Original

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

*ESTUDOS LABORATORIAIS DE
PERCOLAÇÃO EM COLUNAS DE
MISTURAS DE SOLOS
LATERÍTICOS COMPACTADAS:
EQUIPAMENTOS E ENSAIOS*

JUCIARA CARVALHO LEITE

ORIENTADOR: PROF. DR. LÁZARO VALENTIM ZUQUETTE

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016781

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 15 / 09 / 00

Ass.: *Nazareth*

*Tese apresentada ao
Departamento de Geotecnia da
Escola de Engenharia de São
Carlos, Universidade de São
Paulo, como parte integrante
dos requisitos à obtenção do
título de Doutora.*

Setembro/2000

Class.	TESE-EESC
Cutt.	3297
Tombo	T0207/00

1121504

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

L533e Leite, Juciara Carvalho
Estudos laboratoriais de percolação em colunas de
misturas de solos lateríticos compactadas : equipamentos
e ensaios / Juciara Carvalho Leite. -- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.

Área: Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. Lázaro Valentim Zuquette.

1. Geotecnia ambiental.
2. Contaminação.
3. Liners.
4. Solos tropicais.
5. Equipamento. I. Título.

*Dedico este trabalho à memória dos meus irmãos, Lena e Marco
que, provavelmente, tanto mais gostariam de ter feito nesta vida e
que, de uma forma ou de outra, me impeliram a superar as
dificuldades dessa conquista.*

*Também é dedicado àqueles que, através de suas ações ou
iniciativas, buscam construir um mundo mais agradável onde se
viver.*

E aos meus pais, sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP, que financiaram esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Lázaro Valentim Zuquette, pelo seu apoio, amizade e orientação.

Ao Prof Dr. Antenor Braga Paraguassú, pela co-orientação informal, pelas brilhantes idéias compartilhadas, pelas inúmeras e trabalhosas correções e por acreditar no potencial desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Carlos Ângelo Cintra, pela amizade, confiança e paciência.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia, representados pela Sra. Maristela Batissacco e Sr. Álvaro Luiz Nery, Sra. Rosa Maria dos Santos Tomazi, Antônio Garcia, Décio Aparecido Lourenço, Dr. Herivelto Moreira dos Santos, José Luís Guerra, Oscar dos Santos Neto e Antonio Claret Carriel pela presteza e exatidão com que atenderam às solicitações dessa pesquisa.

Aos meus caríssimos amigos, representados principalmente pelas pessoas de Marcos, Daniela e Bruno Jacobovitz, Míriam de Fátima Carvalho, Sandro Lemos Machado, Benedito Imbiriba Carneiro, Nilton de Souza Campelo, Fabiana Bragatto, Isaac Kopezinski, Eliana Martins Pereira, Miguel Alfaro Soto, bem como outros não menos importantes, pelos momentos de apoio, pela cumplicidade, por compartilharem momentos agradáveis, e pela amizade duradoura que tornaram ameno e mais alegre todo o período em que estive ausente da família em função desta tese. A eles, meus votos de vida muito iluminada, sempre.

Aos colegas Adílson do Lago Leite e, em especial a Fernando Eduardo Boff, pelas discussões e trocas de informações muito edificantes.

A César Nadolny, pelo constante estímulo e pela compreensão.

Enfim, a todas essas pessoas, e àquelas que não foram citadas aqui, mas que receberam da minha emoção ou tiveram sua parcela de contribuição para o vencimento desta etapa, ofereço os meus mais sinceros votos de gratidão, e espero, algum dia poder retribuir-lhes, ao menos, na mesma intensidade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - <i>LINERS</i> DE SOLOS ARGILOSOS COMPACTADOS.....	4
2.1 CLASSIFICAÇÕES DOS <i>LINERS</i>	5
2.1.1 Classificação de VIRARAGHAVAN (1987)	5
2.1.2 Classificação de ROWE (1988).....	5
2.1.3 Classificação de DANIEL (1993)	7
2.2 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA A CONSTRUÇÃO DE <i>LINERS</i>	8
2.3 FLUXO HIDRÁULICO A TRAVÉS DE <i>LINERS</i> ARGILOSOS.....	13
2.4 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS PARA EMPREGO COMO <i>LINER</i>	14
3 - MECANISMOS DE MIGRAÇÃO E DE ATENUAÇÃO DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS.....	19
3.1 INTRODUÇÃO.....	19
3.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE.....	19
3.2.1 Advecção.....	19
3.2.2 Dispersão Hidrodinâmica.....	20
3.3 MECANISMOS DE SORÇÃO.....	22
3.3.1 Interação Molecular, Troca Iônica e Adsorção.....	23
3.3.2 Precipitação.....	28
3.3.3 Complexação.....	29
3.3.4 Retenção Seletiva de Ions.....	31

3.3.5	Retenção de metais pesados	31
3.3.6	Retenção seletiva de metais pesados.....	34
3.3.7	Influência do Grau de Saturação do Solo na Adsorção de Íon.....	37
3.3.8	Capacidade de Tamponamento dos Solos.....	37
3.4	TEORIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO-DIFUSIVO.....	40
3.5	TEORIA DOS PROCESSOS DE RETARDAMENTO	48
3.5.1	Isotermas de Sorção.....	48
3.5.2	Fator de Retardamento, R	53
3.5.3	Modelos previsionais.....	57
3.5.4	Curvas de Chegada.....	62
3.5.5	Taxa de Dessorção.....	63
4 -	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DAS PESQUISAS SOBRE EQUIPAMENTOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS.....	64
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	64
4.2	MATERIAIS E DIMENSÃO DOS CORPOS DE PROVA NOS ENSAIOS DE COLUNA.....	67
4.3	CÉLULAS DE PERCOLAÇÃO.....	68
4.4	INJEÇÃO DE SOLUÇÕES.....	75
4.4.1	Sistemas por Gravidade.....	76
4.4.2	Sistemas por Bombeamento.....	78
4.4.3	Sistema de Ar Comprimido.....	84
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
5 -	PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA PERCOLAÇÃO EM COLUNAS.....	88
5.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	88
5.2	ETAPAS DO PROJETO.....	89
5.3	DETALHES CONSTRUTIVOS DO SISTEMA DE PERCOLAÇÃO.....	91
5.3.1	Sistema de Gerenciamento de Ar Comprimido.....	92
5.3.2	Reservatórios para Solução.....	101
5.3.3	Colunas de Percolação	107
5.3.4	Interface para Medidas de Pressão.....	114
5.3.5	Considerações Finais.....	116
6 -	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DAS SOLUÇÕES APLICADAS NAS COLUNAS.....	119

6.1	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS.....	119
6.2	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	120
6.2.1	Análises Térmicas da Fração Fina.....	120
6.2.2	Análise Difratométrica da Fração Fina.....	121
6.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	122
6.3.1	Análise Granulométrica Conjunta.....	122
6.3.2	Compactação.....	125
6.3.3	Limites de Consistência.....	128
6.3.4	Massa Específica dos Sólidos.....	128
6.3.5	Permeabilidade.....	128
6.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	129
6.4.1	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (<i>CTC</i>) e da Superfície Específica (<i>SE</i>).....	129
6.4.2	Determinação do pH em Água e em KCl.....	130
6.5	SOLUÇÕES UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE COLUNA.....	131
6.5.1	Características das Soluções Empregadas.....	131
6.5.2	Preparo e Armazenamento.....	132
6.6	RESULTADOS.....	134
7 -	ENSAIOS DE PERCOLAÇÃO NAS MISTURAS DOS SOLOS DAS FORMAÇÕES BOTUCATU E SERRA GERAL	137
7.1	SATURAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	138
7.2	PERCOLAÇÃO COM SOLUÇÕES.....	139
7.3	RESULTADOS OBTIDOS.....	140
7.3.1	Resultados Obtidos Durante a Fase de Saturação.....	140
7.3.2	Resultados Obtidos Durante a Fase de Percolação de Soluções Iônicas Aquosas.....	153
7.4	ANÁLISES DOS RESULTADOS.....	184
7.4.1	Permeabilidade.....	184
7.4.2	<i>pH</i>	188
7.4.3	Condutividade Elétrica.....	191
7.4.4	<i>pH versus CE</i> na Fase de Percolação.....	193
7.4.5	Curvas de Chegada.....	194
7.4.6	<i>pH versus</i> Concentração Relativa.....	196
7.4.7	<i>CE versus</i> Concentração Relativa.....	197

7.4.8 Fator de Retardamento.....	197
7.4.9 Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica.....	199
7.4.10 Coeficiente de Distribuição.....	200
8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES.....	201
8.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	201
8.1.1 Equipamentos.....	201
8.1.2 Ensaios.....	202
8.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	205
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	207

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2 – LINERS DE ARGILA COMPACTADA

2.1	<i>Liners</i> naturais argilosos.....	6
2.2	<i>Liner</i> de argila compactada instalado em cava de aterro de disposição de resíduos.....	7
2.3	Possíveis leis de fluxo nos <i>liners</i> argilosos.....	13

Capítulo 3 – MECANISMOS DE MIGRAÇÃO E DE ATENUAÇÃO DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS

3.1	Mecanismos que controlam o transporte de poluentes.....	22
3.2	Demonstração da atração eletrostática como processo de troca iônica.....	25
3.3	Esquema de duas partículas carregadas interagentes, mostrando a regiões gerais onde ocorrem as adsorção específica e não específica.....	26
3.4	Solubilidade de um composto hidróxido metálico, em relação ao <i>pH</i>	29
3.5	Quantidades de Pb, Cu, Zn, e Cd retidos em solo de illita, com solução combinada de metais pesados.....	35
3.6	Quantidades de Pb, Cu, Zn, e Cd retidos em solo de montmorilonita, com solução combinada de metais pesados.....	35
3.7	Curvas de titulação para alguns solos argilosos.....	38
3.8	Curvas de capacidade de tamponamento para os quatro solos.....	39
3.9	Curvas de capacidade de tamponamento como função do <i>pH</i>	39
3.10	Variação da capacidade de tamponamento efetiva para os quatro solos argilosos.....	40
3.11	Comparação entre as isotermas Linear e de Freundlich.....	52
3.12	Isotermas de Adsorção.....	53
3.13	Exemplos de curvas de chegada.....	62

Capítulo 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DAS PESQUISAS SOBRE EQUIPAMENTOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS

4.1	Permeâmetro de parede rígida empregado em ensaios de percolação por vários pesquisadores.....	69
4.2	Célula triaxial usada nos experimentos de percolação em argilas por GANDAIS <i>et al.</i> (1994).....	69
4.3	Células de permeabilidade apresentadas como em SHACKELFORD (1994).....	71

4.4	Coluna utilizada por CROOKS & QUIGLEY (1984).....	73
4.5	Equipamento elaborado por MANN (1993) e utilizado por JESSBERGER & ONNICH (1994).....	74
4.6	Célula de percolação utilizada nos experimentos de WANG & BENSON (1995).....	75
4.7	Sistema de coluna de solo usado para estudar atenuação de metais a partir de chorume, com alimentação por gravidade (FULLER & WARRICK, 1985).....	77
4.8	Sistema de percolação em coluna utilizado por TAYLOR <i>et al.</i> (1987).....	78
4.9	Controlador digital de pressão GDS.....	80
4.10	Esquema de sistema de coluna de solo que utiliza bomba peristáltica e coletor de fração (FULLER & WARRICK, 1985).....	82
4.11	Esquema do sistema de fluxo empregado nos experimentos de coluna realizados por KRETZSCHMAR <i>et al.</i> (1995).....	82
4.12	Bomba peristáltica.....	83
4.13	Sistema utilizado por CREEK & SHACKELFORD (1992).....	85
4.14	Equipamento de percolação de TAN <i>et al.</i> (1994).....	85

Capítulo 5 – PROJETO E CONSTRUÇÃO UM SISTEMA PARA PERCOLAÇÃO EM COLUNAS

5.1	Esquema do sistema de percolação em colunas.....	91
5.2	Painel de controle do sistema de ar comprimido.....	94
5.3	Diagrama do painel de controle.....	95
5.4	Diagrama de fluxo de ar na válvula solenóide tipo universal.....	96
5.5	Esquema do circuito elétrico do painel de controle.....	98
5.6	Detalhes construtivos do distribuidor de ar e componentes.....	100
5.7	Distribuidor de ar com 14 ramais e manômetros.....	101
5.8	Detalhes construtivos do par de reservatórios para solução.....	105
5.9	Parte do Sistema de Distribuição de ar.....	106
5.10	Fluxos de ar comprimido, no distribuidor, e de líquido sob circulação.....	107
5.11	Esquema para ilustrar o procedimento de liberação de ar comprimido para dentro do reservatório.....	108
5.12	Esquema simplificado para entender o procedimento de recarga dos reservatórios.....	108
5.13	Visão rebatida do corte longitudinal da célula de percolação.....	111
5.14	Tampa superior de célula de percolação.....	112
5.15	Tampa inferior da célula de percolação.....	112

5.16	Cilindro da célula de percolação.....	113
5.17	Dimensões das partes componentes da célula de percolação.....	113
5.18	Partes componentes da interface para medidas de pressão.....	116
5.19	Sistema de percolação em colunas.....	118

Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DAS SOLUÇÕES APLICADAS NAS COLUNAS

6.1	Termogramas para os solos das formações Botucatu e Serra Geral.....	120
6.2	Difratogramas de Raios-X em lâminas feitas por esfregaço dos solos estudados..	121
6.3	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu.....	123
6.4	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral.....	123
6.5	Curva granulométrica do material inconsolidado da mistura Mix2.....	124
6.6	Curva granulométrica do material inconsolidado da mistura Mix3.....	124
6.7	Curvas de titulação potenciométrica produzidas por BOFF (1999) para a Mix2, para obtenção de valores de pH_o e PCZ	130

Capítulo 7 – ENSAIOS DE PERCOLAÇÃO NAS MISTURAS DOS SOLOS DAS FORMAÇÕES BOTUCATU E SERRA GERAL

7.1	Curvas de variação da permeabilidade <i>versus</i> o número de volumes de vazios; fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix2.....	143
7.2	Curvas de variação da permeabilidade <i>versus</i> o número de volumes de vazios; fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.....	144
7.3	Variação da permeabilidade para os corpos-de-prova utilizados como prova-em-branco.....	145
7.4	Relação entre os valores médios da permeabilidade durante a fase de saturação e a massa específica seca de cada corpo-de-prova.....	146
7.5	Curvas de variação de pH <i>versus</i> $T_{acumulado}$ na fase de saturação dos corpos-de-prova usados como prova-em-branco.....	147
7.6	Curvas de variação de pH <i>versus</i> $T_{acumulado}$ na fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix2.....	148
7.7	Curvas de variação de pH <i>versus</i> $T_{acumulado}$ na fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.....	149
7.8	Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova que serviram como prova-em-branco.....	150
7.9	Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix2.....	151

7.10	Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.....	152
7.11	Curvas de variação da permeabilidade <i>versus</i> o número de volumes de vazios das colunas da Mix2.....	155
7.12	Curvas de variação da permeabilidade <i>versus</i> o número de volumes de vazios das colunas da Mix3.....	155
7.13	Relação entre os valores médios da permeabilidade obtidos na fase de percolação com soluções iônicas e ρ_s de cada corpo-de-prova.....	157
7.14	Relação entre os valores médios de permeabilidade obtidos na fase de percolação com soluções iônicas e a umidade de compactação (w_{comp}) de cada corpo-de-prova.....	157
7.15	Valores iniciais, médios e finais da permeabilidade de cada corpo-de-prova durante a fase de percolação de soluções.....	158
7.16	Curvas de variação de pH <i>versus</i> T acumulado da fase de percolação de solução aquosa nos corpos-de-prova Mix2.....	159
7.17	Curvas de variação de pH <i>versus</i> T acumulado da fase de percolação de solução aquosa nos corpos-de-prova Mix3.....	160
7.18	Curvas de condutividade elétrica <i>versus</i> o número de volumes de vazios de solução de KCl percolada nos corpos-de-prova da Mix2 e Mix3.....	162
7.19	Curvas de condutividade elétrica <i>versus</i> o número de volumes de vazios de solução de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ percolada nos corpos-de-prova da Mix2 e Mix3.....	163
7.20	Curvas de pH <i>versus</i> condutividade elétrica do efluente da fase de percolação de K^+ nas colunas da Mix2 e Mix3.....	164
7.21	Curvas de pH <i>versus</i> condutividade elétrica do efluente da fase de percolação de K^+ nas colunas da Mix2 e Mix3.....	165
7.22	Curvas de chegada do íon K^+ para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.....	167
7.23	Curvas de chegada do íon Cl^- para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3. Percolação com KCl.....	168
7.24	Curvas de chegada do íon Cu^{++} para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.....	169
7.25	Curvas de chegada do íon Cl^- para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3. Percolação com $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170
7.26	Curva comparativa entre concentração relativa e pH , para amostras das misturas Mix2 e Mix3 percoladas por KCl.....	171
7.27	Curva comparativa entre concentração relativa e pH , para amostras das misturas	

	Mix2 e Mix3 percoladas por $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172
7.28	Curva de condutividade elétrica <i>versus</i> concentrações relativas de K^+ e de Cl^- referentes aos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.....	173
7.29	Curva de condutividade elétrica <i>versus</i> concentrações relativas de Cu^{++} e de Cl^- referentes aos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.....	174
7.30	Correlação entre concentração do efluente e valor do fator de retardamento obtido segundo os dois tipos de R	175
7.31	Histograma com os valores dos fatores de retardamento calculado e obtido diretamente das curvas de chegada, referentes aos cátions.....	176
7.32	Histograma com os valores dos fatores de retardamento calculado e obtido diretamente das curvas de chegada, referentes ao ânion.....	176
7.33	Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/\text{Co} = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual à área acima da curva de chegada.....	180
7.34	Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/\text{Co} = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual $T_{(C/\text{Co}=0,5)}$	180
7.35	Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/\text{Co} = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual à área acima da curva de chegada.....	181
7.36	Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/\text{Co} = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual $T_{(C/\text{Co}=0,5)}$	181
7.37	Comparação entre os valores de D_h obtidos pela média de três pontos considerados na curva de chegada: $0,6; 0,7$ e $0,8$	182
7.38	Correlação entre permeabilidade e coeficiente de dispersão hidrodinâmica para as Médias C.....	182
7.39	Comparação entre os dois valores de K_d obtidos. K_d	183
7.40	Correlação entre os valores de K e K_d para todas as colunas.....	184

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2 – LINERS DE ARGILA COMPACTADA

2.1	Alguns argilo-minerais e CTCs e SEs.....	17
-----	--	----

Capítulo 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DAS PESQUISAS SOBRE EQUIPAMENTOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS

4.1	Valores de permeabilidade medidos em solos areno-argilosos, com o uso do controlador digital de pressão GDS.....	80
-----	--	----

Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DAS SOLUÇÕES APLICADAS NAS COLUNAS

6.1	Percentual de ocorrência das frações granulométricas.....	122
6.2	Valores de teores de umidade ótima e massa específica seca máxima dos materiais estudados.....	125
6.3	Características das colunas compactadas da Mix2 para os ensaios de percolação.....	126
6.4	Características das colunas compactadas da Mix3 para os ensaios de percolação.....	127
6.5	Limites de consistência dos materiais.....	128
6.6	Massa específica dos sólidos das amostras.....	128
6.7	Valores de <i>CTC</i> e <i>SE</i> dos materiais estudados.....	129
6.8	Valores de medidas de <i>pH</i>	130
6.9	Valores de <i>pH</i> e da condutividade elétrica (<i>CE</i>) da água destilada-deionizada influente usada no preparo das soluções.....	132
6.10	Principais características das soluções influentes usadas nos ensaios de percolação.....	133

Capítulo 7 – ENSAIOS DE PERCOLAÇÃO NAS MISTURAS DOS SOLOS DAS FORMAÇÕES BOTUCATU E SERRA GERAL

7.1	Concentrações dos íons nas soluções percoladas em 14 corpos-de-prova.....	139
7.2	Períodos das etapas do ensaio de percolação.....	140
7.3	Dados básicos obtidos no processo de saturação dos corpo-de-prova da mistura Mix2.....	141
7.4	Dados básicos obtidos no processo de saturação dos corpo-de-prova da mistura	

	Mix3.....	141
7.5	Valores da permeabilidade obtidos na fase de saturação das colunas de solo.....	142
7.6	Valores da permeabilidade, K , durante a saturação dos corpos-de-prova, quando $T \geq 4$	145
7.7	Valores de pH dos efluentes dos corpos-de-prova na fase de saturação.....	147
7.8	Valores da condutividade elétrica dos efluentes dos corpos-de-prova da Mix2 e Mix3 durante a fase de saturação.....	150
7.9	Dados básicos obtidos no processo de percolação dos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.....	153
7.10	Valores mínimos, médios e máximos da permeabilidade obtidos na fase de percolação de soluções aquosas iônicas nas colunas de solo.....	154
7.11	Valores médios de permeabilidade dos corpos-de-prova, correspondentes aos processos de saturação e percolação, e respectivas variações.....	154
7.12	Valores médios, mínimos e máximos de pH dos efluentes dos corpos-de-prova durante a fase de percolação.....	158
7.13	Valores médios, mínimos e máximos de condutividade elétrica dos efluentes dos corpos-de-prova durante a fase de percolação.....	161
7.14	Informações extraídas das curvas de $p/I \times CE$	166
7.15	Valores de fator de retardamento calculado e obtido em C/Co (0,5) em relação aos cátions e ao ânion.....	175
7.16	Valores da relação $R_{calculado}$ sobre R igual a $T_{(C/Co)}$	176
7.17	Valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) calculados segundo a Equação 3.24, como apresentada em HENSLEY & RANDOLPH (1994).....	177
7.18	Parâmetros usados para o cálculo dos valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica segundo a equação de OGATA & BANKS (1961).....	177
7.19	Resultados de D_h obtidos com a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961). O fator de retardamento considerado foi o obtido pela área acima da curva de chegada.....	178
7.20	Valores médios para D_h , calculados com base em R igual à área acima da curva de chegada.....	178
7.21	Resultados de D_h obtidos com a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961). R considerado é igual a $T_{(C/Co=0,5)}$	179
7.22	Valores médios para D_h , calculados com base em R igual a $T_{(C/Co=0,5)}$	179
7.23	Parâmetros e resultados do cálculo do coeficiente de distribuição.....	183

LISTA DE QUADROS

Capítulo 2 – REVESTIMENTOS DE ARGILA COMPACTADA

2.1	Tipos de materiais usados na construção de <i>liners</i>	5
2.2	Exigências para um sistema de liner ser considerado adequado.....	9

Capítulo 3 – MECANISMOS DE MIGRAÇÃO E DE RETENÇÃO DE CONTAMINANTES NOS SOLOS

3.1	Seletividade de adsorção de metais pesados em diferentes solos.....	36

Capítulo 4 – ENSAIOS LABORATORIAIS E EQUIPAMENTOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS DE SOLO

4.1	Volume dos corpos de prova e materiais utilizados em ensaios de colunas publicados na literatura.....	68
4.2	Vantagens e desvantagens de permeâmetros para o estudo da compatibilidade solo-resíduo (SHACKELFORD, 1994).....	72

Capítulo 6 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DAS SOLUÇÕES APLICADAS NAS COLUNAS

6.1	Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina dos solos das formações Botucatu e Serra Geral.....	122
6.2	Classificação dos solos das formações Botucatu e Serra Geral e das misturas estudadas.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	-	Association of Soil and Testing Materials
ATD	-	Análise térmica diferencial
ATG	-	Análise termo-gravimétrica
CE	-	Condutividade elétrica
CP	-	Corpo-de-prova
CTA	-	Capacidade de troca aniônica
CTC	-	Capacidade de troca catiônica
DCD	-	Dupla camada difusa
DKS	-	<i>Diffusion, Konvektion, Sorption</i>
DNER	-	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
Eh	-	Potencial de oxidação
EPA	-	<i>Environmental Protection Agency</i>
erfc	-	Função de erro complementar
HDPE	-	Polietileno de alta densidade
IP	-	Índice de plasticidade
LC	-	Limite de contração
LL	-	Limite de liquidez
LP	-	Limite de plasticidade
PCZ	-	Ponto de carga zero
PESZ	-	Ponto de efeito salino zero
PE	-	Polietileno
pH	-	Potencial hidrogeniônico
PVC	-	Cloreto polivinílico
REV	-	<i>Representative elementary volume</i>
SE	-	Superfície específica
SPT	-	Soil Penetration Test

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área seccional do conduto [L^2]
b	-	Adsorção máxima de soluto pelo solo [M/M]
c	-	Concentração do eletrólito [M/L^3]
C/C_o	-	Concentração relativa [adimensional]
C_A	-	Ácido forte
C_B	-	Base forte
Ca	-	Concentração da espécie adsorvida [M/L^3]
Ce	-	Concentração do efluente [M/L^3]
Cs	-	Concentração da fase dissolvida e em suspensão [M/L^3]
c_i	-	Concentração do íon em mol/dm ³
C_o	-	Concentração inicial [M/L^3]
Cr	-	Concentração de soluto residente na água dos poros [M/L^3]
D^*	-	Coefficiente de difusão efetiva [L^2/T]
D_o	-	Coefficiente de difusão molecular [L^2/T]
D_d	-	Coefficiente de difusão molecular livre [L^2/T]
D_e	-	Coefficiente de difusão efetiva
D_h	-	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2/T]
D_l	-	Coefficiente de dispersão longitudinal
D_m	-	Coefficiente de dispersão mecânica [L^2/T]
D_t	-	Coefficiente de dispersão transversal
e	-	Índice de vazios
f	-	Fluxo de massa por dispersão mecânica
F	-	Isoterma de Freundlich
F_d	-	Fração de massa total de contaminante dissolvida na fase de solução [M]
F_s	-	Fração de massa sorvida [M]
h	-	Pressão em altura de coluna d'água [L]
i	-	Gradiente hidráulico
J	-	Fluxo do soluto em solução
J_A	-	Fluxo de massa por advecção
J_D	-	Fluxo de massa por difusão molecular
J_M	-	Fluxo de massa por dispersão mecânica
J_R	-	Fluxo relativo do soluto

k	-	Coeficiente de permeabilidade intrínseca [L^2]
k	-	Constante específica para o material geológico
K	-	Coeficiente de permeabilidade [L/T]
K_d	-	Coeficiente de distribuição [L^3/M]
L	-	Comprimento da célula de solo [L]
n	-	Constante específica para o contaminante
n	-	Porosidade do solo
n_e	-	Porosidade efetiva do solo
pH	-	Potencial hidrogeniônico
pH_o	-	pH no ponto de carga zero
P	-	Pressão absoluta
P_L	-	Número de Peclet
Q	-	Vazão [L^3/T]
Q	-	Velocidade de fluxo [L^3/T]
q	-	Taxa de adsorção
q	-	Fluxo de fluido dado pela lei de darcy [L^3/T]
q_{co}	-	Fluxo estável de soluto
R	-	Fator de retardamento
R	-	Constante dos gases
S	-	Quantidade de elemento químico sorvido por unidade de massa de sólidos secos
SE	-	Superfície específica [L^2/M]
S_m	-	Quantidade máxima sorvida pelo solo [M/M]
S_r	-	Grau de saturação (%)
t	-	Tempo [T]
T	-	Tortuosidade do meio poroso
T_{ns}	-	Tempo necessário para bombear o volume total de água subsuperficial poluída não sujeita à sorção [L^3]
T_s	-	Tempo necessário para bombear o volume total de água subsuperficial sujeita à sorção [L^3]
V^*	-	Velocidade do contaminante [L/T]
V_D	-	Vazão específica ou velocidade de Darcy [L/T]
v	-	Velocidade linear média em meio poroso saturado [L/T]
V_c	-	Taxa média de migração no centro de massa de uma dada espécie química [L/T]
V_A	-	Velocidade advectiva [L/T]
V	-	Velocidade da água superficial [L/T]

V	-	Volume
V_v	-	Volume de vazios da amostra [L^3]
x	-	Distância na direção do transporte [L]
w	-	Teor de umidade [%]
w_{ot}	-	Teor de umidade ótima [%]
z	-	Profundidade [L]
α	-	Coeficiente de dispersividade [L]
α_L	-	Coeficiente de dispersividade longitudinal [L]
β	-	Capacidade de tamponamento da solução
β	-	Argumento da função complementar de erro (tabelada)
β	-	Ângulo formado entre a isoterma de adsorção e o eixo da concentração de equilíbrio
ρ	-	Densidade total do solo [M/L^3]
ρ_d	-	Massa específica seca do solo [M/L^3]
ρ_{max}	-	Massa específica seca máxima [M/L^3]
ρ_s	-	Massa específica dos sólidos do solo [M/L^3]
ζ	-	Potencial zeta
ψ	-	potencial elétrico médio

RESUMO

Foi desenvolvido um estudo experimental da percolação de soluções químicas iônicas em colunas de solos compactados, visando a utilização de materiais geológicos inconsolidados como *liners*. Este trabalho iniciou com a revisão dos métodos e materiais existentes na literatura internacional e, com base nisso, necessariamente foi projetado e desenvolvido um sistema de equipamentos para a realização dos ensaios a bom termo, o que passou a ser o objetivo primordial desta tese. A partir de então, foram escolhidos os materiais geológicos e as soluções químicas percoladoras, foram preparadas as colunas de solo, e iniciaram-se os ensaios de percolação com o intuito de testar o equipamento. De posse dos resultados, foram realizadas as análises e as respectivas considerações.

O sistema de equipamentos, constituído basicamente de um distribuidor (composto por painel de controle, distribuidor de ar e reservatórios de influentes) que impulsiona a solução para ser percolada nos corpos-de-prova e de um conjunto de células de percolação, foi testado ininterruptamente durante um ano. Alguns aspectos inovadores refletiram na continuidade dos ensaios, na confiabilidade dos resultados, e no número possível de amostras de serem processadas simultaneamente. Seu custo e facilidade de construção permite que seja reproduzido em qualquer centro de pesquisa. Ficou comprovada a plena eficiência mecânica e hidráulica desse sistema de equipamentos para os ensaios de percolação em colunas de solo compactado.

Os corpos-de-prova foram elaborados com misturas de solos residuais arenosos e argilosos, provenientes dos arenitos da Formação Botucatu (J-K) e dos basaltos da Formação Serra Geral (J-K), respectivamente. Neles foram percoladas soluções aquosas de cloretos de potássio e de cobre, em três diferentes concentrações. Durante o desenvolvimento dos ensaios, confirmou-se a necessidade de maior rigidez com os cuidados operacionais básicos e detalhados como o controle de temperatura, *pH*, *Eh*, entre outros. Foram produzidas curvas de permeabilidade, *pH*, condutividade elétrica para as fases de saturação e percolação, bem como outras curvas de correlação entre diferentes parâmetros, curvas de chegada, resultados do fator de retardamento, do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e coeficiente de distribuição.

ABSTRACT

An experimental study on the percolation of ionic chemical solutions through compacted soil columns, aiming at the use of soils as *liners*, has been developed. The work originated from the review of the methods and the materials existing in the international bibliography. Grounded on this, an equipment system was built in order to carry out the tests properly, and this turned out to be the main target of this thesis. From then on, both the soils and the percolating chemical solutions were sorted out, the soil columns were prepared, and the percolation tests with the purpose of assessing and gauging the equipment were conducted. Based upon the results obtained, the analysis and their respective consideration were performed.

The equipment system, basically composed of a distributor — which is its turn is consisted of a control panel, air distributor and inflow reservoirs — that pushes the solution to be percolated through the soil columns, and of a set of percolation cells, was continuously tested during a whole year. Some innovating aspects made possible the continuity of the tests, the reliability of the results, and the possible number of samples that could be simultaneously processed. Its low cost and constructive ease enables it to be reproduced within any research centre. Its complete mechanical and hydraulic efficacy in testing percolation through soil columns has been corroborated.

The soil columns were made with two different mixtures of tropical residual soils: a sandy soil coming from the Botucatu Formation (J-K) and a clayey soil coming from Serra Geral Formation (J-K). Three different concentrations of potassium chloride and copper chloride solutions were percolated into such columns. During the development of the tests, the need of a stronger severity as for the detailed, basic operational care such as controlling temperature, pH and Eh, among others, has been confirmed. Permeability, pH and electric conductivity graphs for both the phases of saturation and percolation as well as other correlation curves between different parameters and breakthrough curves were plotted, and the retardation factor, the hydrodynamic dispersion coefficient and the distribution coefficient were calculated.

1 INTRODUÇÃO

A conscientização ecológica mundial crescente e as ações a seu favor vêm tentando minimizar impactos ambientais gerados a partir da relação do ser humano com os demais elementos da Natureza. Uma dessas tentativas busca novas formas de tratamento e de disposição de resíduos que sejam menos agressivas do que as usualmente empregadas. A contaminação, ou a poluição, de águas subsuperficiais e de solos, devido a processos de disposição inadequada e irresponsável de resíduos, é uma preocupação existente em todos os países, sejam eles desenvolvidos ou não. Em todos os continentes, muito se tem feito para reduzir, ou mesmo impedir, tanto a contaminação quanto a poluição, pesquisando-se as formas mais adequadas para o tratamento e a disposição de resíduos.

No Brasil, a carência de estudos sobre o tema da migração de contaminantes no ambiente geológico, os problemas de ordem política e a falta de uma visão globalizada leva os governos, principalmente municipais e estaduais, a concorrerem entre si promovendo incentivos fiscais e enormes tolerâncias com o objetivo de atrair capitais produtivos, em detrimento de áreas ambientais que deveriam ser preservadas.

No Estado de São Paulo, em regiões altamente industrializadas e densamente habitadas, como a Baixada Santista, o Vale do Paraíba, o ABC paulista, o Município de Campinas e a porção centro-oeste do Estado, também ocorre uma infinidade de problemas ambientais de várias magnitudes. Por exemplo, na porção centro-oeste, o Município de Ribeirão Preto tem sua economia fundamentada em sólida industrialização e na agricultura intensiva, mas, por opção, é totalmente dependente do suprimento de água subterrânea.

As ocorrências de solos altamente permeáveis aliadas a eventos ou a fontes contaminantes são os principais responsáveis por prejuízos a aquíferos. Observa-se, no entanto, que potenciais fontes de contaminação vêm sendo autorizadas a se instalarem em áreas de afloramentos da Formação Botucatu (J-K) e em suas áreas de recarga. Nestas áreas,

são freqüentes as ocorrências de afloramentos de rochas efusivas fraturadas, de pequena espessura (aproximadamente 20 metros), pertencentes à Formação Serra Geral (J-K) que recobrem o arenito da Formação Botucatu, e por onde pode se infiltrar, livre e rapidamente, qualquer líquido para o aquífero. Uma das razões para o uso indevido de tais áreas deve-se ao fato de serem raros os estudos dos atributos e do comportamento dos materiais nelas existentes frente aos vários tipos de poluentes, o que leva os projetos para disposição de resíduos e rejeitos a serem freqüentemente elaborados sem base técnica específica. Para proteger as águas subterrâneas de contaminação e poluição, torna-se necessária a construção de instalações adequadas para receber esses resíduos com o uso, principalmente, de revestimentos ou barreiras de proteção (*liners*) formadas pela combinação adequada dos solos existentes na região. Para tanto, esses solos devem ser submetidos a observações, análises e ensaios necessários à obtenção de suas características geológico-geotécnicas e físico-químicas, que determinam se eles apresentam ou não algum potencial para serem utilizados como *liners*.

A construção de barreiras requer materiais em quantidade significativa e, para a mencionada área, a possibilidade de utilização de materiais inconsolidados das formações Botucatu e Serra Geral, que também ocorrem em diversas porções das regiões sudeste, sul e centro-oeste do Brasil, é uma excelente opção.

A obtenção de atributos geológicos-geotécnicos relativos ao transporte de contaminantes fundamenta-se nos seguintes procedimentos básicos e suas variantes, a saber: análises empíricas; analogias e estimativas; monitoramentos; modelagem matemática; ensaios *in situ* e em laboratório. Os trabalhos laboratoriais são os mais favoráveis para um melhor entendimento dos fatores que afetam os mecanismos de migração e retenção de contaminantes e, dentre eles, mais especificadamente os **ensaios em colunas** permitem melhores condições para o desenvolvimento de pesquisas, principalmente por serem mais facilmente controladas as variáveis envolvidas e por não comprometerem a qualidade do meio ambiente. É o que se observa na literatura, de maneira geral, em outros países e mesmo no Brasil.

Muitos dos trabalhos publicados sobre a realização de ensaios de laboratório, além daqueles que tratam especificadamente da elaboração de detalhes de equipamentos, por vezes não são suficientemente detalhados, principalmente no que concerne aos métodos e equipamentos. Por esta razão, o objetivo principal desta tese foi apresentar como contribuição à área de Geotecnia Ambiental o projeto, e a execução e o teste de um sistema

de equipamentos para levar a efeito ensaios laboratoriais de percolação de soluções iônicas aquosas em solos compactados. O objetivo secundário, consequência do teste dos equipamentos, foi ensaiar colunas de misturas de solos lateríticos, provenientes das formações Botucatu e Serra Geral, visando sua utilização como *liners*. Nessas colunas foram percoladas soluções aquosas de cloreto de potássio ou de cobre, que foram escolhidas por conterem íons comumente encontrados nos resíduos urbanos e industriais. O íon potássio é mais comum de se encontrar em aterros sanitários urbanos do que o de cobre, que é mais abundante como resíduo industrial.

Inicialmente, no Capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica com enfoque sobre os *liners*, em termos de suas principais classificações e especificações técnicas. Em seguida, no Capítulo 3, a revisão contempla a teoria dos processos de migração dos contaminantes; no Capítulo 4 estão reportados os ensaios de percolação em coluna realizados por outros pesquisadores e os respectivos equipamentos usados. O Capítulo 5 é dedicado ao projeto e construção do sistema de equipamentos usado nos ensaios de percolação em coluna realizados para esta tese, e contém todos os detalhes construtivos. O Capítulo 6 trata da caracterização geológico-geotécnica e físico-química dos materiais, o Capítulo 7 apresenta os resultados dos ensaios de percolação em coluna e sua interpretação. Por fim, no Capítulo 8, são apresentadas as considerações finais e as sugestões para os trabalhos futuros.

2. LINERS DE SOLOS ARGILOSOS COMPACTADOS

Sabe-se que a facilidade de impacto da disposição de resíduos na qualidade das águas subsuperficiais depende da natureza da área, da qualidade do projeto, da qualidade da obra, do tipo de resíduo, da hidrologia local, da presença de uma direção predominante de fluxo de água subsuperficial, das flutuações do nível freático e, talvez, do mais importante, da natureza da barreira que pretende limitar e controlar a migração de contaminantes.

As barreiras protetoras (*liners*) são recursos da engenharia colocados como revestimento de base dos aterros (ou instalações similares) ou como coberturas final dos aterros. Como revestimento de base, são indicadas quando se deseja retardar ao máximo possível a migração de contaminantes nos solos, saturados ou não, de forma que esses contaminantes atinjam as águas naturais em concentrações não superiores às propostas nos padrões de usos vigentes.

As barreiras podem ser aplicadas na base das instalações de disposição, ou como paredes. Os revestimentos de cobertura final de aterros enquadram-se também nesta categoria. O vocábulo inglês "*liner*" é abrangente, e se refere a todas estas situações, o que justifica, assim, a preferência desta autora na manutenção do termo em inglês em muitos dos parágrafos desta tese.

Os *liners* também podem ser utilizados para prevenir perdas econômicas de fluidos armazenados, reduzir poro-pressões na porção jusante de diques, ou prevenir a erosão por infiltração. Nos dois últimos casos, a permeabilidade é o critério preponderante no arbítrio do tipo de *liner*.

De acordo com FOLKES (1982), a escolha de um determinado tipo de *liner* é influenciada pelos seguintes fatores:

- o uso a que se destina – pode-se esperar que ocorram efeitos diversos durante os processos de interação de diferentes contaminantes e solos, que dependerão da natureza química do fluido percolador;
- o ambiente físico no qual inserir – a geologia, a geoquímica, a topografia, a pedologia, a ecologia, a climatologia, a ocupação da área devem ser todos conhecidos e quantificados;
- a natureza da matéria-prima do *liner*;
- a taxa de infiltração; e
- a vida útil do projeto.

2.1 CLASSIFICAÇÕES DOS *LINERS*

2.1.1 Classificação de VIRARAGHAVAN (1987)

Nesta classificação, os materiais comumente usados como *liners* podem ser originados de materiais naturais, ou então obtidos por meio de produtos sintéticos, conforme apresentado no Quadro 2.1.

QUADRO 2.1 – Tipos de materiais usados na construção de *liners*, segundo VIRARAGHAVAN (1987).

<i>Origem natural</i>	<i>Sintéticos</i>
<ul style="list-style-type: none">- solo compactado;- concreto;- emulsões asfálticas;- solo-cimento;- membranas de bentonita;- misturas de areia e bentonita.	<ul style="list-style-type: none">- polietileno clorosulfurado (Hypalon)- cloreto polivinílico (PVC)- polietileno (PE)- polietileno clorado- borracha butílica

2.1.2 Classificação de ROWE (1988)

Esse autor classifica os *liners* em cinco categorias:

- a) depósitos argilosos naturais;
- b) solos argilosos compactados;
- c) paredes de isolamento à contaminação;
- d) depósitos rochosos naturais; e
- e) coberturas sintéticas (incluindo geomembranas, jateamento de asfalto, concreto asfáltico hidráulico, etc.)

Serão descritas apenas as duas primeiras categorias por serem de interesse à presente pesquisa.

a) Depósitos argilosos naturais

Em muitas situações, esses depósitos podem fornecer uma base protetora quase ideal. A área deve ser selecionada para assegurar baixos gradientes hidráulicos, para o movimento de contaminantes ser lento e controlado. A própria argila pode atuar como um importante meio para a atenuação de muitos contaminantes [Figura 2.1(a)] através dos processos de sorção, precipitação e biodegradação. Entretanto, a migração vai ocorrer e é importante estimar a taxa de movimento de massa e o impacto potencial na água devido à migração através do *liner* [Figura 2.1(b)], ou em qualquer recurso de água subsuperficial a ele subjacente.

FIGURA 2.1 - *Liners* naturais argilosos: (a) depósito argiloso natural profundo; (b) base argilosa natural (pouco espessa) superposta a um aquífero ROWE (1988), modificado.

b) Solos argilosos compactados

Esses *liners*, construídos com a compactação de solos argilosos (Figura 2.2), têm sido assunto de debates, já há algum tempo, com relação tanto à permeabilidade obtida com a compactação, quanto ao potencial impacto da interação solo-lixívia na permeabilidade (GREEN *et al.*, 1981; FERNANDEZ & QUIGLEY, 1985; BOWDERS & DANIEL, 1987, entre outros). Entretanto, embora pareça que alguns resíduos altamente concentrados ou ácidos possam aumentar a permeabilidade das argilas, os problemas devidos a este aumento

podem ser evitados, desde que se considere a compatibilidade entre argila e lixívia na seleção do material utilizado.

A Figura 2.2 sugere a cava para um aterro sanitário, tendo em sua base uma proteção de argila compactada, localizado sobre uma área de recarga de aquífero (estrato permeável), cuja finalidade é minimizar os efeitos gerados pela chegada do contaminante no nível d'água.

FIGURA 2.2 - *Liner* de argila compactada instalado em cava de aterro de disposição de resíduos.

2.1.3 Classificação de DANIEL (1993)

São definidos três tipos de *liners* argilosos: a) naturais, b) compactados e c) geossintéticos.

- a) **liners argilosos naturais** – A sua permeabilidade deve manter-se nos valores de 10^{-9} m/s. Para funcionar, efetivamente, devem ser contínuos e livres de grandes macroporos como fraturas, juntas e buracos, que são passíveis de ocorrer.
- b) **liners argilosos compactados** - são construídos primariamente a partir de solo, embora, para o referido autor, o *liner* pode conter também materiais processados como a bentonita, ou ainda materiais sintéticos como os polímeros. São construídos em camadas compactadas.
- c) **liners argilosos geossintéticos** – compreendem camadas de solo argiloso compactado intercaladas com membranas geossintéticas.

2.2 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA A CONSTRUÇÃO DE LINERS

Até o presente, não existe uma norma brasileira pronta a atender as necessidades de projetos de construção que contemple todos os atributos importantes para os *liners*. Contudo, pode-se contar com algumas normas internacionais e, a partir delas, tentar adaptações às condições exigidas pela diferença marcante entre os solos argilosos dos climas norte-americano ou europeu e os solos dos trópicos. Pode-se, também, através de estudos experimentais em laboratório e *in situ*, gerar um banco de dados para dar início à seleção dos critérios. Além disso, pode-se consultar publicações estrangeiras que apresentam considerações diversas, que são relevantes ao bom desempenho dos projetos idealizados para conter, ou impedir, ou prevenir, a contaminação das águas subsuperficiais.

As exigências para um *liner* de solos argilosos compactados, na visão de BRANDL (1992), compreendem: minimização da migração dos contaminantes (seja por advecção ou por difusão); existência de alta capacidade de adsorção e retardamento dos contaminantes; elevada resistência a substâncias químicas e aos processos erosivos; habilidade natural de auto-depuração; flexibilidade (não-susceptibilidade a recalques diferenciais); valores (mínimos) de expansão e contração dos minerais presentes no *liner*.

Para o bom desempenho desses *liners*, segundo QUIGLEY *et al* (1987), é necessário que eles apresentem as seguintes características:

- espessura de 1 a 1,5 m quando destinados para resíduos domésticos e, para resíduos industriais, de 3 a 4 metros;
- permeabilidade (K) entre 10^{-9} e 10^{-10} m/s;
- K não deve aumentar quando o *liner* for permeado pelo líquido contaminante;
- Limitar o fluxo efluente do aterro, para não contaminar o entorno;
- Em certos casos, é necessário que se crie um gradiente hidráulico para que não haja contaminação da superfície lateral do aterro, proveniente da ponta da cobertura do aterro. Se possível, deve haver remoção do chorume, por bombeamento, com posterior tratamento.

Não há consenso formado sobre a espessura mínima apropriada para *liners* de solo compactado. GOLDMAN *et al.* (1988) documentaram uma ampla variação na espessura mínima exigida que vai de 60 a 360 cm, nas diversas regulamentações dos Estados Unidos.

JESSBERGER (1995) afirma que se um *liner* com espessura de 100 cm for construído com 4 camadas de alta qualidade os efeitos da variação espacial das condutividades hidráulicas podem ser compensados. Camadas de alta qualidade significam que possuem baixa permeabilidade média e boa ligação entre elas.

Para o referido autor, as propriedades que governam a adequabilidade de um sistema de *liners* e que promovem qualidade e segurança encontram-se dispostas no Quadro 2.2.

QUADRO 2.2 - Exigências para um sistema de *liner* ser considerado adequado (JESSBERGER 1995).

Requisitos	Propriedades que Devem Ser Inspeccionadas	Influências Específicas do Local
Impermeabilidade	<p>Permeabilidade</p> <p>Coeficiente de difusão</p> <p>Capacidade de retenção</p> <p>Sensibilidade do sistema a imperfeições</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Gradiente hidráulico • Quantidade de contaminante solúvel (1) • Concentração de contaminante em solução (2) • Tipo de contaminante (3) • Temperatura • (1), (2), (3) • Tipo de argila • Zona de alta permeabilidade • Deformação ou ressecamento • Cargas de soterramento
Estabilidade	<p>Resistência ao cisalhamento</p> <p>Coesão (valores de residual e não residual)</p>	<p>Influências Mecânicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Forças resultantes da deformação • Forças resultantes de cargas de Soterramento • Forças resultantes dos procedimentos construtivos
Resistência – obtida se o sistema de revestimento, que está sendo contratado às influências específicas do sítio, é ainda estável e suficientemente impermeável. Devem ser consideradas as combinações de cargas.	<p>Resistência à lixívia</p> <p>Resistência ao gás</p> <p>Resistência à temperatura</p> <p>Resistência hidráulica</p> <p>Resistência à exposição</p>	<p>Influências Químicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • tipo e composição da lixívia • duração da exposição <p>Influências Térmicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • temperaturas alta/baixa • duração da exposição <p>Influências Hidráulicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - forças resultantes dos movimentos da água - clima e hidrogeologia do local

Em 1986, no Reino Unido, surgiu a primeira norma britânica produzida por instrumentos legais reguladores para determinar as fases de trabalho, a escolha do material e as características que devem apresentar os *liners* argilosos compactados. Esta norma advoga que o uso de um material para *liner* requer ensaios laboratoriais da argila compactada, tentativas de compactação da argila em campo, e realização dos devidos testes com a argila compactada. Os principais critérios são: espessura mínima de 1000 mm; permeabilidade inferior a 1×10^{-9} m/s; variação comprovada do teor de umidade e da massa específica seca; não mais do que 5% de volume de vazios; mínimo de 10% de partículas de argila; e índices de plasticidade consistentes, ou seja, limite de liquidez e índice de plasticidade não devem exceder a 90% e 65%, respectivamente (ROBINSON, 1995).

A Comunidade Européia requer a mesma permeabilidade que a norma do Reino Unido, porém, exige uma espessura mínima de 3 m de solo (POTTER & YONG, 1995). A construção de contenções tem sido, já há algum tempo, uma prática compulsória em certos países europeus, como a Alemanha, e também nos EUA, principalmente para os resíduos perigosos.

