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

**TRANSPORTE E RETENÇÃO DE K^+ , Cu^{2+} e Cl^- EM UMA MISTURA
COMPACTADA DE SOLOS LATERÍTICOS PARA USO EM BARREIRAS
SELANTES: PROCEDIMENTOS DE HOMOGENEIZAÇÃO DA MISTURA E
ADAPTAÇÕES EM EQUIPAMENTO DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS.**

GEÓL. JULIANA BROGGIO BASSO

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú

São Carlos – SP

2003

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Geóloga **JULIANA BROGGIO BASSO**

Dissertação defendida e julgada em 09/01/2003 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Tit. **ANTENOR BRAGA PARAGUASSU (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA

Profa. Dra. **MARIA EUGENIA GIMENEZ BOSCOV**
(Escola Politécnica/USP)

APROVADA

Prof. Dr. **CHANG HUNG KIANG**
(UNESP/Campus de Rio Claro)

APROVADA

Prof. Assoc. **LAZARO VALENTIN ZUQUETTE**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia

Profa. Assoc. **MARIA DO CARMO CALLURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

*Dedico este trabalho ao meu pai José Agostinho Basso,
à minha mãe Maria da Conceição, aos meus irmãos Fábio e
Fabiana e ao meu marido Leonardo.*

AGRADECIMENTOS

À Fapesp – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro e pela bolsa de estudo concedida.

Ao Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú pela orientação, paciência e rigor nas correções.

Ao Prof. Dr. Lázaro Valentim Zuquette pela co-orientação informal e valiosas sugestões.

Ao Prof. Osni José Pejon pela disponibilidade e atenção sempre que precisei.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia, Oscar, Décio, José Luiz, Herivelto, Toninho, Maristela, Álvaro, Cléver, Neiva e Dona Rosa pela atenção. E em especial ao Sr. Antônio pela amizade e grande contribuição que prestou a este trabalho.

Aos colegas de turma Maurício, Holden, Sara, Darcília, Indira, Célio, Domingos, Jânio, Fábio, Dirlene, Vinicius, Júlio e Wilson.

Aos colegas que contribuíram para a realização deste trabalho, Adilson do Lago Leite, Juciara Carvalho Leite, Ana Paula, Cláudio, Jorge e Paulinho (neural).

À Prof. Maria Olímpia do Instituto de Química - Departamento de Química Ambiental da Universidade de São Paulo pela atenção e esclarecimentos de muitas dúvidas.

Ao Prof. Milton Duffles Capellato do Departamento de Química Analítica da Universidade Federal de São Carlos pela presteza nos ensinamentos.

Agradeço em especial ao meu marido Leonardo Luiz Lyrio da Silveira pelo constante apoio e compreensão nesta importante fase de minha vida.

A Deus, pois sem ele nada seria possível.

SÚMARIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE QUADROS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos da Pesquisa	2
1.2 – Conteúdo da Dissertação	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Barreiras Selantes Argilosas	4
2.1.1 – <i>Conceitos e aspectos principais</i>	4
2.1.2 – <i>Especificações técnicas brasileiras sugeridas para</i>	9
<i>Impermeabilização em aterros sanitários</i>	
2.1.3 – <i>Aplicação dos solos lateríticos em barreiras selantes</i>	13
2.1.4 – <i>Condutividade hidráulica em solos argilosos compactados</i>	15
2.2 – Processos Físicos de Transporte de Contaminantes	21
2.2.1 – <i>Advecção</i>	22
2.2.2 – <i>Dispersão hidrodinâmica</i>	23
2.2.3 – <i>Associação dos processos de transporte</i>	28
2.3 – Mecanismos de Interação Solo – Solução	28
2.3.1 – <i>Influência das cargas de superfície dos argilominerais</i>	28
2.3.2 – <i>Processos de interação</i>	31
2.4 – Formulação Teórica do Transporte de Contaminantes no Solo	38
2.5 – Ensaio de Percolação em Colunas de Solo	42
2.5.1 – <i>Equipamentos utilizados em ensaios de coluna</i>	43
2.5.2 – <i>Parâmetros obtidos através de ensaios de coluna</i>	45
3 – LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS SOLOS ESTUDADOS	51

4 – ETAPAS DO TRABALHO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	53
4.1 – Preparo da Mistura	54
4.2 – Ensaio de Caracterização dos Solos	56
4.2.1 – <i>Caracterização física dos solos</i>	56
4.2.2 – <i>Caracterização físico-química dos solos</i>	66
4.2.3 – <i>Caracterização mineralógica das frações silte e argila</i>	69
4.3 – Comentários Finais	74
5 – MODIFICAÇÕES NO SISTEMA DE PERCOLAÇÃO	77
5.1 – Distribuidor de Ar Comprimido	77
5.2 – Reservatórios	78
5.2.1 – <i>Câmara inflável</i>	80
5.3 – Células de Percolação	82
5.3.1 – <i>Placas crivadas</i>	85
5.4 – Comentários Finais	87
6 – ENSAIO DE COLUNA	90
6.1 – Equipamento	90
6.2 - Etapas de Ensaio	91
6.3 – Coleta do efluente	91
6.4 – Parâmetros Físico-Químicos	93
6.5 – Compactação das Colunas de Solo	93
6.6 – Percolação com Água Destilada/Deionizada	97
6.6.1 – <i>Limpeza dos reservatórios</i>	97
6.6.2 – <i>Características da água inicial (influyente)</i>	98
6.6.3 - <i>Saturação</i>	99
6.7 – Percolação com Solução Contaminante	100
6.7.1 – <i>Preparação e armazenamento</i>	101
6.7.2 – <i>Ambientação dos reservatórios com solução contaminante</i>	102
6.7.3 – <i>Características das soluções contaminantes</i>	104
6.7.4 – <i>Concentrações</i>	106
6.7.5 – <i>Análise química quantitativa</i>	107
6.8 – Apresentação dos Resultados	109
6.8.1 – <i>Condutividade hidráulica</i>	109

6.8.2 – <i>pH (Potencial hidrogeniônico)</i>	114
6.8.3 – <i>Condutividade elétrica</i>	117
6.8.4 – <i>Potencial de Oxi-redução (Eh)</i>	121
6.8.5 – <i>Curvas de Chegada</i>	124
6.9 – <i>Determinação dos Parâmetros Analíticos</i>	132
6.9.1 – <i>Fator de retardamento</i>	132
6.9.2 – <i>Coeficiente de dispersão hidrodinâmica</i>	133
6.9.3 – <i>Coeficiente de distribuição</i>	142
6.9.4 – <i>Número de Peclet</i>	142
6.10 – <i>Análise e Apresentação dos Resultados</i>	143
6.10.1 – <i>Percolação com água</i>	143
6.10.2 – <i>Percolação com contaminante</i>	146
7. <i>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</i>	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Barreira argilosa compactada separando o resíduo do sistema hidrogeológico.....	5
Figura 2.2 – Esquema típico de um aterro sanitário mostrando seu modelo hidrológico e os tipos de camadas.....	6
Figura 2.3 – Esquema de aterros de resíduos sólidos urbanos, sem impermeabilização na base.....	10
Figura 2.4 – Esquema de aterros de resíduos sólidos urbanos, com necessidade de impermeabilização na base.....	11
Figura 2.5 – Esquema de um aterro sanitário mostrando tipos de selantes utilizados em resíduos perigosos.....	12
Figura 2.6 – Distribuição dos solos lateríticos no Brasil.....	14
Figura 2.7 – Esquema mostrando estrutura do solo em função dos parâmetros de compactação (umidade e peso específico seco).	16
Figura 2.8 – Exemplos do procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990).....	19
Figura 2.9 – Zona adequada em termos de teor de umidade (w_{ot}), massa específica seca (ρ_d) e condutividade hidráulica (K).....	19
Figura 2.10 – Zonas adequadas no diagrama Teor de Umidade X Massa Específica Seca, segundo alguns critérios geotécnicos.....	20
Figura 2.11 – Dispersão microscópica no solo.....	25
Figura 2.12 – Demonstração da atração eletrostática pelo processo de troca iônica.....	34
Figura 2.13 – Solubilidade de um composto hidróxido metálico, em relação ao pH. O M indica o íon metálico.....	36
Figura 2.14 – Princípio da Teoria da conservação de massa.....	38
Figura 2.15 – Operação típica de um ensaio de coluna.....	43
Figura 2.16 – Tipos de curvas de chegada em ensaios de coluna.....	46
Figura 2.17 – Exemplos de curvas de chegada fornecendo o R_d	47
Figura 3.1 – Mapa de localização dos solos estudados.....	51

Figura 4.1 –	Etapas realizadas.....	53
Figura 4.2 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT1).....	57
Figura 4.3 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT2).....	57
Figura 4.4 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT3).....	58
Figura 4.5 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG1).....	58
Figura 4.6 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG2).....	59
Figura 4.7 –	Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG3).....	59
Figura 4.8 –	Curva de compactação para o solo Botucatu.....	62
Figura 4.9 –	Curva de compactação para o solo Serra Geral.....	63
Figura 4.10 –	Curvas de compactação para o solo Mistura 60/40.....	63
Figura 4.11 –	Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Formação Serra Geral.....	65
Figura 4.12 –	Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Mistura 60/40.....	65
Figura 4.13 –	Termograma para o solo da Formação Botucatu.....	69
Figura 4.14 –	Termograma para o solo Formação Serra Geral.....	70
Figura 4.15 –	Termograma para o solo da Formação Botucatu.....	71
Figura 4.16 –	Termograma para o solo Formação Serra Geral.....	71
Figura 4.17 –	Difratogramas de raios-x para amostra de solo da Formação Botucatu – natural; etilenoglicol; com aquecimento a 550°C.....	73
Figura 4.18 –	Difratogramas de raios-x para amostra de solo da Formação Serra Geral – natural; etilenoglicol e 550°C.....	74
Figura 5.1 –	Parte do sistema de distribuição de ar.....	78
Figura 5.2 –	Reservatórios para soluções utilizados em outras pesquisas no Departamento de Geotecnia.....	79
Figura 5.3 –	Vista dos reservatórios construídos com acrílico transparente (<i>plexiglass</i>) no aparelho de percolação.....	79

Figura 5.4 –	Corte longitudinal do reservatório de soluções mostrando a membrana elástica composta em seu interior de uma câmara de borracha inflável revestida de silicone líquido e externamente por PVC transparente.....	81
Figura 5.5 –	Membrana inflável confeccionada de PVC flexível, inerte e transparente.....	81
Figura 5.6 –	Cortes longitudinais com rebatimento, mostrando os componentes básicos da coluna de percolação.....	83
Figura 5.7 –	Vista da célula de percolação, mostrando a parte interna e a superfície biselada.....	84
Figura 5.8 –	Equipamento utilizado para comprimir os “caps” na coluna de percolação.....	84
Figura 5.9 –	Placa crivada utilizada em pesquisas anteriores, LEITE (2000) e BOFF(1999).....	86
Figura 5.10 –	Placa crivada utilizada na pesquisa.....	86
Figura 5.11 –	Perfil do corpo de prova pós-ensaio.....	88
Figura 5.12 –	Base da célula de percolação mostrando o contramolde da placa crivada no corpo de prova compactado pós-ensaio.....	88
Figura 5.13 –	Placas crivadas após a abertura da coluna e pós-ensaio.....	89
Figura 6.1 –	Vista do sistema de percolação em colunas com as modificações realizadas nesta pesquisa.....	90
Figura 6.2 –	Frascos de coleta de efluente.....	92
Figura 6.3 –	Aparelho de compactação com adaptação do colar e do fixador do molde utilizado na compactação das células de percolação...	94
Figura 6.4 –	Partes do equipamento envolvidas no procedimento de troca das soluções.....	103
Figura 6.5 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	110
Figura 6.6. –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	110
Figura 6.7 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	111

Figura 6.8 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	111
Figura 6.9 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	112
Figura 6.10 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	112
Figura 6.11 –	Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados somente percolação com água destilada-deionizada.....	113
Figura 6.12 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	114
Figura 6.13 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	115
Figura 6.14 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	115
Figura 6.15 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	116
Figura 6.16 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	116
Figura 6.17 –	Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2	117
Figura 6.18 –	Curva de variação da pH em função do nº de volume de vazios percolados somente percolação com água destilada-deionizada	117
Figura 6.19 –	Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	118
Figura 6.20 –	Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	118

Figura 6.21 – Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.....	119
Figura 6.22 – Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	119
Figura 6.23 – Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	120
Figura 6.24 – Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	120
Figura 6.25 – Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante a fase de saturação.....	121
Figura 6.26 – Curva de variação do potencial redox em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	122
Figura 6.27 – Curva de variação do potencial redox em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	123
Figura 6.28 – Curva de variação do potencial redox em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl ₂	123
Figura 6.29 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 1.....	124
Figura 6.30 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 2.....	125
Figura 6.31 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 3.....	125
Figura 6.32 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 1.....	126
Figura 6.33 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 2.....	126
Figura 6.34 – Curva de chegada do K ⁺ obtida a partir da coluna 3.....	127
Figura 6.35 – Curva de chegada do Cu ²⁺ obtida a partir da coluna 4.....	127
Figura 6.36 – Curva de chegada do Cu ²⁺ obtida a partir da coluna 5.....	128
Figura 6.37 – Curva de chegada do Cu ²⁺ obtida a partir da coluna 6.....	128
Figura 6.38 – Curva de chegada do Cl ⁻ obtida a partir da coluna 1.....	129
Figura 6.39 – Curva de chegada do Cl ⁻ obtida a partir da coluna 2.....	129

Figura 6.40 – Curva de chegada do Cl^- obtida a partir da coluna 3.....	130
Figura 6.41 – Curva de chegada do Cl^- obtida a partir da coluna 4.....	130
Figura 6.42 – Curva de chegada do Cl^- obtida a partir da coluna 5.....	131
Figura 6.43 – Curva de chegada do Cl^- obtida a partir da coluna 6.....	131
Figura 6.44 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.....	134
Figura 6.45 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.....	134
Figura 6.46 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.....	135
Figura 6.47 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.....	135
Figura 6.48 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.....	136
Figura 6.49 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.....	136
Figura 6.50 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.....	137
Figura 6.51 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.....	137
Figura 6.52 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.....	138
Figura 6.53 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 4.....	138
Figura 6.54 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 5.....	139
Figura 6.55 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 6.....	139
Figura 6.56 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 4.....	140
Figura 6.57 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 5.....	140
Figura 6.58 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 6.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 –	Resultados de algumas avaliações da condutividade hidráulica em solos argilosos compactados.....	17
Tabela 2.2 –	Capacidade de troca catiônica.....	35
Tabela 4.1 –	Granulometria do material inconsolidado da Formação Botucatu.....	58
Tabela 4.2 –	Granulometria do material inconsolidado da Formação Serra Geral.....	59
Tabela 4.3 –	Estimativa dos parâmetros estatísticos da Mistura.....	60
Tabela 4.4 –	Valores teóricos para cada fração granulométrica da Mistura a partir dos resultados dos ensaios de granulometria conjunta dos solos das formações Serra Geral e Botucatu.....	61
Tabela 4.5 –	Resultados da massa específica dos sólidos dos solos estudados.....	62
Tabela 4.6 –	Parâmetros da compactação dos solos estudados.....	64
Tabela 4.7 –	Resultados dos ensaios de limites de consistência.....	65
Tabela 4.8 –	Valores da capacidade de troca catiônica, superfície específica e valor da adsorção de azul de metileno.....	67
Tabela 4.9 –	Valores de pH para os solos estudados.....	68
Tabela 4.10 –	Resultados de condutividade elétrica do extrato aquoso.....	68
Tabela 4.11 –	Resultados do ATG para o solo Botucatu.....	71
Tabela 4.12 –	Resultados do ATG para o solo Serra Geral.....	72
Tabela 5.1 –	Dimensões das colunas utilizadas nos ensaios de percolação.....	85
Tabela 6.1 –	Dados de compactação dos corpos de prova.....	96
Tabela 6.2 –	Determinações do pH da água destilada/deionizada no momento da recarga e após 24 horas dentro dos reservatórios.....	97
Tabela 6.3 –	Medidas de pH de diferentes tipos de águas.....	98

Tabela 6.4 –	Resultados físico-químicos da água influente utilizada no processo de saturação das colunas de solo.....	99
Tabela 6.5 –	Frequência dos intervalos de coleta no período de saturação..	100
Tabela 6.6. –	Medidas comparativas dos parâmetros físico-químicos da água destilada inicial e da contida dentro dos galões.....	102
Tabela 6.7 –	Concentrações (mg/l) dos íons utilizados nos ensaios.....	107
Tabela 6.8 –	Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físicos obtidos durante a fase de saturação das colunas de solo.....	113
Tabela 6.9 –	Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físicos obtidos durante a fase de percolação com solução das colunas de solo.....	114
Tabela 6.10 –	Intervalo de valores do Eh no efluente das colunas percoladas com água destilada/deionizada.....	122
Tabela 6.11 –	Valores de R_d para cada coluna ensaiada em relação aos íons.....	133
Tabela 6.12 –	Valores utilizados na modelagem para determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica.....	141
Tabela 6.13 –	Resultados do coeficiente de distribuição (cm^3/g) incluindo os dados usados para o cálculo.....	142
Tabela 6.14 –	Parâmetros utilizados para o cálculo e os valores do número de Peclet.....	143

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 – Esquema das divisões realizadas na Mistura (60/40).....	56
Quadro 4.2 – Resultados dos ensaios de granulometria conjunta das 18 porções da Mistura (60/40) dos solos das formações Botucatu e Serra Geral.....	60
Quadro 4.3 – Classificação dos solos das Formações Botucatu, Serra Geral e a Mistura (60/40).....	75
Quadro 4.4 – Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina (< 0,037) dos solos estudados.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT –	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM –	Association of Soil and Testing Materials
ATD –	Análise térmica diferencial
ATG –	Análise termo-gravimétrica
CE –	Condutividade elétrica
CTC –	Capacidade de troca catiônica
DKS –	<i>Diffusion, Konvektion, Sorption</i>
Eh –	Potencial de oxidação
erfc –	Função de erro complementar
IP –	Índice de plasticidade
LL –	Limite de liquidez
LP –	Limite de plasticidade
MCT –	Mini Compactado Tropical
PCZ –	Ponto de de carga zero
pH –	Potencial hidrogeniônico
PVC –	Cloreto polivinílico
SE –	Superfície específica
SUCS –	Sistema Unificado de Classificação dos Solos
USEPA –	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
UTM –	Unidade Transversa de Mercator

LISTA DE SÍMBOLOS

A –	Área seccional transversal perpendicular à direção de fluxo
A_{cb} –	Índice de atividade da fração argila
A_s –	Atividade de Skempton
c –	Concentração do soluto
C/C_o –	Concentração relativa
C_o –	Concentração inicial
D^* –	Coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}]
D_h –	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
D_m –	Coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}]
D_o –	Coeficiente de difusão molecular [L^2T^{-1}]
e –	índice de vazios do solo
GC –	Grau de compactação
h –	Carga hidráulica
i –	Gradiente hidráulico
J_A –	Fluxo unidimensional de massa por advecção [$ML^{-2}T^{-1}$]
J_D –	Fluxo unidimensional de massa por difusão molecular [$ML^{-1}T^2$]
J_m –	Fluxo unidimensional de massa por dispersão mecânica [$ML^{-1}T^2$]
J_T –	Fluxo unidimensional de massa total
K –	Condutividade hidráulica [LT^{-1}]
K_d –	Coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]
L –	Altura
M –	Massa de solo seco
m_{sc} –	Massa de solo compactado
n –	Porosidade total
pH_o –	pH no ponto de carga zero
PI –	Número de Peclet
Q –	Taxa de fluxo volumétrico (vazão)

R_d –	Fator de retardamento
S_r –	Grau de saturação
t -	Tempo [T]
T –	Número de volume de vazios percolados
V –	Vazão específica ou Velocidade de Darcy [LT^{-1}]
v –	Velocidade linear média ou velocidade de percolação [LT^{-1}]
V_c –	Volume da célula de percolação
v_a –	Volume de solução de azul de metileno [L^3]
V_b –	Valor da adsorção de azul de metileno
V_p –	Volume percolado
V_v –	Volume de vazios
w_c –	Umidade de compactação
w_{ot} –	Umidade ótima
x –	Direção do fluxo
ϕ	Diâmetro médio da partícula de solo
μ -	Coeficiente de viscosidade dinâmica de um fluido [$ML^{-1}T^{-2}$]
τ -	Fator de tortuosidade do solo
$\rho_{dm\acute{a}x}$ –	Massa específica seca máxima do solo
α_L –	Coeficientes de dispersividade longitudinal [L]
ΔpH –	Diferença entre o pH KCl e o pH da água
ρ_s –	Massa específica dos sólidos
α_T –	Coeficientes de dispersividade vertical [L]

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

RESUMO

Este trabalho apresenta os parâmetros de transporte e atenuação dos íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- obtidos em ensaios de coluna, para uma mistura compactada e saturada de solos lateríticos da Formação Botucatu e Serra Geral. As soluções contaminantes percoladas foram cloretos de potássio e de cobre em três diferentes concentrações. Os resultados obtidos estão apresentados na forma de curva de chegada e os parâmetros de transporte e atenuação foram estimados através do ajuste de curvas teóricas aos dados experimentais das colunas. A Mistura compactada mostrou-se satisfatória para o uso em barreiras selantes (*liner*) uma vez que os resultados de condutividade hidráulica e de sorção dos íons estudados são razoáveis.

Palavras-Chave: contaminação; barreira selante; solos tropicais.

BASSO, J.B. (2003) Transport and retention of K^+ , Cu^{2+} and Cl^- through compacted mixture of lateritic soils for use in liners: homogeneity procedures and columns test equipment adaptations. São Carlos, 2003. 168 p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

This paper presents transport and attenuation parameters of K^+ , Cu^{2+} , Cl^- , obtained in columns test using a compacted and saturated mixture of two lateritic soils from Botucatu and Serra Geral Formation. The contaminant leaching solution was composed of KCl and $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ with concentrations three different. The results obtained are presented in the form of breakthrough curves and the transport and attenuation parameters estimated through fitting procedures of the theoretical curves related to the real column data. The compacted mixture showed to be satisfactory for liner usage since the results of the hydraulic conductivity and the ions sorption in these soils are reasonable.

Keywords: contamination, liners, tropical soils

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de mananciais (superficiais ou subsuperficiais) e de solos causada pela disposição inadequada dos resíduos produzidos pelo homem vem sendo motivo de preocupação em todo mundo. Uma das maneiras de minimizar este problema é o armazenamento dos resíduos em aterros sanitários, construídos segundo critérios de engenharia e normas operacionais específicas, que permitem o confinamento seguro, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública.

A barreira selante de solo argiloso compactado é um recurso muito utilizado em aterros sanitários. Ela tem como finalidades, promover a separação física adequada entre o resíduo e a superfície do terreno, impedir a infiltração de fluidos químicos gerados na decomposição do resíduo e atenuar a migração dos contaminantes através da retenção pelo solo.

No Brasil, os solos tropicais são materiais potencialmente indicados para a construção de barreiras selantes, tendo em vista suas propriedades geotécnicas e a grande ocorrência, como por exemplo, os solos residuais originários das formações Botucatu e Serra Geral.

Algumas propriedades peculiares dos solos tropicais na retenção de contaminantes são atribuídas principalmente às frações silte e argila. A presença de argilominerais típicos, óxidos e hidróxidos de Fe e Al com cargas superficiais positivas e negativas, fazem com que, dependendo do pH do meio, estes solos possam reter cátions e ânions, diferentemente dos solos gerados em clima temperado, que retêm cátions.

A carência de estudos nos solos tropicais referentes aos parâmetros de contaminação e sorção das espécies químicas geradas em lixiviados, a

compatibilidade entre solo/contaminante e a viabilidade geotécnica são fatores que motivaram esta pesquisa.

Foram realizados trabalhos laboratoriais em uma mistura dos solos Botucatu e Serra Geral através de ensaio de percolação em coluna, método atualmente mais apropriado na avaliação da migração de contaminantes. Utilizaram-se soluções contaminantes de KCl e CuCl_2 em diferentes concentrações, por estes íons ocorrerem em associações com outros, nos resíduos domésticos e industriais.

1.1. OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o transporte e retenção dos íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- por percolação, visando o desenvolvimento de uma barreira natural composta de uma mistura compactada de solos lateríticos provenientes das formações Botucatu e Serra Geral.

No entanto, pretendeu-se atingir outros alvos dando continuidade e amadurecimento à linha de pesquisa desenvolvida no Departamento de Geotecnia (EESC – USP) tais como:

- aprimorar o equipamento de percolação segundo sugestões apresentadas em trabalhos anteriores;
- verificar a homogeneidade da mistura dos solos para se obter melhor refinamento e comprovação dos resultados de trabalhos prévios.

1.2. CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos que envolvem barreiras selantes argilosas, seus tipos, especificações técnicas e aplicação dos solos lateríticos. Em seguida, tem-

se a descrição dos processos físicos e químicos envolvidos na migração de contaminantes em meios porosos saturados. E as características do ensaio de percolação em colunas de solo.

No capítulo 3 tem-se a localização e descrição dos solos amostrados das formações Botucatu e Serra Geral.

O capítulo 4 fornece uma visão geral das etapas de ensaios, o procedimento no preparo da Mistura dos solos e os ensaios de caracterização física, físico-química e mineralógica.

O capítulo 5 expõe as modificações realizadas no equipamento de percolação e comentários sobre os benefícios alcançados.

O capítulo 6 descreve os ensaios de coluna na Mistura compactada, percolada com soluções de cloreto de potássio e de cobre, resultados e parâmetros de transporte de contaminantes.

No capítulo 7 são apresentadas as considerações finais e sugestões para futuras pesquisas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BARREIRAS SELANTES ARGILOSAS

2.1.1. Conceitos e Aspectos Principais

As barreiras selantes funcionam como uma camada isolante constituída de materiais naturais (solos argilosos, argilas compactadas, misturas compactadas), artificiais (geossintéticos em geral), ou a combinação de ambos.

O uso desses materiais selantes tem aplicação em diversas obras de engenharia como: aterros sanitários e industriais, lagoas de decantação, canais de reservatórios, diques, lagoas de tratamento de resíduos, etc. (FOLKES, 1982).

Nos aterros sanitários, elas podem ser empregadas na base, em coberturas superficiais e na forma de paredes de isolamento. A barreira construída na base do aterro é empregada no controle da migração vertical de contaminantes e as paredes de isolamento são usadas na contenção da migração lateral do fluido. Ambas têm como principal característica promover a separação física adequada entre o resíduo sólido e a fundação do terreno em que será instalado o aterro sanitário.

A cobertura superficial possui as seguintes finalidades (MARQUES, 2001):

- minimizar a infiltração de águas pluviométricas;
- impedir o escape de gases, limitando a ocorrência de incêndios;

- drenar os líquidos pelo corpo do aterro, evitando erosão;
- eliminação de vetores prejudiciais à saúde pública;
- criação de condições para plantação de vegetação e reaproveitamento da área.

A Figura 2.1 mostra um aterro sanitário, localizado sobre uma área de recarga de aquífero, onde foi instalada na sua base uma proteção argilosa compactada com a finalidade de minimizar os efeitos gerados pela chegada do contaminante ao nível d' água.

FIGURA 2.1 – Barreira argilosa compactada separando o resíduo do sistema hidrogeológico (ROWE, 1988).

É interessante ressaltar que nos aterros e depósitos modernos de resíduos sólidos, o recobrimento é composto das seguintes camadas: camada superficial, camada de proteção, camada drenante, camada impermeabilizante e sub-base e/ou camada para drenagem de gases (DANIEL, 1995).

SCHROEDER *et al.* (1994) *apud* MARQUES (2001) apresentam um esquema típico de aterro sanitário baseado em parâmetros recomendados pela *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA). Esse esquema mostra o modelo hidrológico no aterro sanitário e considera quatro tipos de camadas distintas: camadas de percolação vertical, camada de drenagem lateral, geomembrana e barreira selante de solo, as quais podem ser visualizadas na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Esquema típico de um aterro sanitário mostrando seu modelo hidrológico e os tipos de camadas. (SCHROEDER *et al.*, 1994 *apud* MARQUES, 2001).

Segundo LEITE & ZUQUETTE (1995) estas barreiras selantes são recursos tecnológicos utilizados quando se deseja reter ao máximo possível a percolação de um líquido (chorume, rejeitos líquidos, hidrocarbonetos e outros) de forma que ele não atinja as águas superficiais e subterrâneas.

Para ROWE *et al.* (1995) e FOLKES (1992) a escolha de um determinado sistema de barreira é influenciado pelos seguintes fatores:

- ✓ Hidrogeologia local;
- ✓ A natureza do resíduo disposto;
- ✓ Tamanho da área ocupada pelo aterro sanitário (vertical e areal);
- ✓ O ambiente físico: condições climáticas, geologia, geoquímica, topografia, pedologia;
- ✓ A natureza da matéria-prima da barreira selante;
- ✓ Impacto potencial de uma falha no sistema de segurança;
- ✓ Localização social e sistemas reguladores;
- ✓ Processo de interação de diferentes poluentes e o solo;
- ✓ A vida útil do projeto.

Basicamente, grande parte dos autores, assim como DANIEL (1993), classificam as barreiras argilosas em três tipos: argilosas naturais; argilosas compactadas; e os geossintéticos argilosos (GCL'S).

- argilosas naturais são solos derivados de formações rochosas que apresentam naturalmente baixa condutividade hidráulica e alto teor de argila. O resíduo pode ser disposto diretamente sobre eles ou mesmo em escavações no seu interior;
- argilosas compactadas são construídas por material compactado, predominantemente argiloso, constituído por solos, sedimentos inconsolidados ou mesmo argilas que receberam beneficiamento industrial. A fração fina do material (inferior a 0,074mm) possui as funções de impermeabilização e atenuação dos contaminantes, a fração granulométrica mais grossa funciona como barreira física ao rejeito disposto;
- geossintéticos argilosos (GCL's) são barreiras de baixa permeabilidade que consistem de uma camada desidratada de bentonita em pó, geralmente montmorilonita Na^+ , aderida quimicamente ou mecanicamente à geotêxtil ou geomembrana.

