Campus de São Carlos

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UMA
MISTURA COMPACTADA DE SOLOS LATERÍTICOS
FRENTE A SOLUÇÕES DE Cu^{++} , K^+ e Cl^- EM
COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

AUTOR: FERNANDO EDUARDO BOFF

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTENOR BRAGA PARAGUASSU

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UMA
MISTURA COMPACTADA DE SOLOS LATERÍTICOS
FRENTE A SOLUÇÕES DE Cu^{++} , K^+ E Cl^- EM
COLUNAS DE PERCOLAÇÃO**

Fernando Eduardo Boff

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú

São Carlos
1999

Class.	TESE-EEG
Out.	1798
Tombo	206/99

345 1063221

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP**

B673a Boff, Fernando Eduardo
Avaliação do comportamento de uma mistura compactada de solos lateríticos frente a soluções de Cu^{++} , K^+ e Cl^- em colunas de percolação / Fernando Eduardo Boff.- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) - - Escola de Engenharia de São Carlos - - Universidade de São Paulo, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú

1. Colunas de percolação. 2. Liner. 3. Eletroquímica de solos. 4. Contaminantes inorgânico. I. Título.

*Dedico a meus pais Darcy e Idalina
pelo amor e incentivo*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú, pela orientação, confiança depositada, amizade e paciência na realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Geotecnia Dr. Lázaro Valentim Zuquette, Dr. Osni José Pejon pela amizade e pelos valiosos conhecimentos transmitidos.

Ao professor Dr. Jorge de Castro Kiehl do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas - ESALQ- USP pela transmissão de conhecimentos a pesquisa.

Ao prof. Luiz Di Bernardo e ao técnico Paulo Fragiácomo do Departamento de Hidráulica e Saneamento-EESC - USP por permitirem a utilização de equipamentos analíticos.

Ao técnico Edson Copi do Laboratório de Instrumentação do Instituto de Química de São Carlos - USP pela realização de análises químicas.

Ao doutorando Adilson do Lago Leite pelas valiosas contribuições e amizade.

A doutoranda Juciara Carvalho Leite pela orientação e auxílio na construção dos equipamentos de laboratório.

A todos os colegas de pós-graduação em especial a Eliana, Miguel, Silvana, Janaina, Joseli, Angelo e Marco Antônio com os quais pude partilhar amizade, compreensão e troca de idéias.

A todos os funcionários do Departamento de Geotecnia, especialmente ao Sr. Antonio, Herivelton, Regina, Maristela, Dona Rosa pela amizade e auxílio prestado.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A CAPES e FAPESP pela concessão de bolsas de estudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - <i>LINERS</i>	3
2.1 – Materiais naturais.....	3
2.1.1 - Solos tropicais.....	4
2.2 – Condutividade hidráulica em <i>liners</i>	6
2.2.1 – Teoria da condutividade hidráulica.....	7
2.2.2 – Condutividade hidráulica em solos argilosos compactados.....	8
2.2.3 – Métodos para determinação da condutividade hidráulica.....	13
3 – COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SOLO.....	15
3.1 - Cargas elétricas do solo.....	15
3.1.1 – Origem das cargas superficiais nos solos.....	15
3.1.2 – Balanço de cargas superficiais.....	18
3.2 - Teoria da dupla camada elétrica.....	19
3.2.1 - Influência das variáveis do sistema na dupla camada.....	22
3.2.2 - Interação entre duplas camadas.....	29
3.2.2.1 - Floculação e coagulação de partículas coloidais liofóbicas.....	30
3.2.2.2 - Expansão osmótica.....	37
3.3 – Definições sobre o ponto de carga zero.....	38
3.3.1 – Ponto de carga zero.....	38
3.3.2 – Ponto isoeletrico.....	39
3.3.3 – Ponto zero de titulação.....	39
3.3.1 – Métodos para determinação.....	40
3.4 – Determinação das cargas.....	42
3.4.1 - Carga superficial permanente.....	42
3.4.2 - Carga superficial variável.....	43

3.4.3 - Mistura de cargas constante e variável.....	47
4 – COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES INORGÂNICOS NO SOLO.....	50
4.1 – Contaminantes inorgânicos: metais pesados e macrocomponentes.....	50
4.1.1 - Metais pesados.....	50
4.1.2 – Macrocomponentes.....	55
4.2 – Processos de transferência solo-contaminante.....	57
4.2.1 – Sorção/desorção.....	57
4.2.1.1 – Modelos de adsorção.....	58
4.2.2 - Troca iônica.....	62
4.2.3 - Complexação Precipitação, reações redox e ácido/base.....	66
4.3 - Sorção de contaminantes.....	73
4.3.1 – Capacidade de tamponamento dos solos.....	73
4.3.2 - Retenção de metais pesados.....	76
4.3.3 - Adsorção seletiva de metais pesados.....	79
4.3.4. - Especiação de metais pesados.....	81
5 – DETERMINAÇÃO DOS PROCESSOS FÍSICOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	83
5.1 – Mecanismos de transporte de soluto.....	83
5.1.1 - Advecção.....	83
5.1.2 – Dispersão hidrodinâmica.....	84
5.2 – Modelo geral para transporte de solutos.....	86
5.2.1 – Solutos não reativos.....	86
5.2.2 – Solutos reativos.....	89
5.3 – Determinação experimental dos parâmetros de transporte e atenuação.....	91
5.3.1 – Ensaio de equilíbrio em lote.....	91
5.3.2 – Colunas de difusão.....	92
5.3.3 – Percolação em colunas.....	96
5.4 - Modelagem.....	98
5.4.1 – Resolução analítica.....	98
5.4.2 – Resolução Semi-analítica do programa POLLUTE.....	101
6 – COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS.....	102
6.1 – Coleta e preparação.....	102

6.2 – Misturas.....	102
6.3 – Caracterização física do solo.....	103
6.3.1 – Índices físicos.....	103
6.4 – Caracterização mineralógica das frações silte e argila.....	113
6.5 – Caracterização físico-química do solo.....	118
7 – ENSAIOS DE COLUNA.....	125
7.1 – Equipamento.....	125
7.2 - Preparação das colunas de solo e percolação com água.....	125
7.3 - Percolação com soluções contaminantes.....	129
7.3.1 – Resultados obtidos.....	130
7.3.2 - Modelagem analítica.....	149
7.3.3 - Modelagem semi-analítica (POLLUTE v.6).....	151
7.4 – Seletividade de troca iônica.....	157
8 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	159
8.1 – Ensaio de caracterização.....	159
8.2 – Ensaio de coluna.....	164
8.3 – Seletividade de troca iônica.....	186
8.4 – Modelagem com programa POLLUTE.....	186
9 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	170
10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	172

LISTA DE FIGURAS

REFERÊNCIA	LEGENDA	PAG
FIGURA 2.1	- Esquema de procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990) para controle de qualidade de aspectos construtivos de <i>liners</i>	10
FIGURA 2.2	- Zona de umidade adequada para construção de <i>liner</i>	11
FIGURA 2.3	- Zonas adequadas para construção de <i>liners</i>	11
FIGURA 3.1	- Representação esquemática mostrando a reação de carga e o ponto de carga zero de um colóide	17
FIGURA 3.2	- Representação da dupla camada, da distribuição dos íons e potenciais de repulsão de Coulomb na proximidade de uma superfície de partícula carregada.....	21
FIGURA 3.3	- Distribuição de cargas, íons e potencial na interface sólido solução.....	22
FIGURA 3.4	- Distribuição teórica dos íons em uma superfície carregada.....	23
FIGURA 3.5	- Variação do potencial superficial com a distância da superfície da partícula.	24
FIGURA 3.6	- Distribuição teórica dos íons em uma superfície carregada.....	25
FIGURA 3.7	- Modelos de um cátion hidratado e um ânion hidratado.....	28
FIGURA 3.8	- Dois tipos de arranjos de íons na interface água - superfície da partícula.....	29
FIGURA 3.9	- O efeito da força iônica resultante e da distância de separação na força de interação entre os colóides.....	32
FIGURA 3.10	- Energia de interação líquida entre as partículas em função da distância de separação em três níveis de concentração.....	33
FIGURA 3.11	- Interação de superfícies carregadas e desenvolvimento do potencial zeta resultante.....	34
FIGURA 3.12	- Potencial Zeta da caulinita hidrita PX em função do pH.....	35

FIGURA	3.13	- As três formas principais de configuração entre partículas utilizadas em geral nos cálculos de energia interpartícula.....	36
FIGURA	3.14	- Curvas de titulação potenciométrica para caulinita sob concentrações fixas de 0,025 N e concentrações variáveis de Pb^{2+}	41
FIGURA	3.15	- A carga elétrica resultante dos solos determinado através da titulação potenciométrica.....	46
FIGURA	3.16	- Efeito do pH e concentração de NH_4Cl na carga resultante e cargas negativa e positiva.....	49
FIGURA	4.1	- Diagrama de estabilidade dos compostos de cobre.....	54
FIGURA	4.2	- Base esquemática do modelo de desorção-adsorção numa monocamada.....	57
FIGURA	4.3	- Representação gráfica dos modelos de isotermas.....	61
FIGURA	4.4	- Demonstração de atração eletrostática num processo de troca iônica.....	62
FIGURA	4.5	Comportamento típico da adsorção x precipitação dos cátions e ânions de metais pesados de metais pesados em função do pH.....	68
FIGURA	4.6	Solubilidade de um composto de hidróxido metálico em relação ao pH.....	69
FIGURA	4.7	- Adsorção e partição do chumbo em função do pH.....	70
FIGURA	4.8	- Possível arranjo estrutural da precipitação do chumbo no solo.....	70
FIGURA	4.9	- Trajetórias de solubilidade dos metais pesados conforme alterações ambientais (na ausência de matéria orgânica dissolvida e sólida).....	71
FIGURA	4.10	- Efeito da p_e e do pH na solubilidade dos metais pesados.....	72
FIGURA	4.11	- Campos de estabilidade de sólidos e espécies de	

	zinco.....	72
FIGURA 4.12	- Curvas de titulação com pH ácido para alguns solos argilosos e uma solução em branco.....	74
FIGURA 4.13	- Curvas da capacidade de tamponamento para quatro solos e uma solução em branco com relação ao fornecimento de ácido.....	75
FIGURA 4.14	- Curvas de capacidade de tamponamento de soluções de solos argilosos e uma solução em branco em função do pH.....	76
FIGURA 4.15 (a)	- Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos num solo com ilita em combinação com uma solução de metais pesados.....	77
FIGURA 4.15 (b)	- Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos na montmorilonita em combinação com uma solução de metais pesados.....	78
FIGURA 4.16 (a)	- Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos em função do pH num solo com ilita para uma misturada de solução iônica metálica.....	79
FIGURA 4.16 (b)	- Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do Ph na montmorilonita, para a mistura de uma solução de íons metálicos.....	79
FIGURA 4.17	- Adsorção do Cd do chorume de um aterro e de uma solução pura por uma argila caulinítica.....	82
FIGURA 5.1	- Dispersão longitudinal de um traçador passando através de uma coluna em meio poroso.....	88
FIGURA 5.2	- Diagrama esquemático mostrando o procedimento para ensaio de equilíbrio em lote.....	92
FIGURA 5.3	- Desenho esquemático dos ensaios de coluna para determinação dos coeficientes de difusão e distribuição.....	93
FIGURA 5.4	- Ensaio de difusão pelo método de meia-célula.....	94
FIGURA 5.5	- Desenho esquemático de um ensaio de coluna com transporte advectivo-difusivo com uma massa de contaminantes finita.....	95
FIGURA 5.6	- Aparato experimental para estudos difusivos-advectivos em solos	

		naturais saturados.....	96
FIGURA	5.7	- Permeâmetro triaxial para ensaios difusivos-advectivos com soluções contaminantes.....	97
FIGURA	5.8	- Curvas de chegada típicas dos efluentes expressas em função da concentração relativa (C/C_0).....	98
FIGURAS	6.1	- Curvas granulométricas da Formação Serra Geral.....	104
FIGURAS	6.7	- Curvas granulométricas da Formação Botucatu.....	107
FIGURA	6.13	- Curva granulométrica da Mistura, com defloculante e dispersor bamboleante.....	110
FIGURA	6.14	- Curva de fluência para determinação do limite de liquidez, relacionando o teor de umidade (%) com número de golpes, em solo da Fm. Serra Geral, através do ensaio Casagrande.....	111
FIGURA	6.15	- Curva de fluência para determinação do limite de liquidez, relacionando o teor de umidade (%) com número de golpes, em solo da Formação Botucatu através do ensaio Casagrande.....	111
FIGURA	6.16	- Gráfico resultante do ensaio do cone de penetração para obtenção do LL em solo da Formação Serra Geral.....	112
FIGURA	6.17	- Gráfico resultante do ensaio do cone de penetração para obtenção do LL em solo da Formação Botucatu.....	112
FIGURA	6.18	- Curva de compactação para a Mistura.....	113
FIGURA	6.19	- Difratoograma de raios X para amostra da Fm. Botucatu submetida a tratamento térmico a 550 ^o C.....	114
FIGURA	6.20	- Difratoograma de raios X para lâmina tratada com etileno glicol de solo da Formação Botucatu.....	114
FIGURA	6.21	- Difratoograma de raios X com amostra sem tratamento (natural) da Formação Botucatu.....	115
FIGURA	6.22	- Difratoograma de raios X para amostra da Formação Serra Geral com tratamento térmico a 550 ^o C.....	115
FIGURA	6.23	- Difratoograma de raios X para amostra da Formação Serra Geral tratada com etileno glicol.....	116
FIGURA	6.24	- Difratoograma de raios X de amostra da Formação Serra Geral sem	

		tratamento (natural).....	116
FIGURA	6.25	- Curva de ATD de solo da Formação Botucatu.....	117
FIGURA	6.26	- Curva de ATD de solo da Formação Serra Geral.....	117
FIGURA	6.27	- Gráfico confrontando curvas de titulação para capacidade de tamponamento dos materiais naturais inconsolidados, sua Mistura e a solução em branco.....	120
FIGURA	6.28	- Curvas de titulação potenciométrica de solo da Formação Serra Geral.....	121
FIGURA	6.29	- Curvas de titulação potenciométrica de solo da Formação Botucatu.....	121
FIGURA	6.30	- Curvas de titulação para a Mistura.....	122
FIGURA	6.31	- Curvas para determinação da carga líquida superficial variável com adição das soluções empregadas no ensaio de percolação em colunas.....	123
FIGURA	7.1	- Partes básicas e detalhes construtivos do sistema de percolação em colunas de solo.....	126
FIGURA	7.2	- Plotagem de valores, dos corpos de prova compactados, para o ensaio de condutividade hidráulica e delineamento do contorno de condutividade hidráulica constante(10^{-8} m/s) com base na curva de compactação Proctor Normal para a Mistura.....	128
FIGURA	7.3	- Determinação da condutividade hidráulica em função umidade de moldagem em corpos de prova moldados com energia Proctor Normal para a Mistura.....	129
FIGURA	7.4	- Curvas de variação da condutividade hidráulica(K) contra volume de vazios (T) percolado para o ensaios 1 a 5.....	130
FIGURA	7.9	- Curvas de variação do condutividade elétrica (CE), potencial hidrogeniônico (pH) e potencial elétrico (Eh) em função do volume de vazios percolado (T) para a colunas 1 a 5.....	132
FIGURA	7.24	- Curvas de evolução dos parâmetros Eh, pH e curvas de chegada dos íons Cu^{++} , K^{+} e Cl^{-} obtidas pela percolação das colunas 1 a 5.....	140

FIGURA	7.39	- Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema Cu-H ₂ O-O ₂ a 25°C e 1 atm para o ensaios 1 a 5.....	147
FIGURA	7.44	- Gráficos confrontando as curvas de modelagem semi-analitica através do programa POLLUTE com os valores de concentração reais em função de T para os íons analisados nas colunas 1 a 5.....	151

LISTA DE TABELAS

REFERÊNCIA	LEGENDA	PAG.
TABELA 3.1	- Distribuição percentual média dos tipos de carga superficial nos principais minerais do solo.....	16
TABELA 3.2	- Valores da constante dielétrica em função da variação de temperatura num solo saturado com água.....	26
TABELA 3.3	- Dimensões do raio hidratado para alguns cátions.....	27
TABELA 3.4	- Valores do ponto de efeito salino zero (pH_0) para alguns constituintes do solo.....	44
TABELA 4.1	- Principais fontes de emissão de metais traço.....	51
TABELA 4.2	- Critérios de qualidade da água potável por metais traço que podem afetar a saúde pública.....	52
TABELA 4.3	- Sumário dos processos que afetam o comportamento dos metais pesados em chorumes.....	52
TABELA 4.4	- Resumo dos processos que afetam o comportamento dos macrocomponentes nas plumas de contaminação.....	55
TABELA 4.5	- Adsorção seletiva de metais pesados em diferentes solos.....	80
TABELA 6.1	- Massa específica das sólidos das amostras de solo estudadas.....	103
TABELA 6.2	- Tabela relacionando tipo de amostra com tratamento e as percentagens para cada fração obtidos a partir das curvas granulométricas.....	110
TABELA 6.3	- Limites de consistência das amostras.....	112
TABELA 6.4	- Mineralogia das frações silte e argila dos solos das Formações Serra Geral e Botucatu.....	117
TABELA 6.5	- Valores de CTC e de Superfície específica dos materiais estudados.....	118
TABELA 6.6	- Resultados obtidos de ΔpH , pH_0 e PESZ (titulação potenciométrica) para as amostras analisadas.....	124

TABELA	7.1	- Parâmetros de compactação e valores médios de condutividade hidráulica dos 11 corpos de prova submetidos ao ensaio de permeabilidade em colunas de percolação.....	127
TABELA	7.2	- Concentrações dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- nas soluções influentes.....	129
TABELA	7.3	- Tabela apresentando os parâmetros de transporte obtidos através da resolução analítica.....	150
TABELA	7.4	- Relação dos parâmetros de transporte obtidos através das modelagens com as resoluções analítica e a semi-analítica	156
TABELA	7.5	- Íons trocáveis e concentração dos íons em solução para cada coluna.....	158
TABELA	7.6	- Coeficientes de seletividade de troca para os pares de íons K-Cl, Cu-K e Cu-Cl em cada coluna.....	158
TABELA	8.1	- Classificação dos materiais estudados segundo o Sistema de Classificação dos Solos, quanto a textura e o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS).....	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CID	-	Camada iônica difusa
CT	-	Capacidade de tamponamento
CTC	-	Capacidade de troca de cátions
DCD	-	Dupla camada difusa
DCE	-	Dupla camada elétrica
erfc	-	Função complementar de erro
IPD	-	Íons determinadores de potencial
PCLZ	-	Ponto de carga líquida zero
PCPLZ	-	Ponto de carga protônica líquida zero
PCZ	-	Ponto de carga zero
PESZ	-	Ponto de efeito salino zero
PIE	-	Ponto isoelétrico
PZT	-	Ponto zero de titulação

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - constante de adsorção relacionada a energia de ligação (cm/mg); $[L^3/M]$
- a_i - Atividade do íon
- A - Área seccional do conduto $[L^2]$
- b - Adsorção máxima de soluto pelo solo $[M/M]$
- c - Concentração do eletrólito $[M/L^3]$
- c_i - Concentração do íon em mol/dm³
- c_o - Concentração molar da solução em equilíbrio em kmol/m³ $[M/L^3]$
- C - Concentração de equilíbrio do íon em solução $[M/L^3]$
- C^* - Quantidade de íons adsorvida por unidade de peso em solo
- C_d - Concentração molar (Kmol/m³)
- C_0 - Concentração inicial $[M/L^3]$
- d - Diâmetro do tubo condutor ou do canal do poro percolado $[L]$
- d - Espessura da camada Stern $[L]$
- d - Dimensão característica do grão $[L]$
- D - Constante dielétrica do meio
- D_h - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica $[L^2/T]$
- D^* - Coeficiente de difusão efetiva $[L^2/T]$
- D_m - Coeficiente de dispersão mecânica $[L^2/T]$
- D_0 - Coeficiente de difusão molecular $[L^2/T]$
- e - Carga eletrônica
- e - Índice de vazios
- F_M - Fluxo de massa por dispersão mecânica
- F_D - Fluxo unidimensional de massa por difusão molecular ou Primeira Lei de Fick
- i - Gradiente hidráulico
- I - Força iônica da solução em mol/dm³
- j - coeficiente que especifica o tipo de sorção
- J_T - Fluxo total de massa
- J_A - Fluxo de massa por advecção
- J_D - Fluxo de massa por difusão molecular

J_M	- Fluxo de massa por dispersão mecânica
k	- Coeficiente de permeabilidade intrínseca [L^2]
K_s	- coeficiente de seletividade
k	- Constante de Boltzmann ;
K	- Condutividade hidráulica [L/T]
K_d	- Coeficiente de distribuição [L^3/M]
K_f	- Coeficiente de distribuição de Freundlich [$(L^3/M)^N$]
l	- Comprimento do conduto [L]
L	- Comprimento da célula de solo [L]
M	- Massa de solo seco [M]
n	- Porosidade do solo
n_e	- Porosidade efetiva
pH_0	- pH no ponto de carga zero
pH_{pcz}	- Potencial elétrico superficial nulo
P	- Força repulsiva
P_L	- Número de Peclet
Q	- Velocidade de fluxo [L^3/T]
q	- carga na superfície de cisalhamento
R_d	- 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_v	- Superfície específica da componente de carga variável
S_r	- Grau de saturação (%)
t	- Tempo [T]
T	- Temperatura absoluta
U_R	- Potencial repulsivo
v	- Valência do cátion
v	- Vazão específica ou velocidade de Darcy [L/T]
$\bar{v}$	- 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_s	- Velocidade do soluto [L/T]
v_x	- Velocidade linear média da água ou velocidade de percolação [L/T]
V	- Volume de azul de metileno gasto [L ³]
V_p	- Volume percolado [L ³]
V_F	- Campo elétrico aplicado em Volts/cm
V_v	- Volume de vazios da amostra [L ³]
x	- Distância na direção do transporte [L]
X	- Cátions trocáveis
w	- Teor de umidade (%)
Y_i	- Coeficiente de atividade dos íons em dm ³ /mol
z	- Valência iônica
$1/K$	- Espessura da dupla camada [L]
α_L	- Coeficiente de dispersividade longitudinal [L]
α_T	- Coeficiente de dispersividade transversal [L]
β_1	- Constante de adsorção relacionada a energia de ligação
β_2	- Absorção máxima do solo
β	- Capacidade de tamponamento da solução
β	- Argumento da função complementar de erro (tabelada)
σ	- Densidade do fluido percolado
σ_H	- Densidade de carga protônica líquida
σ_{ei}	- Densidade de carga de complexos de esfera interna
σ_{ee}	- Densidade de carga de complexos de esfera externa
σ_l	- Densidade de carga superficial líquida
σ_p	- Densidade de carga superficial permanente
σ_v	- Densidade de carga superficial variável
ρ_d	- Massa específica seca do solo [M/L ³]
ρ_s	- Massa específica dos sólidos do solo [M/L ³]
ρ_w	- Massa específica da água [M/L ³]
ζ	- Potencial zeta
ϵ_0	- Constante dielétrica (permitividade) estática

ϵ	-	Constante dielétrica
Γ	-	densidade de carga em moles/cm ²
ψ	-	potencial elétrico médio
ψ_0	-	Potencial de carga elétrica em superfície
ψ_d	-	Potencial de carga elétrica na camada Stern
δ	-	espessura da camada difusa
γ	-	Adsorção de cátions
μ	-	Viscosidade dinâmica do fluido (Pas)
Φ	-	Potencial do fluido
ϕ	-	Potencial de adsorção específico

RESUMO

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, 1999. 190p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Mistura compactada de materiais inconsolidados das formações Serra Geral e Botucatu foram percoladas por soluções com diversas concentrações de K^+ , Cl^- e Cu^{++} , em testes de coluna, para avaliar a potencialidade da sua utilização como *liner*. Na modelagem dos resultados adotaram-se resoluções analíticas e semi-analíticas (programa POLLUTE v6). Estudo complementar sobre o comportamento eletroquímico destes solos foi realizado pelos ensaios de titulação potenciométrica, capacidade de tamponamento, pH em água e KCl, CTC e análise mineralógica por difração de Raios-X e térmica diferencial. Os resultados mostraram uma forte influência das características da carga elétrica superficial do solo no comportamento competitivo dos íons.

Palavras chave: Colunas de percolação; *liner*; eletroquímica dos solos; contaminantes inorgânicos.

ABSTRACT

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, 1999. 190p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A compacted mixture of soils from Serra Geral and Botucatu formations were percolated by chemical solutions with several concentrations of K^+ , Cu^{++} e Cl^- , in column tests, in order to assess the potential of this mixture as a liner-building material. In the modeling procedures for the results, analytical and semi-analytical solutions (POLLUTE v.6 software) were used. Additional studies about the electrochemical behavior of these soils were performed, using potentiometric titration, soil buffer capacity, pH in water and KCl and mineralogical assessment by X-Ray Diffraction and differential thermal analysis. The results showed a very strong influence of the soil superficial charge in the competitive ion behavior.

Keywords: Column percolation; liner; electrochemical of soil; inorganic contaminant.

1 – INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, os esforços para disposição segura dos resíduos gerados pelo homem tem sido ineficazes principalmente porque não acompanharam o crescimento de sua produção que nos dias de hoje vem se dando de maneira muito acentuada. Nestes resíduos, estão incluídas substâncias consideradas perigosas como: compostos aromáticos policíclicos, pesticidas, materiais radioativos, agentes biológicos e metais pesados. Caso sejam dispostas em contato direto com o meio físico podem contaminá-lo e, dependendo das características geológicas locais, atingir também a biosfera e a hidrosfera.

Uma das formas de evitar o problema é a construção de obras para contenção de contaminantes como, por exemplo, os aterros sanitários que devem grande parte do seu desempenho à eficiência de barreiras protetoras (*liners*). Estas podem ser constituídas por diversos materiais, naturais ou artificiais, sendo os primeiros os mais empregados, principalmente por razões econômicas.

No Brasil, até o momento, pouca atenção tem sido dada à disposição de resíduos, mas apesar disso é inegável a crescente preocupação que o assunto vem despertando. A região de Ribeirão Preto (SP), devido à grande densidade populacional e industrial e por ser seu substrato composto de sedimentos extremamente permeáveis da Formação Botucatu e, de basaltos fraturados da Formação Serra Geral, é particularmente vulnerável. Por esse motivo é de grande importância o estudo da potencialidade dos materiais naturais inconsolidados dessa região na construção de *liners*.

A opção por estudar esses materiais revelou ser a melhor escolha por questões econômicas (transporte, facilidade na extração, abundância, etc.) e pela praticidade quanto aos aspectos construtivos. Trabalhos laboratoriais realizados por LEITE *et al.* (1998a) mostraram que a **mistura**, na proporção em massa seca de 25% de material argiloso da Formação Serra Geral e de 75% material arenoso da Formação Botucatu, adquire qualidades satisfatórias quanto aos aspectos de trabalhabilidade e permeabilidade.

A presente pesquisa trata da avaliação do comportamento dessa **mistura** frente a soluções contendo os íons Cu^{2+} , K^+ e Cl^- , que são comuns nos líquidos oriundos da percolação dos depósitos de resíduos sólidos e que podem causar efeitos tóxicos nos seres vivos.

Esses poluentes, quando considerados isoladamente, possuem comportamentos peculiares, porém, quando associados, como ocorre em condições naturais, assumem um comportamento competitivo, ou seja, apresentam mobilidades distintas.

Os materiais inconsolidados das formações Serra Geral e Botucatu e a **mistura** de ambos foram avaliados através de ensaios de caracterização geotécnica, mineralógica e físico-química. Para caracterização geotécnica, empregaram-se a análise granulométrica conjunta, os limites de consistência e a determinações da permeabilidade; para caracterização mineralógica da fração fina, utilizaram-se as técnicas de análise térmica diferencial e de difração de raios X; para caracterização físico-química, determinaram-se a capacidade de troca catiônica, a superfície específica, a titulação potenciométrica e a capacidade de tamponamento.

Para simular o comportamento dos contaminantes na **mistura**, empregou-se o ensaio de percolação em colunas por ser o experimento de laboratório mais adequado na avaliação dos mecanismos de transporte e retenção de contaminantes. Através de equipamento construído segundo o projeto de LEITE *et al.* (1998b), uma série de corpos de provas compactados em colunas puderam ser percolados simultaneamente com soluções iônicas sob mesma pressão.

Os dados obtidos, consorciados aos resultados já produzidos em outras pesquisas que vem sendo desenvolvidas no departamento de Geotecnia, constituirão a base para formação de um banco de dados que aglutine informações sobre parâmetros de transporte e retenção de poluentes, visando o estudo da potencialidade desses materiais para uso como *liners*.

2 LINERS

O termo *liner* é usado genericamente para designar camadas isolantes constituídas de materiais naturais, artificiais ou a combinação de ambos. Na Engenharia Ambiental são utilizados para o controle da infiltração de fluidos contaminantes resguardando o meio físico (solos, águas superficiais e subsuperficiais). A bibliografia mostra que por razões práticas e econômicas os *liners* de materiais naturais vem sendo os mais intensamente estudados.

2.1 MATERIAIS NATURAIS

Na avaliação de **depósitos argilosos** para construção de *liners*, deve se conhecer o tipo de argilomineral presente, sua distribuição quantitativa, suas propriedades físicas e físico-químicas, assim como os mecanismos de atenuação tais como sorção, biodegradação, precipitação, etc. Quando esses depósitos não se apresentam fraturados e, com mineralogia e permeabilidade adequadas, são os preferidos para serem usados como barreiras protetoras. Eles são escolhidos quando existe uma dificuldade de se obter, por compactação de campo, uma permeabilidade uniforme em toda extensão dos *liners*.

Os ***liners* argilosos compactados** são camadas argilo-arenosas ou areno-argilosas compactadas, de espessura variável, porém em sua maioria com aproximadamente 1m. Para ROWE *et al.* (1995) os pontos críticos no estudo destes *liners* são a permeabilidade e a compatibilidade entre as argilas e o fluido contaminante. A permeabilidade depende da estrutura do material inconsolidado, incluindo distribuição granulométrica, tamanho dos poros, orientação das partículas e dos agregados de partículas, força de ligação e agentes cimentantes (FOLKES, 1982).

- **Especificações para *Liners* Argilosos Compactados**

Embora as exigências requeridas para barreiras naturais e argilosas compactadas tenham grandes variações de uma jurisdição para outra, usualmente podem ser aplicados os seguintes critérios (ROWE *et al.*, 1995; FARQUHAR, 1994):

1. Os *liners* devem ter uma condutividade hidráulica (K) de 10^{-9} m/s ou menos e serem livres de fraturas naturais ou induzidas pela compactação;
2. Desde que a baixa condutividade hidráulica esteja normalmente associada com a presença de argilominerais pode ser especificado, para o solo um mínimo de 15-20% de partículas $<2 \mu\text{m}$; quantidades maiores do que 50% de partículas nas frações silte e argila (sem considerar as argilas expansivas); um índice de plasticidade $>7\%$ e uma atividade coloidal $>0,3$;
3. Para que ocorra retenção a barreira argilosa deve ser compatível com o lixiviante e na presença deste não podem ter aumentada significativamente a sua condutividade hidráulica;
4. A espessura mínima de um *liner* argiloso para contenção de resíduos domésticos geralmente situa-se entre 0,9 a 1 m, em alguns casos é reduzida para 0,6 m se for usado junto com uma geomembrana para formar um *liner* composto.
5. A espessura mínima de um *liner* argiloso para contenção de resíduos industriais tóxicos é geralmente de 3 a 4 m, embora algumas jurisdições exijam até 15 m ou sistemas de *liners* compostos múltiplos.

Os materiais naturais continuam sendo indispensável à construção de *liners*, no entanto, para viabilidade econômica é necessário que jazidas adequadas estejam próximas dos locais de instalação. No Brasil os solos tropicais, devido a sua importância e por ocuparem grande extensão territorial, demonstram grande interesse para o emprego em *liners*.

2.1.1 Solos Tropicais

Estes solos possuem algumas características distintas que podem ser de extrema importância para uso em *liners*. Nas regiões em que são formados, devido as altas temperaturas e elevada pluviosidade, ocorre uma rápida decomposição da matéria orgânica originando o ácido carbônico que tornam as soluções percolantes levemente ácidas ($\text{pH} \cong 5,5 - 6$). Estas soluções tem controle fundamental na alteração dos constituintes minerais e fazem com que

íons menos solúveis como Al^{+3} e Fe^{+2} e a sílica se preservem na forma de óxidos, hidróxidos e argilominerais.

Com a continuação do processo de intemperismo e sob condições particulares de clima tropical, o material inconsolidado poderá sofrer intensos processos pedogenéticos resultando em solos mais evoluídos denominados de solos lateríticos.

● Solos Lateríticos

Pedologicamente tratam-se de uma variedade de solo tropical típico de regiões bem drenadas. Eles possuem as seguintes características:

- a mineralogia, composta por quartzo, minerais pesados (magnetita, ilmenita, rutilo, turmalina, zircão, etc), concreção laterítica constituída essencialmente de óxidos hidratados de Fe e de Al (principalmente gibsita), caulinita e substâncias orgânicas;
- estrutura porosa, cimentado (pelos sesquióxidos Fe_2O_3 e Al_2O_3), e alto teor de umidade natural;
- presença de película de óxidos no quartzo e na caulinita, que dá uma tonalidade avermelhada, rósea arroxeadada ou amarelada ao conjunto;
- elevada percentagem de agregados (*peds*) constituídos predominantemente de argila;
- macrofábrica homogênea;
- eventual contribuição de matéria orgânica, na fração argila, sob a forma de húmus.

