia desse solo, infere-se que há uma tendência de adsorção de cátions pelo mesmo. Portanto, o contato da solução contaminante com o solo permite a liberação de H^+, que são substituídos por Cu^{2+} da solução.

Liu e Zhou (2009) ressaltam a influência do pH na adsorção de Cu^{2+} em bentonita sódica, afirmando que a adsorção para esse cátion aumenta com a elevação do pH de 2 a 9. A explicação seria o fato de que há menos H^+ competindo com Cu^{2+} com o aumento do pH da solução. Os autores também observam um grande aumento na adsorção em pH maior que 8, o que pode ser atribuído à precipitação do Cu^{2+} como hidróxidos na superfície da bentonita sódica. No presente trabalho, observou-se que após a inserção da solução contaminante, fase em que o pH era em torno de 8,5, houve grande demora para o início da coleta de solução efluente com Cu^{2+} (90 dias para CP1 e 2, 70 dias para CP3 e 153 dias para CP4). Essa demora pode ser atribuída à influência do pH maior que 8, como afirmado por esses autores. Além disso, também foi possível observar na porção superior dos CPs, mais precisamente nas pedras porosas, feições que podem ser atribuídas à precipitação de Cu^{2+}.

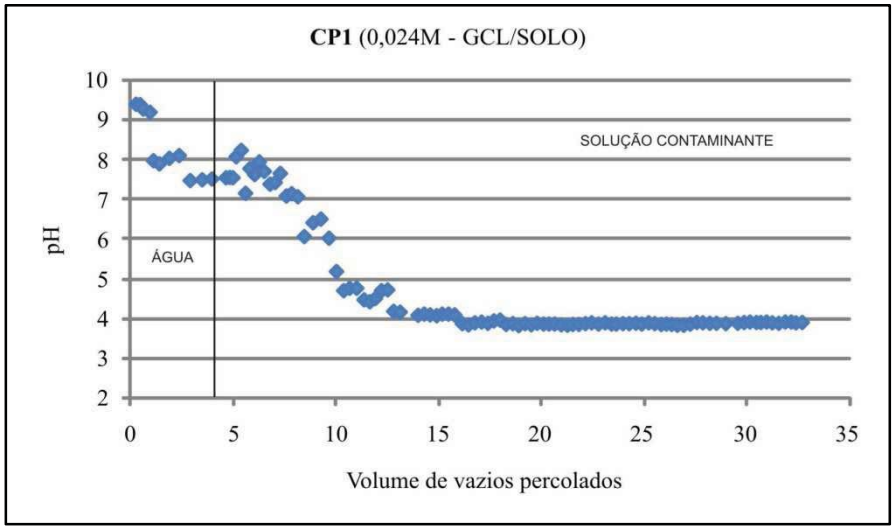

Figura 38. Valores de pH para o CP1.

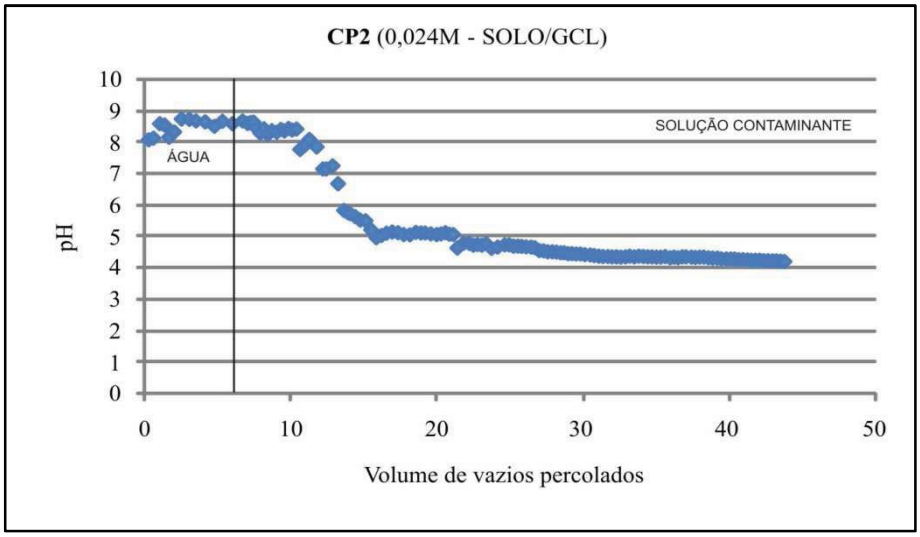

Figura 39. Valores de pH para o CP2.

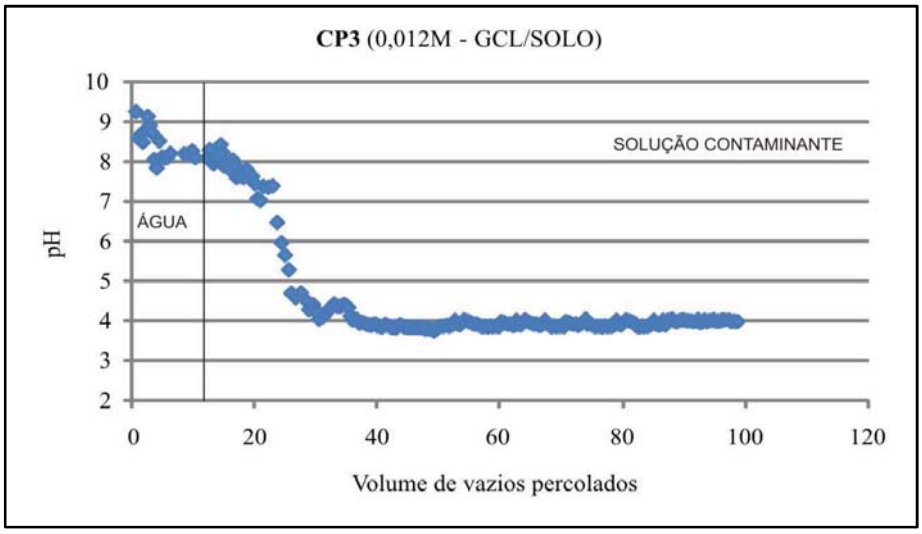

Figura 40. Valores de pH para o CP3.

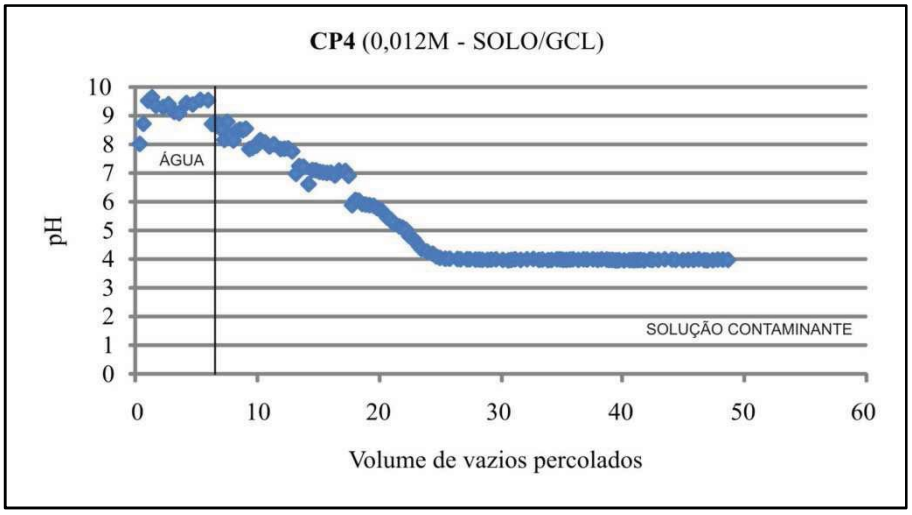

Figura 41. Valores de pH para o CP4.

4.4.3. *Potencial de oxi-redução (Eh)*

As Figuras 42 a 45 apresentam os resultados de potencial de oxi-redução. O comportamento dos CPs foi semelhante em todos os casos. Durante a saturação dos CPs o Eh permaneceu em torno de 150 a 200 mV, e com a percolação da solução contaminante mostrou um aumento até aproximadamente 450 mV.

Segundo Stumm e Morgan (1996) *apud* EPA/600/R-07/140 (2007), existem complexos de cobre nos estados de valência +1, +2, +3 e +4. Os estados +3 e +4 são raros e instáveis em água; o estado +1 é presente em condições redutoras e geralmente é muito insolúvel em água. Já o cobre +2 representa o principal estado de oxidação em complexos solúveis de cobre em ambientes aquosos, podendo formar complexos com bases fortes e fracas, inclusive Cl^-.

De acordo com a EPA/600/R-07/140 (2007), em valores de pH mais elevados que 7, o cobre tende a precipitar como óxidos e hidróxidos, e em valores menores que 7, dissocia-se em Cu^{2+}. O diagrama Eh-pH da figura 46 apresenta o comportamento do cobre de acordo com as variações de Eh e pH do sistema. Levando-se em consideração que durante a saturação os CPs apresentaram elevado pH e baixo Eh (~8.5 e ~175mV, respectivamente), e após a introdução da solução contaminante houve diminuição do pH e aumento do Eh (~4 e ~425mV, respectivamente), a maior parte do ensaio de coluna transcorreu em ambiente oxidante.

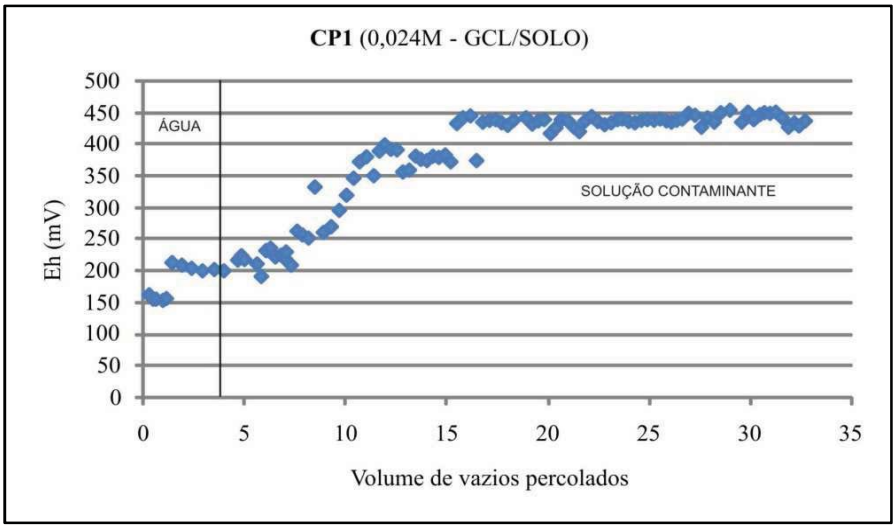

Figura 42. Valores de Eh para o CP1.