Uma revisão dos tipos de aterros para disposição de rejeitos, existentes em vários países da Europa é apresentada por JESSBERGER *et al.* (1995). Ele estabelece comparações com os padrões exigidos na Inglaterra, onde cerca de 90% dos resíduos, aos quais o referido autor chamou de “controlados”, são dispostos em aterros. Em toda a comunidade européia, cerca de 70% dos resíduos municipais e 35% dos industriais têm esse mesmo destino. Esses dados mostram que, para alguns países, os aterros se tornam problema estratégico quando considerados como rota final dos resíduos, mesmo que estes passem por processos de tratamentos como incineração, combustão e digestão.

Na Alemanha, os aterros inicialmente eram revestidos apenas com argila, e mostraram-se ineficientes com o decorrer do tempo. No entanto, ensaios realizados na base de uma argila de um antigo aterro (50 anos) mostraram que os metais pesados haviam penetrado apenas uns poucos centímetros na argila; porém, em outro aterro, traços dos metais foram encontrados a 200 m de profundidade na argila natural. Neste último, BISHOP & CARTER (1995) afirmam que a razão para isto é a macroporosidade natural de alguns tipos de argila susceptíveis ao processo natural de congelamento, que não conseguem suportar as tensões geradas.

As leis federais e estaduais na Alemanha, consideradas muito rígidas, estipulam parâmetros básicos para a contenção de resíduos perigosos (*Technische Anforderung Abfall*) e resíduos urbanos (*Technische Anforderung Siedlungsabfall*). As normas a seguir apresentadas aplicam-se distintamente ao revestimentos de base e às coberturas finais de aterro.

- Nos *liners* para aterros de **resíduos perigosos**, são previstas as seguintes exigências:
 - a) Deve haver solo abaixo do *liner*, de espessura mínima de 3.000 mm, $K \leq 1 \times 10^{-7}$ m/s, no mínimo com 10% de argila (em peso). O nível d'água deve situar-se, no mínimo, a 1.000 mm da base do aterro;
 - b) O elemento inferior do sistema de *liner* combinado consiste de 1.500 mm de argila compactada em camadas de 250 mm, com permeabilidade de 5×10^{-10} m/s (medidas de laboratório em gradiente = 30);
 - c) Instalada acima desta argila, e em íntimo contato, deve haver uma camada de polietileno de alta densidade (HDPE), de espessura mínima de 2,5 mm e características específicas;
 - d) A geomembrana deve ser adequadamente protegida, o que se encontra especificado no seu certificado de garantia;
 - e) A drenagem de lixívia deve ser de, no mínimo, 300 mm de espessura e $K \leq 1 \times 10^{-3}$ m/s, sobre toda a extensão.
- Nos *liners* para aterros de **resíduos urbanos** (Classe I e Classe II) são previstas as seguintes exigências:

Classe I (resíduo de baixo grau)

- a) o *liner* deve ter uma camada mínima de 500 mm de argila compactada, e permeabilidade mínima de 5×10^{-10} m/s (sob gradiente = 30);
- b) uma camada de proteção adequada deve separar isto do sistema de coleta de chorume, com espessura mínima de 300 mm e K mínima de 1×10^{-3} m/s.

Classe II (resíduo de médio grau, ou resíduo urbano):

- a) O *liner* deve ser o mesmo que o aplicado aos resíduos perigosos, diferindo apenas na espessura da argila compactada, que deve ter 750 mm de espessura, em vez de 1.500 mm.

Para os componentes argilosos do *liner*, são previstas as seguintes exigências:

- a) > 20%, em peso, de material < 2 μ m não susceptível ao espalhamento;
- b) o tipo e a quantidade de argila devem ser capazes de absorver água em volume mínimo de 10% da sua massa;
- c) solos contendo madeira, raízes e outros materiais estranhos não devem ser usados. O teor de matéria orgânica deve ser $\leq 5\%$ em peso. O teor em carbonatos não deve exceder a 15% em peso;
- d) O solo deve ser capaz de deformar-se plasticamente, como esperado na instalação;
- e) O solo deve ser homogêneo e ter o mesmo teor de umidade por toda a sua extensão;
- f) Para cada camada do solo, a massa específica seca deve ser maior que 95,5% da massa específica seca máxima da compactação Proctor normal;
- g) O teor de umidade deve permanecer acima da umidade ótima da compactação Proctor.

Ainda de acordo com a legislação alemã, os ensaios de campo e de laboratório devem ser levados a efeito, de maneira que somente assim possam ser estabelecidos os procedimentos de deposição e compactação. Geralmente é usado um sistema mistura *in loco* para assegurar uma camada argilosa homogênea. Na construção, cada camada de argila, de 250 mm de espessura, é testada no mínimo em três diferentes locais (ou a cada 1.000 m²), para obtenção dos valores *in-situ* de massa específica, permeabilidade e teor de umidade. A classificação e os ensaios de massa específica, em laboratório, são realizados a cada quatro amostras e, ao menos, uma vez por dia durante a construção. (BISHOP & CARTER, 1995).

ELSBURY *et al.* (1990) discutiram alguns resultados obtidos a partir de um projeto patrocinado pela EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, USA), que estudou um *liner* construído com solo compactado e concluíram que as limitações dos métodos construtivos diminuem a sua eficiência. Essa limitações podem ser observadas no trabalho de DANIEL (1995), portanto, as recomendações de que os *liners* sejam mistos, isto é, dotados também de geomembranas ou geossintéticos na cobertura, são válidas.

2.3 FLUXO HIDRÁULICO ATRAVÉS DE LINERS ARGILOSOS

BENSON & DANIEL (1994) estabelecem que os padrões de fluxo em *liners* de solo compactado podem ser descritos como uma combinação do fluxo contínuo e do fluxo nos macroporos, este último pode ocorrer se os torrões do solo não forem remoldados por completo.

Não relacionada a essas diferenças, a permeabilidade de *liners* argilosos compactados é descrita pelo coeficiente de permeabilidade, K , assumindo-se a validade da lei de Darcy. Muitos estudos foram conduzidos, analisando a validade da lei de Darcy na argila, SCHILDKNECHT & SCHNEIDER (*apud* JESSBERGER, 1995) revisaram estes estudos e listaram quatro diferentes tipos de funções que descrevem a velocidade de descarga como uma função do gradiente hidráulico (Figura 2.3).

FIGURA 2.3 - Possíveis leis de fluxo nos *liners* argilosos SCHILDKNECHT & SCHNEIDER. (*apud* JESSBERGER, 1995)

As propriedades hidráulicas do *liner* de solo compactado são espacialmente variáveis e podem flutuar significativamente dentro de curtas distâncias. Medidas de permeabilidade obtidas por ROGOWSKI (*apud* BENSON & DANIEL 1994) em um grande *liner* protótipo de argila compactada construído com três camadas de 100 mm de espessura confirmaram esta afirmação. O *liner* foi partido em 250 quadros (1 m x 1 m), alagado com água, e mediu-se o escoamento do efluente coletado em drenos dispostos abaixo dos quadros. Os resultados mostraram significativas diferenças na permeabilidade, que variou de 1×10^{-4} a 1×10^{-6} m/s, indicando que ela pode ser objeto de incerteza em qualquer ponto de um *liner* de solo compactado.

2.4 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS NATURAIS PARA EMPREGO COMO *LINER*

Nos aterros de *liner* de solos compactados, há necessidade de se estudar a interação entre os solos e os resíduos dispostos; isto implica em caracterização geotécnica, análises químicas, físico-químicas e ensaios específicos. Esses ensaios compreendem as determinações da permeabilidade do solo compactado (sob fluxo de água e da solução contaminante) e da sua capacidade de retenção para cada espécie contaminante das soluções aplicadas.

Antes de se processarem os ensaios de laboratório em solos compactados para avaliação da capacidade de retenção de contaminantes, algumas observações de ordem geral devem ser feitas.

O teor de argila é fundamental e, se ultrapassar os limites da trabalhabilidade, ocorrerão problemas na compactação, principalmente, por dificuldades de tráfego das máquinas pesadas. Solos argilosos de alta plasticidade tendem a ser mais difíceis de se misturar, hidratar, ou homogeneizar no campo. A trabalhabilidade tem influência marcante na qualidade do revestimento, embora não seja uma condição necessariamente suficiente para se rejeitar ou não a utilização de um determinado tipo de solo.

Em solos lateríticos com considerável teor em argila, é comum a presença de torrões que promovem condições de fluxo similares às que ocorrem nas areias, ou seja, induzem o fluxo. Eles merecem uma consideração especial porque no campo, ao contrário do que ocorre em laboratório, o material escolhido para a construção do *liner*, dificilmente passará por processos de destorroamento antes de serem remoldados.

Um outro ponto importante quanto ao conteúdo argiloso, é a capacidade de contração ou de expansão das diferentes espécies de argila, quando não confinadas. A contração favorece, reconhecidamente, a formação de gretas (fissuras) que, por sua vez, aumentam a permeabilidade e facilitam a migração de qualquer contaminante. Devem ser evitados os solos com argilo-minerais expansivos do tipo 2:1, a não ser que misturados em menores proporções a outros menos contráteis. A presença destes minerais, em pequenas quantidades, é benéfica porque são ótimos adsorventes (ou seja, possuem capacidade de troca iônica elevada).

A gradação do material deve ser suficiente para permitir uma permeabilidade final, obtida pós compactação, no mínimo, da ordem de 1×10^{-9} m/s. Isto significa que não são adequados os solos que apresentam cascalho.

O conteúdo salino do material também deve ser considerado. A utilização de solos com salinidade acima de 16 mmho/cm envolve grande risco, porque passam a ser uma provável fonte de contaminação às águas subterrâneas (ZUQUETTE, 1993), além de fornecerem íons para reações químicas não esperadas entre chorume e solo.

Em todas as publicações pesquisadas na literatura, observa-se uma discrepância quando se comparam os valores da permeabilidade dos *liners* de solos compactados no campo, com aqueles obtidos para os mesmos solos em compactação de laboratório. Os dados de campo indicam, quase sempre, valores maiores de permeabilidade, provavelmente, como sugerem muitos autores, devido a variabilidade espacial do material ensaiado.

Na avaliação dos materiais para emprego como *liners*, os ensaios de laboratório se iniciam pela caracterização geotécnica, seguidas por determinações físico-químicas que precedem os ensaios com os contaminantes. Os parâmetros geotécnicos de interesse serão a seguir apresentados, com as respectivas normas usadas na presente pesquisa:

- Limites de Atterberg (*LL*, *LP*, *IP*) – para verificar a trabalhabilidade; normas ABNT-NBR 6459/84 e ABNT-NBR 7180/84;
- Limite de contração (*IC*) – para obter a capacidade de resistir à secagem sem se fissurar; norma ABNT-NBR 7183/84;
- Granulometria (pedregulho, areia, silte, argila) – para verificar a trabalhabilidade, e definir o procedimento de compactação e avaliar a permeabilidade; norma ABNT-NBR 7181/84
- Mineralogia – para avaliar a eficiência do processo de trabalhabilidade, e fornecer a base química dos sólidos do solo; pode ser realizada para as frações fina e média do solo por difração de Raios X e Análise Térmica Diferencial (ATD);

- Compactação Proctor normal (curva de compactação, $w_{ótima}$ e $\rho_{dmáx}$) - para se avaliar a capacidade de suporte e a trabalhabilidade; norma ABNT-NBR 7182/84;
- Massa específica dos sólidos (ρ_s) - destinada à obtenção dos demais índices físicos; norma ASTM, D-854/ 98;
- Umidade (w_{campo}) - para se identificar as condições para o projeto; método DNER-ME 52/64.
- Permeabilidade (K) - para se determinar a velocidade de fluxo no corpo-de-prova; norma ASTM, STP - 1142/94.

Com o conhecimento desses parâmetros dá-se prosseguimento ao estudo, sugerindo-se que sejam feitas as seguintes determinações: a) **superfície específica (SE)**, b) **capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA)**, c) **potencial hidrogeniônico (pH)**, d) **ponto de carga zero (PCZ)**, e) **potencial de oxidação (Eh)**, f) **condutividade elétrica** e g) **a concentração dos íons disponíveis na água dos poros**.

a) **Superfície específica (SE)**, representa a área por unidade de peso ou de volume das partículas do solo [m^2/g]. Muitas das propriedades dos argilo-minerais dependem da superfície específica. LEITE (1995) comenta os diversos métodos utilizados na determinação desse valor, mas a recomendação recai sobre o método do azul de metileno, tal como descrito em PEJON & ZUQUETTE (1994). É reconhecido por muitos autores como um método rápido, eficiente, econômico e de execução bastante simples. Foi esse o método utilizado para os solos estudados.

b) **Capacidade de troca catiônica (CTC)** indica uma estimativa de cargas negativas presentes no solo. Os grupos da esmectita, vermiculita e zeólita são os que apresentam mais altos valores de CTC e de SE , enquanto que os da caulinita, os mais baixos (Tabela 2.1). A **capacidade de troca aniônica (CTA)**, por sua vez, fornece uma indicação da quantidade de cargas positivas presentes no solo. Quanto mais lixiviado e intemperizado for o solo, maior a sua quantidade de cargas positivas. Os valores de CTC e CTA servem para calcular outros parâmetros e avaliar possíveis modificações posteriores no comportamento do solo. Segundo DIXON (1991) os íons trocáveis adsorvidos por argilo-minerais, conforme o teor de umidade, apresentam raios de hidratação variáveis, que favorecem a expansão e a contração do solo. Em se tratando de raio iônico hidratado, segundo MITCHEL (1993) é ele quem determina a concentração máxima possível de íons adsorvidos na partícula. A CTC , como a SE , também foi determinada pelo método de azul de metileno.

c) **Potencial hidrogeniônico (pH)** inicial do solo, em água e também em solução de KCl 1N, devem ser obtidos antes de qualquer determinação de natureza química. Esses dados prestam-se à avaliação das modificações no comportamento químico do solo, bem como à escolha de procedimentos para o ensaio de percolação. São os mais fáceis de serem obtidos, e nesta pesquisa usou-se o método preconizado pelo Instituto Agrônomo de Campinas (CAMARGO *et al.*, 1986). O peagâmetro empregado foi o de marca MICRONAL, modelo B374, com eletrodo de vidro combinado.

TABELA 2.1 – Alguns argilo-minerais e suas CTCs e SEs

ARGILO-MINERAL	CTC (meq/100 g)		SE (m ² /g)
	(GOMES, 1988)	MITCHEL (1993)	MITCHEL (1993)
Caulinita	3 – 15	5 – 15	15
Haloisita 2H ₂ O	10 – 40	---	---
Ilita	10 – 50	25	80
Clorita	10 – 50	10 – 40	80
Vermiculita	100 – 200	100 – 150	700
Montmorilonita	80 – 200	80 – 100	800
Sepiolita – atapulgita	20 – 35	---	---

d) **Ponto de carga zero (PCZ)**, é o valor do pH de uma superfície hidroxilada, quando for atingida uma carga superficial líquida igual a zero. É um dos fatores que influenciam a carga superficial das partículas do solo. No PCZ, as adsorções de cátions e ânions são consideradas iguais. A redução do valor PCZ implica em aumento da capacidade de troca de cátions. O PCZ pode ser obtido pelos métodos de titulação potenciométrica ou pelo balanço de carga do íon adsorvido. Com a titulação potenciométrica (CAMARGO, 1986) o PCZ é determinado no ponto de intersecção das curvas potenciométricas, sob diferentes concentrações do eletrólito, desde que este não tenha sido capturado por adsorção específica (RAIJ & PEECH, 1972). PARKER *et al.*, (1979) deram a designação de ponto de efeito salino nulo (PESZ) ou pH_0 . Na presente pesquisa o termo pH_0 será usado de acordo com a definição de WANN E UEHARA (1978) e UEHARA (1988), como sendo o valor de pH em que a carga líquida variável resultante da adsorção de H^+ e OH^- é nula.

e) **Potencial de oxidação (Eh)**, é a força elétrica, expressa por um valor de potencial, utilizada nas reações de oxidação e redução, reações essas que ocorrem durante as tentativas de estabilidade dos elementos químicos em determinados estados de oxidação. O potencial de oxidação é fortemente influenciado pelo pH . Em ambientes naturais, em $pH \cong 7$, as reações em meios aquosos se processam em valores de Eh compreendidos entre $-0,41$ e

0,82 volts. A determinação do *Eh* foi feita com equipamento MICRONAL - B 374, usando-se eletrodo combinado METTLER TOLEDO, com sensibilidade de 90 a 100%.

f) **Condutividade elétrica**, ou eletrolítica, de uma solução de solo relaciona-se ao teor de sólidos totais dissolvidos. É expressa em mho/cm e quanto maior for o valor maiores serão os teores eletrolíticos. Determinou-se com o condutivímetro Analyser-650 que tem precisão relativa de 1%.

g) **Concentração de íons disponíveis na água dos poros**, pode ser determinada antes ou durante a realização dos ensaios de percolação empregando-se vários métodos. Cada um deles impõe seus próprios limites da leitura dos valores de concentração. Em certos casos para se obter bons resultados, é necessário promover a diluição da solução a ser analisada. Na presente pesquisa as concentrações dos íons Cu^{++} ; K^+ e Cl^- , foram determinadas utilizando-se respectivamente a Espectrofotometria de Absorção Atômica, a Fotometria de Chama e a Titulação.

Finalizando, os *liners* de materiais geológicos compactados, quando construídos segundo as especificações técnicas, apresentam um desempenho muito bom. Contudo, quase sempre, busca-se nos projetos, associá-los às geomembranas, fazendo parte de um sistema chamado de revestimento composto. De qualquer forma, a escolha dos solos a serem compactados deve atender aos vários quesitos apresentados e àqueles impostos para cada obra, priorizando os solos da área de construção, ou os mais próximos a ela. Para tanto, deve-se compreender e aplicar a teoria que governa os mecanismos de migração e de atenuação dos solutos em meios porosos, tanto para modelar o comportamento dos contaminantes ou dos solos, quanto para realizar ensaios de laboratório ou *in situ*.

3 MECANISMOS DE MIGRAÇÃO E DE ATENUAÇÃO DE SOLUTOS EM MEIOS POROSOS

3.1 INTRODUÇÃO

Podem-se dividir os principais processos envolvidos na migração de contaminantes em duas categorias: uma que permite o seu deslocamento, e outra que retarda, ou desacelera, sua migração. Na primeira categoria, a dos **mecanismos de migração**, estão os processos de **advecção** e de **dispersão hidrodinâmica** (este compreende **dispersão mecânica** e **difusão iônica**). Na outra, a dos **mecanismos de atenuação**, se incluem-se a **adsorção**, a **precipitação** e a **complexação**, responsáveis pela interação solo/contaminante.

3.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE

3.2.1 Advecção

É o movimento de translação do soluto na direção do fluxo da água, ou seja, o processo no qual substâncias dissolvidas são transportadas ao longo do fluxo da água. Neste caso, o soluto se move porque está ligado à água; por fazer parte de um meio móvel. A advecção é, portanto, atribuída ao fluxo da água, e a direção e a velocidade do transporte advectivo são os mesmos dessa água. CUSTÓDIO & CARRERA (1992) e CLEARY (1991) observam que a advecção é o processo mais elementar e intuitivo que afeta a contaminação de águas subsuperficiais.

Quando uma solução associa-se a um grande volume de água, passa a alterar as condições de fluxo no seu entorno, porque a diferença de densidade entre a água e o soluto é tanta, que possibilita a instalação de movimentos convectivos. Como observado por DAVIS

et al., 1985 (*apud* KNOX *et al.*, 1993), a convecção pode ser causada por diferenças de densidade (convecção natural), por movimento regional da água (advecção) e por bombeamento (convecção forçada). Na convecção natural, quando a densidade do soluto é menor do que a da água, forma-se uma lente (pluma de contaminação) que flutua por sobre a superfície freática. Esta lente pode deslocar-se, boiando na superfície da água, e dissolver-se lentamente a partir da sua base. Entretanto, se a densidade do soluto é maior do que a da água, ele afundará, formando um depósito na base do corpo de água subsuperficial. Isto significa que a diferença entre as duas plumas de contaminação dependerá, essencialmente, da solubilidade, da densidade e da viscosidade da solução. Nas equações, o parâmetro relacionado à advecção é a velocidade advectiva, V_A (como definida no item 3.4).

3.2.2 Dispersão Hidrodinâmica

Conforme definição de BEAR (1972), trata-se de um conjunto de processos que atuam no espalhamento do soluto na água, conhecidos como **difusão molecular** e **dispersão mecânica**. A dispersão hidrodinâmica pode ser caracterizada como macroscópica ou microscópica. O seu efeito, em rede, é diminuir o gradiente de concentração entre duas diferentes soluções do mesmo soluto, reduzindo a interface nítida entre as duas soluções (KNOX *et al.*, 1993). Estes mesmos autores advogam que o fenômeno dispersivo é multidimensional, o que significa que os solutos se dispersam paralela (dispersão longitudinal) e perpendicularmente (dispersão transversal) à direção de fluxo e que, para a maioria dos sistemas de fluxo, a dispersividade longitudinal tende a ser de 10 a 30 vezes maior que a dispersividade transversal. No fluxo de água subsuperficial, entretanto, o processo da difusão molecular não pode ser separado do processo da dispersão mecânica, conforme FETTER (1994). Nas equações do item 3.4, será representado por D_h , D_l e D_t , respectivamente, coeficiente de dispersão hidrodinâmica, longitudinal e transversal.

Dispersividade, segundo conceito de HASAN (1996) é a medida da tendência do soluto à mistura com a água, que não inclui velocidade, e que controla a forma e o tamanho da pluma de contaminação. Ela tende a ser dependente da escala, e não é uma real propriedade do material (GILLHAM & CHERRY, 1982). É obtida multiplicando-se a dispersão hidrodinâmica pela velocidade. Nas equações do item 3.4, a dispersividade está representada por α .

i) Difusão Molecular Efetiva

É um processo químico que se refere ao movimento *browniano* das partículas, e no qual ocorre uma migração de massas de solutos das zonas de maior concentração às zonas de menor concentração, dentre, e entre, os espaços porosos. Para aplicações práticas, pode-se entender a difusão molecular como proporcional ao gradiente de concentração do soluto no fluido. De acordo com HASAN (1996), é o processo que promove a migração dos solutos na água subsuperficial, mesmo que o gradiente hidráulico seja zero e que o nível d'água permaneça estacionário. Em tal situação, o transporte do soluto ocorre por conta de transferência iônica no meio aquoso.

É consenso entre os pesquisadores que a difusão efetiva caracteriza-se como um importante processo para o transporte de solutos em materiais terrosos de permeabilidade muito reduzida, sob baixas taxas de fluxo (ou sob baixos gradientes hidráulicos), nos quais a água pode fluir apenas muito vagorosamente. A difusão molecular é governada pela lei de Fick, que estabelece que a taxa de difusão é proporcional ao gradiente de concentração. O símbolo usado para representar a difusão, nas equações pertinentes à literatura é, geralmente, D_e , que corresponde ao coeficiente de difusão efetiva (ver item 3.4).

ii) Dispersão Mecânica

Refere-se aos processos de **diluição** promovidos pela heterogeneidade estrutural do meio, originando flutuações locais da velocidade em relação ao seu valor médio. Pode ser melhor explicada como sendo o espalhamento do soluto devido à heterogeneidade das velocidades microscópicas no movimento do fluido. O transporte difusivo domina o transporte de contaminantes quando a permeabilidade for muito baixa. A dispersão mecânica é conhecida pela maioria dos pesquisadores (HASAN, 1996) como dispersão hidráulica, ou também por dispersão cinemática (MANGOLD & TSANG, 1991).

O coeficiente de dispersão mecânica, D_m , será o representante deste processo nas equações de transporte (item 3.4).

A Figura 3.1, que foi adaptada de ROWE (1994), mostra os mecanismos que dominam o transporte de solutos e que dependem da permeabilidade. A advecção é dominante sobre a difusão em materiais de permeabilidade superior a 6×10^{-9} m/s e para velocidade de Darcy superiores a 0,02 m/ano. Ocorre a máxima interação dos processos em

materiais de permeabilidade de 5×10^{-11} m/s a 6×10^{-9} m/s, o que equivale à v_a de 0,006 m/ano. Na maioria das situações práticas, segundo o citado autor, que envolvem *liners* argilosos, o gradiente e a permeabilidade produzirão velocidades de Darcy na faixa crítica em que a difusão e a advecção são importantes. Como exemplo, $k = 10^{-9}$ m/s e gradiente = 0,2 produzem uma $v_a = 0,006$ m/ano.

FIGURA 3.1 - Mecanismos que controlam o transporte de contaminantes. Permeabilidade, K (L/T); velocidade advectiva, v_a (L/T); i = gradiente hidráulico. ROWE (1994); modificado.

3.3 MECANISMOS DE SORÇÃO

Sorção é um termo genérico dado aos processos pelos quais os solutos são divididos entre a fase líquida e a interface da partícula sólida do solo (YONG *et al.*, 1992). Eles sugerem que ele seja utilizado para indicar a transferência geral de matéria para as interfaces, ou para quando for difícil distinguir os vários mecanismos de atenuação. Para esses autores, os referidos processos compreendem a adsorção, a complexação e a precipitação.

SHARMA & LEWIS (1994) preferem utilizar, ao invés do termo “sorção”, o termo “processos de perda ou ganho de massa de soluto”. Durante esses processos, o soluto é influenciado por reações químicas que podem causar mudanças na sua concentração. Essas reações, segundo FREZZE & CHERRY (1972) podem ser: reações de adsorção-dessorção; reações ácido-base; reações de solução-precipitação; reações de oxidação-redução; reações de complexação; e reações de síntese celular microbial.

3.3.1 Interação Molecular, Troca Iônica e Adsorção

Os processos adsorcivos são coordenados pelas interações moleculares e, segundo YONG *et al.* (1992), são de natureza essencialmente eletrostática, envolvendo interações *coulômbicas* entre núcleos e elétrons. Este tipo de interação, também conhecida como força iônica, é a mais forte que pode ocorrer entre um átomo de carga negativa e outro de carga positiva. A atração iônica reduz com o aumento do quadrado da distância entre os átomos, e é responsável por apreender átomos em cristais.

As pontes de hidrogênio, também de natureza iônica, caracterizam-se por serem ligações fortes, quando comparadas a outros tipos de ligações entre moléculas neutras. A ponte de hidrogênio entre dois átomos de oxigênio é importante na estrutura da água e do gelo, na ligação entre as camadas dos argilo-minerais e na retenção de moléculas de água, ou de moléculas orgânicas na superfície da argila.

As forças mais importantes que mantêm unidas as partículas e as unidades estruturais secundárias do solo, no teor de umidade de campo, são ligações devidas a materiais não argilosos, tanto orgânico quanto inorgânico, que ligam a superfície de mais de uma partícula de argila.

Os mais importantes materiais ligantes não orgânicos são: óxido de ferro, óxido de alumínio e carbonatos. Eles são unidos à partícula de argila tanto por ligações químicas, tais como se encontram nos cristais, quanto por ligações intermoleculares mais fracas, do tipo Van der Waals. Como o alumínio, o ferro e o oxigênio são átomos componentes do cristal de argila, as ligações químicas podem ser facilmente formadas quando os óxidos precipitam-se entre as partículas. Precipitados de carbonatos de cálcio e/ou magnésio também podem formar ligações entre partículas.

A matéria orgânica contida no solo também é passível de formar ligações entre partículas, quando as moléculas orgânicas são aprisionadas nas superfícies dos argilo-minerais devido às pontes de hidrogênio. Algumas ligações elétricas são formadas entre a carga negativa existente na argila e a positiva da matéria orgânica (por exemplo, da proteína), ou então, entre a carga negativa de ácidos orgânicos e a carga positiva existente nas bordas da argila. A matéria orgânica pode ligar argila a partículas maiores, como a areia, e também unir entre si as partículas de areia. (YONG *et al.* 1992).

A **adsorção** é um fenômeno no qual a porção de massa de uma substância dissolvida (ex. contaminantes orgânicos e inorgânicos) pode ser retida no sólido, na interface sólido-fluido, como definido por BEAR & VERRUIJT *apud* LIM *et al.* (1995). O mecanismo da adsorção pode ser categorizado nas adsorções física e química, dependendo da forma de interação entre as partes. Os solutos ligam-se às superfícies dos sólidos, orgânicos ou inorgânicos, do solo por processos que são governados pelas propriedades dessas superfícies e pelas características químicas e físico-químicas da solução contaminante e seus constituintes.

MASON (1971) reconhece dois tipos de adsorção que podem agir em conjunto, e que existem todas as gradações entre os extremos: (a) a adsorção física ou de Van der Waals, e (b) a adsorção química.

Os tipos de adsorção, segundo o ponto de vista de YONG *et al.* (1992.) implica na existência de adsorção física, adsorção catiônica não específica, adsorção catiônica específica e adsorção de ânions, como o exposto a seguir:

A **adsorção física** ocorre quando os solutos na solução são atraídos pelos constituintes do solo, devido ao desequilíbrio de cargas (forças atrativas). Os cátions e os ânions são adsorvidos, específica ou não especificamente, pelos sólidos do solo.

Na **adsorção catiônica não específica**, os íons são aprisionados inicialmente por forças eletrostáticas. Se o cátion é considerado uma carga pontual, como assumido no modelo da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman (conforme descrito em BOCKRIS & REDDY, 1975) a adsorção de cátions deve estar relacionada à sua valência, ao raio cristalino e ao raio de solvatação. Pressupondo-se essa teoria, pode-se esperar que os cátions com menor dimensão de solvatação, e maior dimensão cristalina, sejam preferivelmente adsorvidos. Segundo esses autores, pode-se, geralmente, considerar a adsorção não específica como o tipo de adsorção que ocorre como resultado da atração eletrostática. O processo de troca iônica, no qual os íons são tirados da solução, em troca de outros tipos de íons contidos ou adsorvidos em um sólido, é mostrado na Figura 3.2 (YONG *et al.* 1992), para o caso de íons de Pb em solução e íons trocáveis de Na previamente “adsorvidos” na superfície da argila. Neste processo, os íons de Na tendem a ser substituídos por íons de Pb devido à alteração da composição química da solução eletrolítica em equilíbrio, e não produz mudança na rede de energia.

FIGURA 3.2 - Demonstração da atração eletrostática como processo de troca iônica (YONG *et al.*, *op. cit.*).

A **troca catiônica**, como se definida em YONG *et al.* (*op. cit.*), envolve cátions de soluções salinas associados aos sítios de cargas negativas nos sólidos do solo, através de forças fortemente eletrostáticas (Figura 3.2). Na água dos poros, os solutos que reagirão com as superfícies carregadas das partículas de solo incluem cátions, ânions e moléculas iônicas. LIM *et al.* (1995) lembram que na troca catiônica os solutos não penetram na estrutura da fase sólida. Ela tem importância predominante nos argilo-minerais de três camadas, altamente sorcivos e expansivos, do grupo da esmectita e da vermiculita que, devido ao seu grande déficit de carga e aos espaços acessíveis entre as camadas, mostram uma elevada **capacidade de troca catiônica, CTC**.

A **CTC**, segundo SPARKS (1990), é o número máximo de contra-íons (cátions, para uma superfície negativamente carregada; ânions para uma superfície carregada positivamente) presentes na dupla camada elétrica, por unidade de troca, sob um dado conjunto de condições. Ao excesso de íons com cargas opostas, denomina-se **íons trocáveis**, pois substituem aqueles com cargas similares. A substituição de cátions trocáveis envolve os íons que se associam aos sítios de carga negativa dos sólidos dos solos argilosos, por meio de forças eletrostáticas. Essas substituições ocorrem em diversos constituintes dos solos, como argilo-minerais e frações não argilosas (YONG *et al.*, 1992).

A capacidade de troca catiônica do solo, na versão de YONG *et al.* (*op. cit.*), é a quantidade de cátions trocáveis retidos pelo solo. Os cátions trocáveis predominantes nos solos são cálcio e magnésio, enquanto que potássio e sódio são encontrados em menores

quantidades. Nos solos ácidos, os íons trocáveis predominantes são alumínio e hidrogênio. Os íons trocáveis presentes no solo serão determinados pelo ambiente geológico e pela lixiviação subsequente do solo. A lixiviação intensa do solo remove os cátions que formam bases, e deixa a argila com cátions ácidos, alumínio e hidrogênio. A valência do cátion tem uma influência dominante na facilidade de substituição. Quanto maior a valência do cátion, maior é o poder de substituição do íon. Inversamente, quanto maior a valência do cátion preso à superfície da argila, mais difícil é substituí-lo. Para íons de igual valência, quanto maior o diâmetro do íon, maior seu poder de substituição. O potássio, por exemplo, que é um cátion monovalente, tem um elevado poder de substituição, e se deixa aprisionar fortemente porque se ajusta muito bem aos vazios hexagonais da lâmina de sílica. Por essa razão ele substitui o cálcio muito mais facilmente do que o sódio o faz.

O termo **adsorção específica** refere-se à adsorção de íons por outras forças, além do potencial eletrostático, e tem, como consequência, a capacidade de influenciar o sinal de ζ (potencial resultante). Os íons envolvidos são geralmente referidos como íons específicos. A adsorção física dos contra-íons que ocorrem na camada interna de Helmholtz refere-se, às vezes, à adsorção específica de baixa afinidade, para distingui-la da de alta afinidade (químio-sorção). A Figura 3.3 indica as regiões gerais dentro das quais pode-se esperar, razoavelmente, que ocorram os tipos de adsorção. Na camada de Stern, estão incluídos os planos interno e externo de Helmholtz (Figura 3.3).

FIGURA 3.3 - Esquema de duas partículas carregadas interagentes, mostrando as regiões gerais onde ocorrem as adsorções específica e não específica (YONG *et al.* 1992, modificado)

A **adsorção química**, ou **químiossorção**, refere-se à adsorção específica de alta afinidade, que geralmente ocorre na camada interna do plano de Helmholtz, através de

ligações covalentes. Os íons têm a habilidade de influenciar o sinal de ζ (potencial), e são referidos como íons que determinam o potencial. De acordo com HAAN & ZWERMANN (*apud* YONG *et al.* 1992), o mecanismo de interação na adsorção química é difícil de distinguir da adsorção eletrostática positiva, exceto por energias de adsorção consideravelmente mais elevadas do que para a adsorção química. Os três principais tipos de ligações químicas entre os átomos são:

- (1) iônica - onde a transferência de elétrons entre os átomos resulta de uma atração eletrostática entre os íons resultantes positivamente carregados;
- (2) covalente - mais ou menos igual divisão eletrônica;
- (3) covalente-coordenada - os elétrons divididos originam-se apenas de um parceiro.

A **adsorção de ânions** pelas partículas do solo pode ocorrer como adsorção específica. Os óxidos e hidróxidos hidratados de Fe e Al são exemplos típicos de materiais do solo que permitem que a adsorção específica ocorra. A adsorção de cátions e ânions pode ser não específica, que é sustentada por forças eletrostáticas ou coulômbicas, e é geralmente restrita às superfícies das partículas de cargas dependentes do *pH*. Consideram-se os ânions trocáveis como íons adsorvidos não-especificamente, ou seja, podem ser extraídos com um ânion que os substitua. Também, como no caso de cátions trocáveis, esses ânions são considerados como íons indiferentes, presos eletrostaticamente nas camadas iônicas difusas. (Os íons adsorvidos especificamente são aqueles que são mais difíceis ou não estão disponíveis para serem adsorvidos). Os ânions trocáveis incluem: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} . Eles servem para equilibrar a carga devida à adsorção de prótons. Por outro lado, esses íons são determinantes do potencial, e são adsorvidos na superfície da partícula de argila através de troca de ligante e não através de interação eletrostática. (YONG *et al.*, 1992).

Para KRAUSKOPF (1970), são três as **regras de sorção**:

1. íons polivalentes são mais sorvidos que os monovalentes;
2. íons menores são mais sorvidos que os maiores;
3. íons polarizáveis são mais sorvidos que os não polarizáveis.

Esse mesmo autor observa, ainda, que os metais ocorrem nos materiais inconsolidados e nos solos, principalmente como íons sorvidos, e que a sua precipitação somente adquire importância em climas áridos.

MASON (1971) enuncia alguns princípios que regulam a adsorção:

- 1 - A quantidade de adsorção é inversamente proporcional ao tamanho do grânulo do adsorvente, que por sua vez é inversamente proporcional à superfície específica.

- 2 - A adsorção é favorecida se a matéria adsorvida forma um composto de baixa solubilidade com o adsorvente (ex: adsorção do íon fosfato pelo hidróxido férrico).
- 3 - Quanto maior a concentração de uma substância em uma solução, maior a quantidade que será adsorvida.
- 4 - Os íons altamente carregados são adsorvidos mais rapidamente que os íons com cargas mais baixas.

Se os processos de sorção acontecem entre os componentes da solução e a argila; então os solutos são permanentemente adsorvidos no começo do contato da solução com o sorvente (BARTL & CZURDA, 1991). Antes que seja possível uma sorção completa, os solutos atingem o eflúvio por meio das passagens de fluxo. Muitas influências, como a velocidade de fluxo, o conteúdo dos componentes sorcivos ao longo das passagens de fluxo, e a cinética dos processos de sorção, controlam esses processos dinâmicos que são muito complexos. Esses autores recordam que, na maioria das equações de transporte, deve-se estar atento para levar em conta essas influências na migração, através da introdução de um termo de sorção isolado, e dos necessários coeficientes de distribuição. Estes coeficientes são deduzidos principalmente a partir das isotermas de adsorção, responsáveis pelo ajuste para certas condições que geralmente não são atendidas por inteiro nos sistemas rocha (solo)/solução.

As reações de sorção e troca iônica independem das condições de temperatura e pressão e, segundo APPELO & POSTMA (1994), a principal diferença entre sorção e troca iônica se encontra nos componentes das equações que se usam na modelagem dos processos. As equações de sorção utilizam a concentração de apenas uma espécie química, enquanto que na troca iônica são consideradas as equações de várias espécies químicas.

3.3.2 Precipitação

Precipitação é o contrário de dissolução e, no caso de solutos na fase aquosa, deve-se considerar que a precipitação ocorre quando da sua transferência da fase aquosa para a interface, resulta na acumulação de uma nova substância, na forma de uma nova fase sólida. O processo de precipitação ocorre em dois estádios: o de nucleação e o de crescimento de partícula. A regra das fases de Gibbs restringe o número de fases sólidas que podem ser formadas. O *pH* do solo, o da água intersticial e a concentração dos solutos são fatores importantes que controlam a precipitação, como mostrado na Figura 3.4. A precipitação é o fator primordial na retenção de metais pesados nos solos.

FIGURA 3.4 - Solubilidade de um composto hidróxido metálico, em relação ao pH . M indica íon metálico (YONG *et al.* 1992, modificado)

A Figura 3.4, extraída de YONG *et al.* (1992), mostra as variações da solubilidade de uma espécie de hidróxido metálico em valores de pH abaixo do pH de precipitação, (pH_p), e a altos valores de pH . Dentro da faixa pH_p , em valores altos de pH , ocorre a precipitação da espécie de hidróxido. Isto demonstra a interação dos solutos metálicos com os solos através da proporção da quantidade de precipitação que ocorre, em relação ao pH local do sistema.

A quantidade total de íon metálico adsorvido depende da capacidade de tamponamento do solo (definida no item 3.3.8). As quantidades excedentes de chumbo (que estão acima da capacidade de tamponamento), por exemplo, permanecerão na solução como Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbCl$, etc. (GALVEZ, 1989). Alguns metais, como metais de transição e metalóides, ocorrem como oxiânions (BOURG & LOCH, 1995), e seu padrão de solubilidade é contrário ao dos oxacíations, ou seja, sua solubilidade se reduz com o decréscimo do pH .

3.3.3 Complexação

Os complexos são combinações de cátions, denominados átomos centrais, com moléculas ou ânions contendo pares livres de elétrons (bases), referidos como ligantes, podendo as bases conterem mais de um átomo ligante, por exemplo, o oxalato e o citrato, referidos como complexos multidentados de outros complexos (MATTHESS *et al.*, 1985).

Para YONG *et al.* (1992), a complexação ocorre quando os cátions metálicos reagem com um ânion que funciona como um ligante inorgânico. Dentre os íons metálicos que

podem ser complexados incluem os metais de transição e os metais alcalino-terrosos. Os ligantes inorgânicos que se complexarão com os íons metálicos são a maioria dos ânions comuns: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{3-} , PO_3^{3-} , CN^- , etc. De um modo geral, os complexos formados entre íons metálicos e ligantes inorgânicos são muito mais fracos do que aqueles formados com ligantes orgânicos.

Dado que os elétrons para as ligações covalentes são fornecidos apenas pelo ligante, a ligação é chamada de covalente coordenada, e o composto é denominado de composto coordenado. Os ligantes podem consistir-se de átomos simples, ou de moléculas nas quais um dos átomos, chamado de átomo ligante, contém um par de elétrons não ligados, como o NH_3^+ (STUMM & MORGAN, *apud* MATTHESS *et al.* 1985). O átomo ligante caracteriza a natureza nucleofílica do ligante. Quando este último contém mais do que um átomo ligante, terá capacidade de coordenação muito maior do que a capacidade de posicionamento. Se isto ocorre, o ligante é chamado de multidentado. A complexação por coordenação com ligantes multidentados é chamada de quelação, e os complexos formados são chamados de quelatos. Com o aumento do pH , aumentam as estabilidades dos complexos devido, provavelmente, ao aumento da ionização dos grupos funcionais. De acordo com JONES & JARVIS (1981), considerando-se os metais pesados, o Cu manterá complexos estáveis em uma grande variação de pH e é o primeiro na ordem de estabilidade dos complexos de metais pesados.

Para as numerosas substâncias formadoras de complexos, pode ser estabelecida uma ordem decrescente da estabilidade do complexo:

A complexação, por substâncias complexantes orgânicas ou inorgânicas, pode alterar a solubilidade. Um aumento da solubilidade tende a ocorrer nas soluções que se encontram nos poros da zona saturada, em presença dos ácidos fúlvicos, tartárico, cítrico e salicílico, enquanto que, em presença de ácidos húmicos, formam-se **quelatos** de baixa solubilidade (MATTHESS *et al*, *op.cit*).

3.3.4 Retenção Seletiva de Íons

O termo retenção significa todas as interações que permitem que um corpo sólido apreenda componentes de uma solução. Não pode ser feita uma distinção acurada entre dois processos de retenção (adsorção e adesão) nas superfícies das partículas hidratadas, à medida que compostos complexos ou colóides estejam sujeitos a ambos os processos. Este tipo de interação, baseado em retenção seletiva, não foi ainda completamente esclarecido (BARTL & CZURDA, 1991).

A retenção de um íon por argilo-minerais processa-se por diversos mecanismos, e a energia pela qual eles são aderidos também varia (DIXON, 1991). A vermiculita, por exemplo, retém seletivamente os íons de K, NH_4 , Cs e Rb e há inúmeras evidências de que as esmectitas também o fazem. Ainda há diversos exemplares de cátions sendo aderidos tão fortemente, que eles não chegam a ser substituídos por outros íons de mesma carga (SAWHNEY, 1972).

Obviamente, a fixação do íons pode ser útil ou danosa, dependendo do uso a que se aplica ao solo. A adsorção de cério radioativo pela argila é de grande significado ambiental numa era nuclear. Ao contrário, a fixação do NH_4^+ nos solos para cultura de arroz irrigado pode ser deletéria à sua produtividade econômica (DIXON, 1991).

Os óxidos de manganês adsorvem seletivamente Cu, Co, Ba, Ni, Pb e Zn (GOLDEN *et al.*, 1986; McKENZIE, 1989). O mecanismo de retenção é provavelmente diferente entre o íon de Co e os outros íons. Acredita-se que a adsorção seja um caso especial onde ele é oxidado a Co^{3+} , e entra nos sítios estruturais para substituir o Mn (McKENZIE, 1989).

Os ânions são também seletivamente retidos por alguns argilo-minerais nos solos. A adsorção de fosfato é amplamente reconhecida, por ser maior em solos que contêm mais óxidos de ferro. Por um procedimento cuidadoso de análise de difração de raios X, JONES (*apud* DIXON 1991) estabeleceu uma íntima correlação entre a adsorção de fosfato e o índice da área da superfície da goethita presente nas amostras por eles estudadas.

3.3.5 Retenção de Metais Pesados

Os metais pesados que têm recebido considerável atenção com relação à acumulação nos solos, assimilação pelas plantas, contaminação e poluição da água subsuperficial são Pb,

Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Hg (MARTIN *et al.*, 1976; DOWDY & VOLK, 1983). A concentração desses metais, em conjunto, varia de 0-100 ppm nos resíduos sólidos municipais a 100-10.000 ppm na água de esgoto, em resíduos de mineração, e em vários resíduos industriais (YONG *et al.*, 1992).

Estudos da retenção de íons de metais pesados, por suspensões de argilo-mineral puro (caulinita, illita, montmorilonita), indicam alta capacidade de retenção à medida que o *pH* cresce. A capacidade de retenção é marcadamente aumentada quando o *pH* da suspensão de solo excede o valor requerido para a precipitação ou para a formação de espécies de hidróxidos metálicos (YONG *et al.*, 1992). A capacidade de retenção dos argilo-minerais mostra que, para a mesma concentração de sólidos minerais, a caulinita retém menos que a illita, e esta, por sua vez, retém menos do que a montmorilonita, indicando relação coerente com a CTC e a superfície específica das argilas.

Os mecanismos de retenção para os metais pesados dependem da capacidade de tamponamento. Eles podem ser retidos nos solos na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, cátions trocáveis e/ou ligados à matéria orgânica existente, dependendo das condições ambientais locais e dos tipos de constituintes de solo presentes no sistema solo-água. É útil obter uma visão ampla da maneira como os metais pesados são retidos no solo por um sítio ou projeto em particular, visto que isto auxilia a capacidade de se projetar a forma mais eficaz e eficiente para a ‘captura’ dos contaminantes. Análises realizadas pela remoção seletiva de metais retidos fornecem um meio de avaliar “como os contaminantes são retidos”.

As várias formas dos metais pesados (óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc.) podem ser extraídas de uma amostra de solo, através de meios seletivos, usando-se reagentes apropriados (TESSIER *et al.* 1979). Importante notar que há diversas preocupações em relação à severidade dos métodos de extração, não se podendo afirmar se ocorre também alguma dissolução e/ou degradação dos componentes sólidos próprios do solo. Todavia, o uso da extração sequencial, como um procedimento para determinação do modo pelo qual os metais pesados são retidos em um solo, é ainda uma valiosa ferramenta (GUPTA & CHEN, 1975; TESSIER *et al.* 1979), já que os resultados obtidos podem ajudar a identificar os mecanismos de retenção dos metais pesados nas diferentes condições de tamponamento dos solos.

As conclusões dos estudos de PHADUNGCHWIT, na visão de YONG *et al.* (1992), sobre a retenção de Pb em solos argilosos (ilita, caulinita, montmorilonita e solo natural) fornecem uma boa plataforma para o exame de vários aspectos do transporte e da retenção desses metais, como:

- (i) onde a solução de Pb foi usada como líquido influente, os resultados mostram que a capacidade de tamponamento do solo está diretamente relacionada à capacidade de reter o Pb. O referido autor afirma que, quando se inicia a acidez, com grande concentração de contaminantes aplicados ao solo, grandes quantidades de Pb podem ser retidas, até quando o solo tiver potencial de tamponamento suficientemente grande para resistir à mudança de *pH* - considerando-se que o *pH* esteja bem acima do *pH* de precipitação da solução de chumbo;
- (ii) em relação aos solos, a retenção de chumbo é muito alta, devido à uma variação maior de adição de ácido na ilita (maiores teores orgânico e de carbonato), do que na montmorilonita e nos solos argilosos naturais. Graças à grande capacidade de tamponamento da montmorilonita, o solo com esta argila mostrará uma maior capacidade de reter o Pb do que o solo com caulinita;
- (iii) altas concentrações de Pb aplicadas nos solos podem afetar a sua capacidade de tamponamento, o que resulta em uma percentagem mais baixa de Pb retido, do que quando aplicadas baixas concentrações deste metal;
- (iv) apenas as quantidades retidas e o *pH* não podem explicar, totalmente, as diferenças na retenção de Pb em solos argilosos, sem incluir as quantidades de ácidos envolvidas e sem se considerar a capacidade de tamponamento do solo; e
- (v) deve-se investigar melhor os mecanismos de adsorção envolvidos na retenção dos metais pesados e o papel de vários constituintes, tanto do solo, quanto da solução contaminante.

É razoável esperar que a ilita, a montmorilonita e os solos argilosos naturais, que têm *pH* inicial e capacidade de tamponamento maiores do que os da caulinita, retenham altas quantidades de metais pesados (YONG *et al.* 1992).

As quantidades de metais pesados retidos nos solos dependem do pH da solução do solo, que está diretamente associado à capacidade de tamponamento. Uma mudança na solução do solo resulta numa mudança correspondente do mecanismo dominante de retenção dos metais pesados nos solos. Em valores elevados de pH , dominam os mecanismos de precipitação. À medida que diminui o pH , a dissolução predomina, a precipitação torna-se menos importante, e a troca catiônica passa a dominar. Altas quantidades de metais pesados podem ser retidos nos solos, se a capacidade de tamponamento permanecer alta o suficiente para resistir à mudança no pH .

