MARCOS MUSSO

Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Geotecnia.

Orientador: Prof. Associado Osni José Pejon

São Carlos, 2008

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: MARCOS MUSSO

Tese defendida e julgada em // perante a Comissão Julgadora

Prof. Associado **OSNI JOSÉ PEJON (Orientador)** Escola de Engenharia de São Carlos/USP

> Prof. Titular LÁZARO VALENTIM ZUQUETTE Coordenador do Programa de Pos-Graduação em Geotecnia

Prof. Associado GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA Presidente da Comissão de Pos-Graduação da EESC

DEDICATÓRIA

A Cecilia, minha esposa

a Florencia e Gabriel, meus filhos

A minha mãe María Esther , IN MEMORIAM

Receita de Felicidade

...Sonhe, pois sonhar ainda é fundamental E um sonho sempre pode acontecer.

Toquinmho

Hagamos un Trato

Compañera usted sabe puede contar conmigo no hasta dos o hasta diez sino contar conmigo ...

Mario Benedetti

AGRADECIMENTOS

À Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República Oriental del Uruguay (UdelaR), por me permitir fazer o Doutorado.

Ao Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos, por receber-me novamente como seu aluno de pós-gradução.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa Processo 475421/2004-3, e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo.

Ao meu orientador, Dr. Osni Pejon, pela confiança e liberdade de trabalho, pelo auxílio nos momentos difíceis da pesquisa e pelo apoio no momentos de doença de minha mãe.

Aos Professores Dr. Lázaro Zuquette, pela amizade e descusões enriquecedoras, e Dr. Heraldo Giacheti, pelo empréstimo dos equipamentos que auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa.

Ao "Zé" Antonio Garcia, Técnico do Departamento de Geotecnia, pelo apoio constante no Laboratório de Geoquímica no auxílio da construção dos equipamentos e por ser meu "mestre" no uso do torno.

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Geotecnia pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus colegas do Departamento de Geotécnica de la Facultad de Ingeniería: Adriana Mezzano, Alvaro Rostan, Leonardo Behak e Sergio de Sousa, pelo apoio nos momentos difíceis e por "aguantar" estes anos do meu afastamento.

Ao Prof. Luis de León, meu mentor no estudo das argilas em 1995, à Profa. Marta Sergio minha orientadora de iniciação científica, colega de tantos trabalhos e amiga incansável.

À velha e à nova guarda do grupo de Mapeamento, por tantos chimarrões compartilhados: Sandra, Gracinette, Nívea, Marcilene, Miguel, Júnio, Simone, Crisley, Alberto, Aline.

Aos "Precambrianos" como eu: Rogério, Mauricio, Leonardo, Heraldo, Roger, Ivan, pelos momentos de alegria e stress compartilhados nestes anos.

À meus amigos Eliana e Miguel pelo apoio e carinho desde tantos anos.

À moçada que faz Doutorado com dedicação e competência: Karla, Luciene, Josiele, Vanessa, Danilo, Fagner, Júlio, Giuliana.

Às Profs. Dra. Eny Viera e Dra. Claudia Povenilli, por permitir realizar análises químicas nos seus equipamentos; à Dra. Leny Alberguini do Laboratório de Resíduos Químicos, pelos conselhos e tratamento dos resíduos gerados.

À Gizele de Cássia Martins, professora do CEFER e minha "personal trainner" de corridas de 10K.

À Gil, Flávia, Fernando, Simone, Mirella, pelos bons momentos compartilhados com nossos filhos.

À Mauricio, Mayra e Valentin, à Colônia Uruguaia em São Carlos, pelos momentos vividos

Ao meu pai Héctor, meus irmãos Alejandro e Cecilia, minha avó Ma. Elena, meus tios Rubens Neneca, meus sogros Geza e Raquel sempre presentes no meu coração.

À Cecilia, minha esposa, caminhando a meu lado sempre, e à Florencia, minha filha, por viver esta aventura com seus pais.

RESUMO

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

Neste trabalho foi analisado o comportamento de um solo argiloso compactado (CCL) da Fm. Corumbataí e de um geocomposto bentonítico (GCL) composto por bentonita Na, frente a gradientes hidráulicos e químicos. As propriedades fisicas e mineralógicas dos solos foram avaliadas, bem como determinados em ensaios de adsorção em lote os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir. Foi desenvolvido um equipamento para avaliar o comportamento membrana e poder calcular o coeficiente de eficiência químico-osmótico (ω) em ensaio de difusão-membrana. Os ensaios de advecção foram executados com o equipamento já existente no Departamento de Geotecnia. Em todos os ensaios foram utilizadas soluções monoiônicas de KCl e CuCl₂ 2H₂O. O valor do factor de retardamento R_d determinado no ensaio em lote (batch test) foi maior que o R_d medido no ensaio de advecção, enquanto que, no ensaio de difusão-membrana, obteve-se o menor valor de R_d. Tanto o GCL quanto o CCL apresentaram comportamento membrana e geração de pressão osmótica para as soluções utilizadas. No entanto, com a solução de K⁺ as diferenças de pressão se mantiveram durante o ensaio, enquanto que no caso da solução de Cu⁺² a pressão induzida no corpo de prova do CCL e do GCL tem um pico e logo diminue até zero. O GCL teve um aumento na condutividade hidráulica, no ensaio de advecção, quando permeado com solução de Cu⁺². Este comportamento é atribuído ao colapso da dupla camada difusa das partículas de argila. O CCL não apresentou este comportamento.