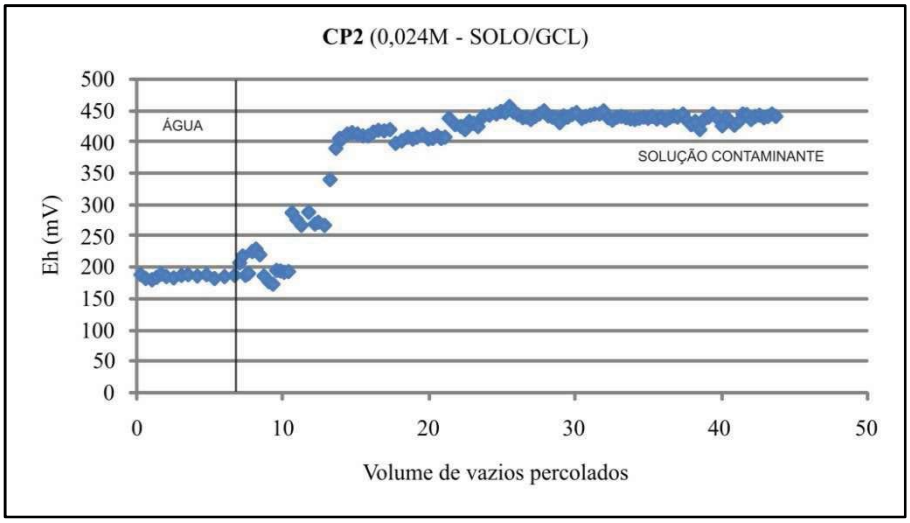

Figura 43. Valores de Eh para o CP2.

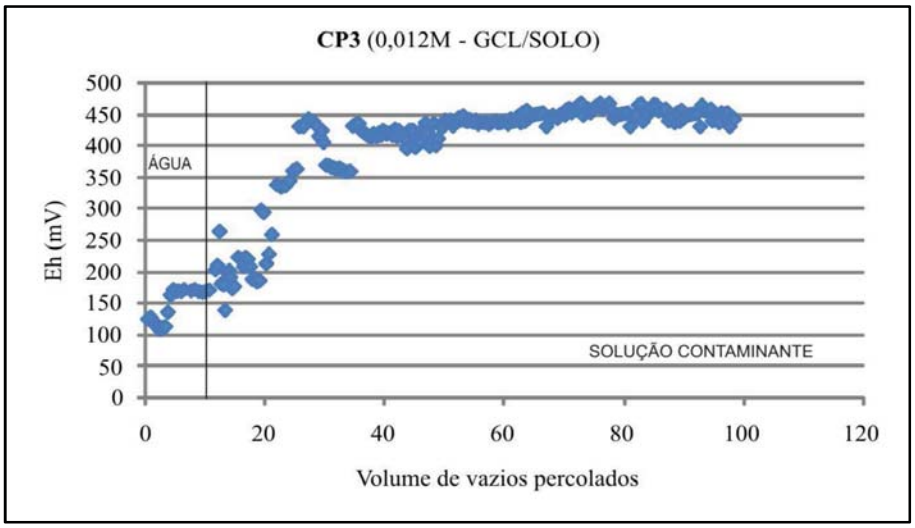

Figura 44. Valores de Eh para o CP3.

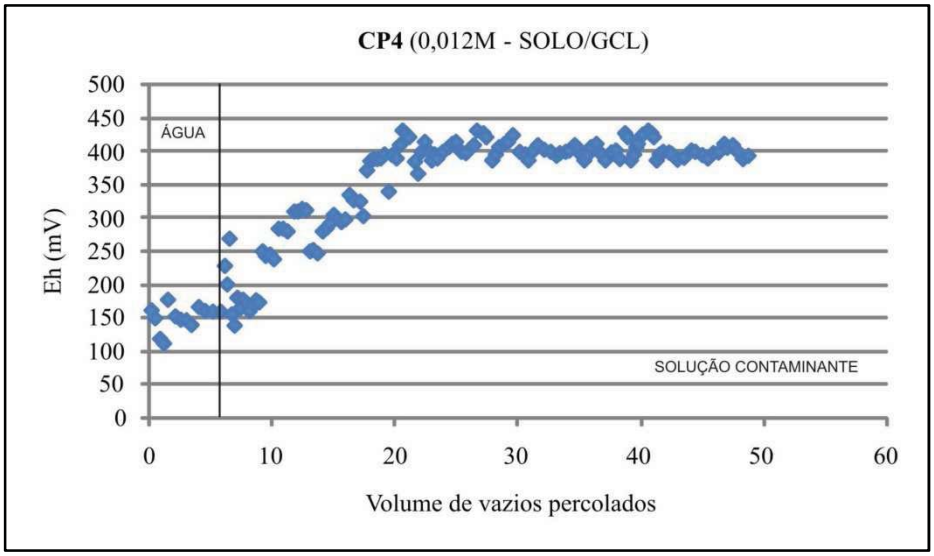

Figura 45. Valores de Eh para o CP4.

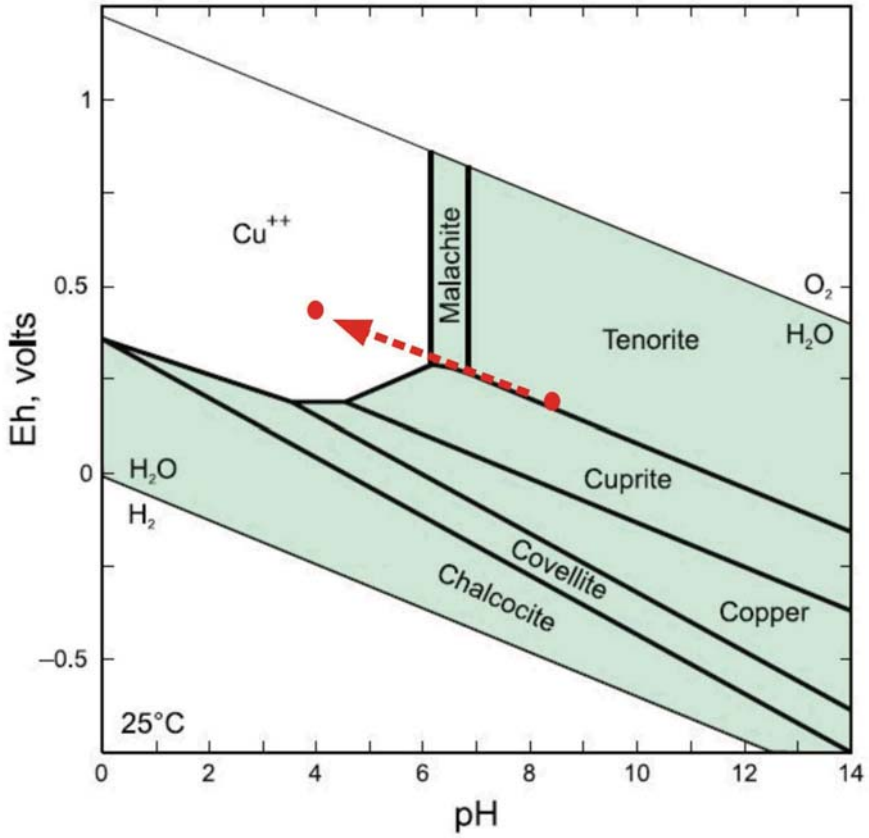

Figura 46. Diagrama Eh-pH para o cobre (modificado de EPA/600/R-07/140, 2007). A seta indica a trajetória do comportamento Eh-pH observado no ensaio realizado neste trabalho, evidenciando o predomínio de um ambiente oxidante.

4.4.4. Variação da concentração de Na^+

Os resultados para a variação da concentração de sódio encontram-se nas figuras 47 a 50. Inicialmente foi observada grande variação, porém, houve estabilização nos quatro corpos de prova.

Na fase de saturação os CPs mostraram comportamentos variados, parte devido à configuração dos *liners*, parte devido à vazão dos mesmos. Somente no início, o CP1 mostrou maior liberação de Na^+ (400 mg/L), mas logo houve redução, chegando a menos de 100 mg/L. O CP3 apresentou inicialmente maior liberação de Na^+, depois decrescendo a próximo de 150 mg/L. O comportamento anômalo demonstrado pelo CP3 em relação à liberação de Na^+ na fase inicial pode ter sido resultado de um defeito no próprio GCL, e após certo tempo houve estabilização devido à capacidade de resiliência do material. CP2 e 4 tiveram comportamento semelhante, liberando inicialmente 600 mg/L de Na^+, com decréscimo gradual até 100 mg/L.

Após a introdução da solução contaminante, observou-se comportamento semelhante em todos os CPs, com um elevado aumento inicial da quantidade de Na^+ liberada e, depois, uma redução tendendo à estabilização em valores muito baixos. Ressalta-se que os picos de Na^+ pós introdução da solução contaminante foram mais elevados para os CP1 e 2, percolados com soluções mais concentradas.