3.3.6 Retenção seletiva de metais pesados

Às vezes denominada de afinidade ou seletividade, a adsorção seletiva de metais pesados, para YONG *et al.* (1992), refere-se à situação onde um metal pesado é preferido, em detrimento de outras espécies, na adsorção por um solo. Esses mesmos autores mostram, nas Figuras 3.5 e 3.6, a relação das quantidades de metais pesados retidas por um solo em relação ao pH do solo. A seguinte ordem de seletividade de retenção foi encontrada:

- no solo com ilita (que contém alguns carbonatos e matéria orgânica), $Pb > Cu \gg Zn \approx Cd$;
- no solo com montmorilonita, dois padrões diferentes são obtidos: (1) para o caso onde a solução do solo tenha $pH \leq 3$, $Pb > Cd > Zn > Cu$, e (2) para $pH > 3$, $Pb > Cu > Zn > Cd$.

Quando mais de uma espécie de metal pesado é introduzida no solo como lixívia contaminante, ocorre a competição entre os íons metálicos para os sítios de adsorção, além da competição entre outros ligantes dentro do sistema. Quando esses mesmos quatro metais foram misturados por PADUNGCHIEWIT (*op. cit.*) em proporções iguais de um quarto cada, nas mesmas concentrações individuais como estudadas anteriormente, os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) para os dois solos, em soluções com esses metais, foram os seguintes: para uma quantidade crescente de ácido de 0 a 200 cmol H^+ /kg solo, a ordem para a seletividade permanece essencialmente similar para os dois tipos de solos; mas as quantidades retidas e a influência do pH na retenção parecem ser marcadamente afetadas pela presença de outros íons metálicos na solução contaminante. A influência nas características de retenção da montmorilonita é especialmente marcante. Estas diferenças

serão posteriormente discutidas, quando será examinado o papel dos constituintes do solo nas causas que determinam a retenção.

FIGURA 3.5 - Quantidades de Pb, Cu, Zn, e Cd retidas no solo de illita, com solução combinada de metais pesados (YONG *et al.* 1992).

FIGURA 3.6 - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos em solo com montmorilonita com solução combinada de metais pesados (YONG *et al.*, *op.cit.*).

As diferenças na adsorção seletiva são devidas às diferenças no fluido do solo e nas propriedades dos metais pesados (FORBES *et al.* 1974). O Quadro 3.1 mostra a ordem de seletividade de metais pesados encontrados em diferentes solos e constituintes de solos. O

tamanho iônico do metal pesado exerce uma influência dominante. Para uma situação de cátions bivalentes de metais pesados, onde as concentrações aplicadas para os solos são as mesmas, pode ser encontrada uma correlação entre o raio iônico e a ordem de seletividade (ELLIOT *et al.* 1986). A facilidade de troca, ou a resistência com que os cátions de igual carga são retidos nas superfícies das partículas de solo é, em geral, inversamente proporcional ao raio solvatado, ou, por outro lado, diretamente proporcional ao raio não solvatado. (BOHN 1979). Com base no raio solvatado, a ordem de seletividade esperada seria:

QUADRO 3.1 - Seletividade de adsorção de metais pesados em diferentes solos (YONG *et al.* 1992, modificado).

MATERIAL	ORDEM DE SELETIVIDADE	REFERÊNCIAS
Argila caulinitica (pH 3,5-6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd	Farrah & Pickering (1977)
Argila caulinitica (pH 5,5-7,5)	Cd > Zn > Ni	Puls & Bohn (1988)
Argila ilitica (pH 3,5-6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg	Farrah & Pickering (1977)
Argila montmorilonítica (pH 3,5-6)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn	Farrah & Pickering (1977)
Argila montmorilonítica (pH 5,5-7,5)	Cd = Zn > Ni	Puls & Bohn (1988)
Óxidos de alumínio (amorfo)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinninburg <i>et al.</i> (1976)
Óxidos de manganês (amorfo)	Cu > Zn	Murray (1975)
Óxidos de ferro (amorfo)	Pb > Cu > Zn > Cd	Benjamin & Leckie (1981)
Goethita	Cu > Pb > Zn > Cd	Forbes <i>et al.</i> (1974)
Ácido fúlvico (pH 5,0)	Cu > Pb > Zn	Schnitzer & Skinner (1967)
Ácido húmico (pH 4-6)	Cu > Pb > Cd > Zn	Stevenson (1977)
Material de origem vulcânica	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa <i>et al.</i> (1981)
Solos minerais, sem MO (pH 5,0)	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliot <i>et al.</i> (1986)
Solos minerais (com 20 a 40 g/kg de MO)	Pb > Cu > Cd > Zn	Elliot <i>et al.</i> (1986)
ilita, montmorilonita e solos naturais (pH 4,0-5,0)	Pb > Cu > Zn ≥ Cd	Yong & Phadungchewit (1993)
Caulinita, montmorilonita (pH < 4)	Pb > Cd > Zn > Cu	Yong & Phadungchewit (1993)

Obs: MO = matéria orgânica

Como a adsorção de metais pesados se dá exclusivamente via mecanismos de adsorção física, a seqüência na ordem de seletividade dependerá de outros fatores, além do raio não solvatado e da flexibilidade (*softness*) do íon metálico, como deveria ser deduzido a partir de resultados já apresentados no Quadro 3.1 (YONG *et al.* 1992, modificado).

O problema das várias espécies de metais pesados que existem como espécies individuais, ou em combinação umas com outras, nas lixívias de contaminantes, simuladas em relação à seletividade e à retenção de quatro tipos de solos, foi o objeto de estudo de YONG & PHADUNGCHEWIT (1993). Eles examinaram também a influência do pH sobre as características de retenção e obtiveram resultado semelhante aos de YONG *et al.* (1992).

A quantidade de metais retida no solo varia quando uma solução diferente desses metais pesados é usada (Pb, Cu, Zn e Cd), e quando mais de uma espécie é apresentada na lixívia. Os resultados dos testes de PHADUNGCHEWIT (*apud* YONG *et al.* 1992) já mostrados nas Figuras 3.5 e 3.6, para os solos de ilita e de montmorilonita, indicam diferentes padrões de retenções para Pb, Cu, Zn e Cd, para aplicação de cada solução individual de metal na concentração de 10^{-3} mol/l. A seletividade, isto é, a preferência na adsorção de espécies metálicas, não é a mesma para os dois solos.

3.3.7 Influência do Grau de Saturação do Solo na Adsorção de Íons

As características de adsorção de solo saturado têm sido intensamente estudadas, enquanto pouco se conhece a esse respeito para solo não saturado. LIM *et al.* (1995) descrevem o efeito do grau de saturação nas características de adsorção de solos não saturados. Executaram uma série de experimentos de laboratório para simular o transporte difusivo uni-dimensional do KCl, em solos arenosos e siltosos, sob vários graus de saturação. Os resultados dos ensaios mostraram que o grau de saturação tem pouco efeito nas características de adsorção, considerando-se a saturação de 100 %, até próximo ao grau residual de saturação.

3.3.8 Capacidade de Tamponamento dos Solos

Segundo definição de YONG *et al.* (*op. cit.*), a capacidade de tamponamento representa a capacidade do solo em aceitar e reter contaminantes inorgânicos (e alguns orgânicos). O termo denota duas classes, que são: uma a do tamponamento químico (capacidade do sistema em agir como barreira química) e a outra, a do tamponamento físico (representada pelas reduções e entupimentos dos poros). É o tamponamento químico que contribui de modo significativo na aceitação e na retenção dos contaminantes. A capacidade de tamponamento de um solo determina a sua potencialidade para uma efetiva interação com os contaminantes da lixívia, e é mais apropriada para solos inorgânicos e lixívias contaminantes inorgânicas.

Esses autores lembram, também, que uma solução tampão possui a capacidade de manter uma composição estável quando vários componentes são adicionados ou removidos. As soluções que resistem a uma variação no *pH* na adição de um ácido forte, ou de uma base forte, são denominados de tampões de *pH*. A capacidade de tamponamento (quanto ao *pH*)

de uma solução, β (Equação 3.1), é geralmente expressa em termos de moles/litro de base forte, C_B , (ou OH^-), ou de ácido forte C_A , (ou H^+) que, quando adicionado à solução causa uma variação de uma unidade no pH .

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = -\frac{dC_A}{dpH} \quad (3.1)$$

A capacidade de tamponamento (β) de um solo é geralmente obtida através de ensaios, a partir da titulação de suspensões do solo, ou por procedimentos computacionais; β é sempre positiva e proporcional ao recíproco do declive da curva de titulação. As curvas de titulação do pH mostradas na Figura 3.7, para uma solução em branco (solução pura, sem sólidos) e quatro tipos de solos, foram obtidas por PHADUNGCHWIT (*apud* YONG *et al.* 1992) para produzir as curvas de capacidade de tamponamento, exibidas nas figuras 3.8 e 3.9.

A Figura 3.7 traz a curva de titulação da acidez do pH (PHADUNGCHWIT, *op. cit.*) para quatro solos e uma prova-em-branco (esta última sem solo), e mostra a capacidade dos solos em manter seu valor natural de pH , a despeito de grandes diferentes níveis de variação de entrada de ácidos. A caulinita exibe as mesmas formas características da prova-em-branco, indicando uma incapacidade de tamponar a entrada de ácidos.

FIGURA 3.7 - Curvas de titulação para alguns solos argilosos (YONG *et al.* 1992).

Quando o pH do sistema de solo cai rapidamente durante a adição de ácidos, interpreta-se como se o sistema de solo tenha pouca capacidade de adsorver lixívia

contaminantes ácidas. O mesmo tipo de procedimento pode ser aplicado com relação à titulação com entrada de álcalis. As curvas de capacidade de tamponamento mostradas na Figura 3.8 são obtidas na relação da entrada de ácido para o conjunto de dados mostrado na Figura 3.7. Os mesmos tipos de curvas também podem ser obtidas em relação à variação do pH , como mostrado na Figura 3.9.

FIGURA 3.8 - Curvas de capacidade de tamponamento para os quatro solos. (YONG *et al.*, *op. cit.*).

FIGURA 3.9 - Curvas de capacidade de tamponamento em função do pH (YONG *et al.*, *op. cit.*).

Os valores de pH entre 1 e 4 geralmente não são usados na avaliação da capacidade de tamponamento, já que a dissolução predomina sob esses valores. Para melhor visualização, as curvas da Figura 3.9 são mostradas sem esta faixa de valores de pH , na Figura 3.10.

Os resultados da Figura 3.10 indicam que o solo com illita possui melhor capacidade de tamponamento do que com montmorilonita, e que o solo com caulinita mostra capacidade muito baixa. Nesta mesma figura nota-se que os minerais silicáticos, os carbonáticos e a gibbsita exibem forte capacidade de tamponamento na adição de ácido forte sob condições levemente ácidas ou levemente alcalinas.

YONG *et al.* (*op. cit.*) sugerem, ainda, que se utilizem os procedimentos experimentais, ao invés dos computacionais, para a determinação do coeficiente de tamponamento, β , dos solos multiconstituintes.

FIGURA 3.10 - Variação da capacidade de tamponamento efetiva para os quatro solos argilosos (YONG *et al.*, *op. cit.*).

Resultados de ensaios, obtidos por YANFUL *et al.* (1995), para avaliar a compatibilidade de uma lixívia ácida de mineração com respeito a três diferentes solos do Canadá, mostraram que a permeação desse tipo de lixívia reduziu a capacidade de tamponamento dos solos. A obtenção da capacidade de tamponamento por métodos computacionais pode ser pesquisada em VAN BREEMAN & WIELEMAKER (1974).

3.4 TEORIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO-DIFUSIVO

De acordo com uma análise de modelos matemáticos utilizados em estudo de migração e retenção de contaminantes, realizada por SHACKELFORD (1995b), há dois tipos de modelos: um que é baseado nas **concentrações residentes**, e o outro baseia-se nas

concentrações de fluxo. Segundo VAN GENUCHTEN & PARKER (1984), quando o efluente for coletado num reservatório, de onde amostras de líquido são periodicamente extraídas e então analisadas para obter as concentrações das espécies químicas definidas, é conceitualmente incorreto avaliar as concentrações do efluente utilizando-se soluções baseadas na concentração residente. Os referidos autores sugerem, então, que se recorra às concentrações médias de fluxo ou às concentrações do efluente em fluxo para a avaliação correta dos dados do efluente da coluna.

As concentrações médias de fluxo do efluente (c_e) são definidas, em SHACKELFORD (1995a), como o fluxo de massa do soluto que passa pelo terminal de efluente da coluna de solo, por unidade de fluxo de fluido, durante um intervalo elementar de tempo, ou

$$c_e = \frac{J(L,t)}{V_D} \quad (3.2)$$

onde

$J(L,t)$ = fluxo de massa de soluto avaliado exatamente no conduto de saída do efluente

L = comprimento da coluna de solo

t = tempo

V_D = fluxo de fluido dado pela lei de Darcy, ou velocidade de Darcy

$$V_D = \frac{Q}{A} = -Ki \quad (3.3)$$

onde

Q = vazão

A = área transversal do solo, perpendicular à direção de fluxo

K = coeficiente de permeabilidade do solo

i = gradiente hidráulico

O coeficiente de permeabilidade do corpo-de-prova pode ser calculada por

$$K = \frac{\Delta V.L}{\Delta t.h.A} \quad (3.4)$$

onde

ΔV = volume percolado

L = altura do corpo-de-prova

Δt = tempo necessário para percolar

h = carga, em altura de coluna d'água

A = área transversal do corpo-de-prova

A velocidade advectiva, como definida no item 3.2.1 relaciona-se à permeabilidade (K), à porosidade efetiva (n_e) e ao gradiente hidráulico (i) pela equação

$$V_A = \frac{Ki}{n_e} \quad (3.5)$$

Conforme a Equação (3.5), a velocidade advectiva aumenta com a redução da porosidade efetiva. Nesta equação, assume-se que solutos **não reajam** com a água subsuperficial e que, durante a advecção, não ocorram reações de precipitação, diluição, adsorção, ou de partição.

Como

$$V_D = Ki \quad (3.6)$$

logo

$$V_A = \frac{V_D}{n_e} \quad (3.7)$$

A persistência da contaminação é muito maior do que se poderiam deduzir de análises clássicas, devido à presença de uma fase líquida pouco móvel, em separado. Com a Equação (3.5), pode-se avaliar com certa facilidade o movimento advectivo dos contaminantes nos aquíferos, como já realizado em muitas pesquisas, uma vez que ele é deduzido diretamente da Lei de Darcy.

O **tempo** necessário para que um **soluto não-reativo** migre através de um solo saturado de espessura L (tempo de trânsito do soluto), devido à advecção, pode ser expresso como (SHACKELFORD, 1993):

$$t = \frac{L}{V_A} = \frac{n_e L}{Ki} \quad (3.8)$$

O **fluxo de massa** de uma espécie química, por advecção, pode ser obtido da seguinte expressão (SHACKELFORD, 1993):

$$J_A = V_D C_e = K_i C_e = n V_A C_e \quad (3.9)$$

onde

J_A = fluxo advectivo de massa (massa que flui numa unidade de área em uma unidade de tempo) $[ML^{-2}T^{-1}]$

C_e = concentração do efluente

A revisão dos conceitos básicos de medida e avaliação dos parâmetros de transporte, provenientes de resultados de ensaios laboratoriais de coluna, pode ser encontrada em SHACKELFORD (1994a). Os conceitos críticos à correlação entre teoria e prática são objeto da abordagem dessa publicação. Transcrevem-se, a seguir, as equações da **condição de continuidade**, do **fluxo de soluto** e do **fator de retardamento**.

A **condição de continuidade** para transporte miscível unidimensional, através de uma coluna de solo, que inclui a adsorção, mas exclui outras reações químicas (ex., precipitação, decaimento radioativo, etc.) e biológicas (ex., biodegradação), pode ser expressa por:

$$\frac{\partial(\theta R c_r)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.10)$$

onde

θ = teor de umidade volumétrico;

c_r = concentração de soluto residente na água dos poros;

R = Fator de retardamento que considera sorção de equilíbrio reversível, linear e instantânea de solutos não reativos;

t = tempo;

x = distância macroscópica na direção do transporte;

J = fluxo de soluto em solução.

A concentração, c_r , foi definida como concentração residente (KREFT & ZUBER, 1978), ou como concentração volumétrica média (PARKER & VAN GENUCHTEN, 1984), representando a massa de soluto por unidade de volume de fluido, contida em um volume elementar de solo, a um dado instante.

Na ausência de processos de fluxo acoplados, o fluxo de soluto, J , é dado por

$$J = J(x, t) = n_e \left[v c_r(x, t) - D \frac{\partial c_r(x, t)}{\partial x} \right] \quad (3.11)$$

onde

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica;

v = velocidade de infiltração igual a V_D/θ , onde V_D é o fluxo fluido dado pela lei de Darcy;

O primeiro termo da Equação (3.11) representa o fluxo advectivo do soluto, $J_a (= \theta v c_r)$, e o segundo termo representa o fluxo dispersivo do soluto, $J_d (= -\theta D \partial c_r / \partial x)$, incluindo o fluxo devido à difusão. Para solos saturados, nos quais todos os espaços vazios são efetivos na condição do fluxo do fluido, θ , iguala-se à porosidade efetiva, n_e .

Se v , θ , D e R são considerados constantes, então a combinação das equações (3.10) e (3.11) resulta na equação de advecção-dispersão, que descreve o transporte transiente e unidimensional de soluto, através de solo homogêneo:

$$R \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} \right) - v \left(\frac{\partial c_r}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

onde

R = Fator de retardamento (vide item 3.5.2)

As soluções analíticas para a Equação (3.10) baseadas na concentração, na forma $c_r = c_r(x,t)$, foram derivadas para várias condições de contorno diferentes por VAN GENUCHTEN & ALVES 1982 *apud* SHACKELFORD (1994a).

Para **fluxo acoplado**, ou seja, o transporte combinado por advecção, dispersão e difusão, SHACKELFORD (1993) demonstra que, se

$$J = J_A + J_D + J_M \quad (3.13)$$

onde

J_A = fluxo devido à advecção

J_D = *fluxo devido à dispersão*

J_M = fluxo devido à difusão molecular

então

$$J = nvc - D^* n \frac{\partial C}{\partial x} - D_m n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.14)$$

ou

$$J = nvc - D_h n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.15)$$

onde

n = porosidade total, assumindo-se que todo o espaço dos poros esteja disponível para fluxo.

D^* = coeficiente de difusão molecular

D_m = coeficiente de dispersão mecânica

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

Deve-se considerar a afirmação de DE MARSILY (1986), que desaconselha a substituição da porosidade efetiva, n_e , pela porosidade total, n , por não ser correta para as situações em que o transporte seja dominado pela dispersão.

Os valores de D e R são funções da espécie química e do solo. Além disso, SHACKELFORD (1993) alerta que para uma avaliação acurada de D e R deve-se estar atento à boa correlação entre as afirmações inerentes à teoria do transporte [Equação (3.12) e as soluções nela baseadas] e às condições do ensaio de coluna.

A avaliação das concentrações médias de fluxo do efluente requer a avaliação do fluxo de soluto, $J(L,t)$. A normalização das concentrações do efluente na Equação (3.2), com relação à concentração do influente, c_0 , resulta na expressão

$$J_R = \frac{J(L,t)}{qc_0} = \frac{c_e}{c_0} \quad (3.16)$$

onde

J_R = fluxo relativo do soluto, definido por SHACKELFORD (1995a) como

$$J_R = \frac{J(L,t)}{qc_0} = \frac{J_A(L,t) + J_D(L,t)}{qc_0} \quad (3.17)$$

onde

qc_0 = fluxo estável de soluto [isto é, no transporte estacionário, $J(L,t) = qc_0$ e $J_R = 1$].

Para a determinação de variação temporal e espacial do fluxo de massa de soluto, durante o transporte unidimensional, SHACKELFORD (1995a) recomenda usar a expressão

$$J(x,t) = \frac{1}{2} qc_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}} \right) \right] + \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}} \right) \quad (3.18)$$

onde

t = tempo

R = fator de retardamento

q = fluxo de fluido dado pela Lei de Darcy

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

v = velocidade de infiltração igual a q/θ , onde q é o fluxo fluido dado pela lei de Darcy;

erfc = função complementar de erro, tabelada (e.g. FREEZE & CHERRY, 1979).

Substituindo-se (3.18) em (3.2), resulta a seguinte expressão para a **concentração relativa do efluente**:

$$\frac{c_e(L,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R-T}{2\sqrt{\frac{TR}{P_L}}} \right) + \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left(\frac{R+T}{2\sqrt{\frac{TR}{P_L}}} \right) \right] \quad (3.19)$$

onde

P_L = Número de Peclet

O primeiro termo do lado direito da Equação (3.19) caracteriza a dispersão feita com a contribuição da difusão molecular, enquanto que o segundo termo caracteriza a contribuição da dispersão mecânica.

• **Número de Peclet (P_L)** é um parâmetro adimensional muito utilizado como uma das formas de análise dos resultados de ensaios de coluna. Representa o efeito relativo do transporte advectivo baseado na velocidade de infiltração (v), em relação ao transporte dispersivo/difusivo (D_h). Para SHACKELFORD (1994a), valores de $P_L \geq 50$, a advecção é o processo dominante. A difusão molecular domina quando $P_L \leq 1$.

$$P_L = \frac{vL}{D_h} \quad (3.20)$$

onde

v = velocidade de infiltração do líquido

L = comprimento da coluna de ensaio

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

Para BEAR (1979), quando $P_L \leq 0,4$ o mecanismo de dispersão é dominado pela difusão molecular, e o valor D_h independe da velocidade. Para $P_L \geq 5$, o mecanismo de dispersão é dominado pela dispersão mecânica, e há então uma relação aproximadamente linear entre D_h e a velocidade do fluido nos poros, v , respeitando a validade da lei de Darcy. Para valores intermediários de P_L ($0,4 < P_L < 5$), existe uma zona de transição onde a dispersão é governada simultaneamente pelos mecanismos de difusão molecular e de dispersão mecânica.

Para fluxo unidimensional, FREEZE & CHERRY (1979) descrevem D_h como:

$$D_h = TD_d + \alpha v \quad (3.21)$$

onde

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica (L^2/T)

T = tortuosidade do meio poroso (escalar)

D_d = coeficiente de difusão molecular livre da espécie contaminante

v = velocidade unidimensional do fluido nos poros (L/T)

α = dispersividade longitudinal do meio (L)

HENSLEY & RANDOLPH (1994) afirmam que a melhor representação do mecanismo de dispersão tem provado ser a equação macroscópica da dispersão. Para a dispersão de uma espécie conservativa, como os traçadores, em fluxo uniforme unidimensional esta equação é dada por FRIED (1975):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x_t^2} \quad (3.22)$$

onde

c = concentração do contaminante na fase fluida dos poros (M/L^3)

t = tempo (T)

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica (L^2/T)

$x_t = x - vt$ (L)

v = velocidade unidimensional do fluido dos poros (L/T)

Para injeção contínua de contaminante na concentração c_0 em $x = 0$, a solução para a Equação (3.22) pode ser aproximada por uma função de distribuição normal, e a magnitude de D_h pode, então, ser determinada a partir de um perfil de concentração do contaminante com o tempo, como:

$$D_h = \frac{(x_{0,16} - x_{0,84})^2}{8t} \quad (3.23)$$

onde

$x_{0,16}$ e $x_{0,84}$ são as distâncias relativas às concentrações de $0,16c_0$ e $0,84c_0$.

Um método alternativo para a determinação de D_h é observar a evolução da concentração, considerando-se uma distância fixa (x) com o decorrer do tempo. Com esse método, a magnitude de D_h pode ser calculada como:

$$D_h = \frac{1}{8} \left[\frac{(x - vt_{0,16})}{(t_{0,16})^{0,5}} - \frac{(x - vt_{0,84})}{(t_{0,84})^{0,5}} \right]^2 \quad (3.24)$$

onde

$t_{0,16}$ e $t_{0,84}$ são os tempos necessários para se atingir as concentrações relativas de 0,16 e 0,84.

A dispersão hidrodinâmica pode ser determinada, também, a partir da Equação 3.25, como apresentado em BORGES *et al.* (1997). Esta equação deriva da forma truncada da equação de OGATA & BANKS (1961). Deve-se escolher qualquer ponto da curva de chegada, com exceção àquele onde $C/Co = 0,5$.

$$D_h = L\bar{v} \left(\frac{1 - \frac{V}{V_v R}}{2 \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{V}{V_v R}}} \right)^2 \quad (3.25)$$

onde

V/V_v = número de volumes de vazios percolados na amostra (T)

v = velocidade linear média da água

Cabe salientar que os modelos citados neste tópico representam o transporte unidimensional de contaminante, válido para meios homogêneos e isotrópicos. Análises destinadas a outros tipos de condições (bi ou tridimensionais; ou que utilizam método determinístico; ou destinadas ao meio geológico fraturado ou não) podem ser encontradas em vários trabalhos, como os de SUDICKY *et al.* (1983), ROWE & BOOKER (1986) e CLEARY (1991), entre outros.

3.5 TEORIA DOS PROCESSOS DE RETARDAMENTO

3.5.1 Isotermas de Sorção

Em sistemas heterogêneos como os solos, são desconhecidas a total abrangência das reações de retardamento e a contribuição relativa de cada uma. Este problema pode ser contornado com o uso de uma isoterma de sorção, que descreva satisfatoriamente o comportamento medido durante a sorção.

A sorção, ou a separação de espécies entre solução aquosa e fases sorvidas, é comumente definida como um processo de equilíbrio, e modelada por uma isoterma de sorção (HINZ *et al.* 1994). As isotermas são as relações gráficas e matemáticas entre a massa do soluto adsorvido e a sua concentração na solução.

Em muitos casos, entretanto, a sorção de solutos no solo é suficientemente rápida a ponto de se poder usar os modelos de equilíbrio. As possíveis reações de retardamento que podem ocorrer incluem precipitação/ dissolução, redução, oxidação, troca iônica e complexação.

A sorção de metais pesados em solos pode ser descrita pela isoterma de Freundlich. Entretanto, MAYER (*apud* HINZ *et al.* 1994) preferiu aplicar a equação de Langmuir. Uma simplificação da equação de Langmuir foi desenvolvida por SCHMIDT & STICHER (1986) para a descrição de isotermas para Cd, Pb e Cu. Por sua vez, HINZ *et al.* (1994) afirmam que as equações puras de Langmuir podem não ser adequadas a uma grande variedade de concentrações, tal como tipicamente ocorrem num perfil de solo. Por isto, usaram isotermas selecionadas, para delas obter parâmetros que foram usados nas simulações de transporte, ajustadas a um conjunto de informações de sorção, para demonstrar o efeito do tipo de isoterma na previsão da mobilidade dos metais pesados nos solos.

No caso de haver tempo suficiente para a solução atingir um ponto onde não haja mais sorção pelo solo, a isoterma é denominada 'isoterma de equilíbrio', e pode ser matematicamente descrita pelas seguintes expressões:

i) Isoterma Linear

Esta equação origina-se da "Lei de Henry" e pode ser expressa por (APPELO & POSTMA 1994):

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (3.26)$$

onde

K_d = coeficiente de distribuição [L³/M]

S = massa de soluto sorvido por unidade de massa de solo seco

C = concentração do soluto [M/V]

Passando a ser, portanto:

$$S = K_d C \quad \Rightarrow \quad \text{Isoterma de Sorção Linear} \quad (3.27)$$

O coeficiente de distribuição é uma representação válida para a separação de líquidos e sólidos, apenas se as reações que causam esta separação forem rápidas e reversíveis, e se a isoterma for linear. É o que geralmente ocorre com muitos contaminantes de interesse, nos estudos de contaminação das águas subsuperficiais.

K_d pode ser obtido para uma determinada concentração (C), através da relação (APPELO & POSTMA 1994):

$$K_d = (q/C) = \tan \beta \quad (3.28)$$

onde:

q = taxa de adsorção

C = concentração

β = ângulo formado entre a isoterma de adsorção e o eixo da concentração de equilíbrio

O processo de sorção linear, descrito na equação (3.27), significa que o solo comporta-se de maneira uniforme, adsorvendo os componentes do soluto de forma invariável ao longo do tempo. De um modo geral, esta equação é válida quando a concentração de equilíbrio do soluto é menor que a metade do seu limite de solubilidade (CLEARY, 1991).

Quando K_d é igual a zero, indica que a zona está ocupada por uma espécie de contaminante que não é afetado por reações químicas. Sob tais condições, os processos de advecção levam o contaminante a ocupar gradualmente uma grande parte do domínio de fluxo. O padrão do transporte é controlado pela história de entrada do contaminante, pela distribuição da velocidade, e pela dispersão.

Os coeficientes de distribuição para solutos reativos variam de valores próximos a zero até $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ou maiores. (FREEZE & CHERRY, 1979).

Para ROWE & BOOKER (1985), K_d também pode ser determinado experimentalmente, para um dado material inconsolidado e espécies de soluto. O parâmetro K_d é determinado sobre uma gama muito representativa de concentrações; pode ser estimado a partir da retro-análise dos resultados dos testes de coluna em laboratório.

$$(n + \rho K_d) \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial z} \quad (3.29)$$

onde

t = tempo

c = concentração

z = profundidade

n = porosidade

ρ = densidade global do sólido

f = fluxo de massa

ii) *Isoterma de Freundlich*

A adsorção pode também ser descrita pela isoterma de Freundlich, que define o equilíbrio entre a concentração da fase dissolvida e em suspensão (C_s) e a espécie adsorvida (C_a)

$$C_a = kC_s^n \quad (3.30)$$

onde

k = constante específica para o material geológico

n = constante específica para o contaminante

Segundo APPELO & POSTMA (1994), a isoterma de Freundlich pode ser descrita como:

$$S = K_d C^N \quad (3.31)$$

onde

N = coeficiente que especifica o tipo de sorção:

- sorção favorável $\rightarrow N > 1$
- sorção linear $\rightarrow N = 1$
- sorção desfavorável $\rightarrow N < 1$

APPELO & POSTMA (1994) argumentam que o tipo “convexo” de isoterma é o mais comum em solos, onde $0 < N < 1$. Segundo esses autores, a convexidade indica que a adsorção torna-se menor em soluções de altas concentrações.

É da opinião de diversos autores que a isoterma não-linear de Freundlich parece melhor representar as condições reais de adsorção do que a isoterma linear. A diferença entre as isotermas linear e de Freundlich em um diagrama $S \times C$ está representada na Figura 3.11.

FIGURA 3.11 - Comparação entre isotermas de adsorção linear e de Freundlich (APPELO & POSTMA, *op. cit.*, modificado)

iii) Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é apontada como a melhor definição analítica para a concentração da fase adsorvida. Segue-se a expressão:

$$C_A = \frac{kbC_s}{1 + kC_s} \quad (3.32)$$

onde

k = constante relacionada à energia de ligação

b = adsorção máxima quando o adsorvente encontra-se saturado

YONG *et al* (1992) apresentam a seguinte expressão para a isoterma de Langmuir:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{bS_m} + \frac{C}{S_m} \quad (3.33)$$

onde

S_m = adsorção máxima da espécie química

APPELO & POSTMA (1994) apresentam a mesma isoterma como:

$$\frac{C}{S} = \frac{1 + K_L C}{S_m K_L} \quad (3.34)$$

onde:

$K_L = K_s/K_e$ (taxas cinéticas constantes de “saída” e “entrada” de constituintes dos sítios de adsorção, respectivamente K_s e K_e)

A Figura 3.12 permite uma comparação entre os 3 tipos de isothermas.

FIGURA 3.12 - Isothermas de adsorção (YONG *et al.* 1992).

Vários são os trabalhos que aplicam essas isothermas (REYNOLDS *et al.* 1981; SHACKELFORD & DANIEL 1991a). Contudo, WISE (1993) sustenta que tanto a isoterma linear como as não-lineares (ex: Freundlich e Langmuir) falham na descrição completa dos processos de sorção, sob condições de equilíbrio local, já que elas representam meios homogêneos. O autor ainda cita que talvez esta seja uma das maiores causas das discrepâncias obtidas entre os coeficientes de distribuição, K_d , extraídos de ensaios de coluna e os obtidos a partir de *batch tests*.

3.5.2 Fator de Retardamento, R

O retardamento de um contaminante no material geológico deve ser conhecido para que o transporte seja adequadamente modelado. Para isso, utiliza-se o **Fator de Retardamento, R** , que pode ser estimado por meio de cálculos com dados de ensaios laboratoriais de coluna.

A origem do retardamento deriva da adsorção dos elementos na rocha ou no material inconsolidado, sendo esta uma definição mundialmente aceita (BEAR, 1972; RAO & DAVIDSON, 1979; RUBIN, 1983; MACKAY *et al.* 1986; ROBERTS *et al.* 1986 e CURTISS *et al.* 1986).

O processo de retardamento é importante na formação da pluma de contaminante, pois o seu efeito principal é o de causar uma redução na velocidade do contaminante em relação à velocidade da água subsuperficial. Desta forma, cada tipo de íon migrará com uma determinada velocidade, produzindo plumas distintas (YOSHINAGA & GOMES, 1990). De uma maneira geral, cátions, compostos orgânicos hidrofóbicos (apolares) e metais pesados possuem mobilidade baixa, sendo os ânions os menos susceptíveis ao retardamento.

Os efeitos do retardamento no equilíbrio da sorção linear foram apontados por CLEARY (1991). Ele apresenta que a fração total da massa de contaminante adsorvido, a velocidade do soluto e o aumento nos tempos de descontaminação da água subsuperficial são funções do fator de retardamento, que pode ser usado para quantificar, conforme as equações que se seguem, (a) a velocidade do contaminante; (b) os valores das frações dissolvida e sorvida de um contaminante em um aquífero; e (c) tempos de remediação e volumes removidos por bombeamento:

(a) a velocidade do contaminante:

$$R = \frac{V}{V^*} \quad (3.35)$$

onde

V = velocidade da água subsuperficial

V^* = velocidade do contaminante

(b) os valores das frações dissolvida e sorvida de um contaminante na água subsuperficial:

$$F_d = 1/R \quad (3.36)$$

$$F_s = \frac{(R-1)}{n} \quad (3.37)$$

onde

F_d = fração de massa total de contaminante dissolvida na fase de solução

F_s = fração sorvida

(c) tempos de remediação e volumes removidos por bombeamento e tratamento

$$T_s = RT_{ns} = \frac{RVn}{Q} \quad (3.38)$$

onde

T_{ns} = tempo necessário para bombear o volume total de água subsuperficial poluída não sujeita à sorção (L^3)

T_s = tempo necessário para bombear o volume total de água poluída sujeita à sorção

Q = taxa de bombeamento

n = porosidade

V = volume do aquífero

Sendo o tempo de bombeamento diretamente proporcional ao retardamento, o volume de água subsuperficial a ser removido, no caso de um contaminante que sofre sorção, V_s , também pode ser expresso em termos de R e do volume original de água contaminada, V_n

$$V_s = RV_n = QT_s \quad (3.39)$$

i) Obtenção de R

ROBERTS *et al.* (1986) estimaram o R para solutos orgânicos, de duas maneiras:

(1) pela comparação dos tempos médios de percurso, que são estimados a partir das respostas de chegada para os solutos orgânicos (t_i), relacionadas com o tempo de percurso do cloreto ($t_{cloreto}$), obtidos por amostragem de série de tempo em pontos discretos; e

(2) pela comparação das velocidades dos solutos orgânicos (V_i) com a do traçador cloreto ($V_{cloreto}$), num determinado tempo, tomadas de um arranjo tridimensional de amostragem.

R é definido como o tempo médio de percurso relativo ao do cloreto.

$$R = \frac{\bar{t}_i}{\bar{t}_{cloreto}} \quad (3.40)$$

$$R = \frac{v_{cloreto}}{v_i} \quad (3.41)$$

BERNARDES Jr. (1985) afirma que, a partir do R e da velocidade de fluxo, pode-se calcular o tempo de chegada do contaminante na água de subsuperfície e a concentração que teria, caso a constante de decaimento apresentasse o valor previsto. Após o cálculo de R , esse autor trata do problema usando a equação do equilíbrio de massas (BEAR 1979), considerando a ocorrência da adsorção, dispersão e decomposição de forma unidimensional. São as seguintes as formulações usadas por BERNARDES Jr (*op. cit.*), para o cálculo de R , para compostos que seguem a isoterma linear e o escoamento insaturado:

$$R = \frac{T_z}{T_w} \quad (3.42)$$

$$R = 1 + K_d \rho_d \frac{(1-n)}{\theta} \quad (3.43)$$

onde

ρ = densidade da partícula (M/L^3)

θ = umidade do solo

n = porosidade

K_d = coeficiente de distribuição

T_z = tempo de residência do soluto adsorvido

T_w = tempo de residência do traçador

De forma simplificada, FREEZE & CHERRY (1979) apresentam a equação do fator de retardamento para os casos em que a partição do contaminante pode ser adequadamente descrita pelo coeficiente de distribuição (ou seja, rápida adsorção reversível, com isoterma linear) como

$$R = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad (3.44)$$

onde

$\bar{v}$ = velocidade linear média

$\bar{v}_c$ = velocidade no ponto $C/C_o = 0,5$

Para isotermas não-lineares, R pode ser calculado pela seguinte expressão (DAVIDSON *apud* SHACKELFORD & DANIEL, 1991a):

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d C_o^{N-1} \quad (3.45)$$

Para a obtenção de R , autores como SHACKELFORD & DANIEL (1991b) utilizam as secantes às isotermas, cujas propostas fundamentam-se na seguinte formulação de K_d :

$$K_d = \frac{\Delta q}{\Delta C} = \frac{q|C_0 - q|C}{C_0} = \frac{K_d C_0^N}{C_0} = K_d C_0^{N-1} \quad (3.46)$$

onde:

q = taxa de soluto sorvido

C_0 = concentração inicial

N = parâmetro de Freundlich

O fator de retardamento, no ensaio tradicional de coluna de solo, é geralmente assumido como sendo o valor de T (número de volumes de vazios percolado) que corresponde ao valor de concentração relativa igual a 0,5 ($C_e/C_0 = 0,5$) (FREEZE & CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993). Geralmente o valor de R , obtido dessa forma, é acurado para taxas de fluxo relativamente altas que se associam ao transporte miscível em materiais de granulação grossa, como os aquíferos; contudo, os referidos autores afirmam que não fornece uma avaliação correta do balanço de massa para colunas de solo finitas, a baixas taxas de fluxo. A sugestão recai no fator de retardamento representado pela área acima da curva de chegada (Figura 3.13), limitada pelo fluxo estacionário de soluto, ou:

$$R = \int_0^{T_{ss}} \left[1 - \frac{c_e(T)}{c_0} \right] dT = \int_0^{T_{ss}} dT - \int_0^{T_{ss}} \frac{c_e(T)}{c_0} dT = T_{ss} - \int_0^{T_{ss}} \frac{c_e(T)}{c_0} dT \quad (3.47)$$

onde

T_{ss} = volume de poros de fluxo necessários para se atingir o transporte estacionário.

3.5.3 Modelos previsionais

Os valores de R e D_h e P_L obtidos dos ensaios de coluna podem ser avaliados em modelos analíticos. Esses modelos servirão para se elaborarem **cálculos previsionais** de determinação, por exemplo, do tempo necessário para determinado contaminante atingir o fluxo estacionário, ou da distância necessária para ele atingir o mesmo *status*, conforme modelos analíticos avaliados por SHACKELFORD (1995b). Dentre esses modelos, o referido autor apresenta um tipo que considera as **concentrações residentes**, um segundo que se fundamenta no **fluxo relativo de soluto**, e o terceiro tipo que contempla a

acumulação de massa de soluto. A quantidade determinada de modelos para cada tipo (quatro) é função das quatro diferentes condições de contorno consideradas.

Os quatro modelos que levam em conta a **concentração residente**, possuem condições de contorno de entrada definidas, ou na concentração, c_r , ou no fluxo. Além disso, dois deles favorecem os estudos de colunas de solo semi-infinitas, e os outros dois favorecem os estudos de colunas de solo finitas. O citado autor advoga que esse tipo de modelo pode ser utilizado para avaliar dados de efluente coletado no final da coluna, através da substituição da concentração residente, c_r , pela concentração do efluente, c_e , e também através da regressão da solução teórica para os dados de concentração de efluente medido, como função de R e D_h . Como considerado por VAN GENUCHTEN & PARKER (1984), mesmo que este modelo tenha sido elaborado para colunas semi-infinitas, a seguinte forma analítica é recomendada para o uso na avaliação dos dados de efluente de coluna de solo finita, quando a velocidade de infiltração for maior que zero ($v > 0$):

$$\frac{c_r(x,t)}{c_0} = 0,5 \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2\sqrt{RD_h t}} \right] + \exp \left(\frac{vx}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + vt}{2\sqrt{RD_h t}} \right] \right\} \quad (3.48)$$

Condições de contorno do limite superior: $c_r(0,t) = c_0$

Condições de contorno do limite inferior: $\frac{\partial c_r}{\partial x}(\infty, t) = 0$

Os modelos baseados nas **concentrações de fluxo**, segundo esses autores, também conhecidos como modelos de fluxo relativo, J_r , servem para quando o efluente é coletado em um reservatório, do qual são extraídas amostras para análise quantitativa dos íons específicos. Para o modelo descrito na Equação (3.48), há um outro correspondente, baseado no fluxo relativo, conforme se segue:

$$J_r = 0,5 \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{1 - T_r}{2\sqrt{T_r/P_L}} \right] + \frac{2}{\sqrt{\pi T_r/P_L}} \exp \left[- \left(\frac{1 - T_r}{2\sqrt{T_r/P_L}} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.49)$$

onde

$$T_r = \frac{T}{R}; \quad T = \frac{vt}{L}; \quad P_L = \frac{vL}{D} \quad (3.50)$$

No terceiro tipo, a aproximação de **massa incremental de soluto**, as concentrações medidas do efluente representam as concentrações médias de todo o intervalo de coleta de amostra, já que a concentração representa a massa acumulada de soluto dividida pelo volume de amostra de efluente. Dessa forma, as concentrações medidas são “amarradas” ao volume de efluente coletado. SHACKELFORD (1995a) recomenda que, para se obter uma adequada descrição da curva de chegada do soluto, se colem pequenas frações de efluente em intervalos de tempo suficientemente discretos e separados. Como alternativa, sugere também que se colem volumes incrementais de líquido relativamente grandes, e que as medidas de concentração obtidas sejam plotadas na média do intervalo de tempo relacionado. Entretanto, afirma o mesmo autor, a concentração medida em ambos os casos será afetada pelo volume de efluente coletado, o que resulta na medida de concentrações médias por todo o intervalo de coleta da amostra. Esse modelo difere dos demais por desconsiderar o volume da amostra de efluente. Além disso, o citado autor atesta que a aproximação de massa acumulada permite menos controle do que o requerido para a aplicação do modelo tradicional de concentração, já que é possível coleta contínua, sem remoção do efluente.

O modelo de massa incremental foi re-apresentado, com mais clareza, em SHACKELFORD (1995b). Ele partiu das seguintes condições de contorno:

$$c_r(x,0) = 0; \quad vc_r(0,t) - D \frac{\partial c_r(0,t)}{\partial x} = vc_0; \quad \frac{\partial c_r(\infty,t)}{\partial x} = 0 \quad (3.51)$$

O fluxo de massa de soluto representa a taxa de tempo de mudança de massa através da área total transversal à direção de transporte, ou

$$J(x,t) = \frac{dm}{A \cdot dt} \quad (3.52)$$

onde

A = área transversal total (sólidos e vazios), perpendicular à direção de fluxo.

O incremento de massa que passa pelo terminal de efluente de uma coluna de solo finita ($x = L$), dentro de um dado incremento de tempo, é dado pelo rearranjo e integração da Equação (3.50), ou

$$\Delta m = \int_{m_1}^{m_2} dm = A \int_{t_1}^{t_2} J(L,t) dt \quad (3.53)$$

Para expressar a o fluxo de massa de soluto, tem-se

$$\Delta m = \frac{Qc_0}{2} \int_1^2 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R-T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) + \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left(\frac{R+T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) \right] dt \quad (3.54)$$

onde

$Q = qA = \text{vazão}$.

As integrais na Equação (3.54) podem ser avaliadas usando-se as transformações de Laplace. A substituição dos resultados dessas integrações em (3.53), e a redução da expressão, resultam na formulação da seguinte relação de massa incremental, IMR:

$$IMR = \frac{\Delta m}{V_p c_0} = \frac{R}{P_L} \left[\left(\frac{TP_L}{R} - P_L \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R-T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) + \left(\frac{TP_L}{R} + P_L \right) \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left(\frac{R+T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) \right] \Bigg|_{T_{inicial}}^{T_{total}} \quad (3.55)$$

onde

$V_p = nAL = \text{um volume de poro do solo da coluna}$

Após ter sido atingido o transporte estacionário, a massa incremental de soluto que aparece no efluente, durante um intervalo de tempo ΔT , pode ser expressa como

$$\Delta m = V_e c_e = V_e c_0 \quad (3.56)$$

onde

$V_e = \text{volume de efluente no intervalo de amostragem, ou}$

$$V_e = V_p \cdot \Delta T \quad (3.57)$$

Da substituição de (3.57) em (3.56) resulta a expressão que define a tendência aparente no transporte estacionário

$$\frac{\Delta m}{V_p c_0} = IMR = \Delta T \quad (3.58)$$

A quantidade acumulada de massa de soluto pode ser expressa em termos adimensionais pela taxa de massa acumulativa (CMR) como se segue:

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^k \Delta m_i}{V_p c_0} = \frac{R}{2P_L} \left[\left(\frac{TP_L}{R} - P_L \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R-T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) + \left(\frac{TP_L}{R} + P_L \right) \exp P_L \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{R+T}{2\sqrt{\frac{RT}{P_L}}} \right) \quad (3.59)$$

onde

k = número de amostras de efluente coletadas durante o tempo gasto, t , ou o número de volume de poros de fluxo, T .

Plota-se CMR *versus* o número de volumes de vazios.

A massa total de soluto, que entrou na coluna de solo e no reservatório de efluente, a partir do início do ensaio, até que o transporte estacionário tenha sido atingido, é dado pela relação:

$$R + M = T_{ss} \left(\frac{c_r}{c_0} \right) = T_{ss} \quad (3.60)$$

onde

R é dado pela Equação (3.47)

M = área sob a curva de chegada, e representa a massa total de soluto que entrou no reservatório de efluente a partir do início do ensaio, até que o transporte estacionário tenha sido atingido, ou

$$M = \int_0^{T_{ss}} \frac{c_e(T)}{c_0} dT = \frac{\sum_{i=1}^j \Delta m_i}{V_p c_0} \quad (3.61)$$

onde

j = número de amostras de efluente coletadas, durante o intervalo $T = 0$ e $T = T_{ss}$.

Comparando-se as equações (3.59) e (3.61) revela que para $j = k$,

$$M = CMR_{ss} \quad (3.62)$$

A seguinte relação pode ser observada para o fator de retardamento

$$R = T_{ss} - CMR_{ss} \quad (3.63)$$

ou

$$R = (T - CMR)_{T \geq T_{ss}} = (T - CMR)_{ss} \quad (3.64)$$

3.5.4 Curvas de Chegada

São as formas gráficas de se relacionarem os valores da concentração relativa do contaminante *versus* o número de volumes de vazios percolados (como exemplificado na Figura 3.13 a e b), ou *versus* o tempo acumulado de percolação (como apresentado em alguns trabalhos precursores deste tipo de estudo, e que atualmente acha-se em desuso). Da primeira forma de análise, obtêm-se o valor do fator de retardamento para duas diferentes situações: (a), correspondente ao valor de T onde $C_e/C_0 = 0,5$, para o caso em que o fluxo é dominado pela difusão, ou seja, no transporte onde a velocidade advectiva é nula; e (b) correspondente ao valor da área acima da curva de chegada, até o valor onde o fluxo de soluto torna-se estacionário, ou seja, quando $C_e/C_0 = 1$, válido para situações onde o transporte dispersivo domina sobre o difusivo. Também é possível, com a curva de chegada, obter-se o valor da massa total de soluto que entrou no reservatório de efluente, que corresponde ao valor da área situada abaixo da curva de chegada, limitada pelo início do fluxo estacionário, conforme se pode observar em (b).