Segundo BRANDL (1992) as funções da barreira de solo argiloso compactado são:

- (a) Minimização da migração de poluentes por advecção e/ou difusão;
- (b) Alta capacidade de adsorção e retardamento dos poluentes;
- (c) Compatibilidade química;
- (d) Resistência à erosão;
- (e) Habilidade de autocorreção;
- (f) Flexibilidade (não susceptibilidade a recalque diferencial);
- (g) Baixa capacidade de expansão e contração.

Embora existam grandes variações de uma jurisdição para outra, segundo ROWE *et al.* (1995), algumas exigências técnicas são requeridas para as barreiras argilosas, a saber:

- A barreira deve apresentar uma condutividade hidráulica (K) de, no mínimo, 10^{-9} m/s e ser livre de fraturas naturais ou induzidas pela compactação. O fluxo químico não deve exceder 10^{-10} m/s, sendo preferível muitas vezes o mecanismo de migração de contaminantes dominado pela difusão;
- Pelo fato da baixa condutividade hidráulica estar normalmente associada a presença de argilominerais, uma quantidade mínima de 15 - 20 % de partículas menores que $2 \mu\text{m}$ deve estar presente, índice de plasticidade maior que 7% e atividade coloidal maior que 0,3. A capacidade de troca catiônica mínima deve ser de 10 meq /100g;
- A barreira argilosa deve ser compatível com o rejeito disposto, de forma que a condutividade hidráulica não sofra aumentos significantes;
- A espessura mínima de uma barreira argilosa compactada para aterros sanitários de resíduos domésticos geralmente situa-se entre 0,9 a 1,0 m, entretanto, em alguns casos, dependendo do tipo de jurisdição, esta espessura pode ser reduzida para 0,6 m se for utilizada juntamente com geomembranas.

- Para a contenção de resíduos industriais tóxicos, a espessura mínima de uma barreira argilosa é de 3 a 4 m, embora algumas jurisdições exijam valores acima de 15 m ou sistemas de barreiras compostas múltiplas.

2.1.2. Especificações Técnicas Brasileiras Sugeridas para Impermeabilização em Aterros Sanitários

No Brasil existem algumas normas técnicas (NBR 10.157/87, 8.418/83, 8.419/92, 8.849/85 – ABNT) e regulamentações (CETESB, 1993) relacionadas à construção e projetos de aterros de resíduos industriais perigosos e resíduos sólidos urbanos. No geral, estas especificações auxiliam sobremaneira o direcionamento de algumas questões básicas para o controle e a minimização de danos ambientais.

Com relação às barreiras selantes, o que é apresentado nas normas brasileiras pouco auxiliam nos projetos e concepção de tratamentos de fundações. Porém, é possível utilizar-se de legislações internacionais como a americana e/ou alemã que apresentam um conjunto de diretrizes e recomendações a serem obedecidas que estipulam parâmetros básicos para a contenção de resíduos perigosos e resíduos urbanos aplicadas distintamente aos revestimentos de base e as coberturas finais do aterro.

A CETESB (1993) apresenta algumas condições mínimas referentes ao tratamento da fundação e coberturas em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos. Para tal são consideradas a profundidade de ocorrência do aquífero, a condutividade hidráulica do material de fundação e as condições hidrogeológicas e climáticas do local. As Figuras 2.3 e 2.4 ilustram esquematicamente diferentes situações indicando a necessidade ou não de impermeabilização do terreno natural.

a) Condições climáticas e hidrogeológicas favoráveis

b) Condições climáticas insatisfatórias e hidrogeológicas favoráveis

FIGURA 2.3 – Esquema de aterros de resíduos sólidos urbanos, sem impermeabilização na base (CETESB, 1993).

Para terrenos de fundação que apresentam condutividade hidráulica inferior a 10^{-6} cm/s e nível de água a uma profundidade igual ou superior a 3,0 m (Figura 2.3), não há necessidade de impermeabilização da superfície do terreno natural. Para subsolos mais permeáveis, com $K \leq 10^{-4}$ cm/s e a posição do nível d' água igual ou superior a 1,5 m, deve-se impermeabilizar a fundação do aterro (Figura 2.4).

a) condições climáticas e hidrogeológicas favoráveis

b) condições climáticas e hidrogeológicas insatisfatórias

FIGURA 2.4 - Esquema de aterros de resíduos sólidos urbanos, com necessidade de impermeabilização na base (CETESB, 1993).

Para resíduos perigosos, a CETESB (1993) recomenda a combinação de geomembrana com solos argilosos compactados no caso de subsolos

com lençol freático posicionado a menos de 1,5 m de profundidade em relação à base do terreno e material de fundação de baixa condutividade hidráulica ($K \geq 5 \times 10^{-5}$ cm/s). Além disso, as geomembranas devem atender a norma de compatibilidade com os resíduos a serem enterrados e as argilas as características mínimas, executadas com controle tecnológico de compactação (Figura 2.5).

FIGURA 2.5 – Esquema de um aterro sanitário mostrando tipos de impermeabilizantes utilizados em resíduos perigosos (CETESB, 1993).

Segundo a norma da ABNT – NBR 13.896/97 “Aterros de Resíduos não Perigosos – Critérios para Projeto, Implantação e Operação”, é necessário que o solo de vedação da base apresente-se com condutividade hidráulica inferior a 1×10^{-6} cm/s e espessura mínima de 3,0 m (zona não saturada). Também, estabelece que sempre que as condições hidrogeológicas da área de implantação do aterro não forem satisfatórias, a barreira selante deverá ser implantada na base do aterro, as quais deverá seguir os seguintes critérios:

- ser construída com material de propriedades físicas compatíveis com o resíduo, com suficiente espessura e resistência de modo a evitar rupturas devido a pressões diversas;
- o assentamento deverá se dar sobre superfície com adequada capacidade de suporte;
- ser instalada de forma a cobrir toda a área, evitando que o resíduo ou líquido percolado entrem em contato com o solo natural.

2.1.3. Aplicação dos Solos Lateríticos em Barreiras Selantes

a. Características Gerais

Os solos lateríticos são formados em regiões intertropicais de clima úmido com estações alternadas, resultado de uma alteração específica, ou seja, a laterização. Este processo se caracteriza pela lixiviação de bases e sílica com conseqüente concentração de óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Em geral, apresentam coloração avermelhada, pouca matéria orgânica e soluções percolantes levemente ácidas.

O Brasil, de acordo com MELFI (1994), apresenta mais de 60 % de sua superfície recoberta por diferentes tipos de solos lateríticos sendo o mais comum os argilo-ferruginosos, classificados na pedologia como latossolos. São solos muito evoluídos, friáveis, com granulometria fina e com microagregação características dos latossolos (Figura 2.6).

NOGAMI & VILLIBOR (1995) consideram que os solos lateríticos são aqueles que apresentam comportamento geotécnico laterítico, os quais são caracterizados por possuir uma série de propriedades típicas e apresentam uma classificação diferenciada, chamada de MCT. Os solos lateríticos segundo estes autores podem ser divididos em: latossolos, solos podzólicos e terras roxas estruturadas.

FIGURA 2.6 – Distribuição dos solos lateríticos no Brasil (MELFI, 1994).

b. Constituição dos Solos Lateríticos

Os principais constituintes mineralógicos dos solos lateríticos na fração areia e silte são quartzo e minerais pesados (magnetita, ilmenita, zircão, turmalina, rutilo, etc.) e na fração argila os argilominerais do grupo da caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e/ou alumínio e matéria orgânica.

Em geral, os grãos de quartzo presentes na fração areia dos solos lateríticos superficiais apresentam presença de película de óxidos, dando uma coloração avermelhada, rósea ou amarelada e depressões indicativas de efeitos da dissolução lenta (NOGAMI & VILLIBOR, 1995).

Os óxidos de ferro e de alumínio hidratados possuem propriedades cimentantes, desempenhando papel importante na formação de agregados (*peds*) e concreções lateríticas. A maior quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe-Al-Mn-Ti faz com que os solos tropicais possuam cargas elétricas variáveis (positivas, negativas ou neutras), que dependem principalmente das condições de pH do meio circundante.

Os solos lateríticos, se comparados com os solos de clima temperado, apresentam características geotécnicas peculiares que interferem diretamente no projeto construtivo de uma barreira selante, tais como (NOGAMI & VILLIBOR, 1995):

- resistência à compressão e ao cisalhamento acima do previsto pelos índices físicos tradicionais;
- baixa expansibilidade;
- plasticidade reduzida devido a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al;
- colapsibilidade quando carregados em estado natural e em seguida imersos em água;
- baixa contração, porém quando compactados podem apresentar fissuras com a secagem;
- baixa capacidade de troca catiônica e predomínio de cargas positivas nas condições de pH natural;
- permanência dos agregados (*peds*), na fração areia, havendo necessidade de interpretar apropriadamente as curvas granulométricas obtidas pelos métodos tradicionais de ensaio.

Diversos pesquisadores no Brasil vem estudando o emprego dos solos lateríticos em barreiras selantes, em particular ZUQUETTE *et al.* (1992); LEITE *et al.* (1997); BOFF *et al.* (1999); BOSCOV *et al.* (1999); LEITE (2000); MENDONÇA (2000) e MACAMBIRA (2002).

2.1.4. Condutividade Hidráulica em Solos Argilosos Compactados

Para se atingir reduzida condutividade hidráulica nos solos argilosos usados nas barreiras selantes, deve-se considerar os parâmetros geotécnicos (compactação e propriedades dos solos) e as características do fluido percolante (lixiviado).

A compactação do solo objetiva o aumento da resistência mecânica, porém no caso das barreiras selantes, a diminuição da condutividade hidráulica é a principal função. Através da remoldagem dos agregados de argila, ocorre a diminuição dos macroporos, principais responsáveis pelo fluxo de fluido no solo (LEITE, 2001).

Experiências indicam que quantidades de solos finos acrescidos em solos arenosos na compactação diminuem a condutividade hidráulica, pois os mesmos ocupam espaços anteriormente vazios, reduzindo o índice de vazios.

O solo quando compactado fica com uma estrutura que depende da energia aplicada e da umidade do solo por ocasião da compactação. A Figura 2.7 indica esquematicamente as estruturas em função destes parâmetros, conforme sugerido por LAMBE (1958). Quando com baixa umidade, a atração face-aresta das partículas não é vencida pela energia aplicada e o solo fica com estrutura denominada de floculada (valores altos de K). Para maiores umidades, a repulsão entre as partículas aumenta e a compactação as orienta, posicionando-as paralelamente, ficando com estrutura dispersa (valores baixos de K). Para a mesma umidade, quanto maior a energia, maior o grau de dispersão. Este modelo, ainda que simplificado, pois a estrutura dos solos compactados é bastante complexa, permite justificar as diferenças de comportamento dos solos compactados.

FIGURA 2.7 – Esquema mostrando estrutura do solo em função dos parâmetros de compactação (umidade e peso específico seco).

Nas condições não saturadas, a condutividade hidráulica das camadas do solo é calculada baseada numa função linear da umidade do solo. Quando o solo está totalmente saturado, o fluxo respeita a Lei de Darcy, que pode ser descrita através da equação:

$$K = QiA = Q \frac{\Delta h}{L} A \quad (01)$$

onde: K é o coeficiente de condutividade hidráulica [L/T]; i é o gradiente hidráulico; A é a área; L é a altura.

Diversos trabalhos foram dedicados ao estudo da condutividade hidráulica em argilas compactadas dentre eles LAMBE (1958); MICHELL *et al.* (1965); ACAR & OLIVIERI (1989); BENSON & DANIEL (1990). Vários desses autores demonstraram que os valores menores da condutividade hidráulica foram obtidos em pontos ligeiramente acima da umidade ótima na curva de compactação (teores de umidade entre 2 a 4% acima da umidade ótima). A Tabela 2.1 apresenta resultados referentes à condutividade hidráulica em solos argilosos compactados.

TABELA 2.1 - Resultados de algumas avaliações da condutividade hidráulica em solos argilosos compactados.

AUTORES	RESULTADOS
MITCHELL <i>et al.</i> (1965)	<ul style="list-style-type: none"> - Amostras compactadas com teores de umidade maiores que a umidade ótima apresentam menores valores de K. - Amostras compactadas dinamicamente apresentam menores valores de K que as compactadas estaticamente. - Maiores energias de compactação promovem menores valores de K. - Quanto maior o grau de saturação, maior o K.
YONG & WARKETIN (1975)	- A composição mineralógica afeta os valores de K da seguinte maneira: montmorilonita < illita < caulinita.
GARCIA–BENGOCHEA <i>et al.</i> (1979)	- O K é controlado mais por mudanças na distribuição dos macroporos do que pela porosidade geral.
BOYNTON & DANIEL (1985)	- O K aumenta em função dos diâmetros da amostra ensaiada.

Segundo SHACKELFORD (2000) os fatores que afetam a condutividade hidráulica dos solos argilosos compactados são: (a) umidade de compactação; (b) energia de compactação (alta, média ou fraca); (c) tipos

de compactação (estática ou dinâmica); (d) tamanho das partículas (quanto menores, maior é a massa específica).

Intervalos aceitáveis de valores de teor de umidade de compactação (w_c) e massa específica aparente seca (ρ_d) devem ser levados em consideração para análise dos aspectos construtivos de barreiras selantes. Na Figura 2.8 pode-se observar um dos intervalos utilizado como critério construtivo em barreiras selantes. Segundo DANIEL & BENSON (1990), este intervalo foi obtido da prática construtiva e possui como ponto de apoio a resistência e a compressibilidade do material, atendendo as necessidades específicas de condutividade hidráulica. Investigando a relação entre compactação e condutividade hidráulica, estes autores propuseram um procedimento de análise mais abrangente, onde diversos fatores são envolvidos. Este procedimento segue algumas etapas básicas, a saber:

- 1) Os solos são compactados em um dado intervalo de teor de umidade, utilizando três diferentes energias de compactação (proctor modificado, normal e reduzido);
- 2) A determinação de valores mínimos de condutividade hidráulica em função do teor de umidade;
- 3) os dados de compactação são colocados em uma figura com diferentes cores para as amostras que apresentarem valores de $K \leq 1 \times 10^{-7}$ cm/s;
- 4) uma zona adequada é definida com base em julgamentos empíricos, sendo que os limites deverão situar-se dentro do intervalo de valores aceitáveis segundo critérios construtivos;
- 5) esta zona poderá sofrer acréscimos, quando se consideram outros fatores construtivos, tais como, resistência ao cisalhamento, critérios de contração/expansão, práticas de construção locais, etc.

As Figuras 2.8A e 2.8B mostram exemplos dos primeiros diagramas a serem obtidos deste procedimento. Na Figura 2.8A observa-se um esquema mostrando dados de compactação para diferentes energias. Na Figura 2.8B são apresentados os dados de condutividade hidráulica para as mesmas amostras já compactadas da Figura 2.8A. Através da eliminação das amostras que se situarem acima do valor máximo de K permitido, delimita-se

uma zona adequada para compactação (Figura 2.9). Salienta-se que esta zona está sujeita a modificações decorrentes do acréscimo de novos parâmetros na análise, tais como a resistência ao cisalhamento e fatores construtivos locais (gretas de contração, expansibilidade de argilas, etc).

FIGURA 2.8 - Exemplos do procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990): (A) Esquemas de curvas de compactação para diferentes energias; (B) Esquema dos dados de condutividade hidráulica para os solos compactados.

FIGURA 2.9 - Zona adequada em termos de teor de umidade (w_{ot}), massa específica seca (ρ_d) e condutividade hidráulica (K) (DANIEL & BENSON 1990).

DANIEL & WU (1993) *apud* SHARMA & LEWIS (1994) citam parâmetros geotécnicos que especificam materiais para utilização em uma barreira selante de uma região seca no Estado do Texas - EUA (Figura 2.10). Segundo os autores, a delimitação das zonas seguiu indicações de limites aceitáveis de baixa condutividade hidráulica (valores de K menores que 1×10^{-7} cm/s), baixo potencial de contração (máxima contração volumétrica de 4%) e resistência ao cisalhamento (resistência à compressão não confinada mínima de 30 psi).

FIGURA 2.10 - Zonas adequadas no diagrama Teor de Umidade X Massa Específica Seca, segundo alguns critérios geotécnicos (DANIEL & WU, 1993 *apud* SHARMA & LEWIS, 1994).

DANIEL (1993) *apud* SHARMA & LEWIS (1994) enumera parâmetros geotécnicos de solos que devem atender a um valor de K da ordem de 10^{-7} cm/s, a saber:

- Porcentagem em massa seca de material que passa pela peneira # 200: 39 a 50% (0,075mm);
- Porcentagem de material grosso (retido na peneira # 4): ≤ 20 a 50%(4,76mm);
- Tamanho máximo das partículas: 25 a 50 mm;
- Índice de plasticidade ≥ 7 a 10%.

Como visto anteriormente, o efeito das propriedades dos líquidos percolantes na barreira de solo compactada pode influenciar a condutividade hidráulica. Para SHARMA & LEWIS (1994) a condutividade hidráulica geralmente decresce quando o fluido percolante possui uma alta viscosidade. Similarmente, uma menor viscosidade resulta em uma alta condutividade hidráulica. Variações de temperaturas podem provocar alterações na viscosidade, o que indiretamente afeta a condutividade hidráulica. Essas variações podem ser explanadas de maneira simples para o caso de materiais granulares. Entretanto, para partículas argilosas, outros fatores, como as interações físico-químicas, podem ter influência significativa na condutividade hidráulica. Outras características, como: constante dielétrica, troca iônica e concentração de cátions necessitam ser consideradas em solos argilosos.

Basicamente, o efeito do fluido químico ou lixiviado no solo argiloso está relacionado à variação da carga elétrica superficial do argilomineral que pode sofrer modificações no arranjo estrutural tornando-se floculado ou não alterando a condutividade hidráulica da argila.

Ácidos e bases fortes possuem a capacidade de dissolver materiais da fração fina do solo, formando canais e conseqüentemente aumentando a sua condutividade hidráulica. Lixiviados com $\text{pH} < 3$ ou $\text{pH} > 11$ são geralmente os que mais afetam o solo (GRIM, 1953). Líquidos orgânicos (benzeno, tolueno, acetona, etc.) podem alterar a estrutura do solo, principalmente de argilas expansivas e aumentar a condutividade hidráulica das barreiras selantes.

2.2. PROCESSOS FÍSICOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Os principais processos físicos que controlam o transporte de soluções miscíveis em meios porosos saturados são a advecção e a dispersão hidrodinâmica, resultado da dispersão mecânica e difusão molecular.

Em geral, estes fenômenos ocorrem concomitantes, somente em alguns casos isolados, como em aterros desativados, verifica-se o predomínio do mecanismo de difusão molecular.

As soluções inorgânicas, que percolam através do solo são compostas pela parte sólida, chamada de soluto (substâncias sólidas, moléculas, íons) e pela componente líquida denominada de solvente (água).

Neste item são apresentados os principais fatores que influenciam cada mecanismo de transporte de solutos em meios porosos saturados, suas respectivas equações e a formulação teórica referente à somatória dos fenômenos.

2.2.1. Advecção

A advecção é o processo pelo qual, solutos são transportados acompanhando a corrente fluida ou solvente, tipicamente água, em resposta a um gradiente hidráulico. Neste mecanismo não ocorre alteração na concentração da solução e a taxa de transporte do soluto está diretamente relacionada com a velocidade da água no meio poroso (SHACKELFORD, 1993).

Na advecção, solutos não reativos (solutos que não são sujeitos a reações químicas ou biológicas) são transportados pela equação da velocidade de infiltração do fluido ou velocidade linear média. Tal relação pressupõe que todos os vazios presentes no meio são efetivos na condução do fluxo (SHACKELFORD, *op. cit.*).

$$v = \frac{V}{n} = \frac{Q}{An} \quad (02)$$

onde: v é a velocidade de infiltração ou velocidade linear média da água; V o fluxo de água ou “velocidade de Darcy”; n porosidade total do material.

O fluxo advectivo está relacionado diretamente a condutividade hidráulica (K), logo, pode-se dizer que o fluxo de água é conduzido segundo a Lei de Darcy, para escoamento uni-dimensional, descrito na equação:

$$V = \frac{Q}{A} = K \frac{\partial h}{\partial x} = Ki \quad (03)$$

onde Q é a taxa de fluxo volumétrico de água; A é a área total; K é a condutividade hidráulica; h altura total; x direção do fluxo; i gradiente hidráulico.

O tempo necessário para que um soluto não reativo migre através de um solo saturado de espessura L (tempo de trânsito do soluto, t) devido a advecção, é dado pela seguinte expressão (SHACKELFORD, *op. cit*):

$$t = \frac{L}{v} = \frac{nL}{Ki} \quad (14)$$

Sob a condição de que todos os solutos constituintes são carregados com o fluido de velocidade v , o fluxo de massa advectivo para uma espécie química pode ser calculado em:

$$J_A = Vc = Kic = nvc \quad (05)$$

onde J_A é o fluxo de massa advectivo (massa de soluto fluindo através de uma unidade de área seccional por tempo); c concentração de soluto na fase líquida (massa de soluto por volume da mistura).

Todos os fatores que influenciam a condutividade hidráulica do solo irão interferir por consequência no fenômeno advectivo. Dentre os fatores pode-se citar: características do líquido que percola, propriedades físicas e químicas do solo e interações físico-químicas que ocorrem durante a percolação.

2.2.2. Dispersão Hidrodinâmica

FREEZE & CHERRY (1979) definem o fenômeno da dispersão hidrodinâmica como a tendência ao espalhamento do soluto nos caminhos pelos quais ele percorre. Os íons e moléculas, à medida que são transportados, tendem a se afastar da trajetória principal, alguns com velocidades maiores que os outros, ocasionando assim a diluição da solução. As componentes resultantes da diluição são denominadas de dispersão mecânica e difusão molecular. A somatória dos componentes

pode ser expressa na equação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h):

$$D_h = D^* + D_m \quad (06)$$

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

a) Dispersão mecânica

A dispersão mecânica é o processo de propagação do soluto causado pela heterogeneidade das velocidades no movimento do fluido e por diversos caminhos percorridos pelo fluxo através do meio (FREEZE & CHERRY, 1979). Este fenômeno ocorre durante a advecção, sendo inteiramente causado pelo movimento do fluido. O fluxo unidimensional de massa de uma dada espécie química pelo mecanismo de dispersão mecânica é descrito por SHACKELFORD (1993) na equação:

$$J_M = -D_m n \frac{\partial c}{\partial x} \quad (07)$$

onde: J_M é o fluxo de dispersão mecânica; D_m é o coeficiente de dispersão mecânica função da velocidade de linear média v .

A Figura 2.11 ilustra, em escala microscópica, as variações relacionadas aos efeitos da dispersão no solo. Segundo MANGOLD & TSANG (1991) a dispersão mecânica ocorre através de três processos desenvolvidos em canais microscópicos dos poros:

- dentro dos canais individuais, devido a diferenças na velocidade entre as moléculas – que se encontram no meio do canal e àquelas sujeitas à força de arrasto ao longo as paredes do poro;
- diferenças nos tamanhos dos canais dos poros e conseqüentemente, diferenças nas velocidades ao longo dos caminhos de fluxo;
- diferenças causadas pela ramificação dos canais de fluxo na matriz da rocha (tortuosidade).

FIGURA 2.11 – Dispersão microscópica no solo: (a) efeito da velocidade diferencial do fluido através dos poros; (b) efeito da variação do tamanho dos poros na velocidade de fluxo; (c) efeito da tortuosidade através do caminho natural do fluxo (SHACKELFORD, 1993).

A partir destes processos, o soluto pode ser transportado tanto na direção do fluxo do fluido, o qual será chamado de dispersão longitudinal, como na direção perpendicular ao fluxo, denominado de dispersão transversal. A dispersão mecânica (D_m) para as duas direções é descrita pelas equações (BEDIENT, 1994):

$$D_m = \alpha_L v \quad (08) \quad \text{e} \quad D_m = \alpha_T v \quad (09)$$

Onde α_L e α_T são os coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal, respectivamente, apresentando dimensões de comprimento (L); v é a velocidade linear média.

b) Difusão molecular

O transporte por difusão molecular consiste no movimento aleatório de moléculas, chamado de movimento Browniano, devido a diferentes gradientes de concentração. Estes movimentos resultam no deslocamento de espécies químicas da região de maior para a de menor concentração. O mecanismo de difusão molecular tende a ser dominante em velocidades de fluxo baixas, tendendo a zero.

A difusão molecular ocorre independente da velocidade do fluido, mas é acentuada pela turbulência resultante do mecanismo de dispersão mecânica (ELBACHÁ, 1989 *apud* BORGES, 1997).

A Teoria da difusão molecular é composta pela Primeira e Segunda Leis de Fick. A Primeira Lei de Fick pode ser descrita pela massa de substância difusiva que atravessa uma seção transversal na unidade de tempo proporcional ao gradiente de concentração (FETTER, 1994).

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10)$$

onde: J_D é o fluxo de soluto por unidade de área e por unidade de tempo; D_0 coeficiente de difusão (área/tempo); c concentração do soluto (massa/volume); x é a direção do fluxo. E a relação $\frac{\partial c}{\partial x}$ corresponde ao gradiente de concentração (massa/volume/distância). O sinal negativo indica que a difusão ocorre em direção oposta ao aumento de concentração.

Para difusão em materiais porosos saturados, utiliza-se a forma modificada da Primeira Lei de Fick (SHACKELFORD, 1993):

$$J_D = -\tau D_0 n \frac{\partial c}{\partial x} \quad (11)$$

onde: a tortuosidade (τ) é o fator adimensional que leva em consideração o aumento da distância e a maior complexidade de trajetórias envolvidas no processo de difusão do soluto em meios porosos, sendo definida como:

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 \quad (12)$$

onde: L é a distância macroscópica em linha reta entre dois pontos que definem a trajetória de fluxo e L_e é a distância de transporte microscópica ou efetiva entre os mesmos dois pontos. Como L_e é maior que L , τ é inferior a unidade, podendo ser afirmado que o transporte de massa devido a difusão em meios porosos é menor que o mesmo transporte em meios aquosos ou de solução livre. Típicos valores de τ são descritos no intervalo 0,01 e 0,67.

A partir do fator de tortuosidade (τ) existente nos solos e do coeficiente de difusão (D_0) é possível calcular o coeficiente de difusão molecular efetiva (D^*), que corresponde a equação (SHACKELFORD & ROWE, 1989):

$$D^* = D_0 \tau \quad (13)$$

O coeficiente de difusão efetivo $D^*(L^2T^{-1})$ representa a difusão que ocorrerá no solo, que será menor do que em solução livre, pois os caminhos de migração, decorrente da estrutura do solo, são tortuosos.

SHACKELFORD & DANIEL (1991) apresentam alguns efeitos que influenciam a difusão no solo:

- Reduções na seção transversal de fluxo;
- Tortuosidade da trajetória;
- Fluidez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água na superfície das partículas;
- Fator de interação eletrostática.

A substituição da equação (13) na (11), determina uma nova expressão descrita por SHACKELFORD (1993):

$$J_D = -D^* n \frac{\partial c}{\partial x} \quad (14)$$

A Segunda Lei de Fick se aplica para o caso de difusão transiente, ou seja, a concentração pode ser variável com o tempo, conforme a equação a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

onde $\frac{\partial c}{\partial t}$ é a variação da concentração em função do tempo.

2.2.3. Associação dos Processos de Transporte

Para SHACKELFORD (1993) o fluxo total unidimensional de massa (J_T) é definido pela somatória dos fluxos de advecção (J_A) e dispersão hidrodinâmica (J_D+J_M), como mostrado pelas equações:

$$J_T = J_A + J_D + J_M \quad (16)$$

$$J_T = nvC - D_h n \frac{\partial c}{\partial x} \quad (17)$$

onde: D_h corresponde ao coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

2.3. MECANISMOS DE INTERAÇÃO SOLO-SOLUÇÃO

Dentre os principais requisitos das barreiras selantes têm-se a baixa condutividade hidráulica e a capacidade de atenuação/retardamento do contaminante. Esta última propriedade representa a habilidade que a barreira possui de impedir ou reduzir o fluxo de contaminantes.

Neste sentido, as interações entre o solo e a solução interferem diretamente no comportamento do solo, seja na estrutura, resistência, compressibilidade, condutividade hidráulica e volume de vazios.

Estudos de compatibilidade química entre solo, mais especificadamente argilas, e o líquido contaminante envolvem variáveis químicas, físico-químicas e biológicas que influenciam no decréscimo da concentração das soluções.

2.3.1. Influência das Cargas de Superfície dos Argilominerais

O solo é composto por três fases distintas: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada pelos componentes minerais e orgânicos que quando se encontram finamente granulados em suspensão a um meio líquido (no caso a água) são considerados como colóides. Em geral, não existe um tamanho definido para a fração coloidal que varia de 10^{-3} a 10^{-6} mm (1 μ a

1 μ m). A característica mais importante está relacionada às partículas coloidais serem eletricamente carregadas, sendo a principal razão pela qual elas permanecem indefinidamente dispersas (KRAUSKOPF, 1972).