Algumas propriedades geotécnicas decorrentes das peculiaridades destes solos podem ser destacadas (ANDERSON & HEE, 1995; NOGAMI E VILLIBOR, 1995):

- a) Alteração das propriedades do solo por retrabalhamento levando a um aumento na plasticidade.
- b) Elevada permeabilidade natural quando percolados com água devido a manutenção de sua estrutura;
- c) Aumento do tamanho das partículas e da permeabilidade, e redução na plasticidade com a secagem;

- d) Fácil homogeneização sob grandes variações de umidade, o que facilita a uniformização do teor de umidade de compactação e a mistura de aditivos;
- e) Permanência dos agregados e torrões, na fração areia, havendo necessidade de interpretar apropriadamente as curvas granulométricas obtidas pelos métodos tradicionais;
- f) Resistência a compressão e ao cisalhamento acima do previsto pelos índices físicos tradicionais, no entanto quando imersos em água, a partir do estado natural, podem apresentar o fenômeno de colapso (diminuição brusca de volume).

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Al e o húmus presentes na fração fina dos solos lateríticos, merecem destaque pelas características mecânicas e físico-químicas impostas ao material e também pela grande importância que representam para o seu emprego como *liners*. Os óxidos de Fe e de Al hidratados possuem elevada superfície específica e diminutas dimensões, não são plásticos (ou são muito pouco plásticos), nem expansivos e têm capacidade de troca catiônica desprezível nas condições de pH naturais nos solos com predomínio de cargas positivas. No entanto a CTC destes minerais aumenta com o incremento da alcalinidade (YONG *et al.* 1992). O húmus tem um comportamento semelhante, em certos aspectos, ao dos argilominerais, podendo ser expansivo, plástico e ter elevada capacidade de troca catiônica.

Os materiais inconsolidados tratados na presente pesquisa são tipicamente lateríticos resultantes da alteração das rochas das formações Serra Geral e Botucatu e serão discutidos no Capítulo 6 (COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS).

2.2 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA EM LINERS

A propriedade considerada mais importante num *liner* argiloso compactado é sua condutividade hidráulica. Os projetos empregam a condutividade hidráulica em *liners* para prever o fluxo de contaminantes num aterro sanitário afim de avaliar a concordância ou não com um limite especificado. A maior parte dos projetos restringem os valores de condutividade hidráulica a 10^{-7} cm/s (ou 10^{-9} m/s), embora esta especificação dependa de uma complexa combinação de fatores que podem na verdade estabelecer patamares muito inferiores.

2.2.1 Teoria da Condutividade Hidráulica

De acordo com a *lei de Darcy* a vazão específica (v) através de um cilindro em meio arenoso pode ser definida como (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$v = \frac{Q}{A} = -K \frac{\partial h}{\partial l} \quad (2.1)$$

onde v tem a dimensão de velocidade [L/T], Q é a velocidade de fluxo [L³/T], A é a área da secção transversal do cilindro [L²], K é a condutividade hidráulica [L/T], h é a carga hidráulica [L], l é o comprimento do conduto [L] e $\partial h / \partial l$ é o gradiente hidráulico (i).

O coeficiente de permeabilidade intrínseca é dependente somente das **características do meio**, enquanto a condutividade hidráulica relaciona-se não somente ao meio percolado, mas também à **densidade e à viscosidade do fluido**. As equações (2.2) e (2.3) definem os dois termos (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$k = C d^2 \quad (2.2)$$

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (2.3)$$

onde k é o coeficiente de permeabilidade intrínseca, C é uma outra constante de permeabilidade que considera algumas propriedades do meio poroso que também afetam o fluxo, tais como as diferenças granulométricas, o grau de esfericidade e a natureza do empacotamento, d é o diâmetro do recipiente ou do canal do poro percolado, ρ é a densidade do fluido percolado, μ é o coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido e g é a aceleração da gravidade.

A velocidade de fluxo (Q) é definida pela Lei de Darcy e pelas equações:

$$Q = K \cdot i A = -K \frac{\partial h}{\partial l} A \quad (2.4)$$

A velocidade de fluxo representa a taxa de fluxo volumétrico da água através da área da secção transversal (A) perpendicular a direção de fluxo. Uma vez que o fluxo não ocorre no espaço ocupado pelas partículas sólidas na área A , então Q não representa uma velocidade real apesar de possuir dimensão de velocidade.

2.2.2 Condutividade Hidráulica em Solos Argilosos Compactados

De acordo com estudos realizados por LAMBE (1958), BOYNTON & DANIEL (1985) e SEYMOUR & PEACOCK (1994) a permeabilidade no solo depende de algumas variáveis que incluem: massa específica do solo (grau de compactação), conteúdo de umidade, grau de saturação e natureza do fluido permeante, gradiente hidráulico, estrutura (tamanhos dos agregados de argila; distribuição de tamanhos dos poros), índice de vazios, composição do solo e a idade da amostra em estudo.

A partir destes aspectos, pode-se dividir os fatores que influenciam a passagem de fluidos por solos compactados em duas classes que envolvem as propriedades do solo e dos fluidos percolantes.

- **Propriedades do solo**

Em geral, nos solos mal selecionados (bem graduados), constituídos principalmente por partículas da fração argila, são alcançados os menores valores de condutividade hidráulica. Verifica-se uma relação inversamente proporcional entre a plasticidade e a condutividade hidráulica das argilas. Isto ocorre, pois argilas com maiores plasticidades tem granulometria mais fina, se agregam menos e possuem duplas camadas maiores provocando a diminuição da porosidade do meio (MESRI & OLSON, 1970). A partir de dados experimentais, LAMBE (1958) observou que a ordem de permeabilidade, de acordo com a plasticidade para os diferentes tipos de argilominerais é a seguinte: montmorilonita-Na < montmorilonita-Ca < atapulgita < caulinita.

Misturas de areia acrescidas de 5 a 15% em massa seca de bentonita, compactados em laboratório, apresentaram condutividades hidráulicas menores do que 5×10^{-8} cm/s com os permeantes água ou soluções aquosas de 0,01N de CaSO_4 (HOEKS *et al.*, 1987). Desta

maneira, apesar deste solo ser constituído predominantemente por material arenoso a condutividade hidráulica é semelhante a dos solos argilosos. As partículas de argila tem a função de preencher os espaços vazios entre os grãos maiores, diminuindo assim o tamanho dos canais que conduzem fluidos. Este fato é especialmente importante na construção de *liners* para aplicações geoambientais, já que o acréscimo de argila pode viabilizar a utilização de materiais arenosos. Porém, a maior dificuldade no emprego de areia mais bentonita se deve a sua incompatibilidade existente com o percolado de aterros sanitários. Dependendo da composição do percolado existirá a tendência do Ca^{++} em substituir o Na^{+} na estrutura da montmorilonita, causando contração e o desenvolvimento de trincas (FARQUHAR & PARKER, 1989).

A estrutura é um fator de grande influência na condutividade hidráulica dos solos já que é responsável por sua porosidade. MITCHELL (1993) distingue três tipos de arranjos estruturais para a fração fina dos solos:

- a *microfábrica* é uma estrutura que oferece poucas condições de fluxo e engloba agregados regulares de grãos e dentro deles espaços vazios (normalmente $< 1\mu\text{m}$);
- a *minifábrica* inclui estes agregados e os poros entre eles (normalmente maiores que dezenas de microns); e
- a *macrofábrica* são estruturas porosas ou macroporos, formadas pelas laminações, fissuras, rachaduras, cavidades de raízes, principais responsáveis pela permeabilidade dos solos.

BENSON & DANIEL (1990) argumentam que é necessário destruir estas estruturas para que a condutividade hidráulica atinja valores aceitáveis para aplicação como barreiras protetoras.

O sucesso no projeto e construção de um *liner* ou cobertura de solo, envolve muitos fatores tais como: seleção de materiais, avaliação da compatibilidade química, determinação da metodologia de construção, análise da estabilidade do talude e capacidade de suporte, avaliação da subsidência, consideração sobre fatores ambientais, desenvolvimento e execução de um plano de segurança da qualidade de construção (DANIEL & BENSON, 1990).

Vários autores (LAMBE 1958; BJERRUM E HUDER 1957 e MITCHELL *et al.* 1965) constataram que os menores valores de K foram obtidos em pontos ligeiramente acima da umidade ótima. MITCHELL *et al.* (1965), demonstraram que a energia e o método de

compactação tem influencia significativa na condutividade hidráulica de argilas compactadas. Para um determinado método de compactação, o aumento da energia de compactação diminui a condutividade hidráulica do solo.

DANIEL & BENSON (1990) discutem os limites de w e ρ_d que estabelecem os valores de energia de compactação em laboratório e no campo para alcance dos melhores resultados de condutividade hidráulica e recomendam os seguintes procedimentos:

1. Delineamento das curvas de compactação para os solos compactados em laboratório com os procedimentos de compactação Proctor modificado, normal e reduzido (Figura 2.1A);
2. Determinação dos valores mínimos de condutividade hidráulica em função da umidade de moldagem para cada corpo de prova (Figura 2.1B);

FIGURA 2.1 - Esquema do procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990) para controle de qualidade de aspectos construtivos de *liners*: (A) Curvas de compactação para diferentes energias; (B) Dados de condutividade hidráulica para os solos compactados.

3. Os dados de compactação podem ser plotados com diferentes símbolos usados para representar os corpos de prova compactados que possuem condutividades hidráulicas maiores, menores, ou iguais aos valores máximos aceitáveis; a zona adequada abrange a área correspondente aos resultados que superam os critérios admitidos para o projeto (Figura 2.2);

FIGURA 2.2 - Zona adequada para construção de *liners* em termos de teor de umidade (w_{ot}), massa específica seca (ρ_d) e condutividade hidráulica (K) (Fonte: DANIEL & BENSON, 1990).

4. A zona adequada pode ser modificada em função de outras considerações, tais como, resistência ao cisalhamento, atrito interfacial com uma geomembrana, limites de contração e expansão, ou práticas locais; a Figura 2.3 mostra como zonas de recobrimento adequadas podem ser definidas a partir de considerações sobre a condutividade hidráulica e resistência ao cisalhamento para definir uma única zona.

FIGURA 2.3 - Zonas adequadas para construção de *liners* no diagrama Teor de Umidade contra a Massa Específica Seca, segundo alguns critérios geotécnicos (Fonte: DANIEL & WU (1993) *apud* SHARMA & LEWIS (1994)).

- **Efeito dos Flúidos**

Interesse especial tem sido conferido nos últimos anos a compatibilidade entre resíduos químicos, especialmente líquidos orgânicos, com *liners* argilosos compactados e barreiras com paredes a base de lama estabilizadora (MITCHELL, 1993). Por isso, numerosos estudos tem sido conduzidos para avaliar os efeitos das substâncias químicas na condutividade hidráulica de argilas, devido a preocupação de que a exposição prolongada possa comprometer a integridade dos *liners* e das barreiras. Alguns testes demonstram que sob certas condições as argilas podem contrair e fissurar quando permeadas por certas substâncias químicas. O efeito destas substâncias na condutividade hidráulica de argilas com altos conteúdos de água, como as usadas em paredes com lama estabilizadora, são provavelmente maiores do que em argilas com baixos conteúdos de água como aquelas empregadas em *liners* argilosos compactados. Isto ocorre

devido a grande mobilidade das partículas e a relativa facilidade de alteração na estrutura em sistemas com alto conteúdo de água (MITCHELL, 1993).

Um dos efeitos importantes que afetam significativamente a condutividade hidráulica do solo, a partir de substâncias químicas inorgânicas, é a variação da espessura da dupla camada difusa, que pode promover floculação, dispersão, contração e expansão. A redução na dupla camada difusa (ver Capítulo 3), por exemplo, é responsável pela floculação das partículas argilosas aumentando o volume de vazios, o coeficiente de permeabilidade (diminui nas montmorilonitas-Ca) e a resistência do solo. A espessura da dupla camada difusa é fortemente influenciada pela **constante dielétrica, densidade de carga superficial e sua distribuição e valência dos cátions adsorvidos** (SRIDHARAN & NAGARAJ, 1998). Eles constataram através de ensaios, que o aumento da permeabilidade nas argilas está relacionado com a redução na camada dupla difusa. Segundo LAMBE (1958), os fatores que provocam a redução na dupla camada difusa são:

- 1) decréscimo da constante dielétrica do líquido;
- 2) aumento da concentração eletrolítica;
- 3) substituição de cátions de menor valência por de maior valência;
- 4) aumento da temperatura;
- 5) redução no tamanho do íon hidratado;
- 6) decréscimo do pH (pH altos tornam as carga superficiais negativas);
- 7) decréscimo na adsorção de ânions.

A influência de alguns contaminantes inorgânicos sobre o coeficiente de permeabilidade em bentonitas e caulinitas apresenta a seguinte ordem de variação:

2.2.3 Métodos para Determinação da Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica nos solos em geral não perturbados depende da mineralogia, da forma e da história de tensões do depósito e pode ser avaliada das seguintes maneiras (ROWE *et al.*, 1995):

- 1- testes de laboratório, com permeâmetros de parede flexível, parede rígida e consolidômetros;
- 2- testes em campo com piezômetros de fluxo ascendente, descendente e constante;
- 3- testes de bombeamento em aquíferos, subjacentes ou sobrejacentes aos depósitos argilosos não perturbados.

Em ensaios de laboratório, é comum que as medidas de condutividade hidráulica para um solo específico difiram de uma ou duas ordens de grandeza, dependendo do procedimento experimental utilizado. O permeâmetro de **parede rígida** superestima os valores da condutividade hidráulica quando há formação de fissuras pela interação entre a argila (especialmente as expansivas) e as substâncias químicas. No permeâmetro de **parede flexível** as pressões de confinamento laterais impedem a formação de fissuras. Deste maneira não existe o risco em se subestimar a condutividade hidráulica de alguns solos. O permeâmetro **consolidômetro** permite o ensaio com argilas sob uma ampla variação de condições de tensão de confinamento semelhante as atuantes no campo. Também avalia quantitativamente os efeitos das interações químicas na estabilidade volumétrica e na condutividade hidráulica (FARQUHAR, 1994).

3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SOLO

3.1 CARGAS ELÉTRICAS DO SOLO

3.1.1 Origem das Cargas Superficiais nos Solos

De acordo com o tipo e magnitude das cargas existentes pode-se prever a força de atração ou repulsão das partículas sólidas do solo com relação aos íons em solução. As cargas elétricas que se desenvolvem na superfície dos constituintes do solo, podem ser classificadas basicamente em dois grupos (BELL & GILLMAN, 1978 *apud* CAMARGO & ALLEONI, 1996): aqueles com **cargas permanentes** ou constantes (principalmente argilas silicatadas) e aqueles com **cargas variáveis**, presentes principalmente em óxidos, hidróxidos e matéria orgânica. Baseado em sua origem, os principais tipos de processos responsáveis pelas cargas coloidais que constituem a assembléia mineralógica dos solos são:

- (1) **substituição Isomórfica**
- (2) **dissolução iônica**
- (3) **cargas derivadas de complexos**

- **Substituição Isomórfica**

Reconhecidamente a fonte mais comum de carga superficial na fração coloidal do solo é proveniente de imperfeições estruturais no retículo cristalino. As imperfeições estruturais devido a substituição de íons ou vazios locais, frequentemente resultam em **cargas permanentes** (σ_p) nas partículas do solo.

Argilominerais do tipo 2:1 (esmectita, ilita e vermiculita) e 2:2 (clorita) possuem carga

negativa permanente (abundantes em solos de clima temperado), resultado da substituição iônica de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas de sílica, ou da substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} nas camadas octaédricas de alumina (CAMARGO & ALLEONY, 1996). SMITH & EMERSON (1976 *apud* CAMARGO & ALLEONY, 1996), afirmaram que a caulinita (argilomineral do tipo 1:1) também possui carga negativa permanente porém a carga variável, proveniente do comportamento anfótero de suas bordas, é predominante (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Distribuição percentual média dos tipos de carga superficial nos principais minerais dos solos.

MINERAL	Tipo e % de carga	
	Permanente	Variável
Montmorilonita	95	5
Vermiculita	100	0
Ilita	52	42
Caulinita	25	75
Haloisita	33	67
Gibbsita	0	100
Goetita	0	100
Humus	28	72

• Dissolução Iônica

As cargas superficiais também se desenvolvem como resultado da quimiosorção (adsorção química) de H_2O , isto é, a água rompe-se (dissocia-se) em H^+ e OH^- durante a adsorção para formar uma superfície hidroxilada gerando cargas variáveis denominadas de **Carga Protônica Líquida (σ_H)**. O estabelecimento desta carga superficial resultante tanto da adsorção de H^+ ou OH^- ou como a dissociação de sítios superficiais pode assumir tanto uma carga positiva ou negativa dependendo do pH (concentração do íon hidrogênio) no ambiente aquoso. Pode ocorrer ainda um pH no qual a adsorção de H^+ e OH^- é nula (este ponto possui várias denominações que serão discutidos no item “Definições Sobre o Ponto de Carga Zero”). O sinal e magnitude (potencial) da carga superficial são definidos somente por íons que são

adsorvidos em excesso na superfície hidroxilada; tais íons são denominados de **íons determinantes do potencial**. A sorção e eventualmente a carga superficial são dependentes da atividade dos íons determinantes do potencial no volume de solução. O mecanismo pelo qual um colóide adquire sua carga superficial é esquematicamente apresentado na Figura 3.1 (SINGH & UEHARA, 1988).

FIGURA 3.1 - Representação esquemática mostrando a reação de carga e o ponto de carga zero de um colóide em que a dissolução de um íon é o processo de geração de carga (SPARKS, 1990).

Alguns minerais, tais como, **caulinita, óxidos e/ou hidróxidos de Al, Fe, Mn, Si e Ti** (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, FeOOH, etc.), além de, um grande número de substâncias **inorgânicas não cristalinas e orgânicas** no solo comportam uma grande densidade de carga variável e predominam em solos formados em climas tropicais a subtropicais. As cargas dependentes do pH estão associadas principalmente com os grupos hidróxido (OH⁻) ligados ao ferro ou alumínio (LAUMAKIS *et al.*, 1996)

Na matéria orgânica, por outro lado, a carga tem sua origem na dissociação (denominado de ionização) de hidroxilas de grupamentos funcionais na superfície dos colóides (SINGH & UEHARA, 1988). Porém, formam-se em valores de pH bem mais baixos do que nos óxidos, sendo pouco provável a ocorrência de cargas positivas. Além do pH a carga é dependente da **constante de dissociação** de cada grupo funcional (SINGH & UEHARA, 1988).

Quando as partículas possuem cargas variáveis, como neste caso, são denominadas de **superfícies anfóteras ou superfície de carga variável**.

Um dos métodos usuais para determinar as características de carga do solo, com uma componente de carga variável dominante, é a titulação potenciométrica (YONG *et al*, 1992).

MITCHELL (1993), relaciona as tendências de pH com a carga na superfície das partículas. Para valores de pH altos, há uma grande tendência para o H^+ ir para a solução e aumentar a carga negativa efetiva da partícula.

Além disso, o alumínio, que é exposto nas bordas das partículas de argila, é anfótero e ioniza positivamente em pH baixo e negativamente em pH alto.

• Cargas Derivadas de Complexos

Outras cargas, podem ser definidas como a **densidade de carga de complexos de esfera interna** (σ_{ei}), que ocasiona os efeitos de adsorção específica e a **densidade de complexos de esfera externa** (σ_{ee}) que são responsáveis pela adsorção não específica. Os complexos de esfera interna são pares iônicos que tem ligação de curta distância entre o íon e a partícula, sem interposição de moléculas de água. Já os de esfera externa são pares iônicos que tem pelo menos uma esfera de hidratação entre o íon e a partícula (LANGMUIR, 1979 *apud* CAMARGO & ALLEONI, 1998)

3.1.2 Balanço de Carga Superficial

A densidade de carga é o somatório de diversas contribuições feitas pelas cargas que são determinadas pelos seguintes fatores (YONG *et al*. 1992):

- (a) a estrutura cristalina do sólido;
- (b) os íons que determinam o potencial de adsorção específica;
- (c) a composição química e os grupos funcionais.

Devido a diversidade de processos que podem gerar cargas superficiais nas partículas do solo, pode se considerar que ocorram cargas do tipo permanente, variável ou uma combinação delas (SINGH & UEHARA, 1988).

A densidade de carga superficial líquida (σ_l) pode ser matematicamente expressa como (SPOSITO, 1989 *apud* CAMARGO & ALLEONI, 1998):

$$\sigma_l = \sigma_p + \sigma_H + \sigma_{ei} + \sigma_{ee} \quad (3.1)$$

onde σ_p é a carga permanente, σ_H é a carga protônica líquida, σ_{ei} é a carga de complexos de esfera interna, σ_{ee} é a carga de complexos de esfera externa.

As cargas superficiais (σ_p) são balanceadas pelas cargas dissociadas (σ_d), provenientes dos íons em solução, cuja equação tem a seguinte forma:

$$\sigma_l + \sigma_d = 0 \quad (3.2)$$

A teoria mais aceita para explicar o comportamento das cargas existentes na superfície dos colóides do solo é a teoria da dupla camada elétrica.

3.2 TEORIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A teoria da dupla camada elétrica remonta desde o século passado porém apenas recentemente passou a ser considerada no estudo químico das águas naturais e particularmente na ciência dos solos (SINGH & UEHARA, 1988).

Todos os conceitos e a maior parte dos trabalhos da literatura sob o título “estrutura da dupla camada” referem-se a interface eletrodo-solução. Porém, há vários outros tipos de interfaces envolvendo elétrons em excesso de um lado e íons em excesso de outro (BOCKRIS & KHAN, 1993).

WEBER & DIGIANO (1995), definem os colóides como sendo macromoléculas e partículas pequenas que não se assentam facilmente quando em suspensão. As partículas se mantêm em suspensão pela solvatação (ligação de íons a moléculas de água) e das cargas superficiais que superam as gravitacionais. Os colóides incluem argilas, óxidos e hidróxidos de metais, bactérias, vírus, proteínas e fibras de polpa, variando de 0,001 a 1 micron (μm).

Os colóides classificam-se em **lioílicos** (afinidade com o meio dispersante) e **lioíóicos** (repelidos pelo meio dispersante). Os colóides lioílicos são muito estáveis, adsorvem o meio dispersante e desenvolvem viscosidades elevadas. Os colóides lioíóicos são menos estáveis, não adsorvem o meio dispersante e desenvolvem viscosidades reduzidas. Há colóides que tem propriedades lioílicas e lioíóicas. As argilas em geral comportam-se como colóides lioíóicos, mas algumas, como as esmectitas possuem certas propriedades dos colóides lioílicos (CIONE, 1995).

As dispersões coloidais de sólidos em água são geralmente de dois tipos, **hidroílicas** e **hidroíóicas**. Os colóides hidroílicos são aqueles ligados fortemente com a água e os hidroíóicos são aqueles que não fazem ligação com a água (SAWYER *et al.*, 1994). Exemplos de colóides hidroíóicos em água incluem, suspensões de argila e outros minerais, haletos metálicos tal como AgI e AgCl e emulsões de gordura. Exemplos de colóides hidroílicos em água incluem suspensões de sílica gel, proteínas e materiais húmicos (PANKOW, 1991). Os colóides hidroíóicos formam verdadeiras interfaces com a água, enquanto os colóides hidroílicos são cercados por várias camadas de moléculas de água ligados por forças de atração. Apesar do comportamento hidroíóico das partículas de argila, ocorrem reações entre estas e os íons presentes nos líquidos circundantes (MITCHELL, 1993). Os íons são atraídos por forças eletrostáticas e acumulam-se rente a superfície com sinal contrário, ao mesmo tempo que devido a forças de difusão os cátions também são atraídos de volta para a solução em equilíbrio ((SINGH & UEHARA, 1988).

A distribuição atmosférica dos cátions aumenta progressivamente em direção a superfície formando em torno da partícula o que é geralmente identificado como dupla camada difusa (Figura 3.2), (YONG *et al.* (1992)). Eles definem dupla camada elétrica (DCE) como a carga elétrica formada na interface das partículas de argila. Para que esta camada ocorra é necessário que haja uma interação entre a superfície do solo de cargas opostas aos íons presentes na solução.

À camada adjacente a superfície dos colóides é denominada de **camada Stern ou Helmholtz**. Ela é seguida por uma **camada iônica difusa**, também denominada de **camada Gouy-Chapman** (Figura 3.2), (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991).

FIGURA 3.2 - Representação da dupla camada, da distribuição dos íons e potenciais de repulsão de Coulomb (van der Waals) na proximidade de uma superfície de partícula carregada (MITCHELL, 1993).

Baseado em tal teoria, diferentes modelos foram formulados para descrever esquematicamente a distribuição espacial das cargas na superfície (Figura 3.3), (STUM & MORGAN, 1981).

A primeira teoria ou teoria da dupla camada rígida de HELMHOLTZ (1879) (HELMHOLTZ & PERRIN, 1879 *apud* YONG *et al.*, 1992), considerava apenas a presença de uma camada de íons difusa (Figura 3.3a) sendo que o termo dupla camada difusa (Figura 3.3 b) só veio a ser desenvolvido independentemente por GOUY & CHAPMAN (1910) (YONG *et al.*, 1992). STERN (1924), dividiu a região próxima a superfície em duas partes: a primeira consiste de íons adsorvidos na superfície formando uma dupla camada compacta (a camada Stern) e a segunda consiste de uma dupla camada difusa (camada Gouy), (Figura 3.3c) (SINGH & UEHARA, 1988). Os íons adsorvidos na camada Stern estão sujeitos a interação eletrostática e específica. Se a interação específica tiver valor maior que a eletrostática, a carga da camada Stern pode ficar bem mais positiva do que aquela da superfície (adsorção superequivalente, Figura 3.3 d), (STUM & MORGAN, 1981).

FIGURA 3.3 - Distribuição de cargas, íons, e potencial na interface sólido-solução (STUM & MORGAN, 1981).

A teoria de Stern assumiu então que a carga superficial é balanceada pela carga em solução que é distribuída entre a camada Stern numa distância d da superfície, e uma camada difusa que tem uma distribuição de Boltzmann. A carga superficial total é portanto resultante das cargas nas duas camadas. A partir modelo de GOUY & CHAPMAN (1910 *apud* YONG *et al*, 1992), foi possível o cálculo do potencial de carga elétrica médio ψ em função da distância da superfície da partícula carregada.

3.2.1 Influência das Variáveis do Sistema na Dupla Camada

A distribuição iônica e potencial, adjacente a superfície carregada é sensível a variações na densidade de carga superficial (σ) ou potencial superficial (Ψ_0), concentração do eletrólito (n_0), valência do cátion (v), constante dielétrica do meio ou permissividade

relativa (D) e temperatura (T). Uma indicação quantitativa da influência aproximada da influência de n_0 , v , D e T podem ser percebidos em função da equação que define a espessura da dupla camada elétrica, determinada por (MITCHELL, 1993):

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon_0 D k T}{2 n_0 e^2 v^2} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

onde $1/K$ é a espessura da dupla camada (m) sendo $K = (8\pi m_0 e^2 v^2 / DRT)^{1/2}$; ϵ_0 é a permitividade do vácuo ($C^2 J^{-1} m^{-1}$ ou $F m^{-1}$); D é a constante dielétrica do meio; k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J K^{-1}$); T é a temperatura ($^{\circ}K$); n_0 é a concentração em solução; e é a carga eletrônica ($1,602 \times 10^{-19}$ coulomb) e v é a valência do cátion.

Esta relação mostra que a espessura é inversamente proporcional a valência e a raiz quadrada da concentração e possui relação direta com a raiz quadrada da constante dielétrica e temperatura, enquanto os outros fatores permanecem constantes.

A) Efeito da Concentração do Eletrólito e do pH

LUCKNER & SCHESTAKOW (1991), afirmam que a espessura da dupla camada difusa decresce com o aumento da **concentração**, isto é, com o aumento da disponibilidade de cátions. A Figura 3.4 mostra a influência da concentração de sais na distribuição dos cátions e ânions na superfície da partícula.

FIGURA 3.4 - Distribuição teórica dos íons em uma superfície carregada mostrando a influência da concentração dos sais na distribuição dos cátions e ânions (YONG *et al.*, 1992).

Além do potencial variar de acordo com a concentração do eletrólito, principalmente quando houver uma superfície com carga constante, também varia com o pH para uma superfície com carga variável. A Figura 3.5, apresenta três curvas que distinguem os efeitos entre dois tipos de superfícies carregadas. Usando a curva A como curva de controle, para uma carga superficial constante, um aumento na concentração do eletrólito produz um rebaixamento da curva (curva C). Por outro lado, para uma carga superficial dependente do pH (curva B), um aumento na concentração do eletrólito pode produzir decréscimo no potencial quando a distância da partícula aumenta, embora mantendo a mesma magnitude inicial de ψ na superfície da partícula (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 3.5 - Variação do potencial superficial com a distância da superfície da partícula. As curvas A e B mostram a influência da concentração do eletrólito para uma carga superficial dependente do pH (carga variável); as curvas A e C mostram o mesmo para uma superfície com carga constante (YONG *et al.*, 1992).

B) Efeito da Valência do Cátion

Para soluções com a mesma concentração e carga superficial constante, uma **mudança na valência do cátion** afeta tanto o **potencial de superfície** como a **espessura da dupla camada**. O efeito da valência na espessura da camada difusa pode ser demonstrado através da seguinte relação (MITCHELL, 1993):

$$1/K \propto 1/\nu \quad (3.4)$$

onde $1/K$ é a espessura da dupla camada (m) e v é a valência do cátion.

A Figura 3.6, mostra a influência da valência na espessura da camada iônica difusa.

FIGURA 3.6 - Distribuição teórica dos íons em uma superfície carregada, mostrando a influência da valência na espessura da camada iônica difusa (CID), (YONG *et al.*, 1992).

C) Efeito da Constante Dielétrica

A constante dielétrica afeta tanto o **potencial em superfície** como a **espessura da camada difusa**. Para minerais com carga superficial permanente, o potencial em superfície aumenta com o decréscimo da constante dielétrica (D) (também referida como permitividade relativa), de acordo com:

$$\sinh\left(\frac{z}{2}\right) = (8n_0 \epsilon_0 DkT)^{-1/2} \sigma \quad (3.5)$$

O efeito da constante dielétrica na espessura da dupla camada é determinado por:

$$1/K \propto D^{1/2} \quad (3.6)$$

A partir disso, a equação mostra que a espessura da dupla camada decresce com a redução da constante dielétrica do meio para minerais com carga superficial permanente.

Desta forma, por exemplo, adicionando-se álcool (assim como acetona e outros solventes miscíveis em água) alcança-se uma redução na espessura da camada difusa por um valor correspondente de 0,55 $[(24,3/80)^{0,5}]$ se comparada com a da água (MITCHELL, 1993).

Em solos argilosos, líquidos com diferentes constantes dielétricas podem estar envolvidos. Isto se deve a variedade de compostos químicos presente nos poros do solo como no caso de chorumes em *liners* argilosos. As constantes dielétricas nestes ambientes são normalmente inferiores, quando comparados a um meio aquoso (MITCHELL, 1993).

D) Efeito da Temperatura

Um aumento na temperatura pode causar um aumento na espessura da dupla camada difusa e um decréscimo no potencial em superfície para uma superfície com carga constante. Contudo, um aumento na temperatura resulta também num decréscimo da constante dielétrica. De acordo com MITCHELL (1993) as variações da constante dielétrica conforme a temperatura da água são (Tabela 3.2):

TABELA 3.2 - Valores da constante dielétrica em função da variação de temperatura num solo saturado com água (MITCHELL, 1993).

Constante Dielétrica			
T(°C)	T(°K)	(D)	DT
0	273	88	2,40 X 10 ⁴
20	293	80	2,34 X 10 ⁴
25	298	78,5	2,34 X 10 ⁴
60	333	66	2,20 X 10 ⁴

A pequena variação do produto DT (Tabela 3.2) com a variação da temperatura significa que a camada difusa não é significativamente influenciada pela constante dielétrica. O que contraria a literatura que considera a alteração na temperatura responsável por mudanças

nas propriedades do solo tais como resistência, compressibilidade e expansividade (MITCHELL, 1993).

E) Efeito do Tamanho do Íon

A teoria de Gouy-Chapman prevê altas concentrações próximo à superfície, pois assume que as cargas são pontuais, embora, os íons tenham tamanhos finitos. Desta maneira, as concentrações próximas a superfície são menores do que o previsto por esta teoria.

O raio hidratado dos cátions determina as concentrações máximas possíveis. Valores do raio hidratado para alguns cátions estão relacionados na Tabela 3.3.

A teoria de Gouy-Chapman foi modificada para levar em consideração íons de tamanho finito. A **teoria de Stern** preve a ocorrência de uma camada confinada à superfície onde os contra-íons (íons com sinal contrário a carga superficial das partículas sólidas) ficam retidos, e uma camada difusa adjacente mais extensa. Do ponto de vista da interação entre partículas, para os íons em geral, **uma camada espessa é necessária** para acomodar um grande número de contra-íons (MITCHELL, 1993).

TABELA 3.3 - Dimensões do raio hidratado para alguns cátions (MITCHELL, 1993).

Íon	Raio Hidratado Å
Li ⁺	7,3 - 10,0
Na ⁺	5,6 - 7,9
K ⁺	3,8 - 5,3
NH ⁺	5,4
Rb ⁺	3,6 5,1
Cs ⁺	3,6 - 5,0
Mg ⁺	10,8
Ca ⁺	9,6
Sr ⁺	9,6
Ba ⁺	8,8

Em soluções aquosas, os íons (cátions e ânions) metálicos ocorrem sob a forma hidrolizada como aquocomplexos (Figura 3.7).

FIGURA 3.7 - Modelos de um cátion hidratado e um ânion hidratado (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991).

O número de ligações de moléculas de água (dipolos) com os íons metálicos está relacionado com o tamanho dos íons participantes. Por exemplo, o íon berílio é menor do que o íon alumínio e portanto liga-se a menos moléculas de água do que o íon alumínio. Os aquocomplexos podem formar ainda estruturas em cadeia (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991).