FIGURA 3.13 – Exemplos de curvas de chegada. Concentração relativa de soluto *versus* número de volumes de vazios percolado fornece fator de retardamento, R : (a) correspondente à área acima da curva de chegada, até onde se inicia o fluxo estacionário; e (b) correspondente ao valor de T em $C_e/C_0 = 0,5$

3.5.5 Taxa de Dessorção

O processo de dessorção, o inverso da sorção, ou a partição de constituintes da fase sólida para a fase líquida, dependerá dos mesmos fatores que controlam a adsorção, que, de acordo com (YONG *et al.* 1992) são temperatura, pressão e concentração das espécies químicas em interação. Para esses autores, a taxa de sorção/dessorção é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_a t \quad (3.65)$$

onde:

C_t = concentração da espécie química na solução em um dado tempo (t);

C_0 = concentração inicial;

K_a = taxa constante, independente das concentrações, porém dependente da temperatura;

t = temperatura.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DAS PESQUISAS SOBRE EQUIPAMENTOS DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Dentre os procedimentos de laboratório para investigação dos materiais naturais que servem para a construção de *liners*, a **percolação em colunas de solos**, como mencionado anteriormente, tem sido a técnica preferida. Ela possibilita inserir matéria no meio poroso, ou extraí-la, estudar reações químicas, obter as informações visuais da frente de molhamento, etc. Esses ensaios são de extrema importância e também permitem a realização de estudos diversos como por exemplo:

- obtenção de parâmetros quantitativos que são essenciais à simulação do movimento de contaminantes através dos solos ou de outros materiais granulares;
- avaliação dos efeitos das reações químicas e biológicas no destino dos contaminantes, durante o transporte em meios porosos;
- obtenção de curvas de dessorção de íons do solo (lixiviação, limpeza) através de extração química ou hidráulica;
- testar as relações de competitividade entre diferentes íons contaminantes, quando infiltrados no mesmo corpo de prova ;
- testar a compatibilidade do solo/contaminante;
- avaliação do destino e transporte de contaminantes em aquíferos regionais

O ensaio de percolação em coluna é o que mais se aproxima da situação real e tem sido também utilizado por alguns pesquisadores que buscaram o esclarecimento das inter-

relações solo/contaminante para subsidiar, com informações diretas, os projetos de obras de engenharia, mais especificamente para entender as diferenças de comportamentos nos solos ocorridas após a introdução de substâncias estranhas, como por exemplo: **variações da permeabilidade, variações dos índices físicos, modificações da resistência ao cisalhamento, alterações dos índices de compressibilidade ou da capacidade de carga.**

Para se compreender o comportamento de indivíduos químicos da solução contaminante e das partículas sólidas componentes dos solos, é de praxe que se estabeleça uma rotina de análises no decorrer dos ensaios de percolação, que permita a comparação dos teores dos íons encontrados no efluente com o inicialmente aplicado e com aqueles encontrados no solo. Os resultados obtidos permitem calcular a capacidade que o material apresenta para **retardar ou mesmo reter um dado íon.**

Trabalhos diversos têm sido publicados sobre o transporte de contaminantes no meio físico geológico natural e em *liners* construídos com argila compactada, e podem ser agrupados dentro das linhas de estudos conceitual e experimental. Para se ter uma idéia do universo de publicações sobre o transporte de contaminantes no meio físico serão citados e apresentados resumidamente, a seguir, alguns dos trabalhos teóricos e experimentais que tratam de diversos aspectos, e que consubstanciam o presente trabalho. É relevante lembrar que são particularmente interessantes, para esta tese, os trabalhos que tratam de ensaios em colunas para testar material geológico submetido à percolação de soluções inorgânicas exclusivamente, pois as soluções orgânicas para percolação, ou mesmo soluções com radionuclídeos, usam outros tipos de equipamentos devido à volatilidade e/ou ao decaimento das substâncias dessas soluções.

Sobre ensaios de adsorção em coluna com enfoque no transporte advectivo-dispersivo, de substâncias inorgânicas, o trabalho mais pretérito de que se tem conhecimento, segundo OVERMAN *et al.* (1980), é o de HEISTER & VERMEULEN (1953). Vários trabalhos se seguiram sobre percolação de íons em solos, sendo os mais importantes os de CROOKS & QUIGLEY (1984), PETERSON & GEE (1985), TAYLOR *et al.* (1987), WIERENGA & VAN GENUCHTEN (1989), HASAN & HOYT (1992), BALZAMO *et al.*, SAI *et al.* (1993), BAUDRACCO (1994), (MANN *apud* JESSBERGER & ONNICH 1994), TAN *et al.* (1994), SHACKELFORD & REDMOND (1995), WANG & BENSON (1995) e ROWE & BADV (1996a, 1996b).

No Brasil, tudo indica que COSTA (1987) foi o pioneiro a relatar resultados de estudo da migração de contaminantes no meio físico. O referido autor percolou, em colunas bastante simples, soluções de metais pesados oriundos de produtos de galvanoplastia, tratados quimicamente, sob a influência de gradiente normal. NOBRE (1987) (*apud* BORGES *et al.*, 1997) publicou dissertação de mestrado em que relata os resultados de experimentos no transporte de contaminantes em solos argilosos da região de Sepetiba, RJ.

Os quatro trabalhos a seguir apresentados guardam semelhanças entre si por terem ensaiado materiais indeformados com soluções inorgânicas aquosas, no mesmo tipo de colunas, sob gradiente normal. ZUQUETTE *et al.* (1992) analisaram a retenção dos íons Cl^- , K^+ , Na^+ e Cu^{++} em solo da Formação Botucatu (J), do Município de Ribeirão Preto, SP; GÓIS (1995) obteve curvas de chegada para Cr^{++} e Cd^{++} em areia argilosa e argila arenosa do Município de Franca, SP; ZUQUETTE *et al.* (1995) fizeram estudos de avaliação do solo da região de Ribeirão Preto, SP, para uso em *liners*; e ZUQUETTE *et al.* (1997), obtiveram curvas de chegada para o Na^+ , K^+ , Cu^{++} e Cl^- em materiais inconsolidados da Formação Botucatu, também da região de Ribeirão Preto.

Esses estudos da região de Ribeirão Preto motivaram pesquisas relativas à avaliação de misturas compactadas de solos das formações Botucatu e Serra Geral para o emprego como *liner*. Os trabalhos publicados são resultados de dois tipos de experimentos de laboratório, um com colunas de difusão e outro em colunas de percolação. No primeiro tipo, as pesquisas de LEITE (1997); LEITE *et al.* (1997a; 1998); LEITE & PARAGUASSÚ (1999a; 1999b) tratam da difusão molecular de K^+ e Cl^- nestas misturas. No segundo tipo de experimentos, encontram-se as pesquisas de LEITE *et al.* (1998a; 1998b); BOFF (1999) e BOFF & PARAGUASSÚ (1999) que são estudos referentes à capacidade de retenção/retardamento de K^+ , Cu^{++} e Cl^- de soluções percoladoras sob gradiente hidráulico de 55.

Dentre outras pesquisas, que tratam de ensaios de colunas realizadas no Brasil, encontram-se as de BORGES *et al.* (1997); BOSCOV (1997); BOSCOV *et al.* (1999); RITTER *et al.* (1999) FERREIRA (2000).

4.2 MATERIAIS E DIMENSÃO DOS CORPOS DE PROVA NOS ENSAIOS DE COLUNA

Uma gama de diferentes materiais já foi testada em pesquisas que enfocam a migração de substâncias. Experimentos de dispersão ou de difusão realizados, por pesquisadores de várias instituições internacionais renomadas, foram fundamentados em colunas de materiais diversos, como: **solos finos ou argila pura** (CROOKS & QUIGLEY, 1984; ZUQUETTE *et al.*, 1992; SHACKELFORD & REDMOND, 1995); **solos tropicais** (ANDERSON & HEE, 1995); **argila tratada**; **solos naturais misturados** (PETERSON & GEE, 1985); **solos quimicamente tratados** (SMITH & JAFFÉ, 1994); **solos com adição de cinzas** (CREEK & SHACKELFORD, 1992); **areia** (TAYLOR *et al.*, 1987; ROWE & BADV, 1996b); **cascalho** (ROWE & BADV, 1996a); **rejeito de mineração** (PETERSON & GEE, 1985); **materiais misturados** (JESSBERGER & ONNICH, 1994; PANDIAN *et al.*, 1995); entre outros materiais.

Esses trabalhos apresentam os resultados de ensaios de percolação em colunas, sob taxas de fluxo as mais diversas, e quase todos correlacionam as características mineralógicas, geotécnicas e físico-químicas do material com a retenção de íons presentes na solução percoladora.

As dimensões das colunas são as mais variadas e dependem do volume do corpo de prova. No Quadro 1 estão registrados os volumes dos corpos de prova utilizados em ensaios executados por diversos pesquisadores. Contudo, até a presente data, não se tem conhecimento de uma norma que institua a escolha do tamanho da amostra para execução das simulações. Porém, BEAR (1972) expressou sua preocupação e sugeriu que as amostras fossem representativas da barreira protetora simulada, sugerindo, a partir de então, o conceito de **REV** (*Representative Elementary Volume*), que tem sido mencionado, no Brasil, como “volume elementar representativo”. A mesma preocupação mostraram outros pesquisadores (ex.: CROOKS & QUIGLEY, 1984), quando decidiram ensaiar colunas de dimensões diferentes.

No presente trabalho, como foram usados corpos de provas compactados com energia Proctor normal nos próprios cilindros destinados à percolação, por razões práticas, suas dimensões são próximas às do cilindro padrão do ensaio Proctor normal, com um volume médio em torno de 1080 cm³. A natureza do experimento de coluna é quem dita as qualidades e características do equipamento necessário. Devem ser consideradas, sob esse

aspecto, a natureza da solução, a curva de distribuição granulométrica do material e o tamanho do corpo de prova.

QUADRO 4.1 – Volumes dos corpos de prova e materiais utilizados em ensaios de colunas publicados na literatura.

Autor	Volume aprox. CP (cm ³)	Material ensaiado
Crooks & Quigley (1984)	1.117	Argila siltosa compactada/ salmoura
Taylor <i>et al.</i> (1987)	294	Areia média/ salmoura
Costa (1987)	982	Areia lavada / hidróxidos de metais pesados
Wierenga & van Genuchten (1989)	613 e 4.208.281	Areia fina
Davis & Singh (1992)	30	Arenoso / remoção de Zn
Hasan & Hyot (1992)	1 x 10 ⁶	Argiloso/ Mg, Na e Al
Baudracco (1994)	50.265	Arenito argiloso (rocha) / soluções iônicas
Reddi (1994)	128.252	Solo arenoso / solução coloidal
Sai <i>et al.</i> (1994)	2.056	Solos finos naturais
Tan <i>et al.</i> (1994)	325	Solo natural + argilas/ soluções de metais pesados
Wan & Wilson (1994)	8.935	Areia quartzosa / colóides
Zuquette <i>et al.</i> (1992)	1.178	Solo arenoso/ soluções iônicas
Jessberger & Onnich (1994)	32	Mistura de bentonita + farinha de quartzo + cascalho de quartzo
Góis (1995)	1178	Areia argilosa; areia siltosa e areia silto-argilosa (solos naturais) / Soluções de metais pesados
Li & Ghodrati (1995)	9.425 e 18.850	Solo siltoso
Boscov (1997)	392	Argila laterítica / soluções metais pesados

4.3 CÉLULAS DE PERCOLAÇÃO

As simulações que relevam os **contaminantes inorgânicos**, na maioria das vezes, utilizam aparatos típicos dos testes de permeabilidade (Figura 4.1) ou de compressão triaxial (Figura 4.2). Talvez as células de percolação mais utilizadas para ensaiar corpos-de-prova compactado tenham sido os permeâmetros de paredes rígida ou flexível, mas não recomendados para a finalidade da presente pesquisa. O primeiro, de parede rígida, é totalmente metálico (aço ou latão), qualidade que pode induzir trocas de íons metálicos com a solução; além disso, apresenta paredes lisas, o que promove o fluxo preferencial pela parede interna do cilindro. O segundo, o permeâmetro de parede flexível, além de apresentar alguns componentes metálicos, como a base e o topo, pode permitir que ocorram trocas osmóticas, através da membrana de látex, entre a solução percoladora e o líquido utilizado para produzir a contra-pressão.

FIGURA 4.1– Permeâmetro de parede rígida empregado em ensaios de percolação por vários pesquisadores (OVERMAN, 1980), modificado.

FIGURA 4.2 – Célula triaxial usada nos experimentos de percolação em argilas por GANDAIS *et al.* (1994), modificado.

Há uma preferência marcante pelo permeâmetro de parede rígida, talvez, pela facilidade do uso imediato e por ser encontrado facilmente em qualquer laboratório geotécnico. A partir de uma breve análise desses permeâmetros, que a seguir será apresentada, pode-se questionar a qualidade dos resultados obtidos e explicar a recusa da sua utilização nos ensaios de percolação executados na presente pesquisa.

• *Permeâmetro de Parede Rígida*

- A composição metálica (aço ou latão), pode interferir na qualidade dos resultados das análises químicas;
- a espessura da parede do molde de compactação e a sua natureza dificultam a extração do corpo-de-prova pelo método de corte longitudinal;
- a possibilidade de haver deslocamentos de material ao longo da geratriz do cilindro provocados pela injeção da solução, gerando macroporos indesejáveis;
- a facilidade de promover o fluxo de líquido preferencialmente na interface coluna-solo, devido à ausência de atrito entre os dois meios.

• *Permeâmetro de Parede Flexível*

- O molde de compactação é de metal;
- a compactação não poder ser feita no cilindro de percolação por ser de *plexiglass*, que não resiste aos esforços sem trincar ou fraturar;
- as membranas utilizadas são inadequadas aos ensaios de percolação, por possuírem composições químicas muito variadas (óxidos de metais que interferem nos resultados) e poros que propiciam a migração lateral de íons da solução para o corpo-de-prova e vice-versa.

Com o objetivo de testar a compatibilidade de solos com os líquidos percolados (em termos de aumento ou redução da permeabilidade) SHACKELFORD (1994 b) apresenta os permeâmetros tradicionais (Figura 4.3) suas vantagens e desvantagens, e tece um paralelo entre eles, conforme apresentado no Quadro 4.2.

FIGURA 4.3 – Células de permeabilidade apresentadas como em SHACKELFORD (1994b), modificado: (a) tubos Shelby; (b) molde de compactação; (c) anel duplo; (d) célula triaxial; (e) célula de consolidação (f) molde de compactação tipo oedômetro.

QUADRO 4.2 – Vantagens e desvantagens de permeâmetros para o estudo da compatibilidade solo-resíduo (SHACKELFORD, 1994b).

Tipo de Permeâmetro	Vantagens	Desvantagens
Parede rígida (molde de compactação ou de parede fixa)	Baixo custo; Simplicidade; Uso para solo compactado; Não requer pressão de confinamento; Vazamento pela interface parede-solo pode indicar incompatibilidade entre a amostra e o fluido permeante.	Dificuldade para saturar o CP (não se recomenda contra-pressão); Medidas de volume ou deformação não podem ser controlados ou medidos; Tensões no CP são desconhecidas e incontroláveis; Fluxo preferencial pela parede pode ocorrer mesmo se o solo e o resíduo forem compatíveis; Grandes gradientes hidráulicos podem resultar em <i>piping</i> ou no fraturamento hidráulico do CP.
Parede flexível ou célula triaxial	CPs podem ser saturados por contra-pressão; Amostras de superfície irregular podem ser facilmente acomodadas; O fluxo preferencial pela parede pode ser reduzido; As tensões no CP podem ser facilmente controladas; Mudanças de volume e/ou deformações podem ser medidas; Útil para amostras compactadas indeformadas.	A membrana pode ser incompatível com o influente; As substâncias contaminantes podem difundir-se através da membrana; Não se pode detectar contração e rachaduras do sol; Grandes gradientes hidráulicos podem resultar em tensões efetivas não esperadas no CP; Custo mais elevado que o permeâmetro de parede rígida.
Célula de consolidação (consolidômetro ou oedômetro)	Pode ser simulada a pressão vertical de campo; Deformações físicas podem ser medidas; Uma gama de tensões verticais podem ser testadas em um CP; Útil para amostras indeformadas ou compactadas; Curto tempo de ensaio para amostras pouco espessas; Boa relação custo-benefício para medir permeabilidade para uma variedade de estados da amostra; Fluxo ascendente auxilia a saturação.	CPs finos não podem ser representativos; Potencial fluxo preferencial pela parede; Algumas amostras podem ser difíceis de se preparar no consolidômetro, resultando em perturbações na amostra; Custo mais elevado que o permeâmetro de parede rígida; Tensões horizontais no CP são desconhecidas; Não é recomendada a saturação por contra-pressão.

* Obs: CP = corpo-de-prova

Além dessas células, várias outras foram elaborados justamente para atender, pelo menos, a algumas exigências básicas dos ensaio de percolação de soluções em colunas de solo. Como exemplo, podem ser citadas as colunas de CROOKS & QUIGLEY (1984), MANN *apud* JESSBERGER & ONNICH (1994) e WANG & BENSON (1995). A seguir, serão descritas as principais características apresentadas por essas colunas que foram construídas para estudos de percolação com contaminantes inorgânicos.

A coluna de CROOKS & QUIGLEY (1984) compreende um cilindro de *plexiglass*, com três portas de amostragem colocadas no limite das dimensões do corpo-de-prova das quais se extraem amostras de solo (Figura 4.4). Uma placa crivada de polietileno com 6 mm de espessura é colocada no topo do corpo-de-prova para fornecer uma concentração c_0 constante e outra na base para coletar o efluente.

Modelo de Crooks & Quigley (1984)

FIGURA 4.4 – Coluna utilizada por CROOKS & QUIGLEY (1984), modificado.

As células de percolação feitas em vidro, mais conhecidos como permeômetros DKS (*Diffusion, Konvektion, Sorption*) de MANN (1993) *apud* JESSBERGER & ONNICH (1994), à semelhança dos permeômetros tradicionais, destinam-se, principalmente, aos estudos de infiltração de contaminantes inorgânicos. Suas características mais inovadoras estão representadas pela passagem simultânea de dois fluxos distintos, paralelos ao lado maior do corpo de prova que, por sua vez, dispõe-se horizontalmente segundo esse mesmo lado [Figura 4.5 (I) e (II)]. São usados dois reservatórios, um preenchido com uma solução contaminante e o outro, com o mesmo volume, que contém água destilada. A velocidade de

fluxo desses líquidos é controlada por bomba peristáltica. Com este equipamento pode-se obter gradiente constante de concentração através de toda a amostra, e assim, os resultados da difusão.

FIGURA 4.5 – I) Equipamento elaborado por MANN (1993) e utilizado por JESSBERGER & ONNICH (1994), II) Detalhe do fluxo no permeâmetro DKS (modificado).

A célula utilizada por WANG & BENSON (1995) consta de um cilindro de PVC de 300 mm de diâmetro interno (Figura 4.6) com placas acrílicas colocadas no topo e na base, vedadas com o auxílio de anéis circulares. Na placa do topo, um frasco de Mariotte é conectado à linha de fluxo do influente para manter o nível constante. A placa basal possui uma porta localizada no centro para a saída do efluente. O corpo-de-prova (solo) é monitorado por tensiômetros e medidores de umidade colocados, espaçadamente, ao longo do seu comprimento. Um geotêxtil é colocado na placa da base para prevenir o entupimento dos sulcos e da porta de saída.

FIGURA 4.6 – Célula de percolação utilizada nos experimentos de WANG & BENSON (1995), modificado. D_p = altura de carga; L = comprimento do solo

4.4 INJEÇÃO DE SOLUÇÕES

Em ensaios de laboratório, a infiltração forçada de líquido em amostras de solo pode ser feita, normalmente, usando-se a gravidade, o bombeamento e as pressões de gases ou de ar comprimido.

4.4.1 Sistemas por Gravidade

Eles requerem a aplicação de pressão ou por peso do próprio líquido percolador, ou por peso morto. O primeiro, a *coluna de líquidos*, se caracteriza pela sua construção mais simples e se limita a produzir pequenos gradientes. O segundo, as *canecas de mercúrio*, de construção mais elaborada, requer material perigoso (Hg), além de exigir, para altos gradientes, uma estrutura com altura elevada.

- *Coluna de Líquido*

Consta de um reservatório colocado acima da célula de percolação que injeta a solução por intermédio de mangueiras. O reservatório pode conter um sistema de circulação para homogeneizar o líquido a ser aplicado.

É de fácil construção, de custo acessível, eficiente e muito usado em solos permeáveis que exigem pequenos gradientes de pressão. As pressões desejadas podem ser alcançadas aumentando-se a altura do reservatório. Entretanto, à medida que isso é feito, vários problemas de ordem prática começam a surgir, como: dificuldade de recarga do reservatório, ocorrência de gradientes de temperatura e de concentração e, além disso, dificuldades na homogeneização da solução ao longo da tubulação. Problemas maiores ainda podem ocorrer quando se intenciona obter pressões elevadas, porque estas implicam na colocação do reservatório a grandes alturas. Neste caso, gradientes de concentração ocorrem por toda a extensão da tubulação e, sendo ela de pequeno diâmetro, torna-se difícil eliminá-los.

As colunas são, portanto, mais adequadas para se trabalhar em solos relativamente permeáveis, (que não são os estudados para utilização em barreiras), ou ainda para quando se deseja obter menor velocidade de fluxo advectivo do influente em solos argilosos como, por exemplo, nos ensaios de difusão. É importante que a solução aplicada tenha concentração suficientemente baixa ao ponto de produzir o menor gradiente de concentração possível.

O equipamento da Figura 4.7 desenvolvido por FULLER & WARRICK (1985) ilustra uma alimentação simples, por gravidade, utilizada para uma solução aquosa diluída, que é bombeada por pressão de CO₂ de um reservatório geral, para um dispositivo de nível constante, para ser distribuída nas colunas de solo. Este sistema permite a percolação de uma

única solução com um conjunto de colunas de diferentes condutividades hidráulicas a uma mesma taxa de fluxo. Essas diferenças de permeabilidade são compensadas por um ajuste de peso em cada coluna.

FIGURA 4.7 - Sistema de coluna de solo usado para estudar atenuação de metais a partir de chorume, com alimentação por gravidade (FULLER & WARRICK, 1985), modificado.

O equipamento usado por TAYLOR *et al.* (1987), mostrado na Figura 4.8, compõe-se de um reservatório de nível constante, um reservatório para estocagem de solução, uma bomba para manter constante o nível do reservatório suspenso e, ao mesmo tempo, promover a homogeneização da solução. Antes da saída para a coleta, o efluente passa por um eletrodo seletivo que, por sua vez, está ligado a um sistema de quantificação e registro.

FIGURA 4.8 – Sistema de percolação em coluna utilizado por TAYLOR *et al.* (1987), modificado.

• Canecas de Mercúrio

São muito usadas, em laboratórios de mecânica dos solos, na injeção de água em colunas de solo para medidas de permeabilidade. Consistem de pequenos reservatórios contendo mercúrio, que impulsionam água para dentro de permeâmetros. Este sistema de gravidade por peso de mercúrio, elimina a colocação de reservatórios a elevadas alturas, mas exige grande quantidade do metal e vigilância constante durante os experimentos. Nesta pesquisa, não se fez uso deste aparato porque o volume de cada caneca é pequeno (300 ml), insuficiente para armazenar a solução. Além disso a solução a ser injetada, ao entrar em contato direto com o mercúrio, pode sofrer modificações na sua composição química.

4.4.2 Sistemas por Bombeamento

Podem ser do tipo eletrônico-mecânicos como, por exemplo, as **bombas de pistão** controladas por microprocessador, ou eletro-mecânicos como, por exemplo, as **bombas peristálticas**.

- ***Bomba de Pistão***

São bombas de fluxo, e dentre elas pode se citar um excelente equipamento, o Controlador Digital de Pressão, da marca britânica *GDS Instruments Ltd.* É um atuador hidráulico, controlado por microprocessador, que promove pressão de líquido na medida exata da solicitação. O microprocessador mede e regula, com precisão, a tensão aplicada e a mudança de volume de líquido. Nos laboratórios geotécnicos, tem substituído, com muita facilidade e sucesso, as colunas de líquido, as canecas de mercúrio, a bomba a óleo e o ar comprimido.

O controlador digital de pressão GDS pode ser usado para várias finalidades, como: fonte de pressão constante para propósito geral, regulador de mudança de volume, sistema de medida de pressão neutra, bomba de fluxo, pipeta digital e, também, como padrão para calibrar outros instrumentos de medidas e variação de volume e de pressão. Ele ainda possui uma interface que permite conexão ao computador.

A água deairada, colocada no cilindro, é pressurizada por um pistão, que se move ativado por um parafuso de rosca sem fim que, por sua vez, é impulsionado por um motor de passos (Figura 4.9). A pressão, que pode ser alcançada de até 2 Mpa, é detectada através de um transdutor. Podem ser feitos algoritmos de controle, na memória programável, para fazer o motor acionar o pistão, provocando mudanças de volume que são medidas pela contagem dos passos do motor. Os reservatórios têm volumes variados, sendo que normalmente a capacidade volumétrica é 1.000 ml.

A utilização desta bomba, que embora aparente tanta capacidade de trabalho, não foi possível para os ensaios de percolação desenvolvidos nesta tese pelas seguintes razões: o reservatório sendo metálico, pode reagir com as soluções; a sua capacidade volumétrica é pequena (em torno de um litro) e só atenderia a uma única coluna. Ainda mais, para não haver interrupção no fluxo, enquanto o reservatório é recarregado, seriam necessárias, para cada coluna, duas bombas que funcionariam alternadamente.

FIGURA 4.9 - Controlador digital de pressão GDS.

Na programação de experimentos prolongados como no caso da presente pesquisa, seriam necessárias 14 bombas (a um custo unitário de aproximadamente US\$ 5.000) e uma garantia absoluta de não haver corte de energia elétrica e nem falhas no microprocessador.

Por estas razões, tornou-se inviável a utilização deste equipamento, que ficou restrito às determinações da permeabilidade das misturas compactadas dos solos estudados. Os valores médios encontrados estão dispostos na Tabela 5.2. Eles serviram para selecionar as misturas Mix2 e Mix3, para os ensaios de percolação com as soluções contaminantes, por apresentarem valores compatíveis com especificações para uso em *liners*.

TABELA 4.1 - Valores de permeabilidade medidos em solos areno-argilosos, com o uso do controlador digital de pressão GDS.

Amostra	Mistura	Permeabilidade (m/s)
Mix1	90% (B); 10% (SG)	2×10^{-8}
Mix2	75% (B); 25% (SG)	$4,93 \times 10^{-9}$
Mix3	60% (B); 40% (SG)	$1,20 \times 10^{-9}$

(B) = Botucatu

(SG) = Serra Geral

• Bomba Peristáltica

Consta de um motor, com sincronismo de velocidade de alta precisão, que aciona engrenagens satélites solidárias a roletes (pequenos cilindros de aço, posicionados vertical ou

horizontalmente no aparato). Estes, por sua vez, comprimem mangueiras elásticas contra uma superfície côncava (o leito), provocando, durante a rotação, sucção no ponto de início do contato rolete/leito e pressão, após o final desse contato.

São várias as vantagens do uso dessa bomba para aplicar líquidos em ensaios de coluna de solo:

- a solução, contida num reservatório, pode ser succionada e comprimida em direção ao topo da coluna, usando-se tubulação inerte e flexível, sem que o líquido entre em contato com as partes móveis da bomba;
- a velocidade é mantida constante, através da fixação da frequência de rotação que, com boa precisão, pode ser escolhida em uma escala de 001 a 999, embora as frequências de fundo de escala (para mais, ou para menos) não possam ser contempladas com a mesma precisão;
- permite o uso de vários tubos para a alimentação de diversas colunas, simultaneamente;
- pode injetar qualquer tipo de solução, inclusive as orgânicas, bastando, para isto, escolher-se o tipo correto das mangueiras de transmissão (nesta pesquisa usou-se o tipo Tygon);
- pode funcionar ininterruptamente, desde que estabelecidas as condições ideais mínimas.

A principal desvantagem da bomba peristáltica é a dependência total do fornecimento ininterrupto de energia elétrica, o que não deixa de ser um ponto muito frágil para um sistema que deve operar continuamente e por tempo prolongado. É necessário o uso de fonte emergencial de energia, como bateria ou gerador, para manter a corrente elétrica em caso de falhas ou interrupções.

A Figura 4.10 ilustra um sistema para percolação simultânea de várias colunas. Utiliza bomba peristáltica e um coletor de fração que extrai amostras, automaticamente, a tempos de liberação pré-determinados. Observa-se que se forem usadas uma ou várias soluções, as pressões geradas pelos fluxos, após a passagem pela bomba peristáltica, estarão condicionadas às condutividades hidráulicas de cada coluna. Não há possibilidade de ajuste das pressões porque a velocidade de rotação dos cilindros, que comprimem os sete tubos flexíveis, é a mesma.

KRETZSCHMAR *et al.* (1995) empregaram um sistema que consiste de um reservatório com água deionizada, de outro com suspensão de argila acrescida de água enriquecida em trítio ($^3\text{H}_2\text{O}$), de bomba peristáltica para produzir e controlar o fluxo, de um coletor de frações e de um manômetro simples de coluna d'água (Figura 4.11).

FIGURA 4.10 - Esquema de sistema de coluna de solo que utiliza bomba peristáltica e coletor de fração (FULLER & WARRICK, 1985) (modificado).

FIGURA 4.11– Esquema do sistema de fluxo empregado nos experimentos de coluna realizados por KRETZSCHMAR *et al.* (1995), modificado.

Outro sistema de percolação que utiliza bomba peristáltica é o que contém a célula DKS, já referida na Figura 4.5(I) para movimentação da água e das soluções, simultaneamente, em mangueiras diferentes.

A bomba que foi usada nos experimentos preliminares desta tese é de eixo vertical, da marca suíça ISMATEC, modelo MV-GE ISM009, e pode ser observada na Figura 4.12. Ela compartilha, junto com diversos equipamentos científicos, da dificuldade de operar em escalas de fundo, não sendo confiável em rotações inferiores a 20 rpm indicadas no *display*. Várias tentativas foram feitas para se encontrarem vazões adequadas aos experimentos programados. Dimensionou-se a velocidade de rotação, a partir do diâmetro interno do tubo utilizado e, conseqüentemente, da vazão necessária. Para as misturas de solos muito pouco permeáveis (da ordem de 1×10^{-9} m/s), houve a necessidade de se escolherem tubos de transmissão com o diâmetro mínimo possível.

FIGURA 4.12 - Bomba peristáltica.

Usaram-se tubos resistentes Tygon, marca NORTON, referência ENE-01, com diâmetro interno de 0,19 mm, numa frequência de 120 rpm indicada no *display* da bomba, para se obter a pressão de 76 kPa. Esta pressão situa-se intervalo de 50 a 100 kPa, comum para a grande maioria dos *liners* em aterros sanitários, segundo PEIRCE *et al.* (1986). Ela foi escolhida como a **pressão de trabalho** para os experimentos de percolação.

Após dias de uso ininterrupto, ocorreram variações de vazão provocadas pelo aumento da elasticidade e entupimento das mangueiras. Considerando-se ensaio com múltiplas colunas, estas variações requereriam ajustes diferentes de velocidades de fluxo para cada coluna, que só poderiam ser feitas com alteração seletiva dessa velocidade para cada canal, o que não é possível.

Na presente pesquisa, teria que ser usada uma bomba para cada coluna, o que permitiriam ajustes separados de vazão, mas que tornaria o experimento inviável, devido ao alto custo da aquisição (quatorze bombas a um preço unitário de US\$ 9.000).

Por essas razões, a sua utilização se restringiu aos testes preliminares de pressão e de vazão para a determinar a frequência de coleta das amostras de efluentes, e do tempo mínimo que seria gasto no experimento.

Além de ter servido para obtenção dessas informações, a bomba peristáltica foi usada durante todo o ensaio de percolação para homogeneizar, simultânea e independentemente, as diferentes soluções influentes contidas nos reservatórios [Figura 5.19 (F)].

4.4.3 Sistema de Ar Comprimido

Este tipo de infiltração forçada utiliza a força da compressão do ar injetado no reservatório de solução, que a impulsiona para dentro da coluna de solo. O gradiente desejado pode ser diretamente aplicado na solução, ou através de interface de membrana.

- *Aplicação direta*

A literatura mostra que, na grande maioria dos casos, a preferência é pela aplicação direta do ar comprimido, provavelmente pela simplicidade de montagem e de utilização, assim como pelo baixo custo que representa. Porém, esta não é uma boa alternativa para injetar soluções iônicas, porque elas podem sofrer oxidação e outras reações com os componentes do ar comprimido.

A aplicação direta de ar comprimido foi utilizada nos ensaios de percolação realizados por CREEK & SHACKELFORD (1992), para verificar a lixiviação de metais pesados contidos em cinzas volantes. O equipamento consiste de dois reservatórios construídos de *plexiglass*, colocados um de cada lado da coluna. O líquido influente (água de torneira) foi pressurizado no reservatório de influente, por meio de ar comprimido aplicado diretamente à superfície da água (Figura 4.13).

FIGURA 4.13 – Sistema utilizado por CREEK & SHACKELFORD (1992), modificado.

O equipamento de TAN *et al.* (1994), mostrado na Figura 4.14, apresenta certa simplicidade. O reservatório de solução se encontra diretamente acima da coluna, assentado sobre pedra porosa, e a solução é injetada no solo sob pressão de ar.

FIGURA 4.14 - Equipamento de percolação de TAN *et al.* (1994), modificado.

- ***Com Membrana***

Raros são os trabalhos que utilizaram membranas flexíveis como interface entre o ar comprimido e o líquido percolador, mas é a melhor opção para injeção de soluções iônicas, desde que a composição química da membrana não ofereça íons ao sistema e nem os retire. Baseado neste princípio, foi desenvolvido um equipamento para os ensaios de percolação em colunas com misturas compactadas de solo para o desenvolvimento da presente tese.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As dificuldades de reprodução e aceleração do processo experimental, no estudo da percolação de íons contaminantes, constituem-se em um grande desafio, tendo em vista a inexistência de equipamento que satisfaça, de maneira adequada, às condições necessárias para a realização a bom termo dos ensaios de colunas.

Considerando-se o universo de equipamentos e de ensaios, apresentados na literatura mundial, que serviram para estudos de percolações de líquidos inorgânicos em solos pouco permeáveis, observa-se nitidamente que a confiabilidade dos resultados fica prejudicada pelas dificuldades construtivas e operacionais desses equipamentos.

Muitos dos trabalhos de laboratório sobre a realização de ensaios, além daqueles que tratam especificamente da elaboração de equipamentos, por vezes, não são suficientemente detalhados, o que resulta em inúmeros obstáculos a serem transpostos quando se pretende realizar trabalhos experimentais. A escolha dos materiais empregados na construção do sistema de percolação tem influência fundamental na qualidade dos dados a serem obtidos, bem como a sua interação com as soluções do estudo. As células de percolação confeccionadas com os materiais PVC e *plexiglass* parecem as mais adequadas por que se tratam de polímeros que apresentam estabilidade química frente às soluções iônicas.

Genericamente, as células de percolação usadas para a simulação do transporte/retenção de contaminantes trazem consigo algumas deficiências básicas como: fluxo preferencial ao longo da interface solo-coluna; falta de separação do efluente central (de interesse) do efluente lateral (que pode ocorrer ao longo da interface solo-coluna) e perda de material por carreamento dos finos.

Uma observação importante, de ordem geral, é que a maioria dos trabalhos publicados não faz referências sobre a retenção e as trocas de cargas que podem ocorrer pelo contato, prolongado e constante, da solução com algumas partes componentes do equipamento como bombas, tubulações, torneiras, reservatórios, etc. Essa observância é fundamental quando se usam soluções iônicas de baixas concentrações, que podem sofrer perdas ou acréscimos significativos de massa.

Os dispositivos de injeção de soluções, via de regra, não permitem a integração e a agilização dos ensaios por falta da manutenção de uma pressão adequada por tempo prolongado (quer por necessidades de manutenção, ou eventuais cortes de energia elétrica) e pela dificuldade do processamento conjunto de várias colunas. Finalmente, quando o dispositivo de injeção utiliza ar comprimido para aplicar a solução, devem ser consideradas as trocas iônicas e as reações de oxidação, passíveis de ocorrerem quando o ar permanece em contato direto e prolongado com a solução.

Para levar a efeito os ensaios de percolação pretendidos para esta tese, sentiu-se a necessidade de contar com um equipamento que fosse adequado às condições impostas pela natureza dos ensaios e que permitisse posteriores mudanças dessas condições, visando aplicações outras além das estabelecidas para esta tese.

Com base nas dificuldades apontadas, e de posse dos dados obtidos dos equipamentos apresentados, tomou-se a iniciativa de gerar um sistema para injeção de soluções iônicas em colunas de solos compactados, que satisfizesse as necessidades e as exigências da pesquisa programada. Os detalhes de projeto e os aspectos construtivos encontram-se reportados no próximo capítulo.

5 PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA PERCOLAÇÃO EM COLUNAS

5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O procedimento requerido nos ensaios de coluna, em princípio, apresenta simplicidade, mas é de difícil execução quando se deseja acelerar o processo de percolação em solos pouco permeáveis. A necessidade de se introduzir soluções contaminantes a pressões constantes, por tempo prolongado (meses), sem alterar suas condições físico-químicas e ainda não provocar o rompimento do solo, exige sistemas especiais de bombeamento.

Como mostrado no capítulo anterior, as deficiências apresentadas pelos equipamentos existentes, são em grande parte, relacionadas aos sistemas de injeção de soluções. Eles apresentam alguns inconvenientes como: a dificuldade de manutenção de uma pressão pré estabelecida por longos períodos de tempo, falhas nas bombas (geralmente, mais de uma bomba para cada coluna), eventuais interrupções do fornecimento de energia, vazamentos, etc. As colunas, propriamente ditas, também apresentam alguns problemas como, por exemplo, fluxos preferenciais que podem ocorrer nas descontinuidades do próprio solo compactado, ou no contato deste solo com a parede interna do cilindro que o envolve.

Para o estudo da retenção de contaminantes em misturas de materiais naturais inconsolidados, objetos da presente pesquisa, os problemas são ainda maiores, pela necessidade de se processar um grande número de amostras (dezenas) com diferentes condutividades hidráulicas. Este estudo só seria viável se fosse construído um sistema de injeção múltipla para percolar, simultaneamente, e nas mesmas condições de pressão, várias misturas de solos compactados.

Considerando-se tais aspectos, foram conduzidos estudos para se idealizar um sistema de percolação, de baixo custo, que satisfizesse as necessidades apontadas e que apresentasse eficiência operacional e precisão das condições hidrodinâmicas e químicas.

O resultado foi a construção de um equipamento passível de reutilização, que apresenta duas características consideradas relevantes: a) a injeção contínua de soluções através de colunas de solos e b) a redução do tempo experimental pelo processamento simultâneo de várias colunas, todas sujeitas a uma mesma pressão.

O seu emprego facilitou, sobremaneira, a execução de ensaios de percolação em vários tipos de misturas compactadas de solos submetidas a diferentes soluções contaminantes que, mantidas sob mesma pressão, permitiram maior precisão nas comparações entre os resultados.

5.2 ETAPAS DO PROJETO

O desenvolvimento do projeto obedeceu as seguintes etapas: 1) especificação do equipamento; 2) escolha do material empregado; 3) construção; 4) ensaios pilotos.

1) A especificação do equipamento foi feita com base em estudos teóricos e práticos dos mecanismos que envolvem o transporte e a retenção de substâncias em solos não saturados, estabelecendo-se as seguintes condições:

- evitar o carreamento de material da fração argila durante a percolação;
- evitar os fluxos preferenciais que costumam escoar ou pelos macroporos, ou pelas discontinuidades, ou ainda pela parede interna da coluna;
- reduzir ao máximo o potencial de adsorção que ocorre nas superfícies do material com o qual se confecciona a coluna;
- controlar efetivamente a pressão que estabelece o fluxo, a ser mantida igual e constante em todas as colunas até o fim do experimento;
- evitar aeração, para impedir a ocorrência de reações de oxidação.
- circular soluções nos reservatórios para evitar gradientes de concentração.

2) A escolha dos materiais empregados na construção do equipamento seguiu o critério do baixo custo e da facilidade de aquisição, associados à necessidade de serem resistentes às pressões dos fluxos exigidos, além de serem inertes ao solo, à água dos poros e

à solução percoladora. Para as partes “não flexíveis” como reservatórios, colunas, tubulações, conexões e torneiras, devem ser usados **PVC, poliéster ou plexiglass**; para as flexíveis como mangueiras e membranas é recomendado **silicone, tygon ou PVC flexível**.

3) A construção foi feita de maneira simplificada usando-se o mínimo de serviço técnico especializado (serviço de mão de obra comum de torneiro mecânico).

4) Os ensaios pilotos constaram de: a) testes de longa duração feitos com ar e água à pressões várias vezes maiores que as utilizadas nos trabalhos normais, a fim de se verificar a possibilidade de vazamentos, principalmente nas torneiras e nas válvulas; b) testes de percolação em solos compactados de condutividade hidráulica semelhante à das amostras a serem estudadas; c) testes para constatar a homogeneização da solução no interior dos reservatório, feitos através da circulação e de análises químicas e físico-químicas das diferentes soluções envolvidas.

As etapas apresentadas resultaram no desenvolvimento de um sistema que utiliza a força da compressão do ar injetado nos reservatórios, que impulsiona as soluções para dentro das colunas de solos. O princípio é semelhante ao usado nos ensaios de compressão triaxial na mecânica dos solos.

Para que o ar comprimido não entre em contato direto com as soluções, ele é injetado em câmaras elásticas (interface), colocadas no interior de reservatórios. Por expansão, essas câmaras impulsionam as soluções contidas nestes reservatórios a serem percoladas nas colunas de solo.

A Figura 5.1 apresenta as partes básicas do sistema, desde a entrada do ar que impulsiona a solução até a saída do efluente da coluna de solo, onde é feita a coleta para análise. A velocidade da solução é resultante do fluxo do ar comprimido injetado, cuja pressão é controlada por válvulas e medida por manômetros colocados no painel [Figura 5.1 (1)]. A pressão da solução, que é semelhante a do ar comprimido, pode ser também medida no manômetro (2) colocado na entrada da coluna. Usou-se uma interface (3) para impedir o contato direto da solução com as partes metálicas do manômetro. A homogeneização da solução é efetuada por circulação (4) utilizando-se bomba peristáltica, que succiona o líquido da parte inferior e injeta-o na parte superior do reservatório.

Para os experimentos com amostras pouco permeáveis ($<1,0 \times 10^{-9}$ m/s), como as de materiais usados em barreiras, que requerem tempo muito longo (4 meses ou mais), recomenda-se a utilização de um tanque de reserva de ar comprimido para ser acionado automaticamente, caso haja falha no sistema central de alimentação (corte de energia, vazamentos, manutenção, etc.)

FIGURA 5.1 - Esquema do sistema de percolação em colunas.

5.3 DETALHES CONSTRUTIVOS DO SISTEMA DE PERCOLAÇÃO

O sistema de percolação, assim chamado por propiciar a realização de ensaios de percolação em colunas de solos compactados, compõe-se de quatro unidades básicas: Sistema de Gerenciamento de Ar Comprimido para a Injeção de Soluções; Reservatórios para as Soluções Influentes; Células de Percolação e Interface para Medidas de Pressão.

A seguir, serão descritas cada uma dessas unidades, detalhadamente, para melhor entendimento de como funcionam e também para que possam ser construídas por outros

pesquisadores, lembrando que são utilizados componentes de baixo custo, facilmente obtíveis no mercado e serviços de mão-de-obra comum de torneiro mecânico.

5.3.1 Sistema de Gerenciamento de Ar Comprimido

O emprego de ar comprimido no tipo de equipamento projetado para injeção de soluções a pressões constantes só é possível se forem satisfeitas as seguintes condições:

- solos pouco permeáveis onde os fluxos são lentos, (vazões de alguns ml/h);
- pressões suficientes para gerar estas vazões sem haver variação da pressão no próprio reservatório (obtidas através da compensação constante do volume de saída da solução pelo correspondente de ar comprimido);
- grande reserva de ar comprimido;
- líquidos pouco compressíveis (soluções aquosas)
- tubulação com diâmetro de alguns milímetros (utilizaram-se 3 mm) e de pequeno comprimento (utilizou-se o máximo de 1m) para evitar perdas de carga;
- pressão atmosférica no conduto de saída do efluente (sem contra-pressão);
- não podem ocorrer mudanças de fases dos fluidos envolvidos.

Levando-se em conta as considerações apresentadas, inicia-se a descrição de todo o sistema, partindo-se do *Painel de Controle*. Como já foi salientado, o sistema tem como vantagem excepcional a redução do tempo experimental, porque ensaia simultaneamente várias colunas sujeitas à mesma pressão. Para as condições exigidas na presente pesquisa foi necessário construir 14 colunas. Este número, em outras situações, pode ser até maior, cujo limite está condicionado mais a aspectos de operacionalidade experimental do que construtivo .

i) Painel de Controle

Foi construído para o gerenciamento da fonte de ar comprimido e da energia elétrica do sistema. A fonte de ar comprimido é constituída de dois reservatórios, um **primário** (ligado a um compressor) e outro **secundário**, intercalado no sistema. Opera-se apenas com o reservatório primário, enquanto o outro permanece como reserva para ser acionado automaticamente, quando a pressão do reservatório primário abaixar para um limite mínimo

pré-fixado. Esta operação é possível graças a uma válvula elétrica que efetua a troca de disponibilidade dos dois reservatórios.

Partes Componentes do Painel

O painel de controle consiste de uma placa de compensado de madeira de 60x70 cm, onde se encontram instalados os componentes básicos, mostrados na Figura 5.2.

O diagrama de fluxo do painel segue o esquema como exposto na Figura 5.3. A entrada de ar no sistema, vindo do reservatório primário (de capacidade de 250 l; com compressor acoplado), dá-se pela parte superior (1) do painel. O ar, à pressão de aproximadamente 758 kPa, sofre redução para 660 kPa pelo bloqueio do regulador (2) acoplado ao manômetro (3) que registra esta pressão.

A partir desse ponto, o ar pode seguir duas vias até atingir a válvula solenóide (4). Uma passa pelo pressostato (5), e a outra por um reservatório secundário de 20 litros (6).

Para o armazenamento de ar no reservatório secundário (6), fecha-se a torneira de esfera (8), e a pressão no seu interior poderá ser medida no manômetro (9). No fim da tubulação efluente do reservatório secundário (6) há uma torneira de esfera (10) que, uma vez aberta, possibilita a chegada do ar à válvula solenóide (4).

O objetivo de instalar-se o pressostato (5) é regular a utilização das duas vias de fornecimento de ar, em função da pressão do reservatório principal. O pressostato trabalha em um diferencial de 244 kPa e sensibiliza-se quando a pressão do compressor abaixar para o valor de 336 kPa. Nesse momento é acionada, eletricamente, a válvula solenóide (4) que bloqueia essa entrada de ar e, simultaneamente, permite que a alimentação seja feita pelo reservatório secundário (6). Um *led* (7), quando aceso, acusa o funcionamento da válvula solenóide.

(a) pressostato, marca SHRAEDER BELLOWS PARKER, modelo 6390 – 00, configurado para um diferencial de pressão de 244 kPa; (b) válvula solenóide universal de 3 vias e ação direta, marca SHRAEDER BELLOWS PARKER, modelo B3-3-1049. Controla as entradas de ar do reservatório primário e secundário e é acionada pelo pressostato;	(c) led indicador do funcionamento da válvula solenóide; (d) regulador de pressão NORGREN; (e) regulador de pressão ARPRES; (f, g, h, i) manômetros; (j) torneira de esfera de aço; (l) carregador de bateria com lampada de 100w; (m) temporizador da bomba peristáltica.

FIGURA 5.2 . Painel de controle do sistema de ar comprimido.

Funcionamento do Painel

A condição inicial será retomada, ou seja, a alimentação volta a ser realizada pelo reservatório principal, após ter sido eliminado o problema que causou o abaixamento da sua pressão, e ela atinja o valor de 581 kPa. Nesta pressão, o pressostato (5) desenergiza a válvula solenóide (4), desbloqueando a entrada principal de ar.

Para reposição do ar do reservatório secundário (6), que foi usado nessa situação emergencial, abre-se o registro (8) e, após o preenchimento que pode ser observado no manômetro (9), fecha-se o registro.

(1) entrada de ar	(10) torneira de esfera de aço
(2 e 3, 8 e 9, 11 e 13, 15 e 16) válvulas e manômetros	(12) desumidificador
(4) válvula solenóide	(14) válvula
(5) pressostato	(17) bateria de 12 volts x 56 ampères
(6) tanque secundário	(18) entrada de corrente alternada
(7) led da válvula solenóide	(19) tomada do temporizador
	(20) tomada do carregador de bateria

FIGURA 5.3 - Diagrama do painel de controle mostrando os principais componentes e as vias de fluxo do ar comprimido.

A válvula solenóide (4), cujo diagrama de fluxo é exibido na Figura 5.4, possui duas entradas de ar e apenas uma saída que vai para o sistema de regulagem da pressão, colocado logo em seguida. Ele é composto pela válvula reguladora (11) acoplada ao desumidificador (12) e ao manômetro (13), e pelas válvulas reguladoras (14) e (15) colocadas uma após a outra. Esse conjunto de válvulas permite maior precisão e facilita o controle da pressão. A primeira (11) abaixa a pressão de 660 para 300 kPa, a segunda (14) abaixa a pressão de 300 para 160 kPa e a terceira (15) para 76 kPa. Esta pressão é mostrada pelo manômetro (16) instalado na terceira válvula reguladora. O ar, a partir desse ponto, não sofre mais redução e dirige-se para o *Sistema Distribuidor* em direção aos reservatórios de solução.

FIGURA 5.4 - Diagrama de fluxo de ar na válvula solenóide tipo universal. 1 - Entrada de ar do reservatório principal; 2 - entrada de ar do reservatório secundário; 3 - saída para o sistema regulador de pressão.