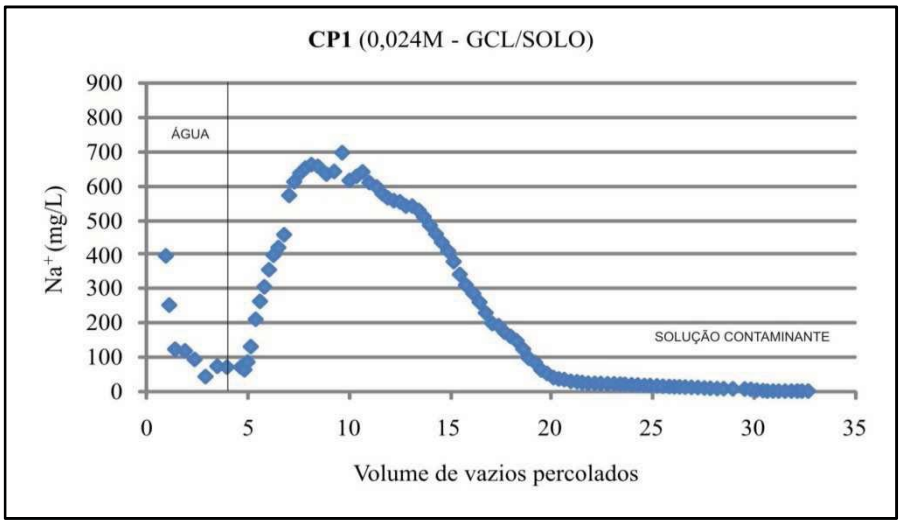

Figura 47. Variação da concentração de Na^+ para o CP1.

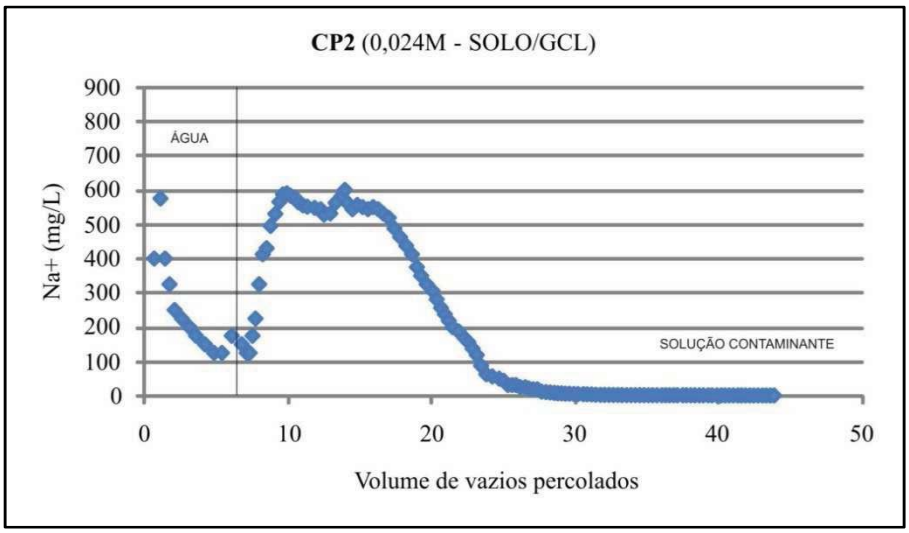

Figura 48. Variação da concentração de Na^+ para o CP2.

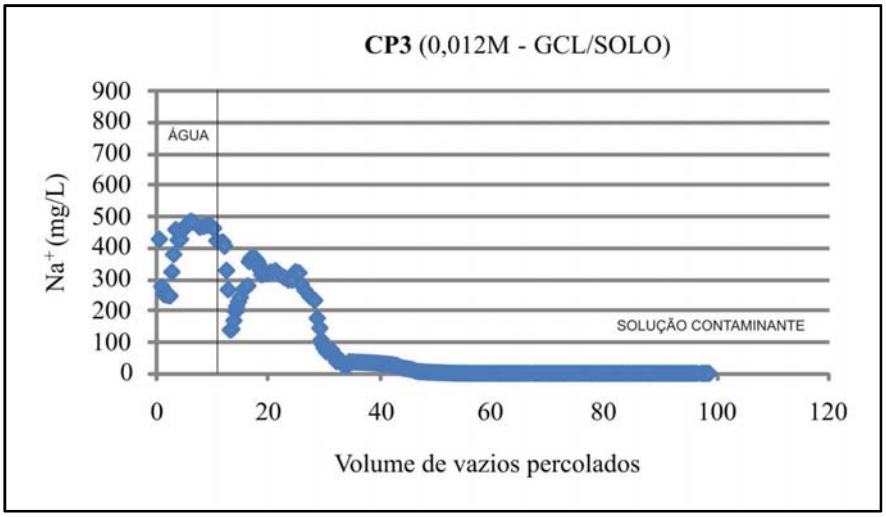

Figura 49. Variação da concentração de Na^+ para o CP3.

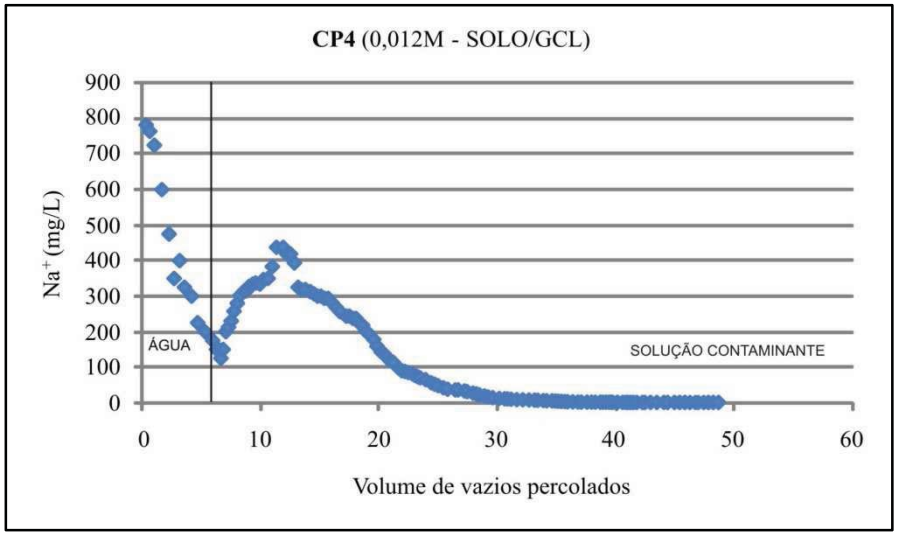

Figura 50. Variação da concentração de Na^+ para o CP4.

4.4.5. Condutividade hidráulica

As Figuras 51 a 58 apresentam os valores de condutividade hidráulica para as quatro colunas, obtidos através da equação de Darcy. O gráfico do CP3 encontra-se em escala diferente para melhor visualização dos resultados, já que sua condutividade hidráulica foi um pouco maior que os valores apresentados pelos outros. A partir dos resultados, foi aplicado um cálculo de correção devido à variação de temperatura ao longo dos ensaios, a qual afeta a viscosidade dos líquidos. Tal cálculo padroniza as medidas para uma temperatura de 20ºC. A equação utilizada é a descrita em Caputo (1996):

$$K_{20} = \frac{\mu_T}{\mu_{20}} K_T \tag{22}$$

K_{20} é a condutividade hidráulica a 20ºC (m/s), K_T a condutividade hidráulica na temperatura T (ºC), μ_T a viscosidade da água na temperatura T (ºC) e μ_{20} a viscosidade da água a 20ºC.

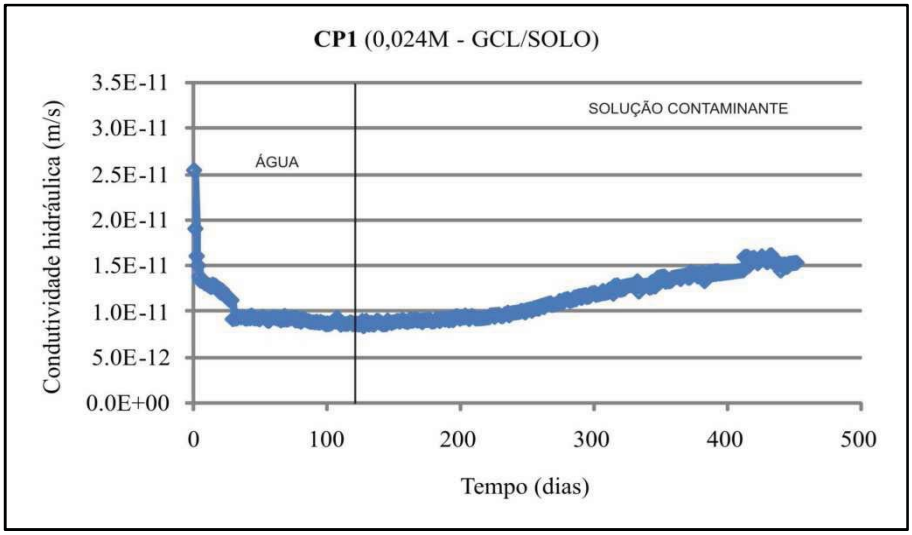

Figura 51. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP1.

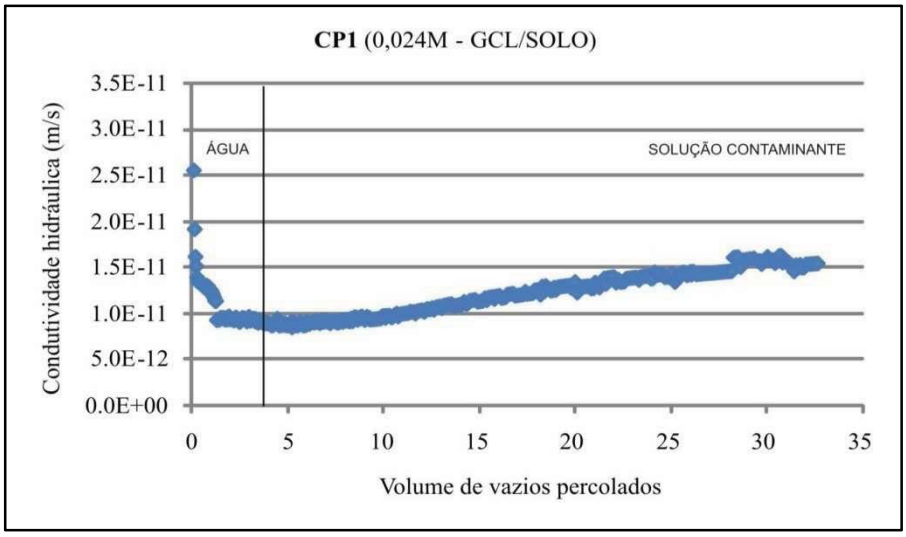

Figura 52. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP1

.