YONG *et al.* (1992), apresenta dois tipos de arranjos para os íons hidratados na camada de Stern (Figura 3.8): (A) íons hidratados interagindo com a superfície eletrificada através de uma camada de moléculas de água, e (B) íons em contato direto com a superfície, resultando assim numa hidratação parcial dos íons. Os dois arranjos (A) e (B), não são mutuamente exclusivos. Por isso, uma configuração intermediária que resulta num arranjo (C) pode ser facilmente visualizado que incorpora parte dos arranjos (A) e (B), isto é, pode-se facilmente imaginar um arranjo que inclua alguns cátions parcialmente hidratados (B) restrito a superfície eletrificada e outras moléculas de água onde a água de hidratação do cátion (A) também confina o mesmo a superfície. A principal condição que precisa ser satisfeita por qualquer arranjo ou configuração de íons e moléculas na interface é o alcance de uma energia livre baixa.

FIGURA 3.8 - Dois tipos de arranjos de íons na interface água - superfície da partícula (YONG *et al.*, 1992).

Estudos indicam que 75% dos íons da camada difusa residem num intervalo de cerca de 10 Å da superfície da partícula (MITCHELL, 1993).

Esta distribuição em torno das partículas é de interesse na interpretação da resposta dos solos ao transporte de contaminantes e no comportamento dos solos em geral (YONG *et al.*, 1992).

3.2.2 Interação Entre Duplas Camadas

O modelo das placas em interação reconhece que a dupla camada das partículas podem influenciar umas as outras quando houver a presença de um líquido entre elas. (SPARKS, 1990). Entre duas partículas de argila a espessura de uma camada de água será igual a metade do espaçamento entre as partículas quando estiverem uniformemente distribuídas (MITCHELL, 1993).

3.2.2.1 Floculação e Coagulação de Partículas Coloidais Liofóbicas

Os colóides liofóbicos **coagulam** se as forças repulsivas forem mais fracas do que as forças atrativas. A coagulação envolve a redução da repulsão eletrostática, tal que, as partículas coloidais dos materiais semelhantes possam agregar-se (MANAHAN, 1994).

A ligação de colóides coagulados por pontes e outros mecanismos de polimerização é normalmente designada de **floculação** e as partículas formadas são denominadas de aglomerados, flóculos ou flocos. A coagulação e a floculação frequentemente resultam em precipitação, retenção devido a estereose e na adsorção (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991).

A coagulação e a floculação também são conhecidos como processos de **associação e dissociação** que ocorrem próximo ao estado de equilíbrio termodinâmico (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991).

Normalmente quando as partículas de argila se aproximam umas das outras, ocorre uma repulsão, pois as superfícies externas da dupla camada possuem cargas com mesmo sinal. Esta interação de cargas ocorre quando as atmosferas de contra-íons das partículas se aproximam umas das outras em suspensão devido aos movimentos Brownianos (típico de partículas coloidais).

Porém, devido a diminuição da espessura da dupla camada o alcance da força repulsiva é consideravelmente reduzido, tornando as forças atrativas mais efetivas (Figura 3.9).

A magnitude desta **força de atração** (ou força de van der Waals) é função da **composição** (os tipos de átomos que constituem as partículas coloidais) e **densidade do colóide**, porém é independente da fase aquosa. Por outro lado, fatores tais como **concentração e valência** dos contra-íons (como foi visto anteriormente), interferem na extensão da dupla camada elétrica e consequentemente na força **repulsiva** (MITCHELL, 1993).

Quando a concentração dos eletrólitos for baixa ou houver um predomínio de cátions monovalentes na camadas internas, fazendo com que a porção externa da dupla camada se alongue, então ocorre uma tendência de repulsão entre as partículas. Por outro lado, se por exemplo, cátions trivalentes, tais como Fe^{3+} e Al^{3+} penetrarem na camada interna e substituírem cátions monovalentes tais como Na^+ e K^+ , acontece a redução na cobertura das cargas negativas superficial. Sob estas condições, ocorre um notável recuo da dupla camada

difusa e as forças de repulsão efetiva decrescem. Portanto, a força repulsiva pode ser manipulada pela mudança da valência iônica (z) do contra-íon (SPARKS, 1990).

A força repulsiva é,

$$P = 2c_o RT (\cosh u - 1) \quad (3.7)$$

e o potencial repulsivo,

$$U_R = \frac{64c_o RT}{k} \cdot \exp(-2kd) \quad (3.8)$$

onde:

d = espessura da camada Stern (m);

c_o = concentração do eletrólito na solução em equilíbrio (kmol/m³);

R = constante dos gases (8,314 x 10³ J kmol⁻¹ K⁻¹);

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta (K);

P = força repulsiva SI (Newtons/m²);

$u = z F \psi_d / RT$;

z = valência do íon determinador do potencial;

ψ_d = potencial médio entre as partículas (potencial Stern em V);

U_R = potencial repulsivo SI (joules) = $\exp(y_o/2) - 1 / \exp(y_o/2) + 1$;

$y_o = zF\psi_o / RT$;

ψ_o = potencial na superfície da partícula.

A força de van der Waals decresce rapidamente com o aumento da distância entre as partículas (SAWYER *et al.* 1994). A Figura 3.9, ilustra o efeito da distância de separação entre duas partículas, na força resultante que existe entre elas.

FIGURA 3.9 - O efeito da força iônica resultante e da distância de separação na força de interação entre os colóides (SAWYER *et al.* 1994).

Quando duas partículas similares se aproximam, a força eletrostática repulsiva entre elas aumenta para mantê-las separadas. Contudo, se elas puderem ser colocadas suficientemente próximas, para vencer esta barreira de energia, a força atrativa van der Waals predominará e as partículas permanecerão juntas. Se quisermos desestabilizar e coagular as partículas coloidais, então é necessário fornecer uma energia cinética suficiente para superar (vencer) a barreira de energia existente, ou então reduzindo esta barreira de energia.

A força de atração é independente da concentração e valência dos contra-íons. Altas concentrações de eletrólitos induzem elevadas floculações nestas condições a força repulsiva decai rapidamente e a força atrativa torna-se dominante (Figura 3.10). Desta forma, a estabilidade coloidal é determinada pelo balanço entre as forças repulsivas e atrativas que as partículas sofrem ao se aproximarem umas das outras (SINGH & UEHARA, 1988).

Para reconhecer a estabilidade coloidal e quais as condições necessárias para desestabilização é necessário conhecer a **carga superficial**, o **potencial em superfície** e o **ponto de carga zero**.

A **carga superficial** (a unidade típica é o coulombs/m²) pode ser determinado experimentalmente usando técnicas tais como a titulação potenciométrica.

O **potencial em superfície** (em volts ou milivolts) não pode ser medido diretamente. Contudo, ele pode ser estimado pelo menos por dois métodos. Um método é o cálculo usando

valores medidos de carga superficial a partir da teoria da dupla camada difusa. O segundo método é estimado usando medidas de movimento coloidal em um campo elétrico (denominado mobilidade eletroforésica) para calcular o potencial zeta ζ (SAWYER *et al.* 1994).

FIGURA 3.10 - Energia de interação líquida entre as partículas em função da distância de separação em três níveis de concentração.

MITCHELL (1993) define o **potencial zeta** como a carga líquida ou potencial elétrico desenvolvido no plano de cisalhamento, ou seja, na superfície entre o líquido fixo(preso) e o líquido circulante como resposta ao movimento das partículas coloidais em uma direção (próxima ao polo positivo) e dos contra-íons em outra direção (pólos fracos ou negativos) e que é determinado por fenômenos eletrocinéticos.

O potencial zeta é definido pela equação (SAWYER *et al.* 1994):

$$\zeta = \frac{4\pi\delta q}{D} \quad (3.9)$$

onde q é a carga no plano de cisalhamento, δ é a espessura da camada difusa, e D é a constante dielétrica do líquido. A mobilidade eletroforética é medida como uma velocidade num campo elétrico aplicado; o potencial zeta pode então ser calculado a partir destas medidas. Por exemplo, a 25° C (SAWYER *et al.* 1994).

$$\zeta = \frac{12,9\nu}{V_F} \quad (3.10)$$

onde, ζ é o potencial zeta em milivolts, ν é a velocidade medida em $\mu\text{m/s}$, e V_F é o campo elétrico aplicado em volts/cm. O alcance dos valores mais baixos do potencial entre os colóides pode indicar condições de concentração dos eletrólitos ótimas para coagulação (SAWYER *et al.* 1994).

O potencial elétrico e a distribuição de carga para o caso de duplas camadas em interação, a partir de placas plano paralelas, é apresentado na Figura 3.11 (YONG, 1992).

FIGURA 3.11 - Interação de superfícies carregadas e desenvolvimento do potencial zeta resultante (YONG *et al.*, 1992).

Na porção central dos planos o potencial elétrico médio é representado pelo potencial zeta resultante (ζ).

Mudanças do **potencial zeta** de partículas de solo podem estar relacionadas a alterações de pH em solução, ou seja em cargas dependentes do pH. O valor de pH em que a **carga superficial líquida** de um colóide é tal que o **potencial zeta (ζ)** é zero é denominado de **ponto isoelétrico (PIE)**, (YONG *et al.*, 1992). Porém, o PIE não é um pH em que a carga superficial seja zero. A Figura 3.12 (YONG *et al.*, 1992) mostra a relação entre o potencial zeta e o pH num solo caulinítico.

FIGURA 3.12 - Potencial Zeta da caulinita hidrita PX em função do pH, determinado de experimentos, usando um zetametro (YONG *et al.*, 1992).

A espessura da dupla camada afeta a magnitude do potencial zeta. Desta maneira, o **potencial zeta decresce com o aumento da concentração do eletrólito**.

Em argilominerais com carga permanente (tipo 2:1) a energia atrativa de van der Waals é o principal controlador da floculação. Nestes minerais a regra de Schulze-Hardy para floculação de suspensões argilosas, implica que o processo seja dominado por uma dupla camada com carga negativa (interação face a face). Não obstante, observações detalhadas do efeitos dos sais nas propriedades das argilas em suspensão indicam que, sob certas condições, a presença de uma dupla camada positiva na superfície das bordas pode ser assumida para

explicar o fenômeno de floculação. Desta maneira, mesmo que as partículas de argila tenham uma camada predominantemente permanente, podem apresentar um comportamento anfótero (SINGH & UEHARA, 1988).

Para minerais com carga superficial variável (anfóteros) tanto a energia de atração de van der Waals, quanto a energia eletrostática de atração estão envolvidas. Desta forma, um sistema que possua tanto cargas negativas quanto positivas em torno das superfícies das partículas coloidais podem causar atrações (floculação). Nestes minerais quando o potencial zeta se iguala a zero ou seja ao ser atingido o ponto isoelétrico (PIE) as forças repulsivas não são fortes o bastante para prevenir a floculação das partículas coloidais (predominando as forças atrativas). Nos argilominerais 1:1 (caulinita) os íons determinadores de potencial podem estar restritos a superfície das bordas das placas. Isto explica a agregação estável nos solos com argila 1:1 e óxidos de Fe e Al (MITCHELL, 1993).

Esse comportamento das cargas nos minerais conduz a três diferentes formas de associação entre as partículas: **face a face, borda a face e borda a borda** (Figura 3.13).

FIGURA 3.13 - As três formas principais de configurações de partículas utilizadas em geral nos cálculos de energia interpartícula (YONG *et al.*, 1992).

A **defloculação** (peptização) pode ser alcançada revertendo a carga das bordas positivas e criando na borda uma dupla camada negativa bem desenvolvida. A atração borda a face pode ser eliminada concedendo um aumento de repulsão entre todas as superfícies, resultando no colapso da estrutura do gel. É normal o uso do hexametáfosfato de sódio ou calgon para criar bordas com carga negativa (SINGH & UEHARA, 1988).

3.2.2.2 Expansão Osmótica

Os vários constituintes do solo tal como argilominerais, materiais amorfos (ou seja, óxidos de metais), solos orgânicos e carbonatos interagem uns com outros na presença de água com solutos dissolvidos (YONG *et al.* 1992).

Os processos interativos envolvem tanto reações físicas quanto químicas, ou mesmo uma combinação das duas. As reações físicas são geralmente eletrostáticas. As partículas de argila interagem num meio aquoso através de camadas difusas de cátions trocáveis e em alguns casos por meio de contato direto entre partículas. Como já foi visto, quando há interpenetração entre camadas iônicas na superfície das partículas pode ocorrer repulsão. Por outro lado a repulsão também ocorre como um resultado da adsorção de água nas superfícies das partículas adjacentes (YONG *et al.* 1992). A expansão osmótica é produzida pelas moléculas de água adsorvidas entre as superfícies que tendem a forçar a separação das partículas adjacentes provocando a expansão intracristalina ou a expansão devido a energia de hidratação (SPARKS, 1990).

A repulsão ocorre quando a distância entre as partículas excede 1,5 nm, formando camadas iônicas difusas. Esta repulsão não difere muito da separação provocada pela atração de água entre as partículas, exceto que neste caso, o movimento da água devido a atividade osmótica dos íons entre as partículas é predominante, devido as propriedades superficiais (YONG *et al.*, 1992).

A expansão osmótica proveniente da repulsão entre camadas duplas, resulta em grandes variações de volume. A pressão de expansão em pastas de argila quando medidas diretamente será idêntica a repulsão entre duplas camadas se for a única força operante ou a dominante entre as placas (SPARKS, 1990).

Se no ponto médio entre duas placas em interação o gradiente potencial ($d\psi/dx$) for zero, a pressão osmótica pode ser constante e igual a $RT\epsilon C_d$ onde R é a constante dos gases, ϵ é a constante dielétrica do meio, T é a temperatura absoluta, e C_d é a concentração molar (Kmol/m^3) de um determinado íon no ponto médio entre as placas. A pressão de expansão da suspensão (P) é a diferença entre a pressão osmótica da suspensão e a pressão osmótica do seu equilíbrio de diálise (SPARKS, 1990).

$$P = RT(c_{+d} + c_{-d} - 2c_0) = 2c_0RT (\cosh u - 1) \quad (3.11)$$

onde c_{+d} e c_{-d} são as concentrações molares do cátion e ânion no ponto médio entre as placas (SPARKS, 1990).

A pressão de expansão é uma medida direta da interação entre as partículas quando elas estão relacionadas ao potencial central (ponto médio entre as placas). As medidas da pressão de expansão numa suspensão de montmorilonita-Na estão de acordo com os valores obtidos pela teoria de Gouy (SPARKS, 1990).

Em geral, as medidas da pressão de expansão em função do conteúdo de água (ou distanciamento das placas) são iguais a magnitude da repulsão da dupla camada calculada, que muito provavelmente dominam os processos de expansão (SPARKS, 1990).

3.3 DEFINIÇÕES SOBRE O PONTO DE CARGA ZERO

Aos atributos denominados de ponto de carga zero, ponto isoeletrico e ponto zero de titulação, relacionados a cargas superficiais nos solos, estão atrelados uma infinidade de termos que dificultam o seu entendimento. A seguir serão definidos estes atributos e os termos a eles relacionados.

3.3.1 Ponto de Carga Zero

PARKS & BRUYN (1962), definiram o ponto de carga zero (PCZ) como o valor de pH no qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, sendo determinado por um valor particular de atividade dos íons determinadores de potencial na fase sólida. LAVERDIÈRE & WEAVER (1977), acrescentaram que neste ponto o potencial elétrico superficial também é nulo, porém representando como pH_{pcz} . HENDERSHOT & LAVKULICH (1978), afirmaram ainda que no PCZ a carga líquida total da fase sólida é nula, seja proveniente de cargas independentes ou dependentes do pH. Segundo SPOSITO (1989 *apud* CAMARGO & ALLEONI, 1996) o PCZ é o valor de pH no qual as partículas de solo não se movem com a aplicação de um campo elétrico ou então quando ocorre a floculação das mesmas. Este valor corresponde ao ponto em que a densidade de cargas dissociada é nula ($\sigma_d=0$). Este atributo medido eletrocineticamente é denominado de ponto isoeletrico (PIE).

3.3.2 Ponto Isoelétrico

Um termo muito empregado em química coloidal, é confundido com o PCZ na química dos solos é o ponto isoelétrico. Este ponto é o valor de pH no qual o somatório dos produtos das valências dos cátions por suas respectivas atividades na solução do solo é igual ao somatório dos produtos das valências dos ânions pelas respectivas atividades, sendo o ponto que corresponde à condição de solubilidade mínima de um sólido em equilíbrio com a solução. EL-SWAIFY & SAYEGH (1975) empregaram PIE como sendo o valor de pH, na qual a adsorção dos íons NH_4^+ e Cl^- num oxissol e inceptissol se igualam. De acordo com HENDERSHOT & LAVKULICH (1978), o ponto isoelétrico de um sólido, representado por $\text{PIE}(\text{S})$, é o pH na qual a carga líquida superficial dependente do pH é zero.

BELL & GILLMAN (1978) e PYMAN *et al.* (1979), denominam o ponto isoelétrico sólido (PIES), como o valor de pH onde a adsorção de H^+ e OH^- são iguais. Enquanto FERNANDEZ CALDAS *et al.* (1980) afirmam que o ponto isoelétrico corresponde ao pH no qual a soma algébrica das cargas dos íons determinadores de potencial é igual a zero.

O termo PIE foi ainda definido por UEHARA & GILLMAN (1980) como o pH no qual a carga líquida no plano que separa a dupla camada difusa e a camada de Stern é zero. Afirmam também que, numa partícula composta exclusivamente por cargas variáveis na ausência de adsorção específica na camada de Stern, o ponto de carga zero iguala-se ao ponto isoelétrico.

3.3.3 Ponto Zero de Titulação

O ponto zero de titulação (PZT) é definido como o pH ou a faixa de valores de pH resultantes da reação de superfícies sólidas com variadas concentrações de um eletrólito indiferente, sem que sejam adicionados ácido ou base (RAIJ & PEECH, 1972). Entretanto FERNANDEZ CALDAS *et al.* (1980) empregam a mesma abreviatura para representar o pH no qual a adsorção líquida de H^+ e OH^- é nula.

3.3.4 Métodos para Determinação

Dentre os ensaios que são empregados para determinar o PCZ e auxiliam no estudo do comportamento das cargas superficiais, pode-se destacar a **titulação potenciométrica**, a **retenção iônica**, as técnicas eletrocinéticas (mobilidade eletroforética), a titulação salina e a técnica de adição mineral. Devido a facilidade operacional e por medir atributos importantes no estudo eletroquímico do solo são descritas a titulação potenciométrica e a retenção iônica.

▪ Titulação Potenciométrica

No procedimento geral, um ácido ou uma base são adicionados ao solo em suspensão, da mesma forma que numa titulação química de soluções, e determina-se então a adsorção aparente de OH^- e H^+ pela medida do pH da solução em equilíbrio final. A quantidade de ácido ou álcalis necessária para o alcance de um determinado pH no solo, menos a quantidade de ácido ou álcalis requerida para atingir o mesmo pH em branco (ou seja, a solução sem o solo) reflete as propriedades de carga na superfície de solos com carga variável (YONG *et al.*, 1992).

Num experimento com solo em suspensão, numa solução com íons metálicos (Pb^{2+}) onde se acrescenta uma solução ácida ou alcalina com concentração constante, mede-se a elevação ou o decréscimo de pH. Plota-se num gráfico a evolução apresentada ($\Gamma\text{H}^+ - \Gamma\text{OH}^-$) na ordenada com relação ao pH da solução do solo como mostra a Figura 3.14 (YONG *et al.*, 1992).

As curvas se iniciam com um valor positivo e decrescem progressivamente com o aumento do pH. Todas as curvas de titulação cruzam a abcissa num ponto de inflexão comum. PARKER *et al.* (1979) se referiu ao ponto de onde as varias curvas de titulação potenciométrica se interceptam como ponto de efeito salino zero (PESZ).

O termo pH_0 foi empregado por WANN & UEHARA (1978) e UEHARA (1988) como o valor de pH em que a carga líquida variavel resultante da adsorção de H^+ e OH^- é nula, sendo obtido através da titulação potenciométrica.

O ponto de carga protônica líquida zero (PCPLZ) pode ser estabelecido pela medida da atividade de H^+ ou OH^- em solução (pH) quando os eletrólitos forem indiferentes e as cargas

superficiais predominantemente produzidas por dissolução iônica (CAMARGO & ALLEONI, 1996).

FIGURA 3.14 - Curvas de titulação potenciométrica para caulinita sob concentrações fixas de 0,025 N e concentrações variáveis de Pb^{2+} . O pH_0 é o pH no ponto isoelétrico que é igual ao pH no ponto de carga zero(PCZ), (YONG *et al.*, 1992)

O PCPLZ é um parâmetro eletroquímico de grande importância em solos que contêm cargas mistas (variável e permanente), porque é o único capaz de distinguir a contribuição entre a carga protônica líquida (σ_H) e a carga permanente (σ_p).

▪ Retenção Iônica

Este ensaio consiste em medir as mudanças na capacidade de retenção do solo em função das alterações na carga superficial. O equilíbrio é mantido com um soluto sob diferentes medidas de pH e força iônica. O ponto de carga líquida zero (PCLZ) é alcançado quando num determinado valor de pH houver equilíbrio de retenção entre cátions e ânions.

RAIJ & PEECH (1972), empregaram comparativamente os métodos de titulação potenciométrica e de retenção iônica em amostras de solos tropicais e obtiveram valores de ponto de carga zero até 1,5 unidades maiores para o primeiro método. Esta tendência também foi confirmada por KENG & UEHARA (1974), GALLEZ *et al.* (1976) e GILLMAN & BELL (1976). GILLMAN & UEHARA (1980) explicam que se o solo possuir uma carga permanente com sinal negativo o valor de PCZ obtido por titulação potenciométrica normalmente é maior do que a retenção iônica, ocorrendo o contrário (titulação menor do que adsorção) quando estiver presente uma carga permanente positiva.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS CARGAS

3.4.1 Carga Superficial Permanente

De acordo com SINGH & UEHARA (1988) para uma avaliação quantitativa dos argilominerais com carga permanente e nos casos onde a adsorção específica possa ser predominante, o modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame pode ser mais apropriado. Neste modelo, devido as limitações da teoria de Gouy-Chapman, BOLT (1955) introduziu as seguintes correções para descrever a distribuição dos íons em torno de uma partícula coloidal de solo com carga permanente sem precisar considerar qualquer mecanismo de adsorção (específica ou eletrostática): no efeito do tamanho do íon, na saturação dielétrica e na energia de polarização do íon.

A teoria relaciona a densidade de carga superficial com o potencial elétrico na interface sólido-líquido e sua equação fundamental, válida para os dois sistemas eletroquímicos, é:

$$\sigma_0 = \left(\frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{zF\psi_0}{2RT} \quad (3.12)$$

Vemos então que a carga superficial (σ_0) de um colóide, é dependente do potencial da dupla camada (ψ_0); da concentração eletrolítica da solução (c); da valência dos íons nessa solução (v); da constante dielétrica do meio (ϵ) e da temperatura em K (T).

SINGH & UEHARA (1988) citam que apesar desses fatores não influenciarem no sinal ou magnitude da carga superficial estas alterações precisam ser contrabalançadas pela redução ou aumento no potencial, para que a carga permaneça constante. Isto é alcançado pela redução ou aumento da dupla camada elétrica. Desta forma a equação vem a ser:

$$\left(\frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{zF\psi_o}{2RT} = \text{constante} \quad (3.13)$$

3.4.2 Carga Superficial Variável

Poucos estudos tem sido aplicados a teoria da dupla camada elétrica para explicar o comportamento dos solos que apresentam carga superficial variável.

Num sistema de carga variável, o potencial em superfície é controlado pela adsorção dos íons determinadores de potencial, que por sua vez depende da atividade destes íons numa solução em equilíbrio. A magnitude deste potencial não é afetada pela adição de um eletrólito. Sendo os íons determinadores do potencial H^+ ou OH^- a densidade de carga superficial será obtida pela seguinte equação:

$$\sigma_v = \left(\frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \sinh[1,15z(pH_o - pH)] \quad (3.14)$$

Desta maneira a densidade de carga superficial é influenciada pela valência do contra-íon (z), constante dielétrica (ϵ), temperatura (T), concentração do eletrólito (c), pH no volume da solução e o pH_o do solo (SINGH & UEHARA, 1988).

Sabe-se que as cargas variáveis nos minerais são predominantes em solos de clima tropical. No entanto entre os vários componentes da assembléia mineralógica destes solos ocorrem distinções significativas nos valores do ponto de carga zero que no caso, assume o mesmo valor do pH_o , como se observa na Tabela 3.4 (MITCHELL, 1993).

Como pode ser evidenciado pela Equação 3.16 o pH é um importante parâmetro num sistema de carga variável pois ele determina a **magnitude da carga superficial resultante**, bem como o **sinal**, pois está relacionado ao pH_0 (SINGH & UEHARA, 1988), tal que:

$$\sigma_v = \text{constante} (pH_0 - pH) \quad (3.15)$$

Desta forma, a **capacidade de troca iônica depende do pH**, ou seja, acima do pH_0 a carga superficial é negativa e o solo troca cátions ao passo que abaixo do pH_0 o solo tende a trocar ânions. Porém, um aumento de pH acima de 6,5 a 7,0 é difícil em solos com argila de carga variável (SINGH & UEHARA, 1988).

TABELA 3.4 - Valores do ponto de carga zero (pH_0) para alguns constituintes do solo (MITCHELL, 1993).

CONSTITUINTE	pH_0 aproximado	CONSTITUINTE	pH_0 aproximado
albita (NA-fectosilicato)	2,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7,0
$\alpha\text{-SiO}_2$ (quartzo)	2,9	$\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita)	7,3
$\delta\text{-MnO}_2$ (birnesita)	2,2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita)	7,6
Montmorilonita (Mg-filossilicato)	2,5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5
caulinita	4,5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita)	8,5
ZrSiO_4	5,0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndom)	9,0
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	5,0	CaCO_3 (calcita)	9,5
TiO_2 (rutilo)	5,8	CuO	9,5
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (magnetita)	6,6	MgO	12,4

O pH deve possibilitar o aumento da capacidade de retenção de um solo através da **diminuição no valor de pH_0** . Por exemplo, o pH_0 da goetita pode ser rebaixado pela adição de um silicato ou fosfato, que resultam num **aumento da densidade de carga superficial negativa**. O alumínio por outro lado tem um efeito oposto (SPARKS, 1990).

A equação de Gouy-Chapman prevê que a carga superficial resultante é diretamente proporcional a raiz quadrada da concentração do eletrólito (SPARKS, 1990). Num sistema com **potencial constante** (ou carga variável), a capacidade de troca deve ser ainda mais dependente da **concentração do eletrólito**, pois a densidade de carga resultante na dupla camada elétrica depende deste fator (SPARKS, 1990).

A densidade de troca num sistema carga superficial variável é determinado como:

$$\sigma_+ = \left(\frac{c \in RT}{2\pi} \right)^{1/3} [2 \sinh. 1,15z(pH_0 - pH) - \exp. 1,15z(pH_0 - pH) + 1] \quad (3.16)$$

onde, σ_+ é a densidade de troca de cátions quando $pH > pH_0$ e a densidade de troca de ânions onde $pH < pH_0$ (SPARKS, 1990).

A teoria indica que a carga superficial e o potencial de superfície também variam com a valência do contra-íon. Este efeito pode ser observado na hematita (SPARKS, 1990).

Tanto a temperatura quanto a constante dielétrica influenciam a carga superficial resultante por uma relação de raiz quadrada (SPARKS, 1990).

▪ Evidência Experimental

Os resultados potenciométricos demonstram que os solos comportam-se da maneira prevista pela teoria de Gouy-Chapman (SPARKS, 1990).

As curvas de titulação potenciométrica tal como observa-se nas Figuras 3.15(A-F), demonstram que a teoria de Gouy-Chapman explica qualitativamente a variação da carga superficial com o pH, concentração do eletrólito e valência. Através destas curvas, percebe-se que um aumento na concentração do eletrólito resulta em valores maiores para a carga elétrica resultante nos colóides do solo. Contudo, as curvas com altas concentrações de eletrólitos,

particularmente nas Figuras 3.15 A e B, não cruzam em um ponto comum. Isto, está relacionado ao deslocamento dos íons de alumínio adsorvidos e a exposição da carga superficial anteriormente balanceadas por eles. Cátions fortemente adsorvidos (adsorção específica com alta afinidade) elevam o valor do pH_0 . Portanto, a desorção de tais cátions resulta na redução dos valores do pH_0 . O aumento da inclinação com o aumento da concentração do eletrólito e o efeito do pH na carga elétrica resultante, podem também ser explicados pela teoria de Gouy-Chapman. A declividade da curva de titulação potenciométrica indica a capacidade de tamponamento do solo. O pH_0 , determinado usando um eletrólito neutro, é uma propriedade intrínseca do solo (SPARKS, 1990).

FIGURA 3.15 (A até F)-A carga elétrica resultante dos solos determinado através da titulação potenciométrica ($\text{cmol/kg} = 100\text{g}$, $\text{kmol/m}^3 = \text{M}$) (SINGH & UEHARA, 1988).

Resultados experimentais mostram que valores obtidos através da utilização da teoria de Stern é mais preciso do que o de Gouy-Chapman, em potenciais altos e forças iônicas altas.

3.4.3 Mistura de Cargas Constante e Variável

Pela simplificação da Equação 3.1 a densidade de carga superficial líquida total σ_l para um sistema misto pode ser expressa através da equação 3.18:

$$\sigma_l = \sigma_p + \sigma_v \quad (3.17)$$

onde:

σ_p , representa a densidade de carga superficial permanente e σ_v a densidade de carga superficial variável. Por substituição a equação torna-se:

$$\sigma_l = \sigma_p + \left(\frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh 1,15z(pH_0 - pH) \quad (3.18)$$

A equação acima mostra que há dois pontos de carga zero: para $\sigma_l=0$ e para $\sigma_v=0$. O ponto de carga zero da mistura é expresso como o ponto de carga líquida zero ou PCLZ. Neste estado:

$$\sigma_p + \sigma_v = 0 \quad (3.19)$$

A densidade de carga resultante σ_v , num sistema de carga variável para um eletrólito inerte e para um valor de pH, num intervalo de unidade do ponto de carga zero, é determinado por uma equação simplificada. Desta maneira,

$$\sigma_v = 0,135 c^{1/2} (pH_0 - pH) \quad (3.20)$$

correspondente ao PCLZ é o seguinte:

$$\sigma_p = -0,135 c^{1/2} (pH_0 - PCLZ) \quad (3.21)$$

A relação entre os dois pontos de carga zero é como demonstra:

$$PCLZ = \frac{\sigma_p}{0,135 c^{1/2}} + pH_0 \quad (3.22)$$

Nestas última equação o pH_0 é uma propriedade intrínseca da mistura, embora PCLZ varia com a concentração do eletrólito, a menos que $\sigma_p=0$.

- **Determinação da Carga permanente**

A partir das equações para cálculo da densidade de carga superficial variável total, a carga permanente em um sistema misturado é determinado. Quando o pH na solução do solo é ajustado para um valor igual ao (PCZ), a carga resultante total (σ_t), equivale a carga permanente (σ_p). Neste pH, quantidades iguais de cátions e ânions são adsorvidas na componente de carga variável, tal que a carga permanente seja obtida pela subtração de ânions adsorvidos a partir do total de cátions adsorvidos (SPARKS, 1990).

Conforme a Figura 3.16, podem ser determinados o sinal e a magnitude da carga permanente, dependendo do pH e da concentração da carga superficial variável positiva e negativa, podem ser determinados. O excesso de carga resultante no pH_0 é devido a carga permanente (σ_p). A Figura 3.16, mostra a presença da carga positiva resultante. A teoria também prevê o PCLZ determinado pela adsorção do íon, pode ser maior do que o pH_0 se a σ_p for positiva. Em resumo, o PCLZ cai para esquerda ou para direita do pH_0 dependendo do sinal da carga permanente se for respectivamente negativo ou positivo.

FIGURA 3.16 - Efeito do pH e concentração de NH_4Cl na carga resultante e cargas negativa e positiva ($\text{cmol/kg} = \text{meq}/100\text{g}$), (SPARKS, 1990).

Portanto, uma distinção pode ser feita entre ponto de carga zero (PCZ) e o pH_0 . Quando H^+ e OH^- (íons determinadores do potencial) constituírem os únicos estabelecadores de carga superficial então os valores de pH para o PCZ e pH_0 serão idênticos. Quando estiver envolvida uma carga permanente além daquela resultante dos íons determinadores de potencial (IDP) então pH_0 terá valor distinto de PCZ (YONG *et al.*, 1992).

4 COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES INORGÂNICOS NO SOLO

4.1 CONTAMINANTES INORGÂNICOS: METAIS PESADOS E MACROCOMPONENTES

4.1.1 Metais Pesados

O termo metais pesados vem sendo amplamente utilizado na literatura científica para designar os elementos com densidade atômica maior que 5 g/cm^3 . Esse termo engloba um grupo de metais, semi-metais e até não metais (selênio) que normalmente se encontram associados à poluição, à contaminação e toxicidade, e inclui, também, alguns elementos essenciais aos seres vivos (por ex. Cu, Zn, Mn, Co, Mo, etc.) e não essenciais (por ex. Pb, Cd, Hg, As, Ti, V, etc.) (AMARAL SOBRINHO, 1996). As maiores fontes de emissão para o ambiente são fornecidas na Tabela 4.1 (ZABEL, 1993).

Esses elementos são altamente tóxicos aos seres vivos e tem recebido considerável atenção com respeito a acumulação no solo, assimilação pelas plantas e contaminação de águas subterrâneas (YOUNG, 1992). De acordo com os dados de toxicidade obtidos em investigações clínicas e vários outros estudos, tais como experimentos com animais, foram propostos por várias organizações governamentais padrões para a água potável. Um breve sumário é fornecido na Tabela 4.2 (FÖRSTNER & WITTMANN (1983). Os metais ocorrem no ambiente numa ampla variedade de formas físicas e químicas que influenciam grandemente seu comportamento e efeitos no ambiente aquático.