Para que o sistema funcione mesmo quando houver falhas prolongadas na alimentação principal de energia elétrica (18), uma bateria (17) de 12 volts por 56 ampères foi colocada no circuito para energizar a válvula solenóide que, por sua vez, é acionada pelo pressostato (5). Isto permite que se trabalhe com uma excelente margem de segurança em relação à demanda de ar utilizado, porque a energia da bateria é capaz de manter a válvula ligada por um tempo superior a 50 horas. Este sistema foi acionado algumas vezes durante os ensaios, devido a blecautes locais e regionais.

Duas tomadas, controladas por interruptores, foram embutidas no painel, uma (19) para receber o temporizador que liga e desliga automaticamente a bomba peristáltica (que homogeniza as soluções contidas nos reservatórios) e a outra (20) para receber um carregador eletrônico de bateria. Ele é do tipo que usa lâmpada de 100 watts, em série, como resistência elétrica e fornece, para a bateria, carga total de 56 ampères após oito horas. O tempo de carga poderá ser reduzido utilizando-se lâmpada de 150 watts. Todo o circuito elétrico, apresentado na Figura 5.5, foi feito com fiação embutida localizada atrás do painel.

Em resumo, o sistema de funcionamento descrito permite que a alimentação de ar comprimido seja mantida continuamente, lembrando que uma vez interrompido o fornecimento de energia para o compressor ou a sua própria quebra acidental, tem-se ainda um tempo para se consumir o ar que se encontra no reservatório secundário.

O cálculo deste tempo foi feito levando-se em conta: a) volume do reservatório secundário ($V_1 = 20$ l); b) pressão inicial ($P_1 = 660$ kPa) no momento em que, automaticamente, o reservatório secundário é acionado; c) pressão final ($P_2 = 300$ kPa), ou

seja, o valor mínimo que permite manter a pressão de trabalho no sistema; d) vazão de ar ($q = 0,17 \text{ l/h}$) para injetar, simultaneamente, as soluções em todas as colunas utilizadas.

Tem-se na condição inicial, a pressão absoluta (P_1) que atua no volume (V_1). A condição final corresponde à pressão (P_2) e volume (V_2). Pode-se escrever:

$$P_1 V_1 = nRT \text{ e } P_2 V_2 = nRT$$

ou

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Substituindo-se os valores atrás mencionados

$$(660 + 100) \cdot V_1 = (300 + 100) \cdot V_2$$

obtem-se

$$V_2 = 1,9 \cdot V_1 = (1,9 \times 20) = 38 \text{ l}$$

dessa forma,

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 38 - 20 = 18 \text{ l}$$

Pode-se obter então o tempo que o sistema pode funcionar considerando-se a reserva de ar disponível

Sendo

$$q = \Delta V / \Delta t = 0,17 \text{ l/h}$$

assim,

$$\Delta t = 18 / 0,17 = 105,8 \text{ h}$$

Portanto, para uma vazão de $0,17 \text{ l/h}$, o reservatório secundário mantém um fluxo contínuo para todas as colunas durante um tempo estimado de 105 horas, tempo mais que suficiente para que o reservatório primário seja, novamente, colocado em funcionamento.

Nesta dedução, consideraram-se os seguintes aspectos:

1. a pressão de trabalho de 76 kPa foi escolhida através de ensaios prévios utilizando-se bomba peristáltica [Capítulo 4, item 4.4.2];
2. volume total de solução, gasto por hora ($q = 0,17 \text{ l/h}$), foi determinado através de simulações e ensaios-pilotos em colunas de solos submetidas a pressões e vazões semelhantes às aquelas que seriam usadas nos experimentos.

FIGURA 5.5 – Esquema do circuito elétrico do painel de controle.

ii) *Distribuidor de Ar*

O distribuidor de ar comprimido destinado a conduzir o ar para os 14 reservatórios de soluções a serem injetadas dentro das colunas, apresentado nas Figuras 5.6 e 5.7, foi elaborado com material facilmente encontrado no comércio de materiais para construção civil. A utilização de peças de ferro galvanizado e de latão, com medidas padronizadas, evitou serviços de usinagem em torno mecânico e tornou fácil a construção, necessitando apenas de ferramentas básicas. Trata-se de um sistema simples, de pequeno porte e de baixo custo. Entretanto foi necessário colocar, em um mesmo ponto da tubulação, mais de uma conexão para se reduzirem os diâmetros (ex.: a redução de $\frac{3}{4}$ " para $\frac{1}{4}$ ", foi feita de $\frac{3}{4}$ " para $\frac{1}{2}$ " e de $\frac{1}{2}$ " para $\frac{1}{4}$ ").

Em resumo, é um sistema composto por segmentos de canos (rosqueados a cruzetas, torneiras e outras conexões) que distribui o ar comprimido para diversos ramais independentes que são conectados aos reservatórios de soluções. A descrição deste aparato e de seus componentes terá como base o esquema apresentado na Figura 5.6.

O ar comprimido, com a pressão ajustada no painel por meio do conjunto de válvulas e manômetros, entra no distribuidor de ar através da torneira de esfera de $\frac{1}{4}$ " [Figura 5.6 (5)]. Ela tem a função de liberar ou interromper o fluxo para a tubulação principal de diâmetro $\frac{3}{4}$ " (11). O manômetro de precisão (4), com escala de 0 a 202,66 kPa (0 - 2 atm), colocado em uma das extremidades da torneira de esfera (5), permite a leitura para que se proceda ao ajuste final da pressão do ar.

A escolha do diâmetro de $\frac{3}{4}$ " para a tubulação principal foi para criar uma antecâmara que garantisse volume e vazão suficientes de ar para alimentar todos os terminais (15) de 3mm de diâmetro interno. Após as reduções de $\frac{3}{4}$ " para $\frac{1}{2}$ " e de $\frac{1}{2}$ " para um $\frac{1}{4}$ " (7 e 6), a tubulação não é mais de ferro galvanizado e são conectadas torneiras de esfera de aço de $\frac{1}{4}$ " (5) que, por sua vez, acoplam tês de latão de $\frac{1}{4}$ " NPT (3). Cada tê possui um dreno (12) instalado em uma das saídas, que serve tanto para aliviar intencionalmente a pressão antes de se proceder a recarga do reservatório, como para permitir a saída de ar durante a recarga. Na outra saída do tê acopla-se a **válvula de segurança** (I) e, em seguida, o tubo Poly-Flo (15) que conduz o ar até os reservatórios de soluções.

A previsão de sistemas de segurança contra eventuais vazamentos é de fundamental importância. Por isso, foi idealizada uma **válvula de segurança**, tal como apresentada nas Figuras 5.6 (I) e 5.9 (3), que é composta por um tubo Poly-Flo de 50 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro, com um conector de $\frac{1}{4}$ "NPT em cada extremidade. Contém no seu interior uma esfera de aço que pode movimentar-se livremente de uma extremidade à outra do tubo, tocando nos conectores. O tubo Poly-Flo foi escolhido por sua rigidez e durabilidade, e a esfera de aço, por seu peso. Como esta esfera pode movimentar-se com facilidade de cima a baixo do tubo, se a remessa de ar for muito grande, ela será empurrada para cima, tampando instantaneamente a passagem do ar. Isto se torna muito relevante quando se considera a segurança do sistema, porque caso ocorram vazamentos (nos reservatórios, nas colunas, nas tubulações, etc.), não provocarão o abaixamento da pressão de todo o sistema.

1 Conector de mangueira em latão de 1/2"	11 Cano de ferro galvanizado 3/4", rosqueáveis
2 Luva em latão de 1/2" para 1/4"	12 Dreno de latão de 1/4"
3 Tê em latão, macho, 1/4" NPT	13 Conector de latão 1/4" Poly-Flo
4 Manômetro	14 Porca de latão 1/4" e anilha de plástico
5 Registro de esfera em latão de 1/4"	15 Mangueira Poly-Flo de 3 mm de diâmetro interno
6 Niple em ferro galvanizado de 1/4"	16 Esfera de aço de 2 mm de diâmetro
7 Redutor em ferro de 1/2" para 1/4"	17 Conector de latão 1/4" duplo-Poly-Flo
8 Cotovelo em ferro galvanizado de 1/2"	A Pontos de Conexão
9 Niple em ferro galvanizado 3/4" para 1/2"	(I) Válvula de Segurança
10 Cruzeta em ferro galvanizado de 3/4"	(II) Ramal para o reservatório

FIGURA 5.6 - Detalhes construtivos do distribuidor de ar e componentes.

As válvulas foram instaladas em cada um dos quatorze ramais na posição entre o dreno e a tubulação de saída, fazendo parte, portanto, da tubulação flexível que conduz o ar dos ramais aos reservatórios de soluções.

O conjunto de distribuição de ar, incluindo-se as válvulas de segurança, mede 150cm de comprimento, 25 cm de largura e 30 cm de altura. Antes de entrar em operação, passou pelos seguintes testes:

- verificação de vazamento a uma pressão de ar de 690 kPa (10 vezes maior daquela a ser utilizada nos ensaios de percolação) com imersão total em tanque de água;
- funcionamento de todos os drenos e dos registros de esfera;
- verificação do acionamento de todas as válvulas de segurança.

As operações de distribuição de ar para gerar pressões nos reservatórios de soluções serão tratadas nos itens 5.3.2 (i) *Funcionamento do Sistema de Distribuição de Ar* e (ii) *Operação de Recarga dos Reservatórios*.

FIGURA 5.7 - Distribuidor de ar com 14 ramais e manômetros (1 e 2)

5.3.2 Reservatórios para Soluções.

Foram projetados com uma capacidade de aproximadamente 1,8 l, necessária para abastecer a percolação contínua de duas colunas (com as amostras estudadas) durante três dias. Esse tempo foi estimado para se estabelecer uma rotina de laboratório que evitasse sobrecarga de trabalho nas seguintes operações: preparação das diferentes concentrações de soluções contaminantes, recarga dos reservatórios, coleta de efluentes, determinações físico-químicas, etc.

Os reservatórios foram construídos para resistirem às pressões internas de 200kPa (cerca de 3 vezes a pressão de trabalho) sem deformações em suas paredes. Nessas condições tubos de PVC, com diâmetros em torno de 110 mm, mostraram-se ser os mais adequados.

Eles são comumente encontrados no mercado de peças para instalações hidráulicas em dois tipos, que se distinguem pela cor e pela espessura: o branco e o marrom. O material branco é usado para esgoto, tem parede fina, resiste menos à pressão e é mais barato que o marrom. Entretanto, como haveria a necessidade de se adaptarem conexões rosqueáveis, a espessura da parede do tubo branco não permite a confecção das respectivas roscas.

Optou-se pela utilização do tubo de material marrom, o mesmo usado também nas colunas de percolação, por ter espessura da parede suficiente para a confecção de rosca e ser praticamente indeformável nas condições das pressões solicitadas. Ele é utilizado normalmente em instalações hidráulicas, que requerem resistências a altas pressões, como em edifícios de vários pavimentos ou em outras construções de grande porte.

Para se confeccionar os reservatórios com a capacidade estimada de 1,8 l usaram-se tubos com comprimento de 250 mm com tampas superior e inferior, também de PVC, coladas nas extremidades. Os detalhes construtivos serão a seguir descritos, conforme encontram-se esquematizados na Figura 5.8.

Na tampa (*cap*) superior (10), são conectadas três conjuntos de peças. O primeiro (5 a 9) é rosqueado no seu centro e serve para alimentação de ar. Trata-se de um “cabeçote” com rosca de 2” confeccionado em PVC que, por sua vez, apresenta uma entrada para receber o ar comprimido que vai a uma câmara inflável (11) nele afixada. O segundo conjunto de peças (1 a 4), colado em um furo ao lado do primeiro, é usado para o enchimento do reservatório com as soluções. Consiste de um cano que recebe uma torneira de esfera e um funil de diâmetro de $\frac{1}{2}$ ” todos de PVC marrom. A escolha desse diâmetro se deve à dimensão comercial da torneira e à necessidade de recarga fácil e rápida do reservatório. O terceiro conjunto de peças é constituído por um adaptador de PVC (12), rosqueado lateralmente ao *cap*, onde é conectada a mangueira (13) que serve para circular a solução trazida da base do reservatório pela bomba peristáltica. Esta circulação serve para promover a homogeneização da solução.

A base do reservatório também consta de uma tampa de PVC (15), semelhante à superior, possui dois conjuntos de peças ambos relacionados à movimentação da solução. Um (18 a 22) é para a saída da solução que alimenta a coluna de percolação, e o outro é constituído por um adaptador (16), idêntico ao já descrito, para conectar a mangueira (17) à bomba peristáltica. No primeiro conjunto de peças, por onde sai a solução, há uma torneira de esfera (4) que permite a interrupção do fluxo para a operação de recarga do reservatório.

No interior do reservatório, conectada à entrada de ar, encontra-se a câmara elástica (11), que se expande e impulsiona a solução para as colunas. Uma das grandes preocupações, durante a construção desta parte do equipamento, foi a busca de membranas finas, de pouco volume, com as seguintes características: (a) boa elasticidade para que o enchimento seja feito com o mínimo de perda de carga e também não sofram considerável deformação após o esvaziamento; (b) resistentes para não se romperem em uso prolongado; (c) praticamente impermeáveis para evitarem trocas de substâncias entre os dois meios (líquido e gasoso); (d) não reajam com as soluções iônicas estudadas. Uma câmara de borracha seria adequada mas, em contato direto e prolongado com as soluções, além de permitir a passagem de moléculas de ar, poderiam ocorrer reações. Por estas razões, a escolha recaiu em duas membranas: uma

de borracha natural para se ter o efeito elástico (câmara de ar de bola de futebol), e a outra (inerte) de PVC transparente e flexível, que funciona como revestimento da primeira.

A técnica para este revestimento foi a seguinte: cortou-se um retângulo de PVC flexível de 200 mm x 120 mm, e no seu centro fez-se um furo com vazador de $\phi = 17,5$ mm para passar o tubo de entrada de ar (8) que sustenta a câmara. O retângulo foi dobrado transversalmente ao meio, envolvendo a câmara (previamente embebida externamente por silicone líquido), suas laterais e sua base foram “costuradas” em seladora elétrica, deixando uma pequena abertura para ser selada após aplicação do vácuo.

A câmara assim descrita colocada no interior do reservatório tem, portanto, a função de receber o ar injetado sobre pressão, se expandir e forçar a solução para as colunas de percolação. Quando a capacidade máxima do reservatório estiver próxima de ser atingida, a câmara tocará na parede interna do cilindro, provocando a separação da solução em duas porções: uma superior e outra inferior. Para que ainda continue ocorrendo a homogeneização da solução, que é feita através da bomba peristáltica, foi fixado longitudinalmente na parede interna do cilindro, um tubo Poly-Flo (25) de 230 mm de comprimento com diâmetro interno de 1mm. Ele promove a passagem da solução da porção superior para a porção inferior do reservatório.

No sistema de percolação que foi desenvolvido para processamento de um conjunto de colunas, um reservatório é sempre acoplado a outro idêntico e, funcionam em pares para alimentar duas colunas de solo simultaneamente. Utiliza-se cada reservatório, separada e alternadamente, para não haver interrupção na alimentação das colunas, quando um deles estiver sendo recarregado. O mesmo se aplica, quando se usa apenas uma coluna de percolação.

Foram construídos, inicialmente, dois reservatórios pilotos (seguindo-se o que já foi descrito) usando-se tubos transparentes de *plexiglass*, para permitir o acompanhamento visual na fase de testes, o processamento em seus interiores, as operações de enchimento, esvaziamento e de circulação de soluções.

É interessante lembrar que a homogeneização da solução nos reservatórios é efetuada por circulação, utilizando-se bomba peristáltica [Figura 5.10(X)] que succiona o líquido da porção inferior e injeta-o na porção superior do reservatório. Esta operação

processa-se automaticamente, com o auxílio de um temporizador vide Figura 5.2(m), em intervalos de tempo pré-determinados.

(i) Funcionamento do Sistema de Distribuição de Ar

O fluxo de ar, que sai do painel de controle entra no distribuidor e se dirige para os ramais em direção aos reservatórios. Em cada ramal (vide figuras 5.9 e 5.11) se encontra uma torneira de esfera (1) acoplada a um dreno (2) para o esgotamento de ar do reservatório de soluções. A seguir, é conectada a válvula de segurança (3) que impede a remessa descontrolada, a maior, do ar sob pressão. A indicação do fluxo de ar e o sentido da circulação das soluções, que serão tratados nos próximos tópicos, podem ser observados na Figura 5.10.

A Figura 5.11 oferece uma visão de maior detalhe para se acompanhar a explicação do procedimento referente ao início da distribuição de ar comprimido e, posteriormente, à recarga dos reservatórios.

Para dar início a distribuição de ar comprimido, deve-se certificar de que todas as torneiras de esfera do sistema de distribuição de ar estejam na posição “fechada”. Se os conjuntos de reservatórios para os influentes de todo o sistema já estão conectados, é necessário atenção para se manterem todas as suas torneiras fechadas, principalmente a do conduto de alimentação [Figura 5.11 (4)]. Só a partir deste momento, pode ser aberta a torneira que conecta o distribuidor ao painel de controle [Figura 5.10 ①]: Após a escolha do reservatório a ser usado, deve-se permitir a entrada de ar, da seguinte forma: tomar um ímã e posicioná-lo na base da válvula de segurança [Figura 5.9 (3)] correspondente ao reservatório a ser ativado; atrair a sua pequena esfera móvel de aço para baixo na a posição (1) “aberta”; ao mesmo tempo em que, muito vagarosamente, começa-se a abrir a torneira (1). Pode-se liberar, depois desses passos, o fluxo de influente para as células de percolação, abrindo-se a torneira [Figura 5.11 (5)].

1. Funil em PVC marrom, $\frac{1}{2}$ ", para a entrada da solução
2. Pedaco de cano de $\frac{1}{2}$ ", em PVC marrom, de 40 mm de comprimento
3. Conector de $\frac{1}{2}$ ", rosca-liso, em PVC marrom
4. Tomeira de esfera de $\frac{1}{2}$ ", em PVC marrom
5. Mangueira Poly-Flo de $\frac{1}{4}$ " para a entrada de ar
6. Porca de latão de $\frac{1}{4}$ " e anilha de plástico
7. Conector de latão de rosca $\frac{1}{4}$ " Poly-Flo e $\frac{1}{4}$ " NPT
8. Pino com rosca macho de 1", em poliéster, com furo longitudinal de $\frac{1}{8}$ ", e rosca fêmea $\frac{1}{4}$ " NPT no topo, para alojar conector
9. Cabeçote confeccionado em PVC branco, com furo de 1" que atravessa longitudinalmente os 50mm de altura. No topo há furação que permite o uso de chave especial. Base e rosca macho de 2"
10. Tampa superior em PVC marrom, colado ao tubo
11. Membranas elásticas: (câmara borracha inflável, revestida por silicone líquido e por um plástico de PVC de 1 mm de espessura)
12. Bico de $\frac{1}{4}$ " Poly-Flo confeccionado em PVC branco, para a entrada da solução em rodízio
13. Mangueira Poly-Flo que traz para a câmara a solução em rodízio para homogeneização
14. Tubo de PVC marrom, diâmetro interno de 97,4 mm
15. mm
16. Tampa inferior em PVC marrom, colado ao tubo
17. Adaptador de $\frac{1}{4}$ " Poly-Flo confeccionado em PVC branco, para a saída da solução em rodízio
18. Mangueira Poly-Flo que succiona a solução para homogeneização
19. Conector $\frac{1}{2}$ " para $\frac{1}{4}$ " em PVC branco
20. Cotovelo de $\frac{1}{2}$ ", rosca-liso
21. Pedaco de cano de $\frac{1}{2}$ ", em PVC marrom, de 70 mm de comprimento
22. Tê de $\frac{1}{2}$ ", liso em PVC marrom
23. Tê confeccionado em PVC branco, com bicos de $\frac{1}{4}$ " Poly-Flo
24. Mangueira Poly-Flo que leva a solução à coluna A
25. Mangueira Poly-Flo que leva a solução à coluna B

FIGURA 5.8–Detalhes construtivos do par de reservatórios para solução

FIGURA 5.9 – Parte do Sistema de distribuição de ar mostrando quatro ramais, todos formados por um cotovelo, duas reduções, onde se encaixa a torneira de esfera(1), seguido pelo dreno (2) e a válvula de segurança (3).

ii) Operação de Recarga dos Reservatórios

Semelhante ao procedimento anterior, a recarga dos reservatórios deve ser feita com atenção, para não haver surpreendentes jorros de solução no operador. Ela é feita partindo-se do pressuposto da Figura 5.12, que o reservatório posicionado no lado direito (B) esteja em funcionamento e que o reservatório (A) necessite de recarga. A operação de recarga tem as seguintes etapas:

1. certificar-se de que as torneiras (1) e (3), Figura 5.12, estão fechadas;
2. esgotar o ar do interior da câmara elástica do reservatório (A), abrindo-se o dreno do respectivo ramal do distribuidor de ar;

3. abrir a torneira (5), para adicionar o líquido até completar o volume do reservatório, o que provocará a saída de todo o ar existente dentro da câmara elástica;
4. em seguida, fecha-se essa torneira (5) e o referido dreno, só então o reservatório (A) estará pronto para ser utilizado;
5. O reservatório é posto em funcionamento, fazendo-se a injeção de ar, de acordo com o procedimento já descrito no sub-item (i)

FIGURA 5.10 – Fluxos de ar comprimido, no distribuidor, e de líquido em processo de circulação. (1A e 1B) a (7A e 7B) pares de reservatórios; H_2O , $K[A,B,C]$ e $Cu[A,B,C]$ líquidos percoladores; (1 a 14) colunas; (X) bomba peristáltica; ① entrada de ar comprimido vindo do painel de controle

5.3.3 Colunas de Percolação

São constituídas basicamente de um cilindro, onde é compactado e também ensaiado o corpo-de-prova e, de duas tampas móveis uma de topo e outra de base. Estas tampas são comprimidas (fixadas) ao cilindro, através de duas placas de ferro tracionadas por 4 hastes (tirantes) com roscas e porcas. Será feita uma descrição detalhada do tipo de coluna que foi desenvolvido na presente pesquisa, com todos os seus componentes (Figura 5.13)

FIGURA 5.11 – Esquema para ilustrar o procedimento de liberação de ar comprimido para dentro do reservatório. (A) Reservatório; (1) torneira de esfera do distribuidor de ar; (2) dreno; (3) válvula de segurança; (4) torneira de esfera do conduto de alimentação; (5) torneira de esfera que libera a solução para a célula de percolação.

FIGURA 5.12 – Esquema para entender o procedimento de recarga dos reservatórios: (1) e (4) – torneiras do distribuidor de ar; (2) e (3) – torneiras para passagem de influente; (5) e (6) – torneiras para recarga do reservatório

A tampa superior [Figuras 5.13 (2) e 5.14] é de PVC marrom, de 136 mm de diâmetro externo e 110 mm de diâmetro interno. Têm um furo central com rosca de $\frac{1}{2}$ " onde se prende o bico de alimentação, Figura 5.13 (1). Ao redor do bico, na parte interna foi colado um pequeno *cap* sem fundo e totalmente perfurado (5), que tem a função de segurar a placa crivada (3) quando houver reação de movimento ascendente do material compactado.

Na parede interna da tampa também foi colado um anel duplo de PVC (6), provido de um rebaixo para melhor ajustar a placa crivada ao *cap* (5). Na interseção da parede com o anel duplo de PVC foi realizado, com o torno mecânico, um nicho para acomodar o anel circular [*O-ring* (4)] de vedação.

A tampa inferior [Figura 5.13 (2), 5.15], consiste de um *cap* idêntico ao da tampa superior, e possui três furos: um central (11), com rosca de $\frac{1}{4}$ " por onde se encaixa o bico de coleta central; outro lateral (12), idêntico, para coletar o efluente que escoar próximo da parede; e o terceiro furo (9), de pequeno diâmetro ($\frac{1}{32}$ "), que serve de "respiro" para a saída dos efluentes. Da mesma forma descrita para a tampa superior, também são colados os anéis duplos de PVC (6), e feito o alojamento do anel circular de vedação (4). Dois *caps* de PVC foram colados concentricamente na tampa. Um deles, o menor (5), é semelhante ao da tampa superior, sua função é suportar os esforços do solo originados pela aplicação de soluções sob pressão, transmitido pelas placas de PVC crivadas (3). O outro *cap* (10) serve para delimitar o efluente central do de parede. O volume total disponível no interior dessa tampa é de aproximadamente 600 cm^3 e, após a colocação da coluna de solo, é de aproximadamente 150 cm^3 .

A placa de PVC crivada é um disco feito com placa de PVC branco com diâmetro de 8,5 cm e 4 mm de espessura [figuras 5.13 (3), 5.14 e 5.15]. Apresenta cinco sulcos anelares concêntricos, homogeneamente distribuídos no diâmetro, e oito sulcos radiais, que vão do primeiro furo externo até o furo central da placa. Esses sulcos servem para conduzir o efluente para os furos da placa situados nas intersecções, promovendo o deságüe nos bicos de coleta de centro e de parede. Para evitar as cargas superficiais excedentes, dada a superfície muito polida do PVC, optou-se por lixá-las (com lixa 80 e, após, 150) e, depois de limpas e secas, passou-se éter. Os sulcos radiais, com profundidades de 1,2 a 2,5 mm foram feitos com fresa de 3 mm em furadeira de bancada, enquanto que os concêntricos, de mesma profundidade, foram realizados em torno mecânico. Os furos nas intersecções foram feitos em furadeira de bancada, com broca 3,5 mm.

A placa crivada colocada no topo da coluna tem sua face fresada voltada para cima e a face lisa em contato com um disco de malha de aço inox de 400 *mesh* [Figura 5.13 (7)], que por sua vez assenta-se sobre o solo. Na base da coluna de solo é colocado um “sanduíche” de duas placas, ambas com a face fresada voltada para cima, com a furação coincidente, recheadas por um disco de malha de aço inox idêntico ao anterior. Foi feito assim para impedir a formação de ondulações na malha de aço que induziriam todo o fluxo para a saída lateral de efluente [bico de coleta (12), Figura 5.13]. A face fresada aparente no “sanduíche” é colocada em contato com a base da coluna de solo, não antes de preencher os seus sulcos com o mesmo solo.

A parte do reservatório correspondente ao cilindro [figuras 5.13 (8) e 5.16], é um tubo de PVC marrom com altura média de 150mm, com diâmetro interno de 97 mm e externo 110mm. O diâmetro externo sofreu pequena redução, executada em torno mecânico, até que entrasse com facilidade no *cap*. Foram torneados sulcos transversais à parede interna para evitar o deslocamento do solo, quando sob pressão, e para deixar uma superfície estriada não favorável ao fluxo de líquidos; e dois sulcos (berços) de assentamento do anel circular de vedação (4), um superior e outro inferior. As abraçadeiras mostradas na Figura 5.16 servem para evitar a variação de diâmetro do cilindro durante a compactação do corpo-de-prova.

Antes de serem usados, os cilindros foram lavados com água e detergente, enxaguados com água de torneira, e depois com água destilada-deionizada em abundância. Após secos, foi aplicado éter etílico para se evitarem as tensões (cargas) superficiais. O mesmo procedimento foi feito com todas as outras peças de PVC do sistema de percolação.

Em resumo, na construção da coluna de percolação, algumas inovações foram introduzidas para possibilitar melhor desempenho e resistência a elevadas pressões:

- sulcos transversais na parede interna do tubo, para evitar o fluxo preferencial no contato solo-parede e o deslocamento do solo dentro da coluna;
- vedação perfeita para altas pressões;
- uso de uma malha de aço inox de 400 *mesh* para retenção das partículas finas do solo durante a percolação;
- coletores diferenciados para os efluentes central e lateral, colocados na base da coluna;

- cilindro com parede espessa (6,5 mm), cintado por meio de três abraçadeiras de aço, cuja finalidade é aumentar a resistência do cilindro às tensões produzidas na compactação do solo, e evitar modificações na forma da sua seção transversal;
- tratamento químico da parte interna da célula de percolação, com éter, para eliminar graxas e impurezas, visando reduzir a tensão superficial.

FIGURA 5.13 – Visão rebatida do corte longitudinal da célula de percolação, mostrando alguns detalhes.

O volume do cilindro teve de ser medido através do seu conteúdo em água destilada à temperatura de 25°C, por causa dos sulcos transversais internos. As dimensões das partes componentes da célula de percolação estão ilustradas na Figura 5.17.

FIGURA 5.14 – Tampa superior da célula de percolação, mostrando a parte interna e a externa com o bico receptor de influente e o *plug* do “respiro”. Também pode ser observada a placa crivada.

FIGURA 5.15 – Tampa inferior da célula de percolação, mostrando a parte interna e a externa com os bicos de coleta central e lateral. Também pode ser observada a placa crivada.

Foram construídas 17 unidades destas células e três protótipos, tornando-se necessária, face a esta quantidade, a usinagem das peças, separadamente, e em série. Depois de montados, todos os conjuntos foram submetidos a testes de pressão para verificar possíveis vazamentos. Os resultados foram plenamente satisfatórios, não havendo necessidade de ajustes ou modificações das colunas, atestando a excelente qualidade do projeto sob o ponto de vista hidráulico.

FIGURA 5.16 – Cilindro da célula de percolação, exibindo sulcos internos e abraçadeiras de aço.

FIGURA 5.17 – Dimensões das partes componentes da célula de percolação.

5.3.4 Interface para Medidas de Pressão

Os manômetros, por serem metálicos (ligas de cobre), não devem ser utilizados diretamente para medidas da pressão de soluções iônicas. Como se desconhecem manômetros não reativos, torna-se imprescindível a justaposição de uma interface para manterem inalteradas as propriedades das soluções influentes até que estas penetrem na célula de percolação.

Existem interfaces de pressão inertes, como a VIKI, porém não se conhece perfeitamente o seu funcionamento, mas sabe-se que tem que ser usada uma para cada solução, e que o preço das várias unidades necessárias para as diferentes soluções empregadas na presente pesquisa, é proibitivo.

Outra possibilidade de leitura de pressão, excluindo-se os manômetros, são os transdutores. Para utilizá-los, são necessários, além de uma interface, um decodificador, um computador e uma fonte de corrente elétrica constantemente ligada. De qualquer forma, até o momento, desconhecem-se transdutores quimicamente inertes quando submetidos ao contato direto com as soluções utilizadas na presente pesquisa.

Pelos motivos expostos, foi construída uma interface para se obter as leituras da pressão de entrada do influente no topo da célula de percolação, sem colocá-lo em contato direto com o manômetro, mantendo-se assim o requisito de inalterabilidade das propriedades do líquido influente.

Basicamente, consta de uma câmara cheia de água destilada –deionizada, composta de: a) um cilindro de acrílico branco transparente, tampado nas extremidades por placas de latão (com anéis de vedação); b) quatro hastes de cobre (tirantes) para manter essas placas presas ao cilindro; c) sete pinos rosqueáveis de PVC que atravessam a parede do cilindro; d) sete “bexigas”, de pequenas dimensões, feitas de PVC flexível.

A Figura 5.18 mostra as partes componentes da interface e servirá para a descrição dos detalhes construtivos. As “bexigas” são ligadas às tubulações por onde fluem as soluções contaminantes, sob pressão, que vão para dentro da célula de percolação. A tensão exercida pela solução, que ingressa em cada “bexiga”, é transmitida para a água contida no interior da câmara que, por sua vez, aciona um manômetro. Após efetuada a medida, alivia-se a pressão

da câmara drenando-se a “bexiga” (feita por duas pinças de Mohr intercaladas, colocadas nas mangueiras de silicone) e o manômetro volta na posição inicial.

O cilindro em acrílico branco transparente permite a visualização das “bexigas”, enquanto se opera o sistema, facilitando o monitoramento de tudo o que ocorre na câmara, e ainda possibilita agilizar a manutenção.

Detalhes construtivos - O cilindro de acrílico branco transparente, mede 400 mm de comprimento por 140 mm de diâmetro interno, possui ao longo de sua geratriz, sete orifícios, com rosca fêmea fina UNF de 12,7 mm, alinhados alternadamente em duas direções. Nos orifícios, encaixam-se sete condutos de PVC (ϕ interno = 2 mm) transversalmente à parede do cilindro. Devido à pequena espessura da parede (6 mm), foram ainda sustentados por apoios de Durepoxi e arruelas de latão de ambos os lados.

Do lado interno da parede do cilindro, esses condutos prolongam-se por 32 mm para cada um receber, uma “bexiga” de PVC, que é presa por uma pequena abraçadeira de nylon. Do lado externo da parede do cilindro eles mostram uma porção lisa de 10 mm, e na extremidade, rosca de 9,25 mm para receber o bico adaptador (anilha de plástico e porca) da mangueira que vem de uma derivação do topo da coluna. As arruelas, as abraçadeiras e os reforços de Durepoxi foram cuidadosamente revestidos por borracha de silicone, para se obter vedação perfeita.

Quatro abraçadeiras de aço, com 152 mm de diâmetro, dispostas espaçadamente ao longo do cilindro, servem para tensioná-lo e evitar deformação durante a aplicação da pressão. O ajuste do cilindro às tampas é feito através de anel circular de borracha, também recoberto por borracha de silicone para perfeita vedação. As tampas (esquerda e direita), elaboradas a partir de placas quadradas de latão, com 5 mm de espessura, têm um furo central com rosca fêmea fina de 1,27 mm. Na tampa esquerda, acopla-se o manômetro e, na direita, a mangueira de entrada de água para o interior da câmara. Esta última tem outro furo (respiro), com rosca de 1,27 mm e seu respectivo “plug” que serve para saída de ar durante o preenchimento da câmara com água. As placas também foram revestidas por borracha de silicone.

Após vários testes de percolação nas colunas com as amostras das misturas de solos estudadas, verificou-se, por comparação entre o manômetro da interface e os do painel de controle, que era mínima a perda de carga para o ar expandir as “bexigas” dos reservatórios

que impulsionam as soluções para as colunas [vide Figura 5.8 (11)]. Nestas condições, a pressão da solução é semelhante à do ar comprimido, podendo ser também medida diretamente pelos manômetros do distribuidor de ar [vide figura 5.7 (1) e (2)]. Portanto, para a pressão de 76 kPa usada nesta pesquisa pode-se até dispensar a interface, reservando a sua utilização aos ensaios de percolação que envolvem pressões mais baixas.

FIGURA 5.18 – Partes componentes da interface para medidas de pressão.

5.3.5 Considerações Gerais

Uma visão de conjunto do sistema de percolação encontra-se na Figura 5.19, em que se observa, com maior clareza, a disposição de todos os seus componentes. O equipamento mostrou eficiência e precisão no processamento de uma ou mais colunas de solos pouco permeáveis, constatadas não só nesta tese, como também numa dissertação de mestrado

recém concluída (BOFF, 1999). Nesta última, foram processadas sete colunas com soluções iônicas à pressão de 76 kPa; a obtenção de curvas de chegada que representam claramente o comportamento dos íons dessas soluções, e os bons resultados da modelagem corroboraram a eficiência do equipamento.

Quando da realização desses dois trabalhos, ocorreram diversas interrupções de energia elétrica que perduraram por várias horas, mas a continuidade dos experimentos foi garantida pelo acionamento automático do tanque de reserva de ar comprimido. Se tivessem sido utilizados outros tipos de equipamentos, como por exemplo as bombas, que necessitam de fornecimento contínuo de energia elétrica, não se teria alcançado bons resultados.

Como já salientado no início deste capítulo, foram feitas descrições detalhadas de todas as partes do equipamento para permitir a construção e a utilização por outros pesquisadores que, motivados pela divulgação de artigos em revista e apresentações em congressos, evidentemente, não tiveram acesso a todas essas informações.

Quanto aos custos envolvidos na construção do equipamento, a estimativa de gastos de suas partes componentes pode ser apresentada da seguinte forma: a) uma célula de percolação com dois reservatórios, US\$ 100,00; b) painel de controle do ar comprimido, US\$ 520,00; c) dois ramais de distribuição de ar, US\$ 20,00; d) fonte de ar comprimido (poderá ser aquela normalmente existente nos laboratórios, ou um pequeno compressor de capacidade de 552 kPa com tanque de 40 l, cujo preço básico é da ordem de US\$ 200,00.

Deve ser lembrado que, para não haver interrupção do fluxo de solução, a alimentação das colunas deve ser feita por dois reservatórios que trabalhem alternadamente; quando se usa um só tipo de solução, estes mesmos reservatórios podem acionar várias colunas, bastando apenas estabelecer uma rotina para coleta e análise dos efluentes.

A experiência que se tem até o momento confirma a boa qualidade do equipamento e permite sugestões de modificações como, por exemplo, a inclusão de mais manômetros e a confecção dos reservatórios com tubos transparentes (*plexiglass*), para visualizar e facilitar as operações de recarga. Embora houvesse o conhecimento dessas modificações e de suas vantagens, elas não foram incorporadas ao equipamento porque oneraria um pouco mais o orçamento inicialmente programado.

FIGURA 5.19 - Sistema de percolação em colunas. (A) painel de controle; (B) distribuidor de ar; (C) pares de reservatórios; (D) colunas de percolação; (E) interface para medidas de pressão; (F) bomba peristáltica; (G) frascos de coleta de efluente; (H) reservatório secundário; (I) bateria.

Outra sugestão feita, que deve ser objeto de estudos complementares, é a da redução da altura dos corpos-de-prova para um valor que seja ainda representativa para *liners* argilosos compactados com espessuras de 1000 mm. Esta redução, se concretizada, poderá diminuir significativamente o tempo de ensaio, mantendo-se a confiabilidade dos resultados finais.

Finalmente, a iniciativa de se construir um sistema de percolação para tornar viável a pesquisa originalmente proposta, ficou clara quando se confrontaram custos e deficiências apresentadas pelos equipamentos existentes, principalmente quanto à dificuldade de se ensaiar, com diferentes soluções, mais de uma dezena de amostras simultaneamente por tempo prolongado. Essa iniciativa foi consubstanciada pelas facilidades operacionais, infra-estruturais e técnicas existentes no Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, que forneceu apoio suficiente para projetá-lo e construí-lo de acordo com as necessidades impostas pelo grau de complexidade da presente pesquisa.

6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E DAS SOLUÇÕES APLICADAS NAS COLUNAS

6.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLOS

Os materiais inconsolidados empregados nos ensaios provêm do material resultante do intemperismo dos arenitos da Formação Botucatu (J-K) e dos basaltos da Formação Serra Geral (J-K). Foram extraídos na área de entorno da zona urbana da cidade de Ribeirão Preto, Estado de São Paulo. As amostras coletadas são do tipo deformadas e foram retiradas à profundidade de aproximadamente 3 m, a fim de serem atenuadas as influências da matéria orgânica, da incidência direta dos raios solares e da atividade antrópica. Esses materiais geológicos apresentam coloração intensamente avermelhada, indicando a presença de óxidos de ferro, característicos de regiões tropicais.

Foram coletados cerca de 300 kg de cada um desses materiais e levados ao laboratório para secagem ao ar, destorroamento manual e, em seguida, o peneiramento, em sistema vibratório mecânico de peneiras quadradas de malhas de 1 e 2 mm. A fração superior a 2 mm de diâmetro passou por novo processo de destorroamento e peneiramento (malha de 1 mm) sendo, após, misturada e homogeneizada no restante da amostra. A homogeneização foi executada exaustivamente, por processo manual, a fim de se obterem materiais bem uniformes das duas formações, para comporem as misturas a serem usadas nos corpos-de-prova dos ensaios de percolação.

Optou-se por três misturas que guardaram as seguintes proporções em massa seca Botucatu-Serra Geral (B:SG): Mix1, com 90% : 10%; Mix2, com 75% : 25%; e Mix3, com 60% : 40%. Dentre elas, a primeira foi excluída por não apresentar, quando compactada, a permeabilidade requerida para *liners*, ou seja, menor ou igual a 5×10^{-9} m/s.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

São apresentadas os resultados das análises térmicas diferenciais (ATD) e difratométricas, da fração < 0,037 mm das amostras das Formações Botucatu e Serra Geral.

6.2.1 Análises Térmicas da Fração Fina

Para as análises térmicas diferenciais, utilizou-se solo que passou por secagem em estufa, a 60° C, durante uma semana. Os ensaios foram realizados em amostras de aproximadamente 1g, em condições atmosféricas naturais, com aquecimento de 0 a 1000° C e em velocidade de 12,5° C por minuto. As interpretações mineralógicas tiveram como base os trabalhos de SANTOS (1989) e MACKENZIE (1957). Os termogramas obtidos são apresentados na Figura 6.1.

FIGURA 6.1 - Termogramas para os solos das formações Botucatu e Serra Geral.

6.2.2 Análise Difratométrica da Fração Fina

As lâminas foram produzidas pelos métodos do esfregaço da amostra e de sedimentação de suspensões. Nas lâminas obtidas por sedimentação, a análise da amostra foi feita de três maneiras: normal, com etilenoglicol e após aquecimento de 500°C. (Figura 6.2). Em detrimento dos outros dois, foi selecionado o difratograma do esfregaço para apresentação na Figura 6.2, por melhor preservar os picos. Um resumo da tipologia mineralógica é apresentada no Quadro 6.1.

FIGURA 6.2 - Difratomogramas de Raios-X em lâminas feitas por esfregaço dos solos estudados.

Como pode ser observado, no Quadro 6.1, a mineralogia das frações argila e silte dos materiais é coerente para latossolos, onde a intensa lixiviação não favorece a formação de argilo-minerais de alta capacidade de troca catiônica.

QUADRO 6.1 - Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina dos solos das formações Botucatu e Serra Geral.

AMOSTRA	MÉTODO	CONTEÚDO MINERALÓGICO
Botucatu	Análise Térmica Diferencial	caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe
	Difratometria de Raios-X	quartzo, caulinita, gibbsita
Serra Geral	Análise Térmica Diferencial	caulinita , óxidos e hidróxidos de Fe
	Difratometria de Raios-X	caulinita, magnetita, hematita, gibbsita, goethita e limonita

6.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

6.3.1 Análise Granulométrica Conjunta

Foi realizada de acordo com o método ABNT-MB 32, utilizando-se, como defloculante, hexametáfosfato de sódio (Na_3PO_4)_n. Os resultados estão exibidos nas Figuras 6.3 a 6.6 para os materiais originais das formações Botucatu e Serra Geral e as misturas (Mix2 e Mix3) que apresentaram permeabilidade mínima requerida para *liners* foram submetidas a esta análise. A Tabela 6.1 mostra a quantidade percentual das frações granulométricas nas amostras.

TABELA 6.1 – Percentual de ocorrência das frações granulométricas.

AMOSTRA	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)
Botucatu	76,4	4,9	18,7
Serra Geral	22,0	36,9	41,1
Mix2	64,2	8,2	27,6
Mix3	55,5	16,6	27,9

FIGURA 6.3 - Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu.

FIGURA 6.4 - Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral

FIGURA 6.5 - Curva granulométrica do material inconsolidado da mistura Mix2

FIGURA 6.6 - Curva granulométrica do material inconsolidado da mistura Mix3

6.3.2 Compactação

As características de compactação foram obtidas segundo o método ABNT-NBR 7182/82. Os valores da umidade ótima e da massa específica seca máxima das amostras Botucatu e Serra Geral confirmam os valores encontrados por LEITE (1997a), e os valores encontrados para a Mix2 confirmam os encontrados por BOFF (1999). Tabela 6.2.

TABELA 6.2 - Valores de teores de umidade ótima e massa específica seca máxima dos materiais estudados.

AMOSTRA	$w_{ótima}$ (%)	$\rho_{dmáx}$ (g/cm ³)	LEITE (1997a)		BOFF (1999)	
			$w_{ótima}$ (%)	$\rho_{dmáx}$ (g/cm ³)	$w_{ótima}$ (%)	$\rho_{dmáx}$ (g/cm ³)
Botucatu	11,23	1,96	11,26	1,96	---	---
Serra Geral	30,9	1,50	30,9	1,50	---	---
Mix 1	12,5	1,940	---	---	---	---
Mix 2	14,8	1,883	---	---	15,1	1,880
Mix 3	17,1	1,815	---	---	---	---

Com base nessas informações, e tendo em vista que a compactação seria realizada no cilindro de percolação, de dimensões não coincidentes das normatizadas, foi necessária uma compensação. Ela recaiu no número de golpes, que variou conforme as dimensões de cada cilindro, de forma a se imprimir a mesma energia que a do ensaio de Proctor normal (595 kPa).

Os resultados da compactação dos corpos-de-prova para o ensaio de percolação encontram-se nas tabelas 6.3 e 6.4, respectivamente, em relação à Mix2 e Mix3.

TABELA 6.3 - Características das colunas compactadas da Mix2 para os ensaios de percolação.

Folha resumo dos dados de compactação dos corpos-de-prova							
Mix2							
Mas. espec. sólidos (g/cm3)	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733
Mas. esp. séc. Máx. (g/cm3)	1,880	1,880	1,880	1,880	1,880	1,880	1,880
Umidade ótima (%)	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8
Umidade de compact. (%)	14,35	14,75	14,64	14,62	14,58	14,58	14,62
Desvio de umidade	-3,041	-0,338	-1,081	-1,216	-1,486	-1,486	-1,216
Data da compactação	03/09/97	03/09/97	03/09/97	03/09/97	03/09/97	03/09/97	03/09/97
Coluna nº	1	2	3	4	5	6	7
Altura coluna (cm)	14	14,2	13,93	14,15	13,8	14,1	14,17
Diâmetro coluna (cm)	9,82	9,73	9,57	9,78	9,75	9,59	9,81
Área da Base (cm2)	75,74	74,36	71,93	75,12	74,68	72,23	75,58
Volume da coluna (cm3)	1073,60	1066,00	1021,60	1074,00	1054,00	1042,00	1088,00
Volume calculado sem sulcos (cm3)	1060,33	1055,86	1002,00	1062,98	1030,58	1018,47	1071,02
Diferença entre os volumes (cm3)	13,27	10,14	19,60	11,02	23,42	23,53	16,98
Massa col. + braçad. (g)	527,22	541,62	557,34	549,77	532,70	555,05	563,52
Massa col. + braç. + cp (g)	2777,8	2806,9	2678,00	2822,8	2746,3	2743,6	2814,6
Massa do cp (g)	2250,58	2265,28	2120,66	2273,03	2213,6	2188,55	2251,08
Mas. Sêca neces. (g)	2018,37	2004,08	1920,61	2019,12	1981,52	1958,96	2045,44
Mas. Úmida neces. (g)	2317,09	2300,68	2204,86	2317,95	2274,78	2248,89	2348,17
Umid. da amostra (%)	14,88	14,88	14,78	14,78	14,82	14,82	14,7
Água a acrescentar (ml)	-2	-2	0	0	0	0	2
Energia compact. (golpes/c)	28	28	27	28	27	27	28
Energia compact (kgf/cm2)	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
Massa esp. Úmida (g/cm3)	2,096	2,125	2,076	2,116	2,100	2,100	2,069
Massa esp. Sêca (g/cm3)	1,833	1,852	1,811	1,846	1,833	1,833	1,805
Índice de vazios (e)	0,65	0,65	0,64	0,65	0,65	0,65	0,64
Porosidade (n)	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Grau de saturação (%)	60,6	62,1	62,1	61,6	61,6	61,6	62,1
Volume de Vazios (cm3)	421,77	419,69	400,27	422,57	414,05	409,34	426,00
Espessura por camada (cm)	4,67	4,73	4,64	4,72	4,60	4,70	4,72
Grau de compactação (%)	97,51	98,50	96,32	98,22	97,50	97,50	96,02
Gradiente Hidráulico	55,43	54,65	55,71	54,84	56,23	55,04	54,76

TABELA 6.4 - Características das colunas compactadas da Mix3 para os ensaios de percolação.