Os principais componentes responsáveis pelas cargas elétricas nas partículas coloidais do solo são: a matéria orgânica, os minerais de argila e os óxidos. As cargas elétricas na superfície dos argilominerais são originadas a partir de três mecanismos principais (SINGH & UEHARA, 1986):

- Substituições Isomórficas: são causadas por imperfeições estruturais no interior do cristal que ocasionam substituições de íons ou sítios vagos. São as maiores fontes de cargas elétricas na superfície dos argilominerais e resultam freqüentemente em cargas constantes. Geralmente, a substituição é restrita a um elemento com baixa valência (Al^{+3}) por outro com alta valência (Si^{+4}). Esta substituição gera uma deficiência de cargas positivas, resultando em cargas negativas na estrutura da argila;
- Dissolução Iônica: cargas superficiais resultam da adsorção de H^+ e OH^- , formando superfícies hidroxiladas que podem assumir cargas positivas ou negativas. O sinal e a magnitude das cargas são determinados pelos íons (H^+ e OH^-) que estão em excesso na superfície. Solos compostos por óxidos e/ou hidróxidos apresentam comumente estes tipos de reações na superfície da partícula e desenvolvem cargas variáveis;
- Ionização: normalmente limitada à fração orgânica, neste caso o colóide adquire cargas positivas ou negativas pela dissociação dos íons de H^+ , presentes na atividade do grupo funcional (carboxil, fenol e grupos amínicos).

As cargas que se desenvolvem na superfície dos argilominerais podem ser do tipo permanentes, aquelas que permanecem fixas, originadas durante a gênese dos argilominerais, neutras ou variáveis, aquelas

modificadas pela interferência de fatores ambientais, tais como pH e a concentração eletrolítica.

Devido à presença de cargas elétricas negativas ou positivas na superfície dos colóides, ocorrem reações na interfase sólido-líquido do solo que favorecem a adsorção de íons com cargas opostas. Por exemplo, os argilominerais que apresentam cargas negativas em sua superfície promovem a atração de cátions para suas proximidades. Essas interações entre as cargas negativas da superfície dos argilominerais com a primeira camada de cátions da solução produzem a **Dupla Camada Elétrica** (YONG *et al.*, 1992).

MICHELL (1993) descreve alguns parâmetros que influenciam a formação da dupla camada elétrica, tais como: os efeitos da constante dielétrica, da temperatura, do tamanho do íon e do raio hidratado, do pH do solo, da adsorção aniônica, do ponto de carga zero (pH_0), da concentração eletrolítica e da valência do contra-íon.

Na prática, a variação da espessura da dupla camada elétrica pode promover a floculação, dispersão, contração e expansão das partículas argilosas, afetando significativamente a condutividade hidráulica. Segundo LAMBE (1958) a floculação das partículas argilosas é causada pela redução da dupla camada elétrica, que por sua vez é responsável pelo aumento no volume de vazios e na condutividade hidráulica.

LAMBE (1958) enumera os fatores que promovem a redução da dupla camada elétrica, a saber:

- Decréscimo da constante dielétrica do líquido;
- Aumento da concentração eletrolítica;
- Substituição de cátions de menor valência por de maior valência;
- Aumento da temperatura;
- Redução no tamanho do íon hidratado;
- Decréscimo do pH (pH altos tornam as cargas superficiais negativas);
- Decréscimo na adsorção de ânions.

A formação da dupla camada elétrica também está intimamente ligada aos fenômenos sorcivos no solo, pois, na maioria dos casos, a fração argilosa é a grande responsável pela retenção de contaminantes. A polarização da sua superfície, somada com a grande superfície específica das partículas, confere a este tipo de mineral uma grande capacidade de reagir com a fase líquida (LEITE, 2001). Verifica-se que quanto maior a superfície específica adsorvente, maior será a retenção de íons, em função da maior disponibilidade de sítios ativos. No item seguinte serão discutidos os principais fenômenos sorcivos e reações envolvendo o sistema solo e solução contaminante.

2.3.2. Processos de Interação

Durante o transporte de contaminantes através do solo ocorrem interações entre os solutos e os constituintes do solo que resultam no retardamento do processo de contaminação. Estas interações incluem processos físicos, químicos e biológicos. Os mecanismos de interação química dependem da constituição química do soluto, por exemplo, se são reativos ou não, orgânicos ou inorgânicos, dos seus constituintes, das características do solo e do pH do sistema.

A maior parte dos processos implica em transferência de massa do soluto da fase líquida para a fase sólida, porém, alguns representam o contrário. Os principais processos de interação solo-solução são:

a) Sorção e Dessorção

De forma simplificada, o termo sorção vem sendo amplamente utilizado para denominar o processo em que solutos (íons, moléculas e compostos) são removidos da solução, independente de qual mecanismo esteja atuando. YONG *et al.* (1992) afirmam que quando existe a dificuldade em distinguir os mecanismos de adsorção física, troca iônica, adsorção química, absorção e precipitação, o termo sorção é o mais indicado para transferência de massa da interface sólido-líquido.

Essa transferência de substância para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando no fenômeno denominado de retardamento da frente poluidora (BORGES, 1997).

As reações de **adsorção** são processos pelo quais solutos em solução são aderidos à superfície das partículas sólidas do solo através de mecanismos os quais procuram satisfazer as forças de atração nas partículas dos sólidos. Neste fenômeno, os cátions são atraídos para uma superfície com cargas negativas e os ânions para uma superfície com cargas positivas, através de forças eletrostáticas, conforme a teoria da dupla camada elétrica. A adsorção pode ser dividida em dois tipos, conforme as forças de atração envolvidas, os quais serão descritos a seguir (YONG *et al.*, 1992):

- Adsorção Física

Ocorre quando os contaminantes na solução são atraídos pelos constituintes do solo, devido ao desequilíbrio de cargas (forças atrativas). Em um sistema sólido-líquido, a adsorção causa a remoção do soluto da solução e sua concentração para a superfície do sólido. Algumas características relacionadas à adsorção física são descritas por SHACKELFORD (2000) como: (a) predomínio de ligações químicas do tipo forças de Van der Waals e outras forças de atração fracas; (b) em geral apresenta-se completamente reversível; (c) a molécula adsorvida move-se livremente próximo a superfície do sólido, porém não é fixada.

- Adsorção Química ou Quimiossorção

Neste caso o soluto é incorporado a superfície dos sólidos do solo através de reações químicas por meio de ligações covalentes. Na adsorção específica de cátions, os íons penetram no campo de coordenação da estrutura do átomo onde irão formar as ligações químicas pelo grupo de O e OH da estrutura do cátion. E na adsorção específica de ânions ocorrem reações de troca que são substituídos por OH⁻ ou H₂O.

Características relacionadas à adsorção química, segundo SHACKELFORD (2000): (a) fortes forças de atração (comparada a ligações químicas); (b) moléculas não são livres para movimentar na superfície do sólido; (c) o soluto tem capacidade de adicionar moléculas apolares na superfície da argila; (d) raramente é reversível; o soluto pode ser removido quando aquecido.

Os ânions podem ser adsorvidos devido a presença de cargas positivas na superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e arestas quebradas em minerais de argila, como a caulinita.

A **absorção** refere-se ao processo em que o soluto encontra-se disseminado pela partícula e é sorvido para o interior dela. Este caso envolve a penetração da substância no corpo de um sólido ou líquido, como na dissolução de um gás por um líquido.

A **dessorção** de íons pode ser considerada como o processo de remoção do soluto na superfície da partícula sólida. Este fenômeno não ocorre facilmente, visto que há necessidade de uma energia muito grande. Este mecanismo possui uma grande importância na avaliação da interação solo-contaminante, especialmente com respeito à permanência de contaminantes retidos no solo (YONG *et al.*, 1992).

b) Troca Iônica

O processo de troca iônica está intimamente relacionado ao de adsorção física, visto que, os dois apresentam uma atração eletrostática ocasionada por mudanças na composição da solução, porém quando envolve troca de íons entre a superfície das partículas e a solução, o processo é denominado de troca iônica.

Os argilominerais apresentam esta capacidade de troca, pois possuem íons fixados na superfície que podem ser trocados através de reações químicas por outros íons em solução aquosa sem que isso venha acarretar modificações em sua estrutura cristalina. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos (SANTOS, 1972). A Figura 2.12 apresenta o

processo de troca iônica dos cátions monovalentes de Na^+ por cátions divalentes de Pb^{2+} .

FIGURA 2.12 – Demonstração da atração eletrostática pelo processo de troca iônica (YONG *et al.*, 1992).

A valência do cátion tem uma grande influência na facilidade de substituição, pois quanto maior a valência do cátion, maior é o poder de substituição do íon. Inversamente, quanto maior a valência do cátion preso à superfície da argila, mais difícil é substituí-lo. Para íons de igual valência, quanto maior o tamanho do íon, maior o poder de substituição (YONG *et al.*, 1992).

KNOX *et al.* (1997) propõem uma série para os cátions de acordo com seu poder de substituição. A posição nesta série irá depender do tipo de argila e íon que está sendo substituído. A seguir são apresentadas uma tendência na ordenação dos cátions segundo o aumento de forças de substituição.

A CTC (capacidade de troca catiônica) é o parâmetro que fornece uma estimativa razoável da capacidade de retenção de contaminantes. A capacidade de troca catiônica é apresentada na Tabela 3 para determinados tipos de argilominerais:

TABELA 2.2 – Capacidade de troca catiônica (SANTOS, 1972).

Argilomineral	meq/100g
Esmectita	80-150
Caulinita	3-15
Haloisita – 2H ₂ O	5-10
Haloisita – 4H ₂ O	10-40
Ilita ou clorita	10-40
Vermiculita	100-150

a) Complexação

A complexação geralmente envolve ligantes, ânions inorgânicos associados intimamente com cátions metálicos (normalmente metais de transição e metais alcalinos terrosos). As reações de complexação facilitam o transporte de metais pesados como: cádmio, cobre, chumbo, urânio, plutônio, etc (BEDIENT, 1994).

De acordo com SHACKELFORD (2000) um complexo é a combinação de um cátion central com um ou mais ligantes (ânions ou algumas moléculas), os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Para ligantes inorgânicos os ânions mais comuns são: OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, PO₃³⁻, CN⁻ etc. A ligação destes complexos se dá basicamente por compartilhamento de elétrons (ligação covalente) fornecidos apenas pelo ligante. Segundo YONG *et al.* (1992) o aumento da estabilidade dos complexos ocorre em pH alto decorrente do aumento da ionização dos grupos funcionais, o Cu²⁺ é o primeiro elemento na ordem de estabilidade e mantém os complexos estáveis em uma grande variação de pH. A ordem de estabilidade para complexos de metais pesados é:

b) Dissolução/Precipitação

A dissolução refere-se a completa solubilização de todos os componentes minerais. Por exemplo, a dissolução de halita (NaCl) resulta em sódio e cloro em água (KNOX *et al.*, 1993). A precipitação ocorre quando

à transferência de solutos na fase aquosa resulta na formação de uma nova substância insolúvel. Este processo é considerado o inverso da dissolução e pode acontecer em dois estágios: nucleação e o de crescimento de partículas. Ela pode ocorrer tanto na superfície dos sólidos do solo ou nos poros com água. Os fatores que influem este mecanismo são: o pH do solo, o pH da água intersticial e a concentração de solutos (YONG *et al.*, 1992).

A Figura 2.13 mostra as variações da solubilidade das espécies de hidróxidos metálicos em valores de pH abaixo do pH de precipitação (pH_p), e a altos valores de pH. Entre a precipitação de pH e altos valores de pH, tem-se a precipitação da espécie de hidróxidos. A precipitação é o principal fator de retenção de metais pesados nos solos através da remoção em baixo pH.

FIGURA 2.13 – Solubilidade de um composto hidróxido metálico em relação ao pH. O M indica o íon metálico (YONG *et al.*, 1992).

Segundo KNOX *et al.* (1993) além do pH e da concentração dos solutos, algumas variáveis nas condições ambientais como: temperatura e o potencial de oxi-redução podem causar a saturação limite, resultando na precipitação química. Em geral, quanto maior a temperatura e mais ácido o meio, maior a solubilidade.

c) *Oxidação/Redução*

As reações de oxidação-redução (redox) são reações químicas causadas pela transferência de elétrons entre duas substâncias. Estas reações ocorrem ativamente em solos com cargas variáveis. Isto porque em condições de alta temperatura e alta precipitação, a decomposição de

matéria orgânica se processa rapidamente. Os produtos da decomposição da matéria orgânica liberam elétrons, promovendo as condições necessárias para a ocorrência de reações de redução (LIU *et al.*, 1997).

As reações de oxidação são descritas como a perda de elétrons e a redução como o ganho de elétrons. Por convenção, as reações de redox são consideradas semi-reações. Um exemplo de semi-reação para redução é descrito na equação (KNOX, 1993):

Nesta reação, o íon passa do estado +3 para +2, ganhando um elétron, portanto reduzindo. É importante notar que as reações causadas pelo ferro passam do estado sólido ao estado líquido. Como exemplo, a redução do ferro em subsuperfície resulta na solubilização do mesmo em contato com a água subterrânea. A reação de oxidação do ferro pode ser observada com frequência na natureza, pois este elemento na presença do O_2 , se precipita. Um exemplo desta reação está expressa na equação (BEDIENT, 1994):

A habilidade das reações é função do potencial de oxi-redução (Eh) dado em volts. Altos valores de Eh indicam pouca atividade eletrônica, favorecendo a existência de espécies pobres em elétrons (oxidadas). E baixos valores de Eh indicam alta atividade eletrônica e espécies ricas em elétrons (reduzidas).

d) Decaimento Radioativo

Ocorre devido o declínio irreversível da atividade de radionuclídeos. É um processo espontâneo sofrido por alguns isótopos de elementos, ditos radioativos, que resulta na liberação de energia, de partículas energéticas e na formação de outros isótopos.

e) *Biodegradação*

Consiste na transformação de moléculas orgânicas em outras menores, como consequência de atividade metabólica de microorganismos. Estes atuam principalmente como catalizadores de reações de oxi-redução e na transformação química de algumas substâncias. Estes processos somente são importantes nas camadas superficiais do solo ou em solos ricos em matéria orgânica (MENDONÇA, 2000).

2.4. FORMULAÇÃO TEÓRICA DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO

O transporte transiente das espécies químicas através de materiais saturados se baseia na teoria da conservação de massa para a representação do volume elementar do solo, como mostra a Figura 2.14 (FREEZE & CHERRY, 1979). Nesta análise não se considera a produção ou destruição da espécie dentro do sistema.

FIGURA 2.14 - Princípio da Teoria da Conservação de Massa.

- ***Equação da Advecção-Dispersão***

A resolução das equações decorrentes do princípio da conservação de massa, para a modelagem do transporte de contaminantes em uma única direção através de meios porosos, é feita considerando algumas hipóteses simplificadoras, tais como: meio homogêneo, isotrópico, não deformável e transporte condicionado por fluxo de fluido incompressível em regime uniforme e constante, as quais conduzem à seguinte formulação para um fluxo unidimensional, conhecida como equação da advecção-dispersão

(ADRE - “*Advective, Dispersive, Reactive Equation*”) descrita por FREEZE & CHERRY(1979).

Solutos não reativos são aquelas espécies químicas que não estão sujeitas a reações químicas e/ou bioquímicas. Já os solutos que estão sujeitos a reações químicas e/ou bioquímicas são conhecidos como solutos reativos, e o seu transporte difere substancialmente.

a. Transporte de solutos não reativos

O transporte de solutos não reativos é governado pelos fenômenos de advecção e de dispersão hidrodinâmica. Segundo SHACKELFORD (1993) solutos não reativos são transportados através da velocidade linear média, conforme a equação:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (18)$$

onde: c é a concentração do soluto; t é o tempo; x é a distância na direção do transporte e v_s é a velocidade linear média da água.

b. Transporte de solutos reativos

Neste caso, a equação da advecção-dispersão é expressa de maneira que inclui a influência do fenômeno sorcivo. Este fenômeno está representado na equação pelo fator de retardamento (R_d):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_h}{R_d} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{v}{R_d} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (19)$$

onde R_d é o coeficiente adimensional de retardamento e representa a velocidade relativa do fluxo em relação à velocidade do soluto reativo, conforme a equação:

$$R_d = \frac{v}{v_r} \quad (20)$$

onde: v é a velocidade linear média do fluido no meio poroso e v_r é a taxa média de migração do centro de massa de uma dada espécie química. Os

valores de R_d são determinados em laboratório através de resultados de ensaios de coluna ou *batch tests* correspondendo à relação (SHACKELFORD 1993):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \quad (21)$$

onde ρ_b massa específica seca do solo e K_d coeficiente de distribuição.

Esse modelo considera condições lineares de adsorção, isto é, os valores de R_d não variam com a concentração. LEITE (2001) fornece maiores informações sobre a obtenção do coeficiente R_d em modelos não lineares, como os de Freundlich e Langmuir.

Para constituintes reativos, o fator de retardamento é maior que 1 ($R_d > 1$), assim a equação (20) indica que o soluto adsorvido é transportado a uma taxa reduzida em relação a solutos não adsorvidos. Já para constituintes não reativos as velocidades se anulam e o valor de R_d torna-se igual a 1.

Nas situações em que a velocidade de percolação (v) é muito baixa, a dispersão mecânica pode ser desprezada, reduzindo a equação à situação de advecção-difusão, com coeficiente hidrodinâmico (D_h) governado pelo coeficiente de difusão efetiva (D^*) (FREEZE & CHERRY, 1979).

- **Soluções Analíticas**

Soluções matemáticas para a equação do transporte advectivo-dispersivo num complexo geométrico, com parâmetros de transporte heterogêneo, e reais características das condições limites de muitos problemas práticos, tipicamente requerem a aplicação de técnicas numéricas (ex. elementos finitos ou diferenças finitas). Entretanto, a aplicação de métodos numéricos na prática de soluções de problemas relacionados a transporte de contaminantes está acima do escopo deste trabalho.

As soluções analíticas envolvem a resolução das equações diferenciais parciais usando cálculos baseados nas condições iniciais e de

contorno num ensaio de coluna. Para as condições de contorno e iniciais do soluto:

$$\left. \begin{array}{l} C(x \geq 0; t = 0) = 0 \\ C(x \leq 0; t > 0) = C_0 \\ C(x = \infty, t > 0) = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{condições iniciais} \\ \text{condições de contorno} \end{array}$$

Considerando o meio homogêneo, com condições de limites simplificadas e aplicadas a um modelo unidimensional, tem-se a seguinte equação (OGATA & BANKS, 1961; OGATA, 1970):

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right] \quad (22)$$

onde : C concentração após um tempo e uma distância x da fonte (ML^{-3}); C_0 é a concentração inicial (ML^{-3}); x distância ao longo do fluxo (L); v velocidade linear média da água; D_h coeficiente de dispersão hidrodinâmica; t tempo.

FREEZE & CHERRY (1979); VAN GENUCHTEN & ALVES (1982); SHACKELFORD (1993) complementam a equação acrescentando o fator de retardamento (R_d):

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x - vt}{2\sqrt{R_d D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x + vt}{2\sqrt{R_d D_h t}} \right) \right] \quad (23)$$

O primeiro termo da equação representa o mecanismo de dispersão mecânica, o segundo, o fenômeno de advecção e a terceira função caracteriza a contribuição da difusão molecular.

Em meios porosos, onde as condições do fluxo de dispersividade é grande, ou quando a distância e o tempo forem muito grande, pode-se desprezar o segundo termo da equação, assumindo a forma simplificada da equação 30 (OGATA, 1970 *apud* BORGES *et al.*, 1997):

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x - vt}{2\sqrt{R_d D_h t}} \right) \right] \quad (24)$$

onde: *erfc* é a função de erro complementar, relacionada a distribuição normal ou gaussiana. Os valores de *erfc* (*z*) estão tabelados nos trabalhos anteriormente citados.

2.5. ENSAIO DE PERCOLAÇÃO EM COLUNAS DE SOLO

Atualmente o ensaio de laboratório que melhor reflete as condições de transporte de contaminantes juntamente com as propriedades de atenuação em materiais naturais é o ensaio de coluna. Ele proporciona informações mais realistas, já que as condições em que o solo se encontra, são mais próximas das ocorridas em campo. Para SHACKELFORD (1995) este ensaio pode ser usado para entender os mecanismos químicos, biológicos e físicos, os quais afetam o destino e o transporte de contaminantes no ambiente. Mais objetivamente, este ensaio em termos de aplicação geoambiental, pode ser utilizado para:

- a) A quantificação dos parâmetros de transporte de contaminantes, tais como a dispersão hidrodinâmica (D_h) e o fator de retardamento (R_d);
- b) A avaliação dos efeitos de reações químicas e biológicas no destino dos contaminantes durante o transporte através de meios porosos;
- c) A verificação da validade e aplicabilidade das várias teorias e modelos para prever a extensão da migração dos contaminantes em meios porosos.

O objetivo do ensaio de coluna é a percolação de soluções representativas que contenham constituintes químicos através de uma coluna com amostras de solo. Durante esta operação, amostras de efluentes são coletadas periodicamente para análise química. A determinação da composição do efluente que foi percolado através do solo e a sua comparação com os resultados do começo da “alimentação” é possível quantificar o quanto foi retido de contaminante pelo solo (DANIEL, 1993).

2.5.1. Equipamentos Utilizados em Ensaio de Coluna

Vários tipos de permeâmetros são freqüentemente utilizados, como o de parede flexível ou de parede rígida. A operação típica de execução dos ensaios de coluna é o fluxo descendente em um corpo-de-prova de solo argiloso que está genericamente ilustrado na Figura 2.15 (DANIEL, 1993).

LEITE (2000) expõe alguns problemas referentes aos permeâmetros convencionais de parede rígida e flexível, quando utilizados para percolação de soluções contaminantes.

Nos permeâmetros de parede rígida pode ocorrer a indução a troca de íons metálicos com a solução, visto que estes são compostos por material metálico (aço ou latão). Além disso, a presença de paredes lisas irá promover o fluxo preferencial pela parede interna da célula de percolação.

Para os permeâmetros de parede flexível o principal problema, além dos componentes metálicos na base e no topo, relaciona-se com a ocorrência de trocas osmóticas, através da membrana de látex, entre a solução percoladora e o líquido utilizado para produzir a contra-pressão.

FIGURA 2.15 – Operação típica de um ensaio de coluna (DANIEL, 1993 modificado).

Os experimentos de colunas são feitos de duas formas: (1) colunas com gradiente hidráulico e (2) colunas com gradiente hidráulico interrompido. O primeiro assemelha-se ao ensaio de permeabilidade convencional, sendo que o gradiente hidráulico pode ser induzido por diferentes sistemas de pressão. As colunas com gradiente hidráulico interrompido relacionam-se aos ensaios de difusão em solos, os quais podem ser em regime transiente (método do reservatório simples) e regime permanente (permeâmetro DKS - difusão, convecção e sorção). Nesta dissertação foram realizados experimentos somente em colunas com gradiente hidráulico.

Os ensaios de coluna são compostos por três partes, conforme mostra a Figura 2.15. A parte superior é constituída pelo sistema de alimentação de soluções contaminantes, na porção central, tem-se a coluna de solo, que pode ser compactada diretamente no cilindro ou ser composta por uma amostra indeformada. Na porção inferior tem-se o reservatório de coleta.

Vários autores como REYNOLDS *et al.* (1982), CROOKS & QUIGLEY (1984), CREEK & SHACKELFORD (1992), BARBOSA *et al.* (1994), MANN (1993) *apud* JESSBERGER (1994), REDMOND & SHACKELFORD (1995), ROWE & BADV (1996) e LEITE (2000) desenvolveram e adequaram diversos tipos de permeâmetros para atender às exigências básicas dos ensaios de percolação de soluções em colunas de solo.

LEITE (2000) apresenta uma revisão detalhada dos tipos de aparelhos utilizados em ensaios de coluna e mostra os principais tipos de sistemas de injeções de soluções, estes divididos em: sistemas por gravidade (coluna de líquido e caneca de mercúrio), por bombeamento (bombas de pistão e bombas peristálticas) e por ar comprimido (aplicação direta e membrana).

2.5.2. Parâmetros Obtidos Através de Ensaio de Coluna

- **Curvas de Chegada (*Breakthrough Curve*)**

A curva de chegada, obtida a partir dos resultados de ensaios de coluna pode ser representada graficamente pelos valores da concentração relativa do contaminante (C/C_0) *versus* o número de volumes de vazios percolados (T) ou tempo (t). De acordo com CLEARY (1991), o volume de vazios percolados pode ser representado na equação:

$$T = \frac{Qt}{ALn} = \frac{vt}{L} \quad (25)$$

onde: Q é a vazão; t o tempo; A área da seção transversal da coluna; L é o comprimento da coluna; n a porosidade e v velocidade linear média. O equilíbrio químico é atingido quando $C/C_0 = 1$.

O número de volume de vazios percolados (T) para um solo saturado representa o volume acumulado de solução que percolou (V_p) durante o ensaio dividido pelo volume de vazios da amostra de solo (V_v) (SHACKELFORD, 1991 *apud* MENDONÇA, 2000).

Ela possui a capacidade de ilustrar os mecanismos de transporte de contaminantes predominante e a influência dos processos de retenção num ensaio de coluna. Variações na sua forma irá depender principalmente se o soluto é reativo ou não.

Curvas típicas de chegada para solutos não reativos e reativos estão expostas nas Figuras 2.16 (a) e (b). Estas podem ser exemplificadas através de um experimento realizado em laboratório que utiliza uma coluna de solo arenoso homogêneo, saturado, onde se estabelece um regime de fluxo constante. Quando aplicado um soluto não reativo, Figura 2.16 (a), depois de decorrido um tempo ou número de volume de vazios percolados (T), verifica-se que a concentração final permanece igual a inicial, predominando o fenômeno advectivo demonstrado num gráfico de função degrau. Na Figura 2.16 (b) a curva de chegada tem a forma de “S”, devido ao fenômeno de espalhamento causado pela dispersão hidrodinâmica. Ela determina

maior rapidez ao soluto que atinge a base da coluna com uma velocidade maior que a velocidade linear média da água. No caso de haver adsorção de solutos pelo solo (solutos reativos), a curva será retardada e o soluto atingirá a base da coluna em um número de volume de vazios maior que 1.

FIGURA 2.16 – Tipos de curvas de chegada em ensaios de coluna. (a) mostra o efeito do transporte advectivo para um soluto não reativo; (b) concentração relativa de um soluto não reativo na base da coluna, onde a linha pontilhada representa a velocidade linear média e a linha sólida ilustra o efeito da dispersão hidrodinâmica (modificado FREEZE & CHERRY, 1979).

- **Fator de Retardamento**

No ensaio de coluna o valor do fator de retardamento (R_d) pode ser determinado através de dois métodos convencionais: (1) diretamente da curva de chegada onde o valor de T correspondente a $C/C_0 = 0,5$ (FREEZE & CHERRY, 1979); (2) calculado a partir da área acima da curva de chegada (SHACKELFORD, 1994). O primeiro é utilizado quando se têm altas taxas de fluxo em solos com granulometria variando de areia média a cascalho, e predomínio do transporte por advecção e dispersão. A segunda formulação possui maior relevância física em baixas taxas de fluxo, pois envolve balanço de massa, sendo o transporte caracterizado pelos mecanismos de advecção e difusão molecular.

Segundo FREEZE & CHERRY (1979) admitindo uma concentração constante no reservatório-fonte assume-se que o centro de massa ocorre num ponto onde a concentração relativa é igual à metade da concentração

da solução influente ($C/C_0 = 0,5$). Neste caso, é considerada a própria definição física do R_d , exposta na equação 20. Portanto, seu valor pode ser obtido diretamente na curva de chegada, como está apresentado na Figura 2.17 (a).

A formulação matemática de SHACKELFORD (1994) admite que o balanço de massa líquida introduzida numa coluna finita de área da seção transversal (A) e comprimento (L) é igual a massa armazenada no seu interior. Assim, a área acima da curva de chegada representa o quanto foi retardado o contaminante (R_d) na coluna de solo, quando se atinge equilíbrio químico $C/C_0 = 1$.

SHACKELFORD & REDMOND (1995) verificaram diferenças significativas entre os valores de R_d , calculado tanto pelo método tradicional ($R_d = T$ em $C/C_0 = 0,5$), como por ajuste de curvas teóricas (regressão não linear) em ensaios de coluna dominados por baixas taxas de fluxo (difusão) e altas taxas de fluxo (dispersão mecânica e advecção). As diferenças entre os métodos são atribuídas a maior dispersão dos dados para o método tradicional e pequenos erros envolvidos na representação da média, pois concentrações adicionais por volumes de poros de fluxo correspondem a metade do intervalo de amostragem (SHACKELFORD, 1995).

FIGURA 2.17 - Exemplos de curvas de chegada fornecendo o R_d . Concentração relativa do soluto *versus* número de volume de vazios percolado. (a) corresponde à área acima da curva de chegada, até onde se inicia o fluxo estacionário e (b) corresponde ao valor de T em $C/C_0 = 0,5$ LEITE (2000).

O primeiro caso mostrado na Figura 2.17(a), é utilizado quando o fluxo do soluto é dominado pela difusão e a velocidade advectiva é baixa. Já o segundo caso (Figura 2.17(b)) é utilizado quando o fluxo torna-se estacionário, ou seja, válido para situações onde o transporte dispersivo domina sobre o difusivo.

Outra forma de obter o R_d é através do método de massa acumulada (*Cumulative Mass Approach*) desenvolvido por SHACKELFORD (1995). Este método vem sendo utilizado para casos onde o fluxo de solvente tende a zero, como em casos de difusão pura. O método de massa acumulada difere dos métodos tradicionais para ensaios de coluna, na análise e quantificação dos dados em termos de massa de soluto em vez de concentração de soluto. Ele apresenta um outro tipo de curva e não a curva de chegada para a determinação do R_d .

O coeficiente de distribuição (K_d), sob condições ideais, isto é, isoterma linear, está diretamente relacionado ao R_d , podendo ser estimado segundo a equação 21.

BOFF (1999) conclui em seu trabalho que o fator de retardamento e o coeficiente de distribuição calculados pela resolução analítica de OGATA & BANKS (1961) assumem valores mais elevados que os obtidos segundo o método semi-analítico utilizando o programa POLLUTE. Segundo SHACKELFORD & REDMOND (1995) *apud* BOFF (1997) esta discrepância entre os valores de R_d calculado pela área acima da curva e através da resolução semi-analítica pode ser decorrente da deficiência do modelo semi-analítico para descrever processos dominados por baixas taxas de fluxo.