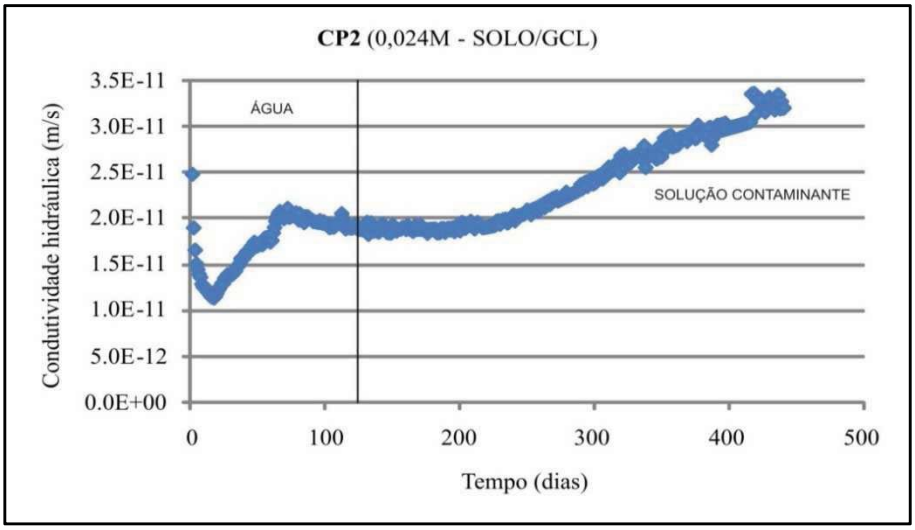

Figura 53. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP2.

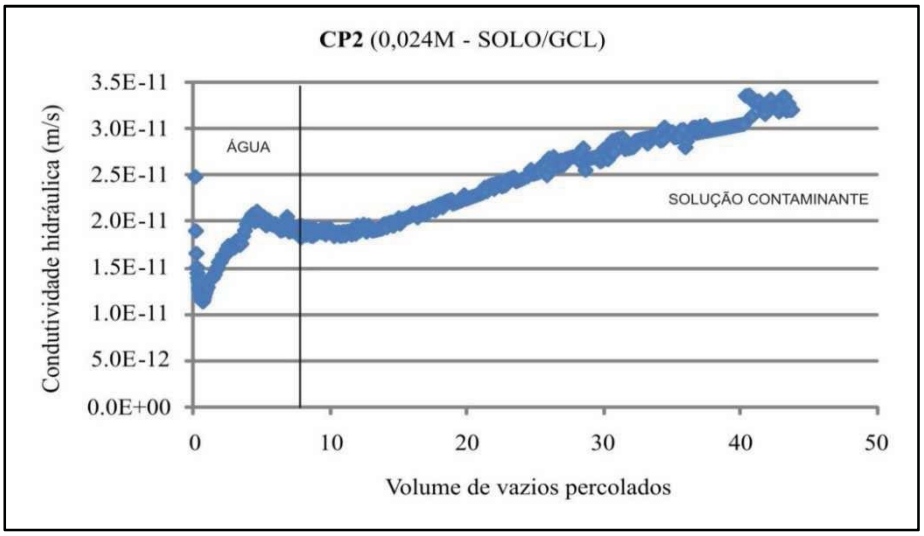

Figura 54. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP2.

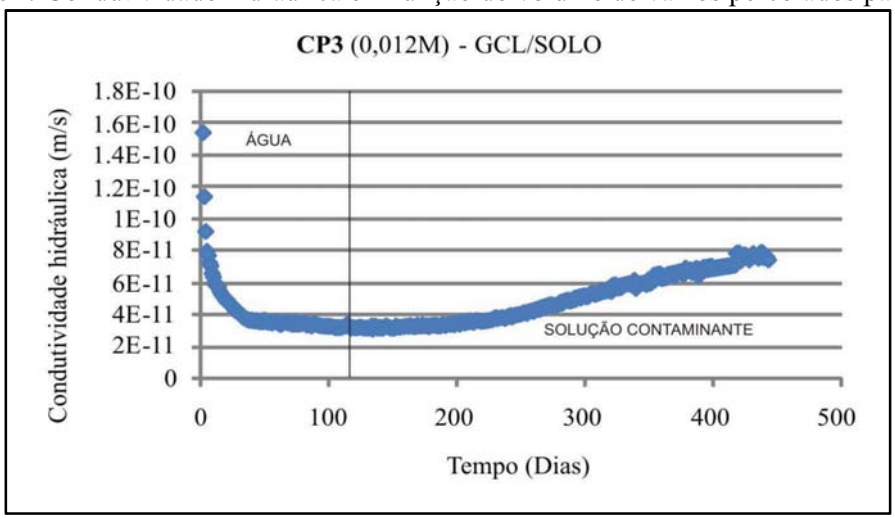

Figura 55. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP3.

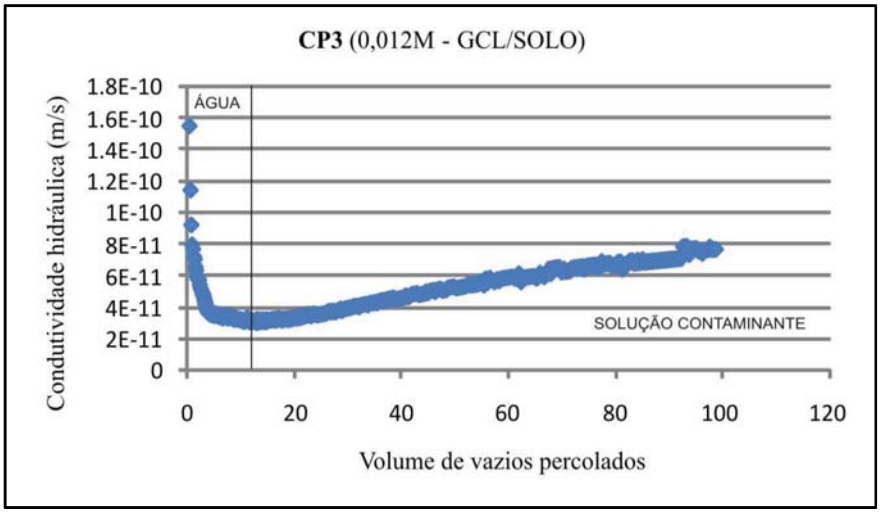

Figura 56. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP3.

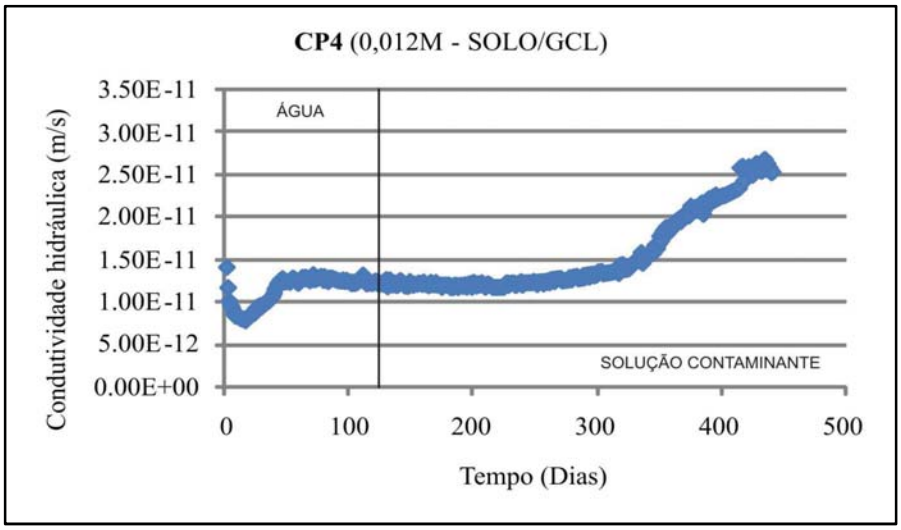

Figura 57. Condutividade hidráulica em função do tempo para CP4.

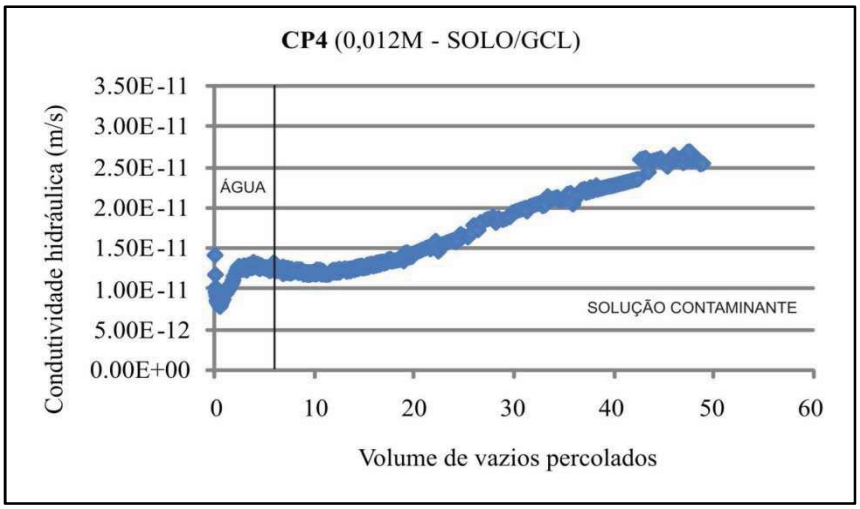

Figura 58. Condutividade hidráulica em função do volume de vazios percolados para CP4.