Folha resumo dos dados de compactação dos corpos-de-prova							
Mix3							
Mas. espec. sólidos (g/cm ³)	2,823	2,823	2,823	2,823	2,823	2,823	2,823
Mas. esp. séc. Máx. (g/cm ³)	1,820	1,820	1,820	1,820	1,820	1,820	1,820
Umidade ótima (%)	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1
Umidade de compact. (%)	17,59	17,68	16,86	16,74	16,86	17,74	16,74
Desvio de umidade (%)	2,865	3,392	-1,404	-2,105	-1,404	3,743	-2,105
Data da compactação	31/08/97	5/09/97	5/09/97	5/09/97	5/09/97	5/09/97	5/09/97
Coluna nº	9	10	11	12	13	14	15
Altura coluna (cm)	15,01	14,74	14,92	15	15,04	15,02	15,01
Diâmetro coluna (cm)	9,72	9,73	9,72	9,75	9,72	9,74	9,74
Área da Base (cm ²)	74,20	74,36	74,20	74,66	74,20	74,51	74,51
Volume da coluna (cm ³)	1136	1135	1132	1137	1140	1144	1143
Volume calculado sem sulcos	1113,79	1096,01	1107,11	1119,93	1116,02	1119,13	1118,38
Diferença entre os volumes	22,21	38,99	24,89	17,07	23,98	24,87	24,62
Massa col. + braçad. (g)	545,39	548,73	551,78	549,68	551,09	548,52	549,15
Massa col. + braçad. + cp (g)	2893,2	2880,7	2824,7	2847,7	2855,6	2912,9	2864,1
Massa do cp (g)	2347,81	2331,97	2272,92	2298,02	2304,51	2364,38	2314,95
Mas. Sêca neces. (g)	2067,52	2065,70	2060,24	2069,34	2074,80	2082,08	2080,26
Mas. Úmida neces. (g)	2421,07	2418,93	2412,54	2423,20	2429,59	2438,12	2435,98
Umid. da amostra (%)	9,84	9,84	9,84	9,84	9,84	9,84	9,84
Água a acrescentar (ml)	183	183	182	183	184	184	184
Energia compact. (golpes/c)	30	30	29	30	30	30	30
Energia compact (kgf/cm ²)	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
Massa esp. Úmida (g/cm ³)	2,067	2,055	2,008	2,021	2,022	2,067	2,025
Massa esp. Sêca (g/cm ³)	1,758	1,746	1,718	1,731	1,730	1,755	1,735
Índice de vazios (e)	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63
Porosidade (n)	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
Grau de saturação (%)	77,9	78,5	75,3	74,6	75,1	78,6	74,5
Volume de Vazios (cm ³)	442,20	441,16	438,42	441,11	442,19	445,19	443,64
Espessura por camada (cm)	5,00	4,91	4,97	5,00	5,01	5,01	5,00
Grau compactação (%)	96,57	95,93	94,41	95,13	95,05	96,45	95,32
Gradiente Hidráulico	51,70	52,65	52,01	51,73	51,60	51,66	51,70

6.3.3 Limites de Consistência

Foram determinados segundo as normas ABNT NBR 6459, ABNT NBR 7180/82 e ABNT 7183/84. Os valores encontrados para as amostras ensaiadas são coerentes com os tipos de materiais analisados (Tabela 6.5).

TABELA 6.5 - Limites de consistência dos materiais.

AMOSTRA	LL (%)	LP (%)	IP (%)	LC (%)
Botucatu	19	15	4	---
Serra Geral	47	37	10	20
Mix2	28	20	8	17,9 – 18,7
Mix3	32	22	10	19,0 – 20,4

6.3.4 Massa Específica dos Sólidos

Para os ensaios da determinação da **massa específica dos sólidos**, seguiu-se a norma ASTM-D854/98. Os valores obtidos e apresentados na Tabela 6.6 são coerentes entre si, e confirmados pelos resultados encontrados em BOFF (1999).

TABELA 6.6 - Massa específica dos sólidos (ρ_s) das amostras.

AMOSTRA	ρ_s (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³) BOFF (1999)
Botucatu	2,680	2,721
Serra Geral	3,078	3,094
Mix2	2,733	2,733
Mix3	2,823	---

6.3.5 Permeabilidade

A seleção das misturas com permeabilidade mais adequada para *liners* foi feita através de ensaios de permeabilidade e cálculos em 10 colunas de solo. As misturas Mix2 e Mix3 foram escolhidas por apresentarem valores médios de permeabilidade, à carga de 7,76 m de coluna d'água, próximos a 5×10^{-9} m/s. Esses valores serviram como ponto de partida para a produção das amostras a serem submetidas aos ensaios de percolação com soluções contaminantes.

6.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

6.4.1 Determinação da Capacidade Catiônica (*CTC*) e da Superfície Específica (*SE*)

Os valores de *CTC* e *SE* das amostras foram obtidos po meio de ensaios pelo método de determinação com azul de metileno (cloridrato de metiltiamina - $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) tal como descrito em PEJON & ZUQUETTE (1994). Este método baseia-se na capacidade que o cátion de azul de metileno apresenta para substituir os cátions Na^+ , Ca^+ , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ adsorvidos aos argilo-minerais, de forma irreversível, o que possibilita a medida da capacidade de troca de cátions.

Para a determinação da *SE*, utilizam-se: o volume da solução de azul de metileno gasto (ml), a massa do solo seco (g), e a superfície recoberta por 1 ml de azul de metileno na concentração utilizada, S (m^2/g).

Para a determinação da *CTC* são necessários os valores do volume da solução de azul de metileno gasta (ml), da concentração desta mesma solução (normalidade) e da massa do solo seco(g).

Os valores da *CTC* e da *SE*, que podem ser observados na Tabela 6.7, estão em consonância com os valores obtidos por ZUQUETTE *et al.* (1995) e por LEITE (1997), e são coerentes com o teor da fração argila.

TABELA 6.7 - Valores de *CTC* e *SE* dos materiais estudados.

Amostra	Massa de Amostra (g)	Volume de Azul de Metileno(cm^3)	SE (m^2/g)	<i>CTC</i> (meq/100g)	SE (m^2/g) (LEITE 1997a)	<i>CTC</i> (meq/100g) (LEITE 1997a)
Botucatu	2,8962	7,5	9,50	1,99	7,83	1,64
Serra Geral	2,9285	17	21,30	4,47	24,74	5,19
Mix2	3,1460	11	12,83	2,69	---	---
Mix3	3,1855	13,5	15,5	3,26	---	---

6.4.2 Determinação do pH em Água e em KCl

Uma predominância de cargas positivas foi encontrada nos materiais analisados, indicando a possibilidade deles apresentarem capacidade de troca iônica. Estes resultados foram obtidos por várias análises efetuadas em dias distintos, para confirmação dos valores. A Tabela 6.8 exhibe a média dos valores de pH , e os valores de ΔpH e pH_0 . A Figura 6.7 exhibe as curvas de titulação potenciométrica produzidas por BOFF (1999), para a Mix2, para achar o valor de pH_0 .

TABELA 6.8 - Valores de medidas de pH , ΔpH , pH_0 para as amostras estudadas.

AMOSTRA	pH_{KCl} (médio)	pH_{H_2O} (médio)	ΔpH^*	pH_0^{**}	pH_0^{***}
Botucatu	5,04	5,03	0,01	5,05	5,3
Serra Geral	6,25	5,26	0,99	7,24	7,0
Mix2	5,82	5,12	0,70	6,52	6,6
Mix3	5,91	5,22	0,69	6,58	---

$$* \Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$$

$$pH_0^{**} = 2pH_{KCl} - pH_{H_2O} \text{ (UEHARA, 1988)}$$

pH_0^{***} = ponto de efeito salino zero obtido por BOFF (1999) por titulação potenciométrica.

FIGURA 6.7 – Curvas de titulação potenciométrica produzidas por BOFF (1999) para a Mix2, para obtenção de valores de pH_0 e PCZ.

6.5 SOLUÇÕES UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE COLUNA

6.5.1 Características das Soluções Empregadas

As soluções de KCl e de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, utilizadas nos ensaios de percolação apresentados nesta tese, contêm íons comumente encontrados nos resíduos urbanos e industriais. O íon potássio é mais freqüente em aterros sanitários urbanos do que o de cobre, que é mais abundante em resíduos industriais. Algumas das principais características dos componentes dessas soluções serão a seguir apresentadas.

- *Cloro*

É um dos produtos químicos industriais mais produzidos no mundo. Caracteriza-se como um gás de coloração verde, nas condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica. Seu transporte e manipulação são feitos na forma líquida. É usado para desinfetar água, para branquear (especialmente de polpa de madeira e papel) e nas indústrias de compostos organo-clorados, tintas, têxteis, produtos derivados de petróleo, medicamentos, anti-sépticos, inseticidas, alimentos, etc. É considerado por MANAHAN (1990) como uma das “formas elementares perigosas”. Possui forte odor desagradável, ataca a pele e as mucosas do nariz e da garganta. Não é encontrado na natureza em estado livre, mas geralmente associado ao sódio, como NaCl (sólido ou dissolvido na água do mar).

- *Potássio*

É intensamente reativo, mais do que o sódio ou o lítio, capaz de reagir com uma grande quantidade de substâncias químicas. A maioria dos compostos de potássio é altamente solúvel em água, com algumas exceções. O Potássio é utilizado como fertilizante na agricultura, como antisséptico para higienização de lagoas e peixes (na forma de permanganato), ou ainda na produção de hidróxido, carbonato, sulfato, cromato e outros compostos. Para o potássio, os principais mecanismos de atenuação nos solos são a adsorção e a troca iônica

• Cobre

Faz parte do grupo dos metais pesados e constitui-se em elemento de alta toxicidade. Ele forma compostos de números de valência +1 (cuproso), +2 (cúprico) e poucos compostos instáveis de +3. Há dois isótopos, com pesos atômicos de 63 e 65. É considerado um elemento perigoso à saúde humana, já que causa efeitos agudos (no sistema gástrico), crônicos (cancerígeno) e tóxicos (desordens no metabolismo pelo cobre, cirrose hepática). O cobre é comumente despejado no meio ambiente pelas atividades das indústrias beneficiadoras de cobre ou daquelas que o utilizam como sais e catalizadores. Os principais mecanismos de atenuação do cobre nos solos são a adsorção, a troca iônica e a precipitação;

Dados publicados sobre a composição do chorume, com relação aos íons metálicos, pode ser encontrada na compilação feita por ALKER *et al.* (1995). Os referidos autores reuniram dados provenientes de 24 diferentes aterros do Reino Unido, da Suíça e dos Estados Unidos. Os valores para o cobre e o potássio indicam, respectivamente, variações de concentração de 0,04 a 9,9 mg/L e 2,8 a 3.770 mg/L. Com base nesses valores, foram determinadas as concentrações iônicas que seriam utilizadas nos ensaios de percolação do presente trabalho.

6.5.2 Preparo e Armazenamento

Nos dois tipos de misturas de materiais inconsolidados selecionadas, resolveu-se percolar as soluções aquosas de cloreto de potássio, de cloreto de cobre e água destilada-deionizada, esta última para promover as provas-em-branco. As características da água e das soluções aplicadas nos corpos-de-prova apresentam-se, respectivamente, nas tabelas 6.9 e 6.10. Essas soluções foram preparadas com os seguintes reagentes: KCl (fórmula em peso 74,56g) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fórmula em peso 170,481 g).

TABELA 6.9 – Valores de *pH* e da condutividade elétrica *CE* da água destilada-deionizada influente ou usada no preparo de soluções.

Água destilada-deionizada		
Valor	<i>pH</i>	<i>CE</i> (μmho)
mínimo	5,82	000
médio	6,18	003
máximo	7,00	012

TABELA 6.10 – Principais características das soluções influentes usadas nos ensaios de percolação.

SOLUÇÃO AQUOSA	CONCENTRAÇÕES IÔNICAS		COLUNAS	pH	CE (μmho)
KCl	$K^+ = 50$	$Cl^- = 45,34$	C2; C10	5,87	190
KCl	$K^+ = 150$	$Cl^- = 136,01$	C3; C11	5,83	515
KCl	$K^+ = 550$	$Cl^- = 498,72$	C7; C12	5,79	1639
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 100$	$Cl^- = 111,58$	C5; C13	5,20	373
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 200$	$Cl^- = 223,16$	C6; C14	5,09	720
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 550$	$Cl^- = 613,70$	C4; C15	4,86	1665

A medida de massa de soluto foi realizada em balança de precisão, de décimos de miligramas. Inicialmente, em balões volumétricos de 500 ml, prepararam-se soluções parentais concentradas, denominadas aqui S_0 , que serviram para o preparo das soluções influentes nas concentrações planejadas, denominadas S_i . Isto foi necessário para simplificar o processo de recarga dos reservatórios, e para que se evitasse a manipulação do reagente à cada recarga. Procurou-se obter concentrações de S_0 que não produzissem resíduos de fundo. Após medida a concentração, uma bureta âmbar foi usada para medir o volume de S_0 , necessário para preparar 1 litro de S_i por vez, em balão volumétrico, perfazendo um total de 2 a 4 litros de cada variedade de S_i preparados por cada vez. A solução parental, após cada utilização, foi conservada sob refrigeração a 5° C, para que se evitassem temperaturas condizentes com os processos de precipitação, muito embora o pH dessas soluções permanecesse levemente ácido. Após a recarga dos reservatórios, as sobras das soluções S_i , eram conservadas em balão de vidro, sob temperatura ambiente (22° C).

Para as determinações de pH e CE usaram-se os equipamentos já referidos no Capítulo 2, item 2.5. Não houve correção do pH das S_i aos valores da água destilada-deionizada, para manter uma certa acidez, que é comum nos líquidos formados em depósitos de resíduos.

As concentrações de cloreto foram obtidas por titulação com nitrato de prata, conhecido como método de Mohr. Ele é relativamente barato e simples de ser empregado, muito embora não forneça boa precisão, principalmente em valores inferiores a 5 mg/L. Para se conseguirem bons resultados com esse método foi necessária a diluição das concentrações de S_i .

Para a dosagem do íon potássio usou-se um fotômetro de chama, de marca MICRONAL, modelo B262. A faixa de concentrações realmente possível de ser obtida com este aparelho situa-se entre 1 e 17 mg/L. Por isso, foi necessária a diluição para todas as S_i .

As concentrações do íon de cobre foram determinadas com o emprego do espectrofotômetro de absorção atômica, marca VARIAN, modelo AA175, com boa precisão na escala de 0 a 10 ppm.

6.6 RESULTADOS

A análise mineralógica aponta os solos das formações Botucatu e Serra Geral como materiais ricos em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, além de argilo-minerais do tipo 1:1, do grupo da caulinita.

A análise granulométrica conjunta associada aos limites de consistência levou à classificação dos solos e misturas tal como apresentado no Quadro 6.2.

QUADRO 6.2 – Classificação dos solos das formações Botucatu e Serra Geral e das misturas estudadas.

AMOSTRA	CLASSIFICAÇÃO	
	TRIÂNGULO DE FERET	UNIFICADA – SUCS
Botucatu	Areia argilosa	SC - Areia argilosa
Serra geral	Argila siltosa	CL – Argila inorgânica pouco plástica
Mix2	Areia argilosa	SC - Areia argilosa
Mix3	Areia argilosa	SC - Areia argilosa

Isto significa que, com base no teor da fração argila, as misturas estão de acordo com a legislação alemã (BISHOP & CARTER, 1995), que exige mais de 20% desta fração em peso.

A compactação dos corpos-de-prova da Mix2, segundo o padrão Proctor Normal, está totalmente de acordo com a faixa que define a zona aceitável, caracterizada por

materiais que apresentam permeabilidade inferior a 1×10^{-8} m/s. Para tanto, a umidade de moldagem deve situar-se entre 16 e 16,5% BOFF (1999), para que os corpos-de-prova atinjam valores de permeabilidade mais condizentes. A Mix3 atingiu plenamente os requisitos de permeabilidade nas características de compactação a que foi submetida; todos os corpos-de-prova desta mistura atingiram valores inferiores a 1×10^{-9} m/s.

A caracterização físico-química mostra resultados de *CTC* e *SE* coerentes com o teor da fração argila e com a mineralogia. Também corroboram os valores encontrados em LEITE (1997) e BOFF (1999). Esses valores apontam para materiais com capacidade de retenção relativamente baixa. Os valores de pH_{H_2O} e pH_{KCl} são levemente ácidos para as quatro amostras consideradas, sendo que os mais ácidos (5,03 e 5,04) pertençam ao material da Formação Botucatu. O ΔpH foi o menor para esta amostra (0,01) do que para as demais, bem como o pH_0 , que é de 5,05. O material da Formação Serra Geral apresentou valores de pH_{H_2O} e pH_{KCl} de 6,25 e 5,26, respectivamente; para este material, o ΔpH é de 0,99 e o pH_0 é de 7,24. Como era de se esperar as misturas apresentaram valores intermediários aos dos materiais parentais. A Mix2 apresentou valores de ΔpH e pH_0 , respectivamente, 0,70 e 6,52; a Mix 3, 0,69 e 6,58. Estas diferenças entre os resultados das duas misturas são insignificantes, considerando-se a diferença de teor de solo da Formação Serra Geral existente entre elas (15%). Os valores encontrados para o ΔpH indicam que os materiais são dominados por cargas variáveis (CASANOVA, 1989), e os valores de pH_0 correspondem ao dos solos tipo tropicais mistos (MITCHELL, 1993). Todos os valores encontrados são condizentes com os de solos tropicais, e confirmam os valores encontrados em LEITE (1997) e BOFF (1999). A titulação potenciométrica dos materiais da Formação Botucatu, Serra Geral e da Mix2 foi realizada por BOFF (1999), que obteve valores de PESZ (ponto de efeito salino zero) para eles, respectivamente, 5,3; 7,0 e 6,6. Considerando-se estes valores, pode-se concluir que a Mix2 possui condições equilibradas para reter tanto cátions quanto ânions de soluções ácidas ou alcalinas, pois ALKER *et al.* (1995) sugerem valores de pH acima de 8,0 para a efetiva retenção de cátions e menores que 4,0 para a efetiva retenção de ânions, valores estes, portanto, intermediários ao do PESZ da Mix2.

Notou-se que a água utilizada nos ensaios apresentou variação considerável dos valores de pH e *CE*. Respectivamente, essas variações são de 1,28 unidades para o pH e de 12 μmho para a *CE*. Esta variação pode ser resultado, provavelmente, ou de erro de calibração do equipamento de medição, ou de influência de impurezas nos frascos de coleta de amostras, ou ainda, da qualidade da célula deionizadora. Procurou-se não corrigir os

valores da água influente a fim de simular as situações naturais, onde os valores costumam variar levemente.

As soluções preparadas para percolação apresentaram valores de *pH* e *CE* condizentes com a concentração e o tipo de soluto. As soluções influentes de KCl comportaram-se da seguinte forma: a de mais baixa concentração (50 mg/L) apresentou o mais alto valor de *pH* (5,87); a de concentração intermediária (150 mg/L), *pH* pouco diferente do anterior (5,83); e a de mais alta concentração (550 mg/L) apresentou valor um pouco menor (5,70). Com relação à *CE*, observou-se que quanto menor a concentração de KCl (50 mg/L), menor a *CE* (190 μ mho), sendo que os valores obtidos para as concentrações intermediária e máxima são, respectivamente, 515 e 1639 μ mho. Com respeito às concentrações de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pode-se afirmar que os valores de *pH*, da mesma forma que para as soluções de KCl, também tendem à acidez à medida que aumenta a concentração do soluto; porém, as variações são menos sutis, e o mais elevado valor de *pH* (5,20), que corresponde à concentração mínima de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/L), ainda é menor que o mais baixo valor de *pH* para o caso do KCl; a concentração intermediária (200 mg/L) corresponde a um valor de 5,09 e a máxima concentração apresenta *pH* de 1665, ou seja, um pouco superior ao *pH* relativo à concentração máxima de KCl. O comportamento da *CE*, para a solução de cobre, como esperado, aumenta à medida que a concentração do cátion aumenta, apresentando-se como 373 μ mho para a concentração mínima, 720 para a intermediária e 1665 para a máxima. As soluções influentes sofreram um pouco a variação dos valores desses dois parâmetros, porque como para a água destilada-deionizada influente, não houve a fixação dos valores, o que implicou em sutis variações. Essas variações podem ter sido fruto de erro de calibração do equipamento de medição, ou de influência de impurezas nos frascos de coleta de amostras, ou ainda, da qualidade da água utilizada no preparo dessas soluções.

7 ENSAIOS DE PERCOLAÇÃO NAS MISTURAS DOS SOLOS DAS FORMAÇÕES BOTUCATU E SERRA GERAL

A confiabilidade dos resultados obtidos dos ensaios de percolação em colunas está condicionada a alguns quesitos relativos ao material, à solução percolante e às condições experimentais (já apresentados nos capítulos 4 e 5).

Quanto às condições experimentais, são exigidos equipamentos analíticos de alta precisão, porque as diferenças entre os teores dos íons, da ordem de 1 mg/L, poderão ser representativas quando a concentração inicial da solução percoladora for baixa. Todo material (equipamentos, tubulações, vidraria, etc.), antes de dar-se início ao ensaio, deve passar por limpeza rigorosa. A temperatura ambiente deve ser mantida praticamente constante, não sendo toleradas grandes variações, para que não modifiquem o comportamento químico das soluções influentes e efluentes.

O ensaio inicia-se pela saturação do corpo-de-prova (de preferência compactado na própria célula de percolação) com água destilada - deionizada, que tem como finalidade satisfazer quatro principais requisitos:

- Reduzir, ao mínimo possível, a concentração iônica do líquido dos poros;
- obter saturação próxima a 100% do corpo-de-prova; e
- atingir a condição de fluxo estacionário, na qual a permeabilidade mantém-se constante.

Nessa fase de saturação, deve ser feito monitoramento contínuo da vazão e da concentração iônica do efluente (medidas de *pH*, de condutividade elétrica e análises químicas quantitativas), durante o tempo que for necessário, até que sejam atendidos os requisitos propostos. Os dados de permeabilidade obtidos nessa primeira etapa servirão para se conhecer a vazão de efluente para, então, estimar-se quantas amostras de efluente, destinadas às análises químicas, devem ser coletadas diariamente.

A vazão pode ser expressa em volume de efluente coletado por unidade de tempo [cm^3/dia], e a permeabilidade calculada a partir da Equação 3.4.

Parte-se do princípio que o gradiente hidráulico escolhido seja condizente com as condições oferecidas pelo equipamento, com as características de compactação da amostra e, também, com a situação real que está sendo simulada.

A etapa seguinte é a percolação com a solução iônica escolhida. Após determinado tempo, é realizada a primeira coleta do efluente, que corresponde a um certo número de volume de vazios (T) [Capítulo 3, item 3.5.2] que deve ser pequeno (ex.: de 0,25 a 1,0 T) para que o segmento inicial da **curva de chegada** fique bem delineado. Nessas amostras devem ser feitas as mesmas determinações (pH , Eh condutividade elétrica e concentração iônica), além de anotações da temperatura, do intervalo de tempo e da variação de volume percolado em cada intervalo de tempo. Tudo é lançado em planilha, que deve conter também a hora e o dia da coleta.

Dá-se prosseguimento ao ensaio de percolação até que se obtenha a concentração relativa $C_e/C_0 = 1,0$ que caracteriza o fluxo advectivo de soluto. A partir daí, o procedimento subsequente é a elaboração das **curvas de chegada**, obtenção dos **fatores de retardamento** e dos **coeficientes de dispersão hidrodinâmica**, e possíveis **modelagens**.

7.1 SATURAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A saturação dos corpos-de-prova iniciou-se com a percolação de água destilada-deionizada nas 14 colunas via “respiros” existentes nas suas câmaras superiores, vide Figura 5.13 (13), até que as tubulações dos reservatórios fossem preenchidas. Tomou-se o cuidado para que não restassem bolhas de ar nas câmaras e nem nas tubulações dos reservatórios (previamente carregados com o mesmo tipo de água). Liberou-se o fluxo de água para dentro da célula de percolação, procurando-se atingir um grau de saturação o mais alto possível.

O processo de saturação permaneceu até que a taxa de fluxo estável fosse atingida, ou seja, quando a vazão manteve-se constante, e os teores de íons liberados permaneceram suficientemente baixos, próximos de valores considerados permanentes. O tempo necessário para saturação de cada coluna, em dias, encontra-se na Tabela 7.2.

7.2 PERCOLAÇÃO COM SOLUÇÕES

Após a saturação, retirou-se a água dos reservatórios, e colocaram-se as soluções iônicas. Estas duas operações foram feitas de modo a não entrar ar nas colunas de solo. A partir de então, anotaram-se o horário e o dia em uma planilha individual para cada coluna. Foram usadas as soluções aquosas de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e KCl , com diferentes concentrações (Tabela 7.1).

Nas colunas de números 1 a 7, os corpos-de-prova são misturas compactadas de 25% de solos da Formação Serra Geral (SG) e 75% da Formação Botucatu (B), e nas colunas de números 9 a 15 são misturas de 40% (SG) e 60% (B). As colunas de números 1 e 9 foram percoladas apenas com água, como provas-em-branco. A disposição dessa distribuição, no sistema de percolação, pode ser observada na Tabela 7.1 e na Figura 5.10 onde:

$$\text{K}[\text{A}]= 50 \text{ mg/L K}^+; \text{K}[\text{B}]= 150 \text{ mg/L K}^+; \text{K}[\text{C}]= 550 \text{ mg/L K}^+;$$

$$\text{Cu}[\text{A}]= 100 \text{ mg/L Cu}^{++}; \text{Cu}[\text{B}]= 200 \text{ mg/L Cu}^{++}; \text{Cu}[\text{C}]= 550 \text{ mg/L Cu}^{++}$$

TABELA 7.1 – Concentrações dos íons nas soluções percoladas em 14 corpos-de-prova.

ÍON mg/L	Nº DA COLUNA													
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15
K^+	---	50	150	---	---	---	550	---	50	150	550	---	---	---
Cu^{++}	---	---	---	550	100	200	---	---	---	---	---	100	200	550
	Água	K[A]	K[B]	Cu[C]	Cu[A]	Cu[B]	K[C]	Água	K[A]	K[B]	K[C]	Cu[A]	Cu[B]	Cu[C]

Estabeleceu-se a taxa de coleta de efluentes de uma amostra, para cada unidade de volume de vazio percolado (T), até um volume acumulado de $20 T$. Atingido este volume, as coletas passaram a ser a cada $2T$, até que fosse atingido o fluxo permanente (concentração relativa constante) de soluto. O número de coletas na fase de percolação, em cada coluna, pode ser verificado na Tabela 7.2.

TABELA 7.2 – Períodos das etapas do ensaio de percolação.

Nº da Coluna	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15
Dias de saturação	168	132	132	132	132	132	132	278	158	158	158	158	158	158
Dias de Percolação	0	109	22	23	37	37	33	0	209	174	208	209	210	138

Nem sempre foi possível dispor de tempo para analisar, no mesmo dia da coleta, todas as amostras de efluente, tornando-se necessário reservá-las em frascos de polietileno, guardados em geladeira a 5° C, para se reduzir a tendência de precipitação e outras reações químicas.

Em cada coleta, anotavam-se a hora, o dia, a temperatura e o volume total percolado no dado intervalo de tempo. Foram retiradas amostras com volume aproximado de 130 ml para as determinações de *pH*, condutividade elétrica e concentração dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- , que usaram planilhas produzidas para as etapas de saturação e de percolação.

7.3 RESULTADOS OBTIDOS

Os dados obtidos nos ensaios de percolação, correspondentes às medidas de permeabilidade, *pH*, *CE* e concentração relativa dos íons, foram tratados em planilhas específicas.

7.3.1 Resultados Obtidos Durante a Fase de Saturação

• *Tempo e volumes*

Conforme afirmado em capítulos anteriores, durante os processos de saturação e percolação, fizeram-se anotações de cada incremento de volume percolado e do intervalo de tempo correspondente ao volume acumulado. Esses dados, referentes a cada coluna, compreendem: data, hora, variação de tempo entre as leituras, tempo acumulado (em horas e em dias), variação de volume entre as leituras (em ml), volume acumulado (em litros), vazão (por hora, dia e mês), número de volume de vazios percolado (*T*) acumulado e suas variações entre duas leituras. A saturação envolveu dois gradientes hidráulicos distintos: um de aproximadamente 52 (obtido por pressão induzida) e outro de 3 (obtido pela ação da gravidade).

Com o objetivo de resumir, as tabelas 7.3 e 7.4 exibem os dados básicos de tempo e volume acumulados obtidos durante o processo de saturação de cada um dos corpos-de-prova. Ela revela que o tempo total de saturação dos corpos-de-prova situa-se em 168 dias para a Coluna 1 (prova em branco) e 132 dias para as demais colunas da mistura denominada

Mix2. Para as colunas da mistura denominada Mix3, o tempo de duração é de 278 dias para a Coluna 9 (prova em branco), e 158 para as demais colunas. Observa-se, então, que as colunas utilizadas como prova-em-branco levaram mais tempo no processo de saturação do que as colunas que foram submetidas à percolação com soluções. Desses valores, 88 dias correspondem ao tempo em que a saturação passou a ser realizada por gravidade, sob gradientes inferiores a 3.

TABELA 7.3 – Dados básicos obtidos no processo de saturação dos corpos-de-prova das misturas Mix2.

Colunas da mistura Mix2	1 (Prova-em-branco)	2	3	4	5	6	7
Duração da saturação (dias):	168,4	132,0	131,2	132,1	132,1	132,2	132,2
Sob gradiente = 52 (dias):	80,0	43,3	43,6	43,6	43,3	43,7	43,7
Sob gradiente $\leq$ 3 (dias):	88,4	88,5	87,7	88,5	88,5	88,5	88,5
Volume total água percolada (litros):	41,208	13,187	47,583	23,492	18,773	22,223	35,399
Sob gradiente = 52 (litros):	37,438	11,347	41,993	11,347	15,748	19,178	31,684
Sob gradiente $\leq$ 3 (litros):	3,770	1,840	5,590	3,130	3,025	3,045	3,715
Volume total água percolada (T):	97,7	31,3	120,4	55,6	47,4	54,3	83,1
Sob gradiente = 52 (T):	88,4	27,0	104,9	26,9	38,0	46,9	74,4
Sob gradiente $\leq$ 3 (T):	8,9	4,4	14,0	7,4	7,3	7,4	8,7

TABELA 7.4 – Dados básicos obtidos no processo de saturação dos corpos-de-prova da mistura Mix3.

Colunas da mistura Mix3	9 (Prova-em-branco)	10	11	12	13	14	15
Duração da saturação (dias):	278,1	158,0	158,0	158,0	157,4	157,0	158,0
Sob gradiente = 52 (dias):	189,6	69,5	69,5	69,5	69,4	69,0	69,0
Sob gradiente $\leq$ 3 (dias):	88,5	88,5	88,5	88,5	88,0	88,0	88,0
Volume total água percolada (litros):	28,200	8,020	6,320	10,510	7,260	3,810	9,906
Sob gradiente = 52 (litros):	26,520	7,240	5,240	9,410	6,380	3,300	6,376
Sob gradiente $\leq$ 3 (litros):	1,680	0,780	1,080	1,100	0,880	0,510	3,170
Volume total água percolada (T):	63,8	18,2	14,2	23,8	16,4	8,6	22,3
Sob gradiente = 52 (T):	60,0	16,4	11,8	21,3	14,4	7,4	15,2
Sob gradiente $\leq$ 3 (T):	3,7	1,8	2,4	2,5	2,0	1,2	7,2

Ainda nas tabelas 7.3 e 7.4, observa-se que o menor volume de água percolado nas colunas da Mix2 foi consumido pela Coluna 2, e corresponde a 13,19 l (ou 31,3 T), enquanto que a Coluna 14 representa o mesmo para a Mix3, tendo consumido 3,31 l (ou 8,6 T). Os maiores volumes de água foram consumidos pelas colunas 3 e 12, respectivamente, correspondem a 47,58 l (ou 120,4 T) e 10,51 l (ou 23,8 T).

• Permeabilidade

Os dados obtidos durante a saturação permitiram, além do cálculo dos valores de permeabilidade, a elaboração dos gráficos de $K_{\text{médio}}$ versus T que são exibidos nas figuras 7.1 e 7.2, relativas às misturas. Estes dados, relativos à cada coluna, foram tratados estatisticamente e estão dispostos na Tabela 7.5.

TABELA 7.5 – Valores de permeabilidade obtidos na fase de saturação das colunas de solo.

Unidade: m/s.

Coluna	Mínimo	Média	Máximo	Grupo Amostral
1	2,97E-09	1,38E-08	3,66E-08	65
2	3,75E-09	7,54E-09	1,07E-08	41
3	7,20E-09	2,90E-08	5,19E-08	48
7	1,03E-08	2,12E-08	3,72E-08	47
4	4,47E-09	1,36E-08	2,16E-08	42
5	6,25E-09	1,02E-08	1,80E-08	42
6	8,89E-09	1,30E-08	2,20E-08	42
9	1,93E-09	5,57E-09	8,56E-09	49
10	1,33E-09	3,44E-09	6,48E-09	34
11	8,09E-10	2,42E-09	5,23E-09	34
12	7,39E-10	4,58E-09	7,11E-09	34
13	9,69E-10	3,20E-09	7,09E-09	34
14	2,97E-10	1,63E-09	2,87E-09	33
15	1,20E-09	3,39E-09	6,23E-09	34

FIGURA 7.1 – Curvas de variação da permeabilidade *versus* o número de volumes de vazios percolado; fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix2.

FIGURA 7.2 – Curvas de variação da permeabilidade *versus* o número de volumes de vazios; fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.

FIGURA 7.3 - Variação da permeabilidade para os corpos-de-prova utilizados como prova-em-branco.

Desconsiderando-se a fase de expulsão de ar, quando $T \geq 4$, ou seja, quando a permeabilidade torna-se menos variável, deve-se consultar a Tabela 7.6.

TABELA 7.6 – Valores da permeabilidade da fase de saturação dos corpos-de-prova, quando $T \geq 4$.

Coluna	Mínimo	Média	Máximo	Grupo Amostral
1	7,59E-09	1,48E-08	3,66E-08	58
2	5,82E-09	7,60E-09	1,02E-08	37
3	1,83E-08	2,89E-08	4,05E-08	44
7	1,45E-08	2,17E-08	3,71E-08	43
4	4,47E-09	1,35E-08	2,16E-08	39
5	7,80E-09	1,01E-08	1,20E-08	39
6	8,89E-09	1,28E-08	1,80E-08	39
9	1,93E-09	5,82E-09	8,56E-09	42
10	2,52E-10	4,07E-09	6,48E-09	25
11	1,48E-09	2,47E-09	5,23E-09	25
12	2,09E-09	5,14E-09	7,11E-09	27
13	1,47E-09	3,91E-09	7,09E-09	23
14	1,13E-09	1,76E-09	2,87E-09	18
15	1,49E-09	3,88E-09	6,23E-09	22

Na Figura 7.4 observa-se a relação entre a média dos valores de permeabilidade obtidos na fase de saturação e a massa específica seca de cada corpo-de-prova, para ambas as misturas.

FIGURA 7.4 – Relação entre os valores médios de permeabilidade durante a fase de saturação e a massa específica seca (ρ_d) de cada corpo-de-prova.

• *pH*

Os dados de *pH* obtidos durante a fase de saturação foram plotados contra o número de volume de vazios percolado, produzindo as curvas da Figura 7.5, relativas aos corpos-de-prova que serviram como prova-em-branco, as curvas da Figura 7.6, que exibem o comportamento deste parâmetro para os corpos de prova da Mix2, e as da Figura 7.7, relativas à Mix3. A Tabela 7.7 aponta os valores obtidos do *pH*.

TABELA 7.7 – Valores de pH dos efluentes dos corpos-de-prova na fase de saturação.

pH NA FASE DE SATURAÇÃO					
Coluna	Mínimo	Médio	Máximo	Faixa de Amplitude	Grupo Amostral
1	5,63	6,29	6,74	1,11	39
2	5,54	5,88	6,14	0,60	12
3	5,01	5,68	6,04	1,03	17
4	5,27	5,63	6,38	1,11	14
5	5,29	5,74	6,32	1,03	12
6	5,23	5,63	6,36	1,13	12
7	5,13	5,72	6,23	1,10	16
9	4,87	5,99	6,67	1,08	31
10	4,88	5,64	6,33	1,45	17
11	4,58	5,94	6,60	2,02	16
12	4,78	5,51	6,48	1,70	17
13	5,80	6,31	6,89	1,09	17
14	6,04	6,39	7,00	0,96	18
15	5,91	6,45	7,03	1,12	18

FIGURA 7.5 – Curvas de variação de pH versus $T_{\text{acumulado}}$ na fase de saturação dos corpos-de-prova usados como prova-em-branco (Colunas 1 e 9).

FIGURA 7.7 – Curvas de variação de pH versus $T_{\text{acumulado}}$ na fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.

• Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas a partir das mesmas alíquotas de efluentes que serviram às medidas de *pH*. Para a fase de saturação, a Tabela 7.8 fornece os valores de condutividade elétrica do efluente durante a fase de saturação dos corpos-de-prova. A Figura 7.8 exibe as curvas referentes às colunas 1 e 9, que serviram como prova-em-branco, e as figuras 7.9 e 7.10 exibem as curvas de condutividade elétrica para cada um dos demais corpos-de-prova, respectivamente, da Mix2 e Mix3.

TABELA 7.8 – Valores da condutividade elétrica dos efluentes dos corpos-de-prova da Mix2 e Mix3 durante a fase de saturação. Unidade: μmho .

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DURANTE A FASE DE SATURAÇÃO					
Coluna	Mínimo	Média	Máximo	Faixa de Amplitude	Grupo Amostral
1	2	9,38	20	18	39
2	7	12,58	19	12	12
3	5	5,55	6	1	29
7	4	9,88	16	12	16
4	7	9,86	13	6	14
5	7	9,54	12	5	12
6	6	9,54	16	10	13
9	6	10,34	16	23	32
10	7	25,06	97	90	17
11	8	20,81	68	60	16
12	10	16,94	67	42	16
13	10	15,53	21	11	17
14	8	16,83	29	21	18
15	9	15,72	34	25	18

FIGURA 7.8 – Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova que serviram como prova-em-branco.

FIGURA 7.9 – Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix2.

FIGURA 7.10 – Curvas de valores da condutividade elétrica da fase de saturação dos corpos-de-prova da Mix3.

7.3.2 Resultados Obtidos Durante a Fase de Percolação de Soluções Aquosas Iônicas

Os dados de duração e volume de solução relativos à percolação são mostrados na Tabela 7.9. Quanto à duração, pode-se identificar três grupos de diferentes colunas, ou seja, um grupo que foi percolado durante 22 a 37 dias, constituído pelas colunas de números 3 a 7, um outro de 109 a 138 dias e que corresponde às colunas de números 2 e 15, e um terceiro, de 208 a 210 dias, constituído pelas colunas de números 11 a 14. O volume de solução passado nos corpos-de-prova variou de 21,9 volumes de vazios (Coluna 14) a 54 volumes de vazios (Coluna 7).

TABELA 7.9 – Dados básicos obtidos no processo de percolação dos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.

Colunas da mistura Mix2	2	3	4	5	6	7
Duração da percolação (dias):	109	22	23	38	37	36
Duração total do ensaio* (dias):	240	154	155	170	168	167
Volume de solução percolada (litros):	16,360	20,625	16,032	15,475	15,571	16,375
Volume de solução percolada (T):	39,0	51,5	37,9	37,4	38,0	38,4
Colunas da mistura Mix3	10	11	12	13	14	15
Duração da percolação (dias):	209	174	209	209	210	138
Duração total do ensaio* (dias):	366	332	366	366	367	295
Volume de solução percolada (litros):	13,266	17,310	16,790	13,330	9,730	17,210
Volume de solução percolada (T):	30,1	39,0	38,1	30,1	21,9	38,8

* Corresponde ao período que integra saturação e percolação

Os valores médios, mínimos e máximos de K , obtidos durante a fase de percolação, estão dispostos na Tabela 7.10. A Tabela 7.11 exibe um resumo dos valores das médias de permeabilidade durante as fases de saturação e percolação, além dos valores de variação de tais médias. Contudo, é interessante salientar que as médias servem mais como valores comparativos entre os diversos corpos-de-prova, e não são mais relevantes do que a própria curva, que representa melhor o comportamento da permeabilidade. Além disso são também apresentados os valores da variação entre os valores da K_{inicial} e K_{final} da fase de percolação.

TABELA 7.10 – Valores mínimos, médios e máximos de coeficiente de permeabilidade obtidos na fase de percolação de soluções aquosas iônicas nas colunas de solo.

CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DURANTE A FASE DE PERCOLAÇÃO				
Coluna	Mínimo	Média	Máximo	Grupo Amostral
2	1,23E-09	5,55E-09	1,11E-08	31
3	1,61E-08	3,48E-08	6,46E-08	31
7	8,33E-09	1,53E-08	3,27E-08	26
4	1,82E-08	2,00E-08	2,21E-08	29
5	7,33E-09	1,23E-08	1,77E-08	31
6	1,14E-08	1,25E-08	1,48E-08	32
10	7,18E-10	2,10E-09	3,57E-09	23
11	1,47E-09	3,47E-09	5,46E-09	28
12	1,20E-09	2,76E-09	4,14E-09	27
13	1,16E-09	2,11E-09	2,91E-09	24
14	1,01E-09	1,50E-09	3,39E-09	19
15	1,90E-09	3,89E-09	5,57E-09	29

TABELA 7.11 – Valores médios de K dos corpos-de-prova, correspondentes aos processos de saturação e de percolação, e respectivas variações.

Coluna	Cátion	$K_{\text{saturação}}$ média (m/s)	$K_{\text{percolação}}$ média (m/s)	Variação* entre as médias (%)	Variação entre K_i e K_f (%) **	Mistura
1	água dest.-deion.	1,48E-08	---	---	---	Mix2
2	(K = 50 mg/l)	7,60E-09	5,91E-09	22,23	64,1	
3	(K = 150 mg/l)	2,89E-08	3,48E-08	-20,41	74,4	
4	(K = 550 mg/l)	2,17E-08	1,53E-08	29,49	44,3	
5	(Cu = 100 mg/l)	1,35E-08	2,00E-08	-48,15	2,9	
6	(Cu = 200 mg/l)	1,01E-08	1,23E-08	-21,78	58,5	
7	(Cu = 550 mg/l)	1,28E-08	1,25E-08	2,34	20,7	Mix3
9	(água dest.-deion.)	5,82E-09	---	---	---	
10	(K = 50 mg/l)	4,07E-09	2,10E-09	48,40	31,7	
11	(K = 150 mg/l)	2,47E-09	3,47E-09	-40,48	4,0	
12	(K = 550 mg/l)	5,14E-09	2,76E-09	46,30	43,0	
13	(Cu = 100 mg/l)	3,91E-09	2,11E-09	46,04	31,7	
14	(Cu = 200 mg/l)	1,76E-09	1,46E-09	17,05	11,6	
15	(Cu = 550 mg/l)	3,88E-09	3,89E-09	-0,26	0,3	

* $(K_{\text{saturação}} - K_{\text{percolação}}) \times 100 / (K_{\text{saturação}})$ indica quanto $K_{\text{percolação}}$ média é menor ou maior que $K_{\text{saturação}}$ média.

**Relativo à percolação: $(K_{\text{inicial}} - K_{\text{final}}) \times 100 / (K_i)$ indica quanto K_{final} é menor do que K_{inicial} .

A Figura 7.11 apresenta as curvas de variação de permeabilidade relativas aos corpos-de-prova da Mix2 para a fase de percolação com soluções iônicas aquosas; a Figura 7.12, os resultados da Mix3 para esta mesma fase.

FIGURA 7.11 – Curvas de variação da permeabilidade *versus* o número de volumes de vazios das colunas da Mix2. Curvas da direita: percolação com solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; curvas da esquerda: com solução aquosa de KCl.

FIGURA 7.12 – Curvas de variação da permeabilidade *versus* o número de volumes de vazios percolado das colunas da Mix3. Curvas da direita: percolação com solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; curvas da esquerda: solução aquosa de KCl.

Na Figura 7.13 observa-se a relação entre a média estatística dos valores de K e a massa específica seca de cada corpo-de-prova, para ambas as misturas. A Figura 7.14 exhibe a relação entre K e w_{comp} (umidade de compactação) para cada corpo-de-prova.

FIGURA 7.13 – Relação entre os valores médios de permeabilidade obtidos na fase de percolação com soluções iônicas e a massa específica seca (ρ_d) de cada corpo-de-prova.

FIGURA 7.14 - Relação entre os valores médios de permeabilidade obtidos na fase de percolação com soluções iônicas e a umidade de compactação (w_{comp}) de cada corpo-de-prova.

Como a permeabilidade apresentou um comportamento aproximadamente linear, resolveu-se plotar os valores iniciais, médios e finais de cada corpo-de-prova para ter uma idéia da variação do parâmetro conjuntamente (Figura 7.15).

FIGURA 7.15 - Valores iniciais, médios e finais da permeabilidade de cada corpo-de-prova durante a fase de percolação de soluções.

• *pH*

São apresentados os dados de *pH* e as curvas das medidas de *pH* versus o número de vazios de solução iônica percolada. Os valores podem ser observados na Tabela 7.12. As figuras 7.16 e 7.17 exibem os grupos de curvas de variação do *pH* para a fase de percolação, para Mix2 e Mix3.

TABELA 7.12 – Valores médios, mínimos e máximos de *pH* dos efluentes dos corpos-de-prova na fase de percolação.

<i>pH</i> DURANTE A FASE DE PERCOLAÇÃO				
Coluna	Média	Mínimo	Máximo	Grupo Amostral
2	6,44	6,21	6,81	30
3	5,55	4,83	6,10	29
4	4,12	3,91	5,73	28
5	4,40	4,13	6,20	31
6	4,31	4,00	6,30	31
7	6,30	6,15	6,47	25
10	6,58	6,25	6,99	21
11	6,69	6,44	6,88	27
12	6,82	6,55	7,06	25
13	5,32	4,30	6,72	23
14	5,36	4,30	6,40	19
15	4,27	3,95	6,49	28

FIGURA 7.16 – Curvas de variação de *pH* versus *T* acumulado da fase de percolação de solução aquosa nos corpos-de-prova da Mix2. Curvas da direita: percolação com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; curvas da esquerda: com solução de KCl.

FIGURA 7.17 – Curvas de variação de pH versus T acumulado da fase de percolação de solução aquosa nos corpos-de-prova da Mix3. Curvas da direita: percolação com $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; curvas da esquerda: com solução de KCl .

• Condutividade Elétrica

Com respeito à fase de percolação, a Tabela 7.13 fornece os valores de condutividade elétrica do efluente em colunas de ambas as misturas. As figuras 7.18 a 7.19 exibem as curvas de condutividade elétrica para cada corpo-de-prova, segundo a mistura e o íon considerados, em relação ao volume percolado.

TABELA 7.13 – Valores médios, mínimos e máximos da condutividade elétrica dos efluentes dos corpos-de-prova da Mix2 e Mix3 durante a fase de percolação. Unidade: μmho

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DURANTE A FASE DE PERCOLAÇÃO				
Coluna	Média	Mínimo	Máximo	Grupo Amostral
2	149	13	208	30
3	464	133	550	29
4	1502	77	1738	28
5	286	11	370	31
6	580	6	722	32
7	1494	146	1764	25
10	101	7	190	21
11	420	13	544	27
12	1433	12	1668	25
13	166	9	315	23
14	288	15	618	19
15	1334	13	1630	28

FIGURA 7.18 – Curvas de condutividade elétrica do efluente *versus* número de volume de vazios de solução de KCl percolada nos corpos-de-prova da Mix2 (curvas da direita) e Mix3 (curvas da esquerda).

FIGURA 7.19 – Curvas de condutividade elétrica do efluente *versus* número de volume de vazios de solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ percolada nos corpos-de-prova da Mix2 (curvas da direita) e Mix3 (curvas da esquerda).

• *pH versus condutividade elétrica*

Os valores de *pH* e de condutividade elétrica foram plotados em gráficos para identificar a relação entre eles com o decorrer da percolação. Os gráficos, mostrados nas figuras 7.20 e 7.21, estão individualizados segundo os tipos de cátion e de mistura. A Tabela 7.14 fornece os dados extraídos dessas figuras.

FIGURA 7.20 – Curvas de *pH* versus condutividade elétrica do efluente da fase de percolação de K⁺ nas colunas da Mix2 (à direita) e Mix3 (à esquerda). *pH_i* e *CE_i* indicam, respectivamente, os valores do *pH* e da condutividade elétrica da solução influente.

FIGURA 7.21 – Curvas de pH versus condutividade elétrica do efluente da fase de percolação de Cu^{++} nas colunas da Mix2 (à direita) e Mix3 (à esquerda). pH_i e CE_i indicam, respectivamente, os valores do pH e da condutividade elétrica da solução influente.

TABELA 7.14 – Informações extraídas das curvas de $pH \times CE$

Coluna	2	3	7	5	6	4	10	11	12	13	14	15
pHi	5,87	5,83	5,79	5,20	5,09	4,86	5,87	5,83	5,79	5,20	5,09	4,86
$pHe_{\text{mínimo}}$	-	4,83	-	4,13	4,00	3,91	-	-	-	4,30	4,30	3,95
CEi	190	515	1639	373	720	1665	190	515	1639	373	720	1665
CEe	-	131-500	-	167	350	870	-	-	-	170	447	830
T_i	-	0 - 14	-	2,5	2,5	1,6	-	-	-	11	11	3,7
T_E	11	20	35	21	36	22	26	20	11	27	20*	27
Íon	$K^+[50]$	$K^+[150]$	$K^+[550]$	$Cu^{++}[100]$	$Cu^{++}[200]$	$Cu^{++}[550]$	$K^+[50]$	$K^+[150]$	$K^+[550]$	$Cu^{++}[100]$	$Cu^{++}[200]$	$Cu^{++}[550]$

pHi = pH da solução influente; $pHe_{\text{mínimo}}$ = valor mínimo alcançado pelo pH do efluente, abaixo do valor de pHi .

CEi = condutividade elétrica do influente; CEe = condutividade elétrica do efluente quando $pHe = pHi$.

T_i = número de volumes de vazios percolados, aproximado, em que $pHe = pHi$.

T_E = número de volumes de vazios percolados, aproximado, em que não houve mais aumento da CE .

20* = número máximo de volumes de vazios atingido na percolação; não chegou a ocorrer estabilização ou reversão dos valores de CE .

• Curvas de Chegada

As curvas de chegada traduzem a relação entre o número de volumes de vazios percolado da solução e os valores de concentração relativa obtidos no efluente. A Figura 7.22 exibe as curvas de chegada para o K^+ , para as duas misturas; a Figura 7.23, as curvas de chegada do Cl^- para os mesmos corpo-de-prova; a Figura 7.24 mostra as curvas de chegada do Cu^{++} ; e a Figura 7.25, para o Cl^- .