- **Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica**

LEITE (2000) emprega as equações de HENSLEY & RANDOLPH (1994) e a equação de OGATA & BANKS (1961) reescrita por BORGES *et al.* (1997). Em geral esta última solução analítica é a mais usada e está apresenta a seguir:

$$D_h = Lv \left(\frac{1 - \frac{V_p}{V_v R_d}}{2\beta \sqrt{\frac{V_p}{V_v R_d}}} \right) \quad (26)$$

onde: L é o comprimento da amostra; V_p é o volume percolado; v é a velocidade linear média de percolação; V_v é o volume de vazios da amostra, R_d é o fator de retardamento e β = argumento da função complementar de erro obtido em FREEZE & CHERRY (1979).

Outro método utilizado é a modelagem a partir da adequação de curvas teóricas aos dados experimentais obtidos no ensaio de coluna. Para tal são mantidos constantes todos os parâmetros do modelo, e o D_h é variado até o ajuste da curva aos pontos. A curva pode ser gerada através de regressão não linear ou modelos analíticos. Através do programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1984) é possível fazer estes ajustes.

PERKINS & JOHNSON (1963) *apud* FETTER (1993) apresentam uma relação empírica baseada em ensaios com amostras de areias homogêneas. Este coeficiente é utilizado por MENDONÇA (2000) e pode ser calculado segundo:

$$D_h = D^* + 1,75 \times d \times v \quad (27)$$

onde: D_h é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (L^2T^{-1}); D^* coeficiente de difusão efetiva da espécie em meio poroso (L^2T^{-1}); d diâmetro médio dos grãos (L) e v velocidade linear média (LT^{-1}).

FETTER (1993) define que o d pode ser obtido através da curva granulométrica no diâmetro referente a d_{50} para solos homogêneos, porém, quando se trabalha com solos finos EHRLICH (2000) *apud* MENDONÇA (2000) sugere uma redefinição do diâmetro escolhido para d_{10} . Quando este parâmetro é determinado na curva granulométrica sem defloculante a análise torna-se mais correta, visto que, representa a forma agregada como a fração fina encontra-se no solo. MENDONÇA (2000) verifica que a diferença entre d_{50} obtido na curva com defloculante e d_{10} na curva sem defloculante é muito pequena, não alterando significativamente o resultado final do D_h e PI .

- **Número de Peclet**

SHACKELFORD (1994) apresenta um parâmetro que identifica o mecanismo de transporte predominante em ensaios de coluna com base no efeito relativo do transporte advectivo determinado pela velocidade linear média ou velocidade de infiltração, e no transporte dispersivo/difusivo baseado nos valores de D_h . Valores de $PI \geq 50$ tem-se o domínio do transporte por advecção e $PI \leq 1$, o domínio do transporte por difusão molecular. O número de Peclet é determinado a partir da equação:

$$Pl = \frac{Lv}{D_h} \quad (28)$$

FREEZE & CHERRY (1979) descrevem outra equação para se obter o número de Peclet, que leva em consideração o diâmetro médio dos grãos, para solos homogêneos, e está definida como:

$$Pl = \frac{vd}{D^*} \quad (29)$$

onde: D^* coeficiente de difusão efetiva da espécie em meio poroso (L^2T^{-1}); d diâmetro médio dos grãos (L) e v velocidade linear média (LT^{-1}).

3. LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS SOLOS ESTUDADOS

Os solos estudados são do município de São Carlos, região nordeste do Estado de São Paulo – Brasil, provenientes das coberturas de material inconsolidado das formações Botucatu e Serra Geral (Figura 3.1). Estas formações de idade Juro-Cretácea ocorrem na Bacia Sedimentar do Paraná e apresentam grande extensão territorial. A Formação Botucatu é constituída predominantemente por arenitos de origem eólica, onde se encontra um importante aquífero que abastece diversas regiões do país. Seu solo é arenoso com granulometria fina a média enquanto que o solo da Formação Serra Geral é essencialmente argiloso resultante do intemperismo de rochas ígneas (basaltos e diabásios).

FIGURA 3.1 – Mapa de localização dos solos estudados.

O solo da Formação Botucatu foi coletado em um porto de areia (Mineração Itaporanga) próximo a estrada São Carlos - Ribeirão Bonito (SP-215) km 154, apresentando as coordenadas UTM 7.557.355 m e 198.152 m (zona 23S). Nesse local, segundo o LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO: QUADRÍCULA SÃO CARLOS (1984), o solo é classificado como Areias Quartzosas profundas (AQ, álicas, A moderado) + Latossolo Vermelho Amarelo (LV-2, álico, A moderado, textura média, Unidade Coqueiro).

O solo da Formação Serra Geral foi coletado nas proximidades da rodovia SP – 215, com coordenadas UTM 7.557.026 m 198.732 m (zona 23S). Foi classificado pelo referido levantamento pedológico, como um Latossolo Roxo (LRd, distrófico, A moderado, textura argilosa, Unidade Barão Geraldo).

4. ETAPAS DO TRABALHO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As etapas realizadas neste trabalho seguiram o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

FIGURA 4.1 - Etapas realizadas.

As amostras coletadas são do tipo deformadas e foram retiradas à profundidade de aproximadamente 3 m, desprezando-se a cobertura superficial a fim de atenuar os efeitos de substâncias como matéria orgânica e resíduos da ação antrópica. Retiraram-se, respectivamente, 400 e 300 kg de solos das formações Botucatu e Serra Geral, que levados ao laboratório foram submetidos à secagem (ao ar e à sombra), destorroamento, homogeneização e peneiramento (em malha # 10).

4.1. PREPARO DA MISTURA

O cuidado na preparação da mistura foi uma das principais preocupações nesta pesquisa, por existirem dúvidas nos resultados dos ensaios de percolação em trabalhos anteriores.

Neles a homogeneização da Mistura foi realizada com o auxílio de betoneira. No presente trabalho optou-se pela homogeneização sem este equipamento, por dois motivos: a) proporcionar uma mistura da quantidade total amostrada, visto que na betoneira somente cabem 50 kg de material; b) menor perda de finos para o ar, provocado pelo movimento de rotação.

Outra alteração no procedimento foi à manutenção de um estoque de mistura, com a granulometria bem definida, suficiente para todos os corpos de prova serem usados nos ensaios de percolação. Isto porque nos trabalhos anteriores a mistura era preparada a cada vez que se necessitava de um corpo de prova, implicando em discrepâncias nos valores de condutividade hidráulica.

A mistura foi feita da seguinte forma: determinou-se a umidade dos solos Botucatu (0,36%) e Serra Geral (6,7%) depois de seco e preparou-se uma mistura destes solos nas seguintes proporções em massa seca: 60% de Botucatu (BOT) : 40% de Serra Geral (SG). A escolha dessa proporção teve como base o trabalho de LEITE (2000), que verificou através dos ensaios de coluna bons resultados de condutividade hidráulica, em torno de

1×10^{-9} m/s, condizente com aquele sugerido pelas exigências internacionais para o uso como barreiras selantes.

A Mistura foi disposta sobre uma lona plástica e em local coberto. Cerca de 300 kg do Botucatu e 215 kg do Serra Geral foram homogeneizados manualmente, com o auxílio de um rastelo, que revolveu continuamente o solo. A quantidade estabelecida foi estipulada para se ter o suficiente para todos os corpos de prova que fossem necessários no decorrer do ensaio de percolação.

Para se obter maior confiabilidade na homogeneização da amostra, ela foi espalhada numa área de $6,48 \text{ m}^2$ e dividida em 18 porções de aproximadamente 10.800 cm^3 ($60 \times 60 \times 3 \text{ cm}$), o esquema das divisões encontra-se no Quadro 4.1. Procurou-se manter uma espessura média de 3 cm, com o objetivo de se ter um volume constante de material para cada porção. Após este procedimento, foram coletadas amostras do centro de cada porção e realizaram-se ensaios de análise granulométrica conjunta.

Várias tentativas de homogeneização da Mistura (60/40) foram realizadas até se obter resultados de granulometria aproximados em todas as 18 porções. Em cada uma, a amostra foi quarteada e armazenada em dois sacos plásticos (15 kg). Este procedimento foi realizado de forma a facilitar o manuseio para não vibrar a amostra e com isso gerar uma separação das partículas de solo.

Os ensaios restantes de caracterização do solo somente foram iniciados quando se obteve a comprovação da homogeneidade através dos resultados granulométricos. Os resultados das análises granulométricas encontram-se no Quadro 4.2.

Quadro 4.1 – Esquema das divisões realizadas na Mistura (60/40).

1	2	3 60 cm	4	5	6
7	8	9 $V=10800\text{cm}^3$ $M_{\text{solo}} \cong 30 \text{ kg}$	10 60 cm	11	12
13	14	15	16	17	18

4.2. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Para se conhecer as propriedades dos solos relacionados ao estudo de barreiras selantes foram realizados três tipos de ensaios de laboratório, o de caracterização física dos solos, o físico-químico e o mineralógico.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS SOLOS

- **Análise granulométrica conjunta**

O ensaio de granulometria conjunta foi realizado segundo a norma da ABNT - MB 32 (NBR7181) para os solos das formações Botucatu, Serra Geral e para a Mistura 60/40. Este ensaio compreende duas etapas: peneiramento (areia e pedregulho) e sedimentação (silte e argila). Nesta segunda utilizou-se o defloculante, hexametáfosfato de sódio $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_n$ para se obter uma melhor desagregação das partículas. As peneiras utilizadas no ensaio estão padronizadas pela ABNT-EB22 (NBR 5734/80).

As curvas granulométricas obtidas dos solos das formações Botucatu e Serra Geral podem ser vistas nas Figuras de 4.2 a 4.7. Os resultados referentes ao percentual de ocorrência das frações granulométricas e a média destes valores percentuais para as formações Botucatu e Serra Geral

estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. As quantidades das frações granulométricas para a Mistura 60/40 estão apresentadas no Quadro 4.2 juntamente com a porção de onde foram retiradas.

FIGURA 4.2 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT1)

FIGURA 4.3 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT2)

FIGURA 4.4 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT3)

TABELA 4.1 – Granulometria do material inconsolidado da Formação Botucatu.

Fração Granulométrica	BOT 1	BOT 2	BOT 3	Média
Argila (%) (<0,002mm)	8,1	9,6	8,5	8,7
Silte (%) (0,002-0,075mm)	1,9	1,3	2,4	1,9
Areia Fina (%) (0,075-0,42mm)	34,0	31,1	30,1	31,7
Areia Média (%) (0,42-2mm)	50,8	51,7	52,2	51,6
Areia Grossa (%) (2-4,8mm)	5,2	6,3	6,8	6,1

FIGURA 4.5 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG1)

FIGURA 4.6 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG2)

FIGURA 4.7 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG3).

TABELA 4.2 - Granulometria do material inconsolidado da Formação Serra Geral.

Fração Granulométrica	SG1	SG2	SG3	Média
Argila (%) (<0,002mm)	52,4	52,1	52,0	52,2
Silte (%) (0,002-0,075mm)	17,6	18,4	16,0	17,3
Areia Fina (%) (0,075-0,42mm)	14,0	13,5	16,0	14,5
Areia Média (%) (0,42-2mm)	15,1	14,9	15,0	15,0
Areia Grossa (%) (2-4,8mm)	0,9	1,1	1,0	1,0

QUADRO 4.2 - Resultados dos ensaios de granulometria conjunta das 18 porções da Mistura (60/40) dos solos das formações Botucatu e Serra Geral.

1 A: 26,0% S: 7,4% AF: 24,6% AM: 37,1% AG: 4,9%	2 A: 26,8% S: 8,0% AF: 22,2% AM: 37,5% AG: 5,5%	3 A: 27,7% S: 6,6% AF: 22,7% AM: 37,5% AG: 5,5%	4 A: 26,6% S: 6,6% AF: 23,8% AM: 37,5% AG: 5,5%	5 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 38,0% AG: 5,0%	6 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 37,3% AG: 5,7%
7 A: 26,1% S: 5,9% AF: 25,0% AM: 38,4% AG: 4,6%	8 A: 26,2% S: 6,2% AF: 24,6% AM: 37,8% AG: 5,2%	9 A: 26,6% S: 6,6% AF: 23,8% AM: 37,9% AG: 5,1%	10 A: 26,2% S: 6,4% AF: 25,4% AM: 37,2% AG: 4,8%	11 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 37,5% AG: 5,5%	12 A: 27,0% S: 6,4% AF: 23,6% AM: 37,4% AG: 5,6 %
13 A: 26,7% S: 6,2% AF: 24,1% AM: 38,1% AG: 4,9%	14 A: 26,6% S: 6,8% AF: 23,6% AM: 37,8% AG: 5,2 %	15 A: 26,4% S: 6,6% AF: 23,5% AM: 38,2% AG: 5,3%	16 A: 26,8% S: 6,0% AF: 23,7% AM: 38,0% AG: 5,5%	17 A: 26,8% S: 7,2% AF: 23,0% AM: 37,2% AG: 5,8%	18 A: 27,4% S: 6,6% AF: 22,5% AM: 38,3% AG: 5,2%

A:argila, S: silte, AF: areia fina, AM: areia média, AG: areia grossa, P: pedregulho.

Foi realizado um tratamento estatístico a partir dos valores obtidos na análise granulométrica de cada porção da Mistura. Os parâmetros estimados foram: média aritmética, desvio padrão, mínimo, máximo e a variância. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Estimativa dos parâmetros estatísticos da Mistura.

fração granulométrica	Argila	Silte	Areia Fina	Areia média	Areia grossa
parâmetro estatístico					
Média	26,7	6,6	23,7	37,7	5,3
Desvio Padrão	0,4	0,5	0,8	0,4	0,3
mínimo	26	5,9	22,2	37,1	4,6
máximo	27,7	8,0	25,4	38,4	5,8
variância	0,18	0,25	0,68	0,16	0,11

Para constatar se a mistura estava na proporção inicialmente prevista de 60% BOT e 40% SG foram calculados valores teóricos utilizando os resultados de cada fração granulométrica dos solos das formações Botucatu

e Serra Geral (Tabela 2.1 e 2.2) e a razão usada na pesquisa. A relação empregada está exemplificada a seguir; toma-se os valores da fração argilosa nas amostras (BOT) 8,7 % e (SG) 52,2%. A relação $(0,6 \times 8,7) + (0,4 \times 52,2) = 26,1$ % corresponde à percentagem de argila que teoricamente teria a amostra Mistura (60/40). Os valores teóricos calculados são apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Valores teóricos para cada fração granulométrica da Mistura a partir dos resultados dos ensaios de granulometria conjunta dos solos das formações Serra Geral e Botucatu.

Fração Granulométrica	Percentagem (%)
Argila	26,1
Silte	8,1
Areia fina	24,8
Areia média	36,9
Areia Grossa	4,0

Pelos valores apresentados na Tabela 4.4, verifica-se uma pequena variação nos dados obtidos na mistura (Tabela 4.3) *versus* os valores teóricos. Nota-se que a fração siltica foi a que teve maior perda, sendo da ordem de 1,5 % em relação ao valor teórico. Isto se atribui, possivelmente, a sobra de ainda alguma quantidade de *peds* de silte e argila que não teria sido defloculada no decorrer do ensaio de sedimentação e/ou a erros sistemáticos do ensaio.

- **Massa Específica dos Sólidos (ρ_s)**

O ensaio de massa específica dos sólidos (ρ_s) seguiu a proposta da ASTM - D854 e os procedimentos descritos por NOGUEIRA (1995). Foram realizados três ensaios em cada solo e os valores da média e do desvio padrão encontram-se Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Resultados da massa específica dos sólidos dos solos estudados.

Solo	ρ_s (média) g/cm ³	Desvio padrão
Botucatu	2,727	0,03
Serra Geral	2,955	0,02
Mistura (60/40)	2,761	0,02

• Compactação

Este ensaio foi realizado com a intenção de determinar a umidade ótima (w_{ot}) e a massa específica seca aparente máxima ($\rho_{dm\acute{a}x}$) dos solos estudados, para serem reproduzidas na compactação dos corpos de prova utilizados no ensaio de coluna.

Para a realização do ensaio utilizou-se a norma ABNT - MB33 (NBR7182). A energia de compactação usada foi igual a do Proctor Normal resultando em uma energia de 583 KJ/m³ por unidade de volume. Na amostra de solo da mistura 60/40 foram feitos três ensaios para a comprovação dos resultados, os quais são mostrados na Tabela 4.6.

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as curvas de compactação obtidas e a Tabela 4.6 os valores de $\rho_{dm\acute{a}x}$, w_{ot} , e, S_r para os solos estudados.

Figura 4.8 - Curva de compactação para o solo Botucatu.

Figura 4.9 - Curva de compactação para o solo Serra Geral.

Figura 4.10 - Curvas de compactação para o solo Mistura 60/40 amostras retiradas das porções 3; 7 e 12.

TABELA 4.6 – Parâmetros da compactação dos solos estudados.

Solo	$\rho_{dm\acute{a}x}$ (g/cm ³)	w _{ot} (%)	e	S _r (%)
Botucatu	1,931	9,1	0,41	60,2
Serra Geral	1,614	24,0	0,83	85,4
Mistura (60/40) 3	1,889	13,5	0,46	80,7
Mistura (60/40) 7	1,884	13,4	0,47	79,5
Mistura (60/40) 12	1,881	13,7	0,47	80,9

$\rho_{dm\acute{a}x}$: massa específica seca aparente máxima; w_{ot}: umidade ótima; e: índice de vazios e S_r: Grau de saturação.

• Limites de Consistência

Os ensaios de limite de liquidez e limite de plasticidade foram realizados segundo a norma da ABNT – MB 30 (NBR6459) e ABNT – MB 31(NBR9180), respectivamente, além de também seguir às recomendações de NOGUEIRA (1995). Para este primeiro ensaio utilizou-se o aparelho de Casagrande. Entretanto, nos solos da Formação Botucatu não foi possível determinar o LL com o equipamento supracitado, sendo o LP do mesmo considerado não plástico (np).

A atividade de Skempton indica a influência das propriedades mineralógicas e a química-coloidal da fração argila nas características geotécnicas dos solos argilosos. Este parâmetro foi determinado através da seguinte equação (VARGAS, 1977):

$$A_s = \frac{I_p (\%)}{(\% < 2\mu m)} \quad (30)$$

onde: $A_s < 0,75$, pouco ativo; A_s de 0,75 a 1,25, normal e $A_s > 1,25$ muito ativo.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a curva de fluência para os solos; Formação Serra Geral e mistura 60/40. A Tabela 4.7 apresenta os resultados do limite de consistência para os solos estudados.

Figura 4.11 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Formação Serra Geral.

Figura 4.12 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Mistura 60/40.

TABELA 4.7 – Resultados dos ensaios de limites de consistência.

Solo	LL	LP	IP	A_s
Botucatu	-	np	-	-
Serra Geral	47	33	14	0,27
Mistura (60/40)	29	22	7	0,26

LL: Limite de liquidez; LP: Limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade e A_s Atividade de Skempton

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS

- **Capacidade de troca catiônica (CTC) e Superfície específica(SE)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) e a superfície específica (SE) são parâmetros indicadores da retenção de contaminantes pelo solo. A CTC representa a aptidão do argilomineral em trocar e reter íons positivos na sua superfície coloidal. A superfície específica relaciona-se a maior ou menor adsorção dos íons presentes na solução, determinada pela dimensão da área exposta na sua superfície.

Na determinação da CTC e da SE foi utilizado o método de adsorção do azul de metileno descrito por PEJON (1992). O azul de metileno (nome popular) ou cloridrato de metiltiamina é um corante orgânico que, apresenta a composição $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$. O princípio físico-químico da reação está relacionado à substituição dos cátions adsorvidos pelos argilominerais como; Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ pelo cátion corante. Sendo um processo de adsorção irreversível, o ensaio mede diretamente a capacidade de troca e a superfície específica destes cátions.

O cálculo da CTC é dado pela seguinte equação:

$$CTC = \frac{v_a \times C \times 100}{M} \quad (31)$$

onde: v_a é o volume da solução de azul de metileno (ml), C é a concentração da solução de azul de metileno (N) e M é a massa de solo seco (g). $C = 0,0046889$

A superfície específica dos argilominerais (área interna + externa) é a área recoberta por uma camada monomolecular de cátions azul de metileno. Uma vez conhecida às dimensões desta molécula é possível calcular a área total. Portanto, a superfície específica do material ensaiado pode ser calculada através da seguinte equação:

$$SE = \frac{3,67 \times v_a}{M} \quad (32)$$

onde: SE é a superfície específica, v_a volume da solução de azul de metileno gasto (ml) e M é a massa do solo seco (g).

Utilizou-se a concentração da solução de azul de metileno, a 1,5 g/l (seco), pelo fato dos solos de regiões tropicais apresentarem a fração argilosa constituída predominantemente por minerais de baixa capacidade de adsorção. Os solos empregados no ensaio foram passados na peneira # 10 (2 mm) e na # 200 (>0,075 mm) e a quantidade utilizada no ensaio variou de 2g (solos argilosos) a 4g (solos arenosos). Os valores de CTC, SE A_{cb} e V_b são apresentados na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 – Valores de CTC, SE, A_{cb} e V_b .

Solo	CTC (mEq/100g)		SE (m ² /g)		A_{cb} (g/100g de solo)	V_b (g/100g de solo)
	#10	#200	#10	#200	#10	#10
Botucatu	0,7	3,3	5,7	26,1	2,3	0,2
Serra Geral	3,4	4,4	25,9	34,7	2,1	1,1
Mistura (60/40)	2,0	4,3	15,0	33,7	2,2	0,6

CTC: capacidade de troca catiônica; SE: superfície específica, A_{cb} índice de atividade da argila e V_b valor da adsorção de azul de metileno.

- **pH em H₂O; pH em KCl e PCZ (Ponto de Carga Zero)**

A determinação do pH em água e em cloreto de potássio (1N) foi realizada segundo CAMARGO *et al* (1986). Para a medida do pH foi utilizado a proporção 1:2,5 de solo/solução e o método de agitação da suspensão foi através do dispersor rotativo. O pH foi determinado somente depois de atingido o equilíbrio. O resultado da diferença entre o pH KCl e o pH H₂O define a variação do potencial hidrogeniônico (Δ pH). O sinal e a magnitude do Δ pH correspondem aos das cargas existentes na superfície das partículas. A Tabela 4.9 mostra os resultados do Δ pH para os solos estudados.

Os valores do pH da água e da solução de KCl (1N) antes de iniciar o ensaio foram medidos e apresentaram os seguintes valores 5,9 e 5,7, respectivamente.

O PCZ (Ponto de Carga Zero) representa o valor de pH no qual a carga elétrica líquida total na superfície da partícula de argila é nula, num pH em equilíbrio. Neste ponto há uma mesma quantidade de cátions e ânions (H^+ e OH^-) adsorvidos na superfície. Este parâmetro foi obtido utilizando a equação proposta por UEHARA (1984) e descrita por CASANOVA (1989):

$$PCZ = [(2 \times pH_{emKCl}) - pH_{emH_2O}] \quad (33)$$

TABELA 4.9 – Valores dos pH, ΔpH e PCZ para os solos estudados.

Solo	pH em H_2O	pH em KCl	ΔpH	PCZ
Botucatu	4,78	4,34	-0,44	3,9
Serra Geral	6,08	6,34	+0,26	6,6
Mistura (60/40)	5,72	5,89	+0,17	6,0

- **Condutividade elétrica do extrato aquoso**

A condutividade elétrica (CE) fornece uma estimativa da concentração de sais solúveis presente no extrato aquoso do solo. Para a realização deste ensaio seguiu-se o procedimento de CAMARGO et al (1996), utilizando a proporção de solo/água de 1:1. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10 e indicam valores baixos de condutividade elétrica.

TABELA 4.10 – Resultados de condutividade elétrica do extrato aquoso.

Solo	CE ($\mu mhos cm^{-1}$)
Botucatu	21
Serra Geral	18
Mistura (60/40)	19

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA

A determinação da composição mineralógica foi realizada em amostras de solo na fração menor que 0,037 mm (passada na peneira #400) e secas em estufa a 60°C. Os métodos utilizados para descrição e análise foram: Análise Térmica Diferencial, Análise Térmica Gravimétrica, Difractometria de Raios-X.

- **Análise Térmica Diferencial (ATD)**

O ensaio foi executado em condições atmosféricas num equipamento da marca BP Engenharia – modelo 2000, com aquecimento de 0 a 1000 °C e taxa de aquecimento de 12,5 °C/ min. Foi utilizado aproximadamente 1g de solo seco para cada amostra. As interpretações mineralógicas dos termogramas basearam-se nos trabalhos de MACKENZIE (1957); SOUZA SANTOS (1989); LEITE (1997); BOFF (1999) e LEITE (2000).

Os termogramas obtidos estão mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14 para os solos das formações Botucatu e Serra Geral.

FIGURA 4.13 – Termograma para o solo da Formação Botucatu.

FIGURA 4.14 – Termograma para o solo Formação Serra Geral.

- **Análise Térmica Gravimétrica(ATG)**

A análise termogravimétrica consiste no aquecimento da amostra de solo em velocidade constante integrado a uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura. Este ensaio é utilizado como um complemento ao ensaio de ATD, ajudando na interpretação dos resultados e na identificação dos grupos de argilominerais.

Nos ensaios de ATG a massa de solo utilizado foi de aproximadamente 5g e os procedimentos executados foram os mesmos que no ensaio de ATD. A análise dos resultados baseou-se no trabalho de CAILLÈRE *et al* (1982) e estão apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16 para os solos das Formações Botucatu e Serra Geral.

As Tabelas 4.11 e Tabela 4.12 mostram a temperatura e a perda de massa em percentagem para cada argilomineral. Verificou-se uma perda de massa total de 11,62% para o solo Botucatu e de 16,35% para o solo Serra Geral.

FIGURA 4.15 – Termograma para o solo da Formação Botucatu.

TABELA 4.11 – Resultados do ATG para o solo Botucatu.

Temp. C°	Perda de massa (%)	Mineral
249	3,74	Gibbsita
560	6,87	Caulinita
865	0,53	Caulinita

FIGURA 4.16 – Termograma para o solo da Formação Serra Geral.

Tabela 4.12 – Resultados do ATG para o solo Serra Geral.

Temp. C°	Perda de massa (%)	Mineral
43	0,61	Água Adsorvida
300	10,85	Gibbsita
596	4,32	Caulinita
870	0,56	Caulinita

- **Difratometria de Raios-X**

Inicialmente a análise dos argilominerais por difração de raios-X, foi feito à remoção do ferro livre nas amostras de solos através do método de CAMARGO *et al* (1986). A remoção de ferro facilita a dispersão dos materiais do solo, possibilita a concentração dos silicatos e favorece a orientação preferencial dos colóides do solo, o que provoca a intensificação do feixe difratado dos espaçamentos basais, os quais caracterizam os diferentes tipos de argilominerais. Para que não ocorram interferências CAMARGO *et al* (1986) recomendam a remoção de ferro quando se usa um difratômetro com tubo de cobre.

Com as amostras de solo das formações Serra Geral e Botucatu foram confeccionadas três lâminas de cada amostra pelo método de sedimentação por suspensão em lâminas de vidro.

Nas amostras foram adotados os seguintes tratamentos: normal, com etiloglicol (solvatação) e o aquecimento a 550°C, na mufla, durante três horas. As lâminas foram analisadas em difratômetro Siemens D5000 do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. Como condições do ensaio utilizou-se uma taxa de varredura de 1°/min, num intervalo de 0 a 40°.

Foram confeccionados diagramas em função de 2θ (ângulo de reflexão) *versus* I (intensidade de contagem) e identificados os picos predominantes. Os valores de 2θ dos picos foram transformados em valores

de d (ângstroms), e identificados com o auxílio da tabela fornecida por BROWN & BRINDLEY (1984).

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os difratogramas de raios-X para as amostras Botucatu e Serra Geral, com os valores da distância interbasal (d) característicos de cada mineral identificado.

FIGURA 4.17 – Difratogramas de raios-x para amostra de solo da Formação Botucatu: normal; etilenoglicol e aquecido (550°C).

FIGURA 4.18 – Difratomogramas de raios-X para amostra de solo da Formação Serra Geral: normal; etilenoglicol e aquecido (550°C).

4.3. COMENTÁRIOS FINAIS

Os ensaios de laboratório realizados nesta primeira fase permitiram o conhecimento das propriedades geotécnicas e físico-químicas dos solos estudados para assim dar início aos ensaios de coluna.

A preparação da mistura de solos mostrou-se eficaz, pois os resultados indicaram a homogeneidade granulométrica de toda a amostra.

Os parâmetros estatísticos obtidos mostraram pouca variação nas 18 porções que compõem a amostra. Em relação aos procedimentos utilizados para a confecção da mistura (60% BOT e 40% SG) verificaram-se bons resultados, confirmados pelos valores de granulometria que ficaram próximos aos teóricos. Estes resultados forneceram maior segurança na compactação dos corpos de prova do ensaio de coluna e somado a outros fatores não permitiram variações bruscas na condutividade hidráulica.

De acordo com a análise granulométrica conjunta, a Mistura é composta de 34% de material fino (fração silte e argila). O índice de plasticidade foi de 7%, o que segundo ROWE *et al* (1995) satisfazem algumas exigências técnicas para o uso em barreiras argilosas. A atividade de Skempton indica pouca atividade da fração fina ($<2\mu\text{m}$), e seu resultado é correspondente ao índice de atividade da fração argilosa (A_{cb}), obtidos na análise de CTC. Ele caracteriza a atividade das argilas presentes como, inativas e indica a presença de caulinita (LAUTRIN, 1989 *apud* PEJON 1992).

A massa específica dos sólidos dos solos Botucatu e Serra Geral, se correlacionam com os valores de solos residuais e são condizentes com a mineralogia encontrada na difração de raios-x.