Os CPs com configurações distintas mostraram comportamentos também distintos. Observa-se que no início da saturação houve uma diminuição da condutividade hidráulica do CP1, até que, após 30 dias, a mesma se estabilizou, indicando a completa saturação do corpo de prova. A condutividade hidráulica média do CP1, nesta fase, foi de $1x10^{-11}$ m/s. O CP3, de mesma configuração, mostrou um comportamento semelhante, com estabilização da condutividade hidráulica após aproximadamente 40 dias, a uma média de $3,5x10^{-11}$ m/s. Nos primeiros 15 dias de saturação, ocorreu uma diminuição da condutividade hidráulica do CP2. Após esse período, houve certo aumento até um pico de $2,1x10^{-11}$ m/s, e pequena diminuição novamente até $1,9x10^{-11}$ m/s. Da mesma maneira ocorreu com o CP4, com aumento de condutividade hidráulica até estabilização a $1,25x10^{-11}$ m/s após 90 dias. O aumento da condutividade hidráulica dos CP2 e 4 durante a saturação pode ter sido devido à saturação do GCL, estabilizando-se posteriormente. Cabe ressaltar que a saturação inicial foi ascendente, com água deionizada rapidamente entrando em contato com a bentonita ainda seca.

Durante a percolação com solução contaminante os CPs apresentaram comportamento semelhante, com pequeno aumento dos valores de condutividade hidráulica, mas no fim dos ensaios tendendo à estabilização. Mesmo assim, tais valores continuaram compatíveis para uso como *liners*.

O aumento da condutividade hidráulica pode estar diretamente relacionado à alteração do comportamento da dupla camada difusa das argilas, devido à introdução da solução contaminante. As argilas presentes no solo e no GCL possuem Na^+ e K^+ em suas estruturas, e com a introdução de Cu^{2+}, um íon bivalente, promovendo trocas iônicas, ocorre a contração da dupla camada difusa, e, consequentemente, o aumento da condutividade hidráulica.

Musso (2008) concluiu que o uso somente de GCL para a contenção do cátion Cu^{2+} não satisfaz as exigências das normas ambientais para *liners*, já que houve grande aumento de condutividade hidráulica quando percolado com uma solução de 0,012M de Cu^{2+}. Situação semelhante pode ser observada comparando-se os CPs 1 e 2. No decorrer do ensaio, após a introdução da solução contaminante, houve um aumento maior da condutividade hidráulica do CP2, de $2x10^{-11}$ a próximo de $3,5x10^{-11}$ m/s, enquanto que o CP1 mostrou um aumento inicial, porém com estabilização nos últimos 5 volumes de vazios percolados finais. Comparando-se os CPs 3 e 4, também é possível observar uma maior amplitude na variação da condutividade hidráulica do CP4, ainda que o CP3 tenha apresentado maior condutividade hidráulica durante durante todo o ensaio, mas com maior estabilidade. Portanto, a configuração GCL sobre solo apresentou melhor desempenho frente à solução de $CuCl_2.2H_2O$. O comportamento descrito

por Musso (2008), citado acima, também ocorreu neste trabalho, mas de maneira mais sutil, pois as deficiências do GCL acabam sendo compensadas pelo solo compactado.

Analisando-se conjuntamente os parâmetros monitorados, principalmente na fase de substituição da água destilada pela solução contaminante, observa-se um comportamento semelhante dos corpos de prova, com diminuição progressiva do pH e elevação dos valores de condutividade elétrica, Eh e concentração de Na^+. Após um período já com solução contaminante, todos os parâmetros alcançaram o equilíbrio. Durante a queda de pH, devida ao aumento da concentração de Cu^{2+} no sistema, houve maior liberação de Na^+, concentrando-se na solução efluente. Este efeito pode ter ocorrido pela substituição dos íons Na^+ da bentonita do GCL por Cu^{2+}. Ao longo do tempo a quantidade de Na^+ liberada diminui, estabilizando-se em valores muito baixos, menores que 10 mg/L. Isso pode significar que a capacidade de troca de cátions da bentonita foi alcançada, não havendo mais substituições. O CP3 apresentou comportamento distinto em relação ao Na^+ durante a fase inicial do ensaio, já que houve uma grande liberação desse íon. Uma possível explicação seria a presença de alguma imperfeição no GCL que promovesse tal efeito. Entretanto, após 10 volumes de vazios percolados, o comportamento torna-se semelhante ao restante dos corpos de prova, talvez pela capacidade de resiliência da própria bentonita, corrigindo a imperfeição.

4.4.6. *Curvas de chegada para Cl^-*

As curvas de chegada para o íon Cl^- apresentam-se nas Figuras 59 a 62. Foi plotado o volume de vazios percolados em função da concentração relativa C/C_0. As equações de melhor ajuste e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) também podem ser observados.

As curvas de chegada do cloreto apresentam padrões semelhantes, sendo que os CP1 e 2 atingiram o equilíbrio químico após aproximadamente 8 volumes de vazios percolados (130 dias), CP3 após 18 volumes de vazios percolados (100 dias), e CP4 após 8 volumes de vazios percolados (100 dias).

Os valores de R_d para Cl^- foram determinados a partir dos métodos de Freeze e Cherry (1979) e Shackelford (1994). O primeiro método considera o R_d como o número de volumes de vazios percolados correspondente a C/C_0=0,5. Já o segundo método considera o R_d como o valor da área acima da curva de chegada do íon.

Aplicando-se o método de Freeze e Cherry (1979), os R_d obtidos foram 1,79; 1,61; 2,78 e 1,71 respectivamente para os corpos de prova CP1, CP2, CP3 e CP4. Através de Shackelford (1994), os valores obtidos de R_d foram 2,28; 2,41; 4,68 e 1,87; mais elevados que aqueles obtidos pelo método anterior. Valores maiores que 1 indicam que há adsorção do ânion Cl^-, portanto, este elemento químico não pode ser utilizado como traçador quando em soluções de $CuCl_2.2H_2O$.

Musso (2008) analisou separadamente GCL e solo compactado frente à mesma solução, com concentração de 0,012M. Foi obtido R_d=1 tanto para o GCL quanto para o solo compactado segundo o método de Freeze e Cherry (1979). Pelo método de Shackelford (1994), foram obtidos 1,3 e 1,12, respectivamente. Vale ressaltar que esses resultados foram obtidos para volumes de vazios percolados em torno de 6. Assim como nesta pesquisa, os R_d calculados como o valor da área acima da curva de chegada apresentaram valores mais elevados.

Souza (2009) também realizou estudos com *liners* compostos (CCL+GCL) com os mesmos materiais utilizados nesta pesquisa. A autora analisou o comportamento da solução de KCl e comparou os resultados com Musso (2008). Para o íon Cl^- foram obtidos valores de R_d de 2,6 para o CP1 (GCL sobre CCL) e 5,4 para o CP2 (CCL sobre GCL), compatíveis com os resultados obtidos neste trabalho.

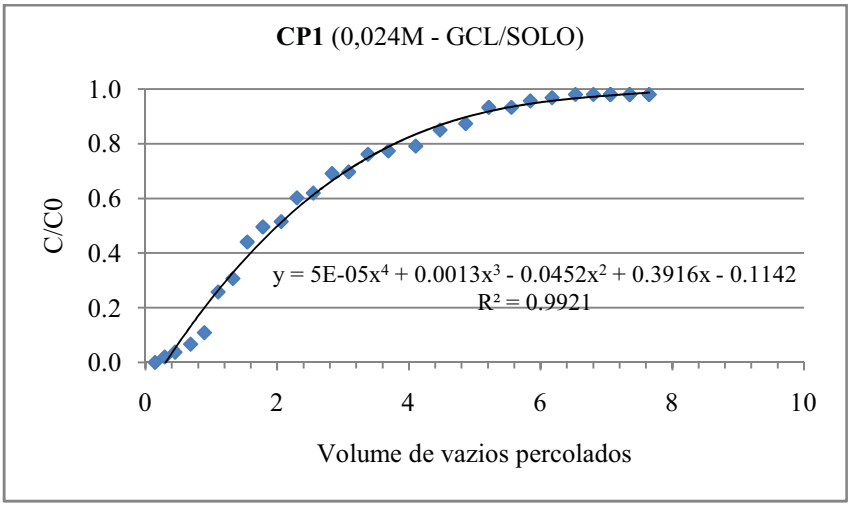

Figura 59. Curva de chegada Cl^- para CP1.

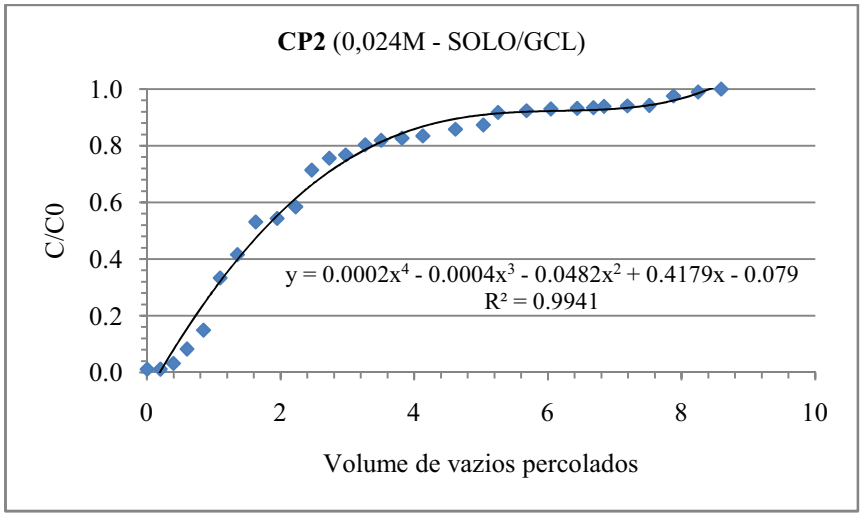

Figura 60. Curva de chegada Cl^- para CP2.