FIGURA 7.22 - Curvas de chegada do íon K^+ para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.

FIGURA 7.23 - Curvas de chegada do íon Cl^- para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3. Percolação com KCl.

FIGURA 7.24 - Curvas de chegada do íon Cu^{++} para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.

FIGURA 7.25 - Curvas de chegada do íon Cl^- para os corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3. Percolação com $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

• *pH versus Concentração Relativa*

Os valores de *pH* foram relacionados aos de concentração relativa dos cátions dosados no efluente, e produziram as curvas das figuras 7.26 e 7.27.

FIGURA 7.26 – Curva comparativa entre concentração relativa e *pH*, para amostras das misturas Mix2 Mix3 percoladas por KCl.

FIGURA 7.27 – Curva comparativa entre concentração relativa e pH, para amostras das misturas Mix2 e Mix3 percoladas por $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

● Condutividade Elétrica versus Concentração Relativa

Os valores de condutividade elétrica foram plotados contra os valores de concentração relativa do cátion e do ânion. As curvas estão apresentadas nas figuras 7.28 e 7.29.

FIGURA 7.28 – Curva de condutividade elétrica *versus* concentrações relativas de K^+ e de Cl^- referentes aos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.

FIGURA 7.29 – Curva de condutividade elétrica *versus* concentrações relativas de Cu^{++} e de Cl^- referentes aos corpos-de-prova das misturas Mix2 e Mix3.

● Fator de Retardamento

O fator de retardamento foi obtido por dois diferentes métodos: (a) o valor da área acima da curva de chegada limitada pelo valor de C/Co onde o transporte torna-se estacionário; e (b) diretamente da curva de chegada (valor de T correspondente a $C/Co = 0,5$) (SHACKELFORD, 1994a). A Tabela 7.15 exibe os valores desse fator obtido segundo esses dois métodos. A Figura 7.30 correlaciona os valores de R , calculado pelo primeiro método, com os valores das concentrações iônicas dos cátions das soluções influentes. As figuras 7.31 e 7.32 mostram a comparação, em histogramas, dos dois tipos de R . A Tabela 7.16 mostra que R calculado é via de regra maior que o obtido diretamente da curva de chegada.

TABELA 7.15 – Valores de fator de retardamento calculado e obtido em C/Co (0,5), em relação aos cátions e ao ânion.

Corpo de Prova e Cátion	F. Retardamento Cátion		F. Retardamento Ânion (Cl)	
	0,5(C/Co)	(área calc.)	0,5(C/Co)	(área calc.)
2 (K ⁺)	5,8	11,8	5,8	7,6
3 (K ⁺)	3,3	13,2	3,0	7,7
4 (Cu ⁺⁺)	1,1	5,8	2,7	6,5
5 (Cu ⁺⁺)	6,0	10,5	4,5	9,5
6 (Cu ⁺⁺)	4,3	7,7	4,0	8,4
7 (K ⁺)	2,8	5,8	2,6	4,9
10 (K ⁺)	12,0	13,8	10,6	9,8
11 (K ⁺)	5,5	10,4	5,9	6,0
12 (K ⁺)	4,6	6,9	3,7	5,7
13 (Cu ⁺⁺)	16,7	16,1	12,9	13,7
14 (Cu ⁺⁺)	11,9	12,8	10,0	11,0
15 (Cu ⁺⁺)	4,9	7,0	5,7	9,6

(A)

(B)

FIGURA 7.30 – Correlação entre concentração do efluente e valor do fator de retardamento obtido segundo os dois tipos de R : (A) R = área acima da curva de chegada; e (B) R = valor do número de volumes de vazios percolados quando $C/Co=0,5$.

FIGURA 7.31 – Histograma com os valores dos fatores de retardamento calculado e obtido diretamente das curvas de chegada, referentes aos cátions.

FIGURA 7.32 – Histograma com os valores dos fatores de retardamento calculado e obtido diretamente das curvas de chegada, referentes ao ânion.

TABELA 7.16 – Valores da relação de $R_{\text{calculado}}$ sobre R igual a $T_{(C/Co)}$.

CÂTION		ÂNION	
Diferença (%)	Corpo-de-Prova	Diferença (%)	Corpo-de-Prova
-3,8	13	-7,4	10
8,0	14	1,9	11
14,7	10	6,2	13
43,0	15	10,0	14
49,9	12	31,3	2
74,7	5	55,3	12
81,7	6	68,7	15
89,5	11	84,5	7
105,5	2	112,6	5
105,8	7	113,2	6
295,5	3	139,9	4
441,5	4	153,3	3

• Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica

Duas equações diferentes foram utilizadas para o cálculo deste coeficiente: (a) a Equação 3.24, como apresentada por HENSLEY & RANDOLPH (1994), cujos resultados encontram-se na Tabela 7.17 e (b) a Equação 3.25, derivada da forma truncada da equação de OGATA & BANKS (1961), como apresentada em BORGES *et al.* (1997), e que, com o auxílio dos dados da tabela 7.18, produziu os valores apresentados nas tabelas 7.19 e 7.21.

TABELA 7.17 - Valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) calculados segundo a Equação 3.24, como apresentada em HENSLEY & RANDOLPH (1994).

Corpo -de- prova	D_h (cátion) (cm ² /s)	D_h (ânion) (cm ² /s)
Coluna 2	5,86E-03	1,33E-02
Coluna 3	2,04E-02	4,16E-02
Coluna 4	2,67E-02	1,49E-02
Coluna 5	6,93E-03	8,31E-03
Coluna 6	2,82E-02	1,62E-02
Coluna 7	5,49E-02	2,55E-02
Coluna 10	1,26E-03	7,93E-03
Coluna 11	1,84E-02	3,43E-02
Coluna 12	9,15E-03	4,87E-02
Coluna 13	2,71E-03	2,62E-03
Coluna 14	3,85E-03	8,35E-03
Coluna 15	5,87E-03	3,93E-03

Na Tabela 7.18 observam-se os valores dos parâmetros usados no cálculo de D_h segundo a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961).

TABELA 7.18 – Parâmetros usados para o cálculo dos valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica segundo a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961).

Corpo De Prova	H coluna (cm)	v. linear média [V_p/n](cm/s)	R[cátion] 0,5(c/co)	R[cátion] (área calc.)
Coluna 2	14,20	8,3E-07	5,8	11,8
Coluna 3	13,93	5,0E-06	3,3	13,2
Coluna 4	14,15	2,8E-06	1,1	5,8
Coluna 5	13,80	1,8E-06	6,0	10,5
Coluna 6	14,10	1,8E-06	4,2	7,7
Coluna 7	14,17	2,1E-06	2,8	5,8
Coluna 10	14,74	2,8E-07	12,0	13,8
Coluna 11	14,92	4,7E-07	5,5	10,4
Coluna 12	15,00	3,7E-07	4,6	6,9
Coluna 13	15,04	2,8E-07	16,7	16,1
Coluna 14	15,02	1,9E-07	11,9	12,8
Coluna 15	15,01	5,2E-07	4,9	7,0

A Tabela 7.19 fornece os resultados de D_h médios obtidos com a Equação 3.25, do valor do fator de retardamento correspondente à área acima da curva de chegada.

A partir de determinados pontos da curva (isto é, para $C/Co = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$), calcularam-se valores obtidos com relação aos dois tipos de R (tabelas 7.19 e 7.21). Foram feitas as médias, considerando-se primeiramente todos os seis pontos, que foi definido como Média A; para cinco pontos, excluindo-se aquele no qual $C/Co=0,5$, designado Média B; e para três pontos ($0,6; 0,7$ e $0,8$), definido como Média C. Estas tentativas serviram para encontrar a média mais representativa do valor de D_h (tabelas 7.20 e 7.22).

TABELA 7.19 – Resultados de D_h obtidos com a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961).

O fator de retardamento considerado foi o obtido pela área acima da curva de chegada.

Quando $R =$ área acima da curva de chegada						
Coluna	D_h $C/Co=0,2$	D_h $C/Co=0,4$	D_h $C/Co=0,5$	D_h $C/Co=0,6$	D_h $C/Co=0,7$	D_h $C/Co=0,8$
C2	3,1E-05	3,1E-05	7,3E-06	1,7E-07	5,7E-08	3,4E-08
C3	5,5E-04	4,4E-04	3,2E-04	3,0E-04	1,0E-04	5,4E-06
C4	1,2E-04	4,5E-05	2,9E-05	5,6E-06	7,0E-07	1,6E-06
C5	7,8E-05	2,8E-05	9,6E-06	1,9E-05	4,2E-07	1,1E-06
C6	3,4E-05	1,4E-05	9,9E-06	4,5E-07	1,5E-06	7,2E-08
C7	9,4E-05	5,6E-05	5,6E-05	2,4E-06	6,6E-07	5,2E-07
C10	1,1E-06	1,7E-07	4,3E-08	3,3E-09	2,9E-08	2,0E-07
C11	9,2E-06	5,3E-06	2,8E-06	1,2E-06	3,5E-07	1,2E-08
C12	2,5E-06	1,4E-06	1,0E-06	8,2E-07	6,5E-07	5,9E-07
C13	7,9E-07	3,0E-08	4,4E-09	4,0E-08	8,8E-08	1,3E-07
C14	8,8E-08	1,8E-08	5,5E-10	1,7E-08	4,2E-08	7,4E-08
C15	1,1E-05	1,7E-06	5,1E-07	5,3E-09	2,0E-07	3,7E-07

TABELA 7.20 – Valores médios para D_h , calculados com base em R igual à área acima da curva de chegada.

Quando $R =$ área acima da curva de chegada			
Coluna	Média A	Média B	Média C
	D_h médio	D_h médio	D_h médio
C2	1,1E-05	1,2E-05	8,9E-08
C3	2,9E-04	2,8E-04	1,7E-04
C4	3,4E-05	3,5E-05	1,8E-05
C5	2,3E-05	2,5E-05	6,8E-06
C6	1,0E-05	1,0E-05	6,9E-07
C7	3,5E-05	3,1E-05	1,2E-06
C10	2,6E-07	3,1E-07	1,2E-07
C11	3,1E-06	3,2E-06	1,0E-06
C12	1,2E-06	1,2E-06	1,3E-06
C13	1,8E-07	2,1E-07	5,7E-08
C14	4,0E-08	4,8E-08	2,9E-08
C15	2,2E-06	2,6E-06	1,9E-07

A Tabela 7.21 fornece os resultados de D_h médios obtidos com a Equação 3.25, considerando-se, além de outros, o ponto onde $C/Co = 0,5$, além da utilização do valor do fator de retardamento obtido diretamente do ponto onde $C/Co = 0,5$ na curva de chegada.

TABELA 7.21 – Resultados de D_h obtidos com a Equação 3.25 (OGATA & BANKS, 1961).

R considerado é igual a $T_{(C/Co=0,5)}$.

Quando $R=T_{(C/Co=0,5)}$						
	D_h $C/Co=0,2$	D_h $C/Co=0,4$	D_h $C/Co=0,5$	D_h $C/Co=0,6$	D_h $C/Co=0,7$	D_h $C/Co=0,8$
C2	8,0E-07	4,0E-06	6,6E-09	6,3E-07	6,3E-07	6,2E-07
C3	6,2E-05	2,6E-05	4,2E-06	2,7E-06	2,9E-06	1,5E-06
C4	1,5E-06	1,8E-06	1,3E-06	3,0E-07	6,9E-08	2,7E-10
C5	2,3E-05	2,5E-06	3,2E-09	7,8E-07	1,2E-06	7,0E-07
C6	3,2E-06	8,8E-08	8,4E-09	1,1E-06	8,8E-07	1,3E-06
C7	1,5E-05	3,9E-06	3,9E-06	1,4E-06	1,6E-06	1,1E-06
C10	5,1E-07	2,0E-08	9,5E-10	5,7E-08	1,0E-07	2,2E-07
C11	5,7E-07	5,6E-08	1,7E-08	1,6E-07	3,0E-07	3,8E-07
C12	1,9E-07	2,3E-08	7,6E-10	1,6E-09	1,0E-08	1,5E-08
C13	9,7E-07	6,1E-08	4,5E-11	2,2E-08	6,6E-08	1,0E-07
C14	2,8E-08	5,0E-10	1,4E-08	4,3E-08	7,3E-08	1,0E-07
C15	3,4E-06	4,3E-08	3,2E-08	3,2E-07	4,1E-07	3,4E-07

TABELA 7.22 – Valores médios para D_h , calculados com base em R igual a $T_{(C/Co=0,5)}$.

Quando $R=T_{(C/Co=0,5)}$			
Coluna	Média A	Média B	Média C
	D_h médio	D_h médio	D_h médio
C2	1,1E-06	1,3E-06	1,2E-06
C3	1,7E-05	1,9E-05	4,5E-06
C4	8,2E-07	7,3E-07	4,5E-06
C5	4,7E-06	5,7E-06	2,7E-06
C6	1,1E-06	1,3E-06	3,3E-06
C7	4,6E-06	4,7E-06	4,0E-06
C10	1,5E-07	1,8E-07	3,7E-07
C11	2,5E-07	2,9E-07	6,8E-07
C12	4,0E-08	4,8E-08	1,6E-08
C13	2,0E-07	2,5E-07	2,0E-07
C14	4,4E-08	5,0E-08	1,1E-07
C15	7,6E-07	9,1E-07	1,0E-06

As figuras 7.33 e 7.34 exibem os valores de D_h obtidos para cada ponto considerado da curva de chegada, ou seja, para números de volumes de vazios percolados onde a concentração relativa foi igual a 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8. A Figura 7.34 mostra os valores encontrados na Tabela 7.19; a Figura 7.34 mostra os valores encontrados na Tabela 7.21.

FIGURA 7.33 – Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/C_o = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual à área acima da curva de chegada.

FIGURA 7.34 – Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/C_o = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual $T_{(C/C_o=0,5)}$.

As figuras 7.35 e 7.36 exibem os valores de D_h obtidos, sem se considerar o valor que corresponde ao ponto onde $C/C_o=0,5$. A Figura 7.35 mostra os valores de D_h calculados considerando-se R igual ao valor da área acima da curva de chegada. A Figura 7.36 relaciona valores de D_h calculados considerando-se R é igual a $T_{(C/C_o=0,5)}$.

FIGURA 7.35 – Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/Co = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual à área acima da curva de chegada.

FIGURA 7.36 – Correlações entre os valores de D_h calculados para os pontos da curva de chegada em que $C/Co = 0,2; 0,4; 0,6; 0,7$ e $0,8$ para R igual $T_{(C/Co=0,5)}$.

A Figura 7.37 mostra a comparação entre os valores de D_h expostos nas tabelas 7.20 e 7.22, relativos à Média C, para ambos os tipos de R.

FIGURA 7.37 - Comparação entre os valores de D_h obtidos pela média de três pontos considerados na curva de chegada: 0,6; 0,7 e 0,8. Unidade dos valores: $[cm^2/s]$

A Figura 7.38 mostra a correlação entre a permeabilidade e o D_h relativo às Médias C. A boa correlação proporcionou um razoável coeficiente de regressão linear por ajuste dos mínimos quadrados para ambos os casos.

(A)

(B)

FIGURA 7.38 – Correlação entre permeabilidade e coeficiente de dispersão hidrodinâmica para as Médias C. (A) D_h obtido com $R_{calculado}$; (B) D_h obtido com $R_{(C/Co=0,5)}$. A regressão linear forneceu para: (A) reta $y = 3,9E-08x + 0,5951$ e coeficiente $R^2 = 0,696$; e (B) reta $y = -1,8E-05x + 31,3306$ e coeficiente $R^2 = 0,649$

• Coeficiente de Distribuição, K_d

Os valores de K_d foram calculados segundo a Equação 3.44 (FREEZE & CHERRY, 1979), com base nos dois grupos de valores do fator de retardamento: K_d (A) utilizou R igual ao número de volumes de vazios percolados quando $C/Co=0,5$; e K_d (B) usou R igual à área acima da curva de chegada. A Tabela 7.23 informa os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo, bem como os resultados obtidos para valores de K_d em relação aos cátions.

TABELA 7.23 – Parâmetros e resultados do cálculo do coeficiente de distribuição.

Coluna	ρ_d (g/cm ³)	Porosidade	R[cátion] (C/Co=0,5) = A	R[cátion] (área) = B	K_d (A) (cm ³ /g)	K_d (B) (cm ³ /g)
C2	1,852	0,39	5,8	11,8	1,00	2,28
C3	1,811	0,39	3,3	13,2	0,50	2,63
C4	1,846	0,39	1,1	5,8	0,01	1,00
C5	1,833	0,39	6,0	10,5	1,07	2,02
C6	1,833	0,39	4,2	7,7	0,69	1,43
C7	1,805	0,39	2,8	5,8	0,40	1,04
C10	1,746	0,39	12,0	13,8	2,46	2,86
C11	1,643	0,38	5,5	10,4	1,04	2,17
C12	1,731	0,39	4,6	6,9	0,81	1,33
C13	1,73	0,39	16,7	16,1	3,55	3,40
C14	1,755	0,39	11,9	12,8	2,41	2,62
C15	1,735	0,39	4,9	7,0	0,87	1,34

A Figura 7.39 mostra a comparação entre os diferentes valores de K_d obtidos. Esta correlação foi submetida à por regressão linear por ajuste dos mínimos quadrados.

FIGURA 7.39 – Comparação entre os dois valores de K_d obtidos. K_d (A) utilizou $R_{(C/Co=0,5)}$; e K_d (B) utilizou $R_{\text{calculado}}$. Unidade: cm³/g. A equação da reta é $y = 1,238x + 0,626$ e o coeficiente de regressão linear R^2 é 0,683.

A Figura 7.40 apresenta a correlação entre os valores de permeabilidade média *versus* o coeficiente de distribuição calculado em função do cátion, considerando-se $R_{calculado}$.

FIGURA 7.40 – Correlação entre os valores de K e K_d para todas as colunas.

7.4 ANÁLISES E INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS

7.4.1 Permeabilidade

• Fase de Saturação

Os valores obtidos para esta fase estão apresentados na Tabela 7.5. O grupo de medidas foi de 65 e 49 para as colunas submetidas à prova em branco, variou de 41 a 48 para as colunas da Mix2 e de 33 a 34 para as da Mix3. Verificou-se que para a maioria dos corpos-de-prova houve maior uniformidade das medidas a partir do número de volumes de vazios percolado (T) aproximadamente igual a 4 (figuras 7.1 a 7.3), ou seja, quando o fluxo tornou-se estacionário. Por isso, resolveu-se considerar as medidas obtidas a partir de $T = 4$ para a interpretação e análise estatística. Neste intervalo de 1 a 4 T , os mais baixos valores do coeficiente de permeabilidade, K , sugerem resistência imposta pela fase gasosa em expulsão,

muito embora uma possível absorção de água utilizada para a expansão da fase sólida fina mereça ser considerada.

Excluindo-se o intervalo de medidas obtidos para $T < 4$ do conjunto total de valores da permeabilidade durante a fase de saturação, observa-se, na Tabela 7.6 (que desconsidera a fase de expulsão gasosa, ou seja a partir de $T > 4$), que os **menores valores** encontrados para o coeficiente de permeabilidade relativos à Mix3 e Mix2 são, respectivamente, $2,5 \times 10^{-10}$ e $4,5 \times 10^{-9}$ m/s e que correspondem, nessa mesma ordem, às colunas 10 e 4. Os **valores médios**, para o mesmo grupo de leituras, situam-se entre $7,6 \times 10^{-9}$ e $2,9 \times 10^{-8}$ m/s, respectivamente, colunas 2 e 3 (Mix2) e $1,8 \times 10^{-9}$ e $5,8 \times 10^{-9}$ m/s, respectivamente, colunas 14 e 9 (Mix3). Os **máximos valores** concentram-se em $4,1 \times 10^{-8}$ e $8,6 \times 10^{-9}$ m/s referentes, respectivamente, às colunas 3 (Mix2) e 9 (Mix3).

Considerando-se $T > 4$, os maiores grupos amostrais de valores do coeficiente de permeabilidade correspondem aos das colunas usadas como prova em branco (58 e 42, respectivamente, colunas 1 e 9); para as demais, variou de 37 a 44 para a Mix2, e de 18 a 27 para a Mix3.

A tendência geral, para todas as colunas, é de estabilização dos valores do coeficiente de permeabilidade, o que pode ser melhor observado, principalmente, nas colunas que apresentavam este coeficiente mais elevado (Figuras 7.1 a 7.3).

As colunas da Mix3 apresentaram variação mais intensa dos valores do coeficiente de permeabilidade associados, possivelmente, à presença de *peds* provenientes do solo da Formação Serra Geral, ou à maior percentagem de microporos.

Da Figura 7.4 pode-se observar que os valores de massa específica seca entre 1,70 e 1,76 g/cm³ estão relacionados aos valores de permeabilidade no intervalo de $1,6 \times 10^{-9}$ a 6×10^{-9} m/s, enquanto que os valores de ρ_d na faixa de 1,80 a 1,86 g/cm³ relacionam-se aos valores de permeabilidade situados entre 8×10^{-9} e 3×10^{-8} m/s. Como os corpos-de-prova da Mix3 apresentaram menores valores de ρ_d , isto indica que não necessariamente altos valores de ρ_d implicam em baixa permeabilidade. Isto se deve, provavelmente, à presença de *peds* de argila, ricos em microporos, que integram parte das frações silte e areia na mistura mais rica em solo da Formação Serra Geral. A principal diferença entre as duas misturas reside no comportamento hidráulico e pode ser bastante reduzida, e é possível que diferentes condições de compactação possam incrementar a *performance* da Mix2, que poderá atingir

valores de permeabilidade da ordem de 10^{-9} m/s, caso seja compactada com teor de umidade 2% acima da umidade ótima (BOFF, 1999).

Dos doze corpos-de-prova pode-se afirmar que apenas os da Mix3 apresentaram um comportamento hidráulico condizente com aquele sugerido pelas exigências internacionais para uso como *liners*, ou seja, as colunas 9 a 15 apresentaram os valores médios de permeabilidade sugeridos por QUIGLEY *et al.* (1987), entre 10^{-9} e 10^{-10} m/s. A Mix3 está condizente com a norma alemã (BISHOP & CARTER, 1995), pois cinco dessas sete colunas apresentam K menor que 5×10^{-9} m/s. No entanto, o material não se enquadra na norma do Reino Unido (ROBINSON, 1995), pois não apresenta K inferior a 1×10^{-9} m/s.

● Fase de Percolação

Os valores do coeficiente de permeabilidade obtidos durante a fase de percolação estão dispostos na Tabela 7.10. Foram calculados segundo a Equação 3.4, regida pela Lei de Darcy, o que significa que a viscosidade do fluido foi considerada como igual à da água.

Os valores **mínimos** de permeabilidade das colunas da Mix2 variam entre $1,2 \times 10^{-9}$ a $1,8 \times 10^{-8}$ m/s (respectivamente, colunas 2 e 4); para a Mix3, entre $7,2 \times 10^{-10}$ e $1,9 \times 10^{-9}$ m/s (respectivamente, colunas 10 e 15). Os valores **médios** compreendem as faixas de $5,6 \times 10^{-9}$ a $3,5 \times 10^{-8}$ m/s para a Mix2 (respectivamente, colunas 2 e 3), e de $1,5 \times 10^{-9}$ a $3,9 \times 10^{-9}$ m/s para a Mix3 (respectivamente, colunas 14 e 15). Os valores **máximos** concentram-se entre $1,1 \times 10^{-8}$ e $6,5 \times 10^{-8}$ m/s (respectivamente, colunas 2 e 3) para a Mix2, e entre $2,9 \times 10^{-9}$ e $5,6 \times 10^{-9}$ m/s (respectivamente, colunas 13 e 15) para a Mix3. As figuras 7.11 e 7.12 exibem as curvas de permeabilidade durante a percolação das colunas de ambas as misturas para essa fase do ensaio.

Com a **percolação** de soluções, os valores médios de permeabilidade obtidos na fase de saturação não sofreram modificação muito significativa, ou seja, as variações percentuais desses valores da percolação em relação aos da saturação, exibidos na Tabela 7.11, mostram que as maiores variações do coeficiente de permeabilidade não chegaram a atingir 50% para mais ou para menos.

A permeabilidade na fase da percolação sofre uma influência muito forte da solução percoladora. A tendência geral para as curvas das colunas percoladas por KCl, mostradas à esquerda nas figuras 7.11 e 7.12, é de redução do coeficiente de permeabilidade durante a

percolação de 35 volumes de vazios. Tal redução, muito satisfatória, embora muito sutil em alguns casos (ex.: colunas 10 e 11), deve ser melhor investigada, principalmente em termos da compreensão dos fatores físico-químicos que possam ser responsáveis por isso. A Tabela 7.11 exibe os valores da variação percentual entre K_{inicial} e K_{final} mostrados no gráfico da Figura 7.15. Tal variação é relativamente pequena, pois não atinge 75%, e sempre positiva, o que indica que K_{final} é sempre menor que K_{inicial} . Foi detectada independente do volume percolado (desde 20 volumes de vazios para a coluna 14, até 40 volumes de vazios para as demais colunas).

A Figura 7.14 informa que as colunas compactadas no ramo seco da curva de compactação apresentaram valores de $K_{\text{médio}}$ de percolação maiores para cada tipo de mistura considerada. Isto ocorreu com todas as colunas da Mix2, e também com as da Mix3 à exceção das colunas 10 e 14. A Coluna 2, única representante da Mix2 compactada no ramo seco com $w_{\text{compactação}}$ mais próxima à w_{ol} , apresentou o melhor desempenho hidráulico do seu grupo, assim como também as colunas da Mix3 compactadas no ramo úmido (10 e 14).

Para um aumento da quantidade de Cu^{++} adsorvida ocorre uma tendência de não alteração da permeabilidade no solo. Observa-se que para concentrações maiores que 200mg/l de Cu^{++} (Colunas 4, 6, 14, 15) a permeabilidade fica praticamente inalterada. Sugere-se a mesma verificação com relação a fração de solo Serra Geral. Por outro lado, quando o solo é percolado com as soluções à base de KCl existe uma tendência de redução da permeabilidade.

No entanto, os resultados sugerem o que antes fora afirmado por LUCKNER & SCHESTAKOW *apud* MITCHELL (1993) e SRIDHARAN & NAGARAJ (1998), ou seja: cátions monovalentes produzem dupla camada difusa mais espessa que cátions bivalentes; substituição de cátions de menor raio hidratado por outros de maior raio hidratado (a exemplo do H^+ substituído por K^+). A valência dos cátions pode bem explicar o comportamento constante de K das colunas percoladas por Cu^{++} em relação às colunas percoladas por K^+ . Um raio iônico solvatado maior tende a necessitar de uma dupla camada difusa mais espessa. Uma dupla camada difusa mais espessa implica em dispersão das partículas argilosas, provocando a redução do volume de vazios, da permeabilidade e da resistência do solo.

O comportamento hidráulico apresentado pelas colunas da Mix3 foi considerado aqui como excelente pois, considerando-se os valores inicial, médio e final de K durante a

fase de percolação (como mostra a Figura 7.15), a tendência foi de se manterem constantes, ou quase constantes, e sempre dentro do intervalo mínimo desejado, entre 1×10^{-9} e 5×10^{-9} m/s.

Das curvas de permeabilidade das colunas de ambas as misturas que foram percoladas por solução de cloreto de cobre, exibidas à direita nas figuras 7.11 e 7.12, pode-se concluir que as colunas de ambas as misturas tenderam à uniformização dos valores de K , muito embora isto não se aplique perfeitamente à Coluna 13. De qualquer forma, a tendência geral dessas curvas é de estabilização, independente da concentração da solução influente. Os valores médios da Mix3 estão em concordância com os estipulados por algumas sugestões (QUIGLEY *et al.*, 1987) e normas internacionais (BISHOP & CARTER, 1995; WASTI, 1995) (conforme apresentado no Capítulo 2, item 2.2). Estas colunas, enquanto percoladas por solução de cloreto de cobre, comportaram-se conforme o esperado para materiais apropriados aos *liners* de solo compactado, segundo os critérios de permeabilidade, ou seja, apresentaram K em valores inferiores a 5×10^{-9} m/s.

A Figura 7.13, que exhibe a relação entre K e ρ_d , mostra que os corpos-de-prova de menores valores de ρ_d (ou seja, os que pertencem à Mix3) apresentaram menores valores de K . Isto se explica porque o acréscimo no teor em solo argiloso se dá na forma de torrões de argila nas frações silte e areia (Tabela 6.1). Obviamente, tais torrões apresentam poros internos, o que reduz, relativamente à Mix2, a massa específica seca.

A Figura 7.15, que apresenta os valores mínimo, médio e máximo de K durante a percolação para cada corpo-de-prova, comprova que as variações entre $K_{inicial}$ e K_{final} foram reduzidas, ou seja, a curva tendeu à linearidade, com pequena declividade. Isto proporciona a comparação dos valores médios entre si, mesmo quando se considera que nem todos os corpos de prova foram submetidos ao mesmo tempo de ensaio.

Levando-se em conta que para as soluções percoladoras a permeabilidade em geral diminui ou, no máximo, permanece constante, então estas misturas apresentam qualidades hidráulicas favoráveis para emprego como *liner*, pelo menos com relação às soluções iônicas percoladas.

7.4.2 pH

● Fase de Saturação

O número de leituras consideradas para esta fase foi de 31 e 39, para as provas-em-branco, e de no mínimo 12 e no máximo 18, para os demais corpos-de-prova. A Tabela 7.7 informa que os **valores médios do pH do efluente na saturação** concentram-se no intervalo de 5,63 (colunas 4 e 6) a 6,29 (Coluna 1) para a Mix2, e de 5,51 (Coluna 10) a 6,45 (Coluna 15) para a Mix3. Os **valores mínimos** estão no intervalo de 5,01 (Coluna 3) a 5,63 (Coluna 1) para a Mix2, e de 4,58 (Coluna 11) a 6,04 (Coluna 14) para a Mix3. Os valores máximos estão no intervalo de 6,04 (coluna 3) a 6,74 (Coluna 1) para a Mix2, e de 6,33 (Coluna 10) a 7,00 (Coluna 14). Por se tratar de um parâmetro que sofre influência do tempo, das trocas iônicas e do pH da solução percoladora, entre outros, não é cabível a análise estatística descritiva que envolva desvio padrão, variância e erro padrão.

Segundo as figuras 7.5 a 7.7, pode-se afirmar que a tendência dos valores de pH na fase de saturação é que eles se mantenham próximos aos valores das águas naturais, mesmo que se iniciem em valores meio ácidos, como ocorreu às colunas 10, 11 e 12, que partiram de valores de pH entre 4,5 e 5,5 (mais baixos do que para as demais colunas). O fechamento de tais colunas foi feito antes da completa vulcanização do polímero de silicone usado para vedá-las, o que pode ter provocado esses valores mais baixos, em função da liberação de ácido acético, característica da vulcanização deste tipo de polímero. A falta de uniformidade nos valores de pH no decorrer do ensaio pode ser devida à dissociação da água com conseqüente liberação de íons OH^- ou H^+ no efluente.

Com relação às variações das medidas, é importante considerar que o pH da água influente não foi controlado, com o objetivo de se simularem as condições naturais, que geralmente são um pouco variáveis. Também cabe salientar que com a lixiviação, as misturas de solo perdiam íons K^+ , Na^+ e Mg^+ extraídos das superficiais dos minerais e que, provavelmente, foram substituídos pelo H^+ dissociado da água influente.

● *Fase de Percolação*

As curvas relativas a esta fase são apresentadas nas figuras 7.16 a 7.18. O universo de medidas de pH na percolação variou de 19 a 31, o que dependeu da permeabilidade de cada coluna. Os valores estão dispostos na Tabela 7.12. Os **valores mínimos de pH** foram mais expressivos nas colunas de número 4 (Mix2) e número 15 (Mix3), correspondentes, respectivamente, a 3,91 e 3,95, o que não é uma coincidência, pois ambas foram percoladas com a mais alta concentração de cloreto de cobre. Os **valores médios do pH do efluente** durante a fase de percolação concentram-se no intervalo de 4,12 (Colunas 4) a 6,44 (Coluna 2) para a Mix2, e de 4,27 (Coluna 15) a 6,82 (Coluna 12) para a Mix3. Os **máximos valores**

concentram-se no intervalo de 5,73 (Coluna 4) a 6,81 (Coluna 2) para a Mix2, e entre 6,40 (Coluna 14) e 7,06 (Coluna 12) para a Mix3.

As colunas percoladas por K^+ mantiveram um padrão uniforme do comportamento dos valores de pH , que variou de 4,8 a 7. O comportamento do pH de todas as colunas tendeu a se igualar com relação ao valor do pH de cada solução percoladora. A Coluna 11 apresentou comportamento mais constante, com os valores situados no intervalo de 6,44 a 6,88, tal qual a *performance* da Coluna 7. Todos os resultados dos corpos-de-prova percolados por K^+ tenderam ao aumento do pH em relação ao pH da solução influente. De todas as colunas percoladas por K^+ , a Coluna 3 foi a única que apresentou comportamento diferente, exibindo os mais baixos valores de pH , que variou de 5,7 a 6 e logo após houve uma brusca redução até o valor mínimo de 4,8. Esta redução, embora possa relacionar-se a algum tipo de erro operacional, merece ser melhor investigada sob o ponto de vista físico-químico.

De modo geral, pode-se afirmar que a faixa amplitude de pH para as colunas percoladas por K^+ é menor que a unidade, enquanto que para as colunas percoladas pela Mix3 é maior que 2, o que sugere um efeito de tamponamento para ambos os casos.

Uma pronunciada redução nos valores de pH do efluente das colunas percoladas por solução de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ocorreu em números de volumes de vazios próximos a 5 (figuras 7.16 e 7.17). De modo geral, pode-se afirmar que as colunas percoladas por Cu^{2+} apresentaram entre si comportamentos similares com relação ao pH , ou seja, contrariamente às colunas percoladas por K^+ , houve sempre redução do pH a valores inferiores aos do pH da solução influente, o que corrobora as informações advindas de SHACKELFORD & REDMOND (1995), que afirmam haver substituição de H^+ originalmente ligados íons OH^- expostos na superfície das partículas do solo por cátions como o Cu^{++} , tornando a solução efluente mais ácida que a influente, principalmente em soluções bastante concentradas. Segundo YONG (1993), com o decréscimo do pH ($pH < 5$), o mecanismo de troca de cátions (dessorção e dissolução) predomina, os metais pesados (como Cu^{++}) ganham mobilidade e a adsorção nas partículas de solo argiloso decresce efetivamente, devido à competição nos locais de troca com o H^+ . Como o poder de substituição do K^+ não é tão pronunciado quanto o dos íons bivalentes, no caso o Cu^{++} , isto explica porque a solução à base de KCl não apresentou grandes alterações no pH em contato com o solo. A Coluna 14 apresentou uma irregularidade na curva, que talvez mereça ser investigada com maior detalhe.

Uma averiguação acurada das razões por que o efluente dos corpos-de-prova apresentaram *pH* superior ao da solução influente de KCl merece estudo dirigido, da mesma forma que os motivos que levaram à acidificação do efluente dos corpos-de-prova percolados por Cu^{++} a valores de *pH* menores que o da solução influente merece uma investigação criteriosa para melhor entendimento dos processos químicos e físico-químicos de liberação de íon H^+ com a entrada de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no sistema. Esse mesmo resultado foi obtido por BOFF (1999) para o mesmo material percolado simultaneamente por Cu^{++} e K^+ .

Em geral, os valores de *pH* críticos onde a capacidade de adsorção passa a ser equilibrada entre os íons $\text{Cl}^- \times \text{Cu}^{++}$ e $\text{Cl}^- \times \text{K}^+$ situam-se, respectivamente, em torno de 4 a 4,5 e 6,3 a 6,5. Estes intervalos estão de acordo com os valores encontrados para o *pH_o* (*pH* = 6,6) e PCZ (*pH* ~ 4 a 4,5) como pode se observar no gráfico das curvas de titulação potenciométrica da mistura de solo com 25% de Serra Geral e 75% de Botucatu (Mix2) apresentado na Figura 6.7. Nota-se que pequenas alterações no valor do PCZ podem estar relacionadas com a concentração dos íons da solução envolvida.

7.4.3 Condutividade Elétrica

● Fase de Saturação

Os valores da condutividade elétrica (CE) para esta fase estão exibidos nas figuras 7.8 a 7.10. Os valores iniciais de CE ficaram em torno de 10 a 30 μmho , com exceção das colunas 10, 11 e 12, cujos valores de partida foram entre 67 a 97 μmho . Isto reforça a hipótese de ter havido contaminação por eletrólitos estranhos ao sistema idealizado, provavelmente H^+ , liberado pelo ácido acético da borracha de silicone.

Segundo a Tabela 7.8, durante a fase de saturação, a **quantidade de medidas** de condutividade elétrica para cada coluna de prova-em-branco (que levaram mais tempo sob percolação de água) foi de 39 para a Coluna 1 e de 32 para a Coluna 9; para as demais colunas, esses valores foram menores. Considerando-se as colunas da Mix2, o número mínimo recaiu para as colunas 2 e 5, com 12 medidas; o número máximo, 29 medidas, foi apresentado pela Coluna 3. Na Mix3 pode-se observar maior uniformidade, sendo que a quantidade de medidas variou entre 16 e 18.

De acordo com a Tabela 7.8, a Mix2 apresentou valores **mínimos** de condutividade elétrica entre 2 e 7 para as colunas da Mix2, e de 6 a 10 para as colunas da Mix3. Os valores **médios** para a Mix2, ficaram na faixa de 5,55 a 12,58 μmhos ; estes valores limítrofes

correspondem, respectivamente, às colunas 3 e 2. Os valores **médios**, para a Mix3, variaram de 10,34 a 25,06 μ mhos, respectivamente, colunas 9 e 10. Os valores **máximos** variaram de 6 a 20 para as colunas da Mix2, e de 16 a 97 para as colunas da Mix3.

Observou-se um comportamento homogêneo para a **CE** nesta fase, para todas as colunas, principalmente após percolados 3 a 4 volumes de vazios de água, embora possam ser observadas algumas sutis variações entre os valores, que podem ser também imputadas ou à liberação de íons H^+ ou OH^- dissociados das moléculas de água, ou à presença de íons na água influente. Pela observação dessas curvas e das curvas de **pH**, coloca-se em dúvida a qualidade da célula deionizadora utilizada para fornecer a água influente. Embora as variações entre os valores sejam sutis, a **CE** das colunas da Mix3 variou mais intensamente que a da Mix2, o que talvez possa ser explicado pela lixiviação de cátions adsorvidos nas superfícies dos minerais, cátions estes mais abundantes quanto maior a **CTC** da amostra.

De acordo com as informações das figuras 7.9 e 7.10, pode-se afirmar que a fase de percolação iônica iniciou-se com o meio apresentando **CE** aproximadamente igual a 16 para os líquidos porais.

● *Fase de Percolação*

A Tabela 7.13 exibe os valores da **CE** para todas as colunas que foram submetidas à fase de percolação de soluções. Esta tabela informa que a quantidade de medidas variou de 19 a 32 (respectivamente colunas 14 e 6).

O comportamento da condutividade elétrica foi crescente desde a primeira coleta de efluente, até tornar-se estável após determinados valores, próximos aos da solução influente, por isso, os valores médios não são relevantes para a interpretação dos resultados; a mesma observação é válida para a mediana e a moda.

É importante enfatizar que foram consideradas as medidas realizadas em coletas após o primeiro volume de vazios de solução percolada; portanto, os valores das primeiras leituras podem ser bastante elevados em relação aos seus posteriores durante a percolação. De modo geral, pode-se afirmar que a fase de percolação iniciou com valores de **CE** por volta de 16.

Os valores **mínimos** são relativamente elevados para duas das seis colunas percoladas pelo íon potássio, ou seja, colunas 3 e 7, correspondendo, respectivamente, 133 e

146 μmhos ; para as quatro demais, situaram-se entre 7 e 13 μmhos . No caso das colunas percoladas pelo íon cobre, os valores mínimos encontram-se entre 6 e 77 μmhos

Os valores **máximos** atingidos também estão diretamente relacionados à concentração de cada solução aplicada. Para as colunas percoladas pelo íon potássio, estes valores situam-se entre 190 e 1764 μmhos (respectivamente colunas 10 e 7), enquanto que para as colunas percoladas pelo íon cobre, entre 315 e 1738 μmhos (respectivamente colunas 13 e 4).

Na Figura 7.18, que mostra as curvas de condutividade elétrica dessa fase para as colunas percoladas pelo íon potássio, nota-se claramente que as colunas percoladas pela mesma solução (mesmos íons e mesma concentração) apresentam curvas muito similares, embora se evidencie uma pequena diferença nos primeiros dez volumes de vazios percolados, e que é dissipada quando é atingido o nível estável da curva. A mesma observação vale para a Figura 7.19, que exhibe o comportamento das colunas percoladas pelo íon cobre.

De modo geral, o comportamento das curvas foi bastante homogêneo, e os valores da CE do efluente raramente ultrapassaram (ou o fizeram muito sutilmente) o valor da CE da solução influente, o que sugere haver uma capacidade de tamponamento relativa à CE.

7.4.4 pH versus CE na Fase de Percolação

Nas figuras 7.20 e 7.21 observa-se que, a partir de determinado ponto, os valores de *pH* e de CE tornam-se repetitivos ou estacionários (podendo, em alguns casos, até regredir) em torno dos valores do influente. Isto é um comportamento, e não se deve a erros de leitura. A maioria das colunas apresentou comportamento semelhante, considerando-se o tipo de solução percoladora. Porém, dentro do grupo do K^+ , a Coluna 3 exibiu um padrão diferente que, em outra oportunidade, merece uma análise mais aprofundada, haja vista que ela também apresenta maior valor de permeabilidade. A mesma observação, referente ao grupo do Cu^{++} , vale para a Coluna 14 que, dentre todas, apresenta o menor valor de permeabilidade.

A Tabela 7.14 mostra que as colunas percoladas por K^+ , à exceção da Coluna 3, não reduziram o *pH* do efluente ao valor do *pH* do influente. No caso da Coluna 3, o *pH* do

efluente equiparou-se ao do influente desde o início, durante os quatro primeiros volumes de vazios. As colunas percoladas por Cu^{++} tiveram um comportamento similar entre si. O valor do pH do influente foi atingido com CE igual a aproximadamente metade do valor da CE do influente.

Nesta mesma tabela, observa-se que o efluente de algumas colunas (2, 7, 10, 11, e 12) não chegou a atingir o valor do pH do influente, por isso o pH_e está representado por um traço. Curiosamente, essas são colunas percoladas por KCl .

O número de volumes de vazios necessários para atingir o $\text{pH}_{\text{influente}}$ é pequeno, e tanto menor quanto maior a concentração de Cu^{++} considerada. O número de volumes de vazios percolados em que não houve mais aumento da CE variou de 11 a 35 para as colunas percoladas por K^+ e de 21 a 36 para as percoladas por Cu^{++} .

O comportamento repetitivo dos valores de pH e CE , observados nas Figuras 7.20 e 7.21 sugerem que ambas as misturas apresentam uma capacidade de tamponamento (*buffering*) bem definida, como também evidenciado com base nas amplitudes de variação de valores de pH .

Curiosamente, os gráficos das figuras 7.20 e 7.21, relacionados às colunas percoladas por Cu^{++} , mostram que há um comportamento que tende à uniformização quando T tende a 5 ou no máximo a 10 volumes de vazios percolados, e que merece estudos mais acurados e dirigidos.

7.4.5 Curvas de Chegada

• Íon Potássio

Como mostra a Figura 7.22, uma observação genérica para o comportamento dessas curvas, é que a maioria não atingiu $C/\text{Co} = 1$, ou na melhor das hipóteses, o atingiu e depois regrediu. Isto provavelmente implica em forte retenção e/ou troca iônica. Esta afirmação não serve para a Coluna 10 (porque não chegou a atingir uma concentração relativa estacionária). A Coluna 3, novamente apresentando comportamento peculiar, manteve seu fluxo iônico estabilizado em 0,8 durante quase toda a fase de percolação. Este valor pode estar relacionado a problemas de amostragem, mais do que a problemas de calibração de equipamento; se o erro fosse devido à calibração, ele se reproduziria nos resultados de todas

as colunas. A atenuação do K^+ parece não guardar relação direta com a sua concentração influente.

• *Íon Cobre*

De acordo com a Figura 7.24, todas as colunas percoladas por Cu^{++} atingiram $C/Co=1$, à exceção da Coluna 5 (sem justificativa aparente). Os comportamentos mais bem definidos são dados pelas colunas 4 e 15, ambas percoladas pela mais alta concentração. As colunas 13 e 14, por apresentarem mais baixa permeabilidade, tiveram o ensaio encerrado assim que atingiram $C/Co=1$. Esta concentração relativa foi atingida em $T = 13$ na Coluna 4; não atingida na Coluna 5; em $T = 32$ na Coluna 6; em $T = 27$ na Coluna 13; em $T = 20$ na Coluna 14; e em $T = 22$ na Coluna 15. A atenuação do Cu^{++} é menor nos corpos-de-prova que receberam maior concentração.

• *Íon Cloro*

Dos seis corpos-de-prova percolados por solução de KCl (Figura 7.23), apenas dois mantiveram o fluxo estacionário de soluto em $C/Co = 1$; um o manteve em 0,9 e, os três restantes, em valores superiores, de até 1,1. Dos que foram percolados por $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Figura 7.25), um deles (Coluna 14) não conseguiu atingir o fluxo estacionário de soluto; das restantes, apenas a Coluna 4 atingiu $C/Co = 1$; as demais estabilizaram-no em valores inferiores à unidade. Três casos em que houve dessorção do cloreto foram detectados: colunas 2, 10 e 11. Não é evidente a justificativa para que apenas estas três colunas tenham apresentado este comportamento. Sem dúvida, a duplicidade de comportamento do cloreto é um tanto surpreendente, principalmente por não apresentar um padrão bem definido para cada tipo de solução percolada, e espera-se que essas diferenciações, bem como as suas causas, sejam futuramente bem entendidas.

Entretanto, acredita-se que o comportamento dessorcivo seja razoável, devido à grande mobilidade deste íon em solução, e também pelo pH da solução efluente situar-se em valores próximos ao pH_o , onde a carga superficial do solo apesar de equilibrar-se é bastante reduzida, diminuindo, assim, sua força de atração e facilitando a migração dos íons (cátions e ânions) do solo para a solução. A dessorção do K^+ nas colunas 7 e 12 pode ser devida à facilidade do Cl^- em formar um composto com o K^+ , resultando no KCl, assim o processo de transferência (dessorção) pode ser facilitado. Estas afirmações corroboram as informações

extraídas de BOURG & LOCH (1995) com relação ao comportamento adsorcivo e da precipitação de ânions e cátions de metais.

Comparando-se as curvas de chegada do Cl^- com relação aos cátions Cu^{++} e K^+ , nota-se retenção pelos solos empregados muito pronunciada em relação ao cloreto, o que não é de se esperar para a maioria dos solos empregados como *liners* (como por exemplo, solos argilosos em regiões de clima temperado).

Observou-se que para valores de T igual a 5, ou pouco maiores, a concentração relativa é aproximadamente igual a 0,6, o que implica em uma mudança no comportamento químico das colunas percoladas por K^+ ou por Cu^{++} .

É muito importante que as variações que ocorrem entre os valores das concentrações relativas atingidas nos fluxos estacionários de soluto para cada grupo de colunas percoladas pelo mesmo cátion sejam melhor entendidas sob o ponto de vista físico-químico, para que se possam extrapolar os resultados laboratoriais para a prática construtiva dos *liners*.

7.4.6 pH versus Concentração Relativa

Esta análise foi proveitosa apenas para as colunas percoladas por Cu^{++} , pois foram as únicas cujos valores de pH atingiram o valor do pH da solução influente.

As curvas para as colunas percoladas por K^+ demonstram que, no final, entre as concentrações relativas de 0,8 a 1,0 há repetições ou reduções dos valores de pH , o que torna a curva confusa. Isto pode ser bem observado na Figura 7.26. Isto também sugere o efeito da capacidade de tamponamento da mistura de solo com relação ao pH da solução percolada. Contudo, é importante lembrar que o K^+ compete com o H^+ pelos sítios de troca na superfície dos minerais, refletindo nos valores de pH em solução. Estas trocas se processam até que seja atingido um equilíbrio entre a superfície do solo e a solução. Portanto é normal que ocorram discrepâncias entre as condições físico-químicas (pH) das soluções influente e efluente.

No caso dos corpos-de-prova percolados por Cu^{++} , como se constata com o auxílio da Figura 7.27, com exceção das colunas 14 e 15, observa-se uma uniformidade no comportamento, que é de redução dos valores de pH , a valores inferiores ao do pH da solução influente (pH_i). A Coluna 4 atingiu o pH_i em $C/\text{Co} = 0,45$; a Coluna 5, em 0,3; a

Coluna 6, em 0,35; a Coluna 13, em 0,2; a Coluna 14, em 0,58; e a Coluna 15 em 0,43. Ou seja, todas atingiram o pH_i em concentrações relativas inferiores a 0,6, o que significa que após este valor ocorreram mudanças no comportamento físico-químico das colunas.