A classificação desses solos e sua Mistura (60/40) segundo SUCS – Sistema Unificado de Classificação dos Solos, está apresentada no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 – Classificação dos solos das Formações Botucatu, Serra Geral e a Mistura (60/40).

Solo	Classificação/UNIFICADA - SUCS
Botucatu	SC – Areia argilosa
Serra Geral	CL – Argila inorgânica pouco plástica
Mistura	SM-SC – Areias siltosas e argilosas

Os ensaios de compactação com energia Proctor Normal realizados na Mistura demonstraram resultados muito próximos e os valores médios de

umidade ótima (w_{ot}) de 13,5% (min. 13,4%; máx.13,7%) e a massa específica seca máxima ($\rho_{dmáx}$) de $1,885(\pm 0,004)$ g/cm³.

As análises de ATD, ATG e a difratometria de raios-x mostraram que os argilominerais presentes na fração fina dos materiais inconsolidados das Formações Serra Geral e Botucatu são do tipo 1:1 correspondendo ao grupo da caulinita e gibsitita (óxidos e hidróxidos de Fe e Al). O Quadro 4.4 exhibe um resumo da mineralogia, onde pode-se observar que os minerais presentes são compatíveis com os solos tropicais – lateríticos, bastante evoluídos.

Quadro 4.4 – Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina (< 0,037) dos solos estudados.

Solo	Mineralogia
Botucatu	Caulinita, gibsitita, quartzo
Serra Geral	Caulinita, gibsitita, hematita, magnetita e goethita

Os valores de CTC e SE indicam materiais com baixa retenção catiônica se comparados com os solos de clima temperado.

Os resultados de pH em H₂O e em KCl caracterizam solos levemente ácidos, sendo que os mais ácidos correspondem ao da Formação Botucatu (pH $\cong$ 4). Os valores de Δ pH indicam solos compostos por cargas variáveis, predominando os de carga positiva, como é o caso do Serra Geral e da mistura.

A condutividade hidráulica do extrato aquoso indica pouca quantidade de sais dissolvidos.

Os resultados de pH correspondentes ao ponto de carga zero (PCZ) indicam um equilíbrio das cargas variáveis, ou seja, das cargas positivas e negativas (H⁺ e OH⁻) e, portanto uma igual capacidade de troca de cátions e ânions. Em geral, a tendência é de aumentar as cargas variáveis negativas no solo quando os valores de pH estão acima do PCZ, tornando-se assim mais efetiva a sorção de cátions provindos da solução. Em contrapartida, abaixo do PCZ as cargas positivas predominam no solo e, portanto a sorção de ânions é que prevalecem.

4. ETAPAS DO TRABALHO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As etapas realizadas neste trabalho seguiram o fluxograma apresentado na Figura 4.1.

FIGURA 4.1 - Etapas realizadas.

As amostras coletadas são do tipo deformadas e foram retiradas à profundidade de aproximadamente 3 m, desprezando-se a cobertura superficial a fim de atenuar os efeitos de substâncias como matéria orgânica e resíduos da ação antrópica. Retiraram-se, respectivamente, 400 e 300 kg de solos das formações Botucatu e Serra Geral, que levados ao laboratório foram submetidos à secagem (ao ar e à sombra), destorroamento, homogeneização e peneiramento (em malha # 10).

4.1. PREPARO DA MISTURA

O cuidado na preparação da mistura foi uma das principais preocupações nesta pesquisa, por existirem dúvidas nos resultados dos ensaios de percolação em trabalhos anteriores.

Neles a homogeneização da Mistura foi realizada com o auxílio de betoneira. No presente trabalho optou-se pela homogeneização sem este equipamento, por dois motivos: a) proporcionar uma mistura da quantidade total amostrada, visto que na betoneira somente cabem 50 kg de material; b) menor perda de finos para o ar, provocado pelo movimento de rotação.

Outra alteração no procedimento foi à manutenção de um estoque de mistura, com a granulometria bem definida, suficiente para todos os corpos de prova serem usados nos ensaios de percolação. Isto porque nos trabalhos anteriores a mistura era preparada a cada vez que se necessitava de um corpo de prova, implicando em discrepâncias nos valores de condutividade hidráulica.

A mistura foi feita da seguinte forma: determinou-se a umidade dos solos Botucatu (0,36%) e Serra Geral (6,7%) depois de seco e preparou-se uma mistura destes solos nas seguintes proporções em massa seca: 60% de Botucatu (BOT) : 40% de Serra Geral (SG). A escolha dessa proporção teve como base o trabalho de LEITE (2000), que verificou através dos ensaios de coluna bons resultados de condutividade hidráulica, em torno de

1×10^{-9} m/s, condizente com aquele sugerido pelas exigências internacionais para o uso como barreiras selantes.

A Mistura foi disposta sobre uma lona plástica e em local coberto. Cerca de 300 kg do Botucatu e 215 kg do Serra Geral foram homogeneizados manualmente, com o auxílio de um rastelo, que revolveu continuamente o solo. A quantidade estabelecida foi estipulada para se ter o suficiente para todos os corpos de prova que fossem necessários no decorrer do ensaio de percolação.

Para se obter maior confiabilidade na homogeneização da amostra, ela foi espalhada numa área de $6,48 \text{ m}^2$ e dividida em 18 porções de aproximadamente 10.800 cm^3 ($60 \times 60 \times 3 \text{ cm}$), o esquema das divisões encontra-se no Quadro 4.1. Procurou-se manter uma espessura média de 3 cm, com o objetivo de se ter um volume constante de material para cada porção. Após este procedimento, foram coletadas amostras do centro de cada porção e realizaram-se ensaios de análise granulométrica conjunta.

Várias tentativas de homogeneização da Mistura (60/40) foram realizadas até se obter resultados de granulometria aproximados em todas as 18 porções. Em cada uma, a amostra foi quarteada e armazenada em dois sacos plásticos (15 kg). Este procedimento foi realizado de forma a facilitar o manuseio para não vibrar a amostra e com isso gerar uma separação das partículas de solo.

Os ensaios restantes de caracterização do solo somente foram iniciados quando se obteve a comprovação da homogeneidade através dos resultados granulométricos. Os resultados das análises granulométricas encontram-se no Quadro 4.2.

Quadro 4.1 – Esquema das divisões realizadas na Mistura (60/40).

1	2	3 60 cm	4	5	6
7	8	9 $V=10800\text{cm}^3$ $M_{\text{solo}} \cong 30 \text{ kg}$	10 60 cm	11	12
13	14	15	16	17	18

4.2. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Para se conhecer as propriedades dos solos relacionados ao estudo de barreiras selantes foram realizados três tipos de ensaios de laboratório, o de caracterização física dos solos, o físico-químico e o mineralógico.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS SOLOS

- **Análise granulométrica conjunta**

O ensaio de granulometria conjunta foi realizado segundo a norma da ABNT - MB 32 (NBR7181) para os solos das formações Botucatu, Serra Geral e para a Mistura 60/40. Este ensaio compreende duas etapas: peneiramento (areia e pedregulho) e sedimentação (silte e argila). Nesta segunda utilizou-se o defloculante, hexametáfosfato de sódio $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_n$ para se obter uma melhor desagregação das partículas. As peneiras utilizadas no ensaio estão padronizadas pela ABNT-EB22 (NBR 5734/80).

As curvas granulométricas obtidas dos solos das formações Botucatu e Serra Geral podem ser vistas nas Figuras de 4.2 a 4.7. Os resultados referentes ao percentual de ocorrência das frações granulométricas e a média destes valores percentuais para as formações Botucatu e Serra Geral

estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. As quantidades das frações granulométricas para a Mistura 60/40 estão apresentadas no Quadro 4.2 juntamente com a porção de onde foram retiradas.

FIGURA 4.2 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT1)

FIGURA 4.3 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT2)

FIGURA 4.4 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Botucatu (BOT3)

TABELA 4.1 – Granulometria do material inconsolidado da Formação Botucatu.

Fração Granulométrica	BOT 1	BOT 2	BOT 3	Média
Argila (%) (<0,002mm)	8,1	9,6	8,5	8,7
Silte (%) (0,002-0,075mm)	1,9	1,3	2,4	1,9
Areia Fina (%) (0,075-0,42mm)	34,0	31,1	30,1	31,7
Areia Média (%) (0,42-2mm)	50,8	51,7	52,2	51,6
Areia Grossa (%) (2-4,8mm)	5,2	6,3	6,8	6,1

FIGURA 4.5 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG1)

FIGURA 4.6 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG2)

FIGURA 4.7 – Curva granulométrica do material inconsolidado da Formação Serra Geral (SG3).

TABELA 4.2 - Granulometria do material inconsolidado da Formação Serra Geral.

Fração Granulométrica	SG1	SG2	SG3	Média
Argila (%) (<0,002mm)	52,4	52,1	52,0	52,2
Silte (%) (0,002-0,075mm)	17,6	18,4	16,0	17,3
Areia Fina (%) (0,075-0,42mm)	14,0	13,5	16,0	14,5
Areia Média (%) (0,42-2mm)	15,1	14,9	15,0	15,0
Areia Grossa (%) (2-4,8mm)	0,9	1,1	1,0	1,0

QUADRO 4.2 - Resultados dos ensaios de granulometria conjunta das 18 porções da Mistura (60/40) dos solos das formações Botucatu e Serra Geral.

1 A: 26,0% S: 7,4% AF: 24,6% AM: 37,1% AG: 4,9%	2 A: 26,8% S: 8,0% AF: 22,2% AM: 37,5% AG: 5,5%	3 A: 27,7% S: 6,6% AF: 22,7% AM: 37,5% AG: 5,5%	4 A: 26,6% S: 6,6% AF: 23,8% AM: 37,5% AG: 5,5%	5 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 38,0% AG: 5,0%	6 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 37,3% AG: 5,7%
7 A: 26,1% S: 5,9% AF: 25,0% AM: 38,4% AG: 4,6%	8 A: 26,2% S: 6,2% AF: 24,6% AM: 37,8% AG: 5,2%	9 A: 26,6% S: 6,6% AF: 23,8% AM: 37,9% AG: 5,1%	10 A: 26,2% S: 6,4% AF: 25,4% AM: 37,2% AG: 4,8%	11 A: 26,7% S: 6,6% AF: 23,7% AM: 37,5% AG: 5,5%	12 A: 27,0% S: 6,4% AF: 23,6% AM: 37,4% AG: 5,6 %
13 A: 26,7% S: 6,2% AF: 24,1% AM: 38,1% AG: 4,9%	14 A: 26,6% S: 6,8% AF: 23,6% AM: 37,8% AG: 5,2 %	15 A: 26,4% S: 6,6% AF: 23,5% AM: 38,2% AG: 5,3%	16 A: 26,8% S: 6,0% AF: 23,7% AM: 38,0% AG: 5,5%	17 A: 26,8% S: 7,2% AF: 23,0% AM: 37,2% AG: 5,8%	18 A: 27,4% S: 6,6% AF: 22,5% AM: 38,3% AG: 5,2%

A:argila, S: silte, AF: areia fina, AM: areia média, AG: areia grossa, P: pedregulho.

Foi realizado um tratamento estatístico a partir dos valores obtidos na análise granulométrica de cada porção da Mistura. Os parâmetros estimados foram: média aritmética, desvio padrão, mínimo, máximo e a variância. Os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Estimativa dos parâmetros estatísticos da Mistura.

fração granulométrica	Argila	Silte	Areia Fina	Areia média	Areia grossa
parâmetro estatístico					
Média	26,7	6,6	23,7	37,7	5,3
Desvio Padrão	0,4	0,5	0,8	0,4	0,3
mínimo	26	5,9	22,2	37,1	4,6
máximo	27,7	8,0	25,4	38,4	5,8
variância	0,18	0,25	0,68	0,16	0,11

Para constatar se a mistura estava na proporção inicialmente prevista de 60% BOT e 40% SG foram calculados valores teóricos utilizando os resultados de cada fração granulométrica dos solos das formações Botucatu

e Serra Geral (Tabela 2.1 e 2.2) e a razão usada na pesquisa. A relação empregada está exemplificada a seguir; toma-se os valores da fração argilosa nas amostras (BOT) 8,7 % e (SG) 52,2%. A relação $(0,6 \times 8,7) + (0,4 \times 52,2) = 26,1$ % corresponde à percentagem de argila que teoricamente teria a amostra Mistura (60/40). Os valores teóricos calculados são apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 - Valores teóricos para cada fração granulométrica da Mistura a partir dos resultados dos ensaios de granulometria conjunta dos solos das formações Serra Geral e Botucatu.

Fração Granulométrica	Percentagem (%)
Argila	26,1
Silte	8,1
Areia fina	24,8
Areia média	36,9
Areia Grossa	4,0

Pelos valores apresentados na Tabela 4.4, verifica-se uma pequena variação nos dados obtidos na mistura (Tabela 4.3) *versus* os valores teóricos. Nota-se que a fração siltica foi a que teve maior perda, sendo da ordem de 1,5 % em relação ao valor teórico. Isto se atribui, possivelmente, a sobra de ainda alguma quantidade de *peds* de silte e argila que não teria sido defloculada no decorrer do ensaio de sedimentação e/ou a erros sistemáticos do ensaio.

- **Massa Específica dos Sólidos (ρ_s)**

O ensaio de massa específica dos sólidos (ρ_s) seguiu a proposta da ASTM - D854 e os procedimentos descritos por NOGUEIRA (1995). Foram realizados três ensaios em cada solo e os valores da média e do desvio padrão encontram-se Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Resultados da massa específica dos sólidos dos solos estudados.

Solo	ρ_s (média) g/cm ³	Desvio padrão
Botucatu	2,727	0,03
Serra Geral	2,955	0,02
Mistura (60/40)	2,761	0,02

• Compactação

Este ensaio foi realizado com a intenção de determinar a umidade ótima (w_{ot}) e a massa específica seca aparente máxima ($\rho_{dmáx}$) dos solos estudados, para serem reproduzidas na compactação dos corpos de prova utilizados no ensaio de coluna.

Para a realização do ensaio utilizou-se a norma ABNT - MB33 (NBR7182). A energia de compactação usada foi igual a do Proctor Normal resultando em uma energia de 583 KJ/m³ por unidade de volume. Na amostra de solo da mistura 60/40 foram feitos três ensaios para a comprovação dos resultados, os quais são mostrados na Tabela 4.6.

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as curvas de compactação obtidas e a Tabela 4.6 os valores de $\rho_{dmáx}$, w_{ot} , e, S_r para os solos estudados.

Figura 4.8 - Curva de compactação para o solo Botucatu.

Figura 4.9 - Curva de compactação para o solo Serra Geral.

Figura 4.10 - Curvas de compactação para o solo Mistura 60/40 amostras retiradas das porções 3; 7 e 12.

TABELA 4.6 – Parâmetros da compactação dos solos estudados.

Solo	$\rho_{dm\acute{a}x}$ (g/cm ³)	w _{ot} (%)	e	S _r (%)
Botucatu	1,931	9,1	0,41	60,2
Serra Geral	1,614	24,0	0,83	85,4
Mistura (60/40) 3	1,889	13,5	0,46	80,7
Mistura (60/40) 7	1,884	13,4	0,47	79,5
Mistura (60/40) 12	1,881	13,7	0,47	80,9

$\rho_{dm\acute{a}x}$: massa específica seca aparente máxima; w_{ot}: umidade ótima; e: índice de vazios e S_r: Grau de saturação.

• Limites de Consistência

Os ensaios de limite de liquidez e limite de plasticidade foram realizados segundo a norma da ABNT – MB 30 (NBR6459) e ABNT – MB 31(NBR9180), respectivamente, além de também seguir às recomendações de NOGUEIRA (1995). Para este primeiro ensaio utilizou-se o aparelho de Casagrande. Entretanto, nos solos da Formação Botucatu não foi possível determinar o LL com o equipamento supracitado, sendo o LP do mesmo considerado não plástico (np).

A atividade de Skempton indica a influência das propriedades mineralógicas e a química-coloidal da fração argila nas características geotécnicas dos solos argilosos. Este parâmetro foi determinado através da seguinte equação (VARGAS, 1977):

$$A_s = \frac{I_p (\%)}{(\% < 2\mu m)} \quad (30)$$

onde: $A_s < 0,75$, pouco ativo; A_s de 0,75 a 1,25, normal e $A_s > 1,25$ muito ativo.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a curva de fluência para os solos; Formação Serra Geral e mistura 60/40. A Tabela 4.7 apresenta os resultados do limite de consistência para os solos estudados.

Figura 4.11 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Formação Serra Geral.

Figura 4.12 – Curva de fluência para determinação do limite de liquidez em solo da Mistura 60/40.

TABELA 4.7 – Resultados dos ensaios de limites de consistência.

Solo	LL	LP	IP	A _s
Botucatu	-	np	-	-
Serra Geral	47	33	14	0,27
Mistura (60/40)	29	22	7	0,26

LL: Limite de liquidez; LP: Limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade e A_s Atividade de Skempton

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS

- **Capacidade de troca catiônica (CTC) e Superfície específica(SE)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) e a superfície específica (SE) são parâmetros indicadores da retenção de contaminantes pelo solo. A CTC representa a aptidão do argilomineral em trocar e reter íons positivos na sua superfície coloidal. A superfície específica relaciona-se a maior ou menor adsorção dos íons presentes na solução, determinada pela dimensão da área exposta na sua superfície.

Na determinação da CTC e da SE foi utilizado o método de adsorção do azul de metileno descrito por PEJON (1992). O azul de metileno (nome popular) ou cloridrato de metiltiamina é um corante orgânico que, apresenta a composição $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$. O princípio físico-químico da reação está relacionado à substituição dos cátions adsorvidos pelos argilominerais como; Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ pelo cátion corante. Sendo um processo de adsorção irreversível, o ensaio mede diretamente a capacidade de troca e a superfície específica destes cátions.

O cálculo da CTC é dado pela seguinte equação:

$$CTC = \frac{v_a \times C \times 100}{M} \quad (31)$$

onde: v_a é o volume da solução de azul de metileno (ml), C é a concentração da solução de azul de metileno (N) e M é a massa de solo seco (g). $C = 0,0046889$

A superfície específica dos argilominerais (área interna + externa) é a área recoberta por uma camada monomolecular de cátions azul de metileno. Uma vez conhecida às dimensões desta molécula é possível calcular a área total. Portanto, a superfície específica do material ensaiado pode ser calculada através da seguinte equação:

$$SE = \frac{3,67 \times v_a}{M} \quad (32)$$

onde: SE é a superfície específica, v_a volume da solução de azul de metileno gasto (ml) e M é a massa do solo seco (g).

Utilizou-se a concentração da solução de azul de metileno, a 1,5 g/l (seco), pelo fato dos solos de regiões tropicais apresentarem a fração argilosa constituída predominantemente por minerais de baixa capacidade de adsorção. Os solos empregados no ensaio foram passados na peneira # 10 (2 mm) e na # 200 (>0,075 mm) e a quantidade utilizada no ensaio variou de 2g (solos argilosos) a 4g (solos arenosos). Os valores de CTC, SE A_{cb} e V_b são apresentados na Tabela 4.8.

TABELA 4.8 – Valores de CTC, SE, A_{cb} e V_b .

Solo	CTC (mEq/100g)		SE (m ² /g)		A_{cb} (g/100g de solo)	V_b (g/100g de solo)
	#10	#200	#10	#200	#10	#10
Botucatu	0,7	3,3	5,7	26,1	2,3	0,2
Serra Geral	3,4	4,4	25,9	34,7	2,1	1,1
Mistura (60/40)	2,0	4,3	15,0	33,7	2,2	0,6

CTC: capacidade de troca catiônica; SE: superfície específica, A_{cb} índice de atividade da argila e V_b valor da adsorção de azul de metileno.

- **pH em H₂O; pH em KCl e PCZ (Ponto de Carga Zero)**

A determinação do pH em água e em cloreto de potássio (1N) foi realizada segundo CAMARGO *et al* (1986). Para a medida do pH foi utilizado a proporção 1:2,5 de solo/solução e o método de agitação da suspensão foi através do dispersor rotativo. O pH foi determinado somente depois de atingido o equilíbrio. O resultado da diferença entre o pH KCl e o pH H₂O define a variação do potencial hidrogeniônico (Δ pH). O sinal e a magnitude do Δ pH correspondem aos das cargas existentes na superfície das partículas. A Tabela 4.9 mostra os resultados do Δ pH para os solos estudados.

Os valores do pH da água e da solução de KCl (1N) antes de iniciar o ensaio foram medidos e apresentaram os seguintes valores 5,9 e 5,7, respectivamente.

O PCZ (Ponto de Carga Zero) representa o valor de pH no qual a carga elétrica líquida total na superfície da partícula de argila é nula, num pH em equilíbrio. Neste ponto há uma mesma quantidade de cátions e ânions (H^+ e OH^-) adsorvidos na superfície. Este parâmetro foi obtido utilizando a equação proposta por UEHARA (1984) e descrita por CASANOVA (1989):

$$PCZ = [(2 \times pH_{emKCl}) - pH_{emH_2O}] \quad (33)$$

TABELA 4.9 – Valores dos pH, ΔpH e PCZ para os solos estudados.

Solo	pH em H_2O	pH em KCl	ΔpH	PCZ
Botucatu	4,78	4,34	-0,44	3,9
Serra Geral	6,08	6,34	+0,26	6,6
Mistura (60/40)	5,72	5,89	+0,17	6,0

- **Condutividade elétrica do extrato aquoso**

A condutividade elétrica (CE) fornece uma estimativa da concentração de sais solúveis presente no extrato aquoso do solo. Para a realização deste ensaio seguiu-se o procedimento de CAMARGO et al (1996), utilizando a proporção de solo/água de 1:1. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10 e indicam valores baixos de condutividade elétrica.

TABELA 4.10 – Resultados de condutividade elétrica do extrato aquoso.

Solo	CE ($\mu mhos cm^{-1}$)
Botucatu	21
Serra Geral	18
Mistura (60/40)	19

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA

A determinação da composição mineralógica foi realizada em amostras de solo na fração menor que 0,037 mm (passada na peneira #400) e secas em estufa a 60°C. Os métodos utilizados para descrição e análise foram: Análise Térmica Diferencial, Análise Térmica Gravimétrica, Difractometria de Raios-X.

- **Análise Térmica Diferencial (ATD)**

O ensaio foi executado em condições atmosféricas num equipamento da marca BP Engenharia – modelo 2000, com aquecimento de 0 a 1000 °C e taxa de aquecimento de 12,5 °C/ min. Foi utilizado aproximadamente 1g de solo seco para cada amostra. As interpretações mineralógicas dos termogramas basearam-se nos trabalhos de MACKENZIE (1957); SOUZA SANTOS (1989); LEITE (1997); BOFF (1999) e LEITE (2000).

Os termogramas obtidos estão mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14 para os solos das formações Botucatu e Serra Geral.

FIGURA 4.13 – Termograma para o solo da Formação Botucatu.

FIGURA 4.14 – Termograma para o solo Formação Serra Geral.

- **Análise Térmica Gravimétrica(ATG)**

A análise termogravimétrica consiste no aquecimento da amostra de solo em velocidade constante integrado a uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função da temperatura. Este ensaio é utilizado como um complemento ao ensaio de ATD, ajudando na interpretação dos resultados e na identificação dos grupos de argilominerais.

Nos ensaios de ATG a massa de solo utilizado foi de aproximadamente 5g e os procedimentos executados foram os mesmos que no ensaio de ATD. A análise dos resultados baseou-se no trabalho de CAILLÈRE *et al* (1982) e estão apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16 para os solos das Formações Botucatu e Serra Geral.

As Tabelas 4.11 e Tabela 4.12 mostram a temperatura e a perda de massa em percentagem para cada argilomineral. Verificou-se uma perda de massa total de 11,62% para o solo Botucatu e de 16,35% para o solo Serra Geral.

FIGURA 4.15 – Termograma para o solo da Formação Botucatu.

TABELA 4.11 – Resultados do ATG para o solo Botucatu.

Temp. C°	Perda de massa (%)	Mineral
249	3,74	Gibbsita
560	6,87	Caulinita
865	0,53	Caulinita

FIGURA 4.16 – Termograma para o solo da Formação Serra Geral.

Tabela 4.12 – Resultados do ATG para o solo Serra Geral.

Temp. C°	Perda de massa (%)	Mineral
43	0,61	Água Adsorvida
300	10,85	Gibbsita
596	4,32	Caulinita
870	0,56	Caulinita

- **Difratometria de Raios-X**

Inicialmente a análise dos argilominerais por difração de raios-X, foi feito à remoção do ferro livre nas amostras de solos através do método de CAMARGO *et al* (1986). A remoção de ferro facilita a dispersão dos materiais do solo, possibilita a concentração dos silicatos e favorece a orientação preferencial dos colóides do solo, o que provoca a intensificação do feixe difratado dos espaçamentos basais, os quais caracterizam os diferentes tipos de argilominerais. Para que não ocorram interferências CAMARGO *et al* (1986) recomendam a remoção de ferro quando se usa um difratômetro com tubo de cobre.

Com as amostras de solo das formações Serra Geral e Botucatu foram confeccionadas três lâminas de cada amostra pelo método de sedimentação por suspensão em lâminas de vidro.

Nas amostras foram adotados os seguintes tratamentos: normal, com etiloglicol (solvatação) e o aquecimento a 550°C, na mufla, durante três horas. As lâminas foram analisadas em difratômetro Siemens D5000 do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. Como condições do ensaio utilizou-se uma taxa de varredura de 1°/min, num intervalo de 0 a 40°.

Foram confeccionados diagramas em função de 2θ (ângulo de reflexão) *versus* I (intensidade de contagem) e identificados os picos predominantes. Os valores de 2θ dos picos foram transformados em valores

de d (ângstroms), e identificados com o auxílio da tabela fornecida por BROWN & BRINDLEY (1984).

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os difratogramas de raios-X para as amostras Botucatu e Serra Geral, com os valores da distância interbasal (d) característicos de cada mineral identificado.

FIGURA 4.17 – Difratogramas de raios-x para amostra de solo da Formação Botucatu: normal; etilenoglicol e aquecido (550°C).

FIGURA 4.18 – Difratomogramas de raios-X para amostra de solo da Formação Serra Geral: normal; etilenoglicol e aquecido (550°C).

4.3. COMENTÁRIOS FINAIS

Os ensaios de laboratório realizados nesta primeira fase permitiram o conhecimento das propriedades geotécnicas e físico-químicas dos solos estudados para assim dar início aos ensaios de coluna.

A preparação da mistura de solos mostrou-se eficaz, pois os resultados indicaram a homogeneidade granulométrica de toda a amostra.

Os parâmetros estatísticos obtidos mostraram pouca variação nas 18 porções que compõem a amostra. Em relação aos procedimentos utilizados para a confecção da mistura (60% BOT e 40% SG) verificaram-se bons resultados, confirmados pelos valores de granulometria que ficaram próximos aos teóricos. Estes resultados forneceram maior segurança na compactação dos corpos de prova do ensaio de coluna e somado a outros fatores não permitiram variações bruscas na condutividade hidráulica.

De acordo com a análise granulométrica conjunta, a Mistura é composta de 34% de material fino (fração silte e argila). O índice de plasticidade foi de 7%, o que segundo ROWE *et al* (1995) satisfazem algumas exigências técnicas para o uso em barreiras argilosas. A atividade de Skempton indica pouca atividade da fração fina ($<2\mu\text{m}$), e seu resultado é correspondente ao índice de atividade da fração argilosa (A_{cb}), obtidos na análise de CTC. Ele caracteriza a atividade das argilas presentes como, inativas e indica a presença de caulinita (LAUTRIN, 1989 *apud* PEJON 1992).

A massa específica dos sólidos dos solos Botucatu e Serra Geral, se correlacionam com os valores de solos residuais e são condizentes com a mineralogia encontrada na difração de raios-x.

A classificação desses solos e sua Mistura (60/40) segundo SUCS – Sistema Unificado de Classificação dos Solos, está apresentada no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 – Classificação dos solos das Formações Botucatu, Serra Geral e a Mistura (60/40).

Solo	Classificação/UNIFICADA - SUCS
Botucatu	SC – Areia argilosa
Serra Geral	CL – Argila inorgânica pouco plástica
Mistura	SM-SC – Areias siltosas e argilosas

Os ensaios de compactação com energia Proctor Normal realizados na Mistura demonstraram resultados muito próximos e os valores médios de

umidade ótima (w_{ot}) de 13,5% (min. 13,4%; máx.13,7%) e a massa específica seca máxima ($\rho_{dmáx}$) de $1,885(\pm 0,004)$ g/cm³.

As análises de ATD, ATG e a difratometria de raios-x mostraram que os argilominerais presentes na fração fina dos materiais inconsolidados das Formações Serra Geral e Botucatu são do tipo 1:1 correspondendo ao grupo da caulinita e gibsitita (óxidos e hidróxidos de Fe e Al). O Quadro 4.4 exhibe um resumo da mineralogia, onde pode-se observar que os minerais presentes são compatíveis com os solos tropicais – lateríticos, bastante evoluídos.

Quadro 4.4 – Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina (< 0,037) dos solos estudados.

Solo	Mineralogia
Botucatu	Caulinita, gibsitita, quartzo
Serra Geral	Caulinita, gibsitita, hematita, magnetita e goethita

Os valores de CTC e SE indicam materiais com baixa retenção catiônica se comparados com os solos de clima temperado.

Os resultados de pH em H₂O e em KCl caracterizam solos levemente ácidos, sendo que os mais ácidos correspondem ao da Formação Botucatu (pH $\cong$ 4). Os valores de Δ pH indicam solos compostos por cargas variáveis, predominando os de carga positiva, como é o caso do Serra Geral e da mistura.

A condutividade hidráulica do extrato aquoso indica pouca quantidade de sais dissolvidos.