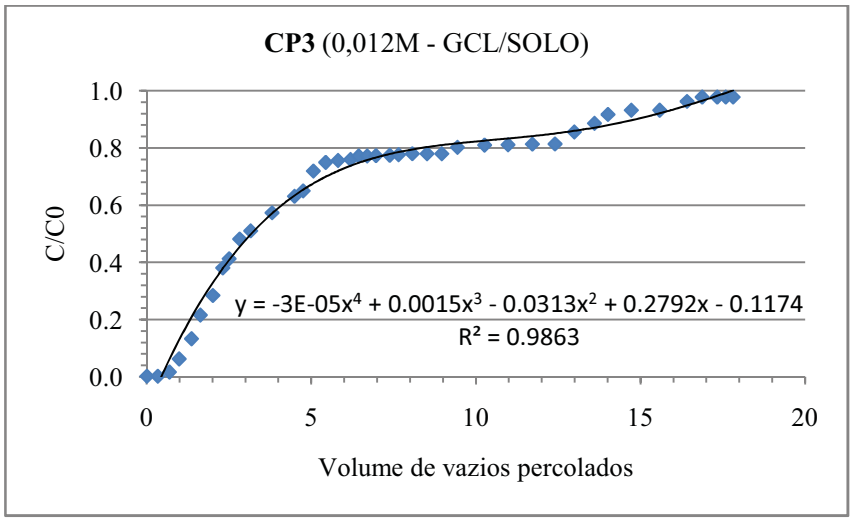

Figura 61. Curva de chegada Cl^- para CP3.

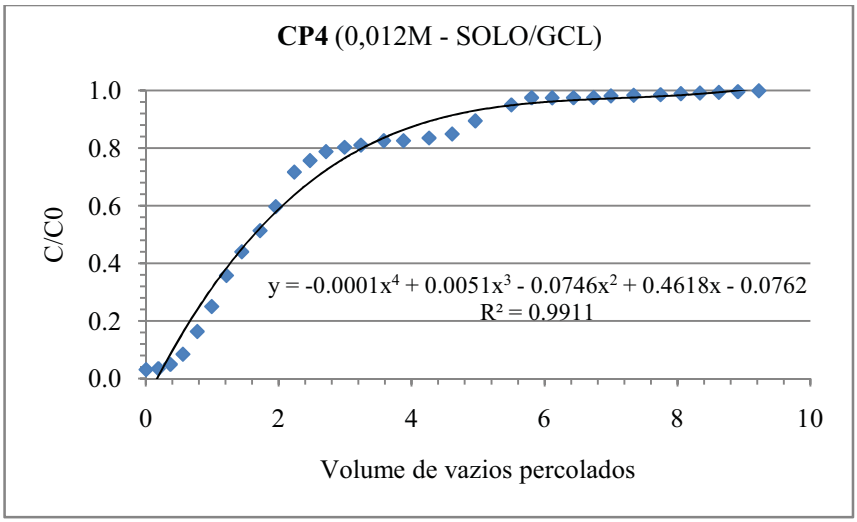

Figura 62. Curva de chegada Cl^- para CP4.

4.4.7. Curvas de chegada para Cu^{2+}

As Figuras 63 a 70 apresentam as curvas de chegada para o Cu^{2+}, tanto em função do volume de vazios percolados quanto do tempo. Segundo o método de Freeze e Cherry (1979), os valores de R_d para CP1, CP2, CP3 e CP4 são 17,6; 18,3; 31,1 e 30,8, respectivamente. Através do método de Shackelford (1994), os valores obtidos foram 15,82; 17,24; 31,99 e 22,3. Dessa maneira, pode-se afirmar que C/C_0=0,5 é uma boa estimativa para determinação do R_d neste caso. O único que apresenta maior variação é o CP4, mas isso pode ter ocorrido pelo fato de C/C_0=0,5 ser uma estimativa que leva em consideração uma parte do ensaio somente. Porém, para o CP4 observou-se um aumento da condutividade hidráulica concomitantemente a uma aceleração da passagem de Cu^{2+} em fase mais avançada do ensaio, fazendo com que o valor obtido através de Shackelford (1994) fosse menor.

A configuração dos *liners* não teve influência significante nos resultados, já que os valores obtidos para CPs submetidos à mesma concentração são bem próximos (CP1 e CP2; CP3 e CP4). Notável é a influência da concentração da solução contaminante, podendo-se observar que essa é inversamente proporcional ao R_d. CP1 e CP2 foram percolados com uma solução de 0,024M, o dobro da concentração utilizada para CP3 e CP4. Assim, os valores de R_d obtidos para CP1 e CP2 correspondem aproximadamente à metade dos valores calculados para CP3 e CP4.

Nenhum dos CPs chegou à relação C/C_0=1, sendo que os CPs 1 e 2 alcançaram 0,98 e os CPs 3 e 4 alcançaram 0,95. Isto pode indicar que esteja ocorrendo ainda alguma adsorção de Cu^{2+} ou processos de precipitação.

Os ensaios tiveram duração de 337, 342, 310 e 347 dias para os CPs 1, 2, 3 e 4, respectivamente, descontando a etapa de saturação com água deionizada, e alcançaram o equilíbrio após 28, 38, 79 e 44 volumes de vazios percolados.

A utilização de *liners* compostos mostrou-se satisfatória para o controle de fluxo de Cu^{2+}. Musso (2008) obteve R_d de 13,34 para o solo e 22,3 para o GCL a uma concentração de 0,012M, sendo que no último caso ocorreu um aumento de 200 vezes da condutividade hidráulica do ensaio com GCL. Nesse contexto, ressalta-se a vantagem da utilização de *liners* compostos, pois neste caso o aumento da condutividade hidráulica apresentado ao longo dos ensaios foi menor e compatível com as exigências requeridas. Além disso, os valores de R_d aqui obtidos, para a mesma concentração do referido autor foram maiores, tanto em relação ao solo quanto ao GCL.

Souza (2009) relata que no caso do íon K+ o *liner* composto apresentou melhor comportamento de retardamento somente em relação ao CCL e foi equivalente ao GCL. Portanto, fica evidente a importância da utilização do *liner* composto na estabilidade da condutividade hidráulica e no retardamento de íons de valência mais elevada e que podem afetar a estabilidade de *liners* compostos unicamente por GCL.

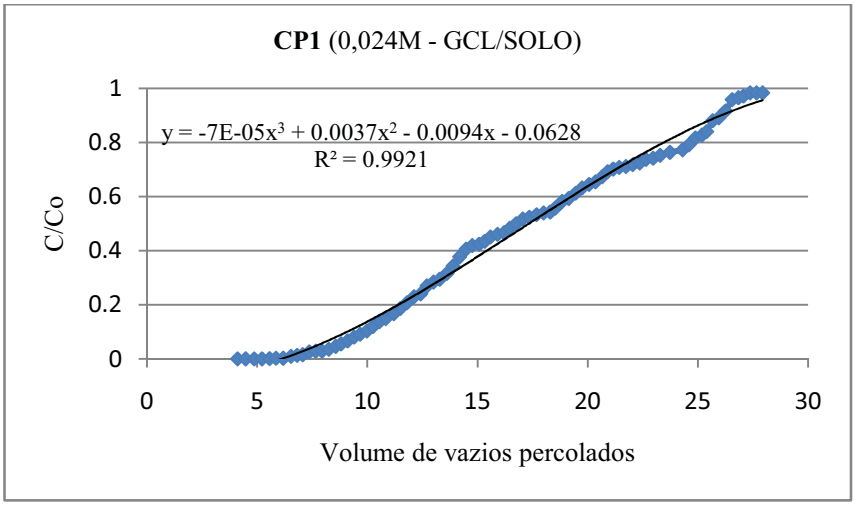

Figura 63. Curva de chegada Cu^{2+} para CP1 em função do volume de vazios percolados.

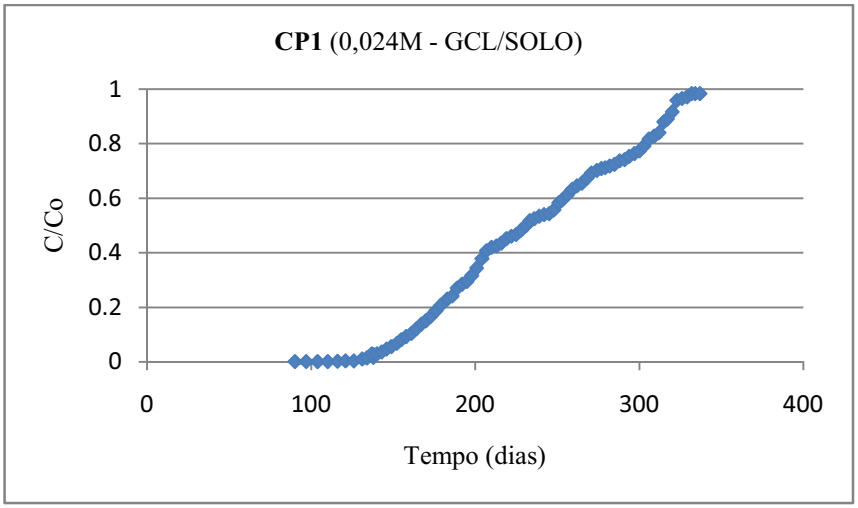

Figura 64. Curva de chegada Cu^{2+} para CP1 em função do tempo.

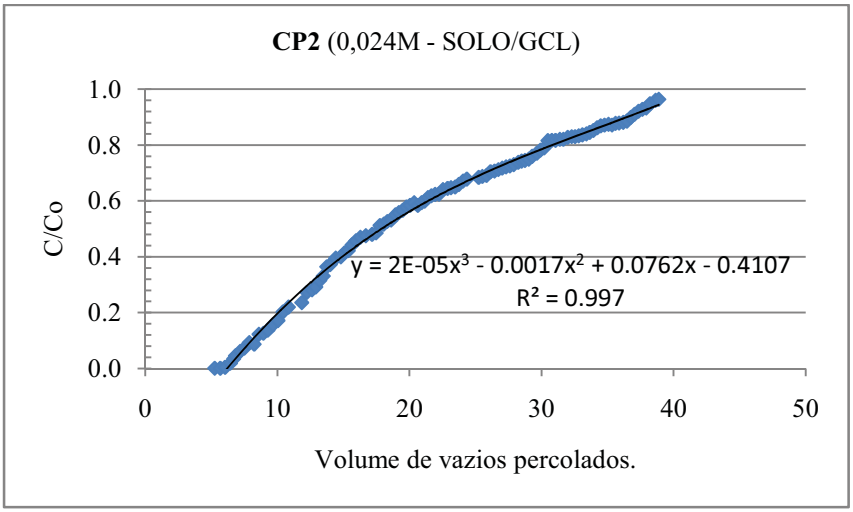

Figura 65. Curva de chegada Cu^{2+} para CP2 em função do volume de vazios percolados.