A maior parte dos metais estão sob a forma de sais, óxidos ou hidróxidos. Contudo, alguns metais pesados (por exemplo, Pb e Hg) podem estar presentes na forma orgânica. As espécies orgânicas tendem a ser mais tóxicas do que as inorgânicas e para os metais inorgânicos serem tóxicos precisam estar disponíveis normalmente na forma dissolvida (ZABEL, 1993).

TABELA 4.1 - Principais fontes de emissão de metais traço (ZABEL, 1993).

FONTE	PRINCIPAIS METAIS LANÇADOS
Produção de metais não-ferrosos	todos
Galvanoplastia	Cu, Cd, Zn, Cr, Ni
Fabricação de pigmentos e estabilizantes	Cu, Cd
Fabricação de baterias	Cd, Pb, Hg
Fabricação de haletos de chumbo	Pb
Emissão de veículos motores	Pb
Produção de alcali-cloro	Hg
Empregos menores do mercúrio (odontológico, tintas a base de antraquinona)	Hg
Processos de curtimento do couro	Cr
Destruição (por queima) da madeira tratada com conservantes	As
Processos de fabricação têxtil	Cr
Desgaste de pneus	Zn
Processos fotográficos	Cd, Cr
Produção de ferro e aço	todos
Produção de ferro fundido	todos
Combustão de combustíveis fósseis (carvão e combustão de combustível por estações de força, outros setores industriais e consumo doméstico, excluindo emissão de veículos automotores)	todos
Fabricação de fertilizantes fosfatados	todos
manufatura de cimento	Cd, Pb, Hg
Atividades agrícolas (Uso de fertilizantes fosfatados, pesticidas a base de mercúrio e gêneros alimentícios enriquecidos em metal)	Cd, Hg, Cu, Zn
Deposição de lixo (por aterro e incineração)	todos
Descarga de bota-fora de dragagens em águas costeiras	todos
Descarga de resíduos de carvão, restos de aviação e outros resíduos industriais em águas costeiras	todos
Deposição de esgoto e águas servidas que recebem contribuição de muitas das fontes acima	todos
Intemperismo natural e drenagem de minas	todos
Sistemas de encanamento doméstico	Zn, Pb, Cu
Produtos de consumo	Zn

TABELA 4.2 - Critérios de qualidade da água potável por metais traço que podem afetar a saúde pública* (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Parâmetro	USPHS (1962)	Japão (1968)	USSR (1970)	WHO Europeu (1970)	SABS (1971)	NAS (1972)	Austrália (1973)	US EPA (1975)	FRG (1975)	WHO (intern) (1970)
Arsênio	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,04
Bário	1	-	4	1	-	-	1	1	1	-
Cádmio	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,006
Cromo	0,05	0,05	0,1	0,05	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cobre	1	10	0,1	0,05	0,05	1	1	10	-	-
Chumbo	0,05	0,1	0,1	0,1	0,0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Mercúrio	-	0,001	0,005	-	0,001	-	0,002	-	0,002	0,004
Selênio	0,01	-	0,001	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,008
Prata	0,05	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	-
Zinco	5	0,1	1	5	5	5	5	5	-	2

* Como proposto pela Organização Mundial da Saúde (WHO), Serviço de Saúde Pública US (USPHS), Secretaria de África do Sul (SABS), Rússia (USSR), Academia Nacional dos USA (NAS), Austrália, Japão e Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos USA. Todas as concentrações estão em mg/l.

Os metais pesados em chorumes tendem a ser atenuados principalmente por **sorção**, **precipitação** e **diluição** (CHRISTENSEN *et al*, 1997). A Tabela 4.3, resume os processos envolvidos na atenuação de metais pesados em aquíferos.

TABELA 4.3 – Sumário dos processos que afetam o comportamento dos metais pesados em chorumes (CHRISTENSEN, 1997)

Processo	Cd	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr
Diluição	+	+	+	+	+	+
Complexação ^a	+	+	+	+	+	+
Processos Redox	-	-	-	-	-	- ^a
Sorção	+	+	+	+	+	+
Precipitação:						
Sulfetos	+	+	+	+	+	-
Carbonatos	+	+	-	-	+	-
Outros	-	-	-	+	+	+

^a Cr como Cr(III). Cr(VI) podem aparecer como resíduos químicos, porém presumi-se que seja reduzido rapidamente para Cr(III) em aterros sanitários.

O equilíbrio da distribuição entre metal sorvido e dissolvido é frequentemente expresso pelo coeficiente de distribuição (K_d). Este parâmetro depende do tipo de metal, pH e material do solo (CHRISTENSEN *et al*, 1997).

• Cobre

O cobre é um elemento de transição de número atômico 29, ocupa a coluna 1b da tabela periódica e seu peso atômico é de 63,57. Ele pode ocorrer nas águas naturais como resultado da atividade das indústrias que usam sais e catalizadores de cobre ou que beneficiam ou laminam este metal.

O cobre como um microconstituente orgânico é importante para os seres vivos. Nas metaloenzimas altamente específicas ele está formemente associado com as proteínas e frequentemente constitui o centro ativo da célula viva catalizando somente alguns tipos de reações específicas. O Cu(I) está presentes em enzimas capazes de conduzir o oxigênio além de ser necessário na formação destas substâncias (FÖRSTER & WITTMANN, 1981). Porém acima dos valores permitidos é um elemento perigoso porque é causador de várias doenças agudas ou crônicas no ser humano (YONG *et al.*, 1992).

ALKER *et al* (1995), assinalam que os principais mecanismos de atenuação dos íons de Cu num aterro sanitário são a **absorção, a troca iônica e a precipitação**.

Os principais fatores que afetam estes mecanismos são **pH, Redox, composição da solução, concentração do soluto, tempo, temperatura e capacidade de tamponamento do solo**. Sob pH baixo (1 a 4) o mecanismo de **troca de cátions** (desorção e dissolução) predomina, os metais pesados (tal como o Cu^{++}) ganham mobilidade e a adsorção nas partículas do solo decresce efetivamente, devido a competição nos sítios de troca pelo H^+ . Com valores de pH altos (> 8), os mecanismos de precipitação dominam e a quantidade de metais pesados sorvidos (adsorvidos) em solos argilosos aumenta (YONG, 1992). A precipitação também pode ser induzida pelo aumento da concentração dos metais em solução. Os diagramas de Eh-pH para o cobre podem ser utilizados para estabelecer o tipo espécie produzida. A Figura 4.1, por exemplo, mostra as relações entre cobre-oxigênio-água a 25°C e pressão de 1 atm. Enfatiza-se neste diagrama o campo de estabilidade correspondente ao intervalo de pH de 0 a 7 e de Eh entre $\approx 0,15$ a 1,0 volts, onde o cobre permanece solúvel como íon cúprico. Nos demais campos o metal está sujeito a precipitação na forma de óxidos.

O cobre, especificamente Cu(I) e Cu(II), também é um elemento importante nas reações redox, uma vez que os seus orbitais d, preenchidos parcialmente, tem estados de

diversos

oxidação estáveis diferentes em apenas uma unidade, sendo envolvidos em processos de transferência de elétrons. Alguns dados mostram que em águas intersticiais os principais componentes oxidantes que controlam a mobilidade do cobre são o O_2 , NO_3^- , $Mn(IV)$ e $Fe(III)$ (SALBU & STEINNES, 1995).

O cobre assim como com zinco são adsorvidos entre as partículas dos sedimentos principalmente pela matéria orgânica. O primeiro é frequentemente considerado como um elemento traço tipicamente associado ao carbono orgânico.

FIGURA 4.1- Diagrama de estabilidade dos compostos de cobre num sistema Cu-H₂O-O₂ a 25°C e 1 atm (GARRELS & CHRIST, 1965).

As substâncias húmicas nos sedimentos agem como quelatos dos elementos traço. A partir disto, foi estabelecida uma ordem provável de força de ligação para alguns dos íons metálicos em ácidos húmicos ou fúlvicos: $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ (SALBU & STEINNES, 1995).

Cálculos relacionando Cu/C indicam que as remobilizações ocorrem principalmente durante a oxidação do carbono orgânico. Portanto, o aumento da solubilidade do Cu em águas intersticiais anóxicas, em comparação a águas superficiais oxidantes, pode estar associado ao aumento das “ligações instáveis” com a matéria orgânica tendendo a formar complexos com estes elementos (SALBU & STEINNES, 1995).

Calcula-se que do total de cobre em águas intersticiais próximas a superfície 22 a 67% estão na forma de complexos orgânicos (SALBU & STEINNES, 1995).

4.1.2 Macrocomponentes

São chamados de macrocomponentes os íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- que compreendem mais do que 90% dos existentes nas águas naturais. Eles estão normalmente presentes em concentrações maiores do que 1 mg/l em chorumes e ou águas subterrâneas poluídas (FREEZE & CHERRY, 1979).

Estes macrocomponentes não constituem um problema muito severo de poluição para as águas de subsuperfície. Contudo, os padrões de qualidade da água potável normalmente incluem a maior parte destes componentes e frequentemente as concentrações no chorume excedem significativamente estes padrões. Além disso, alguns destes componentes são importantes no controle dos ambientes redox e na atenuação dos metais pesados (CHRISTENSEN *et al*, 1997).

Os macrocomponentes podem ser atenuados através de processos de **precipitação**, **redox**, **troca iônica** e **concentração**. Nas porções concentradas das plumas de poluição, a complexação também pode ocorrer, reduzindo a atenuação pelo aumento da solubilidade e da mobilidade. As concentrações dos componentes também podem, em alguns casos, aumentar pela dissolução dos sólidos presentes no aquífero. Os processos de maior importância para o comportamento dos macrocomponentes em plumas de contaminação, estão resumidas na Tabela 4.4 (CHRISTENSEN *et al*, 1997).

Como ênfase ao estudo proposto são descritos a seguir os principais aspectos referentes aos íons K^+ e Cl^- .

TABELA 4.4 - Resumo dos processos que afetam o comportamento dos macrocomponentes nas plumas de contaminação (CHRISTENSEN *et al*, 1997)

Processos	Ânions			Cátions						
	Cl^-	HCO_3^- $/\text{CO}_3^{2-}$	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+	Fe^a	Mn^a
Diluição	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Complexação	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+
Processos Redox	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+
Troca iônica	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
PPT/Dissolução	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+

- **Potássio**

O potássio constitui um dos elementos do primeiro grupo da tabela periódica (metais alcalinos), que inclui ainda lítio, sódio, rubídio e cézio, e possui número atômico 19, peso atômico 39,096 e raio iônico de 1,33 Å. Todos os elementos deste grupo possuem uma alta eletropositividade. Estes compostos são na maioria das vezes muito solúveis em água. O potássio possui propriedades semelhantes ao sódio com o qual está normalmente agrupado. Estes elementos não se encontram livres na natureza e são abundantes em rochas constituídas por silicatos complexos com feldspatos, ortoclásio, etc. As vezes, se apresentam em grandes quantidades em zonas áridas ou constituindo depósitos litorâneos nas formas de sulfatos, nitratos, cloretos, carbonatos, boráx, etc.(LAFUENTE, 1969).

Segundo CHEREMISINOFF (1995) o potássio está frequentemente presente em pequenas quantidades nas águas naturais, já que são adsorvidos pelas ilitas. Nos rios da Espanha os valores médios da concentração de potássio estão entre 1 e 5 mg/l. Uma das fontes de contaminação que elevam bruscamente estes valores são os resíduos da industrialização da beterraba (LAFUENTE, 1969).

O potássio, assim como o sódio, têm alta concentração em corpos fluídos e estão amplamente distribuídos por todo o corpo humano. Por conseguinte, eles não são considerados elementos traço mas sim preferencialmente macrocomponentes. Por serem bastante móveis eles participam na condução de impulsos nervosos para o cérebro (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

Alterações nas condições redox afetam só indiretamente a mobilidade do potássio, quando outros constituintes com os quais ele reage estiverem envolvidos (LINDSAY, 1979).

A velocidade das reações é fortemente influenciada pela temperatura. Investigações em solos indianos indicam que a liberação do potássio contido nos minerais na forma trocável se elevou com o aumento de temperatura BURNS e BARBERA (1961 *apud* SPARKS, 1990).

O potássio tem uma alta afinidade para troca iônica e caracteristicamente é bastante retardado na pluma de contaminação. A absorção no retículo cristalino, da ilita por exemplo, pode constituir outro mecanismo de atenuação (CHRISTENSEN *et al*, 1997). ROWE *et al*. (1995) assinala um valor limite de $19,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para o coeficientes de difusão do K^+ , medido em laboratório ou em campo a 25°C, para diluições infinitas em água pura.

- Cloreto

O Cl^- juntamente com os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}) são consideradas os ânions predominantes em águas naturais (KNOX *et al.*, 1993).

Considera-se que o cloreto (Cl^-) não sofra qualquer reação química ou físico-química em aquíferos e como tal é considerado inerte ou conservativo (CHRISTENSEN *et al.*, 1997).

ROWE *et al.* (1995) registra um valor igual a $20,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para o coeficiente de difusão máximo do Cl^- , medido em laboratório ou em campo a 25°C , para diluições infinitas em água pura.

4.2 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA SOLO-CONTAMINANTE

São abordados neste item os processos químicos que afetam o transporte de contaminantes inorgânicos nos materiais em subsuperfície. Os de maior relevância no meio em estudo são a **sorção/desorção**, **troca iônica**, **complexação**, **oxidação/redução** e **especiação** (dissolução/precipitação).

4.2.1 Sorção/Desorção

São os dois mecanismos de maior importância que afetam o transporte de contaminantes em subsuperfície e por isso tem sido também os mais amplamente estudados.

A sorção é definida como a migração de um soluto (íons, moléculas e compostos) para a interface de uma partícula sólida e a desorção é a remoção (Figura 4.2).

FIGURA 4.2 - Base esquemática do modelo de desorção-adsorção numa monocamada (WEBER & DIGIANO, 1996).

As interfaces de maior interesse para o destino e transporte de solutos em subsuperfície são a líquido/sólido e gás/sólido (KNOX *et al.* 1992). Segundo esses autores o termo sorção envolve adsorção (por ex. acumulação de um soluto que ocorre numa interface) e absorção (partição entre duas fases (acumulação proveniente da água subterrânea no carbono orgânico)). Frequentemente os termos adsorção e sorção são empregados indistintamente.

A energia de interação devido a adsorção de um soluto para a superfície dos constituintes do solo envolve as seguintes forças de ligação (LUCKNER & SCHESTAKOW, 1991):

- atração van der Waals
- atrações eletrostáticas ou coulômbicas
- ligações químicas – onde os três principais tipos de ligações químicas são:
 - iônica
 - covalente
 - coordenada-covalente

YONG *et al.* (1992), distinguem três mecanismos presentes nos processos de transferência (adsorção) ou remoção (desorção) de soluto da fase aquosa no sistema solo-contaminante:

- **Troca iônica**
- **Adsorção física, adsorção iônica ou fisiosorção**
- **Adsorção específica, adsorção química ou quimiosorção**

A **troca iônica** refere-se a acumulação de um soluto em um sítio de sorção devido a atração eletrostática entre a carga do solo e a carga do soluto. A **adsorção física** é o resultado da atração de van der Waals ou de forças similares. A **adsorção química** resulta de uma reação química entre a superfície do sólido e o soluto. Embora seja conveniente a separação dos mecanismos de sorção nessas três categorias, na realidade ela é resultante de uma combinação de forças (KNOX *et al.*, 1993).

4.2.1.1 Modelos de Adsorção

Diversos modelos são empregados para descrever os fenômenos de sorção. Um conjunto de dados de sorção empíricos pode ser adequadamente descrito por um modelo conceitual particular. O modelo, contudo, não pode ser considerado mais do que uma ferramenta apropriada, na ausência de uma confirmação independente do mecanismo de sorção (WEBER & DIGIANO, 1996). O resultado da plotagem dos dados relacionando as

variações de concentração na fase sólida ou da quantidade de compostos sorvidos por unidade de massa do sólido contra a variação da concentração da solução, é denominada de **isoterma de adsorção**.

- **Linear**

Os dados de adsorção, frequentemente são estabelecidos para se aproximarem adequadamente das variações de concentração, limitados através de modelos lineares da seguinte forma (WEBER & DIGIANO, 1996):

$$S = K_d C \quad (4.1)$$

onde S é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido em equilíbrio com uma solução de concentração C e K_d é o coeficiente de distribuição.

Essa fórmula pode ser associada a qualquer um dos inúmeros modelos conceituais não lineares. Citam-se a seguir os modelos clássicos de *Freundlich*, *Langmuir* :

- **Freundlich**

Quando uma relação de adsorção puder ser plotada como uma linha reta no papel log-log, então ela é descrita pela isoterma de Freundlich como (FETTER, 1994):

$$\log S = j \cdot \log C + \log K_f \quad (4.2)$$

ou

$$S = K_f C^j \quad (4.3)$$

onde,

S é a massa do soluto sorvida por unidade de massa seca de solo;

C é a concentração do soluto;

K_f é o coeficiente de distribuição;

j é o coeficiente que especifica o tipo de sorção.

Se $j > 1$ a sorção é favorável, se $j = 1$ a sorção é linear e se $j < 1$ então a sorção é desfavorável (CLEARY, 1991 *apud* LEITE, 1997).

A declividade da curva no papel log-log é representada por j . Na plotagem de S versus C (Figura 4.3a), quando a declividade for uma linha reta, a relação é linear, e j tem

um valor igual a um. Sobre estas condições, a derivada de S em função de C produz a relação:

$$\frac{dS}{dC} = K_d \quad (4.4)$$

- **Langmuir**

Esta isoterma pode ser determinada pela plotagem de C/S (Figura 4.3), num gráfico aritmético. Se este gráfico resultar numa linha reta, então é uma isoterma de adsorção de Langmuir, sendo determinado por (FETTER, 1994):

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b} \quad (4.5)$$

onde,

C é a concentração de equilíbrio do íon em contato com o solo;

S é a quantidade de íon adsorvido por unidade de peso em solo;

a é uma constante de adsorção relacionada a energia de ligação (cm/mg);

b é a adsorção máxima de soluto pelo solo (mg/Kg).

- **BET**

Outra equação algumas vezes usada para descrever os processos de adsorção é a equação de BET. A equação de BET reduz a equação de Langmuir sobre condições específicas. Diferente das outras equações, que adotam apenas a adsorção em uma monocamada, a de BET considera a adsorção em multicamadas. O uso mais comum da equação de BET é para a determinação da superfície específica de um gás, porém em alguns casos pode ser utilizado na adsorção. A equação de BET mais comum é a seguinte (BRUNAUER *et al.*, 1938 *apud* WEBER & DIGIANO, 1996):

$$\frac{C}{S(C_o - C)} = \frac{1}{\beta_2 \beta_1} + \frac{(\beta_1 - 1)C}{\beta_2 \beta_1 C_o} \quad (4.6)$$

onde S é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g), C_o é a concentração de saturação do soluto (%) ou concentração necessária para precipitação da espécie, C é a concentração do soluto

(%) e β_2 e β_1 são constantes de BET. A escolha de um valor para C_0 apresenta problemas quando muitos tipos de sólidos puderem precipitar. A equação de BET pode ser plotado como $C/S(C_0 - C)$ contra C/C_0 (Figura 4.3) para determinar β_2 e β_1 .

FIGURA 4.3 (a) - Representação gráfica dos modelos de isotermas (WEBER & DIGIANO, 1996).

FIGURA 4.3 (b) - Métodos para avaliação gráfica das constantes das isotermas (WEBER & DIGIANO, 1996).

4.2.2 Troca iônica

É uma categoria específica de adsorção e envolve os contra-íons (íons com cargas opostas aos sólidos do solo), principalmente através de forças eletrostáticas, como demonstra o exemplo da Figura 4.4 (YONG *et al.*, 1992).

O excesso de contra-íons que recobre outros íons de mesmo sinal são denominados de **íons trocáveis**, já que a substituição ou troca por outro íon de mesma carga pode ocorrer alterando-se a composição química da solução eletrolítica em equilíbrio. A **capacidade de troca de cátions do sistema** é o número máximo de contra-íons presente numa dupla camada elétrica por unidade de troca sob um determinado conjunto de condições em solução (SINGH & UEHARA, 1988).

O processo de troca iônica para o caso dos íons de Pb^{2+} em solução que substituem os íons Na^+ , originalmente adsorvido na superfície da argila, é mostrado na Figura 4.4. A troca, é devido a **alteração da composição química da solução eletrolítica em equilíbrio e sem provocar mudanças na energia** (YONG *et al.*, 1992).

As reações de troca iônica ocorrem em vários constituintes do solo, isto é, em frações argilosas e não argilosas do solo. O soluto na água dos poros que reage com a superfície da partícula do solo inclui cátions, ânions e moléculas não iônicas (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.4 - Demonstração de atração eletrostática num processo de troca iônica (YONG *et al.*, 1992).

Para avaliar a seletividade de troca de íons na superfície carregada dos solos argilosos, é necessário considerar a presença de **mistura de eletrólitos e a variação de tamanho dos íons** (SPARKS, 1990).

Quando íons de **diferentes valências** estão envolvidos o modelo de Gouy-Chapman prevê diferentes distribuições iônicas, e por conseguinte diferentes **seletividades** (SPARKS, 1990). Este modelo prevê uma taxa de concentração igual para duas espécies iônicas em solução com a mesma valência numa atmosfera de contra-íons (SPARKS, 1990). Porém, devido as diferenças no tamanho e energias de interação específicas, substanciais diferenças podem existir (MITCHELL, 1993).

Além disso a teoria prevê que íons multivalentes são concentrados na dupla camada numa extensão muito maior do que íons monovalentes. Deste modo, a proporção de $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ é muito maior na proximidade de superfícies carregadas negativamente do que em solução. Estas previsões já estão quantitativamente confirmadas por experimentos em solos onde os efeitos de interações específicas estão ausentes, utilizando-se, por exemplo, como íons trocáveis Na-H e Ba-Na em soluções coloidais de AgI. O fato da seletividade para grandes concentrações de cátions divalentes, decrescer com o aumento da força iônica pode também ser explicado modelo de Gouy (SPARKS, 1990).

Os íons de mesma valência, porém com raios iônicos diferentes, possuem poder de troca mais elevado aqueles com tamanhos maiores (YONG *et al.*, 1992).

Além disso, ocorrem efeitos específicos devido, tanto ao íon quanto a superfície do argilomineral, que influem na força de substituição. O potássio, que é um cátion monovalente, tem um grande poder de substituição, pois se ajusta bem nas lacunas dos tetraedros de sílica. O resultado é que o potássio substitui o cálcio muito mais facilmente do que o sódio (YONG *et al.*, 1992).

Os cátions podem ser arranjados em uma **série que retrata seu poder de substituição**. Embora a posição nesta série dependa do tipo de argila e íon que está sendo substituído, os cátions tendem contudo a apresentar-se aproximadamente como segue, arranjados na ordem de aumento da força de substituição (KNOX *et al.*, 1993):

O número de cátions trocáveis substituídos também depende da **concentração dos íons em solução**. Por exemplo, se num solo contendo Na^{+} adsorvido for acrescentada uma

solução com Ca^{++} os íons adsorvidos serão substituídos pelos íons em solução até que se estabeleça o equilíbrio de troca iônica (YONG *et al.*, 1992).

A Equação de Gapon (4.9) determina a proporção de cada cátion trocável com relação a CTC total.

No caso de solos com matéria orgânica a seletividade apresenta a seguinte ordem:

carboxílico > carboxila-hidroxila fenólica > hidroxila fenólica

YONG *et al.* (1992), considera os **ânions trocáveis** como **íons adsorvidos não especificamente** em contraste com **aqueles que oferecem maior dificuldade em serem permutados (adsorvidos especificamente)**. Os ânions trocáveis, isto é aqueles extraídos através da substituição por outro ânion, incluem Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} . Como no caso dos cátions permutáveis, estes ânions são considerados como sendo íons indiferentes e ligados eletrostaticamente a camada iônica difusa. Os ânions indiferentes servem para balancear a carga devido a adsorção de prótons. Por outro lado, os **ânions adsorvidos especificamente são íons determinadores do potencial** e são adsorvidos à partícula através de troca de ligantes e não através de ligações eletrostáticas. O processo de **quimiosorção** envolve o estabelecimento de ligação das valências químicas com a superfície dos grupos funcionais nas partículas do solo. Em geral os ânions que fazem parte desta categoria são oxiânions, com exceção do F^- .

As reações de troca iônica, que criam interações entre as cargas superficiais e os íons e moléculas (solutos) na água do solo, normalmente não afetam significativamente as cargas nas superfícies ativas, exceto quando forem íons determinadores de potencial (IDP). As reações de adsorção que ocorrem em superfície são particularmente importantes no desenvolvimento de processos de retenção de contaminantes (YONG *et al.* 1992).

● Troca Iônica e Seletividade

A troca iônica e a seletividade são provavelmente os aspectos mais importantes da química superficial dos solos. O termo seletividade de troca de íons no solo é utilizado para expressar a relação entre os íons na superfície do colóide e os íons na solução.

A seletividade de troca de íons depende do mineral de argila, da matéria orgânica, da variabilidade do tamanho e forma dos cátions de mesma valência e das formas de distribuição das cargas na superfície dos colóides na estrutura dos sítios de troca onde os íons são adsorvidos. Em geral os minerais do solo apresentam maior atração superficial pelos

cátions menos hidratados e os compostos orgânicos pelos cátions polivalentes (LOYOLA J^R & PAVAN, 1989).

Para cátions com cargas semelhantes, a seletividade pode ser expressa como:

$$\frac{[A_{soln}]}{[B_{soln}]} = K_s \frac{[A_{ads}]}{[B_{ads}]} \quad (4.7)$$

onde K_s é o coeficiente de seletividade, que expressa a desigualdade das relações de atividade entre os cátions (A e B) em solução ($soln$) e adsorvidos (ads).

A ordem geral de preferência dos cátions monovalentes pelas esmectitas é:

Esta sequência, frequentemente denominada de série liotrófica, indica a grande atração pela superfície das esmectitas por cátions menos hidratados. Os sítios de troca preferem cátions menos hidratados pois eles se ligam mais firmemente aos espaços interlamelares formados pelas cadeias tetraédricas da esmectita (SPARKS, 1990).

Um aspecto comum a todas as equações de seletividade de troca de cátions é a importância das **relações de atividade na solução catiônica**. Este aspecto é condicionado a lei da Razão de Schofield's. Esta lei estabelece que quando os cátions em soluções diluídas estão em equilíbrio com um grande número de cátions permutáveis, uma mudança na concentração da solução não perturba o equilíbrio de troca se a concentração mudar na mesma proporção para todos os cátions monovalentes; no quadrado desta proporção para os cátions divalentes; ao cubo desta razão para cátions trivalentes (SPARKS, 1990).

Para uma reação reversível de troca de cátions:

Dessa reação derivaram uma série de expressões [de KERR(1928), VANSELOW(1932), KRISHNAMOORTHY & OVERSTREET(1949) E GAINES & THOMAS(1953)] para definir o coeficiente de seletividade (K_s). No entanto, a mais usual é a de Vanselow que chegou a seguinte equação (SINGH & UEHARA, 1988):

$$K_s = \frac{(M_{sol}^{x+})^y [M_{ads}^{y+}]^x}{(M_{sol}^{y+})^x [M_{ads}^{x+}]^y} \cdot \frac{1}{[M_{ads}^{y+} + M_{ads}^{x+}]} \quad (4.8)$$

onde as espécies em solução são expressas em atividade e a espécie adsorvida em fração molar.

Porém, GAPON (1932 *apud* SINGH & UEHARA, 1988) estabeleceu a seguinte reação,

Cujo coeficiente de seletividade (K_s) assim se expressa:

$$K_s = \frac{[M_{ads}^{y+}] (M^{x+})^{1/x}}{[M_{ads}^{x+}] (M^{y+})^{1/y}} \quad (4.9)$$

onde x e y se referem a valência dos cátions com a concentração do soluto (M) medida em atividade molar e os íons adsorvidos (M_{ads}) com base na fração equivalente (SINGH & UEHARA, 1988). A equação de Gapon tornou-se a equação de troca de cátions mais aplicada para sistemas de solo apesar de SPOSITO (1981) assumir que a expressão do cátion adsorvido em fração molar ser apenas um parâmetro formal não associado com a espécie química, principalmente para íons polivalentes, não podendo, portanto, ser interpretada como uma referência de unidade termodinâmica. Estudos recentes sugerem que em soluções sólidas, tal como a fase trocável de um solo, o coeficiente de seletividade é uma relação entre a atividade atual e a fração molar (LOYOLA J^R & PAVAN, 1989). Ressalta-se que estas equações de troca são adequadas para uso entre cátions monovalentes e divalentes, mas também podem ser aplicadas para trocas heterovalentes.

4.2.3 Complexação, Precipitação, Reações Redox e Ácido/Base

A complexação ocorre quando um cátion metálico reage com um ânion que funciona como um ligante inorgânico. Os metais de transição e os alcalinos terrosos podem ser complexados pelos ânions OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- , etc, que se comportam como ligantes (YONG *et al.*, 1992).

A precipitação é o inverso da dissolução, e no caso de contaminantes em solução, ela ocorre quando o soluto migra da fase aquosa para a superfície das partículas, resultando

na formação de uma nova substância sólida solúvel (SPOSITO, 1984 *apud* YONG *et al.*, 1992). Uma mudança nas condições de pH, Redox, composição da solução, concentração dos elementos traço (por ex. metais pesados), tempo, temperatura, etc., pode fazer com que os químicos inorgânicos mudem sua forma (espécie). Por isso, quando mudam as condições ambientais a especiação (formação de espécies) química também pode ser alterada. O conhecimento das espécies presentes é importante, pois cada uma tem diferentes potenciais de transporte e destino. Na água subterrânea sugere-se que a partir de um elemento ou composto possam existir seis categorias (KNOX *et al.*, 1993):

- (1) íons livres (cercados somente por moléculas de água);
- (2) espécies insolúveis, tais como Ag_2S e BaSO_4 ;
- (3) complexos metal/ligante (por ex. $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, Cu-humato);
- (4) espécies adsorvidas (tal como o chumbo adsorvido na superfície de um hidróxido de ferro);
- (5) espécies fixadas a superfície por troca iônica (por ex. íons de cálcio na superfície de um argilomineral) e
- (6) espécies que diferem pelo estado de oxidação (por ex., manganês [II] e [IV], ferro [II] e [III] e cromo [III] e [VI]).

A forma do elemento tem grande impacto na mobilidade, reatividade e toxicidade química.

A precipitação pode ocorrer na superfície dos sólidos do solo ou na água dos poros. Uma vez que, tanto a **adsorção** quanto a **precipitação** estão envolvidos com a remoção de substâncias da fase sólida (através da acumulação resultante na interface solo-água por adsorção e a formação de uma nova fase sólida se houver precipitação) a distinção entre os dois processos nem sempre é fácil de ser percebida. Isto ocorre, porque as ligações químicas formadas em ambos os processos, podem ser muito semelhantes e os precipitados mistos podem ser sólidos heterogêneos com um componente restrito a uma delgada camada externa (SPOSITO, 1984 *apud* YONG *et al.*, 1992).

Como previamente mencionado, a especiação pode ser alterada pelo pH do sistema e como consequência o estado de equilíbrio entre a forma solúvel (dissolução) e sólida (precipitação) dos metais. O pH afeta principalmente a precipitação e dissolução de óxidos e hidróxidos, desde que os íons OH^- atuem como agente precipitador neste caso.

Com valores de pH altos, os mecanismos de precipitação dominam e a quantidade de metais pesados sorvidos em solos argilosos aumenta. Os metais pesados podem ser removidos do solo através da precipitação, como hidróxidos e carbonatos, ou por

coprecipitação como óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Esta tendência (precipitação) é efetiva até um certo limite, após o qual, volta a atuar a solubilização (Figuras 4.5 e 4.6), (YONG, 1993).

Com o decréscimo do pH, os mecanismos de **precipitação** tornam-se **menos importantes** e a troca de cátions (desorção e dissolução) predomina, os metais pesados ganham mobilidade e a adsorção nas partículas de solo argiloso decresce efetivamente, devido a competição nos locais de troca com o H^+ (YONG, 1993).

BOURG & LOCH (1995), afirmam que alguns metais pesados (metais de transição e metalóides) ocorrem como oxianions. O padrão de solubilidade destes metais é contrário ao dos cátions, portanto a adsorção ou precipitação tendem a aumentar com o decréscimo do pH (Figura 4.5).

FIGURA 4.5 - Comportamento típico da adsorção x precipitação dos cátions e ânions de metais pesados em função do pH (BOURG & LOCH, 1995).

Dependendo da **natureza** e da **concentração relativa do metal**, da **matéria orgânica** e do **sólido adsorvente**, a solubilidade dos cátions metálicos pesados pode ser variável desde totalmente controlada por sua interação direta com uma superfície inorgânica (tal como um cátion) até ser completamente sujeita ao padrão de sorção e solubilidade da matéria orgânica (tal como um ânion). Existe uma tendência a fixação (não migração) dos íons metálicos em camadas superficiais de solo. Isto ocorre em soluções de solo associado a moléculas orgânicas formando complexos organo-metálicos em suspensão, sob a forma de **sólidos solúveis**, como **precipitados** ou em várias outras formas. O pH dependente da solubilidade dos cátions de metais pesados fortemente complexados pela matéria orgânica

natural dissolvida (por ex. Cu, Pb) se assemelha aos ânions quando a solubilidade do metal for controlada pela solubilidade da matéria orgânica.