Os resultados de pH correspondentes ao ponto de carga zero (PCZ) indicam um equilíbrio das cargas variáveis, ou seja, das cargas positivas e negativas (H⁺ e OH⁻) e, portanto uma igual capacidade de troca de cátions e ânions. Em geral, a tendência é de aumentar as cargas variáveis negativas no solo quando os valores de pH estão acima do PCZ, tornando-se assim mais efetiva a sorção de cátions provindos da solução. Em contrapartida, abaixo do PCZ as cargas positivas predominam no solo e, portanto a sorção de ânions é que prevalecem.

5. MODIFICAÇÕES NO SISTEMA DE PERCOLAÇÃO

O sistema de percolação projetado e construído no Departamento de Geotecnia por LEITE *et al* (1998) sofreu algumas modificações para utilização na presente pesquisa. Manteve-se do projeto original a fonte de ar comprimido, o painel de controle e o dispositivo de segurança. As modificações propriamente ditas foram feitas no distribuidor de ar, nos reservatórios e nas colunas para permitir melhor controle do ensaio e confiabilidade dos resultados.

5.1. DISTRIBUIDOR DE AR COMPRIMIDO

O distribuidor de ar comprimido conduz o ar para os 14 reservatórios de soluções a serem injetadas dentro das colunas. Nele foram substituídos os drenos de latão de $\frac{1}{4}$ " por torneiras esféricas de $\frac{3}{4}$ " para facilitar na recarga da solução e evitar vazamentos. As torneiras foram instaladas em cada uma das saídas do tê e servem tanto para aliviar intencionalmente a pressão antes de se proceder a recarga do reservatório, como para permitir a saída de ar durante a recarga. Na Figura 5.1(a) observa-se os drenos utilizados em pesquisas anteriores e a modificação para torneiras esféricas na Figura 5.1(b).

FIGURA 5.1 – a) Parte do sistema de distribuição de ar com dreno original (1), torneira de esfera (2) e válvula de segurança(3) fonte: LEITE (2000); b) substituição do dreno original por torneira esférica (em destaque).

5.2. RESERVATÓRIOS

Os reservatórios antes constituídos de tubos de PVC marrom, comumente utilizado em instalações hidráulicas, foram substituídos por tubos transparentes de acrílico (*plexiglass*) para proporcionar a visualização de possíveis vazamentos na câmara de ar, além de facilitar as operações de recarga.

A Figura 5.2 mostra os reservatórios de PVC marrom utilizados por LEITE *et al* (1998), BOFF (1999) e outros pesquisadores no Departamento de Geotecnia. Na Figura 5.3 tem-se uma visão geral dos reservatórios construídos com acrílico transparente juntamente com o sistema de distribuição de ar.

Os reservatórios possuem capacidade estimada de 1600 ml e são constituídos de tubos com comprimento de 250 mm, diâmetro de 92,8 mm e espessura de 0,35 mm.

FIGURA 5.2 – Reservatórios para soluções utilizados em outras pesquisas no Departamento de Geotecnia (LEITE *et al*, 1998 e BOFF, 1999).

FIGURA 5.3 – Vista dos reservatórios construídos com acrílico transparente (*plexiglass*) no aparelho de percolação.

5.2.1 Câmara Inflável

No reservatório, a câmara inflável tem a finalidade de impulsionar a solução para as colunas de percolação.

Anteriormente era composta de duas membranas: uma de borracha natural para se ter o efeito elástico (câmara de ar de bola de futebol) e a outra (inerte) de PVC transparente e flexível, que funcionava como revestimento da primeira (Figura 5.4).

A modificação efetuada foi a substituição dessas duas por uma de PVC transparente (Figura 5.5). O comprimento e a largura antes de 400 mm e 194 mm, respectivamente, foram reduzidos para 320 mm e 190 mm. A espessura do PVC também foi modificada de 0,1mm para 0,3 mm, proporcionando melhor resistência e aderência na colagem. Esta substituição foi possível porque verificou-se que a câmara de borracha não seria necessária, uma vez que a própria carga líquida (solução), no momento da recarga do reservatório, comprimiria a nova câmara de PVC, permitindo preenchimento total.

O procedimento de confecção da câmara foi o seguinte: cortou-se um retângulo de PVC com as medidas anteriormente citadas e no centro fez-se um furo de $\phi = 17,5$ mm para passar o tubo de entrada de ar que sustenta a câmara. Este retângulo foi dobrado transversalmente ao meio, suas laterais e a sua base foram coladas com adesivo de PVC - Quimional (adesivo V-2-D) ao invés da “costura” em seladora elétrica. No centro e nas laterais fez-se um reforço para que não houvesse possíveis rasgos na colocação no tubo reservatório. Depois de limpas e secas, passou-se éter para diminuir a presença de cargas superficiais.

FIGURA 5.4 - Corte longitudinal do reservatório de soluções mostrando a membrana elástica composta em seu interior de uma câmara de borracha inflável revestida de silicone líquido e externamente por PVC transparente.

FIGURA 5.5 – Câmara inflável confeccionada com PVC flexível, inerte e transparente.

5.3. COLUNAS

As colunas são compostas pelas seguintes partes: células de percolação, *caps* (superior e inferior) e placas crivadas.

5.3.1 Células de Percolação

As células de percolação sofreram três modificações:

- Eliminação dos sulcos laterais internos indicado na Figura 5.6 - (8) e a substituição por uma superfície lixada (lixa nº50) que a tornou áspera dando boa aderência do solo e evitando a percolação de solução na interface solo-parede;
- Retirada das três braçadeiras de aço, anteriormente utilizadas por LEITE (2000) mostrado na Figura 5.7 (a) e (b), devido ao cilindro de PVC se mostrar resistente às tensões produzidas no ensaio de percolação e na compactação;
- Foram biseladas o topo e a base da célula de percolação para se obter um melhor encaixe das colunas com as tampas (Figura 5.7).

O encaixe anterior das células de percolação com o berço com “o-ring”(5), não permitia um apoio perfeito da amostra na placa crivada, o que gerava problemas relacionados ao rebaixamento do corpo de prova e o acúmulo de solução devido a um possível espaço nesta região. A solução foi biselar externamente o tubo de PVC (Figura 5.6 b) para permitir um encosto perfeito do corpo de prova com a placa crivada e uma melhor vedação evitando vazamentos na interface célula e “caps”.

A operação de compressão das partes móveis da coluna foi feita usando um equipamento adaptado de um compactador. O equipamento encontra-se parafusado numa mesa e se comporta como uma alavanca. É composto por uma haste, onde tem-se parafusado um anteparo de metal adaptado na sua base um tarugo de nylon oco por dentro que se encaixa no

topo da coluna de percolação. A medida que se faz força no tarugo de nylon, os “caps” são pressionados de forma uniforme até a junção perfeita entre as partes móveis da célula e em seguida trava-se com as porcas as quatro hastes. A Figura 5.8 mostra o equipamento de compressão das partes móveis da coluna. Na Tabela 5.1 são apresentadas as dimensões de cada coluna utilizada nos ensaios.

FIGURA 5.6 – Cortes longitudinais com rebatimento, mostrando os componentes básicos da coluna de percolação: **(a)** Coluna original (LEITE *et al*, 1998)- (1) bico receptor de polietileno; (2) entrada de ar com tampa roscada; (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) respiro; (11) coletor; (12) tubos lateral e central para efluentes. **(b)** Coluna modificada - (1) topo e base biselada externamente; (2) parede interna do tubo lixada.

(a)

(b)

FIGURA 5.7 – (a) Célula de percolação, mostrando a parte interna e a superfície biselada, (b) cilindro da célula de percolação exibindo as braçadeiras (LEITE, 2000).

FIGURA 5.8 – Equipamento utilizado para comprimir os “caps” na coluna de percolação.

TABELA 5.1 – Dimensões das células utilizadas nos ensaios de percolação.

Colunas	Diâmetro interno (mm)	Altura (cm)	Volume (cm³)	Massa (g)
C1	97,2	14,66	1087,82	395,9
C2	97,2	14,54	1083,35	390,9
C3	97,2	14,78	1096,72	399,9
C4	97,2	14,69	1094,53	394,0
C5	97,2	14,97	1110,82	408,4
C6	97,2	14,54	1078,91	393,2
Cbranco	97,2	14,99	1112,31	408,2

5.3.2. Placas Crivadas

As placas crivadas são formadas por um sanduíche de duas placas (superior e inferior) a uma tela. As placas crivadas utilizadas por BOFF(1999) e LEITE (2000) possuíam diâmetro de 85 mm e 9 mm de espessura e apresentavam cinco sulcos anelares concêntricos, e oito sulcos radiais, que vão do primeiro furo externo até o furo central da placa (Figura 5.9).

As diferenças em relação as placas usadas por LEITE (2000) são as seguintes:

- aumento no diâmetro do disco;
- maior quantidade no número de furos e
- substituição da malha de aço inoxidável por malha de nylon de 400 *mesh*.

Esta última modificação está relacionada, principalmente, pelo nylon ser um material inerte e pelo menor custo. As diferenças entre as placas crivadas podem ser vistas nas Figuras 5.9 e 5.10.

A placa crivada utilizada nesta pesquisa foi confeccionada com placa de PVC branco de diâmetro 101 mm e 8,4 mm de espessura. Apresenta onze sulcos anelares, homogeneamente distribuídos em seu diâmetro e oito sulcos radiais, que vão do primeiro furo externo até o furo central da placa

(Figura 5.10). Estes sulcos foram construídos para carrear o efluente em direção aos furos da placa situados nas intersecções no centro da placa, proporcionando a coleta nos bicos de centro e de parede.

Para evitar as cargas superficiais excedentes, causadas pela superfície polida do PVC, optou-se por lixá-las (com lixa 80 e 150). Posteriormente foram limpas, secas e em seguida passou-se éter.

FIGURA 5.9 – Placa crivada utilizada em pesquisas anteriores, BOFF(1999) e LEITE (2000).

FIGURA 5.10 – Placa crivada utilizada na pesquisa.

5.4. COMENTÁRIOS FINAIS

Todo o trabalho desenvolvido e apresentado neste capítulo buscou um melhor desempenho do equipamento para sua utilização não só na presente pesquisa, como em qualquer trabalho que envolva percolação de contaminantes em solos compactados.

As modificações seguiram as sugestões de trabalhos anteriores que verificaram a possibilidade de aprimorar o equipamento, sob os aspectos de se obter maior precisão dos resultados e melhor operacionalidade.

Resumindo, as transformações efetuadas no equipamento de percolação, possibilitaram:

- a fácil manipulação das torneiras instaladas no distribuidor de ar permitindo um melhor controle no momento de aliviar a pressão do reservatório para realização da recarga;
- a visualização do nível de solução através do acrílico transparente (*plexiglass*) dos reservatórios, o seu recarregamento antecipado e a confirmação da não ocorrência de vazamentos na câmara inflável;
- a constatação de ausência de fraturas ou vazios nos corpos de prova (Figura 5.11);
- o encaixe justo das partes móveis da coluna descartando qualquer possibilidade de rebaixamento da amostra (Figura 5.12);
- a manutenção dos orifícios das placas crivadas e a tela de nylon desobstruídos (Figura 5.13).

FIGURA 5.11 – Perfil do corpo de prova pós-ensaio. Notar a integridade do corpo de prova, indicando boa aderência do solo à parede da célula de percolação (Figura 5.11).

FIGURA 5.12 – Base da célula de percolação mostrando a impressão das ranhuras da placa crivada no corpo de prova compactado pós-ensaio.

FIGURA 5.13 – Placas crivadas após a abertura da coluna e pós-ensaio (base da coluna à esquerda e topo à direita). Observar a ausência de material nos orifícios da placa.

O aparelho de percolação encontra-se em perfeitas condições de uso, cumprindo-se o que foi recomendado em trabalhos prévios e, portanto nesta pesquisa não são sugeridas modificações para trabalhos futuros.

6. ENSAIO DE COLUNA

6.1. EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado na pesquisa, basicamente, consiste em um sistema de percolação com a injeção de ar comprimido em câmaras elásticas no interior de reservatórios. Estas câmaras impulsionam as soluções contidas dentro dos reservatórios para as colunas de solo. Este sistema possui a vantagem de ensaiar várias colunas de solo ao mesmo tempo, sob a mesma pressão e com diferentes soluções contaminantes. A Figura 6.1 mostra o equipamento utilizado na pesquisa com as modificações realizadas e descritas no capítulo 5.

FIGURA 6.1 – Sistema de percolação em colunas com as modificações realizadas nesta pesquisa. (A) distribuidor de ar; (B) pares de reservatórios; (C) colunas de percolação; (D) frascos coletores.

6.2. ETAPAS DE ENSAIO

Foram efetuados ensaios de percolação simultaneamente em 7 colunas de solo (vide Figura 6.1C) com carga hidráulica aplicada correspondente a 76 kPa, a mesma utilizada por BOFF (1999) e LEITE (2000). Esta pressão é justificada por situar-se no intervalo de 50 a 100 kPa, comum nas barreiras selantes em aterros sanitários PEIRCE *et al* (1986) *apud* LEITE (2000).

Tais etapas consistiram: (a) compactação das colunas com a Mistura (60/40) dos solos das formações Botucatu e Serra Geral, (b) saturação com água destilada/deionizada e (c) na percolação com solução contaminante de cloretos de potássio (KCl) e de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

O ensaio de coluna é finalizado quando a concentração relativa (C/C_0) for igual a 1, ou seja, quando a concentração da solução efluente atingir a concentração inicial (influyente), o que caracteriza o fluxo advectivo do soluto.

Com os valores de concentração e o número de volume de vazios percolados (T) são elaboradas curvas de chegada e obtido o fator de retardamento (R_d) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h). As etapas realizadas nos ensaios de percolação serão detalhadas nos itens de 6.5 a 6.7.

A temperatura foi controlada durante o ensaio por ser de grande relevância. Fisicamente, influencia a viscosidade dinâmica da água interferindo diretamente na condutividade hidráulica e, quimicamente, na solubilidade modificando a concentração dos sais e nos mecanismos de retenção dos íons.

6.3. COLETA DO EFLUENTE

A coleta do efluente em pesquisas anteriores era feita diretamente em provetas de vidro graduadas. Neste trabalho, realizou-se a substituição por frascos de vidro graduado com volume de 1000 cm^3 e tampa rosqueada.

Com esta mudança evitou-se o contato com partículas presentes no ar e diminuiu a evaporação, não ocasionando alterações na concentração do efluente. Na tampa dos frascos fizeram-se dois orifícios, onde foram inseridas as mangueiras de borracha de silicone conectadas à entrada dos bicos coletores, central e lateral, para conduzir a solução contaminante até os frascos (Figura 6.2).

Cada solução coletada era transferida para uma proveta graduada e medido o seu volume. Dela retiravam-se uma amostra de 100 cm³ para caracterização físico-química e duas para análise química quantitativa, que permaneciam acondicionadas em frascos de polipropileno. Destas últimas uma ficava como reserva para se necessário refazer a análise.

Para diminuir os elementos interferentes na análise química quantitativa e nas medidas realizadas no próprio laboratório, seguiu-se o procedimento de ambientação com a própria solução efluente, destes frascos e da vidraria utilizada. As amostras destinadas à análise química quantitativa foram armazenadas em incubadora à temperatura de 5°C.

FIGURA 6.2 – Frascos de coleta do efluente.

6.4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Constantemente foram determinados os parâmetros físico-químicos nas amostras coletadas do efluente durante os períodos de saturação com água e na percolação de soluções contaminantes. A quantificação destes parâmetros é um indicativo importante, pois define a estabilidade química das soluções percolantes (água ou solução contaminante) no solo.

Os parâmetros físico-químicos como Eh, pH e condutividade elétrica, foram medidos através dos seguintes equipamentos: Eh (modelo B374, marca microNal); pH (modelo DM21, marca DIGIMED); CE (modelo 650, marca ANALYSER).

A amostra destinada à caracterização físico-química foi dividida em três lotes para cada medida dos parâmetros, a fim de eliminar erros provocados por interações químicas (difusão molecular) que ocorrem entre os eletrodos e a solução analisada.

6.5. COMPACTAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO

Os corpos de prova foram compactados diretamente nos cilindros destinados aos ensaios de coluna em 5 camadas utilizando-se o compactador de solos, com energia Proctor normal (583 kJ/m^3) como mostrado na Figura 6.3. A compactação das colunas baseou-se na média dos resultados de umidade ótima (13,5%) e massa específica seca máxima ($1,885 \text{ g/cm}^3$) obtidos em três ensaios de compactação da Mistura realizados anteriormente.

O grau de compactação atingido foi de 100%, as variações da umidade ótima e da massa específica seca máxima estão entre 12,9 e 13,8% e 1,884 e $1,899 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Na Tabela 6.1 são apresentados os dados de compactação, os índices físicos e as dimensões para as colunas ensaiadas.

FIGURA 6.3 – Aparelho de compactação com adaptação do colar e do fixador do molde utilizado na compactação das células de percolação.

A preparação das amostras para a compactação é feita da seguinte maneira: pesa-se cerca de 2,5 kg da Mistura (60/40) e a umedece, de forma homogênea, com o volume de água necessário para atingir a umidade ótima. Em seguida, deve ser guardada na câmara úmida, para menor perda de água. Após 24 horas, retira-se amostras da mistura para a determinação do teor de umidade. Se o valor encontrado estiver próximo do teor de umidade ótima, o solo será utilizado na compactação das colunas. A massa de solo (m_{sc}) a ser compactado foi estimada através da seguinte equação:

$$m_{sc} = \rho_d V_c (1 + w_c) Gc \quad (34)$$

onde: ρ_d é a massa específica seca (g/cm^3), V_c volume da célula de percolação (cm^3), w_c teor de umidade de moldagem (%), Gc grau de compactação (%).

Decorrente a problemas ocasionados na compactação, diversos corpos de prova foram descartados, pois os valores de condutividade hidráulica, encontrados não eram compatíveis com as exigências das normas internacionais.

TABELA 6.1 - Dados de compactação dos corpos de prova.

Coluna	1	2	3	4	5	6	Branco
Dados de compactação							
Altura (cm)	14,66	14,54	14,78	14,69	14,97	14,54	14,99
Diâmetro(cm)	9,73	9,74	9,72	9,74	9,72	9,72	9,72
Área (cm ²)	74,2	74,5	74,2	74,5	74,2	74,2	74,2
Volume (cm ³)	1090,0	1083,35	1096,72	1094,53	1110,82	1078,91	1112,3
Massa da coluna(g)	359,9	390,9	398,3	394,0	407,8	393,2	388,6
Massa de solo compactado (g)	2331,8	2304,5	2357,5	2342,0	2394,4	2298,7	2391,3
Massa de solo compact. + coluna (g)	2727,7	2695,4	2755,8	2736,0	2802,2	2691,9	2779,9
Umidade ótima(%)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Umidade de compactação(%)	13,2	12,9	13,4	13,0	13,5	13,0	13,8
Massa específica dos sólidos(g/cm ³)	2,761	2,761	2,761	2,761	2,761	2,761	2,761
Massa específica seca máx. (g/cm ³)	1,885	1,885	1,885	1,885	1,885	1,885	1,885
Massa especif. seca de compactação(g/cm ³)	1,890	1,884	1,896	1,894	1,899	1,885	1,889
Grau de compactação	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
Índice de vazios (e)	0,461	0,465	0,457	0,458	0,454	0,464	0,461
Porosidade (n)	31,6	31,8	31,3	31,4	31,2	31,7	31,6
Volume de vazios (cm ³)	343,93	344,06	343,76	343,87	346,75	342,13	351,23
Grau de Saturação(%)	79,1	76,5	81,0	78,4	82,1	77,3	82,6
Gradiente hidráulico	52	52	51	52	51	52	51

6.6. PERCOLAÇÃO COM ÁGUA DESTILADA/DEIONIZADA

6.6.1 *Limpeza dos Reservatórios*

Antes do carregamento dos reservatórios com água destilada/deionizada e o início da percolação, foram limpos com hipoclorito de sódio e posteriormente com detergente neutro, para a total oxidação da matéria orgânica e outros materiais não desejáveis. Enxágües foram realizados exaustivamente, primeiro com água não destilada e posteriormente com água destilada/deionizada. As câmaras infláveis contidas no interior dos reservatórios também foram limpas e devidamente testadas para a verificação de vazamentos.

Para verificar se ocorria algum tipo de contaminação entre a água influente e as câmaras de ar infláveis, fez-se medidas de pH e condutividade elétrica em três diferentes reservatórios (R1, R2 e R3). As medidas foram realizadas no momento da recarga do reservatório e após 24 horas (Tabela 6.2).

Somente foi dado início aos ensaios de percolação quando a água do reservatório apresentou uma concentração elétrica e pH próximo da água destilada.

TABELA 6.2 – Determinações do pH e condutividade elétrica (CE) da água destilada/deionizada no momento da recarga e após 24 horas dentro dos reservatórios R1, R2, R3.

Reservatório	R1	R2	R3
pH (recarga)	5,6	5,6	5,8
pH (coleta)	5,1	5,2	5,3
CE (recarga)	1,2	1,2	2,9
CE (coleta)	3,0	3,9	5,4

6.6.2. Características da Água Inicial (Influente)

A água utilizada na saturação passou pelo processo de destilação e deionização (extração dos sais por troca iônica), procedimento, comum em laboratórios de química. Como comparação foi medido o pH de águas que sofreram diferentes tratamentos (Tabela 6.3).

TABELA 6.3 – Medidas de pH de diferentes tipos de águas

	pH	CE (μmhocm^{-1})
Água de torneira	6,9	62,6
Água destilada	6,0	2,1
Água destilada/deionizada	5,7	0,7

Observa-se que a água utilizada no ensaio mesmo sendo destilada e deionizada ainda é levemente ácida, porém não se viu a necessidade de corrigir o pH, pois o acréscimo de um reagente básico geraria um considerável aumento na concentração elétrica, que possivelmente modificaria o processo sorcivo ou mesmo competiria com a solução influente a ser estudada.

Do ponto de vista ambiental, os valores de pH da água utilizada no ensaio de coluna refletem as condições naturais encontradas em campo, visto que o pH da água pluvial raramente é básico ou neutro quando a atmosfera não se encontra poluída.

Para verificar as modificações ocorridas nas concentrações iônicas do líquido dos poros em cada corpo de prova, fez-se o monitoramento dos parâmetros físico-químicos da água influente e da efluente. Na Tabela 6.4 encontram-se as características da água influente utilizada na percolação de cada coluna de solo ensaiada. O número de amostras corresponde ao número de recargas onde foram realizadas as medidas da água influente.

TABELA 6.4 – Resultados físico-químicos da água influente utilizada no processo de saturação das colunas de solo.

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA INICIAL (INFLUENTE)								
Colunas	pH (média)	pH (máx)	pH (min)	CE (média)	CE (máx)	CE (min)	nº amostras	Eh
1	5,3	5,5	5,1	1,3	1,3	1,3	2	620
2	5,8	5,9	5,6	1,6	2,7	1,1	4	606
3	5,7	5,8	5,6	1,4	1,6	1,25	3	539
4	5,7	5,8	5,6	1,4	2,9	1,25	4	584
5	5,7	6,1	5,5	1,3	1,6	0,8	3	675
6	5,7	5,9	5,5	1,3	1,6	1,2	6	550
Branco	5,9	6,6	5,3	1,5	2,9	1,1	7	583

6.6.3. Saturação

A percolação das colunas foi realizada com água destilada/deionizada para obter a saturação do corpo de prova e a vazão do efluente. Esta etapa tem como finalidade satisfazer três requisitos básicos: (a) reduzir a concentração iônica do líquido dos poros; (b) obter a saturação próxima de 100% do corpo de prova e (c) atingir a condição de fluxo estacionário, na qual a condutividade hidráulica se mantém constante.

Iniciado o ensaio foram anotados em uma planilha dados de coleta: data, hora, volume percolados, temperatura da solução e os parâmetros físico-químicos medidos.

A condutividade hidráulica e as condições físico-químicas do efluente foram monitoradas ao longo do ensaio e coletadas amostras cujo volume de efluente é igual ou próximo ao volume de vazios do corpo de prova. Os intervalos das coletas apresentaram variações de 2 a 12 dias dependendo do corpo de prova. Esta fase de percolação durou três meses aproximadamente. A

Tabela 6.5 mostra a frequência dos intervalos de coleta em dias, para cada coluna ensaiada durante o processo de percolação com água destilada/deionizada.

TABELA 6.5 – Frequência dos intervalos de coleta no período de saturação.

Colunas	1	2	3	4	5	6	Branco
Dias	3	2	3	5	12	2	8

6.7. PERCOLAÇÃO COM SOLUÇÃO CONTAMINANTE

Neste item serão descritas as etapas realizadas na percolação com soluções contaminantes, que consistem: (1) preparação e armazenamento das soluções, (2) processo de troca das soluções percolantes, (3) características dos contaminantes, (4) concentrações utilizadas e análises químicas.

A percolação foi efetuada em três colunas de solo com as soluções aquosas de cloreto de potássio, e em outras três, com solução de cloreto de cobre hidratado. A coluna identificada como Branco, foi utilizada durante este período do ensaio como prova-em-branco percolando água destilada/deionizada. As soluções foram tratadas isoladamente em cada coluna, para obter-se uma melhor compreensão do comportamento dos íons estudados.

Durante esta fase, os procedimentos utilizados no monitoramento da condutividade hidráulica e das condições físico-químicas foram os mesmos adotados na percolação com água destilada/deionizada.

As amostras de efluente foram coletadas a cada volume de vazios percolados, separando-se alíquotas para a análise química da concentração do soluto.

6.7.1. Preparação e Armazenamento

As soluções contaminantes foram preparadas em três diferentes concentrações com os reagentes KCl e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tomou-se o cuidado de preparar uma grande quantidade de solução para que a cada reposição não houvesse mudanças na concentração inicial da solução.

O reagente KCl foi colocado em estufa ($\cong 80\text{ }^\circ\text{C}$) durante 24 horas para a secagem, o mesmo não foi feito com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ porque dificilmente os compostos hidratados adquirem água higroscópica. Não se viu a necessidade de correção em relação às impurezas de outros elementos químicos presentes nestes sais, pois, trabalhou-se com reagentes de boa qualidade apresentando 99% de pureza. A massa do soluto foi medida em balança de precisão, de décimos de miligramas e o balão volumétrico utilizado foi devidamente calibrado para 2000 ml de solução. Na diluição destes sais utilizou-se água destilada/deionizada, com pH e CE que variaram de 5,6 a 6,4 e 1,0 a 2,7 ($\mu\text{mho cm}^{-1}$), respectivamente.

As soluções foram armazenadas em seis galões, de 20 litros cada, devidamente limpos e identificados com a data de preparação e a concentração de cada íon. Estes recipientes permaneceram em refrigeração à temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}$.

Para certificar-se que os recipientes utilizados no armazenamento não interfeririam nas soluções, foram feitas medidas de pH, Eh e condutividade elétrica na água deionizada/destilada contida dentro de três galões. O procedimento realizado é descrito a seguir:

- encheram-se os galões com água destilada, aproximadamente 1/3 da sua capacidade total;
- foram medidos o pH, Eh e CE inicial;
- passadas 24 horas foram determinados os parâmetros para água contida nos galões (Tabela 6.6).

TABELA 6.6. – Medidas comparativas dos parâmetros físico-químicos da água destilada inicial e da contida dentro dos galões.

	Água inicial	Galão1(G1)	Galão2(G2)	Galão3(G3)
pH	5,53	5,82	5,59	5,42
CE ($\mu\text{mhos cm}^{-1}$)	1,1	1,2	1,0	1,1
Eh (mV)	606	584	581	590

Como era de se esperar os recipientes não interferiram nos parâmetros caracterizados, deve-se notar que a concentração elétrica e o pH da água contidos nos recipientes G1, G2 e G3 sofreram variações comuns.

6.7.2. Ambientação dos Reservatórios com Solução Contaminante

Após o processo de saturação, retirou-se a água dos reservatórios, sendo os mesmos preenchidos por soluções iônicas. Todas as partes do equipamento envolvidas na operação de troca podem ser vistas na Figura 6.4. A operação de troca é realizada da seguinte forma:

1. interromper o fluxo do efluente com o auxílio de um grampo de rosca na mangueira de borracha de silicone(1) para assim evitar a entrada de ar na coluna;
2. fechar a torneira de entrada de ar dos dois reservatórios(2), e abrir as torneiras de esfera(3), localizadas no sistema de distribuição de ar, para a saída do ar presente nas câmaras elásticas dos reservatórios;
3. abrir as torneiras de PVC marrom(4) dos dois reservatórios (A) e (B);
4. esgotar os reservatórios através da mangueira de silicone(5), disponível para o reservatório (B), o qual não está sendo utilizada no ensaio;

FIGURA 6.4 – Partes do equipamento envolvidas no procedimento de troca das soluções. (A) e (B) reservatórios, (1) mangueira pertencente ao reservatório (A), (2) torneira para entrada do ar, (3) torneira para saída do ar, (4) torneiras para passagem do influente, (5) torneiras para recarga, (6) mangueira pertencente ao reservatório (B).

5. fechar uma das torneiras dos reservatórios(4);
6. abrir a torneira para recarga(5) e adicionar a solução através do funil de PVC marrom até completar o volume do reservatório;
7. esgotar este reservatório e recarregar o outro com a mesma solução;
8. fechar a mangueira de saída do reservatório(B) com um nó ou um grampo de rosca e preencher todo o volume dos dois reservatórios;

9. fechar todas as torneiras do reservatório(4),(5) e a torneira de esfera (3);
10. abrir a entrada do ar nos reservatórios(2);
11. abrir a torneira do reservatório a ser usado (A) ou (B) e desconectar o grampo de rosca, da mangueira que transporta solução até a coluna.

Tal procedimento só foi possível porque nesta pesquisa foi utilizado um par de reservatórios para cada coluna, visto que o equipamento de percolação permite manter em funcionamento duas colunas ou mais com um par de reservatórios.