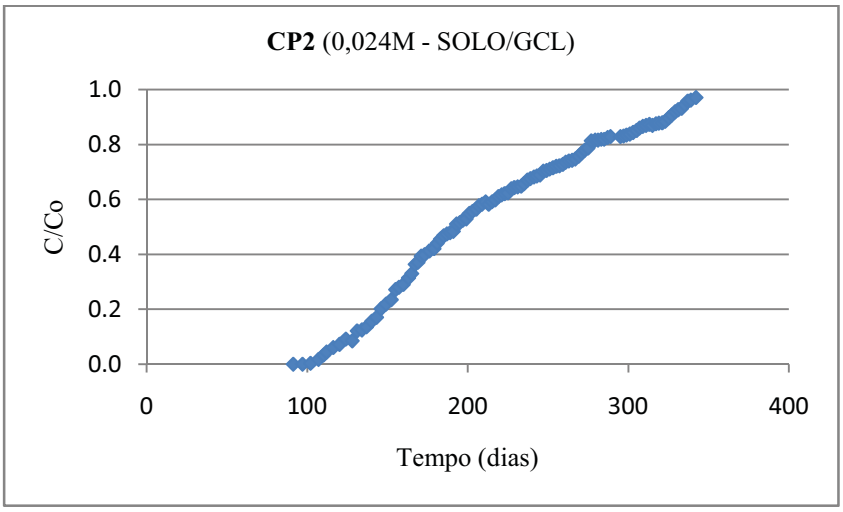

Figura 66. Curva de chegada Cu^{2+} para CP2 em função do tempo.

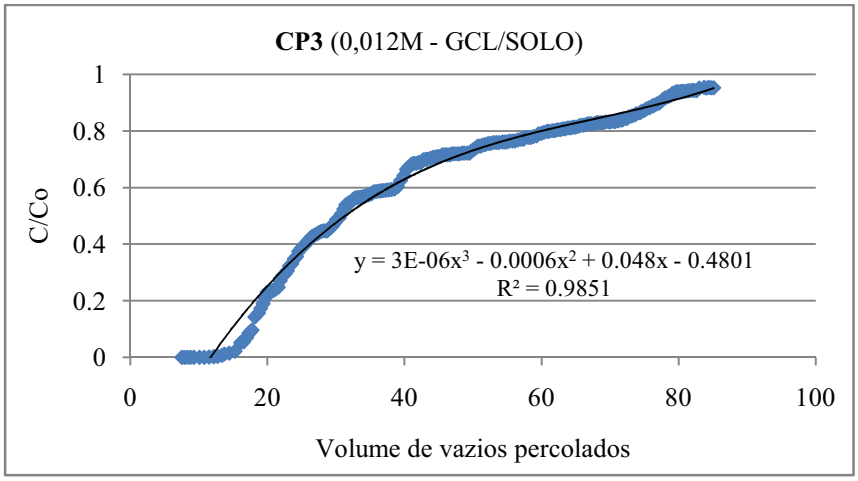

Figura 67. Curva de chegada Cu^{2+} para CP3 em função do volume de vazios percolados.

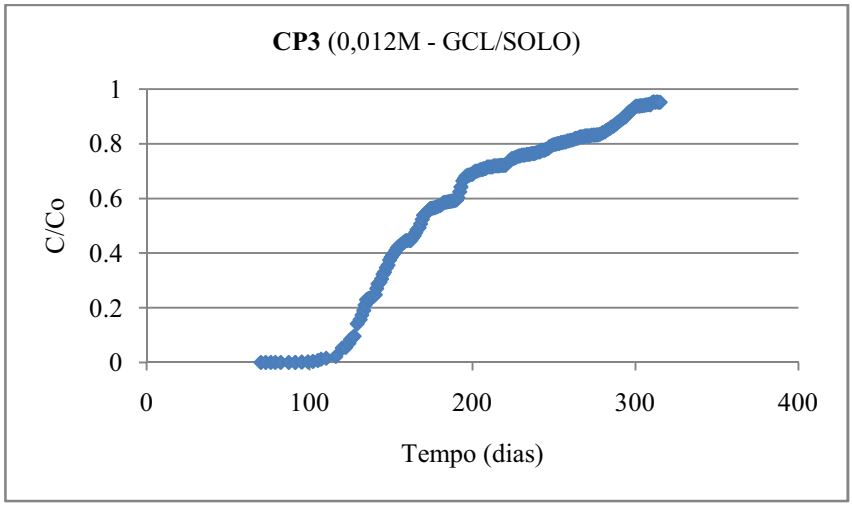

Figura 68. Curva de chegada Cu^{2+} para CP3 em função do tempo.

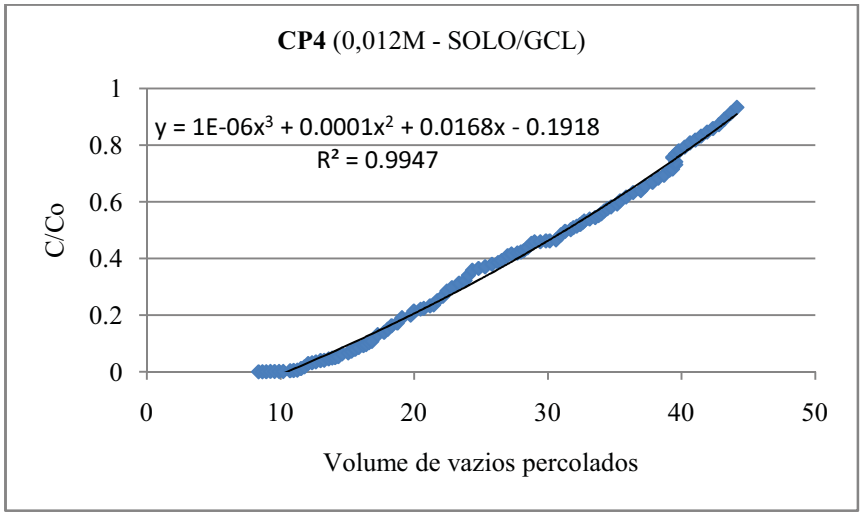

Figura 69. Curva de chegada Cu^{2+} para CP4 em função do volume de vazios percolados.

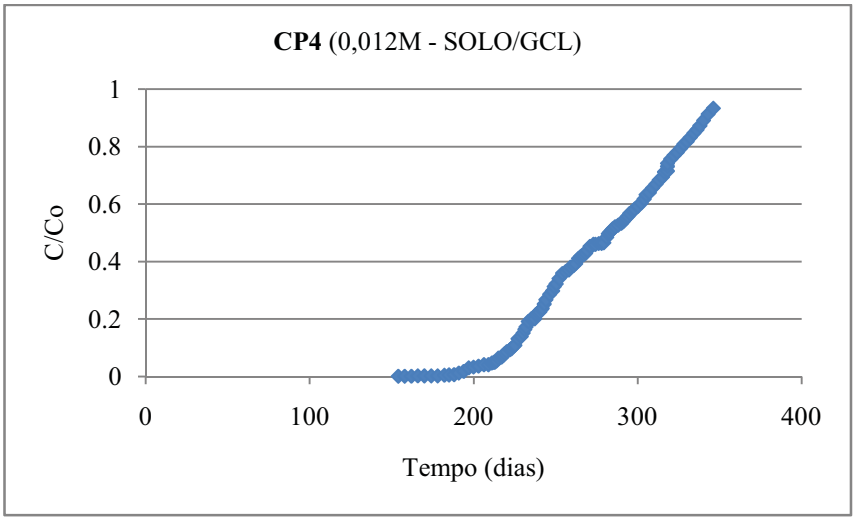

Figura 70. Curva de chegada Cu^{2+} para CP4 em função do tempo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de condutividade hidráulica dos *liners* compostos mostraram-se satisfatórios, já que, mesmo após a introdução da solução contaminante os valores permaneceram na mesma ordem de grandeza (10^{-11}m/s), apesar de apresentarem aumento, satisfazendo as exigências para *liners*. A estabilidade da condutividade hidráulica também indica compatibilidade química entre a solução contaminante e o *liner* nas condições de execução dos ensaios.

O aumento da condutividade hidráulica após o início da percolação com solução contaminante está relacionado à diminuição de pH do sistema, que pode causar alterações na estrutura interna do solo e da bentonita do GCL, e também influenciar as trocas iônicas.

O fator de retardamento do íon Cl^- (>1) indica que há adsorção desse elemento químico pelo solo, não podendo ser utilizado como traçador neste caso.

A utilização de *liner*s compostos (solo + GCL) é vantajosa em vários aspectos. Comparando-se com Musso (2008), neste trabalho foram obtidos menores valores de condutividade hidráulica e maior sorção de Cu^{2+} pelo conjunto do que quando utilizados separadamente. Além disso, o aumento de condutividade hidráulica de 200 vezes no GCL relatado pelo autor não ocorreu nos ensaios realizados, embora tenha havido aumento da mesma.

A configuração do *liner* composto, com GCL posicionado acima ou abaixo do solo compactado, teve certa influência no retardamento e na condutividade hidráulica, já que os resultados obtidos para os CPs com GCL sobre CCL foram mais estáveis que aqueles obtidos com configuração contrária. O fator que realmente influenciou na adsorção de Cu^{2+} foi a concentração da solução, que é inversamente proporcional ao fator de retardamento. Isso se torna claro ao observar os CPs 1 e 2 (0,024M) em relação aos CPs 3 e 4 (0,012M), pois os resultados de R_d destes são praticamente o dobro daqueles.

Portanto, conclui-se que a utilização de *liners* compostos de GCL e CCL se constitui em uma solução que garante, ao mesmo tempo, melhor desempenho e maior segurança na proteção ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. **Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances.** *Water Resources Research*, n.37, p.1619-1627, 2003.