Contudo, o pH pode afetar também a existência de outras fases sólidas devido a hidrólise dos elementos traço ou devido ao seu efeito na associação e dissociação dos agentes precipitadores (por exemplo, ânion), (SALBU & STEINNES, 1995). YONG *et al.* (1992), demonstram a importância do pH, tanto no solo quanto na água dos poros, e da concentração dos solutos no controle da precipitação, como exibe a Figura 4.6. As condições de precipitação aumentam com o aumento da concentração dos solutos de acordo com o princípio do produto de solubilidade (SALBU & STEINNES, 1995). Porém, segundo YONG *et al.* (1992), são necessárias concentrações muito altas de soluto para ocorrer a precipitação na água dos poros, uma vez que, o processo necessita da atividade iônica dos solutos para superar o produto de solubilidade.

A Figura 4.6, apresenta as variações de uma espécie de hidróxido metálico em valores de pH inferiores ao de precipitação (pH_p) e em valores de pH elevados ocorre a precipitação de espécies hidróxidos (YONG *et al.*, 1992).

A interação dos contaminantes metálicos com os solos se efetua através da relação da quantidade de precipitação que ocorre em relação ao pH local do sistema. A Figura 4.7, apresenta os resultados obtidos a partir das medidas experimentais de adsorção/retenção de chumbo nos solos argilosos. As regiões retratadas no diagrama indicam as formas dominantes ou processos que ocorrem nas variações de pH indicadas. Nota-se que a adsorção máxima do chumbo (testados nos experimentos) parece ocorrer em valores de pH correspondentes ao ponto de carga zero (PCZ).

FIGURA 4.6 - Solubilidade de um composto de hidróxido metálico em relação ao pH. O M indica íons metálicos (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.7 - Adsorção e partição do chumbo em função do pH (YONG *et al.*, 1992).

O total de chumbo adsorvido depende da capacidade de tamponamento do solo e o excesso de chumbo adicionado permanece em solução como Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbCl^+$, etc. A descrição esquemática da precipitação, utilizando como exemplo os experimentos para retenção de chumbo nos solos, com relação a sua estrutura é apresentada na Figura 4.8.

FIGURA 4.8 - Possível arranjo estrutural da precipitação do chumbo no solo (YONG *et al.*, 1992).

BOURG & LOCH (1995), citam que os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção de metais pesados são a **adsorção** e **precipitação**, embora a **dissolução** e

complexação influenciem o transporte advectivo e dispersivo. Para todos estes fenômenos, as condições de **pH** e **Redox** são as variáveis dominantes no controle do potencial de liberação de poluentes fornecidos a fase aquosa e portanto, sua dispersão no ambiente e sua disponibilidade para biota.

Embora a condição redox de ambientes naturais seja normalmente expressa em Eh (medida do potencial em um eletrodo), por analogia com o pH, é usual algumas vezes expressar o potencial redox em termos de **pe** (-log da atividade do elétron).

As condições ambientais (parâmetros físico-químicos), tais como **redox** e **pH**, juntamente com as substâncias orgânicas e ligantes inorgânicos, são importantes no controle das formas (ou espécies) e consequentemente da solubilidade dos cátions de metais pesados em plumas de lixiviação. Neste ambiente os principais compostos que governam as trajetórias de solubilidade dos metais pesados, na ausência de matéria orgânica dissolvida e sólida, são os **sulfetos e carbonatos**. Para alguns metais os **fosfatos, óxidos e hidróxidos** podem limitar a solubilidade (CHRISTENSEN *et al*, 1997).

Sob condições oxidantes a ligeiramente redutoras em pH alcalino, a solubilidade dos cátions de metais pesados decresce devido a precipitação de **óxidos, hidróxidos, sulfatos ou carbonatos**. Somente para valores de pH neutros ou moderadamente alcalinos em condições **redutoras** formas amorfas ou cristalinas são reduzidas pelo enxofre (BOURG & LOCH, 1995). A solubilidade dos metais pesados em função do pH e Eh é sumariada pelas Figuras 4.9 e 4.10.

FIGURA 4.9 – Trajetórias de solubilidade dos metais pesados conforme alterações ambientais, na ausência de matéria orgânica dissolvida e sólida. (a) principais compostos controladores da solubilidade dos metais pesados. (b) variações ambientais responsáveis pela especiação dos metais pesados (c) trajetórias de aumento da solubilidade (as linhas pontilhadas indicam aumento da solubilidade e mobilidade quando o suprimento de S é limitado), (SALOMONS & STIGLIANI, 1995).

FIGURA 4.10 - Efeito de pe (a), e pH (b) na solubilidade dos metais pesados. As linhas pontilhadas indicam aumento da solubilidade e mobilidade quando o suprimento de S é limitado (BOURG & LOCH, 1995).

O tipo de produto de precipitação pode ser determinado a partir das relações de estabilidade em diagramas de Eh-pH. Os elementos mais importantes no controle da solubilidade do íon metálico em sistemas naturais são normalmente enxofre e carbono. Estes elementos em um sistema natural com o íon metálico zinco pode ser representado conforme a Figura 4.11 de FORSTNER & WITTMANN (1983).

FIGURA 4.11 - Campos de estabilidade dos sólidos e espécies de zinco predominantemente dissolvidas num sistema $\text{Zn} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ a 26°C e 1 atm de pressão em relação ao Eh e pH (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

Os diagramas de Eh-pH da maior parte dos outros metais pesados são comparáveis ao do zinco. Na presença de oxigênio livre (um valor positivo para o potencial de redução padrão), Me^{2+} (metal com valência 2+) é estável em valores de pH menores do que aproximadamente 7 a 8. Com o aumento de pH, primeiro o carbonato e então o hidróxido tornam-se as fases estáveis. Para valores negativos do potencial de redução, o sulfeto permanece a fase estável sobre uma ampla variação de pH (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

4.3 SORÇÃO DE CONTAMINANTES

4.3.1 Capacidade de tamponamento do solo

YONG *et al.* (1992), considera que o termo tamponamento pode ter vários significados dependendo de como for usado. Na interação solo contaminante, o termo é usado, tanto no ponto de vista de um sistema de tamponamento químico (que descreve a capacidade do sistema para atuar como barreira física contra o transporte de contaminantes) como de um sistema físico onde o confinamento e o bloqueio do poro pode acionar um papel importante especialmente considerando o transporte de grandes moléculas orgânicas ou polímeros. Em geral, contudo, é um sistema de tamponamento químico que contribui significativamente para a capacidade de armazenamento do solo, isto é, a capacidade como barreira do solo ou substrato para aceitar e reter contaminantes. De maneira análoga a uma solução tampão a habilidade de um sistema de solo para resistir a mudanças de pH com a adição de um ácido ou base forte é referida como sua Capacidade de Tamponamento (CT).

O símbolo β é frequentemente usado para definir a capacidade de tamponamento do solo. Geralmente representa a variação de pH em função da adição de um ácido (C_A) ou uma base fortes (C_B) em termos de moles/litro (Equação 4.10).

$$\beta = d C_B / d pH = d C_A / d pH \quad (4.10)$$

SINGH & UEHARA (1988) define a capacidade de tamponamento (CT) de um solo com argilas de carga variável através da seguinte equação:

$$CT = \frac{S d \sigma}{d pH} \quad (4.11)$$

onde S é a superfície específica, e $d\sigma/dpH$ é a derivada da Equação 4.10 ou a declividade da curva de titulação potenciométrica. Logo,

$$CT = S \left(-1,15z \left(\frac{2c \in RT}{\pi} \right)^{1/2} \cosh .1,15z(pH_o - pH) \right) \quad (4.12)$$

A partir da equação acima fica evidente que a capacidade de tamponamento, tal como a densidade de carga superficial é dependente do pH_o , pH , concentração do eletrólito, da valência do contra-íon, da constante dielétrica do solvente e da temperatura. O aumento na capacidade de tamponamento com o aumento na valência é mais acentuado do que o aumento na carga superficial.

Além disso, outros termos sendo constantes, um aumento ou decréscimo no pH , a partir de um valor de pH_o causa um aumento na capacidade de tamponamento do solo. Isto, explica o problema comum encontrado em solos tropicais que exigem uma grande quantidade de calcário para elevar o pH do solo a neutralidade (SPARKS, 1990).

A capacidade de tamponamento de um solo é na maioria das vezes obtida experimentalmente a partir da **titulação de uma suspensão de solo** (como foi visto no item 4.3 (titulação potenciométrica)). Para obtenção da capacidade de tamponamento, a curva de titulação obtida experimentalmente deve apresentar as mudanças de pH nos testes de solução do solo resultante da adição de um ácido ou base fortes. A capacidade de tamponamento (β) sempre é positiva e proporcional a inclinação da curva de titulação (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.12 - Curvas de titulação com pH ácido para alguns solos argilosos e uma solução em branco (YONG *et al.*, 1992)

Na Figura 4.12 encontram-se as curvas de titulação de quatro tipos de solos e de uma solução em branco. Estes dados foram usados para traçar as curvas de capacidade de tamponamento representadas nas Figuras 4.13 e 4.14 (PHADUNGCHEWIT, 1990 *apud* YONG *et al.*, 1992).

A capacidade de tamponamento de um solo determina o seu potencial para interagir efetivamente com o chorume contaminante. A avaliação da capacidade de tamponamento é bastante útil quando o pH num sistema solo-água muda ao entrar em contato com uma solução contaminante. Na titulação de uma suspensão de solo, a medida da resistência a mudança de pH, como se observa na Figura 4.12, demonstra a habilidade dos solos para manter o valor de pH natural sob diferentes níveis de variação no fornecimento de um ácido. A curva característica apresentada pela suspensão de solo caulinitico segue o mesmo padrão da solução em branco, indicando sua baixa capacidade de tamponamento sob adição da solução ácida (YONG *et al.*, 1992).

A capacidade de tamponamento reflete a habilidade de um solo em reter contaminantes (YONG *et al.*, 1992).

A curva para capacidade de tamponamento demonstrada na Figura 4.13, foi gerada em função dos dados apresentados na Figura 4.12. O mesmo tipo de curva também pode ser obtido com relação a variação de pH, como mostra a Figura 4.14. A resistência de uma solução de solo a variação de pH depende do estabelecimento do equilíbrio entre os íons de H^+ adsorvidos pelos sólidos do solo e os íons H^+ na água dos poros, isto é, a fase aquosa da solução de solo (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.13 - Curvas de capacidade de tamponamento para quatro solos e uma solução em branco com relação ao fornecimento de ácido (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.14 - Curvas da capacidade de tamponamento de soluções de solos argilosos e uma solução em branco em função do pH (YONG *et al*, 1992).

4.3.2 Retenção de metais pesados

Os mecanismos de retenção dos metais pesados são diferentes para pH distintos. MAGUIRE *et al.* (1981 *apud* YONG *et al.*, 1992) em estudos com suspensões de caulinita, illita e montmorilonita puras obtiveram aumentos acentuados na capacidades de retenção para metais pesados, quando o valor de pH superou o limite de precipitação. Dentre os argilominerais estudados a ordem de retenção obtida foi a seguinte:

$$\text{Montmorilonita} > \text{illita} > \text{caulinita}$$

e está de acordo com a disposição dos valores de CTC e superfície específica para estes minerais.

A habilidade dos solos para retenção de metais pesados é diretamente proporcional a sua capacidade de tamponamento ou seja depende da resistência do solo variações de pH. Dependendo das condições ambientais (como pH, Eh, temperatura etc.) e da composição dos solos os metais pesados podem ser retidos sob a forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, cátions trocáveis e ou confinados a matéria orgânica. O conhecimento dos mecanismos de retenção destes metais, num determinado local, é de grande utilidade para a projetos de construção de obras para contenção de contaminantes. Um testes para identificação os mecanismos de retenção dos metais pesados no solo sob diferentes condições de pH é a extração sequencial TESSIER *et al* (1979 *apud* YONG *et al.*, 1992).

Estudos realizados por PHADUNGCHEWIT (1990 *apud* YONG *et al.*, 1992), sobre o comportamento da caulinita, ilita (com alto conteúdo de matéria orgânica e carbonato), montmorilonita e um solo natural frente ao contaminante Pb forneceu algumas indicações sobre o seus mecanismos de transporte e retenção:

- (i) a capacidade de tamponamento do solo está diretamente relacionado a sua habilidade em reter o Pb;
- (ii) as curvas retratados nas Figuras 4.13 e 4.14, permitem relacionar a seguinte ordem de capacidade retenção (tamponamento): ilita (com alto conteúdo de matéria orgânica e carbonato) > montmorilonita $\approx$ solo natural > caulinita;
- (iii) capacidade de retenção foi maior quanto mais baixas foram as concentrações do Pb em solução;
- (iv) para compreender os mecanismos de retenção do Pb em solos argilosos, deve-se considerar a quantidade de Pb retido, o pH, e a capacidade de tamponamento (YONG *et al.*, 1992).

A quantidade de metais pesados retidos no solo difere quando:

- (a) diferentes soluções de metais pesados forem usadas (Pb, Cu, Zn e Cd) e;
- (b) mais do que uma espécie estiver presente no chorume.

O resultado dos testes de PHADUNGCHEWIT (1990 *apud* YONG *et al.*, 1992), exibidos nas Figuras 4.15a e 4.15b para os solos compostos por ilita e montmorilonita, indicam diferentes padrões de retenção para Pb, Cu, Zn, e Cd numa concentração de 1×10^{-3} mol/L para cada solução metálica.

FIGURA 4.15(a) - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos num solo com ilita em combinação com uma solução de metais pesados (YONG *et al.*, 1992).

FIGURA 4.15(b) - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos na montmorilonita em combinação com uma solução de metais pesados (YONG *et al.*, 1992)

Nota-se que as características de retenção diferem entre cada metal e além disso, entre os dois tipos de solo. A **seletividade**, isto é, a preferência de adsorção entre as espécies metálicas, não é igual para os dois tipos de solo. É necessário perceber os mecanismos de adsorção envolvidos na retenção de metais pesados e o papel dos vários constituintes tanto no solo quanto no chorume contaminante (YONG *et al.*, 1992).

Espera-se um comportamento competitivo entre os íons de metais pesados por sítios de adsorção no solo, quando varias espécies estiverem associadas num mesmo resíduo de contaminação. Num ensaio de equilíbrio em lote com suspensões de illita e de montmorilonita e soluções de Pb, Cu, Zn e Cd sob iguais concentrações, foram adicionadas doses sucessivas de um ácido variando de 0 até 200 cmol H⁺/kg de solo (YONG *et al.*, 1992). Os resultados destes ensaios apresentaram uma retenção ligeiramente diferente para cada metal (Figuras 4.16a e 4.16b) quando comparados com aquelas exibidas nas Figuras 4.15a e 4.15b. A ordem de seletividade permanece essencialmente igual para os dois tipos de solo, porém as quantidades retidas e a alterações de pH parecem ser fortemente afetadas pela presença de outros íons metálicos na solução. Nota-se uma influência especialmente marcante nas características de retenção da montmorilonita (Figura 4.16b).

FIGURA 4.16(a) - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidos em função do pH num solo com ilita para uma mistura de soluções iônicas metálicas (YONG *et al*, 1992).

FIGURA 4.16(b) - Quantidades de Pb, Cu, Zn e Cd retidas em função do pH na montmorilonita, para a mistura de uma solução de íons metálicos (YONG *et al*, 1992).

4.3.3 Adsorção Seletiva de Metais Pesados

A adsorção seletiva de metais pesados, algumas vezes mencionada como afinidade ou seletividade, nas situações onde um determinado tipo de metal pesado (contaminante) é preferencialmente adsorvido com relação a outras espécies pelo solo. Nas Figuras 4.15a e 4.16a, onde as quantidades de metais pesados retidos pelo solo são confrontadas ao pH da solução do solo, a ordem de seletividade na retenção dos metais pesados para o solo a base

de illita, é a seguinte: $Pb > Cu \geq Zn \approx Cd$. Para a montmorilonita, dois diferentes padrões são obtidos:

(1) para o caso onde o pH da solução de solo é ≤ 3 , $Pb > Cd > Zn > Cu$ e;

(2) para um $pH > 3$, $Pb > Cu > Zn > Cd$.

FORBES *et al.* (1974 *apud* YONG *et al.*, 1992) verificou que as diferenças na adsorção seletiva foram induzidas pelas propriedades do solo e dos metais pesados. A Tabela 4.5, mostra a ordem de seletividade destes metais estabelecida para diferentes constituintes do solo.

TABELA 4.5 - Adsorção seletiva de metais pesados em diferentes solos (YONG *et al.*, 1992, modificado)

MATERIAL	ORDEM DE SELETIVIDADE
Caulinita (pH 3,5 - 6)	$Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd$
Caulinita (pH 5,5 - 7,5)	$Cd > Zn > Ni$
Illita (pH 3,5 - 6)	$Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg$
Montmorilonita (pH 3,5 - 6)	$Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn$
Montmorilonita (pH 5,5 - 7,5)	$Cd = Zn > Ni$
Óxidos de Al (amorfo)	$Cu > Pb > Zn > Cd$
Óxidos de Mn	$Cu > Zn$
Óxidos de Fe (amorfo)	$Pb > Cu > Zn > Cd$
Guetita	$Cu > Pb > Zn > Cd$
Ácido Fúlvico (pH 5,0)	$Cu > Pb > Zn$
Ácido Húmico (4-6)	$Cu > Pb > Cd > Zn$
Material de origem vulcânica	$Pb > Cu > Zn > Cd > Ni$
Solos minerais (pH 5,0), (sem matéria orgânica)	$Pb > Cu > Zn > Cd$
Solos minerais (contendo 20 a 40 g/kg de matéria orgânica)	$Pb > Cu > Cd > Zn$

Um estudo a respeito do controle da ordem de seletividade indica que o raio iônico dos metais pesados exerce uma influência dominante. Segundo BOHN (1979 *apud* YONG *et al.*, 1992) quando cátions divalentes em concentrações iguais são adicionados a um solo, verifica-se que a capacidade de troca cresce com a redução do raio hidratado. Em função do raio hidratado, a ordem de seletividade esperada tende a ser:

Uma vez que a sorção de metais pesados não é um mecanismo de adsorção exclusivamente física, a sequência ou ordem de seletividade depende de outros fatores, além do raio não hidratado e da energia como pode ser observados pelos resultados exibidos na Tabela 4.1.

Com altos níveis de pH, a hidrólise dos cátions metálicos em soluções aquosas, resulta numa suíte de complexos metálicos solúveis que podem ser representados por uma expressão geral para cátions divalentes como determinou ELLIOT *et al.* (1986 *apud* YONG *et al.*, 1992):

Esta hidrólise resulta na precipitação de hidróxidos metálicos no solo.

4.3.4 Especiação de Metais Pesados

Durante a especiação dos metais pesados ocorre a formação de complexos com os ligantes na fase aquosa, resultando deste modo numa competição com os sólidos do solo pela adsorção destes solutos. A presença de vários ligantes no resíduo de lixiviação, na maioria das vezes, interfere na adsorção de metais pesados pelo solo devido a formação de complexos solúveis. Este comportamento complica a previsão do transporte de contaminantes e especialmente nos procedimentos de modelagem que empregam coeficientes de partição simples. Como exemplo de ligantes que podem formar complexos com os metais pesados citam-se os íons Cl^- , SO_4^{2-} e orgânicos. Estudos da adsorção de Cd pelas partículas do solo indicam que o Cd não é adsorvido na forma de $CdCl^0_2$, $CdCl^-_3$ e $CdCl^{2-}_4$ (YONG *et al.*, 1992).

Como exemplo ilustrativo, cita-se a adsorção dos íons cloreto (Cl^-) e do cádmio (Cd) pela superfície dos sólidos no solo (tal como em solos com argila caulinítica). A interação entre estes íons é significativa, uma vez que as concentrações típicas de cádmio e de cloreto no chorume de aterros sanitários são respectivamente 17 ppm e de 34 a 2800 ppm. Os complexos monomoleculares formados no chorume entre um íon metálico central e vários ânions ou ligantes, podem ser positivos, negativos ou neutros e assumem as seguintes combinações. O Cd combina-se com os íons cloreto para formar os complexos $CdCl^+$, $CdCl^0_2$, $CdCl^-_3$ e $CdCl^{2-}_4$. A Figura 4.17 exhibe os resultados de adsorção do Cd pela caulinita

em várias concentrações e associado também aos constituintes Mg, K, Na, SO_4^{2-} , Zn, Cu, Pb, Cl, no chorume de um aterro.

FIGURA 4.17 - Adsorção do Cd do chorume de um aterro e de uma solução pura por uma argila caulinitica (YONG *et al*, 1992).

5 DETERMINAÇÃO DOS PROCESSOS FÍSICOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Os principais processos físicos que governam o transporte de contaminantes miscíveis são a advecção e a dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular).

5.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE SOLUTO

5.1.1 Advecção

A advecção é definida por FREEZE & CHERRY (1979) como o componente do movimento do soluto atribuído ao transporte pela água em fluxo, onde a taxa de transporte é igual a velocidade linear média da água no meio poroso saturado, $\bar{v}$ [L/T], ou seja:

$$\bar{v} = \frac{\nu}{n} \quad (5.1)$$

onde ν é a vazão específica e n é a porosidade. Interpreta-se portanto o fenômeno de advecção como a avaliação da própria movimentação da água em meios porosos.

O fluxo do soluto de uma espécie química por advecção é dado por:

$$F_A = \nu C = K_i C = n \bar{v} C \quad (5.2)$$

sendo que F_A é o fluxo do soluto por advecção, C é a concentração de soluto na fase líquida e $\bar{v}$ é a velocidade de infiltração do soluto. Segundo SHACKELFORD (1993), $\bar{v}$ reflete o fato de que o fluido somente se movimenta através do meio poroso do solo, enquanto ν representa a velocidade fluxo através de toda a área seccional do material.

5.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

Define-se dispersão hidrodinâmica como o fenômeno que tende a espalhar o soluto nos caminhos pelos quais ele percorre. Os mecanismos responsáveis por este espalhamento são a dispersão mecânica e a difusão molecular. Estes dois mecanismos somados quantificam a equação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h):

$$D_h = D^* + D_m \quad (5.3)$$

onde D^* é o coeficiente de difusão efetiva e D_m é o coeficiente de dispersão mecânica.

5.1.2.1 Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica é resultante das variações de velocidade nos canais dos poros e da natureza tortuosa do fluxo em meio poroso (KNOX *et al.*, 1993). Os dois mecanismos responsáveis pela dispersão mecânica observados em escala microscópica são a velocidade diferencial das moléculas nos canais interporos, devido ao atrito causado pela superfície das partículas do solo no fluido e a diferença nos tamanhos dos canais, causada pela variações no tamanho dos poros (FREEZE & CHERRY, 1979).

O fluxo unidimensional de massa de uma dada espécie química por dispersão mecânica é descrito pela Equação (5.4) (SCHACKELFORD, 1993).

$$F_M = -D_m n \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.4)$$

onde

$$D_m = \alpha_x \cdot \bar{v}_x \quad (5.5)$$

F_M é o fluxo de massa por dispersão mecânica e α_x é o coeficiente de dispersividade longitudinal.

5.1.2.2 Difusão Molecular

A difusão molecular é o movimento aleatório das moléculas no fluido devido a gradientes de concentração. Este mecanismo tende a ser dominante quando a velocidade de

percolação se aproxima de zero. Nesta condição o fluxo difusivo unidimensional de massa é governado pela Primeira Lei de Fick (Equação 5.6):

$$F_D = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.6)$$

onde D^* é o coeficiente de difusão molecular para uma determinada espécie de soluto cuja concentração é C . Segundo SHACKELFORD (1993) o sinal negativo indica o transporte de massa para zonas menos concentradas. Adaptando a equação de transporte de soluto para um meio poroso, a Lei de Fick assume o controle do fenômeno da dispersão hidrodinâmica (Equação 5.7)

$$F_D = -D_h \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.7)$$

onde D_h é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

O coeficiente de dispersão é relacionado ao coeficiente de difusão e a velocidade de fluxo média (v) pela expressão (Equação 5.8),

$$D_h = D^* + \alpha v \quad (5.8)$$

e

$$D^* = \tau D_0 \quad (5.9)$$

onde α é uma propriedade do meio conhecida como dispersividade (L); τ é a tortuosidade do meio;

Com frequência o coeficiente de difusão (D^*) na Equação 5.8, pode ser desprezível com relação a dispersão mecânica. Para meios porosos com baixas velocidades da água (baixo gradiente hidráulico ou baixa condutividade hidráulica) ou baixas dispersividades, a difusão molecular pode tornar-se relativamente significativa (KNOX *et al.*, 1993).

• Fluxo Total de Massa

O fluxo total de massa F_T é definido pela soma dos fluxos de advecção, difusão molecular e dispersão mecânica (SHACKELFORD, 1993):

$$F_T = F_A + F_D + F_M \quad (5.10)$$

onde então teremos:

$$F_T = n\bar{v}C - D_h n \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.11)$$

5.2 MODELO GERAL PARA O TRANSPORTE DE SOLUTOS

5.2.1 - Solutos Não Reativos

O modelamento do transporte de massa (solute) é mais difícil do que o modelamento de fluxo devido as características matemáticas das equações que governam e a multiplicidade potencial dos processos subsuperficiais que podem afetar a concentração de um contaminante, num local, tempo e ambiente. Os muitos processos naturais que podem afetar o transporte e destino em subsuperfície podem ser divididos nas categorias física, química e biológica. A categoria física inclui os processos advecção, difusão e dispersão. A categoria química é composta por decaimento radioativo, sorção, dissolução/precipitação, reações ácido/base, complexação, hidrólise/substituição e reações redox e os biológicos sem classes distintas (KNOX *et al.*, 1993).

O ponto de partida comum no desenvolvimento das equações diferenciais para descrever o transporte de solutos em materiais porosos pode ser desenvolvida considerando o fluxo de soluto que entra e sai a partir de um volume elementar fixo. A forma geral da equação de transporte de soluto enunciada é (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$\left[\begin{array}{l} \text{taxa de variação} \\ \text{líquida de massa} \\ \text{do soluto dentro} \\ \text{do elemento} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{fluxo de} \\ \text{saída de} \\ \text{solute do} \\ \text{elemento} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{fluxo de} \\ \text{entrada} \\ \text{de soluto do} \\ \text{elemento} \end{array} \right] \pm \left[\begin{array}{l} \text{perda ou ganho} \\ \text{de massa de soluto} \\ \text{devido a reações} \end{array} \right]$$

A equação de transporte de soluto pode ser expressa em diferentes formas dependendo das suposições feitas ou reações consideradas. A forma unidimensional da equação para um constituinte dissolvido num meio homogêneo, isotrópico com fluxo uniforme e constante é (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.12)$$

onde C é a concentração do soluto; t é o tempo; x é a distância macroscópica na direção do transporte e $\bar{v}_x$ é a velocidade linear média da água.

Os efeitos das reações químicas, transformações biológicas e decaimento radioativo não estão incluídos nesta equação.

O experimento clássico apresentado na Figura 5.1 (a) é uma das muitas maneiras para ilustrar o significado físico da forma da equação unidimensional de advecção-dispersão. Neste ensaio, um traçador não reativo com uma concentração C_0 é continuamente introduzido na extremidade superior de uma coluna com regime de fluxo constante, num meio granular homogêneo. Para efeito ilustrativo considera-se que a concentração do traçador na coluna antes do início da percolação é igual a zero. É conveniente expressar a concentração na coluna como uma concentração relativa (C/C_0), onde C é a concentração na coluna ou no efluente. A quantidade de traçador introduzida pode ser representada como uma função degrau (Figura 5.1 (b)). A relação da concentração em função do tempo no efluente percolante na coluna, conhecido como curva de chegada, está demonstrada na Figura 5.1 (c). Assumindo-se que o traçador atravessa a coluna sem sofrer influência da dispersão mecânica ou da difusão molecular, a concentração de soluto que entra (C_0) é a mesma que sai (C), tal como uma função em degrau demonstrado pela linha tracejada da Figura 5.1 (c). Em condições reais, contudo, a dispersão mecânica e a difusão molecular ocorrem e a curva de chegada se estende fazendo com que alguns traços comecem a aparecer no efluente da coluna (no tempo t_1) antes que a água atinja a velocidade v no tempo 2 (Figura 5.1(c)).

A Figura 5.1(d) mostra imagens instantâneas da dispersão no interior da coluna em vários tempos de propagação. A frente de propagação do traçador sofre dispersão ao longo da direção de fluxo. O espalhamento aumenta em função da distância percorrida. As posições assinaladas nos pontos 1 e 2 (Figura 5.1 (d)) correspondem aos tempos t_1 e t_2 da Figura 5.1 (c). A dispersão mecânica e a difusão molecular fazem com que algumas moléculas de traçador se movam com velocidades diferentes ao da velocidade linear média da água (FREEZE & CHERRY, 1979).

5.2.2 Solutos Reativos

Para meios saturados homogêneos com fluxo constante, a forma unidimensional da equação de dispersão-advectação expressa de modo que inclua a influência da adsorção passa a ser escrita na forma (SHACKELFORD, 1989 *apud* LEITE, 1997):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5.14)$$

onde ρ_d é a massa específica do meio poroso, n é a porosidade e S é a massa do constituinte químico adsorvido na parte sólida do meio poroso por unidade de massa de sólidos, $\partial S / \partial t$ representa a taxa em que o constituinte é adsorvido e $(\rho_d / n)(\partial S / \partial t)$ representa a mudança na concentração do fluido causada pela adsorção ou desorção.

Rearranjando os termos da Equação (5.14) obtêm-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \right) = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.15)$$

K_d é conhecido como coeficiente de distribuição. K_d é uma representação válida de partição entre líquido e sólido somente se as reações forem rápidas e reversíveis e se a isoterma for linear (FREEZE & CHERRY, 1979). O termo entre parênteses representa o fator de retardamento (R_d) do transporte da substância em relação ao movimento da água (adimensional), se a isoterma for linear. Desta forma a equação passa a assumir a seguinte forma:

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v}_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.16)$$

O R_d representa o retardamento devido a sorção no centro de massa de um contaminante com fonte pontual e pode assumir as seguintes resoluções:

$$R_d = \frac{\bar{v}}{v_c} = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad (5.17)$$

onde $\bar{v}$ é a velocidade linear média do fluido no meio poroso e v_c é a taxa média de migração no centro de massa de uma dada espécie química. No entanto para modelos não lineares, o fator de retardamento (R_d) poderá ser obtido pelos modelos de Freundlich (Equação 5.18) e Langmuir (Equação 5.19).

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_f j C^{j-1} \quad (5.18)$$

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{ab}{(1 + aC)^2} \quad (5.19)$$

onde K_f é o coeficiente de partição de Freundlich, j é o coeficiente de Freundlich, b é a quantidade máxima sorvida pelo solo, a é a taxa cinética constante de saída e entrada de constituintes nos sítios de adsorção do solo e C representa a concentração de equilíbrio da isoterma.

Para soluções em sistemas fechados, tal como em ensaios de coluna, unidimensionais, com fluxo e fonte constante, sem concentração de fundo as condições de contorno são descritas matematicamente como (KNOX *et al.*, 1993):

$$C(x,0) = 0 \quad x \geq 0$$

$$C(0,t) = C_0 \quad t \geq 0$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0$$

Para estas condições de contorno a solução para a Equação (5.16) num meio poroso e homogêneo é (OGATA, 1970):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \bar{v}t}{2\sqrt{D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{x\bar{v}}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \bar{v}t}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right] \quad (5.20)$$

onde erfc representa a função complementar de erro, que é obtida por resolução analítica ou tabelada (por ex. FREEZE & CHERRY, 1979); x é a distância ao longo da direção de fluxo e $\bar{v}$ é a velocidade linear média da água.

Para as condições em que a dispersividade do meio poroso é grande ou quando x ou t são grandes o segundo termo no lado direito da equação é desprezado, assumindo a forma simplificada (OGATA, 1970 *apud* BORGES *et al.*, 1997):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \bar{v}t}{2\sqrt{D_h t}} \right) \quad (5.21)$$

5.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE E ATENUAÇÃO

Para estudar as características de adsorção e transporte de contaminantes no solo duas técnicas experimentais habitualmente são utilizadas em laboratório:

- (1) ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*) e o
- (2) ensaio de colunas.

5.3.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote (*batch test*)

O ensaio de equilíbrio em lote é utilizado para a determinação da distribuição do poluente entre a solução e os sólidos (K_p). Os ensaios utilizam várias suspensões de solo agitadas continuamente na qual, acrescentam-se concentrações variadas de soluções químicas numa temperatura padrão constante até que se estabeleça um equilíbrio físico-químico, mede-se a quantidade desta que é sorvida pelas partículas do solo em suspensão BORGES *et al.* (1997). A Figura 5.2 mostra um diagrama esquemático dos procedimentos básicos para o ensaio de equilíbrio em lote.

A quantidade do elemento químico sorvido (S) pode ser obtida conforme a seguinte equação (YOUNG *et al.*, 1992):

$$S = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (5.22)$$

A representação gráfica obtida da relação entre a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos (S) e a concentração da substância que permanece em solução (C), depois de atingido o equilíbrio, é denominada de **isoterma de sorção** (BORGES *et al.*, 1997). Mais detalhes sobre este assunto são abordados no Capítulo 4, item 4.1.1.1.

FIGURA 5.2 – Diagrama esquemático mostrando o procedimento para o ensaio de equilíbrio em lote (YOUNG *et al.*, 1992).

5.3.2 Colunas de Difusão

Os ensaios de laboratório mais empregados para determinar os parâmetros de transporte, coeficiente de difusão molecular e coeficiente de distribuição são os de coluna de difusão (ROWE, 1994). Eles são realizados com velocidades de percolação iguais ou próximas a zero.

O ensaio de coluna de difusão pode ser realizado em uma amostra de solo não deformada, que represente uma porção de material empregado em *liner* (pode ser um depósito argiloso natural ou um *liner* argiloso compactado) inserida numa coluna onde a lixívia de interesse é colocada sobre o solo. A percolação (migração) do contaminante é então admitida através da amostra sob uma carga determinada (que pode ser zero), (ROWE, 1994).