Utilizou-se cerca de dois litros de solução para a ambientação dos reservatórios, possibilitando o preenchimento de todo o seu volume. Efetuou-se este procedimento uma vez, em cada reservatório de maneira que o fluxo na coluna fosse interrompido o menor período possível.

As etapas no procedimento de recarga dos reservatórios foram realizadas segundo a descrição por LEITE (2000). A cada recarga dos reservatórios as soluções eram homogeneizadas para evitar diferenças nas concentrações.

Não houve a necessidade do monitoramento dos parâmetros físico-químicos das soluções influentes ao longo do ensaio, porque em algumas medidas foi observado o mesmo valor inicial, o que caracteriza uma certa estabilidade química desses sais em solução aquosa.

6.7.3. Características das Soluções Contaminantes

- K (Potássio)

O potássio é um elemento químico pertencente ao grupo Ia da Tabela periódica dos elementos, o grupo dos metais alcalinos. Sétimo metal em abundância no planeta, o potássio constitui 2,6 % das rochas magmáticas da

crosta terrestre. Apresenta massa atômica de 39,102; baixa eletronegatividade (0,82); raio atômico de 2,27 °A; e a maioria dos compostos é altamente solúvel em água.

Os sais de potássio, especialmente os halogenados (cloretos, brometos, cloratos etc.) têm vasto campo de aplicação. Os fertilizantes potássicos, normalmente cloretos ou sulfatos, complementam o uso de nitratos e fosfatos na agricultura. O iodeto de potássio (KI) é largamente empregado na medicina, na fabricação de papeis e reveladores fotográficos.

Na composição típica dos líquidos percolados em aterros sanitários novos (menos de dois anos), o potássio ocorre na faixa de referência de 200-1000 mg/L e em aterros antigos de 50-400 mg/L (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993 *apud* MARQUES, 2001).

- Cl (Cloro)

Elemento não metálico do grupo dos halogênios na tabela periódica, altamente eletronegativo (3,0), raio atômico de 0,99 °A. Ocorre na natureza como cloreto de sódio na água do mar e no sal gema NaCl. Possui muitas aplicações, a mais conhecida, é a cloração da água potável, como descolorante, nas indústrias e na produção de grande número de produtos químicos. Reage diretamente com muitos elementos e compostos e é um forte agente oxidante.

Segundo o CONAMA (1986) o limite deste ânion para uso em Classe 1 e Classe 2 é de 250 mg/L. MARQUES (2001) apresenta as concentrações de cloretos, cujo valores variam de 257 a 2750 mg/L, presentes nos líquidos percolados em um aterro sanitário experimental. Na composição típica dos líquidos percolados em aterros sanitários novos (menos de dois anos), o Cl⁻ ocorre na faixa de referência de 200-3000 mg/L e em, aterros antigos de 100-400 mg/L (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993 *apud* MARQUES, 2001).

Os cloretos são utilizados como elemento traçador, na maioria dos trabalhos, realizados em colunas de solos onde predominam minerais com cargas permanentes.

- Cu (Cobre)

Este elemento químico é considerado um metal pesado, altamente tóxico se ingerido. É considerado um elemento de transição metálico, massa atômica 63,546, raio atômico 1,28 °A, eletronegatividade de 1,9.

A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, câncer, irritação no sistema nervoso e depressão. Segundo a resolução 20 do CONAMA (1986), o teor máximo permitido em águas de abastecimento público é 0,5 mg/L.

As atividades humanas responsáveis pela introdução de cobre na água e/ou solo são: algicidas, fungicidas, indústria de mineração, fundição, galvanoplastia, refino e corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas.

6.7.4 Concentrações

As concentrações de Cl^- , K^+ , e Cu^{++} utilizadas nesta pesquisa levaram em consideração dados do padrão de potabilidade de águas fornecido pela resolução do CONAMA (1986) e intervalos de concentrações fornecidos por FREEZE & CHERRY (1979), SHACKELFORD (1989), MARQUES (2001); para estes elementos geralmente encontrados em lixiviado de aterros sanitários.

Para os cálculos das concentrações levou-se em consideração o cálculo estequiométrico de cada composto baseando-se no peso atômico de cada íon. As concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de coluna são apresentadas na Tabela 6.7.

TABELA 6.7 – Concentrações (mg/l) dos íons utilizados nos ensaios.

solução	Concentrações iônicas mg/L		Colunas	pH	CE $\mu\text{mho}/\text{cm}^{-1}$	Eh mV
KCl	$\text{K}^+ = 104$	$\text{Cl}^- = 75$	1	5,63	457	-
KCl	$\text{K}^+ = 241$	$\text{Cl}^- = 227$	2	5,61	895	-
KCl	$\text{K}^+ = 424$	$\text{Cl}^- = 417$	3	5,63	1720	-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 116$	$\text{Cl}^- = 117$	4	5,24	492	625
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 228$	$\text{Cl}^- = 273$	5	5,06	949	627
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} = 575$	$\text{Cl}^- = 542$	6	4,87	1778	639

6.7.5 Análise Química Quantitativa

As análises químicas foram realizadas no Laboratório BIOAGRI, localizado na cidade de Piracicaba, SP. A metodologia seguiu o “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” – 20th Edition (1998).

- **Potássio**

Este cátion foi determinado através de: Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama, utilizando um espectrofotômetro marca Varian, modelo Spectra AA 10. E também por Fotometria de Chama, marca MICRONAL, modelo B262. A faixa de concentração deste aparelho situa-se entre 1 – 12 mg/L, por isso na determinação do K^+ , através do fotômetro de chama foram feitas diluições em todas as amostras, excluindo as primeiras. Para a calibração do equipamento utilizou padrões com as seguintes concentrações: 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg/l. As concentrações iniciais obtidas neste equipamento para as soluções utilizadas no ensaio de coluna, foram de: 122,5; 240 e 490 mg/l.

- **Cloreto**

A análise do Cl^- foi efetuada com o auxílio de um titulador automático Metrhom, modelo 785 utilizando um eletrodo seletivo, através do método de titulação potenciométrica. Este método confere maior precisão, porque durante a titulação, ocorrem flutuações inevitáveis da temperatura ambiente que afetam os resultados obtidos quando empregado os demais métodos (Curva de Calibração, leitura potenciométrica direta, e outros).

A titulação destes íons consiste na medida do potencial pelo eletrodo sensível a cloretos com a adição de um reagente precipitante, geralmente AgNO_3 , em um volume conhecido da amostra analisada. Através do gráfico potencial *versus* volume titulante é possível obter o ponto de maior inflexão da curva (ponto de equivalência). Esse ponto permite determinar com precisão o volume de reagente acrescentado. Portanto, a concentração da amostra pode ser dada através da equação que leva em consideração o volume do reagente acrescentado, a concentração do reagente titulante e o volume da amostra.

- **Cobre**

Para a determinação da concentração do cobre empregou-se um espectrômetro de plasma de argônio induzido (ICP), marca Perkin Elmer, modelo Optima 4300 DV.

6.8. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Serão exibidos os resultados referentes à condutividade hidráulica, pH, condutividade elétrica e Eh obtidos durante as fases de percolação com água destilada/deionizada e com solução contaminante de KCl e $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nos gráficos que serão apresentados a origem da solução contaminante exibida é referente à entrada de solução no reservatório-fonte. Em seguida, são apresentados as curvas de chegada dos íons estudados e os parâmetros do transporte de contaminantes estimados.

6.8.1 Condutividade Hidráulica

Foi calculada a partir da equação de Darcy (equação 01) e é expressa em cm/s. Um dos fatores que interfere na condutividade hidráulica de um solo está ligado às características do fluido percolante. O peso específico e a viscosidade da água exercem influência significativa e variam em função da temperatura, sendo a viscosidade a mais afetada. É apresentado neste trabalho, o coeficiente de condutividade hidráulica em referência a 20 °C, para padronizar o efeito da variação da viscosidade com a temperatura e seu cálculo é feito pela expressão:

$$K_{20} = \frac{\mu_T}{\mu_{20}} K_T \quad (35)$$

onde K_{20} é a condutividade hidráulica a 20°C, K_T condutividade hidráulica a temperatura mensurada em °C, μ_T é a viscosidade da água a T em °C; μ_{20} é a viscosidade da água a 20°C.

Os gráficos apresentados nas Figuras 6.5 a 6.11 mostram o comportamento da condutividade hidráulica ao longo do ensaio.

FIGURA 6.5 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.6 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.7 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.8 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl₂.

FIGURA 6.9 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.10 - Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.11- Curva de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados somente percolação com água destilada-deionizada.

Nas Tabelas 6.8 e 6.9 encontram-se os valores médios, máximos e mínimos da vazão e da condutividade hidráulica obtidos durante as fases de percolação com água destilada/deionizada e com as soluções contaminantes nas colunas ensaiadas.

Tabela 6.8 – Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físicos obtidos durante a fase de saturação das colunas de solo.

Percolação com água destilada							
Coluna	Q (vazão) (cm/s)			K (Cond. hidráulica) (cm/s)			Grupo Amostral
	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	
1	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$4,40 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-7}$	$7,02 \cdot 10^{-7}$	24
2	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$2,69 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$	19
3	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$	21
4	$9,42 \cdot 10^{-4}$	$6,93 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	15
5	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$9,33 \cdot 10^{-8}$	$8,39 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	8
6	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$3,29 \cdot 10^{-7}$	$6,54 \cdot 10^{-7}$	21
branco	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	19

Tabela 6.9 – Valores médios, máximos e mínimos dos parâmetros físicos obtidos durante a fase de percolação com solução das colunas de solo.

Percolação com solução								
Coluna	Solução	Q (vazão) (cm/s)			K(Cond. hidráulica) (cm/s)			Grupo Amostral
		Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	
1	KCl	$1,98.10^{-3}$	$1,56.10^{-3}$	$2,35.10^{-3}$	$4,63.10^{-7}$	$3,28.10^{-7}$	$5,68.10^{-7}$	32
2	KCl	$2,39.10^{-3}$	$1,96.10^{-3}$	$3,09.10^{-3}$	$5,44.10^{-7}$	$4,41.10^{-7}$	$7,32.10^{-7}$	30
3	KCl	$1,49.10^{-3}$	$1,05.10^{-3}$	$1,70.10^{-3}$	$3,52.10^{-7}$	$2,53.10^{-7}$	$4,08.10^{-7}$	27
4	CuCl ₂	$1,20.10^{-3}$	$8,14.10^{-4}$	$1,46.10^{-3}$	$2,82.10^{-7}$	$1,92.10^{-7}$	$3,48.10^{-7}$	34
5	CuCl ₂	$8,26.10^{-4}$	$3,62.10^{-4}$	$1,04.10^{-3}$	$2,0.10^{-7}$	$8,62.10^{-8}$	$2,57.10^{-7}$	25
6	CuCl ₂	$3,0.10^{-3}$	$2,33.10^{-3}$	$3,69.10^{-3}$	$6,9.10^{-7}$	$5,51.10^{-7}$	$8,64.10^{-7}$	31

6.8.2 pH (Potencial Hidrogeniônico)

As determinações do pH possibilitaram gerar curvas em função do número de volume de vazios percolados do efluente de cada coluna estudada. Os gráficos estão apresentados nas Figuras 6.12 a 6.18.

FIGURA 6.12 – Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.13 - Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.14 - Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.15 - Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.16. - Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.17 - Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl₂.

FIGURA 6.18.- Curva de variação do pH em função do nº de volume de vazios percolados somente percolação com água destilada-deionizada.

6.8.3. Condutividade Elétrica

Os resultados da condutividade elétrica são fornecidos em $\mu\text{mho.cm}^{-1}$ a 25°C e estão apresentados em função do nº de volume de vazios percolados nas figuras 6.19 a 6.24.

FIGURA 6.19 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.20 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.21 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de KCl.

FIGURA 6.22 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.23 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.24 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

As medidas de condutividade elétrica em função do número de volume vazios percolados no decorrer da fase de percolação com água destilada-deionizada estão expostas para todos os corpos de prova na Figura 6.25.

FIGURA 6.25 - Curva de variação da condutividade elétrica em função do nº de volume de vazios percolados durante a fase de saturação.

6.8.4. Potencial de Oxi-Redução (Eh)

São apresentados na Tabela 6.10, os intervalos de variação do potencial elétrico (Eh) obtidos no transcorrer da fase de saturação dos corpos-de-prova. Este potencial é fornecido em milivolts (mV).

TABELA 6.10 – Intervalo de valores do Eh no efluente das colunas percoladas com água destilada/deionizada.

Colunas	Eh(mV)
1	$464 \leq Eh \leq 577$
2	$491 \leq Eh \leq 596$
3	$459 \leq Eh \leq 569$
4	$492 \leq Eh \leq 567$
5	$455 \leq Eh \leq 570$
6	$482 \leq Eh \leq 636$
Branco	$488 \leq Eh \leq 563$

As Figuras 6.26 a 6.28 exibem as curvas do potencial redox em relação ao nº de volume de vazios percolados durante o período de percolação com água destilada e com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.26 - Curva de variação do potencial redox em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl_2 .

FIGURA 6.27 - Curva de variação do potencial redox em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl₂.

FIGURA 6.28 - Curva de variação do potencial redox em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa de CuCl₂.

6.8.5. CURVAS DE CHEGADA

Serão apresentadas as curvas de chegada para os íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- . Foram construídas em função do número de volume de vazios percolados e dos valores da concentração relativa (C/C_0) obtidos no efluente. Como já citado, para as análises químicas quantitativas do íon K^+ usaram-se dois métodos, efetuados em diferentes laboratórios. A partir desses resultados foram confeccionadas curvas de chegada, identificadas a seguir como Potássio (USP) e Potássio (laboratório) que estão apresentadas na forma de curvas de tendência polinomiais nas Figuras 6.29 a 6.43.

- POTÁSSIO (USP)

FIGURA 6.29 – Curva de chegada do K^+ obtida a partir da coluna 1.

FIGURA 6.30 – Curva de chegada do K⁺ obtida a partir da coluna 2.

FIGURA 6.31 – Curva de chegada do K⁺ obtida a partir da coluna 3.

- POTÁSSIO (LABORATÓRIO)

FIGURA 6.32 – Curva de chegada do K⁺ obtida a partir da coluna 1.

FIGURA 6.33 – Curva de chegada do K⁺ obtida a partir da coluna 2.

FIGURA 6.34– Curva de chegada do K⁺ obtida a partir da coluna 3.

- COBRE

FIGURA 6.35 – Curva de chegada do Cu²⁺ obtida a partir da coluna 4.

FIGURA 6.36 – Curva de chegada do Cu²⁺ obtida a partir da coluna 5.

FIGURA 6.37 – Curva de chegada do Cu²⁺ obtida a partir da coluna 6.

- CLORETOS

FIGURA 6.38 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 1.

FIGURA 6.39 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 2.

FIGURA 6.40 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 3.

FIGURA 6.41 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 4.

FIGURA 6.42 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 5

FIGURA 6.43 – Curva de chegada do Cl⁻ obtida a partir da coluna 6.

6.9. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

Considerando que o ensaio realizado apresenta as condições de contorno descritas por FREEZE & CHERRY (1979), para um solo homogêneo e saturado com fluxo constante unidimensional. Serão apresentadas estimativas dos seguintes parâmetros: Fator de retardamento (R_d), dispersão hidrodinâmica (D_h), coeficiente de distribuição (K_d) e o número de Peclet.

6.9.1 Fator de Retardamento (R_d)

Foi obtido a partir do valor da área acima da curva de chegada limitada pelo valor C/C_o onde o transporte torna-se estacionário, ou seja, $C/C_o = 1$. Para a estimativa do R_d empregou-se o método descrito por SHACKELFORD (1994).

O procedimento adotado para o cálculo utilizou o programa *Microsoft Excel* (2000), nele foi realizado o ajuste de uma curva aos pontos experimentais, por regressão não linear, gerando a curva de tendência polinomial e sua equação, expostas nas Figuras 6.29 a 6.43. Os valores de R-quadrado encontram-se em torno de 0,96 para as medidas dos íons K^+ , Cl^- e Cu^{++} .

A área interna foi calculada integrando-se a equação polinomial obtida no ajuste da curva. E a área externa (acima da curva) determinou-se a partir da diferença entre a área total e a área interna.

A Tabela 6.11 exhibe os valores da área interna, da área total e do fator de retardamento (R_d) para os íons K^+ , Cl^- e Cu^{++} calculados através das curvas de chegada.

TABELA 6.11 - Valores de R_d para cada coluna ensaiada em relação aos íons.

Coluna		Área interna	Área Total	R_d Cátion	Área interna	Área Total	R_d Ânion
1*	KCl	19,07	28,7	9,63	-	-	-
1	KCl	12,8	19,9	7,10	6,48	12,30	5,82
2*	KCl	13,03	20,1	7,07	-	-	-
2	KCl	15,87	23,1	7,23	7,81	14,00	6,19
3*	KCl	10,21	15,3	5,09	-	-	-
3	KCl	3,81	7,5	3,69	4,4	8,0	3,40
4	CuCl ₂	7,28	26,8	19,52	11,05	22,4	11,35
5	CuCl ₂	10,30	21,7	11,40	13,43	22,5	9,07
6	CuCl ₂	14,81	23,6	8,79	13,00	7,15	5,85

* concentração do cátion determinado por fotometria de chama.

6.9.2 Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica (D_h)

Foi calculado a partir da solução analítica de OGATA & BANKS, (1961) equação 23, através do ajuste de uma curva teórica aos dados experimentais. Para tal, utilizou-se o programa *MATHCAD 8 Professional* sendo fixados na equação todos os parâmetros obtidos e estimado um valor de D_h , variando o tempo. O resultado determinado é referente a curva que produziu melhor ajuste aos dados experimentais. A velocidade linear média (v) utilizada nesta estimativa foi determinada a partir do valor médio das velocidades ao longo do ensaio de percolação com solução contaminante. Os parâmetros utilizados na estimativa deste coeficiente e seus resultados estão apresentados na Tabela 6.12. As Figuras 6.44 a 6.58 exibem as curvas teóricas juntamente com as medidas das concentrações determinadas em função da concentração relativa e do tempo (s). Nos gráficos são mostrados os resultados do D_h obtido a partir das modelagens para os íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- nas colunas 1 a 6.

FIGURA 6.44 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.

FIGURA 6.45 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.

FIGURA 6.46 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.

FIGURA 6.47 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.

FIGURA 6.48 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.

FIGURA 6.49 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.

FIGURA 6.50 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 1.

FIGURA 6.51 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 2.

FIGURA 6.52 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 3.

FIGURA 6.53 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 4.

FIGURA 6.54 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 5.

FIGURA 6.55 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 6.

FIGURA 6.56 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 4.

FIGURA 6.57 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 5.

FIGURA 6.58 – Modelagem analítica para a estimativa do D_h no ensaio 6.

Tabela 6.12 – Valores utilizados na modelagem para determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

Coluna	h altura da coluna (cm)	v velocidade linear média (cm/s)	Rd cátion	Dh Cátion (cm ² /s)	Rd ânion	Dh ânion (cm ² /s)
1*	14,66	$8,48 \cdot 10^{-5}$	9,63	8×10^{-4}	-	-
1	14,66	$8,48 \cdot 10^{-5}$	7,10	2×10^{-4}	5,82	3×10^{-4}
2*	14,54	$1,01 \cdot 10^{-4}$	7,07	7×10^{-4}	-	-
2	14,54	$1,01 \cdot 10^{-4}$	7,23	4×10^{-4}	6,19	2×10^{-4}
3*	14,78	$6,40 \cdot 10^{-5}$	5,09	3×10^{-4}	-	-
3	14,78	$6,40 \cdot 10^{-5}$	3,69	9×10^{-5}	3,40	8×10^{-5}
4	14,69	$5,12 \cdot 10^{-5}$	19,52	6×10^{-5}	11,35	9×10^{-5}
5	14,97	$3,57 \cdot 10^{-5}$	11,40	5×10^{-4}	9,07	9×10^{-6}
6	14,54	$1,27 \cdot 10^{-4}$	8,79	4×10^{-4}	5,85	3×10^{-4}

* concentração do cátion determinado por fotometria de chama.

6.9.3. Coeficiente de Distribuição (K_d)

Os valores desse coeficiente foram calculados pela equação 21, tendo como base os valores do fator de retardamento. É importante notar que esse coeficiente avaliado pela formulação citada considera a isoterma de sorção linear.

A Tabela 6.13 fornece os dados dos parâmetros utilizados para o cálculo, bem como, os resultados obtidos para os valores de K_d (cm^3/g) em relação aos íons estudados.

TABELA 6.13 – Resultados do coeficiente de distribuição (cm^3/g) incluindo os dados usados para o cálculo.

Coluna	ρ_d (g/cm^3)	n	R_d (cátion)	K_d (cátion)	R_d (ânion)	K_d (ânion)
1*	1,890	0,316	9,63	1,38	-	-
1	1,890	0,316	7,10	1,02	5,82	0,83
2*	1,884	0,318	7,07	1,02	-	-
2	1,884	0,318	7,23	1,04	6,19	0,89
3*	1,896	0,313	5,09	0,72	-	-
3	1,896	0,313	3,69	0,52	3,40	0,48
4	1,894	0,314	19,52	2,78	11,35	1,61
5	1,899	0,312	11,4	1,61	9,07	1,28
6	1,885	0,317	8,79	1,27	5,85	0,84

* concentração do cátion determinado por fotometria de chama.

6.9.4 Número de Peclet (PI)

O número de Peclet (PI) foi calculado a partir da equação 28. Com os valores de PI pode-se inferir o processo predominante no sistema, ou seja, valores de $PI \geq 50$ domina o processo de transporte advectivo e $PI \leq 1$

domina o processo difuso. A Tabela 6.14 mostra os dados e os resultados usados para o cálculo do PI.

Tabela 6.14 – Parâmetros utilizados para o cálculo e os valores do número de Peclet.

coluna	v (cm/s)	D_h (cátion) (cm ² /s)	PI (cátion)	D_h (ânion) (cm ² /s)	PI (ânion)
1*	$8,48 \cdot 10^{-5}$	8×10^{-4}	1,55	-	-
1	$8,48 \cdot 10^{-5}$	2×10^{-4}	6,22	3×10^{-5}	4,14
2*	$1,01 \cdot 10^{-4}$	7×10^{-4}	2,10	-	-
2	$1,01 \cdot 10^{-4}$	4×10^{-4}	3,67	2×10^{-4}	7,34
3*	$6,40 \cdot 10^{-5}$	3×10^{-4}	3,15	-	-
3	$6,40 \cdot 10^{-5}$	9×10^{-5}	10,51	8×10^{-5}	11,82
4	$5,12 \cdot 10^{-5}$	6×10^{-5}	12,54	9×10^{-5}	8,36
5	$3,57 \cdot 10^{-5}$	5×10^{-4}	1,07	9×10^{-6}	59,38
6	$1,27 \cdot 10^{-4}$	4×10^{-4}	18,80	3×10^{-4}	6,16

* concentração do cátion determinado por fotometria de chama.

6.10. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

6.10.1 Percolação com Água

- **Condutividade Hidráulica**

Em geral, a condutividade hidráulica manteve-se constante ao longo do processo de percolação com água em todas as colunas de solo compactado. Os valores médios de K encontram-se em torno de 10^{-7} cm/s, com exceção da coluna 5, onde é de 9×10^{-8} cm/s, ou seja, muito próximo dos demais.

As colunas 3, 5, e Branco apresentaram valores de K inferiores ou próximos a 3×10^{-7} cm/s e estão situadas acima de 80% do grau de saturação (S_r). As condições de umidade de moldagem destinadas à obtenção desses índices para a Mistura (60/40) são superiores a 13,4 %. Comparando estes valores com os encontrados na coluna 4 verifica-se uma proximidade com o valor do K médio (2×10^{-7} cm/s), porém sua umidade de compactação e grau de saturação foram inferiores ($w_{ot}=13\%$ e $S_r=78\%$).

Variações na condutividade hidráulica média ($0,9 - 6 \times 10^{-7}$ cm/s) entre os corpos de provas, exibidas na Tabela 6.8, são atribuídas principalmente aos diferentes graus de saturação atingidos na compactação. É possível afirmar que as colunas que apresentaram os menores K obtiveram valores do grau de saturação superiores.

Como mostrados na Tabela 6.8, as colunas 1 e 2 apresentaram as maiores oscilações entre os valores mínimos e máximos.

Com relação à estabilização nota-se que não houve um ponto comum entre as colunas estudadas, onde a condutividade hidráulica tornou-se uniforme. Em cada corpo de prova o K manteve-se estável a partir de um determinado número de volume de vazios diferente.

Na coluna 1 a estabilização do K ocorreu a partir do volume de vazios percolado (V_v) igual a três, com variação entre $3,6 - 5 \times 10^{-7}$ cm/s; o mesmo ocorreu na coluna 3, porém, com um pequeno decréscimo a partir do V_v igual a treze, e variação nesse período de $3 - 4 \times 10^{-7}$ cm/s. Na coluna 2 depois do volume de vazios igual a seis a variação do K ficou entre $6 - 7 \times 10^{-7}$ cm/s. Na coluna 4, o K manteve-se constante no quinto V_v variando de $2 - 2,6 \times 10^{-7}$ cm/s. A coluna 5 apresentou-se estável desde o início da percolação com variação de 8×10^{-8} a 1×10^{-7} cm/s. Na coluna 6 os valores de K tornaram-se constante a partir do oitavo V_v que variaram em torno de $6 - 6,5 \times 10^{-7}$ cm/s. A variação na coluna Branco foi de 9×10^{-8} a $1,3 \times 10^{-7}$.

As curvas de variação das colunas 2 a 5 (Figuras 6.5 a 6.9) mostram uma continuidade de alguns volumes de vazios nos valores da condutividade hidráulica, depois de iniciado a percolação com solução contaminante. Na coluna 6 teve-se uma modificação brusca no K com a introdução da solução.

Observa-se no início da percolação das colunas 2, 3, 4 e 6 baixos valores de K , o que seria um indicativo da resistência imposta pela fase gasosa em expulsão.

Todas as colunas percoladas com água destilada/deionizada obtiveram um número de amostras em torno de 20 volumes de vazios, com exceção da 4 e 5 que apresentaram uma quantidade inferior, ocasionada pela baixa condutividade hidráulica e conseqüentemente longos tempos decorridos para amostragem.

Pode-se afirmar que todos os corpos de prova compactados com a Mistura (60/40) apresentaram um comportamento hidráulico condizente com àqueles sugeridos pelas exigências internacionais para uso como barreiras selantes, ou seja, valores médios entre 10^{-9} e 10^{-10} m/s.

- **pH**

Durante a fase de percolação com água, o pH do efluente em todas as colunas manteve-se uniforme, levemente básico e com valores médios de 6,5. Observa-se um acréscimo do pH efluente em relação ao influente (pH médio = 5,7). Isto possivelmente deve-se à lixiviação dos sais solúveis presentes nas superfícies dos minerais no solo, pois o acréscimo dos íons, K^+ , Ca^{++} , Na^+ e Mg^+ aumentaria o pH. Os valores mínimos de pH encontram-se nas colunas 2 e 6 com 5,8 e os máximos em torno de 7,0 nas colunas 1, 3 e branco.

- **Condutividade Elétrica**

As curvas de variação da condutividade elétrica durante a percolação com água permitem constatar uma tendência progressiva a redução da concentração salina do efluente (Figura 6.25). Verifica-se que a condutividade elétrica tende alcançar à estabilização, considerada a máxima

lixiviação de sais. Na coluna 5, devido a pouca amostragem, não é possível visualizar esta tendência, porém, admite-se que seu comportamento é semelhante.

Os valores iniciais foram entre 40 e 18 $\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ e os finais, entre 13,7 (coluna 5) e 6,8 (coluna 2), os quais marcaram o início da percolação com solução contaminante.

6.10.2. Percolação com Solução Contaminante

- **Condutividade Hidráulica**

Durante a fase de percolação com soluções, os valores médios da condutividade hidráulica encontraram-se muito próximos daqueles obtidos durante o período de saturação com água. No entanto é possível tecer algumas considerações a respeito das interações resultantes da adição das soluções contaminantes de KCl e CuCl_2 .

Todas as colunas permaneceram com o K em torno de 10^{-7} cm /s. A coluna 5 apresentou o menor valor K e a coluna 6 o maior. Os valores médios encontrados para essas colunas foram 2,0 e $6,9 \times 10^{-7}$ cm /s, respectivamente.

Verifica-se um ligeiro aumento do K médio com a adição das soluções contaminantes, porém este aumento não é significativo, para afirmar uma mudança estrutural nas partículas de solo (estrutura floculada).

Nas colunas 1 e 2 (Figuras 6.5 e 6.6) a condutividade hidráulica diminuiu ou mesmo manteve-se uniforme, com adição da solução de KCl. Tal redução possivelmente esteja relacionada as menores concentrações percoladas e a pouca influência dos fatores físico-químicos.

Entretanto, nas colunas percoladas com solução de CuCl_2 nota-se a forte influência da concentração iônica na condutividade hidráulica. Nas colunas 4 e 5, percoladas com as menores concentrações, verifica-se o atraso na frente de contaminação advectiva refletido tanto no gráfico de

condutividade elétrica como no da condutividade hidráulica. Na coluna 6, com a adição da solução de maior concentração, obteve-se o aumento brusco da condutividade hidráulica

Portanto, considera-se que as causas que influenciam e podem ser responsáveis pela elevação da condutividade hidráulica são: aumento da concentração eletrolítica das soluções salinas, substituição de cátions de menor valência por de maior valência e o decréscimo de pH.

Comparando a variação entre os valores máximos e mínimos obtidos durante as fases de percolação com água e com solução contaminante verifica-se que esta diferença tende a ser menor no período de percolação com solução, ou seja, diminui com o decorrer do ensaio.

Nota-se uma certa equivalência na estabilização dos dados, iniciada próximo ao volume de vazios igual a 40, nas colunas 2 e 3 percoladas com KCl e nas colunas 4 e 6 com CuCl_2 .