AKSOY, Y. Y. **Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications**. A*pplied Clay Science*, n.50, p.130-136, 2010.

ANDERSON, M.P. **Comment on Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media**. *Water Resources Research*, n.27, p.1381-1382, 1991.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. 2ed. Amsterdam, A. A. Balkema, 1994. 627p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. 2009. Disponível em: <www.abrelpe.org.br>. Acesso em: 06/2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.849**: Resíduos sólidos urbanos – Aterros sanitários de pequeno porte – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10.004:** Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.553**: Geossintéticos - Terminologia. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.459**: Solo - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.180**: Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.181:** Solo. - Análise granulométrica : método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.508**: Solo - Determinação da Massa Específica dos Sólidos. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.418***:* Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos – procedimento. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.157**: Aterros de resíduos perigosos – critérios para projeto, construção e operação – procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.419:** Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – procedimento. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.896***:* Aterros de resíduos não perigosos – Critérios para projeto, implantação e operação – procedimento. Rio de Janeiro, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Classification of Soils for Engineering Purposes.** Annual Book of ASTM Standards, p.395–408, 1985.

BASSO, J. **Transporte e retenção de K^+, Cu^2+ e Cl^- em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em coluna**. 2003. 168 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

BEDIENT, P. B; RAFAR, H. L.; NEWELL, C. J. **Groundwater contamination - transport and remediation**. Prentice Hall, Chiff, New York, 1994.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science Series**. Elsevier, Amsterdam, v.1. 2006, 1224p.

BOLT, G. H. **Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution**. In: BOLT, G.H.; BRUGGENWERT, M.G.M. Soil Chemistry Part A: Basic Elements. 2 ed. Amsterdam, Elsevier, p.43-53, 1978.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos.** 1997. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BOSCOV, M. E. G**. Geotecnia Ambiental**. São Paulo, Oficina de Textos, Cap. 5, p.119-156, 2008.

BOUAZZA, A. **Geosyntethic clay** *liner***s.** *Geotextiles and geomembranes*, v.20, p.3-17, 2002.

BOWDERS, J. J.; LOEHR, J. E.; NEUPANE, D.; BOUAZZA, M. **Asphalt barriers for containment**, 2000. Disponível em: <http://www.containment.fsu.edu/cd/content/pdf/007 .pdf> Acesso em: 12/2010.

BRANDL, H. **Mineral liners for hazardous waste containment**. *Geotechnique*, v.42, n.1, p.57–65, 1992.

BUENO, B. S.; VILAR, O. M.; PALMA, S. L.; PIMENTEL, V. E. **Laboratory studies for development of a GCL.** *Clay Geosynthetic Barriers*, p.365-370. ISBN 90 5809 380 8, 2002.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 5ed, 1996. 242p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos Sólidos Industriais**, 2ed, São Paulo, 1993.

CLARETO, C. R. **Tratamento biológico de líquidos percolados gerados em aterros sanitários utilizando reator anaeróbio compartimentado**. 1997. 300p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

DANIEL, D.E. **Clay liners. In.:Geotechnical Practice for Waste Disposal**. Londres, Chapman & Hall, Cap. 7, p. 137-163, 1993.

DAS, B.M. **Fundamentos de Engenharia Geotécnica**. São Paulo, Cengage Learning, 6ed., 562p., 2007.

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

EGLOFFSTEIN, T.A. **Natural bentonites influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs.** *Geotextiles and geomembranes*, v.19, p.427-444, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA/600/R-07/140. **Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water.** 124p. vol.2. Ohio, 2007. Disponível em: http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600R07140/600R07140.pdf. Acesso em: 09/2011.

FERRARI, A. A. P. **Viabilidade da utilização de silte compactado como material de impermeabilização em aterro de resíduos**. 2005. 118p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

FETTER, C.W. **Applied Hidrogeology**. Prentice-Hall, New Jersey, 598p., 1993.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice-Hall, New Jersey, 500 p., 1979.

FITTS, C.R. **Groundwater Science**. Elsevier, California. 450p., 2002.

FOLKES, D.J. **Control of contaminant migration by the use of** *liner***s**. *Canadian Geotechnical Journal* (Fifth Canadian Geotechnical Colloquium), v.19, p.320-344., 1982.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York, McGraw-Hill 384 p., 1953.

GUYONNET, D.; GAUCHER, E.; GABORIAU, H.; PONS, C.H.; CLINARDS, C.; NOROTTE, V.; DIDIER, G. **Geosynthetic Clay** *Liner* **Interaction with Leachate: Correlation between Permeability, Microstructure and Surface Chemistry**. *Journal of Geotechnical and geoenvironmental engineering*, v.131, n.6, p. 740-749, 2005.

HODA, O.; HASSAN, A.; ABDELHAKIUM, D. **Adsorption of ^{60}Co radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite.** *Applied Clay Sciences*, n.44, p.21-26, 2009.

KRAUSCOPF, K.B. Introdução à Geoquímica. 642p. São Paulo, EDUSP, 1972.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Diretoria de Pesquisas, Departamento de População e Indicadores Sociais. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*. 2000. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 09/2009.

LAMBE, T. W. **The engineering behavior of compacted clay**. Journal of Soil Mechanics and Foundation Division, ASCE, v.84, p. 1655-1 - 1655-35, 1958.

LAN, T. N. **Un nouvel essai d'identification des sols – l'essai au bleu de méthylène. Bulletin de Liasion dês Laboratories dês Ponts et Chaussées**, n.88, p.136-137, 1977.

LANDIM, P. M. B. **Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí**. 1967. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 1967.

LEITE, A. L. **Avaliação da variabilidade da difusão molecular em solos naturais compactados: uma perspectiva para uso em** *liner***s**. Revisão Bibliográfica. Escola de Engenharia de São Carlos. 1998.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 2001. 250p. Tese (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

LEITE, J. C. **Estudos laboratoriais de percolação em colunas de misturas de solos lateríticos compactadas**. 2000. 223p. Tese (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

LIN, L.C.; BENSON, C.H. **Effect of wet dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of GCLs**. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, n.126, v.1, p. 40–49, 2000.

LIU, Z. R; ZHOU, S. Q. **Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. Process safety and environmental protection**. doi: 10.1016/j.psep.2009.09.001, 2009.

MACKENZIE, R. C. **The differential Thermal Investigation of clays. Mineralogical Society** (Clay Mineral Group), London, 1957.

MARQUES, V. S. **Estudo das propriedades hidráulicas de barreiras de material argiloso compactado da Formação Corumbataí**. Relatório de iniciação científica. 51p. 2010.

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

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 2ed., John Wiley & Sons, New York, 1993.

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 (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,2008.

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

PALMER, B. G.; EDIL, T. B.; BENSON, C. H. *Liner***s for waste containment constructed with class F and C fly ashes.** *Journal of Hazardous Materials*, n.76, p.193-216, 2000.

PEJON O. J. **Mapeamento geotécnico da Folha Piracicaba- SP (escala 1:100.000): Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos**. 1992. Tese (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1992.

ROUSE, J. V.; PYRIH, R. Z. **Geochemistry.** In: DANIEL, D. E. (Org.). Geotechnical practice for waste disposal. London, Chapman & Hall, p.15-32, 1993.

ROWE, R. K.; CAERS, C. J.; BARONE, F. **Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil**. *Canadian Geotechnical Journal*, n.25, p.108-118. 1988.

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

RUHL, J.L.; DANIEL, D.E. **Geosynthetic clay** *liner***s permeated with chemical solutions and leachates.** *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, n.123, p.369 - 381, 1997.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. v.1, 2.ed., São Paulo, Edgard Blücher, 408p. 1989.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil. Background. Journal of Geotechnical Engineering Division**, ASCE, n.117, v.3, p.467-484, 1995.

SHACKELFORD, C. D. **Contaminant Transport**. In: DANIEL, D. E.(Org.). Geotechnical Practice for Waste Disposal. London, Chapman & Hall, p.33 – 65, 1993.

SHACKELFORD, C. D. **Critical Concepts for Column Testing**. *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, v.120, n.10, p.1804-1828, 1994.

SHACKELFORD, C. D.; REDMOND, P. L. **Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates**. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 121p., 1995.

SHACKELFORD, C. D. **Transporte de poluentes em solos e remediação de solos contaminados**. Escola politécnica. Universidade de São Paulo, v.2. 2000.

SHAN, H.Y., DANIEL, D. E. **Results of laboratory tests on a geotextile/bentonite** *liner* **material**. Proc. Geosynthetics '91, Industrial Fabrics Association, St. Paul, MN, p. 517-535. 1991.

SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste containment and emerging waste management technologies**. United States of America, Ed. Wiley, 967p. 2004.

SILVA, D.P. **Influência da contaminação por cloreto de cobre na resistência ao cisalhamento de solos utilizados em** *liner***s.** 2005. 136p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SINGH, U.; UEHARA, G. **Eletrochemistry of the Double Layer: Principles and applications to soils**. In: Soil Physical Chemistry, SPARKS, D.L. (Editor), Florida, CRC Press. 1986.

SOUZA, R. F. C. **Migração de poluentes inorgânicos em** *liners* **compostos**. 100p. 2000. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

STANCATTI. G. **Estudo experimental do comportamento tensão-deformação de uma argila adensada unidirecionalmente**. Tese (Doutorado em Geotecnia) 1991. 244 p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

UPMEIER, M. W.; CZURDA, K. A. **Use of natural clinoptilolite for the optimization of mineral clay** *liner***s for waste deposits.** In: Progress in Zeolite and Microporous Materials - Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science, v.105, 1997.

VALOCCHI, A.J. **Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective K_d approach**. *Water Resource Research*, Washington, v.20, n.4, p.499-503,1984.

YONG, R.N.; MOHAMMED, A.M.O.; WARKENTIM, B.P. **Principles of contaminant transport in soils.** Amsterdam, Elsevier, 1992.

YUKSELEN-AKOY, YELIZ. **Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications**. Applied Clay Science, n50. p.130-136, 2010.