Escolhe-se um volume de lixiviante, em relação ao de solo, suficientemente pequeno para permitir uma redução significativa na concentração da solução fonte (normalmente a elevação do lixiviante sobre a coluna de argila varia de 3 cm a 30 cm). Esta redução da concentração pode ser monitorada no decorrer o tempo.

O ensaio de coluna pode ser realizado com ou sem transporte advectivo (BORGES *et al.*, 1997). Quando não houver fluxo advectivo duas condições básicas podem ser consideradas.

Na primeira alternativa, a base pode ser uma placa impermeável (Figura 5.3(a)). Na segunda, o contaminante de interesse é coletado numa reservatório fechado e possui inicialmente uma concentração baixa (Figura 5.3(b)). Desta maneira, o contaminante após percolar através do solo acumula-se (e pode ser monitorado) neste reservatório de coleta.

FIGURA 5.3 - Desenho esquemático dos ensaios de coluna para determinação dos coeficientes de difusão e distribuição: (a) com fluxo nulo na base do solo; (b) com migração até um reservatório de coleta (ROWE, 1994).

O coeficiente de difusão molecular pode também ser determinado pelo método da meia-célula. Neste ensaio, duas porções de solo, denominadas meia-células, saturadas, uma contendo no fluido dos poros uma concentração conhecida da solução de interesse ($C=C_0$) e a outra contendo água destilada ($C=0$), são unidas de maneira a permitir a migração do soluto por difusão da primeira para a segunda como esquematizado na Figura 5.4a e b. A difusão cessa quando é atingida a condição de equilíbrio, que se estabelece quando a concentração da substância é igual em todos os pontos da célula ($C=C_0/2$).

FIGURA 5.4 – Ensaio de difusão pelo método da meia-célula. a) antes da conexão; b) após a conexão (SHACKELFORD, 1991 *apud* BORGES *et al.*, 1997)

Após um intervalo de tempo a partir da união das meias células, determina-se o perfil da concentração ao longo da amostra. Caso o perfil de concentração não tenha alcançado os extremos da célula, o meio poroso é considerado infinito e a solução da equação da difusão é dada pela Equação 5.23 (ROWE *et al.*, 1995).

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) \quad (5.23)$$

Se o perfil de concentração alcança os extremos da célula, considera-se o meio poroso finito e a solução da equação da difusão é dada pela Equação 5.24.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{x_0}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} e^{\left(\frac{D^*m^2\pi^2t}{L^2}\right)} \cos \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{m\pi x_0}{L} \quad (5.24)$$

onde C é a concentração do soluto no reservatório em qualquer tempo, L é o comprimento da célula de solo.

Se o ensaio for conduzido com transporte advectivo-difusivo através da amostra, então a placa coletora porosa pode ser colocada abaixo da amostra e o efluente coletado e

monitorado (Figura 5.5). Para este tipo de ensaio geralmente utiliza-se um reservatório com gradiente hidráulico um pouco mais elevado do que os ensaios de difusão.

FIGURA 5.5 - Desenho esquemático de um ensaio de coluna com transporte advectivo-difusivo com uma massa finita de contaminante (BORGES *et al.*, 1997)

Para simplificar, os equipamentos empregados para ensaios de coluna com transporte advectivo-difusivo podem ser divididos em três partes principais (Figura 5.5):

- (1) Um reservatório que comporta uma solução fonte (influyente) com um gradiente hidráulico >0 ;
- (2) Cilindro (coluna) contendo a amostra de solo;
- (1) Reservatório para coleta do efluente.

Um aparelho com parede rígida usado para obtenção dos parâmetros de difusão e distribuição na presença da advecção foi desenvolvido por ROWE *et al.* (1988). Um diagrama esquemático deste aparelho pode ser visto na Figura 5.6.

Para poder aproximar uma simulação das condições de campo os mais realistas possíveis este equipamento foi dotado de um sistema de tensão confinante aplicada e um fluxo advectivo dirigido para baixo. Esta pressão confinante foi grande o bastante para proporcionar um bom assentamento da amostra na coluna de *plexiglass*.

FIGURA 5.6 – Aparato experimental para estudos difusivos-advectivos em solos naturais saturados, desenvolvido por ROWE *et al.*, 1988.

5.3.3 Percolação em Coluna

O ensaio de percolação em colunas consiste em fazer percolar uma solução de concentração conhecida através de uma coluna de solo compactado e tem como objetivo auxiliar ao projeto e avaliação de barreiras de contenção de resíduos construídas com solos finamente granulados a baixas taxas de fluxo (LEITE *et al.*, 1997c).

Este ensaio apresenta como vantagens os seguintes aspectos :

- Determinar a permeabilidade com o contaminante;
- Acelerar o processo experimental em solos finamente granulados com baixa permeabilidade;
- Determinar a capacidade de retenção para o contaminante;
- Melhor aproximação com as condições reais;
- Estimar o tempo de vida útil de uma barreira.

Os equipamentos podem ser distintos de acordo com alguns detalhes construtivos como pode ser observado através de alguns exemplos relatados na literatura. As diferenças construtivas mais significativas são as seguintes:

- Sistemas distintos para produção de gradientes hidráulico (bombas peristáltica, interface ar-água (expansão de bexiga), coluna de mercúrio, etc) na solução influente contida no interior do reservatório;
- Câmaras ou colunas para confinamento de amostras de solo com parede rígida (coluna de parede rígida) ou parede flexível (membrana de látex que envolve a amostra);
- Composição dos materiais envolvido na construção dos equipamentos em geral inertes a soluções inorgânicas, tais como polipropileno, teflon, pvc, *plexiglass*, etc.

Os ensaios de percolação em colunas podem ser classificados basicamente em dois grupos, os de parede rígida e os de parede flexível.

Um exemplo de equipamento com parede rígida, desenvolvido por LEITE *et al.* (1998b), é esquematicamente apresentado no item 7.1.

As colunas com parede flexível são aparatos similares a uma permeâmetro triaxial onde as partes componentes, em contato com os fluidos, precisam ser constituídas de materiais inertes às soluções contaminantes. Um exemplo de equipamento típico empregado para estes ensaios foi desenvolvido por FANG (1987), Figura 5.7.

FIGURA 5.7 – Permeâmetro triaxial para ensaios de percolação com soluções contaminantes (FANG, 1987).

5.4 MODELAGEM

colocar
no
Revisão

5.4.1 Resolução Analítica

Um dos recursos utilizados para monitorar a compatibilidade entre a argila e uma espécie química empregada como lixiviante durante os ensaios de coluna são as curvas de chegada. Nelas são plotados na ordenada os valores das concentrações dos efluentes (C) em relação a concentração dos influentes (C_0) e na abscissa o valor do número de volumes de vazios (T) ou tempo de percolação (t), até ser atingido o equilíbrio, ou seja até que $C/C_0 = 1$. As curvas de chegada típicas apresentadas na Figura 5.8, demonstram o amplo espectro de possíveis interações entre o solo (indeformado ou compactado) e as espécies químicas empregadas no ensaio de percolação (ROWE *et al.*, 1995).

FIGURA 5.8 – Curvas de chegada típicas dos efluentes expressas em função da concentração relativa, C/C_0 (ROWE *et al.*, 1995)

A solução analítica da equação de transporte para o caso unidimensional pode ser escrita da seguinte forma (OGATA, 1970 *apud* BORGES *et al.*, 1997):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{1 - \frac{V_p}{(V_v R_d)}}{2 \sqrt{\frac{D_h}{L \bar{v}} \sqrt{\frac{V_p}{(V_v R_d)}}}} \right) \quad (5.25)$$

onde L é o comprimento da amostra, V_p é o volume percolado, $\bar{v}$ é a velocidade linear média de percolação, V_v é o volume de vazios da amostra, D_h é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, R_d é o fator de retardamento.

A dispersão hidrodinâmica (D_h) pode ser determinada pela Equação 5.25 escolhendo-se um ponto qualquer da curva de chegada, exceto o ponto onde $C/C_0=0,5$. Teoricamente qualquer ponto da curva deve resultar em valores idênticos de D_h . A Equação 5.25 pode ser escrita de outra forma para calcular diretamente o D_h (BORGES *et al.*, 1997):

$$D_h = L\bar{v} \left(\frac{1 - \frac{V_p}{(V_v R_d)}}{2\beta \sqrt{\frac{V_p}{(V_v R_d)}}} \right)^2 \quad (5.26)$$

onde:

β = argumento da função complementar de erro (obtida por resolução analítica ou tabelada (FREEZE & CHERRY, 1979)).

O fator de retardamento (R_d), é adimensional e está relacionado a habilidade que um determinado solo possui para adsorver solutos durante o transporte. Um fator de retardamento elevado significa uma grande capacidade de adsorção do solo para uma determinada espécie química. Em geral esse fator pode ser determinado a partir de resultados de ensaios de equilíbrio em lote (*batch tests*) ou ensaios de coluna. O método baseado em ensaios de coluna é preferido, já que a massa específica e a porosidade do solo neste experimento geralmente é mais próxima das condições de campo e também porque este ensaio representa um sistema transitório, onde ocorre o fluxo de uma solução química (SHACKELFORD, 1994). Para o caso de concentração na fonte constante assume-se que o centro de massa ocorre num ponto onde a concentração relativa é igual à metade da concentração da solução influente ($C/C_0=0,5$), o valor da função complementar de erro é igual a um ($erfc=1$), e o seu argumento é igual a zero ($\beta=0$). Seu valor pode ser obtido diretamente da curva de chegada, sabendo que (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$R_d = \frac{V(C = 0.5C_0)}{V_v} \quad (5.27)$$

onde $V(C=0.5C_0)$ é o volume de fluido percolado quando a concentração do poluente no efluente atinge 50% da concentração inicial.

SHACKELFORD (1994) desenvolveu uma definição física mais relevante para R_d nos ensaios de coluna, que pode ser obtido através de considerações sobre o balanço de massa limitado pela área da seção transversal (A) e o comprimento (L) de uma coluna finita ou

$$v \int_0^T [C_0 - C(t)] dt = R_d \int_0^L C_r(x, t) dx \quad (5.28)$$

Esta equação estabelece que o balanço de massa líquido que entra na coluna pode ser igual a massa armazenada no seu interior. Se ambos os lados da Equação 5.28 forem divididos por C_0 e o lado esquerdo for integrado em função do número de volumes de vazios percolado (T), então

$$L \int_0^T \left[1 - \frac{C(T)}{C_0} \right] dT = \frac{R_d}{C_0} \int_0^L C_r(x, t) dx \quad (5.29)$$

Onde C_r é a concentração residente ou concentração volumétrica média nos poros do solo. Para $T = \infty$ e $C_r(0 \leq x \leq L, \infty) = C_0$ a Equação 5.29 é reduzida para a seguinte expressão:

$$\int_0^{\infty} \left[1 - \frac{C(T)}{C_0} \right] dT = R_d = H \quad (5.30)$$

onde a integral da Equação 5.30 representa a área acima da curva de chegada. Esta área em condições de equilíbrio [isto é, $C/C_0=1$] representa o fator de retardamento da coluna de solo (SHACKELFORD, 1994).

Para representar o efeito relativo do transporte advectivo para o transporte dispersivo/difusivo em ensaios de coluna emprega-se o número de Peclet adimensional (P_L), definido por SHACKELFORD (1994).

$$P_L = \frac{L \cdot \bar{v}}{D_h} \quad (5.31)$$

Para os números de Peclet relativamente altos ($P_L \geq 50$) domina o processo de transporte advectivo embora a difusão domine em números relativamente baixos ($P_L \leq 1$).

5.4.2 Resolução Semi-Analítica do Programa Pollute

O programa de computador POLLUTE emprega a técnica de camadas finitas numa condição pseudo-bidimensional (1 ½-D) e fornece aproximações eficientes para a equação de difusão-advecção. Este programa é empregado para realizar a modelagem dos parâmetros de transporte de contaminantes em colunas (ROWE *et al.*, 1995), servindo ainda como ferramenta para previsão do seu comportamento em determinadas obras de engenharia, especialmente em *liners* argilosos compactados.

A técnica de camadas finitas se aplica a situações onde as camadas sejam consideradas horizontais e as propriedades do solo homogêneas. Para estas condições as equações envolvidas podem ser consideravelmente simplificadas utilizando a Transformada de Laplace para o caso de problemas unidimensionais. As equações transformadas podem então ser aplicadas, e em espaço transformado a solução é obtida.

6 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

6.1 COLETA E PREPARAÇÃO

As amostras utilizadas são provenientes das coberturas de material inconsolidado das formações Botucatu e Serra Geral e foram coletadas em dois pontos previamente selecionados e estudados (LEITE *et al.*, 1998a) no município de Ribeirão Preto. As amostras foram extraídas desprezando-se a cobertura superficial afim de atenuar os efeitos de substâncias indesejadas como matéria orgânica e resíduos da ação antrópica. Retiraram-se aproximadamente 250 quilogramas de material inconsolidado de cada formação, embalsamaram-se em sacos plásticos que foram mantidos fechados até o local de armazenagem. Para destorroamento e homogeneização o material foi submetido à secagem ao ar e à sombra, e manualmente peneirado (em malha #4) e quarteado .

6.2 MISTURAS

Foram preparadas duas misturas de solo seco das formações Serra Geral-Botucatu nas proporções de 10%-90% e 25%-75%. Porém, com o avanço da pesquisa e os resultados já alcançados por LEITE *et al.* (1998a) resolveu-se escolher a segunda **mistura**, por apresentar parâmetros mais satisfatórios de permeabilidade.

6.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO

6.3.1 Índices Físicos

- **Massa Específica dos Sólidos**

Foi feita segundo a norma MB-28 da ABNT, e os resultados encontram-se na Tabela 6.1.

TABELA 6.1- Massa específica dos sólidos das amostras de solo estudadas.

Amostra de solo	ρ_s (g/cm ³)
Fm. Serra Geral	3,094
Fm. Botucatu	2,721
mistura	2,733

- **Análise Granulométrica Conjunta**

Foi realizada nas amostras puras das formações Botucatu e Serra Geral, teve como objetivo adaptar a técnica que melhor represente as variações granulométricas do solo.

Este ensaio, padronizado pela ABNT (MB-32), é realizado em duas etapas, uma por peneiramento (areia e pedregulho) e outra por sedimentação (silte e argila).

Na etapa de sedimentação a desagregação é feita por adição de defloculante e também com o emprego de dispersor a hélice. Utilizou-se outro tipo de dispersor, o bamboleante, por ser o mais adequado para desagregação das partículas finas dos solos estudados, como se observa pelas Figuras 6.1 a 6.12 e pelos percentuais comparativos da Tabela 6.2.

Os resultados mostram que os melhores valores de desagregação para os solos das formações Serra Geral e Botucatu foram obtidos com o uso de defloculante e o dispersor bamboleante acionado durante 36 horas. Os valores obtidos para a granulometria da **mistura** (25% da Formação Serra Geral e 75% da Formação Botucatu) foram de: argila = 30,2%; silte=10,23% e areia=59,6% (Figura 6.13).

FIGURA 6.1 - Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, sem defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 36 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica, argila 16,5%, silte 46,7% areia 36,8%.

FIGURA 6.2 - Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, sem defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 18 horas apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica, argila 5,5%, silte 53,3% areia 41,2%.

FIGURA 6.3 – Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, com defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 36 horas apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica, argila 53%, silte 27,5% areia 19,5%.

FIGURA 6.4 – Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, com defloculante e agitada em dispersor bamboleante durante 18 horas apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 49%, silte 26,8% e areia 24,2%.

FIGURA 6.5 – Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, sem defloculante e dispersante com hélice giratória, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 9,8%, silte 55,14% e areia 35,06%.

FIGURA 6.6 – Curva granulométrica da Fm. Serra Geral, com defloculante e dispersor com hélice giratória, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 28,5%, silte 35,3% e areia 36,2%.

FIGURA 6.7 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, sem defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 36 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 0%, silte 22,1% e areia 87,9%.

FIGURA 6.8 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, sem defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 18 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 0%, silte 18,6% e areia 81,4%.

FIGURA 6.9 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, com defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 36 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 20,08%, silte 2,82% e areia 77,1%.

FIGURA 6.10 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, com defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 18 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 19,9%, silte 76,8% e areia 81,4%.

FIGURA 6.11 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, sem defloculante e sem dispersão, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 0%, silte 20,5% e areia 79,5%.

FIGURA 6.12 – Curva granulométrica da Fm. Botucatu, com defloculante e dispersor com hélice giratória, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 18,6%, silte 5% e areia 76,4%.

TABELA 6.2 – Tabela relacionando tipo de amostra com tratamento e as percentagens para cada fração obtidos a partir das curvas granulométricas.

Solos	AMOSTRA	FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS		
		ARGILA (%)	SILTE(%)	AREIA(%)
Formação Serra Geral	1	16,5	46,7	36,8
	2	5,5	53,3	41,2
	3	53	27,5	19,5
	4	49	26,8	24,2
	5	9,8	55,14	35,06
	6	28,5	35,3	36,2
Formação Botucatu	1	0	22,1	87,9
	2	0	18,6	81,4
	3	20,08	2,82	77,1
	4	19,9	3,3	76,8
	7	0	20,5	79,5
	6	18,6	5	76,4

1. Amostra sem defloculante, desagregado em dispersor bamboleante durante 36 horas;
2. Amostra sem defloculante, desagregado em dispersor bamboleante durante 18 horas;
3. Amostra com defloculante, desagregado em dispersor bamboleante durante 36 horas;
4. Amostra com defloculante, desagregado em dispersor bamboleante durante 18 horas;
5. Amostra sem defloculante, desagregado em dispersor a hélice giratória durante 10 minutos;
6. Amostra com defloculante, desagregado em dispersor a hélice giratória durante 10 minutos;
7. Amostra sem defloculante e não desagregada mecanicamente.

FIGURA 6.13 – Curva granulométrica da **mistura**, com defloculante, agitado em dispersor bamboleante durante 36 horas, apresentando o seguinte percentual de ocorrência para cada fração granulométrica: argila 30,2%, silte 10,23% e areia 59,6 %.

- Limites de Consistência

Os valores dos limites de liquidez, de plasticidade e de contração foram determinados através de ensaio de laboratório normatizado pela ABNT (MB-30, MB-31, e MB-55).

Para determinação do limite de liquidez (LL) recorreu-se a dois ensaios, o de Casagrande e o do cone. Os gráficos resultantes para as formações Serra Geral e Botucatu estão expostos das Figuras 6.14 a 6.17.

FIGURA 6.14 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez, relacionando o teor de umidade (%) com número de golpes, em solo da Fm. Serra Geral, através do ensaio Casagrande

FIGURA 6.15 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez, relacionando o teor de umidade (%) com número de golpes, em solo da Formação Botucatu através do ensaio Casagrande

FIGURA 6.16 - Gráfico resultante do ensaio do cone de penetração para obtenção do LL em solo da Formação Serra Geral.

FIGURA 6.17 - Gráfico resultante do ensaio do cone de penetração para obtenção do LL em solo da Formação Botucatu.

Os valores do limite de plasticidade, do índice de plasticidade e do limite de contração, para os solos da formação Serra Geral, Botucatu e a **mistura** encontram-se na Tabela 6.3.

TABELA 6.3 - Limites de consistência das amostras.

Amostra	LL(%) Ensaio Casagrande	LL(%) Ensaio do cone	LP(%)	IP(%)	LC (%)
Serra Geral	49	64	37	12	20
Botucatu	19	28	15	4	-
mistura	28*	-	20*	8*	30

(*) resultados obtidos por LEITE *et al.* (1998a)

(-) ausência de dados

- **Compactação**

Compactou-se os corpos de prova da **mistura** em cilindro de dimensões padronizadas, segundo ABNT, e energia Proctor Normal (560 KJ/m³);

No procedimento usual de compactação, dispõem-se o solo no cilindro em três camadas com espessuras finais aproximadamente iguais. Porém, para atingir-se uma disposição mais uniforme ao longo de toda extensão vertical da coluna distribuiu-se a compactação em cinco camadas de mesma espessura. Reavaliou-se então a curva de compactação para a **mistura**. A curva de variação da massa específica seca (ρ_d) em função do teor de umidade (w) para a **mistura**, resultou num teor umidade ótima de 15,1% e massa específica seca máxima de 1,880 g/cm³ (Figura 6.18).

FIGURA 6.18 – Curva de compactação para a **mistura**.

6.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA

A caracterização mineralógica dos solos estudados baseou-se nos ensaios de difratometria de raios X e análise térmica diferencial e nos resultados de (LEITE *et al.*, 1997a e LEITE *et al.*, 1998a).

- **Difração de Raios X**

Para esta determinação (método do pó) é necessário que as partículas de solo estejam dispostas numa orientação segundo o plano 001. O procedimento para a orientação consistiu na desagregação completa dos minerais do solo em suspensão onde após determinado tempo

foram assentados por sedimentação sobre uma lâmina de vidro. Na sequência, três tratamentos diagnósticos foram adotados para cada amostra de solo (Serra Geral e Botucatu):

1. ao natural (seco ao ar);
2. glicolado (com etileno glicol);
3. e o térmico a 550° C (mufla).

Os difratogramas de raios X com a interpretação de picos característicos de cada mineral estão expostos nas Figuras 6.19 a 6.24.

FIGURA 6.19 – Difratograma de raios X para amostra da Fm. Botucatu submetida a tratamento térmico a 550° C.

FIGURA 6.20 – Difratograma de raios X para lâmina tratada com etileno glicol de solo da Formação Botucatu.

FIGURA 6.21 – Difratoograma de raios X com amostra sem tratamento (natural) da Formação Botucatu

FIGURA 6.22 – Difratoograma de raios X para amostra da Formação Serra Geral com tratamento térmico a 550° C.

FIGURA 6.23 – Difratoograma de raios X para amostra da Formação Serra Geral tratada com etileno glicol.

FIGURA 6.24 – Difratoograma de raios X de amostra da Formação Serra Geral sem tratamento (natural).

- **Análise Térmica Diferencial(ATD)**

O solo empregado neste ensaio sofreu tratamento preliminar de secagem em estufa a 60° e peneiramento em malha #400. No porta amostras constituído de tres orificios, foi intruduzido o material a ser analisado e dois padrões térmicamente inerte de óxido de alumínio.

Iniciou-se o ensaio em condições atmosféricas naturais, com aquecimento de 0 a 1040°C em velocidade de 12,5°C/minuto. A evolução do ensaio pode ser interpretada através de curvas de ATD relacionando a progressão da temperatura pelos efeitos

endotérmicos ou exotérmicos sofridos pela amostras. Os termogramas foram comparados com os padrões de SOUZA SANTOS (1989) e MACKENZIE (1957) e estão dispostos nas Figuras 6.25 e 6.26.

FIGURA 6.25 –Curva de ATD da Formação Botucatu.

FIGURA 6.26 - Curva de ATD do solo da Fm. Serra Geral.

O cruzamento dos resultados das técnicas de difração de raios X e ATD permitiu identificar a seguinte assembléia mineralógica para cada tipo de solo (Tabela 6.4).

TABELA 6.4 – Mineralogia das frações silte e argila dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, obtida pela difração de raios X e ATD.

Tipo de solo	Conteúdo Mineralógico
Serra Geral	caulinita , óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (gibbsita, goetita, hematita, magnetita).
Botucatu	caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (magnetita, bohemita, gibbsita) e quartzo.

6.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS

- Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) e da Superfície Específica (SE)

Determinou-se a CTC e SE da fração fina dos materiais inconsolidados (solos da formação Botucatu e Serra Geral) através do método da adsorção por Azul de metileno, conforme PEJON (1992).

Calcula-se a superfície específica através da seguinte Equação:

$$SE = \frac{3.67 \times V}{M} \quad (6.1)$$

onde:

SE – Superfície específica (m²/g)

V – volume da solução de azul de metileno gasto (ml)

M – massa do solo seco (g)

A capacidade de troca de cátions (CTC), expressa em meq/100g, pode ser obtida a partir da seguinte expressão (PEJON, 1992):

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{M} \quad (6.2)$$

onde:

V – Volume da solução de azul de metileno gasta (ml)

C – Concentração da solução de azul de metileno gasta (normalidade)

M – massa do solo seco (g)

Os valores de CTC e da superfície específica estão representados na Tabela 6.5.

TABELA 6.5 – Valores da capacidade de troca catiônica e de superfície específica dos materiais estudados, conforme a massa de amostra e o volume de azul de metileno empregado.

amostra	Massa de amostra (g)	Volume de azul de metileno (ml)	Superfície específica (m ² /g)	CTC (meq/100g)
Botucatu	2,9878	4,5	5,53	1,15
Serra Geral	2,3863	14	21,53	4,51
mistura	3,1460	11	12,83	2,69

Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos por ZUQUETTE *et al.* (1995) e por LEITE (1998a).

- **Capacidade de tamponamento dos solos**

A capacidade de tamponamento é expressa experimentalmente através das curvas de titulação e indicam as mudanças de pH resultantes da adição de um ácido ou uma base forte num solo em suspensão. A capacidade de tamponamento sempre é positiva e proporcional a inclinação da curva de titulação. Para um estudo comparativo deve-se aplicar o mesmo procedimento para uma prova em branco (solução pura sem o solo).

Como procedimento geral, um ácido ou uma base são adicionados ao solo em suspensão da mesma forma que numa titulação química de soluções e determina-se então, a adsorção aparente de OH^- e H^+ pela medida do pH em equilíbrio. A quantidade de ácido ou base necessária para o alcance de um determinado pH no solo, menos a quantidade de ácido ou base requerida para atingir o mesmo pH na prova em branco, reflete as propriedades de carga na superfície dos grãos de solo.

Quando o pH de um sistema de solo se altera rapidamente sob adição de um ácido ou de uma base, significa que o solo possui uma fraca habilidade em adsorver contaminantes em pH ácido ou alcalino.

A metodologia de laboratório adotada, baseou-se em parte na técnica empregada pela Escola Superior de Agricultura Luis de Queiróz (USP) para fins agrícolas (agronômicos), com algumas adaptações para se adequar a finalidade desejada. Esta técnica preconiza o uso de um volume de 200 cm^3 , se o solo for argiloso e 100 cm^3 se for arenoso. Porém para facilitar o cálculo e levando-se em conta a proximidade dos parâmetros adotou-se uma massa padrão de 200 gramas em solo seco para todas as amostras. Foram analisadas 3 amostras e uma solução em branco (sem solo) assim constituídas:

- Fm. Serra Geral (argilosa);
- Fm. Botucatu (arenosa);
- **mistura**
- Solução em branco

Inicialmente dissolveu-se 200 g de solo em 500 ml de água e acrescentou-se doses crescentes de 0 a 0,35g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na suspensão de solo e na solução aquosa (solução em branco). Após cada adição, agitou-se com bastonete e foram feitas leituras do pH de hora em

hora até a estabilização. A partir das curvas de titulação obtidas (Figura 6.27), traçaram-se as curvas de capacidade de tamponamento representadas na Figura 6.28.

FIGURA 6.27 – Curvas de titulação em pH ácido e alcalino para as suspensões dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, sua mistura e uma solução em branco.

FIGURA 6.28 – Curvas de capacidade de tamponamento das suspensões dos solos das formações Serra Geral e Botucatu, sua mistura e uma solução em branco em função do pH.

- Titulação potenciométrica dos solos com soluções de KCl

Os solos que possuem carga variável, tal como os de origem em climas tropicais, também apresentam a possibilidade de reverter o sinal (positivo ou negativo) da carga superficial líquida conforme o pH no ambiente aquoso. Este comportamento também se reflete nos tipos de íons (cátions ou ânions) que são preferencialmente adsorvidos na superfície das partículas minerais do solo. Se as partículas do solo possuírem quantidade maior de carga superficial positivo a adsorção ocorrerá preferencialmente por íons com carga negativa, caso contrário terão preferência na adsorção os íons positivos. Quando a carga líquida superficial for nula, no ponto de carga zero (PCZ), existirá uma tendência de adsorção igual para cátions e ânions (UEHARA & GILLMAN, 1981). De maneira geral, óxidos de ferro e alumínio contribuem para aumentar o PCZ de solos e a matéria orgânica, para abaixá-lo.

A método utilizado para determinação do PCZ foi o de titulação potenciométrica e seguiu o procedimento preconizado por CAMARGO *et al.* (1986). Consiste na titulação da amostra com H^+ e OH^- a três diferentes concentrações do eletrólito. A um determinado valor de pH quando as curvas de titulação se interceptam, os valores de H^+ e OH^- adsorvidos são os mesmos e, neste ponto a carga líquida independente da concentração salina é nula e recebe a denominação de ponto de efeito salino zero (PESZ). Como discutido no item 3.3, o PESZ (ou pH_0) representa a carga líquida resultante da adsorção de H^+ e OH^- e por isso, somente corresponde ao PCZ quando o solo for dominado por minerais com carga superficial dependente do pH (carga variável).

Os gráficos (Figuras 6.29, 6.30 e 6.31) foram construídos colocando-se na ordenada o pH de equilíbrio e na abcissa a quantidade de H^+ ou OH^- em meq/100g de solo. No pH desejado, na concentração específica, encontra-se na abcissa o valor da carga líquida.

Porém a carga superficial na maioria das vezes é mista ou seja uma mistura de carga variável e permanente. O sinal e a magnitude da carga permanente podem ser determinados dependendo do pH e da concentração da carga variável superficial positiva ou negativa. Quando a carga líquida resultante no pH_0 for diferente de zero, então o excesso constituirá a carga permanente (SINGH & UEHARA, 1988).

FIGURA 6.29 – Curvas de titulação potenciométrica para o solo da Formação Serra Geral.

FIGURA 6.30 - Curvas de titulação potenciométrica para o solo da Formação Botucatu.

FIGURA 6.31 – Curvas de titulação potenciométrica para a mistura.

- **Titulação potenciométrica da mistura com as soluções percolantes**

As curvas de titulação potenciométrica também permitem inferir as melhores condições de retenção para o solo de acordo com o pH em solução e a concentração da solução salina adicionada. A partir disso, tentou-se verificar a capacidade de retenção ou retardamento da **mistura** realizando-se esse ensaio com as mesmas soluções empregadas nos ensaios de coluna. As curvas de titulação resultantes estão representadas na Figura 6.32.

FIGURA 6.32 – Curvas de titulação potenciométrica com adição das soluções empregadas no ensaio de percolação em colunas.

- **Determinação do ΔpH e pH_0 dos solos**

O ΔpH permite reconhecer rapidamente a predominância ou não de carga variável num solo. Para tanto basta medir o pH de suspensão do solo em água e em KCl (1N). Com esses valores calcula-se o parâmetro ΔpH , definido como:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad (6.3)$$

O sinal e a magnitude de ΔpH correspondem ao sinal e à magnitude da carga superficial. Se ΔpH for zero ou tiver valor negativo pequeno ou ainda valor positivo, há

uma boa indicação de que o solo seja dominado por minerais com carga variável. Se o ΔpH for francamente negativo, nada se pode afirmar acerca da carga (se variável ou permanente) mas, que se esta diante de partícula de solo com grande densidade de carga negativa (CASANOVA, 1989).

Obtiveram-se os valores de pH_o para os solos estudados usando-se a Equação 6.4 (UEHARA, 1981):

$$\text{pH}_o = 2 \text{ pH (KCl)} - \text{pH (H}_2\text{O)} \quad (6.4)$$

Os resultados de ΔpH , pH_o e PESZ (titulação potenciométrica) estão representados na Tabela 6.6.

TABELA 6.6 – Resultados obtidos de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , ΔpH , pH_o e PESZ (titulação potenciométrica) para as amostras analisadas.

Amostra	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	ΔpH	pH_o	PESZ
Fm.Botucatu	5,07	4,89	-0.18	4.17	5,3
Fm. Serra Geral	5,47	6,33	+0.86	7.19	7,0
mistura	5,21	5,81	+0.6	6.41	6,6

O ponto isoelétrico dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al puros varia na faixa de 5,0 a 9,0 (Tabela 4.4), enquanto que o pH_o de solos tropicais mistos encontra-se comumente na faixa de pH entre 4 e 6 (CASANOVA, 1989).

7 ENSAIOS DE COLUNA

7.1 EQUIPAMENTO

Foi construído segundo projeto de LEITE *et al.* (1998b). Trata-se de um equipamento que permite a percolação simultânea de soluções contaminantes, sob mesma pressão, em várias colunas de solo. Utiliza um sistema de aplicação de pressão por ar comprimido que expande câmaras elásticas, no interior de reservatórios, impelindo as soluções para as colunas (Figura 7.1).

7.2 PREPARAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO E PERCOLAÇÃO COM ÁGUA

Tomando-se por base a curva de compactação para a **mistura**, os corpos de prova foram moldados diretamente nos cilindros destinados aos ensaios de coluna. Para manutenção dos níveis de condutividade hidráulica dentro dos critérios recomendados para o bom desempenho dos *liners* argilosos, já discutidos anteriormente, a moldagem dos corpos de prova foi feita nas seguintes condições:

- grau de compactação (energia Proctor normal $98\% \pm 1\%$),
- umidade em torno da umidade ótima (15,1%) entre 14,12% a 16,65%.

Os ensaios de transporte de contaminantes em laboratório iniciaram-se com a percolação de água deionizada através dos corpos de prova até ser atingida a estabilidade física (permeabilidade constante) e físico-química (condições de condutividade elétrica e pH constantes). Foram realizados em 11 amostras, das quais selecionaram-se 5 para percolação com soluções iônicas e uma (1) em branco (percolação apenas com água deionizada). A escolha das colunas recaiu preferencialmente aquelas amostras que apresentaram valores de condutividade hidráulica inferiores a 10^{-8} m/s.

Na Tabela 7.1 estão relacionados os principais parâmetros de compactação e os valores de condutividade hidráulica média (K_m) para os 11 corpos de prova. Nesta Tabela os seis (6) corpos de prova escolhidos estão assinalados em **negrito** e correspondem as colunas de número 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5), 11(6).