Considerando a atuação de todas as colunas observa-se que, após atingirem a estabilidade, os valores de condutividade hidráulica situaram-se entre $2 \text{ e } 6 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$.

Em geral, mesmo com a pequena elevação da condutividade hidráulica apresentada em algumas colunas, a Mistura (60/40) apresentou um bom desempenho frente às soluções contaminantes, e manteve-se ainda com valores próximos aos aceitáveis pelas normas reguladoras para construção de barreiras selantes.

- **pH**

Verifica-se a partir dos gráficos de pH *versus* nº de volume de vazios diferenças significativas entre as colunas percoladas com solução de KCl e CuCl_2 .

As colunas 4, 5 e 6 percoladas com a solução de cloreto de cobre apresentaram uma redução desse parâmetro, até o estacionamento. A estabilização dos valores se deu a partir de vinte volumes de vazios

percolados na coluna 5 e de quarenta nas colunas 4 e 6. Já as colunas 1, 2 e 3 percoladas com KCl, de maneira geral, mantiveram seus valores estáveis ao longo do ensaio.

Nas colunas percoladas com KCl o pH médio de 6,6 do efluente foi muito próximo dos valores de pH quando percolados com água destilada/deionizada, indicando assim uma condição levemente neutra à ácida ao longo do ensaio. As medidas de pH obtidas na percolação com água mostram um aumento no decorrer do ensaio seguido de um suave decréscimo quando percoladas com solução.

É interessante notar que o efluente dos corpos de prova apresentaram pH superior ao da solução influente de KCl, indicando que o solo liberou OH^- e alcalinizou o efluente.

Os valores do pH nas colunas percoladas com CuCl_2 indicam uma acidificação do efluente em relação à solução influente do intervalo 5,2 - 4,9 para 4,6 - 4,2. A explicação relaciona-se principalmente a substituição dos H^+ , originalmente ligados aos OH^- , por cátions, no caso o Cu^{2+} . Tem-se, portanto, o predomínio dos mecanismos de troca catiônica, com a substituição dos íons monovalentes por bivalentes. Resultados semelhantes foram encontrados por BOFF (1999) e LEITE (2000) para misturas de solos em proporções próximas a estudada.

• Condutividade Elétrica

O comportamento deste parâmetro durante a percolação com solução indica um crescimento até se estabilizar em valores próximos aos das soluções influentes. Os máximos atingidos para as colunas 1, 2 e 3 com KCl foram de 474, 925 e 1775 $\mu\text{mho.cm}^{-1}$, respectivamente. Nas colunas 4, 5 e 6 percoladas com CuCl_2 os maiores valores obtidos foram de 480, 948, 1798 $\mu\text{mho.cm}^{-1}$, respectivamente.

Observa-se que nas curvas de variação da condutividade elétrica (Figuras 6.19, 6.20 e 6.21) para as colunas com KCl, depois da percolação

de 10 volumes de vazios, os valores da CE tornam-se estacionários, independentes da concentração utilizada.

As colunas percoladas com CuCl_2 (Figuras 6.22, 6.23 e 6.24) mantiveram seus valores de condutividade elétrica estáveis a partir de distintos pontos.

Na coluna 5 a estabilização da condutividade elétrica se deu depois de percolados 27 volumes de vazios, antes dos verificados para as colunas 4 e 6, que foram próximos de 40-45. No entanto, a coluna 4 não alcançou o equilíbrio químico, apesar dos valores indicarem estabilidade. Admite-se que possivelmente tenha ocorrido erro na medida inicial, o que é mais provável, ou então no decorrer do ensaio.

Comparando os gráficos das colunas 3 (maior concentração) e 1 (menor concentração) percoladas com KCl, verifica-se que a saturação do solo ocorreu em um menor nº de volume de vazios na coluna 6 (cerca de 5 Vv a menos), o que é mostrado também pelas curvas de chegada.

Da mesma forma é possível constatar com maior nitidez a influência da concentração química nas colunas percoladas com CuCl_2 . Na de número 6 (maior concentração) a saturação foi atingida mais rapidamente, cerca de 10 Vv antes, do que nas colunas 4 e 5 (menor concentração). Esta maior “*velocidade de chegada*” dos íons nas colunas 3 (KCl) e 6 (CuCl_2) deve-se não somente a alta concentração iônica, mas também a contribuição da condutividade hidráulica.

- **Eh**

Se compararmos as curvas de pH e Eh, nas colunas 4, 5 e 6, verifica-se uma tendência oposta, ou seja, crescendo o Eh diminui o pH.

Em geral, nas curvas de variação do Eh x T (nº de volume de vazios percolados) percebe-se uma tendência de aumento do potencial redox no decorrer do tempo, favorecendo a existência de espécies químicas pobres em elétrons e meios oxidantes induzidos pela acidez.

A coluna 6 (maior concentração) apresenta valores de Eh superiores aos das colunas 4 e 5 (menor concentração).

Verifica-se um comportamento repetitivo nestas colunas em relação a estabilização do Eh e pH, pois ocorrem num n° de volume de vazios muito próximo, podendo-se afirmar que a partir destes pontos têm-se a interrupção das reações químicas no solo.

- **Curvas de Chegada**

De forma genérica, as curvas de chegada nas colunas ensaiadas, mostram que as concentrações iônicas finais atingiram a concentração inicial, com exceção da coluna 5 percolada com solução de CuCl_2 .

As curvas de chegada do potássio, confeccionadas para as colunas 1, 2 e 3 segundo análise química dos dois diferentes métodos (fotometria de chama e absorção atômica), são similares. Porém, nas análises químicas por fotometria de chama das colunas 1 e 3 (Figuras 6.29 e 6.31) as curvas permanecem estabilizadas próximas de alcançar a saturação química.

As medidas das concentrações na curva de chegada da coluna 3 - laboratório (Figura 6.34) obtiveram a maior dispersão depois de atingido $C/\text{Co}=1$ e apresentaram em seguida uma queda das concentrações, o que não é refletido nas análises realizadas pelo outro método (Figura 6.31).

A realização da dosagem do potássio através dos diferentes métodos utilizados permitiu a comparação dos resultados, a identificação de possíveis erros experimentais e a sua influência na estimativa dos parâmetros analíticos do transporte de contaminantes.

Como mostram as Figuras 6.34 e 6.38 a 6.43, algumas medidas das concentrações ultrapassaram a concentração relativa ($C/\text{Co}=1$), principalmente as de cloretos. Estes erros na dosagem são atribuídos basicamente ao método de análise experimental.

Nas colunas percoladas com solução de CuCl_2 (Figuras 6.41 a 6.43), o n° de volume de vazios onde ocorre a uniformização das curvas de

chegada dos cloretos concorda com o da estabilização do pH e da condutividade hidráulica.

É visível através da configuração das curvas de chegada constatar a maior atenuação do cobre (Figuras 6.35 a 6.37), confirmado através dos índices do R_d . O atraso na “saída deste contaminante”, está bem evidenciado nas curvas das colunas 4 e 5, que pode ser explicado talvez, pela baixa concentração do efluente na fonte ($\cong 125$ e 250 ppm) e uma menor velocidade linear média (v), tornando assim o ensaio mais longo devido à interação solo contaminante.

Os ensaios para obtenção das curvas de chegada tiveram seu término em 25 volumes de vazios percolados aproximadamente ou assim que a concentração relativa atingiu 1.

Foi possível verificar que as curvas de chegada construídas para os íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- mostram comportamentos peculiares e padrões bem definidos entre si.

- **Fator de Retardamento**

Como se esperava, todos os íons percolados na forma de soluções aquosas, nos ensaios de coluna foram atenuados pela Mistura (60/40).

De maneira geral, em todas as colunas existe a tendência na diminuição do R_d com o aumento da concentração da solução influente.

Quando calculado o R_d (área) para o íon potássio verifica-se uma pequena diferença nos valores encontrados em cada método de análise química efetivado. Encontra-se uma tendência por valores de R_d superiores nas curvas geradas pelo método realizado na USP (fotometria de chama).

O cobre foi o elemento mais atenuado pelo solo apresentando os maiores valores de R_d (entre 9 e 19). Este comportamento pode ser explicado pelo seu potencial iônico elevado (maior valência) e maior capacidade de troca em comparação aos íons K^+ e Cl^- .

É interessante assinalar que as colunas 4 e 5 apresentaram as menores velocidade linear média e os maiores R_d (Tabela 6.12), o que

possivelmente esteja relacionado ao maior tempo de exposição do contaminante com o solo, proporcionando maior interação química.

O cloreto foi o íon que apresentou o menor retardamento se comparado com o potássio, no entanto, quando acompanha o Cu^{2+} adquire valores de R_d superiores, entre 11,35 a 5,85. Verifica-se um adiamento na saída deste ânion quando em solução com cobre, além do esperado, como mostra as Figuras 6.53 e 6.54.

Essa constatação revela a incapacidade do uso desse elemento como traçador para essas condições específicas dos solos tropicais. A coluna 3 percolada com a maior concentração de KCl foi a que apresentou o menor fator de retardamento (R_d) de 3,4 para o ânion.

Os valores de R_d (área) encontrados por LEITE (2000) para a mesma mistura de solos e concentrações próximas da utilizada nesta pesquisa, mostraram-se superiores para o potássio e cloretos. Entretanto, para as soluções de CuCl_2 , este parâmetro encontra-se inferior aos índices de Cu^{2+} encontrados e ligeiramente superior aos cloretos.

Já a comparação com os R_d encontrados por BOFF (1999) torna-se complexa, visto que o autor percolou na Mistura (75/25) as soluções em conjunto, ocorrendo a competição entre os íons.

• Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica

As curvas de modelagem para o K^+ foram aquelas que apresentaram os melhores ajustes em relação aos dados experimentais (Figuras 6.44 a 6.49). Porém, as curvas para os dados Cu^{2+} , colunas 4 e 5, não proporcionaram um ajuste satisfatório (Figuras 6.56 e 6.57).

Nas Figuras 6.54, 6.56 e 6.57 observa-se na saída do soluto que ao cessar o retardamento por parte do solo, o contaminante avança como uma frente de advecção pura. Este fenômeno diverge da análise da modelagem aplicada nas colunas 4(cobre) e 5(cobre), pois se verifica curvas com formas

alongadas o que não é verdadeiro. Este fato foi também encontrado, por MENDONÇA (2000) na modelagem para o composto fosfato.

A configuração alongada da curva ajustada aos dados da coluna 4 (cobre) não corrobora com o baixo valor de D_h ($6 - 9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), evidenciando problemas na modelagem.

Os valores de D_h para o K^+ , determinados através das duas análises de concentração, apresentaram uma significativa diferença quando comparados nas mesmas concentrações. Verifica-se na Tabela 6.12, que as medidas do D_h para o K^+ foram superiores nas colunas 1, 2, e 3 (USP) do que nas colunas 1, 2 e 3 (laboratório).

A análise das curvas de cloretos referente às colunas 1, 2, 3 e 6 (Figuras 6.50 a 6.52 e 6.55) demonstraram boas correlações aos pontos experimentais.

De forma genérica, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica dos cloretos determinados para cada coluna, apresentaram valores discrepantes entre si. Porém, quando comparados ao D_h do respectivo cátion que o acompanha na solução, nota-se em todas as colunas (exceto a 5), que os dois (cátion e ânion) possuem valores bem próximos. Isto mostra que os íons percolados na forma de solução caminharam com velocidades de dispersão hidrodinâmica próximas, apesar de possuírem valores de retardamento diferentes.

Entre as soluções de KCl percoladas nas colunas 1, 2 e 3, pode-se afirmar que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) calculado para o Cl^- foi inferior ao K^+ , com exceção da coluna 1. Isto possivelmente está atribuído a dispersão das medidas de concentração de Cl^- . E entre as soluções de CuCl_2 percoladas nas colunas 4, 5, e 6, observa-se novamente que o Cl^- adquire valores inferiores aos do Cu^{2+} , exceto na coluna 4.

Os valores de D_h nas colunas 1 e 2, para o K^+ e o Cl^- , foram muito próximos e superiores aos da coluna 3, o que pode ser atribuído ao aumento da velocidade linear média do contaminante. É interessante notar que a forma alongada das curvas de chegada concorda com maiores valores de D_h . De acordo com FREEZE & CHERRY (1979) o incremento do D_h esta

relacionado a uma maior velocidade linear média (v), ou seja, os resultados das colunas ensaiadas são consistentes com a teoria do transporte da advecção/dispersão.

A coluna 3 apresentou os menores valores de D_h para o potássio e o cloreto ($9-8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), o que está refletido na forma vertical das curvas de chegada (Figuras 6.46 e 6.52). A partir destas informações, é possível concluir, que nesta coluna os fenômenos advectivos predominam e que o efeito da dispersão mecânica e da difusão molecular são pequenos.

Os maiores valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($2 - 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) foram obtidos na coluna 1.

Verifica-se que os valores obtidos de D_h estão mais próximos dos valores encontrados por BOFF (1999) produzidos através da modelagem semi-analítica no programa POLLUTE do que aqueles determinados por LEITE (2000).

Os valores de D_h obtidos pela resolução analítica de OGATA & BANKS (1961) utilizando o método do ajuste de uma curva, aos dados experimentais permitiram determinar índices mais confiáveis em relação aos resultados encontrados por BOFF (1999) e LEITE (2000). Pois, o método adotado por estes autores, utiliza a média dos resultados de D_h de quatro pontos ou mais na curva de chegada. Teoricamente, todos eles devem ter resultados de D_h iguais, entretanto, esta tendência não foi confirmada pelos autores citados devido à dispersão nos valores alcançados de D_h .

- **Coeficiente de Distribuição**

Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) para o potássio estão próximos aos de ROWE *et al.* (1995) nas semelhantes concentrações, porém, devem ser vistos com cautela, pois representam o modelo de isoterma linear. Os dados apresentados na Tabela 6.13 indicam que quanto maior a concentração menores são os valores do K_d para esses íons.

- **Número de Peclet**

A Tabela 6.14, que exibe os valores encontrados de PI para o transporte de contaminantes, mostra o predomínio do mecanismo de advecção/dispersão. Nenhum contaminante apresentou índices de PI inferiores a 1, indicando não ocorrer o domínio do mecanismo de difusão.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os resultados de condutividade hidráulica, parâmetros físico-químicos e transporte/retenção dos íons K^+ , Cl^- e Cu^{2+} confirmam os obtidos por BOFF (1999) e LEITE (2000).

A capacidade sorciva dos íons estudados é considerada baixa se comparada com os solos de clima temperado. A retenção do cloreto em todas as colunas confirma que este elemento não se presta como traçador para os solos estudados. No entanto, esta capacidade de reter ânions torna-se uma vantagem para a utilização em barreiras selantes.

As curvas de chegada obtidas para as soluções de KCl e $CuCl_2$ indicam que com o aumento da concentração iônica há uma diminuição da capacidade sorciva da mistura para os de íons potássio.

Os resultados de R_d mostram valores maiores para os cátions do que para os ânions. Com relação aos íons percolados na Mistura obteve-se a seguinte ordenação: $Cu^{2+} > Cl^-(Cu^{2+}) > K^+ > Cl^-(K^+)$ o que corroboram com os valores determinados por LEITE (2000).

A modelagem realizada para a determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) gerou bons ajustes em relação aos pontos experimentais, principalmente para os íons potássio.

De acordo com o número de Peclet o mecanismo de transporte de contaminante predominante foi a advecção/dispersão.

As modificações feitas no equipamento de percolação e o esclarecimento de dúvidas que existiam quanto à homogeneidade da Mistura de solos resultaram para um melhor desempenho do ensaio e maior confiabilidade nos resultados.

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- utilizar outros métodos de ensaio, como o proposto por SHACKELFORD (1995) que considera a massa acumulada;
- procurar fazer a análise das concentrações iônicas no momento da coleta do efluente;
- quantificar os constituintes da amostra (matéria orgânica, minerais e amorfos, etc..)e
- realizar ensaios com soluções provenientes de aterros sanitários.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os resultados de condutividade hidráulica, parâmetros físico-químicos e transporte/retenção dos íons K^+ , Cl^- e Cu^{2+} confirmam os obtidos por BOFF (1999) e LEITE (2000).

A capacidade sorciva dos íons estudados é considerada baixa se comparada com os solos de clima temperado. A retenção do cloreto em todas as colunas confirma que este elemento não se presta como traçador para os solos estudados. No entanto, esta capacidade de reter ânions torna-se uma vantagem para a utilização em barreiras selantes.

As curvas de chegada obtidas para as soluções de KCl e $CuCl_2$ indicam que com o aumento da concentração iônica há uma diminuição da capacidade sorciva da mistura para os de íons potássio.

Os resultados de R_d mostram valores maiores para os cátions do que para os ânions. Com relação aos íons percolados na Mistura obteve-se a seguinte ordenação: $Cu^{2+} > Cl^-(Cu^{2+}) > K^+ > Cl^-(K^+)$ o que corroboram com os valores determinados por LEITE (2000).

A modelagem realizada para a determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) gerou bons ajustes em relação aos pontos experimentais, principalmente para os íons potássio.

De acordo com o número de Peclet o mecanismo de transporte de contaminante predominante foi a advecção/dispersão.

As modificações feitas no equipamento de percolação e o esclarecimento de dúvidas que existiam quanto à homogeneidade da Mistura de solos resultaram para um melhor desempenho do ensaio e maior confiabilidade nos resultados.

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes:

- utilizar outros métodos de ensaio, como o proposto por SHACKELFORD (1995) que considera a massa acumulada;
- procurar fazer a análise das concentrações iônicas no momento da coleta do efluente;
- quantificar os constituintes da amostra (matéria orgânica, minerais e amorfos, etc..)e
- realizar ensaios com soluções provenientes de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Y.B. & OLIVIERI, I. (1989) Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory-compacted clay. *Transportation Research Record*, n. 1219, p.144-159.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1998) – Standard Method for Specific Gravity of Soils; (D854)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Peneiras para ensaio EB22 (NBR 5734/80), Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Análise Granulométrica MB 32 (NBR7181), Rio de Janeiro, 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. MB 31(NBR9180). Rio de Janeiro, 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez. MB 30 (NBR6459). Rio de Janeiro, 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Ensaio de Compactação. MB33 (NBR7182) Rio de Janeiro, 10p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997) – Aterros de Resíduos não Perigosos – Critérios para Projeto, Implantação e Operação (NBR13.897) Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987) – Aterros de resíduos Perigosos – Critérios de Projeto, Construção e Operação NB 1025 (NRB 10.157) Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1983) - Apresentação de Projetos de aterros de resíduos industriais perigosos NB 842 (NBR 8.418) Rio de Janeiro, p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992) – Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos NB 843(NBR 8.419) Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1985) – Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos NB 844 (NBR 8.849) Rio de Janeiro.

BARBOSA, M. C. (1994) – Investigação Geoambiental do Depósito de Argila sob o Aterro de Gramacho. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BEDIENT, P.B; RAFAR, H. L.; NEWELL, C.J. (1994) Ground Water Contamination – Transport and remediation. Prentice Hall. Chiff, New York.

BENSON, C.B. & DANIEL, D.E. (1990) Influence of clods on hydraulic conductivity of compacted. *Journal of Geotechnical Engineering*, v. 120, n.10, p.1704-1725.

BOFF F.E. (1999) Avaliação do Comportamento de uma mistura compactada de solos lateríticos frente a soluções de Cu^{2+} , K^+ e Cl^- em colunas de Percolação. São Carlos. 180 pp. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- BOFF, F. E. & PARAGUASSÚ, A. B. (1999) Avaliação da titulação potenciométrica na avaliação das possibilidades de uso de solos lateríticos como *liners*. In: *REGEO 99, 4º Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental, São José dos Campos, SP, Anais p.362-366*
- BORGES A. F.; CAMPOS, T.A.P.; NOBRE, M.M.M (1997) Desenvolvimento de um sistema de permeâmetro para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. *Solos e Rochas, ABMS/ABGE, São Paulo, 20(3) 191-207.*
- BOSCOV, M. E. G.; OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M. P. & SILVA M.M. (1999) Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: *REGEO 99, 4º Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental, pp.323-330.*
- BRANDL, H. (1992) Mineral liners for hazardous waste containment. *Géotechnique, 42 (1): 57-65*
- BROWN, G.;BRINDLEY, G.W.(1984) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. edits. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their x ray Identification*. London Mineralogical Society, p.305-359.
- CAILLÈRE S.; HÉNIN S. (1982) Minéralogie des Argiles II. Classification Et Nomenclature. Ed. Masson Paris.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S.(1986) Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo, 94pp.

- 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, CPGEC, pp. 43-59.*
- CLEARY, R.W. (1991) *Qualidade da Água Subterrânea*. In: PORTO, R.L.L.org Hidrologia Ambiental. São Paulo, EDUSP, p.211-293.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO (1993) Resíduos sólidos industriais. São Paulo, SP.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1986) Resolução CONAMA Nº20, 18 de junho de 1986, publicado no D.O.U .de 30/07/86.
- CREEK, D.N. & SHACKELFORD, C.D. (1992) Permeability and leaching characteristics of fly ash *liner* materials. Transportation Research Record , Nº 1345. Transportation Research Board, national Academic Press, Washington , D.C., pp. 74-83.
- CROOKS, V.E. & QUIGLEY, R.M., (1984) Saline leachate migration through clay: A comparative laboratory and field investigation. Canadian Geotechnical Journal, 21: 349-362.
- DANIEL, D.E. (1993) *Clay Liners*. In: DANIEL, D.E. ed. *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, London, Chapman &Hall, Chapter 1, p.3-14.
- DANIEL, D.E. (1995) Soil barrier layers versus geosynthetic barriers in landfill cover systems. In: Landfill Closures, ASCE, Geotechnical Special Publication (53), p. 1-18.

- DANIEL, D.E.; BENSON, C.H. (1990) Water content-density criteria for compacted soil liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.116,n.12, p.1811-1830.
- FETTER, C.W. (1994) *Applied Hidrogeology*, Englewood Cliffs NJ, Prentice Hall.
- FOLKES, D.J. (1982) Control of contaminant migration by the use of liners. *Canadian Geotechnical Journal* (Fifth Canadian Geotechnical Colloquium, v.19, p.320-344.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979) *Groundwater*. Englewood Cliff. Pretice-Hall.
- GRIM. R. E. (1953) *Clay Mineralogy*. New York, Macmillan Publishing Company.
- HENSLEY P.J.& RANDOLPH, M.F. (1994) Modelling contaminant dispersion in saturated sand. In: International Congress on Soil mechanics and Foundation Engineering, XIII, Proc. New Delhi, Inde, pp.1557-1560.
- JESSBERGER, H.L. (1994) Geotechnical aspects of landfill design and construction, part 2: material parameters and methods. *Proceedings Inst. Civ. Engrs. Geotech. Enginerring*, v.107, p.105-114.
- KNOX, C. R.; SABATINI, D. A. & CARTER, L. W. (1993) Subsurface transport and fate process. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- KRAUSCOPF, K.B. (1972) *Introdução a Geoquímica*. São Paulo, EDUSP.
- LAMBE, T.W. (1958) The structure of compacted clay. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations*. Division SM2, n.1654, p. 1-34.

LEITE A. L. (2001) Migração de Íons Inorgânicos em Alguns Solos Tropicais, com Ênfase nos Processos de Sorção e Difusão Molecular. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. pp 254

LEITE A.L.; PARAGUASSÚ, A.B.; ZUQUETTE, L.V.(1997); A difusão molecular do K^+ e Cl^- em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em *liners*. In: Congresso Nacional de Geotecnia. 6º, Anais, Lisboa, Portugal, SPG, vol.1,pp.53-62.

LEITE J.C. (2000) Estudos Laboratoriais de Percolação em Colunas de Misturas de Solos Lateríticos Compactadas: Equipamentos e Ensaios. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos , Universidade de São Paulo. 223 pp.

LEITE, J.C. ; PARAGUASSÚ, A.B.; ZUQUETTE, L.V.(1998) An equipment for percolation test in soil columns. *In: International Congress on Environmental Geotechnics*, 4th, Lisboa, Portugal, Anais.. vol.1, pp211-215

LEITE , A.L. (1997) A difusão molecular do K^+ e Cl^- em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em *liners*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LEITE, J.C.; ZUQUETTE, L (1995) Prevenção da contaminação e poluição de aquíferos: a utilização de *liners*. Boletim de Geociências, São Paulo, v.14 (1), p.167-178.

LIU Z.G.; DING C.P.; WU Y.X.; PAN S.Z.; XU R.K. (1997) Oxidation-reduction reactions, *chemistry of variable charge soils*. New York, Oxford University, Press, Inc, pp442-471.

- LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO – Serviço Nacional de levantamento e Conservação do Solo. Instituto Agrônômico (1984), Quadricula de São Carlos, II Memorial Descritivo. Campinas, nº 98, 188p. Escala 1:100.000.
- MACAMBIRA, I. (2002) Avaliação do comportamento de solos do Estado de São Paulo como *liners* para aterros sanitários. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, 132 pp vol.1
- MACKENZIE R.C. (1957) The differential thermal investigation of clays. Mineralogical society (Clay Mineral Group), London.
- MANGOLD, D. C. & TSANG, C. F. (1991) A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. *Reviews of Geophysics*, 29 (1): 51-79.
- MARQUES, A. C. M (2001) Compactação e compressibilidade de resíduos sólidos urbanos. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, 234 pp vol.1
- MELFI, A.J. (1994) Lateritas e Processos de Laterização. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 29 pp.
- MENDONÇA, R. M. G. (2000) Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado – COPPE/UFRJ, 185 pp vol.1
- MITCHEL, 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) Fundamentals of soil behavior. N.Y., John Wiley & Sons.

NOGAMI J.C.; 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 pp.

OGATA & BANKS (1961) A solution of the differential equation of longitudinal dispersion on porous media. *US Geol . Surv. Prof. Paper*, 411-A, 7pp.

OGATA (1970) Theory of dispersion in granular medium. *US Geol . Surv. Prof. Paper*, 411 I

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

REDMOND & SHAKELFORD (1995) Design and Evaluation of a Flow Pump System for Column Testing. *Geotechnical Testing Journal*. GTJODJ, v. 17, N° 3, pp. 269-281.

REYNOLDS, W.D.; GILLHAM, R.W.; CHERRY J.A. (1982) Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Canadian Geotechnical Journal*, v.19, pp.92-103.

ROWE R. & BOOKER J.R (1984) The analysis of pollutant migration in a nonhomogeneous soil. *Geotechnique*, v. 34, n.4, p.601-612.

- ROWE R. K., (1988) Contaminant migration through groundwater – the role of modeling in the desing of barriers. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium. Canadian Geotechnical Journal, 25(4):778-798.
- ROWE, R.K.; BOOKER, J.R.; FRASER, M.J.(1994) *POLLUTE V.6* and *POLLUTE – GUI User's Guide*, GAEA Environmental Engineering LTd., London, Ontario.
- ROWE R.K; QUIKLEY,R.M.; BOOKER,J.R. (1995) *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. London , E&FN SPON.
- ROWE, R.K. & BADV K. (1996) Advective-difusive contaminant migration in unsaturated sand and gravel. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 122(2); pp. 965-975.
- SANTOS, P.S. (1972) *Tecnologia das argilas*. São Paulo, EDUSP. 408p.
- SHACKELFORD C.D. (1989) Diffusion of contaminants through waste containment barriers. *Transportation Research Record*, v.1219, p. 169-182.
- SHACKELFORD C.D. (1991) Laboratory diffusion testing for waste disposal – a review. *Jornal of Contaminant Hydrology*, Elsevier Publ. Amsterdan, v.7, n.3, p.177-217.
- SHACKELFORD C.D. (1993) Contaminant Transport. In :DANIEL, D.E., Ed., *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. London, Chapman & Hall, chap., p.33-65.
- SHACKELFORD C.D. (1994) Critical concepts for column testing. In: *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, 120 (10):1804-1828.

- SHACKELFORD C.D. (1995a) Column testing for geoenvironmental applications. In: *Deo-Environmental Issues (Faing the Americas)* ASCE, Sp. Publ.Nº47, pp.117-125.
- SHACKELFORD C.D. (1995) Cumulative mass approach for column testing. *Journal of Geotechnical Engineering Division, ASCE*, 121(10): 696-703.
- SHACKELFORD, C.D & DANIEL, D.E.. (1991) Diffusion in saturated soil. I. Background. *Journal of Geotechnical Engineering Division, ASCE*, 117(3): 467-484.
- SHACKELFORD, C.D & REMOND, P.L. (1995) Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. *Journal of Geotechnical Engineering Division, ASCE*, 121(1) 276 –286 pp.
- SHACKELFORD, C.D & ROWE, R.K. (1998) Contaminant transport modelling. In: *Environmental Geotechnics*, Lisboa, Anais, Rotterdam Balkema. p. 939-956.
- SHACKELFORD, C.D (2000) Transporte de poluentes em solos e remediação de solos contaminados. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, v.2.
- SHARMA, H.D.; LEWIS, S.P. (1994) *Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation*. New York, John Wiley & Sons.
- SINGH, U; UEHARA, G. (1986) Eletrochemistry of the double layer: principles and applications to soils. In: *Soil Physical Chemistry*, SPARKS, D. L. (Editor), Boca Raton, Florida, CRC Press.

SOUZA SANTOS, P. (1989) *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, Edgar Blücher. V.1.

VAN GENUCHTEN M. Th. & ALVES, W. J. (1982) Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation, US Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 1661.

VARGAS, MILTON (1977) *Introdução à Mecânica dos Solos*. São Paulo, Mcgraw-Hill do Brasil, Ed. da Universidade de São Paulo.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIM, B.P. (1992) *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Amsterdam, Elsevier, 327 p.

ZUQUETTE L.V.; PEJON, O. J.; PARAGUASSÚ, A..B.; RODRIGUES, J.E.; VILAR, O.M. (1992) 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.