7.4.7 CE versus Concentração Relativa

As curvas das figura 7.28 e 7.29, que apresentam a correlação entre CE e C/Co para as doze colunas, mostram que, na maioria delas, o comportamento da CE foi basicamente o mesmo em se tratando tanto de cátion quanto de ânion. E foi um pouco diferente disso, em 33% das colunas (colunas 10 e 12, Figura 7.28 e colunas 13 e 14, Figura 7.29).

Observou-se que para as colunas percoladas por K^+ há uma determinada posição nas curvas na qual C/Co torna-se estacionário e a partir da qual os valores de CE ou se repetem ou se reduzem, de forma a se manterem sempre próximos. Isto produz um aspecto confuso na curva, e pode sugerir problemas nas leituras, talvez, por erro de calibração do aparelho. Contudo, a mesma observação não se verifica para as colunas percoladas por Cu^{++} , o que permite descartar, então, esta hipótese. Este comportamento, que sugere a ação da capacidade de tamponamento do solo, merece ser melhor estudado para levar a efeito futuras pesquisas.

7.4.8 Fator de Retardamento

A Tabela 7.15 apresenta os valores do fator de retardamento para os cátions e para o ânion, obtidos segundo os dois métodos. De acordo com esta tabela, dentre os corpos-de-prova percolados com K^+ , os valores de $R_{\text{calculado}}$, em relação ao cátion, são menores para a Coluna 7 (Mix2) e Coluna 12 (Mix3), respectivamente 5,8 e 6,9. Em relação ao ânion, R é menor exatamente nas mesmas colunas, apresentando valores respectivos de 4,9 e 5,7. Com respeito aos maiores valores de R relacionados ao cátion, eles se apresentam nas colunas 3 (Mix2) e 10 (Mix3), respectivamente 13,2 e 13,8. É surpreendente o valor atingido pela Coluna 3, que se mostrou a mais permeável dentre todas. No que diz respeito ao ânion, os maiores valores são de 7,7 (Coluna 3, Mix2) e 9,8 (Coluna 10, Mix3). Como regra, $R_{\text{calculado}}$ é maior para as menores concentrações influentes de K^+ , e a exceção está representada pela Coluna 3. No caso de $R_{(C/Co=0,5)}$, a mesma regra também se aplica, sem exceções.

Neste caso a regra anterior se aplica perfeitamente em ambos os casos para as colunas percoladas por Cu^{++} . Com base na Tabela 7.15, os corpos-de-prova percolados por Cu^{2+} apresentaram comportamento mais homogêneo quanto aos valores de $R_{\text{calculado}}$. As colunas 5 (Mix2) e 13 (Mix3) mostraram os maiores valores, tanto para o cátion (respectivamente 10,5 e 16,1) quanto para o ânion (respectivamente 9,5 e 13,7). Os menores valores são das colunas 4 (Mix2) e 15 (Mix3), tanto para o cátion (respectivamente 5,6 e 7,0) quanto para o ânion (respectivamente 6,5 e 9,6). $R_{(C/C_0=0,5)}$ comportou-se tal qual $R_{\text{calculado}}$. Às maiores concentrações correspondem os menores valores de R .

Da Figura 7.30, observa-se que as menores concentrações iniciais ($\text{K}^+ = 50 \text{ mg/L}$) correspondem a $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$ em torno de 12; as concentrações de 100 mg/L (Cu^{++}) implicam em $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$ entre 10 e 17 e entre 6 e 17, respectivamente; as concentrações de 150 mg/L (K^+) implicam em $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$ entre 11 e 15 e entre 3 e 6, respectivamente; as concentrações de 200 mg/L (Cu^{++}) implicam em $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$ entre 7 e 14 e entre 4 e 12, respectivamente; as maiores concentrações (K^+ ou $\text{Cu}^{++} = 550 \text{ mg/L}$) implicam em $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$ pequenos, inferiores a 9 e 5, respectivamente. Vale ressaltar que as colunas percoladas pela maior concentração de cátions apresentaram os menores e mais próximos valores de $R_{\text{calculado}}$ (colunas 4, 7, 12 e 15).

Ficou constatado que o comportamento geral em relação aos valores da concentração influente é o mesmo em ambos os casos, embora haja uma diferença entre os valores dos dois tipos de R . A comparação gráfica entre os dois tipos de R pode ser observada nas figuras 7.31 e 7.32, histogramas que permitem melhor visualização dos valores de ambos os tipos de R . De modo geral, elas permitem concluir que as colunas da Mix3 apresentaram as menores diferenças entre $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/C_0=0,5)}$.

Essas diferenças estão quantificadas na Tabela 7.16, que mostra que, quanto aos cátions, a diferença percentual de $R_{\text{calculado}}$ em relação a $R_{(C/C_0=0,5)}$ é negativa e muito pequena (3,8%) para a Coluna 13; as demais colunas apresentam diferença positiva, que varia de 8,0 a 441,5%, cujos limites correspondem, respectivamente, às colunas 14 e 4. Com respeito ao ânion, apenas a Coluna 7 apresentou $R_{(C/C_0=0,5)}$ maior que $R_{\text{calculado}}$ (7,4%); as demais apresentaram diferença positiva que variou entre 1,9 e 153,3%, cujos limites correspondem, respectivamente, às colunas 11 e 3. De modo geral, $R_{\text{calculado}}$ é maior que $R_{(C/C_0=0,5)}$.

Acredita-se que as menores diferenças entre ambos os tipos de valores para a Mix 3 podem ser função da maior quantidade de argilo-minerais presente nas colunas de solo. De

qualquer forma, para ambas as misturas, pode-se considerar que, tanto para os cátions quanto para o ânion, o $R_{(C/Co=0,5)}$ não pode substituir $R_{\text{calculado}}$, o que corrobora a afirmação de SHACKELFORD (1994a). Optou-se, então, por considerar como mais correto o $R_{\text{calculado}}$.

7.4.9 Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica

Da Tabela 7.17, observa-se que os valores de D_h , calculados segundo a Equação 3.24, apresentam-se maiores que os valores da velocidade linear média, listados na Tabela 7.18. Portanto, pode-se concluir que esta equação, para as condições experimentais dos ensaios desta tese, não produz valores coerentes.

Sendo assim, elegeu-se o cálculo baseado na Equação 3.25, a partir da qual estão fundamentadas as tabelas 7.19 a 7.22, e tomados por base os valores da Tabela 7.18. Inicialmente, para cada tipo de R (calculado ou igual a $T_{(C/Co=0,5)}$), calculou-se o D_h para os pontos da curva de chegada referentes à $C/Co = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ e $0,8$ (conforme tabelas 7.19 e 7.21). Quando esses resultados foram colocados em gráficos de $D_h \times C/Co$, notou-se que o valor de $D_h_{(C/Co=0,5)}$ influenciou bastante a configuração das curvas (figuras 7.33 e 7.34). As tabelas 7.20 e 7.22 apresentam valores de médias de D_h calculados para os casos em que se utilizaram $R_{\text{(calculado)}}$ ou R igual a $T_{(C/Co=0,5)}$. A média calculada com todos os pontos foi denominada de Média A. Resolveu-se, então, promover a exclusão do valor de $D_h_{(C/Co=0,5)}$ (figuras 7.35 e 7.36) para calcular nova média de D_h (Média B). Dessa forma, foi possível comparar os dois tipos de resultados, que indicam que para os dois tipos de fator de retardamento considerados, os valores de D_h não são muito discrepantes.

Contudo, constatou-se que os valores de D_h calculados para os pontos $C/Co = 0,2$ e $0,4$ parecem sofrer alguma influência dos valores do pH . Por isso, resolveu-se assumir que o D_h médio é o que considera os pontos em que $C/Co = 0,6; 0,7$ e $0,8$ apenas (Média C). Esses novos valores estão expostos nas tabelas 7.20 e 7.22 e são considerados satisfatórios, pois são coerentes com os demais parâmetros.

A Figura 7.37 mostra a relação gráfica entre estes valores (Médias C), considerando-se que eles foram calculados com base em $R_{\text{calculado}}$ e $R_{(C/Co=0,5)}$. Estes mesmos valores estão correlacionados à permeabilidade nos gráficos da Figura 7.38. Os resultados desta correlação mostram que há uma tendência linear, que pode ser representada por uma reta, obtida por análise de regressão dos mínimos quadrados, cujos resultados encontrados são, considerando-se $R_{\text{calculado}}$, $y = 3,9 \times 10^{-08}x + 0,595$ e coeficiente de regressão $R^2 = 0,696$; e

considerando-se $R_{(C/C_0=0,5)}$, a equação da reta é $y = -1,8 \times 10^{-05}x + 31,331$ e coeficiente de regressão $R^2 = 0,649$.

7.4.10 Coeficiente de Distribuição

Calculados apenas para os cátions, os valores de K_d (B) [$R_{\text{calculado}}$], expostos na Tabela 7.23 apontam para valores razoáveis coerentes com solutos quimicamente reativos, como indicado por FREEZE & CHERRY (1979), e se assemelham aos valores encontrados por BOFF (1999). Alguns valores de K_d (A) [$R_{(C/C_0=0,5)}$] são muito próximos a zero, o que permite que sejam colocados em dúvida. As colunas percoladas por K^+ exibem K_d (A) em valores dentro do intervalo de 0,26 a 2,50, respectivamente, colunas 3 e 10; K_d (B) entre 1,04 a 3,00, respectivamente, colunas 7 e 3. Para os corpos-de-prova percolados por Cu^{++} , os valores de K_d (A) concentram-se no intervalo de 0,37 a 3,53, respectivamente, colunas 4 e 13; os de K_d (B), de 1,34 a 3,60, respectivamente, colunas 6 e 13.

A Figura 7.39 mostra que existe uma relação praticamente linear entre os valores de K_d (A) e K_d (B). Uma análise de regressão linear por mínimos quadrados obteve a reta $y = 1,23x + 0,626$ cujo coeficiente de regressão R^2 é igual a 0,683.

Por fim, os valores de K_d foram plotados contra os de K , para observar a correlação entre eles (Figura 7.40). As colunas de menores valores de K (10, 14 e 13) apresentaram maiores valores de K_d , entre 2, 62 e 3,40. Colunas muito permeáveis (3, 4 e 7) apresentaram os menores valores de K_d ($\leq 0,5$). As demais colunas (2, 5, 6, 11, 12 e 15) apresentaram valores de K_d entre 0,69 e 1,07. Por isso, os solutos são considerados como quimicamente reativos, mesmo que o grupo dos valores de K_d mostre uma desarmonia com relação aos dois cátions considerados, desarmonia esta que pode ser produto de prováveis erros operacionais.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

8.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, conclui-se que o objetivo desta tese foi alcançado, haja vista que todas as etapas previstas foram desenvolvidas, desde a revisão bibliográfica, passando pela escolha e caracterização dos materiais geológicos, suas misturas e as soluções iônicas, pela elaboração de condições para que melhor se realizassem os estudos experimentais com o desenvolvimento de um sistema de equipamentos e, por fim, com a obtenção e análises dos dados produzidos a partir de uma bateria de ensaios. Conclui-se também que os estudos laboratoriais de percolação de soluções iônicas em colunas de solo compactado podem ser levados a efeito e incrementados no Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos a partir das novas condições criadas com a elaboração do sistema de equipamentos com o auxílio da revisão elaborada, o que permite que o estudo dos *liners* seja mais potencializado.

Existe a real necessidade de se estabelecerem requisitos para a utilização de materiais inconsolidados tropicais para uso em *liners*. Por isso, é mister que se estudem os mais diversos tipos de materiais (solos e misturas), sob as mais diversas condições de compactação, preferivelmente *in situ*, como também a influência de diversos contaminantes, em soluções igualmente diversas (em termos de tipos de elementos, concentração, *pH* e *Eh*). No Brasil, existe a premência de se normatizarem os projetos de *liners*, a fim de proporcionar segurança às obras de aterros sanitários e similares, considerando-se os materiais geológicos e com base em estudos práticos, diversificados e constantes.

8.1.1 Equipamentos

Em função de dificuldades operacionais e de custos encontradas nos ensaios de percolação de soluções contaminantes em meios porosos, apresentados na literatura, sentiu-

se que os resultados ficariam prejudicados quando se considerasse a avaliação das misturas compactadas dos solos selecionadas para este estudo, uma vez que os equipamentos utilizados nesses ensaios não permitiam o processamento de um conjunto de amostras mantendo-se, ao mesmo tempo, precisão das condições hidrodinâmicas e químicas. Para tanto, foi projetado e construído um equipamento de injeção múltipla de soluções para percolar, simultaneamente e nas mesmas condições de pressão, vários corpos-de-prova. Tal sistema utiliza a força da compressão do ar introduzido em reservatórios de soluções e cujo controle é centralizado, podendo ser estabelecida e mantida uma mesma pressão para todas as colunas. Ele tornou possível a execução dos ensaios previstos, que foram processados com rapidez e com a confiança necessária para comparação e interpretação dos resultados obtidos em um conjunto de amostras analisadas.

A célula de percolação dotada de sulcos permitiu o travamento perfeito do solo, realmente evitou o fluxo de solução pela interface solo-parede, e dispensou o uso de bicos de coleta laterais. A presença dos sulcos permite que seja retirada amostra deformada com o extrator convencional; para a extração de amostra indeformada, basta que o cilindro de PVC seja seccionado longitudinalmente em duas linhas diametralmente opostas.

A eficiência e a precisão mecânica do equipamento também vêm sendo constatadas por pesquisas em andamento, que adotaram algumas modificações sugeridas pela autora para o seu aprimoramento. Dentre elas, uma refere-se à montagem de reservatórios transparentes (tubos de *plexiglass*) para visualizar e facilitar as operações de recarga, o que já foi realizado; a outra contempla a possível redução das dimensões dos corpos-de-prova que poderá diminuir significativamente o tempo de ensaio.

Quanto aos custos do equipamento, a estimativa é bem modesta, pois, um sistema constituído por quatro pares de reservatórios para injeção em oito colunas fica em torno de US\$1.000,00. Além disso a sua capacidade poderá ser aumentada a um preço de US\$120,00 para cada par de reservatórios e cada par de células de percolação adicionados. O sistema utilizado nesta tese custou cerca de US\$ 1.700,00.

O equipamento comportou-se conforme esperado sob o ponto de vista mecânico e hidráulico, tanto nos ensaios utilizados para teste, quanto para outros ensaios utilizados em pesquisas subsequentes. Precisa ser mais profundamente avaliado sob o ponto de vista dos resultados químicos, ou seja, a cada íon percolado, deve-se verificar quanto dele ficou retido nas paredes dos reservatórios e da célula de percolação.

8.1.2 Ensaaios

Da realização dos ensaios, observou-se que não há necessidade de tão longo período de saturação como o que foi aplicado nos ensaios realizados para esta tese para se obterem valores coerentes e relativamente constantes de permeabilidade; os ensaios podem ser mais expeditos durante esta fase, o que implica em economia de tempo e redução da carga de trabalho e não acarreta em modificação significativa dos resultados. É necessário que o controle dos parâmetros químicos acompanhe o dos parâmetros hidráulicos, a fim de que a percolação se inicie apenas quando os valores para ambos os tipos de parâmetros forem considerados satisfatórios.

As misturas de solos utilizadas durante os ensaios mostraram-se preliminarmente úteis para a finalidade com relação aos íons considerados. Apesar de apresentarem uma diferença de 15% de solo da Formação Serra Geral, não mostraram comportamento físico-químico muito diferentes, muito embora eles houvessem. A principal diferença entre as duas misturas reside no comportamento hidráulico e pode ser bastante reduzida, e é possível que diferentes condições de compactação possam incrementar a *performance* da Mix2, que poderá atingir valores de permeabilidade da ordem de 10^{-9} m/s, caso seja compactada com teor de umidade 2% acima da umidade ótima (BOFF, 1999). O comportamento hidráulico e físico-químico desta mistura deve ser novamente investigado após outras condições de compactação. A Mix3 comportou-se muito bem tanto sob o ponto de vista hidráulico como físico-químico e, entre as duas misturas, é a mais indicada. Ela deve ser melhor investigada no sentido de ser submetida à percolação de soluções com outros íons, ou soluções multi-iónicas, ou ainda, soluções de *pH* e *Eh* diversos, enfim, o que não descarta a possibilidade de incrementar ainda mais as suas características hidráulicas.

Observou-se a importância de medir o *pH* e a *CE* em mais de um aparelho de aferição, para que sejam minimizados os erros sistemáticos, possibilitando medições mais acuradas e confiáveis. Os valores de *Eh* também deve ser medidos, porque serão importantes para o entendimento de processos de precipitação e solubilidade. Igualmente importante é a constante aferição da qualidade comprovada da água deionizada influente nas colunas de solo, através da medida dos mesmos parâmetros.

As soluções contendo KCl não provocaram muita alteração no *pH* do efluente. Já as soluções à base de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reduziram o *pH* do efluente mais intensamente. Supõem-se que o aumento da acidez mais pronunciado nas soluções contendo o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tenha sido

provocado pela troca iônica do H^+ pelo Cu^{++} na superfície das partículas sólidas do solo provocando um aumento do H^+ liberado no efluente. É importante enfatizar bem que os resultados apresentados pelo retardamento do cloreto estão bastante elevados para algumas colunas. Isto merece uma investigação mais criteriosa.

A dispersão de certos dados obtidos deve ser reavaliada quando se realizarem outros ensaios de percolação. No caso desta tese, não foi evidenciado o que pode ter ocorrido para promover tais dispersões. Contudo, existem suspeitas que podem recair sobre: a qualidade dos reagentes químicos; o procedimento de análise quantitativa do efluente (tanto na produção de soluções-padrão, quanto durante a aferição); a produção, a manipulação e o controle das soluções influentes; e a operação na coleta do efluente. Deve-se buscar reduzir ao máximo o número de variáveis para que seja acurada a comparação entre os resultados obtidos de vários corpos-de-prova testados simultaneamente.

Pode-se concluir, também, que os ensaios devem sofrer um controle muito mais rigoroso no que diz respeito:

- à temperatura ambiente do laboratório;
- ao monitoramento das condições das soluções influentes, nos aspectos de oxi-redução, potencial hidrogeniônico, concentração e temperatura;
- à amostragem do solução efluente, que deve ser coletada isoladamente, em volumes bastante reduzidos, ou seja, não acumular o efluente em um recipiente de coleta relativamente grande para que depois dali se extraia uma parcela;

Também é importante que sejam analisados os corpos-de-prova, pós-ensaios, para obter informações a respeito dos produtos de precipitação que possam vir a ser gerados nos corpos-de-prova e das modificações mineralógicas ocorridas com a percolação.

É importante ressaltar que os resultados até então obtidos são preliminares e/ou parciais, e não permitem concluir que os materiais estão indicados para uso indiscriminado como *liner*. Portanto, o uso de tais materiais em obras dessa natureza, e para o esse objetivo, ainda não tem o aval da autora desta tese. Há a real necessidade de serem efetuados novos e diferentes ensaios para que as sugestões para especificações de obra possam ser feitas.

8.2 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Como os ensaios de coluna produzem uma quantidade muito grande de dados, alguma automatização do equipamento se faz necessária para quando se programem ensaiar várias colunas simultaneamente. Tais modificações podem dar mais acuidade à quantificação dos parâmetros físico-químicos das soluções influentes, por meio de medidores de *pH*, *Eh* e temperatura alinhados no sistema de fluxo. A solução efluente pode ser coletada mais pontualmente, por meio de coletores de frações, que podem ser programados para amostrar a intervalos de tempo pré-estabelecidos. Além de proporcionar a produção de resultados mais precisos e confiáveis, reduz enormemente a carga de trabalho do pesquisador e, conseqüentemente, os erros operacionais decorrentes do seu desgaste. Com certeza aumentaria o preço de custo do sistema de equipamentos, porém, para pesquisas que se sucedem, é provável que a relação custo/benefício seja totalmente favorável.

Como as misturas de solos estudadas apresentam baixa capacidade de troca catiônica, conclui-se que a sua capacidade de adsorção pode ser incrementada com a adição de mais massa de solo da Formação Serra Geral. O acréscimo de um reduzido percentual de bentonita (em torno de 1%) pode ser útil para incrementar a adsorção de cátions das misturas já estudadas, muito embora, neste caso, seja imprescindível a investigação das capacidades de contração e expansão destas misturas. Obviamente, a cada percentual adicionado, é necessário que se proceda a caracterização geológico-geotécnica e físico-química, bem como os ensaios de percolação. Importante também é a avaliação da trabalhabilidade de uma mistura dos solos das formações Botucatu e Serra Geral na proporção 1:1.

Não foram evidentes os sinais de dissolução de minerais das colunas compactadas, muito embora não houvessem sido feitas análises químicas freqüentes que objetivassem tal verificação, principalmente devido aos custos elevados de tais análises. Entretanto, sugere-se que esta possibilidade seja considerada em pesquisas futuras.

As soluções a serem percoladas devem ser estudadas com a maior variabilidade possível dos parâmetros concentração, *pH*, *Eh* e temperatura, haja vista que as condições em que elas se encontrariam nas fontes contaminantes não são estanques. Situações onde o controle de *pH* e *Eh* é rígido são válidas, mas são igualmente importantes as condições que simulem as situações heterogêneas naturais.

Sugere-se que, ao se produzirem dados consistentes, se escolham e se testem os modelos que melhor representem as condições arbitradas, com a finalidade de comparar seus resultados com os experimentais, para que, futuramente, possam ser avaliados para situações reais.

Sugere-se que pesquisas futuras contemplem, além de estudos laboratoriais, também estudos de campo, como um protótipo de *liner* a ser submetido a ensaios de percolação de soluções contaminantes (naturais ou sintéticas), que possa ser monitorado constantemente. O objetivo seria melhor simular a situação *in situ*, no que diz respeito às dificuldades construtivas e operacionais e as variações das condições, e mensurar o desempenho dos materiais compactados e utilizados como *liner* com relação às soluções adicionadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALKER, S. C.; SARSBY R. W. & HOWELL, R., 1995. The composition of leachate from waste disposal sites. *In: Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 215-223.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1994). State-of-the-Art: Laboratory Hydraulic Conductivity Tests for Saturated Soils, Daniel, D. E. ASTM STP 1142.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1998). Standard Method for Specific Gravity of Soils; D-854. .

ANDERSON, S. A. & HEE, B., 1995. Lateritic soil in landfill liners and covers. *In: Geoenvironment 2000, v. 2, Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics*, Y. B. Acar e D. E. Daniel (eds.) Geotechnical Special Publication nº 46/ ASCE, pp 947-963.

APPELO, C. A. J. & POSTMA, D., 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Balkema, pp.327-395.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo – Análise Granulométrica; (MB 32) NBR 7181, Rio de Janeiro, 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo – Determinação do Limite de Plasticidade (MB31) NBR7180, Rio de Janeiro, 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo – Determinação do Limite e Relação de Contração (MB 55) NBR 7183, Rio de Janeiro, 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo – Ensaio de Compactação; (MB 33) NBR 7182. Rio de Janeiro, 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo- Determinação do Limite de Liquidez (MB30) NBR 6459, Rio de Janeiro, 6p.

BALZAMO, S.; DE ANGELIS, G. & POLI, F., 1993. Changes in clay liners induced by leachate. *International Landfill Symposium, 4th, Proc...*Sardinia, S. Margherita di Paula, Cagliari, 263-266.

BARTL, U. & CZURDA, K. A., 1991 Migration and retention phenomena of radionuclides in clay barrier system. *Applied Clay Science*, 6:195-214.

BAUDRACCO, J., 1994. Influence sur la stabilité des ouvrages et l'environnement des échanges cationiques sur les argiles. *International IAEG Congress, 6th, Proc...* Balkema, Rotterdam, pp. 927-937.

BEAR, J., 1972. *Dynamics of Fluid in Porous Media*. Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 764 pp.

BEAR, J., 1979. Groundwater Quality Problem (Hydrodynamic Dispersion), In: *Hydraulics of Groundwater*. McGraw-Hill Book Co. Inc., pp. 263-275.

BENSON, H. & DANIEL, D. E., 1994. Minimum thickness of compacted soil liners. Part I and II. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120(1).

BERNARDES Jr., C., 1985. A decomposição e adsorção de compostos orgânicos apolares em solos insaturados. *Águas Subterrâneas: ABAS*, 9:85-98.

BISHOP, D. J. & CARTER, G., 1995. Waste disposal by landfill – German landfill lining systems. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp.127-134.

BOCKRIS, J. O'. M. & REDDY, A. K. N. 1975 *Modern Eletrochemistry*. Plenum

- BOFF, F. E., 1999. Avaliação do comportamento de uma mistura compactada de solos lateríticos frente a soluções de Cu^{++} , K^{+} e Cl^{-} em colunas de percolação. São Carlos, 180 pp. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BOFF, F. E. & PARAGUASSÚ, A. B., 1999. Avaliação Da titulação potenciométrica na avaliação das possibilidades de uso de solos lateríticos como *liners*. In: *REGEO'99, 4º Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental*, São José dos Campos, SP, Anais... pp. 362-366.
- BOHN, H. L., 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. 329 pp.
- BORGES, A. F.; CAMPOS, T. A. P. & NOBRE, M. M. M., 1997. Desenvolvimento de um sistema de permeâmetros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. *Solos e Rochas*, ABMS/ABGE, São Paulo, 20(3)191-207.
- BOSCOV, M. E. G., 1997. Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 269 pp.
- BOSCOV, M. E. G.; OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M. P. & SILVA, M. M., 1999. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: *REGEO'99, 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental*, pp. 323 – 330.
- BOURG, A. C. M. & LOCH, J. P. G., 1995. *Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions*. In: *Biogeodynamics of pollutants in Soils and Sediments*. Springer-verlag Berlim Heidelberg, p.87-101.
- BOWDERS, J. J. & DANIEL, D. E., 1987. Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*, 113:1432-1448.
- BRANDL, H., 1992. Mineral liners for hazardous waste containment. *Géotechnique*, 42(1):57-65.

- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A. & VALADARES, J. M. A. S., 1986. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas*. Boletim Técnico IAC. (106), 95 pp.
- CASANOVA, F. J. O. C., 1989. Eletroquímica e propriedades mecânicas dos solos. In: Colóquio de Solos Tropicais e Subtropicais e suas Aplicações em Engenharia Civil, 2, Porto Alegre, 1989, Anais... Porto Alegre, CPGEC, pp. 43-59.
- CLEARY, R. K., 1991. Qualidade da água subterrânea. In: *Coleção ABRH, nº 2. Hidrologia Ambiental*, Editora da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, pp. 293-404.
- COSTA, H. R., 1987. Estudo para a disposição de metais pesados do solo – Aspectos construtivos e casos históricos. *Simpósio de Barragens de Resíduos Industriais e de Mineração, Anais...*, Rio de Janeiro, Brasil, 293-319.
- CREEK & SHACKELFORD, 1992. Permeability and leaching characteristics of fly ash liner materials. *Transportation Research Record*, Nº 1345. Transportation Research Board, National Academic Press, Washington, D. C., pp. 74-83.
- CROOKS, V. E. & QUIGLEY, R. M., 1984. Saline leachate migration through clay: A comparative laboratory and field investigation. *Canadian Geotechnical Journal*, 21:349-362.
- CURTISS, G. P.; ROBERTS, P. V. & REINHARD, M. 1986. A natural-gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. *Water Resources Research*, 22(13):2059-2067.
- CUSTÓDIO, E. & CARRERA, J., 1992. Interferências das águas subterrâneas no meio ambiente. In: *Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 7.º Anais...* Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, Belo Horizonte.
- DANIEL, D. E., 1995. Pollution prevention in landfills using engineering final covers. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 73-92.

- DANIEL, D. E., 1993. Case histories of compacted clay liners and covers for waste disposal facilities. In: *Proc. of the 3rd International Conference on Case Histories in Geotechnical Engineering*, St. Louis, Mo., S. Prakash (ed.), pp.1407-1425.
- DANIEL, D. E. & BENSON, C. H., 1990. Water content density criteria for compacted soil liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, 116(12):1811-1830.
- DAVIS, A. & SINGH, I., 1992. Washing of zinc (II) from contaminated soil column. *Journal of Environmental Engineering*, 121(2):174-185.
- DE MARSI, G., 1986. *Quantitative Hydrogeology*. Orlando, Florida, Academic Press, 440 pp.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM, 1964. Manual de Métodos DNER-ME 52-64. Determinação da unidade pelo método expedito "speedy".
- DIXON, J. B., 1991. Roles of clays in soils. *Applied Clay Science*, 5:489-503.
- DOWDY, R. H. & VOLK, V. V., 1983. Movement of heavy metals in soils. In: *of Am. Soc. of Agr. and the Soil Sci. Soc. of America, Proc...* Atlanta, Georgia, pp. 229-239.
- ELLIOT, H. A.; LIBERATI, M. R. & HUANG, C. P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, 15:214-219.
- ELSBURY, B. R.; DANIEL, D. E.; SRADERS, G. A. & ANDERSON, D. C., 1990. Lessons learned from compacted clay liners. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 116(11):1641-1660.
- FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R. M., 1985. Hydraulic conductivity of compacted clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Canadian Geotechnical Journal*, 22:205-214.
- FERREIRA, S. B., 2000. Ensaios laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de solo e de água por gasolina oxigenada. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- FETTER, C. W., 1994. *Applied Hidrogeology*. Prentice Hall, N. Y., 691 pp.
- FOLKES, D.J., 1982. Fifth Canadian Geotechnical Colloquim: Control of contaminant by the use of liners. *Canadian Geotechnical Journal*, 19(3):320-344.
- FORBES, E. A.; POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1974. The especific adsorption of inorganic Hg (II) species and Co (II) complex ions on goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, 49:403-409.
- FORSTER, A., 1995. Landfill cover technology within the United Kingdom, the rest of Europe and the United States. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 141-150.
- FREZZE, R. A. & CHERRY, J. A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliff, N. Jersey, 604 pp.
- FRIED, J. J., 1975. Groundwater pollution. In: *Development in Water Science*, Amer. Elsevier, N. Y., 330 pp.
- FULLER, W. H. & WARRICK, A. W., 1985. *Soils and Waste Treatment Utilization. Vol. II: Pollutant Containment. Monitoring, and Closure*. CRC Press, Boca Ratón, Florida. 225 pp.
- GALVEZ, R., 1989. *Clay Suspension as a Buffering System for Accumulation of Lead as a Soil Pollutant*. Dissertação (Mestrado) - McGill University.
- GANDAIS, M.; DUPLAINE, H. & ESNAULT, A., 1994. Ecrans de confinement de sites pollues. In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc.*. New Delhi, Inde, pp. 1575-1578.
- GILLHAM, R. W. & CHERRY, J. A. 1982. Contaminant migration in saturated unconsolidated geological deposits. *Special Paper N° 189*, Geological Society of America, Boulder, Colorado, pp. 31-62.

- GÓIS, D. L., 1995. Estudo experimental para obtenção de curvas de chegada do cromo e do cádmio para materiais inconsolidados da região de Franca. Dissertação de mestrado, FFCL – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- GOMES, C. F., 1988. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 457 pp.
- GOLDEN, D. C.; CHEN, C. C. DIXON, J. B., 1986. Ion exchange, thermal transformations and oxidizing properties of birnessite. *Clays Mineralogy*, 34:511-520.
- GOUVENOT, D. & BOUCHELAGHEM, A. 1994. Barriers ouvrages pour la protection des eaux souterraines. In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc.* New Delhi, Inde, pp. 1633-1636.
- GREEN, W. J.; LEE, G. F. & JONES, R. A., 1981. Clay-soils permeability and hazardous waste storage. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 53:1347-1354
- GUPTA, S. K. & CHEN, K. Y., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of near shore sediments. *Environmental Letters.*, 10:129-158.
- HASAN, S. E. & HOYT, A. J., 1992. Model experiment on leachate migration through a clayey soil. *Bulletin of the Association of Engineering Geologists*, 29(3):311-327.
- HASAN, S. E., 1996. *Geology and Hazardous Waste Management*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 387 pp.
- HENSLEY, P. J. & RANDOLPH, M. F., 1994. Modelling contaminant dispersion in saturated sand. . In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc.* New Delhi, Inde, pp. 1557-1560.
- HINZ, C.; GASTON, L. A. & SELIM, H. M., 1994. Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. *Water Resources Research*, 30(11):3013-3021.
- JESSBERGER, H. L., 1994. Geotechnical aspects on landfill design and construction. Part 1.: Principles and requirements. Part 2: Material parameters and test methods. *Proc. Instn. Civ. Engers. Geotechn. Engng.*, April, 99-107.

- JESSBERGER, H. L., 1995. Waste containment with compacted clay liners. In: *Geoenvironment 2000, v. 1, Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics*, Y. B. Acar e D. E. Daniel (eds.) Geotechnical Special Publication nº 46/ ASCE, pp.
- JESSBERGER, H. L. & ONNICH, K., 1994. Determination of pollutant transport parameters by laboratory testing. . In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc.* New Delhi, Inde, pp. 1547-1552.
- JESSBERGER, H. L.; MANASSERO, M.; SOYEZ, B. & STREET, A., 1995 Engineering waste disposal (geotechnics of landfill design and remedial works). In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 21-33.
- JONES, L. H. P. & JARVIS, S. C., 1981. The fate of heavy metals. In: *The Chemistry of Soil Processes*, D. J. Greenland and M. H. B. Hayes (eds.) John Wiley & Sons, Ltd.
- KAYS, W. B., 1977. *Construction of Linings for Reservoirs, Tanks, and Pollution Control Facilities*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 379 pp.
- KNOX, C. R.; SABATINI, D. A. & CARTER, L. W., 1993. *Subsurface Transport and Fate Process*. Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida.
- KRAUSKOPF, K. B., 1970. *Introdução à Geoquímica*. Polígono, Editora da USP, São Paulo.
- KREFT, A. & ZUBER, A., 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chemical Engineering Science*, 33:1471-1480.
- KRETZSCHMAR, R.; ROBARGE, W. P. & AMOORZEGAR, A., 1995. Influence of natural organic matter on colloid transport through saprolit. *Water Resources Research*, 31(3):435-445.

- LEITE, A. L., 1997a. *A difusão molecular do K^+ e Cl^- em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em liners*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B. & ZUQUETTE, L. V., 1997a. A difusão molecular do K^+ e Cl^- em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em liners. In: *Congresso Nacional de Geotecnia, 6º, Anais...*, Lisboa, Portugal, SPG, vol. 1, pp. 53-62.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B. & ZUQUETTE, L. V., 1998. K^+ and Cl^- diffusion in tropical soils: a liners usage perspective. In: *Proc. of the 8th Congress of the International Association for Engineering Geology and the Environment*. Vancouver, Canada, pp. 2505-2512.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B., 1999a. A difusão do K^+ em solos tropicais compactados: Uma nova modelagem. In: *Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, 9*, São Pedro, SP, Anais...T2, pp. 1-5.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B., 1999b. Simulações da difusão/retenção de K^+ em misturas de latossolos. In: *REGEO'99 - Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental, 4º*, São José dos Campos, SP, Anais... pp. 315-321.
- LEITE, J. C. Metodologia para a elaboração da carta de susceptibilidade à contaminação e poluição das águas subsuperficiais. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, SP.
- LEITE, J. C.; PARAGUASSÚ, A. B., ZUQUETTE, L. V., 1998a. An equipment for percolation tests in soil columns. In: *International Congress on Environmental Geotechnics, 4th*, Lisboa, Portugal, Anais... vol. 1, pp.211-215.
- LEITE, J. C.; PARAGUASSÚ, A. B., ZUQUETTE, L. V., 1998b. Evaluation of a compacted mixture for use as liner: Potassium and copper ion percolation. In: *International IAEG Congress, 8th, Proc.*, Balkema, Rotterdam, pp. 2485-2490.
- LI, Y. & GHODRATI, M., 1995. Transport of nitrate in soils as affected by earthworm activities. *Journal of Environmental Quality*, 24:432-438.

- LIM, P. C.; BARBOUR, S. L. & FREDLUND, D. G., 1995. Effect of degree of saturation on the adsorption characteristics of inorganic chemical in saturated soils. *In: Geoenvironment 2000, v. 1, Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics*, Y. B. Acar e D. E. Daniel (eds.) Geotechnical Special Publication n° 46/ ASCE, pp. 815-828.
- MACKAY, D. M.; FREYBERG, D. L. & ROBERTS, P. V., 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 1: Approach and overview of plume movement. *Water Resources Research*, 22(13):2017-2029.
- MANGOLD, D. C. & TSANG, C. F., 1991. A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. *Reviews of Geophysics*, 29(1):51-79.
- MARTIN, W. P.; GAST, R. G. & MEYER, G. W., 1976. Land application of waste materials: Unresolved problems and future outlook. *In: Land Application of Waste Material, Soil Conservation Society of America*, pp. 300-309.
- MASON, B. H., 1971. *Princípios de Geoquímica*. Polígono, Editora da USP, São Paulo, 403 pp.
- MATTHESS, G. PEKDEGER, A. SCHRÖETER, J., 1985. Behavior of contaminants in groundwater. *In: Theoretical Background, Hydrogeology and Practice of Groundwater Protection Zones*. UNESCO/IUGS/IAH/HEISE, V.6, pp. 1-86.
- MACKENZIE, R. C., 1957. *The Differential Thermal Investigation of Clays*. Mineralogical Society (Clay Mineral Group), London.
- MANAHAN, S. E., 1990. *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment*. Lewis Publishers, Michigan.
- McKENZIE, R. M., 1989. Manganese oxides and hidroxides. *In: Minerals in Soil Environments*, 2ª ed., Soil Science Society of America, Madison, pp.439-465.
- MITCHEL, J. K., 1993. *Fundamentals of Soil Behavior*. N.Y., John Wiley & Sons.

- OGATA, A. & BANKS, R. B., 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion on porous media. *US Geol. Survey Prof. Paper*, 411-A, 7pp.
- OVERMAN, A.R.; Chu, R.L. & Leseman, W.G., 1976. Phosphorus transport in a packed bed reactor. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48(5):880-888.
- OVERMAN, A.R.; McMahon, B.R.; Chu, R.L. & Wang, F.C., 1980. Cation transport in packed bed reactor of soil. *Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE*, 106(EE2):267-277
- PANDIAN, N. S.; NAGARAY, T. S. & RAJU, P. S. R. N., 1995. Permeability and compressibility behavior of bentonite-sand soil mixes. *Geotechnical Testing Journal*, 18(1):86-93.
- PARKER J.C; ZELASNY, L. W.; SAMPATH, S.; HARRIS, W.G. (1979). A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (ZPC). Theory to Soil Systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v. 43, p.668-673.
- PARKER, J. C. & VAN GENUCHTEN, M. Th., 1984. Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resources Research*, 20:866-872.
- PEIRCE, J.J.; SALLFORS, G.; MURRAY, L. (1986). Overburden Pressures Exerted on Clay Liners. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 119 (5), p.826-839.
- PEJON, O. J. & ZUQUETTE, L. V., 1994. Classification des sols de régions tropicales para la méthode du bleu de méthylène. In: 7^o International IAEG Congress, Vol. V, Balkema, Rotterdam, Lisboa, Portugal, pp. 3381-3389.
- PETERSON, R. S. & GEE, G. W., 1985. Interactions between acidic solutions and clay liners: Permeability and neutralization. In: *Hydraulic Barriers in Soil and Rock, ASTM STP 874*, A. I. Johnson, R. K. Frobels, N. J. Cavalli e C. B. Pettersson, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 229-245.
- POTTER, H. A. B. & YONG, R. N., 1995. Waste disposal by landfill in Britain: Problems, solutions, and the way forward. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the*

- Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 167-174.
- QUIGLEY, R. M.; FERNANDEZ, F.; YANFUL, E.; HELGASON, T; MARGARITIS, A. & WHITBY, J. L., 1987. Hydraulic conductivity of contaminated natural clay directly below a domestic landfill. *Canadian Geotechnical Journal*, 24(3):377-383.
- RAEL, J., SHELTON, S. & DAYAYE, R., 1995. Permeable barriers to remove benzene: candidate media evaluation. *Journal of Environmental Engineering Division*, ASCE, 121(5):411-415.
- RAIJ, B. van; PEECH, M. (1972). Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.36, p.587-593.
- RAO, P. S. C. & DAVIDSON, J. M., 1979. Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soil. *Water Resources Research*, 13:375-380.
- READES, D. W.; POLAND, R. J.; KELLY, G. & KING, S., 1987. Discussion of "Hydraulic conductivity of two prototype clay liners". *ASCE Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 113(7):829-833.
- REDDI, L. N., 1994. Geotechnical methods for colloidal contaminant transport. In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII ,Proc.*, New Delhi, Inde, 1595-1598.
- REYNOLDS, W. D.; GILLHAM, R. W. & CHERRY, J. A., 1982. Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Canadian Geotechnical Journal*, 19:92-103.
- RITTER, E.; EHRLICH, M. & BARBOSA, M. C., 1999. Difusão e sorção de soluções múltiplas e monossoluções em solos argilosos salinos e não salinos. *REGEO'99 4º Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental*, São José dos Campos, SP, Anais... pp. 331-338.

- ROBERTS, P. V.; GOLTZ, M. N. & MACKAY, D. M., 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3. Retardations estimates and mass balance for organic solutes. *Water Resources Research*, 22(13):2047-2058.
- ROBINSON, N., 1995. Na overview of the technology of waste disposal by landfill in United Kingdom. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 11-18.
- ROWE & BADV, 1996b. Chloride migration through clayey silt underlain by fine sand or silt. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 122(1):269-281.
- ROWE, R. K. & BOOKER, J. R., 1985. 1-D pollutant migration in soils of finite depth. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 111(4):479-499.
- ROWE, R. K. & BOOKER, J. R., 1986. A finite layer technique for calculating three-dimensional pollutant migration in soil. *Géotechnique*, 36:205-214.
- ROWE, R. K., 1994. Diffusive transport of pollutants through clay liners. In: *Landfilling of Waste: Barriers*, E&FN SPON, London.
- ROWE, R.K. & BADV, K., 1996. Advective-difusive contaminant migration in unsaturated sand and gravel. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 122(2):965-975.
- ROWE, R.K., 1988. Contaminant migration through groundwater - the role of modeling in the design of barriers. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium. *Canadian Geotechnical Journal*, 25(4):778-798
- RUBIN, J., 1983. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research*, 19(5):1231-1252.
- SAI, J. O.; ANDERSON, D. C. & SULLIVAN, B. P., 1993. Compatibility of compacted soils with municipal waste combustion ash leachates. *Geotechnical Testing Journal*, 16(1):108-114.

- SANTOS, P. S. (1968). Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Pb. Escola Politécnica da USP, Dept^o de Eng^a Química. 53 p.
- SAWHNEY, B. L., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Clays and Clay Minerals*, 20:93-100.
- SCHMIDT, H. & STICHER, H., 1986. Long-term trend analysis of heavy metal content and translocations in soils. *Geoderma*, 38:195-207.
- SHACKELFORD, C. D., 1993. Contaminant transport. In: *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. D. E. Daniel (ed.) Chapman & Hall Ltd., London, pp. 33-65.
- SHACKELFORD, C. D., 1994a. Critical concepts for column testing. In: *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 120(10):1804-1828.
- SHACKELFORD, C. D., 1994b. Waste soil interaction that alter hydraulic conductivity. In: *Hydraulic Conductivity and Waste Containment Transport in Soil*, ASTM STP 1142. D. E. Daniel and S. J. Trautwein (eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- SHACKELFORD, C. D., 1995a. Analytical models for cumulative mass column testing. In: *Geoenvironment 2000, v. 1, Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics*, Y. B. Acar e D. E. Daniel (eds.) Geotechnical Special Publication n° 46/ ASCE, pp. 355-372.
- SHACKELFORD, C. D., 1995b. Cumulative mass approach for column testing. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 121(10):696-703.
- SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D. E., 1991a. Diffusion in saturated soil. I. Background. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 117(3):467-484.
- SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D. E., 1991b. Diffusion in saturated soil. II. Results for compacted clay. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 117(3):485-506.

- SHACKELFORD, C. D. & REDMOND, P. L., 1995. Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 121(1):276-286.
- SHARMA, H. D. & LEWIS, S. P. 1994. *Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation*. John Wiley & Sons, Ltd. N. Y., 588 pp.
- SINGH, P. & UEHARA, G., 1988. Electrochemistry of the double-layer. Principles and applications to soils. In: D. L. Sparks (ed), *Soil Physical Chemistry*. Boca Ratón: CRC Press, Inc. pp.1-38.
- SMITH, J. A. & JAFFÉ, P. R., 1994. Benzene transport through landfill liners containig organophilic bentonite. *Journal of Environmental Engineering*, 120(6):1559-1577.
- SPARKS, D. L. (ed.), 1990. *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 308 pp.
- SRIVASTAVA, R. K.; SINGH, M. & TIWARI, R. P., 1994. Laboratory study of soil-industrial waste interaction behavior. In: *International Congress on Soil Mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc...* New Delhi, Inde, 1553-1556.
- SUDICKY, E. A.; CHERRY, J. A. & FRIND, E. O., 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study. 4. A natural-gradient dispersion test. *Journal of Hydrology*, 63:81-108.
- TAN, B. K.; YONG, R. N. & MOHAMED, A. M. O., 1994; Heavy metal retention by a clay soil - Experimental studies. In: *Intern.. IAEG Congress, 7th, Proc...* Lisboa, Portugal, IV:2809-2820.
- TAYLOR, R. S.; MOLTYANER, G. L.; HOWARD, K. W. F. & KILLEY, R. W. D., 1987. A comparision of field and laboratory methods for determining contaminant flow parameters. *Ground Water*, 25(3):321-330.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-850.

- UEHARA, G. (1988). Electrochemistry of the Double-Layer: Principles and Applications to Soils. In: SPARKS, D. L. *Soil Physical Chemistry*. Boca Raton, Florida, CRC Press Inc. Cap.1, p. 1-38.
- VAN BREEMAN, N. & WIELEMAKER, W. G., 1974. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils: II. Theoretical and actual pH of minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38:61-66.
- VAN GENUCHTEN, M. T. & PARKER, J. C., 1984. Boundary conditions for displacement experiments through chort laboratory soil columns. *Journal of Soil Science Society of America*, 48:703-708.
- VIRARAGHAVAN, T., 1987. Land waste disposal systems. In: *Environmental Geotechnics and Problematic Soils and Rocks*, Balasubramaniam et al. (eds), Balkema, Rotterdam. pp. 421-426.
- WAN, J. & WILSON, J. L., 1994. Colloid transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 3(9):857-864.
- WANG, X. & BENSON, C. H., 1995. Infiltration and saturated hydraulic conductivity of compacted clay. *Journal of Geotechnical Engineering*, 121(10):713-722.
- WANN, S.S.; UEHARA, G. (1978). Surface Charge Manipulation of Constant Surface Potential Soil Colloids: I. Relation to Sorbed Phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.42, p.565-59
- WASTI, Y., 1995. Municipal plnas for solid waste disposal in Turkey. In: *Waste Disposal by Landfill. Proc. of the Symposium GREEN'93 – Geotechnics Related to the Environment*, Bolton, UK, pp. 195-203.
- WIERENGA, P. J. & VAN GENUCHTEN, M. Th., 1989. Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, 27(1):35-42.
- WISE, W. R., 1993. Effects of laboratory-scale variability upon batch and column determinations of nonlinearly sorption behavior in porous media. *Water Resources Research*, 29(9):2983-2992.

- YANFUL, E. SHIKATANI, K. S. & QUIRT, D. H., 1995. Hydraulic conductivity of natural soils permeated with acid mine drainage. *Canadian Geotechnical Journal*, 32(4):624-646.
- YONG, R. N. & PADHUNGCHWIT, Y., 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30:821-833.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P., 1992. *Principles of Contaminant Transport*. Elsevier, Amsterdam, 327 pp.
- YOSHINAGA, S. & GOMES, D. C., 1990. Conceitos básicos de hidrogeologia. In: *Águas Subterrâneas: Controle e Prevenção da Poluição*, CETESB, São Paulo, v. 1/2, pp. 1-39.
- ZUQUETTE, L.V. 1993. Importância do Mapeamento Geotécnico no Uso e Ocupação do Meio Físico: Fundamentos e Guia para Elaboração. Tese de Livre Docência. São Carlos, USP-EESC. 2v,
- ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J. & SINELLI, O. 1992. Estudos geotécnicos preliminares dos materiais inconsolidados que constituem a base de lagoas para a disposição de águas de lavagem. In: *Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 7.º Anais...* Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, Belo Horizonte, pp. 188-198.
- ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J. ; PARAGUASSÚ, A. B. & GANDOLFI, N., 1995. Características básicas apresentadas pelos materiais inconsolidados residuais arenosos da Formação Botucatu quando percolados por soluções enriquecidas com as espécies químicas K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cl^- . *Geociências*, 14(2):133-144.
- ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; RODRIGUES, J. E.; PARAGUASSÚ, A. B. & GANDOLFI, N., 1997. Solute breakthrough curves (Na, K, Cu, Zn and Cd) for sandy unconsolidated materials from Botucatu Formation of São Paulo State. In: *International Symposium on Recent Developments in Soil and Pavement Mechanics*, Proc., Rio de Janeiro, RJ, Balkema, Rotterdam, vol. 1, pp. 459-464.