FIGURA 7.1 – (A) Fluxograma do sistema de percolação; (B) Corte longitudinal do reservatório de soluções mostrando suas partes internas; (C) Corte longitudinal com rebatimento, mostrando os componentes básicos da coluna de percolação: (1) bico receptor de polietileno; (2) entrada de ar com tampa rosca; (3) cap de PVC 110 mm; (4) placa de PVC perfurada; (5) anel de vedação; (6) cilindro de PVC para fixação da placa de PVC; (7) tubo de PVC crivado fixado ao cap; (8) sulcos na parede interna do tubo; (9) peneira 400 mesh; (10) abertura de ar; (11) coletor; (12) tubos lateral e central para efluentes; (13) braçadeiras de aço (LEITE *et al.*, 1998b)

TABELA 7.1 – Parâmetros de compactação e valores médios de condutividade hidráulica dos 11 corpos de prova submetidos ao ensaio de permeabilidade em colunas de percolação. Os dados assinalados em negrito correspondem aos corpos de prova selecionados para o ensaio de percolação em colunas.

ESPECIFICAÇÕES											
Coluna nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Massa espec. sólidos (g/cm ³)	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733	2,733
Mas. esp. séc. máx. (g/cm ³)	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
Umidade ótima (%)	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1	15,1
Altura coluna (cm)	15,26	15,26	15,14	15,14	15,28	15,28	15,27	15,27	15,26	15,26	15,27
Diâmetro coluna (cm)	9,78	9,78	9,76	9,76	9,77	9,77	9,76	9,76	9,76	9,76	9,76
Área da Base (cm ²)	75,12	75,12	74,82	74,82	74,97	74,97	74,82	74,82	74,68	74,68	74,82
Volume da coluna (cm ³)	1173	1173	1156	1156	1156	1156	1154,5	1154,5	1159,6	1159,6	1161,5
Massa do corpo de prova (g)	2417,19	2506,19	2450,47	2479,57	2474,10	2499,33	2497,40	2482,28	2489,92	2521,32	2502,93
Umid. de comp. (%)	14,12	16,09	14,70	16,21	15,18	16,43	15,78	16,65	15,62	16,46	15,76
Total de golpes	90	90	88	88	88	88	88	88	89	89	89
Grau de compactação%	0,960	0,979	0,983	0,982	0,988	0,988	0,993	0,980	0,983	0,993	0,990
Massa esp. úmida (g/cm ³)	2,061	2,137	2,120	2,145	2,140	2,162	2,162	2,150	2,137	2,174	2,155
Massa esp. seco (g/cm ³)	1,806	1,840	1,848	1,846	1,858	1,857	1,868	1,843	1,849	1,867	1,862
Índice de vazios (e)	0,513	0,485	0,479	0,481	0,471	0,472	0,463	0,483	0,478	0,464	0,468
Porosidade (n)	0,339	0,327	0,324	0,325	0,320	0,321	0,317	0,326	0,323	0,317	0,319
Grau de saturação (%)	75,13	90,67	83,91	92,15	88,11	95,19	93,07	94,26	89,21	96,97	92,01
Volume de Vazios (cm ³)	397,65	383,10	374,54	375,47	369,92	370,61	365,56	376,02	376,76	367,5932	370,2862
Condutividade hidráulica (m/s)	2,88 x 10 ⁻⁸	3,24 x 10 ⁻⁹	1,41 x 10 ⁻⁸	5,96 x 10 ⁻⁹	8,77 x 10 ⁻⁹	5,12 x 10 ⁻⁹	2,31 x 10 ⁻⁸	5,06 x 10 ⁻⁹	1,83 x 10 ⁻⁸	8,1 x 10 ⁻⁹	1 x 10 ⁻⁸

A percolação com água deionizada foi mantida por gravidade numa pressão equivalente a 6,5 m de coluna d'água (65 kPa) durante um período aproximado de 3 meses. As condições físico-químicas e a condutividade hidráulica foram monitoradas no decorrer do ensaio através do controle dos parâmetros de pH, condutividade elétrica e do volume dos efluentes coletados a intervalos regulares de 3 dias. Esta fase foi concluída ao serem alcançadas as condições de estabilidade físico-química ($\text{pH} \pm 0,5$ e condutividade elétrica $\cong 0$) e de permeabilidade ($K \pm 1 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$).

A condutividade hidráulica foi calculada isolando-se o termo K da Equação 2.4.

Os resultados de condutividade hidráulica foram confrontados graficamente com os parâmetros de compactação w e ρ_d , Figura 7.2. Marcaram-se duas linhas tracejadas limitando os pontos, com valores de K abaixo de 10^{-8} m/s , aceitáveis ao ensaio. Procedimento similar foi adotado relacionando-se, através de gráfico de pontos, a umidade de moldagem e a condutividade hidráulica média de cada coluna (Figura 7.3). Obtido o gráfico traçou-se a curva de melhor ajuste e a delimitação dos resultados acima e abaixo do valor de K igual a 10^{-8} m/s .

FIGURA 7.2- Plotagem de valores, dos corpos de prova compactados, para o ensaio de condutividade hidráulica e delineamento do contorno de condutividade hidráulica constante (10^{-8} m/s) com base na curva de compactação Proctor Normal para a mistura.

As curvas de variação dos parâmetros de K e físico-químicos (pH e CE) em função do número de volumes de vazios de cada corpo de prova percolado (T), para as seis colunas escolhidas, estão representadas nas Figuras 7.4 a 7.8 e 7.9 a 7.23. Ressalta-se, no entanto, que as determinações para E_h só puderam ser implementadas na fase de percolação com soluções contaminantes.

FIGURA 7.3 - Determinação da condutividade hidráulica em função umidade de moldagem em corpos de prova moldados com energia Proctor Normal para a **mistura**.

7.3 PERCOLAÇÃO COM SOLUÇÕES CONTAMINANTES

Iniciou-se a etapa de percolação com as soluções contaminantes interrompendo-se o fluxo da água e acionando-se a percolação das soluções contendo os íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- nas concentrações apresentadas na Tabela 7.2. A pressão das soluções transmitida através do sistema de injeção do equipamento foi mantida a 76 kPa e a temperatura a $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

TABELA 7.2 – Concentrações dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- nas soluções influentes.

Coluna Nº	1	2	3	4	5	6
Concentração de Cu:K:Cl (mg/l)	10:50:53	50:10:60	50:250:290	200:200:410	250:50:320	0:0:0

Durante os ensaios foram medidos os volumes das soluções efluentes. Atingido o volume de solução correspondente ao volume vazios do corpo de prova de cada coluna, foram retiradas amostras do efluente para análises químicas (concentração da substância) e físico-químicas (pH, Eh, condutividade elétrica, potencial elétrico e temperatura).

Relacionando-se o volume de efluente com o tempo da percolação foi possível calcular a variação da condutividade hidráulica (Figuras 7.4 a 7.8).

A percolação com as soluções prosseguiu até que a concentração do efluente atingiu, no mínimo, valores iguais a concentração inicial da solução.

Os resultados foram analisados através de gráficos relacionando-se os parâmetros: condutividade hidráulica, condutividade elétrica, pH, Eh e concentração relativa das soluções em função do número de volumes de vazios percolado T (Figuras 7.9 a 7.23).

Para análise dos parâmetros físico-químicos e químicos (concentração dos íons K^+ , Cl^- e Cu^{++} em solução) foram empregadas os seguintes equipamentos:

- Cobre (Cu^{++}) – Análise química qualitativa por espectrofotômetro de absorção atômica com polarizador Zeeman, modelo Z-8100, marca Hitachi;
- Potássio (K^+) – Fotômetro de chama, modelo B262, marca microNal;
- Cloreto (Cl^-) - Espectrofotômetro ultravioleta de leitura direta modelo DR/2000 marca Hach;
- Eh – pH-metro, modelo B374, marca microNal;
- pH – pH-metro, modelo DM21, marca DIGIMED;
- CE – Condutivímetro, modelo 650, marca ANALYSER.

7.3.1 Resultados Obtidos

• Condutividade Hidráulica

As Figuras 7.4 a 7.8 apresentam os gráficos de variação da condutividade hidráulica com o número de volume de vazios percolado nos cinco ensaios.

FIGURA 7.4 – Curva de variação da condutividade hidráulica (K) contra o volume de vazios (T) percolado para o ensaio 1.

FIGURA 7.5 – Curva de variação da condutividade hidráulica(K) contra volume de vazios (T) percolado para o ensaio 2.

FIGURA 7.6 – curva de variação da condutividade hidráulica (K) contra volume de vazios (T) percolado para o ensaio 3.

FIGURA 7.7 – curva de variação da condutividade hidráulica(K) contra o volume de vazios (T) percolado para o ensaio 4.

FIGURA 7.8 – Curva de variação da condutividade hidráulica (K) contra volume de vazios (T) percolado para o ensaio 5.

• Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos, foram avaliados através de curvas de variação da condutividade elétrica (CE), potencial hidrogeniônico (pH) e potencial elétrico (Eh) em função do volume de vazios percolado (T). As curvas para cada ensaio estão representados nas Figuras 7.9 a 7.23.

FIGURA 7.9 – Curva de variação da condutividade elétrica (CE) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 1.

FIGURA 7.10 – Curva de variação do potencial hidrogeniônico (pH) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 1.

FIGURA 7.11 – Curva de variação do potencial elétrico (Eh) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 1.

FIGURA 7.12 – Curva de variação da condutividade elétrica (CE) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 2.

FIGURA 7.13 – Curva de variação do potencial hidrogeniônico (pH) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 2.

FIGURA 7.14 – Curva de variação do potencial elétrico(Eh) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 2.

FIGURA 7.15 – Curva de variação da condutividade elétrica (CE) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 3.

FIGURA 7.16 – Curva de variação do potencial hidrogeniônico (pH) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 3.

FIGURA 7.17 – Curva de variação do potencial elétrico (Eh) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 3.

FIGURA 7.18 – Curva de variação da condutividade elétrica (CE) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 4.

FIGURA 7.19 – Curva de variação do potencial hidrogeniônico (pH) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 4.

FIGURA 7.20 – Curva de variação do potencial elétrico(Eh) em função do número devolumes de vazios percolado (T) para a coluna 4.

FIGURA 7.21 – Curva de variação da condutividade elétrica (CE) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 5.

FIGURA 7.22 – Curva de variação do potencial hidrogeniônico (pH) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 5.

FIGURA 7.23 – Curva de variação do potencial elétrico (Eh) em função do volume de vazios percolado (T) para a coluna 5.

• Curvas de Chegada

Foram traçadas curvas de tendência polinomial aos pontos de concentrações relativas (C/C_0) dos íons K^+ , Cl^- e Cu^{++} *versus* o número de volumes de vazios percolado (T). Para avaliação do comportamento destes íons em relações as variáveis físico-químicas

confrontaram-se estas curvas com as curvas de evolução dos parâmetros Eh e pH, tal como apresentado nas Figuras 7.24 a 7.38.

FIGURA 7.24 – Curvas de chegada dos íons Cu^{++} , K^{+} e Cl^{-} obtidas a partir da coluna 1.

FIGURA 7.25 – Curva de variação do pH contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, incluindo o PESZ do solo na coluna 1.

FIGURA 7.26 – Curva de variação do Eh contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, na coluna 1, modificado da Figura 7.11.

FIGURA 7.27 – Curvas de chegada dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- obtidas a partir do ensaio 2.

FIGURA 7.28 – Curva de variação do pH contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, incluindo o PESZ do solo na coluna 2.

FIGURA 7.29 – Curva de variação do Eh contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, na coluna 2, modificado da Figura 7.14.

FIGURA 7.30 – Curvas de chegada dos íons Cu⁺⁺, K⁺ e Cl⁻ obtidas a partir do ensaio 3.

FIGURA 7.31 – Curva de variação do pH contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes na coluna 3, incluindo o PESZ do solo.

FIGURA 7.32 – Curva de variação do Eh contra o nº. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, na coluna 3, modificado da Figura 7.17.

FIGURA 7.33 – Curvas de chegada dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- obtidas a partir do coluna 4.

FIGURA 7.34 – Curva de variação do pH contra o n°. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes na coluna 4, incluindo o PESZ do solo.

FIGURA 7.35 – Curva de variação do Eh contra o n°. de volumes de vazios percolado das soluções efluentes com contaminantes, na coluna 4, modificado da Figura 7.20.

FIGURA 7.36 – Curvas de chegada dos íons Cu^{++} , K^+ e Cl^- obtidas a partir do ensaio 5.

FIGURA 7.37 – Curva de variação do pH contra o nº. de volumes de vazios percolado (T) das soluções efluentes com contaminantes na coluna 5, incluindo o PESZ do solo.

FIGURA 7.38 – Curva de variação do pH contra o nº. de volumes de vazios percolado (T) das soluções efluentes com contaminantes, na coluna 5, modificado da Figura 7.23.

• Diagramas de Estabilidade pH x Eh

O Eh juntamente com o pH, tal como descrito no item 4.1.4, são fatores físico-químicos controladores da mobilidade de alguns elementos no ambiente, dentre eles o cobre. Em vista disso foram sobrepostos os valores de pH contra os de Eh obtidos em cada ensaio, aos campos de estabilidade do cobre num sistema Cu-H₂O-O₂ à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm (Figura 4.1). Os diagramas obtidos se encontram nas Figuras 7.39 a 7.43.

FIGURA 7.39 - Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema Cu-H₂O-O₂ a 25°C e 1 atm para o experimento 1.

FIGURA 7.40 - Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2$ a 25°C e 1 atm para o experimento 2.

FIGURA 7.41 - Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2$ a 25°C e 1 atm para o experimento 3.

FIGURA 7.42 - Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2$ a 25°C e 1 atm para o experimento 4.

FIGURA 7.43 - Valores de Eh x pH das soluções efluentes sobreposto ao diagrama de estabilidade do cobre num sistema $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2$ a 25°C e 1 atm para o ensaio 5.

7.3.2 Modelagem Analítica

As condições para o ensaio de transporte considerando fluxo constante, unidimensional, são descritas pelas seguintes expressões:

$$C(x,0)=0 \quad \text{para } x \geq 0$$

$$C(0,t)=C_0 \quad \text{para } t \geq 0$$

$$C(\infty,t)=0 \quad \text{para } t \geq 0$$

A partir destas condições de contorno para um solo saturado homogêneo foram calculados os parâmetros de transporte dos íons percolados.

Para o cálculo da dispersão hidrodinâmica em cada curva de chegada, determinou-se antes o fator de retardamento (R_d), obtido através da área acima da curva de chegada (Equação 5.30, SHACKELFORD (1994)). Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), calculados pela Equação 5.26, foram tomados como a média dos valores calculados para os pontos C/C_0 iguais a 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8. Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) e o número de Peclet (P_L) foram calculados pelas equações 5.17 e 5.31. Todos esses parâmetros encontram-se na Tabela 7.3.

TABELA 7.3 – Tabela apresentando os parâmetros de transporte e atenuação obtidos através da resolução analítica.

Ensaio	Íon	$C_0(\text{mg/l})$	$\bar{v} \text{ (cm/s)}$	R_d	$D_{h_m} \text{ (cm}^2\text{/s)}$	$K_d(\text{cm}^3\text{/g)}$	P_L
1	K	50	$3,03 \cdot 10^{-3}$	10,55	$2,13 \cdot 10^{-4}$	1,54	2,17
	Cl	53	$3,03 \cdot 10^{-3}$	10,57	$2,25 \cdot 10^{-4}$	1,54	2,05
	Cu	10	$3,03 \cdot 10^{-3}$	*	*	*	*
2	K	10	$4,37 \cdot 10^{-3}$	7,38	$1,54 \cdot 10^{-4}$	1,04	4,3
	Cl	60	$4,37 \cdot 10^{-3}$	13,26	$2,65 \cdot 10^{-4}$	1,99	2,49
	Cu	50	$4,37 \cdot 10^{-3}$	*	$5,29 \cdot 10^{-5}$	*	12,5
3	K	250	$4,06 \cdot 10^{-3}$	6,37	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,88	2,52
	Cl	290	$4,06 \cdot 10^{-3}$	7,35	$2,64 \cdot 10^{-4}$	1,04	2,35
	Cu	50	$4,06 \cdot 10^{-3}$	*	$6,17 \cdot 10^{-5}$	*	10,06
4	K	200	$5,63 \cdot 10^{-3}$	6,04	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,84	5,91
	Cl	410	$5,63 \cdot 10^{-3}$	7,38	$4,96 \cdot 10^{-4}$	1,06	1,73
	Cu	200	$5,63 \cdot 10^{-3}$	12,37	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,89	0,76
5	K	50	$3,96 \cdot 10^{-3}$	4,51	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,58	2,24
	Cl	320	$3,96 \cdot 10^{-3}$	6,25	$2,65 \cdot 10^{-4}$	0,86	2,28
	Cu	250	$3,96 \cdot 10^{-3}$	9,49	$1,22 \cdot 10^{-3}$	1,4	0,5

* - dados ainda insuficientes – experimento em andamento.

7.3.3 Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v.6

Condições para modelagem dos ensaios de coluna:

- Velocidade linear média constante (Velocidade de fluxo de Darcy média (v)) para a solução percolante em cada coluna;
- Na borda superior da coluna de amostra a massa de contaminante foi considerada infinita e a concentração constante;
- Na borda inferior da coluna de solo o fluxo foi considerado constante e a camada com espessura infinita.
- Foram desconsiderados o decaimento radioativo e biológico.
- Concentração de fundo nula para os íons K^+ , Cu^{++} e Cl^- .

Através da resolução semi-analítica da equação implementada no programa POLLUTE v.6, foram ajustadas curvas aos dados de variação da concentração dos efluentes em função do tempo para cada íon. Neste ajuste foram adotados valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) em cm^2/dia e coeficiente de distribuição (K_d) em cm^3/g que melhor se adequaram a curva de ajuste. Mantiveram-se fixos os fatores, porosidade (n), massa específica seca em g/cm^3 , espessura da coluna em cm, diâmetro da coluna em cm, velocidade de fluxo de Darcy média (v) cm/dia . O R_d pode ser calculado pela Equação 5.17 a partir do valor de K_d obtido pela modelagem. A seguir são apresentados os resultados das modelagens obtidos para os íons K^+ , Cl^- e Cu^{++} nas colunas 1 a 5 (Figura 7.46 a 7.57). Não são apresentados os resultados das colunas 1,2 e 3 para o Cu^{++} pois os valores obtidos são insuficientes.

FIGURA 7.44 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon K^+ no ensaio 1.

FIGURA 7.45- Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cl^- no ensaio 1.

FIGURA 7.46- Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon K^+ no ensaio 2.

FIGURA 7.47 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cl^- no ensaio 2.

FIGURA 7.48 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon K^+ no ensaio 3.

FIGURA 7.49- Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cl^- no ensaio 3.

FIGURA 7.50 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon K^+ no ensaio 4.

FIGURA 7.51- Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cl^- no ensaio 4.

FIGURA 7.52- Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cu^{2+} no ensaio 4.

FIGURA 7.53 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon K^+ no ensaio 5.

FIGURA 7.54 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cl^- no ensaio 5.

FIGURA 7.55 - Modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE v6 para o íon Cu^{2+} no ensaio 5.

Os resultados comparativos dos parâmetros de transporte e atenuação, fator de retardamento (R_d), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), coeficiente de distribuição (K_d) e número de Peclet (P_L) modelados pelas resoluções analítica e semi-analítica estão apresentados na Tabela 7.4.

TABELA 7.4 – Relação dos parâmetros de transporte obtidos através das modelagens com as resoluções analítica e a semi-analítica (POLLUTE). Consideram-se os melhores resultados aqueles destacados em negrito.

Ensaio	Íon	C ₀ (mg/l)	v (cm/s)	ANALITICA				SEMI-ANALITICA (POLLUTE)				Processo de transporte
				R _d	Dh _m (cm ² /s)	K _d (cm ³ /g)	P _L	R _d	Dh _m (cm ² /s)	K _d (cm ³ /g)	P _L	
1	K	50	9,92.10 ⁻⁶	10,55	2,13.10 ⁻⁴	1,54	2,17	4,44	5,79.10 ⁻⁵	0,61	2,62	Advec/difus
	Cl	53	9,92.10 ⁻⁶	10,57	2,25.10 ⁻⁴	1,54	2,05	4,55	6,6.10 ⁻⁵	0,63	2,29	Advec/difus
	Cu	10	9,92.10 ⁻⁶	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2	K	10	1,42.10 ⁻⁵	7,38	1,54.10 ⁻⁴	1,04	4,3	4,13	1,1.10 ⁻⁴	0,55	1,96	Advec/difus
	Cl	60	1,42.10 ⁻⁵	13,26	2,65.10 ⁻⁴	1,99	2,49	4,84	1,16.10 ⁻⁴	0,675	1,86	Advec/difus
	Cu	50	1,42.10 ⁻⁵	*	5,29.10 ⁻⁵	*	12,5	*	*	*	*	*
3	K	250	1,3.10 ⁻⁵	6,37	2,46.10 ⁻⁴	0,88	2,52	4,76	2,89.10 ⁻⁴	0,65	0,69	difusivo
	Cl	290	1,3.10 ⁻⁵	7,35	2,64.10 ⁻⁴	1,04	2,35	4,88	2,89.10 ⁻⁴	0,67	0,69	difusivo
	Cu	50	1,3.10 ⁻⁵	27,25	6,17.10 ⁻⁵	*	10,06	21,85	2,49.10 ⁻⁴	3,6	0,8	difusivo
4	K	200	1,84.10 ⁻⁵	6,04	1,45.10 ⁻⁴	0,84	5,91	3,15	1,12.10 ⁻⁴	0,38	2,5	Advec/difus
	Cl	410	1,84.10 ⁻⁵	7,38	4,96.10 ⁻⁴	1,06	1,73	3,83	2,08.10 ⁻⁴	0,5	1,34	Advec/difus
	Cu	200	1,84.10 ⁻⁵	12,37	1,13.10 ⁻³	1,89	0,76	4,96	2,66.10 ⁻⁴	0,7	1,05	difusivo
5	K	50	1,26.10 ⁻⁵	4,51	2,7.10 ⁻⁴	0,58	2,24	6,30	2,89.10 ⁻⁵	0,9	6,63	Advec/difus
	Cl	320	1,26.10 ⁻⁵	6,25	2,65.10 ⁻⁴	0,86	2,28	6,01	1,45.10 ⁻⁵	0,85	13,26	Advec/difus
	Cu	250	1,26.10 ⁻⁵	9,49	1,22.10 ⁻³	1,4	0,5	7,24	2,45.10 ⁻⁵	1,06	7,82	Advec/difus

* - dados insuficientes

7.3.4 Seletividade de Troca Iônica

Os coeficientes de seletividade (K_s) foram calculados de acordo com a Equação 4.9:

$$K_s = \frac{(C_A^{a+})^{1/a} X_{1/b} B}{(C_B^{b+})^{1/b} X_{1/a} A}$$

onde:

X = íons trocáveis em meq/100g;

C_A e C_B = concentrações dos íons solúveis em mmol/l;

a e b = valências de A e B respectivamente.

Os coeficientes de seletividade para os três possíveis pares de íons possíveis foram os seguintes:

$$K_{s(K/Cl)} = \frac{(C_K) X_{Cl}}{(C_{Cl}) X_K}$$

$$K_{s(Cu/Cl)} = \frac{(C_{Cu})^{1/2} X_{Cl}}{(C_{Cl}) X_{1/2} Cu}$$

$$K_{s(Cu/K)} = \frac{(C_{Cu})^{1/2} X_K}{(C_K) X_{1/2} Cu}$$

Para a determinação da quantidade de íons trocáveis (K^+ , Cl^- e Cu^{++}) e da concentração destes mesmos íons em solução, levou-se em conta o balanço de massa das concentrações das soluções influentes e efluentes nas colunas de solo. Os íons trocáveis foram calculados individualmente pelo massa total do íon na solução influente, subtraído da quantidade total do íon solúvel no efluente expresso em miliequivalentes por 100g (meq/100g) em massa de solo seco.

Os coeficientes de seletividade para a combinação de três pares de íons K-Cl, Cu-K e Cu-Cl calculados de acordo com a Equação 4.9, utilizando-se os valores obtidos para os íons trocáveis e concentração dos íons em solução para cada coluna (Tabela 7.5), são apresentados na Tabela 7.6. Não estão relacionados os resultados para o Cu^{++} nas colunas 1, 2 e 3 porque os valores obtidos foram insuficientes.

Tabela 7.5- Íons trocáveis e concentração dos íons em solução para cada coluna.

coluna	elemento	C ₀ (mg/l)	X _{retida} (meq/100g)	C(mol/l)
1	K	50	0,234314	0,000539
2	K	10	0,032625	0,00013
3	K	250	0,703362	0,003222
4	K	200	0,534835	0,00303
5	K	50	0,097223	0,000688
1	Cl	52	0,274108	0,000677
2	Cl	59	0,387109	0,000675
3	Cl	265	1,037051	0,003856
4	Cl	395	1,477511	0,007674
5	Cl	343	0,94939	0,006104
1	Cu	10	*	*
2	Cu	50	*	*
3	Cu	50	*	*
4	Cu	200	1,349587	0,004105
5	Cu	250	1,260225	0,004891

* dados insuficientes-experimento em andamento

Tabela 7.6 – Coeficientes de seletividade de troca para os pares de íons K-Cl, Cu-K e Cu-Cl em cada coluna.

Coluna	K _s para os pares de íons			Ordem de seletividade
	K-Cl	Cu-K	Cu-Cl	
1	0,980	*	*	Cl>K
2	0,400	*	*	Cl>K
3	0,740	*	*	Cl>K
4	0,832	4,19	3,49	Cu> Cl>K
5	0,825	4,47	3,69	Cu>Cl>K

* dados insuficientes – experimento em andamento

8 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

8.1- ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

- Índices Físicos

Pelos resultados obtidos da análise granulométrica conjunta, se observa que a mistura empregada possui em torno de 30% de fração argilosa, 60% de material que passa pela peneira #200 (fração silte e argila) e o índice de plasticidade é de 8%. De acordo com SHARMA & LEWIS (1994) e ROWE *et al.*(1997), estes critérios satisfazem algumas exigências técnicas para o bom desempenho de *liners* de solos argilosos.

A distribuição percentual das frações granulométricas (verificar Tabela 6.2) permite distinguir um índice significativamente superior da fração argila em relação a fração silte nas amostras tratadas com dispersor bamboleante. Estes ensaios executados na **mistura** confirmam a eficiência do método com este dispersor para desagregação da fração fina (principalmente argila), eliminando o efeito de floculação e resultando numa distribuição granulométrica mais representativa do material em estudo.

Os solos estudados e a **mistura** foram classificados segundo o Sistema de Classificação Textural dos Solos e o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS) como mostra a Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Classificação dos materiais estudados segundo o Sistema de Classificação dos Solos, quanto a textura e o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS)

MATERIAL	CLASSIFICAÇÃO	
	SUCS	TEXTURAL
Serra Geral	argila pouco plástica com areia	argila siltosa
Botucatu	areia argilo-siltosa	areia fina argilosa
mistura	areia argilosa	areia fina argilosa

• Análise Mineralógica

A mineralogia da fração fina dos materiais inconsolidados tanto arenosos (Formação Botucatu) quanto argilosos (Formação Serra Geral) revelou ser rica em óxidos e hidróxidos (Fe, Al) e argilominerais do grupo da caulinita, de acordo com a paragênese encontrada em solos de clima tropical. Segundo NOGAMI & VILLIBOR (1995), quando a fração fina for constituída por essa mineralogia pode-se classifica-los como solos lateríticos.

• Capacidade de Tamponamento

A capacidade de tamponamento para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e para a **mistura** pode ser estimada através das curvas de titulação (Figura 6.27) ou pelas curvas de capacidade de tamponamento (Figura 6.28). As curvas de titulação com declividades mais acentuadas indicam menor condição de resistir a variações de pH e conseqüentemente menores capacidades de tamponamento, enquanto que curvas menos inclinadas indicam maior capacidade de tamponamento. Através das curvas de tamponamento podem ser obtidos valores da capacidade de tamponamento em função do pH.

Pela análise das Figuras 6.27 e 6.28 observa-se uma baixa capacidade de tamponamento entre os valores pH de 5,5 a 7,5 para o Formação Serra Geral; 4,5 a 9 para a Formação Botucatu e de 5 a 8 para a **mistura**. Abaixo ou acima destes valores extremos os solos passam a adquirir uma capacidade de tamponamento mais pronunciada. Conforme o comportamento geral de cada curva constata-se ainda, que a capacidade de tamponamento é diferenciada para cada amostra. As amostras que resistiram melhor as alterações de pH, referente as curvas de titulação que se

mantêm mais sub-horizontalizadas, para o gráfico da Figura 6.27, ou mais inclinadas, no caso da Figura 6.28, apresentaram capacidade de tamponamento e retenção mais acentuadas mediante a adição de soluções ácidas ou alcalinas. Dentro os solos estudados a ordem de retenção foi a seguinte:

$$\text{Fm. Serra Geral} > \text{mistura} > \text{Fm. Botucatu}$$

Percebe-se que os materiais que possuem as maiores capacidades de tamponamento são aqueles que contêm maiores percentuais em partículas fração argila e que possuem os maiores valores de CTC e superfície específica.

• Titulação Potenciométrica com Soluções de KCl

Conforme as Figuras 6.29, 6.30 e 6.31 demonstram o deslocamento no valor de pH correspondente ao ponto de efeito salino zero (PESZ) para a direita indica um excesso de carga superficial permanente com sinal negativo. Este valor para os solos das Formações Serra Geral, Botucatu e sua **mistura** foram respectivamente de 0,07; 0,01 e 0,065 meq/100g. Comparando-se com valores de CTC total obtidos para os mesmos materiais, que foram de 4,51; 1,15 e 2,69 meq/100g (Tabela 6.6), constata-se que os percentuais de carga permanente com relação aos de carga variável, são pouco significativos na contribuição da carga líquida superficial negativa do solo.

É importante ressaltar que a CTC é útil para o estabelecimento das características de carga total negativa em solos com superfície de carga permanente, no entanto, a medida que a CTC varia conforme o pH em solos onde a carga variável é predominante, estes resultados devem ser tomados com cuidado.

A pequena contribuição da carga permanente à carga líquida superficial do solo permite relacionar estreitamente os valores de pH correspondentes ao PESZ ao ponto de carga zero (PCZ). Por isso, algumas interpretações conferidas ao PESZ são atribuídas ao PCZ.

Levantamentos realizados por OLIVEIRA & MENK (1984), em latossolos roxos nas camadas subsuperficiais (80-100 cm) da região estudada, obtiveram um teor médio de ferro total em torno de 22%, variando de 17% até 31%, percentagem que reflete a grande quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Estes teores explicam o elevado PCZ=7 alcançado pelo material derivado da Formação Serra Geral (Tabela 3.4). Por outro lado o solo da Formação Botucatu tem

um PCZ baixo=5,3 possivelmente devido a menor quantidade em óxidos e hidróxidos de Fe e Al em sua composição (Figuras 6.29, 6.30 e 6.31) porém, para esta comprovação é necessário a realização de análise mineralógica quantitativa.

As curvas de titulação potenciométrica também permitem inferir as melhores condições de retenção para o solo. De acordo com o comportamento das curvas de titulação (Figuras 6.29, 6.30, 6.31 e 6.32), algumas considerações podem ser feitas, visando a interpretação do comportamento de retenção dos contaminantes iônicos pelo solo:

- Acima do PESZ (PCZ) a tendência é de aumentarem as cargas variáveis negativas (quimiosorção de OH^-) no solo e portanto a retenção de solutos catiônicos torna-se mais efetiva. Ao contrário, abaixo do PESZ (PCZ) as cargas positivas é que predominam e portanto a sorção de ânions é mais atuante;
- Verificando-se as curvas de titulação, constata-se que as melhores condições de retenção são alcançada em soluções com pH alcalino ($\text{pH} > 8$) ou ácido ($\text{pH} < 5$);
- Observa-se a capacidade de retenção dos solos varia conforme a concentração eletrolítica das soluções. Concentrações iônicas mais elevadas, aumentam efetivamente a capacidade de tamponamento (CT) das suspensões de solo. As curvas de titulação potenciométrica correspondentes a concentrações baixas (0,001N), com menores declividades (menor quantidade de H^+ e OH^- retida), indicam menor capacidade de tamponamento pelo solo. Por outro lado, para concentrações altas (0,1 N) as curvas são mais horizontalizadas (maior quantidade de H^+ e OH^- sorvido), assinalando um aumentando na capacidade de tamponamento. Esse comportamento também pode ser comprovado, através das curvas de titulação potenciométrica com as soluções percolantes (Figura 6.32) e pelos resultados obtidos nos ensaios de coluna, para a **mistura**, onde a massa de solutos (K^+ e Cl^-) retida foi proporcional a concentração das soluções influentes (Tabela 7.5);
- O valor de pH correspondente ao PCZ (PESZ) indica um equilíbrio de cargas variáveis. Considerando pequena a contribuição da carga permanente tem-se no solo um equilíbrio de cargas positivas e negativas e portanto uma capacidade igual de troca de cátions e ânions.

Os valores de PCZ (PESZ) para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e a **mistura** são respectivamente de 7,0; 5,3 e 6,6 (Figuras 6.29, 6.30 e 6.31).

Apesar das condições eletroquímicas de retenção serem mais favoráveis para cátions em valores em $\text{pH} > 8$ e para ânions em $\text{pH} < 5$ os valores intermediários, ou seja um pouco acima e um pouco abaixo do PCZ ($\text{pH} = 6,6$), dispõe de condições equilibradas tanto para retenção de cátions quanto de ânions nestes ambientes.

Considerando que a quantidade de ânions possa ser tão abundante quanto a de cátions em águas naturais, então a característica sorciva apresentada por estes materiais constitui uma qualidade importante na pretensão de aplica-lo à construção de barreiras protetoras.

- **Titulação Potenciométrica com as Solução Percolantes**

A capacidade de retenção do solo está diretamente relacionada com a concentração salina das soluções. Porém percebe-se através do comportamento do Cu^{++} (Figura 6.32), no ensaio de titulação potenciométrica, que a valência também tem uma influencia marcante na CT (ou capacidade de retenção) do solo. Para concentrações baixas de Cu^{++} (10 e 50 mg/l) as curvas são mais inclinadas, indicando baixa CT, por outro lado, para concentrações altas de Cu^{++} (200 e 250 mg/l) as curvas tendem a ser menos inclinadas e a CT é comparativamente mais elevada. Isto demonstra, o aumento da CT com o aumento da concentração do íon bivalente (Cu^{++}).

- **ΔpH e pH_0**

Os resultados de ΔpH obtidos para todas as amostras permitem inferir que o solo é dominado por minerais com carga variável.

Os valores obtidos para a pH_0 das amostras definem o solo da Formação Botucatu como um solo tropical misto e o da Formação Serra Geral com a mesma denominação mas, com um grande percentual de óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Comparando-se os valores de pH_0 obtidos por este método com aqueles por titulação potenciométrica (Tabela 6.6) observa-se razoável aproximação para os solos da Fm. Serra Geral e a **mistura** enquanto que para solo da Fm. Botucatu há uma acentuada discrepância.

8.2 ENSAIOS DE COLUNA

8.2.1 Percolação com Água

- **Ensaio de Permeabilidade**

Conforme critérios de compactação com energia Proctor Normal, as amostras que apresentaram níveis de K inferiores estão situados na zona limite entre os graus de saturação (S_r) 90% e 100% (Figura 7.2). Nota-se, que as condições ideais de umidade de moldagem para a manutenção dos índices de condutividade hidráulica inferiores a $5 \cdot 10^{-9}$ m/s para a mistura, situam-se entre 16% e 16,5% (Figura 7.3).

8.2.2 Percolação com Soluções Contaminantes

- **Condutividade Hidráulica**

A avaliação da condutividade hidráulica (K) através dos gráfico deste parâmetro em função do número de volume de vazios percolado (T) com soluções iônicas (Figuras 7.4 a 7.8) revela uma redução progressiva até a estabilização para os ensaios nas colunas 1 a 4 e um significativo crescimento apenas para a coluna 5.

Como trata o subitem 2.2.2, vários fatores físico-químicos podem ser responsáveis pela redução da condutividade hidráulica, porém a forte adsorção do ânion Cl^- pode explicar o comportamento apresentado pelos ensaios das colunas 1 a 4.

No ensaio da coluna 5, contudo, algumas causas podem ser responsáveis pela elevação da condutividade hidráulica. Entre elas, o aumento da concentração eletrolítica das soluções salinas, a substituição de cátions de menor valência (K^+ , Cl^- e outros que possam estar aderidos) por cátions de maior valência (Cu^{++}) e o decréscimo do pH.

Considerando-se o desempenho de todas as colunas observa-se que, após atingirem a estabilidade os valores de condutividade hidráulica situaram-se entre 1×10^{-7} e 3×10^{-7} cm/s. Por isso, mesmo com a elevação da condutividade hidráulica apresentada pela coluna 5 o material

demonstra possuir um bom comportamento das soluções contaminantes, se mantendo com valores muito próximos aos aceitáveis pelas normas de regulamentação de barreiras protetoras.

• Parâmetros Físico-Químicos

A condutividade elétrica (Figuras 7.9, 7.12, 7.15, 7.18 e 7.21) oferece informações sobre a concentração salina das soluções. Ela será tanto maior quanto maior for a concentração das soluções eletrolíticas. Mediante tal comportamento, foi possível acompanhar durante os experimentos as variações das concentrações eletrolíticas nas soluções efluentes de cada coluna.

Para controlar o nível de lavagem e de retenção dos eletrólitos pelo solo comparou-se o valores de CE de entrada (influyente) e de saída (efluente) das soluções nas colunas. Foi observado uma redução progressiva durante a percolação com água até valores próximos de zero e um aumento até igualar e as vezes superar os valores registrados nas soluções influentes.

Acompanhando-se as curvas de pH x T e Eh x T (Figuras 7.9 a 7.23 exceto os gráficos de CE x T) percebe-se que o pH segue uma tendência oposta ao Eh, ou seja o crescimento de um dos índices provoca a redução do outro e vice versa, sugerindo que um parâmetro está atrelado ao outro. Essa constatação é confirmada pelos estudos de BOURG & LOCH (1995). Eles afirmam que os processos redox podem induzir forte acidificação ou alcalinização do solo e outros sistemas aquáticos. Desta forma, componentes oxidantes tendem a induzir a acidez (diminuir o pH) enquanto componentes redutores induzem a elevação da alcalinidade.

As curvas de variação do pH x T (Figuras 7.10, 7.13, 7.16, 7.19 e 7.22) permitem constatar uma tendência geral progressiva de redução do pH tanto na fase de percolação com água quanto durante a percolação com as soluções iônicas. Alguns pesquisadores tais como GRIM (1968); FERRIS & JEPSON (1975); BOLLAND *et al.* (1976); McBRIDE (1978) e BOHN *et al.* (1985) como assinala SHACKELFORD & REDMOND (1995) também observaram e atrelaram este efeito a substituição do proton H^+ ligadas a hidroxilas expostas na superfície das partículas do solo por cátions, tais como o K^+ e Cu^{++} , em solução tornando-a mais ácida. Tal efeito evidencia-se mais fortemente principalmente em soluções mais concentradas, confirmando a influência efetiva da troca iônica como processo dominante.

• Curvas de Chegada

O confronto entre as curvas de evolução das espécies químicas (curvas de chegada), com as curvas de evolução dos parâmetros físico-químicos (Figuras 7.24 a 7.38) permitiu constatar a compatibilidade entre as concentrações de Cu^{++} e os valores de Eh em solução. Através deste confronto nota-se que as curvas de Cu^{++} x T seguem o mesmo comportamento do gráfico de Eh x T, ou seja, o acréscimo de Cu^{++} acompanha a mesma tendência de crescimento do Eh em solução.

Alguns componentes, tais como C, N, O, S, Mn, Fe e os metais pesados (As, Se, Cr, Hg, Pb, Cu, etc.) podem ser responsáveis pela alteração das condições redox e consequentemente do pH. Segundo SALBU & STEINNES (1995), o cobre (especificamente Cu^+ e Cu^{++}) é um elemento capaz de interferir nas reações redox, uma vez que os seus orbitais d, preenchidos parcialmente, tem estados de oxidação estáveis diferentes em apenas uma unidade, sendo envolvidos em processos de transferência de elétrons. A partir disso, supõem-se que se o Cu^{++} estiver dissolvido no fluido dos poros as possíveis alterações de Eh e pH que ocorrerem, poderão modificar também a carga elétrica superficial das partículas do solo.

De maneira geral observa-se que as curvas de chegada para o Cu^{++} , Cl^- e K^+ , obtidas em todos os ensaios de coluna, apresentam algumas peculiaridades.

Em todos os ensaios, percebe-se que o Cu^{++} é mais atenuado e preferencialmente retido pelo solo, independente de sua concentração relativa às outras espécies. Porém, a capacidade de atenuação do Cu^{++} parece reduzir-se significativamente com o aumento da concentração na solução influente. Entre o Cl^- e K^+ , no entanto, há um potencial de atenuação semelhante revelado através da proximidade de suas curvas, apesar do Cl^- ser na maioria das vezes ligeiramente mais atenuado do que o K^+ .

Outra peculiaridade observada em todos os resultados é a presença de curvas de desorção típicas apresentadas pelo Cl^- e o K^+ . Este comportamento pode ser provocado pela substituição destes íons pelo Cu^{++} que possui uma capacidade de troca superior.

Vários fatores podem interferir no comportamento sorcivo das espécies em estudo. No entanto, alguns são mais atuantes e se aplicam a cada espécie. A forte sorção (retardamento) sofrido pelo Cu^{++} , pode ser explicada pelo seu elevado potencial iônico (> valência) e poder de troca quando comparado ao K^+ e Cl^- . Por outro lado, o fator de retardamento ligeiramente superior do Cl^- sobre o K^+ não pode ser esclarecido por este mecanismo. Procurou-se então

atrelar este comportamento com a carga superficial do solo. Como se pode constatar os solos empregados nestes experimentos apresentam como característica eletroquímica a predominância de cargas variáveis. A partir disto, comparou-se as curvas de chegada dos íons K^+ e Cl^- com as curvas de evolução do pH x T (Figuras 7.24 a 7.38 com exceção das curvas de Eh x T), onde se encontram traçados os valores de pH correspondente ao ponto de efeito salino zero (PESZ), buscando-se relacionar o sinal e a magnitude da carga superficial (através do pH da solução efluente) com a retenção relativa destes íons.

Observou-se que as variações de carga do solo, provocadas pela alteração de pH nas soluções percolantes, estavam relacionadas com as mudanças nas retenções relativas referentes aos íons Cl^- e K^+ . Esta constatação pode ser atestada ainda em favor de que algumas inversões nos valores das concentrações relativas entre Cl^- e K^+ , observadas nas curvas de chegada, estão atrelados às oscilações de pH acima ou abaixo do PESZ. Em geral o maior retardamento sofrido pelo Cl^- em relação ao K^+ (principalmente nas colunas 2 a 5), parece corresponder ao predomínio de cargas positivas na superfície das partículas do solo, já que as curvas de evolução de pH são na maioria das vezes inferiores ao PESZ.

- **Diagramas de Estabilidade Eh-pH**

Os valores plotados concentram-se predominantemente no campo do íon Cu^{++} , ou seja dentro do seu campo de solubilidade (Figuras 7.39 a 7.43). Nestas condições predomina o mecanismo de troca de cátions (desorção e dissolução) em detrimento dos mecanismos de sorção e precipitação.(YONG *et al.*, 1992).

- **Modelagem das Colunas com Programa Pollute v.6**

O programa não considera os níveis de desorção por isso a não conformidade com a curva de modelagem.

A análise das curvas de modelagem para o K^+ (Figuras 7.44, 7.46, 7.48, 7.50 e 7.53) mostra um nível de ajuste satisfatório para quase todas as colunas com exceção da n°. 1 (Figura 7.44). O mesmo ocorrendo com o Cl^- (Figuras 7.45, 7.47, 7.49, 7.51 e 7.54), porém não se adequando as colunas 1 e 2. O dados de Cu^{++} (Figuras 7.52 e 7.55), por outro lado, não se adequaram a modelagem com eficiência em todos os casos.

A seguir são feitas algumas análises sobre os resultados alcançados de R_d , D_h , K_d e P_L a pelas modelagens através das resoluções analítica e semi-analítica utilizando-se o programa POLLUTE.

Observa-se que o fator de retardamento (R_d) e o coeficiente de distribuição (K_d) calculado pela resolução analítica assume valores mais elevados do que os obtidos segundo o método semi-analítico. Segundo SHACKELFORD & REDMOND (1995) esta discrepância entre valores de R_d calculado pela área acima da curva e através da resolução semi-analítica (POLLUTE) pode provir da deficiência do modelo semi-analítico para descrever processos dominados por baixas taxas de fluxo. Outra deficiência do método semi-analítico é que para o cálculo do R_d assume-se condições lineares de adsorção o que é muito improvável em situações reais. Diante disto, adotam-se os valores de R_d e K_d calculados pelo método analítico como mais aceitáveis. Apesar disso, em ambas as resoluções a ordem de grandeza para os componentes Cu^{++} , K^+ e Cl^- obedece a mesma tendência geral assumindo a seguinte disposição:

Este comportamento sorcivo é confirmado pelo ordem de seletividade de troca de íons obtida para estes mesmos componentes.

Para o cálculo analítico do valor de D_h empregou-se a média de quatro pontos em cada curva de chegada. Teoricamente todos os pontos de uma mesma curva devem fornecer resultados iguais ou similares de D_h . Entretanto, esta tendência não foi confirmada devido a dispersão dos valores alcançados.

Por outro lado a resolução semi-analítica pelo programa POLLUTE permite a escolha de uma curva modelagem que melhor se ajuste aos vários resultados de concentrações reais obtidos dos efluentes em função do tempo de percolação.

Porém, se os íons apresentarem um comportamento irregular ou seja quando a curva de modelagem (semi-analítica) não se ajustar a todos os valores reais de concentração então a curva poderá representar uma tendência de comportamento caso os pontos adotados tenham sido representativos do comportamento mais adequado.

Tal comportamento foi percebido principalmente nas colunas que receberam soluções percolantes em baixas concentrações e também na maior parte dos íons de Cu^{++} . Supõem-se que em ambas as situações a capacidade sorciva do solo seja mais sensível a alterações das

condições físicas do meio tais como oscilações de fluxo. Estas oscilações podem estar associada a ligeiras anomalias provocadas por quedas de pressão durante a recarga dos reservatórios.

Portanto considera-se a modelagem semi-analítica através do programa POLLUTE como a técnica que forneceu os resultados mais adequados para os parâmetros de transporte. A partir disto, para classificação dos processos de transporte de acordo com o número de Peclet (P_L) consideraram-se os valores D_h obtidos pela modelagem semi-analítica com o POLLUTE. Tais valores e as classificações para cada componente modelado estão relacionados na Tabela 7.4.

- **Seletividade de Troca Iônica**

Nota-se que a ordem de seletividade para os três íons, levando-se em conta os dados obtidos (Tabela 7.6), apresenta a seguinte tendência $\text{Cu}^{++} > \text{Cl}^- > \text{K}^+$.

Os coeficientes de troca iônica sugerem uma grande preferência das partículas de solo pelos cátions Cu^{++} devido a sua carga iônica elevada. Por outro lado a preferência nos sítios de troca de Cl^- em relação ao K^+ , pode ser resultante da concentração relativa das soluções e também pela carga líquida superficial (predominantemente positiva) do solo.

Observa-se que a capacidade de atenuação é dependente da concentração, das espécies de solutos envolvidas e do comportamento eletroquímico do solo.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A revisão bibliográfica demonstrou que o estudo sobre o comportamento dos solos tropicais, frente a contaminantes inorgânicos, é de grande complexidade e está longe de ser esgotado. Pela importância destes solos e por ocuparem grande extensão do território brasileiro, torna-se imprescindível o desenvolvimento de pesquisas que caracterizam corretamente suas propriedades para serem empregados como *liners*.

A respeito do equipamento projetado por LEITE *et al.* (1998b), que foi utilizado nos ensaios de coluna, podem ser feitos os seguintes comentários:

- a facilidade e o baixo custo para a sua construção possibilitaram uma programação adequada da pesquisa, quanto ao número de colunas a serem utilizadas;
- o bombeamento contínuo (durante seis meses) de soluções sob pressão constante foi garantido, graças ao sistema de acionamento automático do reservatório auxiliar, mesmo durante as várias interrupções locais e regionais no fornecimento de energia elétrica;
- o processamento simultâneo de seis colunas submetidas a diferentes soluções contaminantes, todas sujeitas a mesma pressão, permitiu maior segurança e melhor comparação entre os resultados obtidos, além de uma expressiva redução do tempo experimental;
- recomenda-se a utilização de corpos de prova menores para diminuir o tempo de experimentação e a confecção de reservatórios transparentes (*plexiglass*), para possibilitar visualmente não só o controle do volume da solução, mas também das condições da membrana da interface ar-solução.

Os resultados da caracterização geotécnica para a **mistura** apresentaram algumas qualidades compatíveis com aquelas aceitas para uso em barreiras protetoras, no que se refere à permeabilidade, aos limites físicos e à granulometria. Para um estudo complementar sobre a permeabilidade sugere-se a avaliação dos efeitos da percolação de soluções iônicas na porosidade e no limite de contração do material estudado.

O estudo eletroquímico aliado a análise mineralógica qualitativa dos solos, revelaram a importância dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al na capacidade sorciva dos solos, por isso recomendam-se, em trabalhos futuros, análises mineralógicas quantitativas destes componentes e também a determinação da retenção aniônica e catiônica em diferentes pH.

A **mistura** dos solos escolhida mostrou boa retenção para o Cu^{++} seguido pelo Cl^- e o K^+ . Quanto ao Cl^- , que normalmente nos solos de clima temperado possui baixa reatividade, apresentou um fator de retardamento (R_d) igual ou superior ao do K^+ . Trata-se de uma importante característica da **mistura** visando o seu emprego em *liners*. Recomenda-se estudos semelhantes para outros ânions, comuns em resíduos, como HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^- .

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALKER, S. C.; SARSBY, R.W. & HOWELL, R. (1995). The Composition of Leachate from Waste Disposal Sites. In: GREEN 93, Balkema, Rotterdam 1995. *Anais*. Rotterdam, ISBN. p.215 –223.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. (1996). Metais Pesados em Solos Brasileiros. In: ALVAREZ, V. H. ET AL. *O Solo no Grandes Domínios Morfoclimáticos do Brasil e o Desenvolvimento Sustentado*. Viçosa, SBCS, UFV, DPS. p. 837-853.
- ANDERSON, S.A.; HEE, B. (1995). Lateritic Soil in Landfill Liners and Covers. In: ACAR, Y.B.; DANIEL, D.E., ed. *Geoenvironment 2000: Charactercterization, Containment, Remediation and Performance in Environmental geotechnics*. Geotechnical Special publication, ASCE, v.2, n.46, p.947-963.
- BEAR, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company, Inc., U.S. 174p.
- BEHRA, P. (1994). Behaviour of Metals. In: ZEHNDER, A. J. B. (ed.). *Soil and Groundwater Pollution*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. p.155-164.
- BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. (1978). Surface Charge Characteristics and Soil Solution Composition of Highly Weathered Soils. In: ANDREW, C.S.; KAMPRATH, E.J., ed. *Mineral Nutrition of Legumes in Tropical and Subtropical Soils*. Melbourne, CSIRO. p.37-57.
- BOCKRIS, J. O'M. & KHAN, S.U.M. (1993). *Surface Eletrochemistry - A Molecular Level Approach*. New York: PLENUM PRESS. 1014 p.

- BOFF, F. E. (1998). *Estudo da Seletividade Iônica na Interação Solo Contaminante Aplicada a "Liners"*. Revisão Bibliográfica, SGS-EESC-USP, São Carlos.
- BOLT, G.H. (1955). Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer. *J. Colloid Sci.* v.10, n.206.
- 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, v.20, n.3, dezembro. p. 191-207.
- 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.
- BRANDL, H. (1992) - *Mineral liners for hazardous waste containment*. *Géotechnique*, (I): 57 - 65.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C. MONIZ; JORGE, J. A. & VALADARES, J.M.A.S. (1986). *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas*. Campinas, Instituto Agrônomo. 94 p.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.(1996). Alguns Métodos e Terminologias em Eletroquímica de Solos. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F., ed. *O Solo nos Grandes Domínios Morfoclimáticos do Brasil e o Desenvolvimento Sustentado*. Viçosa, UFV. p. 475-487.
- 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. p.43-59.
- CHEREMISINOFF, P. N. (1995). *Handbook of Water and Wasterwater Treatment Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc. 833 p.
- CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R. & STEGMANN, R. (1994). *Landfilling of Waste: Leachate*. London: E & FN SPON. p.631.

- CIONE, A. P. P. (1995). *Estudo de Interações de Corantes Catiônicos com partículas de Diferentes Argilas em Suspensão Aquosa: Formação de Agregados Mistos*. São Carlos. 121p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- DANIEL, D. E. & BENSON C. H. (1990). Water Content-Density Criteria for Compacted Soil Liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.116, n. 12, December, p. 1811-1830.
- DANIEL, D. E. (1993). *Clay Liners*. In: DANIEL, D. E., ed., *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. Londres, Chapman & Hall.
- DANIEL, D.E. (1995). Soil Barrier Layers Versus Geosynthetic Barriers in Landfill Cover Systems. *Landfill Closures*, v.53, p.1-18.
- EL-SWAIFY, S.A.; SAYEGH, A.H. (1975). Charge Characteristics of an Oxisol and an Inceptisol from Hawaii. *Soil Sci.*, v.120, p.49-56.
- FANG, H.Y. (1987). Soil-pollutant interaction effects on the soil behavior and the stability of foundation structures. *Environmental Geotechnics and Problematic Soils and Rocks*. Balkema, Rotterdam, Balasubramaniam et al.(eds). p.155 – 163.
- FARQUHAR, G; PARKER, W. (1989). Interactions of Leachate with Natural and Synthetic Envelopes. In: BACCINI, P., ed. *Lecture Notes in Earth Science volume 20: The Landfill, Reactor and Final Storage*. Berlin, Springer-Verlag. p.174-200.
- FERNANDEZ CALDAS, E.; GONZALEZ BATISTA, A.; HERNANDEZ MORENO, J. (1980). La Tipología de los Suelos y Sus Características Electroquímicas. In: CONGRESO DE EDAFOLOGIA Y AGROBIOLOGIA, 39., Madrid, 1980. *Anales*. v.11, p. 1835-1843.
- FETTER, C.W. (1994). *Applied Hydrogeology*. New Jersey:PRENTICE HALL. 691 p.
- FOLKES, D.J.(1982). Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant by the use of liners. *Canadian geotechnical Journal*. v.19, n.3, p.320-344.

- FÖRSTNER, U & WITTMANN, G. T. W. (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 486 p.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Englewood Cliff. Prentice-Hall.
- GALLEZ, A.; JUO, A.S.R.; HERBILLON, A.J. (1976). Surface and Charge Characteristics of Selected Soils in the Tropic. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, v.40, p.601-608.
- GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. (1965). *Solutions, Minerals, and Equilibria*. New York: HARPER & ROW. 450 p.
- GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. (1976). Surface Charge Characteristics of Six Weathered Soils from Tropical North Queensland. *Aust.J.Soil Res.*, v.14, p.351-360.
- GILLMAN, G.P.; UEHARA, G. (1980). Charge Characteristics of Soils with Variable Charge Minerals:II. Experimental. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, v.44, p.252-255.
- HENDERSHOT, W.H.; LAVKULICH, L.M. (1978). The Use of ZPC to Assess Pedogenic Development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.42, p.468-472.
- HSIEH, YUNG-HSU. (1992). Adsorption of Heavy Metal Pollutants By Landfill Soils. *Transportation Research Record*. National Academy Press, Washington. n.1345, p.84-91.
- HOEKS, J.; GLAS, H.; HOFKAMP, J.; RYHINER, A.H. (1987). Bentonite Liners for Isolation of Waste Disposal Sites. *Waste Management and Research*, v.5, p.93-105.
- KARBASSI, A. R.; NADJAFPOUR, Sh. (1996). Flocculation of dissolved Pb, Cu, Zn and Mn During Estuarine Mixing of River Water With the Caspian Sea. *Environmental Pollution*, Great Britain:Elsevier, v.93, n.3, p.257-260.
- KENG, J.C.W.;UEHARA, G. (1974). Chemistry, Mineralogy and Taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proceedings of Soil Crop Science Society of Florida*, v.33, p. 119-126.

→ KNOX, C. R.; SABATINI, D. A. CARTER, L. W. (1993). *Subsurface Transport and Fate Process*. Boca Raton, Florida: Lewis publishers.

KRAUSCOPF, K.B. (1955). *Introdução a Geoquímica*. São Paulo, Polígono, Editora da USP.

→ LAFUENTE, J. G. C. (1969). *Química del Agua*. Madrid: Editorial Blume. 355 p.

LAUMAKIS, T. M. (1996). Adsorption Isothermas Parameter Estimation Of metals For Tropical Soils Under Varying pH Conditions. In: *Environmental Geotechnical Properties of Contaminated Soils*. p. 208–218.

LAVERDIÈRE, M.R. & WEAVER, R. M. (1977). Charge Characteristics of Spodic Horizons. *Soil Sci. Soc. Am.J.*, v.41, p.505-510.

LEITE, A. L; PARAGUASSÚ, A. B.; ZUQUETTE, L.V.(1997a). Avaliação de Solos provenientes das formações Botucatu e Serra Geral Quanto Difusão do K^+ e Cl^- . *Geociências*, v.16, n.2, p.399-412.

LEITE, A. L; PARAGUASSÚ, A. B.; ZUQUETTE, L.V.(1997b). A Difusão molecular do K^+ e Cl^- em Solos Naturais Compactados : Uma Perspectiva para Uso em Liners. In: CONGRESSO NACIONAL DE GEOTECNIA, 6., Lisboa, Portugal, 1997. *Anais*. Lisboa, SPG.v.1, p.53-62.

LEITE, J.C.; ZUQUETTE, L. V.; PARAGUASSÚ, A.B. (1997c). Desenvolvimento de Equipamentos Para Percolação de Soluções em Colunas de Solos Compactados Usados em Barreiras de Proteção Ambiental. *Revista Brasileira de Geociências*. v.17, Nº.2.

LEITE, J.C.; ZUQUETTE, L. V.; PARAGUASSÚ, A.B. (1998a). Evaluation of Compacted Mixture of Tropical Soils for use as Liners: Potassium and Copper ion

- Percolation. In: International IAEG Congress, 8., Balkema, Rotterdam, 1998. Anais. p.2485-2490.
- LEITE, J.C.; ZUQUETTE, L. V.; PARAGUASSÚ, A.B. (1998b). An Equipament for Percolation Tests in Soil Columns. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS, 4., Lisboa, 1998. *Anais*. Lisboa, SPG/LNEC. v.1, p.211-215.
- LINDSAY, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. New York: John Wiley & Sons. 449p.
- LOYOLA JR, E. & PAVAN, M. A. (1989). Seletividade de Troca de Cátions em Solos Ácidos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Campinas, v.13, p. 131-138.
- LUCKNER, L. & SCHESTAKOW, W. M. (1991). *Migration Process in the Soil and Groundwater Zone*. Michigan:LEWIS PUBLISHERS, INC. 485 p.
- MACIEL FILHO, C. L., (1994). *Introdução à Geologia de Engenharia*. UFSM, Santa Maria, R.S., 284 p.
- MANAHAN, S. E. (1994). *Interaction of Phases*. In: Environmental Chemistry. Boca Raton: LEWIS PUBLISHERS. 811 p.
- MELFI, A, J. (1994). *Lateritas e Processos de Laterização*. São Carlos, EESC-USP, 29p.
- MITCHELL, J. K.;HOOPER, D.R.; CAMPANELLA, R.G.(1965). Permeability of Compacted Clay. *Journal of Soil Mechanics and Foundation Div*. ASCE, v.91, n.4, p.41-65.
- MITCHELL, J. K. (1993). Clay-Water Electrolyte System. In: *Fundamentals of Soil Behavior*. New York:John Wiley & Sons, Inc. p.111-130.
- NOGAMI, J. S. & VILLIBOR, D. F. (1995). *Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos*. São Paulo: Vilibor, 240 p

- NOGUEIRA, J.B. (1995). Mecânica dos Solos – Ensaio de Laboratório. São Carlos:EESC-USP, 248 p.
- OGATA, A.(1970). Theory of dispersion in granular medium. US Geol. Surv. Prof. Paper, n. 411-I.
- PAKS, G.A.; BRUYN, P.L.(1962). The Zero Point of Charge of Oxides. *Journal of Physical Chemistry*, v.66, p.1967-1972.
- PETRUZZELLI, D. & HELFFERICH, F. G. (1993). *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*. New York: Springer-Verlag, 506 p.
- POMBO, L. C. A. & KLANT, E. (1986). Comissão II - Química e Mineralogia do Solo: Adsorção de Zinco e Cobre de Dois Solos do Estado do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*.Campinas, v.10, p. 191-194.
- POURANG, N. (1996). Heavy Metal Concentrations in Surficial Sediments and Benthic Macroinvertebrates from Anzali Wetland, Iran. *Hydrobiologia*. Belgium. v.331, p 53-61.
- PYMAN, M.A.F.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M. (1979). The Movement os Titration Curves in the Presence of Specific Adsorption. *Aust.J.Soil Res.*, v.17, p.191-195.
- QUIGLEY, R. M.; FERNANDEZ, F. ; CROOKS, V.E. (1987). Engineered Clay Liners: A shor Review. Proceedings Bangkok Geotechnical Symposium on Environmental Geotechnics and Problematic soils and Rocks. Rotterdam, A.A. Balkema, p. 63-74.
- RAIJ, B. van; PEECH, M. (1972). Eletrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.36, p.587-593.
- ROWE, R. K. & BOOOKER, J.R. (1984). The analysis of pollutant migration in a nonhomogeneous soil. *Geotechnique*, v.34, n.4, p.601-612.
- ROWE, R. K. & BOOOKER, J.R. (1985). 1-D pollutant migration in soils of finite depth. *Journal of Geotechnical Engineering*. V.111, n.4, p.479-499.

- ROWE, R. K.(1988). Contaminant Migration Through Groundwater- The Role of Modeling in the Design of Barriers. Eleventh canadian Geotechnical Colloquium. *Canadian Geotechnical Journal*, v.25, n.4, p.778-798.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R.M.; BOOOKER, J.R. (1995). Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities. London, E & FN SPON. 390 p.
- SALBU,B; STEINNES, E. (1995). *Trace Elements in Natural Waters*. Boca Raton, Crc Press. 302 p.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W. M. (1995). *Biogeodynamics of Pollutants in soils and Sedimentes*. Springer-verlag Berlin Heidelberg. 343 p.
- SANSALONE, J. J. & BUCHBERGER, S. G. (1997). Partitioning and First Flush of Metals in Urban Roadway. *Journal of Environmental Engineering*, Feb., p.134-143.
- SANTOS, P. S. (1968). Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Pb. Escola Politécnica da USP, Deptº de Engª Química. 53 p.
- SCHEIDEGGER, A. M. & SPARKS, D. L. (1996). A Critical Assessment of Sorption-Desorption Mechanisms at the Soil Mineral/Water Interface. *Soil Science*, USA, v. 161, n 12, p. 813-831.
- SHACKELFORD, C.D. (1988) *Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay*. Austin, 449 p. Thesis (P.H.D). University of Texas.
- SHACKELFORD, C.D. (1994). Critical Concepts for Column Testing. *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, v.120, n.10, p.1804-1828, October.
- SHACKELFORD, C.D. (1995). Solute Breakthrough Curves for Processed Kaolin at Low Flow Rates. *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, v.121, n.1, p.17-32, January.
- SHARMA, H. D. & LEWIS, S. P. (1994). *Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation*. Copyright John Wiley e Sons, Inc. 588 p.

- SINGH, P.; UEHARA, G. (1988). Eletrochemistry of the Double-Layer: Principles and Applications to Soils. In: SPARKS, D. L. ed. *Soil Physical Chemistry*. Boca Raton: CRC Press, Inc. Cap.1, p.1-38.
- SPARKS, D. L. (1990). *Soil Physical Chemistry*. Boca Raton: CRC Press, Inc. 308 p.
- SPOSITO, G. (1981). The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.45, n.292.
- SPOSITO, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press. 277p.
- SRIDHARAN, A. & SIVAPULLAIAH, P.V. (1987). Engineering Behaviour of Soils Contaminated With Different Pollutants. In: BALASUBRAMANIAM et al. *Environmental Geotechnics and Problematic Soils and Rocks*. Balkema, Rotterdam. p. 165-178.
- SWYER, C. N.; McCARTY, P. R.; PARKIN, G. F. (1994). Basic Concepts From Colloid Chemistry. in: *Chemistry For Environmental Engineering*. Singapore: McGraw-Hill, Inc. 658 p.
- TESTA, S. M. (1995). *Hazardous Waste Management*. Lewis Publishers. 525 p.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G. (1980). *The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays*. Westview Tropical Agriculture Series, n.4.
- SINGH, U.; 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.
- U.S. EPA. (1987). *Batch-Type adsorption Procedures for estimating soil attenuation of chemicals*. TRD, EPA/530-sw, Washington D.C., 179p.

- 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.565-590.
- WEBER, Jr. W. J. & DIGIANO, F. A. (1996). *Process Dynamics in Environmental Systems*. New York: JOHN WILEY & SONS, INC. 943 p.
- YARLAGADDA, P. S.; MATSUMOTO, M. R.; VANBENSCHOTEN, J. E. Characteristics of Heavy Metals in Contaminated Soils. *Journal of Environmental Engineering*, v. 121, n. 4, April, p. 276-286.
- YONG, R. N. ; MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P. (1992). *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 327p.
- YONG, R.N. & PHADUNGCHWIT, Y. (1993). Ph influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian. Geotechnical*, Montreal, v.30, p. 821-833.
- YONG, R. N.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; PHADUNGCHWIT, Y. (1993). Selective Sequential Extraction Analysis of Heavy-Metal Retention in Soil. *Canadian. Geotechnical*, Montreal, v.30, p. 834-847.
- ZABEL, T. F. (1993). *Diffuse Sources of Pollution by Heavy Metals*. J. IWEN, 7 October. p. 513-520.
- ZUQUETTE, L. V. ; PEJON, O. J.; SINELLI, O. (1991). Carta de Risco da Região de Ribeirão Preto(SP) - Escala 1:50000. 2º. Simpósio de Geologia do Sudeste. pp.361-366. São Paulo.
- ZUQUETTE, L. V. ; PEJON, O. J.; SINELLI, O. (1992). Estudos Geotécnicos Preliminares dos Materiais Que Constituem a Base de lagoas Para a Disposição de Águas de Lavagem. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 7. ABAS: Belo Horizonte. Pp.188-198.
- ZUQUETTE, L.V.; PEJON, O. J.; PARAGUASSÚ, A.B.; RODRIGUES, J.E.; VILAR, O.M. (1995). O Comportamento dos materiais Inconsolidados Residuais da Formação Botucatu frente a Soluções Enriquecidas em Na^+ , K^+ e Cu^{++} . In: SIMPÓSIO SOBRE

BARRAGENS E REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS, 3. Ouro Preto, 1995.
Anais. Ouro Preto, ABGE/ABMS/CBGB. P. 365-378.