Os resultados deste trabalho sugerem que o CCl da Fm. Corumbataí tem melhor desempenho como barreira que o GCL, nas condições de laboratório e para as soluções usadas.

Palavras-chave: Barreiras de Argila. GCL. CCL. Contaminantes. Comportamento Membrana. Difusão. Advecção. Ensaio Laboratorio.

ABSTRACT

Musso, M. Solute transport through compacted clay liner (CCL) and geosynthetic clay liner (GCL): direct and coupled flux and membrane behavior. 2008 227 p. Thesis (Doctoral) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

In this research the behavior of a compacted clayey liner (CCL) of Corumbataí Fm. and a geosyntethic clay liner (GCL) containing Na-bentonite, was evaluated in presence of hydraulic and chemical gradients. Physical and mineralogical properties of the soils were determined and Batch Tests were executed to obtain the adsorption parameters of the Freundlich and Langmuir models. A laboratory apparatus was developed for assessment of the membrane behavior allowing determining the chemico-osmotic efficiency coefficient (ω) in diffusion-membrane test. The advection test was carried out with existent equipment in Geotechnical Department. Both tests were performed with single salt KCl and CuCl₂ 2H₂O solutions. The measured value of the retardation factor (R_d) for the batch test is bigger than the R_d measured in advection test while in the diffusion-membrane test, the R_d obtained is the smallest. Both GCL and the CCL exhibit membrane behavior and they generate osmotic pressure with both solutions. However with KCl solution the difference of pressure are maintained during the test, while in the case of Cu^{+2} solution the induced pressure across the specimen of CCL and GCL have a peak to after decrease to zero. The GCL had an increase in the hydraulic conductivity for a Cu^{+2} solution in the advection test. This behavior is attributed to the collapse of the diffuse double layers of clay particles. The CCL did not exhibit this behavior. The results of this study suggest that the CCL of Corumbataí Fm. has a better performance as clay barrier than the GCL, considering the solutions used and in the laboratory conditions.

Keywords: Clay Barrier. GCL. CCL. Contaminants. Membrane Behavior. Diffusion. Advection. Laboratory Test.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
2 TRATAMENTO DE RESÍDUOS, LEGISLAÇÃO E MATERIAIS PARA	
BARREIRAS	37
2.1 SITUAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO	38
BRASIL	
2.2 LEGISLAÇÃO PARA ATERROS SANITÁRIOS	43
2.2.1 Europa	44
2.2.2 USA	46
2.2.3 Brasil	47
2.2.4 Discussão da Legislação	50
2.3 ARGILAS E SOLOS ARGILOSOS	51
2.3.1 Métodos de identificação de Argilas	52
2.3.2 Origem e Gênese das Argilas	57
2.3.3 Propriedades das Argilas	59
2.3.3.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	59
2.3.3.2 Propriedades do Sistema Água-argila (dupla camada elétrica)	60
2.3.4 Uso das argilas em Geotecnia Ambiental	64
3 PROCESSOS DE TRANSPORTE	67
3.1 GRADIENTES E FLUXOS	67
3.2 LEI DE DARCY E MATERIAIS ARGILOSOS	69
3.2.1 Solos Argilosos Compactados	71
3.2.2 Mistura solo bentonita	74
3.2.3 GCL	75
3.3 LEI DE FICK - DIFUSÃO, TORTUOSIDADE	79
3.4 TRANSPORTE POR ADVECÇÃO – DISPERSÃO HIDRODINÂMICA	83
3.5 MODELO CLÁSSICO ADVECÇÃO-DISPERSÃO NÃO REACTIVO	86
3.6. ADSORÇÃO-RETARDAMENTO, CINÉTICA DE REAÇÕES, BATCH TEST	89
3.7 DIFUSÃO E ADVECÇÃO COM RETARDAMENTO	95
3.7.1 Métodos Estacionários	96
3.7.2 Métodos Transientes	99

3.7.3 Método de Coluna	
4 COMPORTAMENTO MEMBRANA	
4.1 EFEITOS DO GRADIENTE QUÍMICO	
4.2 ESTUDOS DA DÉCADA DE 1960	
4.3 ESTUDOS DA DÉCADA DE 1980-1990	
4.4 ESTUDOS DA DÉCADA DE 2000	
5 MATERIAIS E MÉTODOS	
5.1 MATERIAIS ESTUDADOS	
5.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	
5.3 DESENVOLVIMENTO DAS CÉLULAS PARA OS ENSAIOS DE DIFUSÃO E	
ADVECÇÃO	
5.4 DESENVOLVIMENTO DOS EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS DIFUSÃO-	
MEMBRANA	
5.4.1 Arranjo do Primeiro Equipamento	
5.4.2 Execução do Ensaio do Primeiro Equipamento	
5.4.3 Arranjo do Segundo Equipamento	
5.4.4 Execução do Ensaio do Segundo Equipamento	
5.5 ENSAIOS DE ADVECÇÃO	
5.6 ENSAIOS DE DIFUSÃO	
5.7 EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DOS POROS	
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
6.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	
6.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	
6.3 ENSAIOS ADVECÇÃO	
6.3.1 AM-3 Ensaios advecção com KCl	
6.3.2 GCL Ensaio advecção com KCl	
6.3.2 Ensaios de advecção com CuCl ₂ H ₂ O	
6.3.3 AM-3 Ensaio de advecção com CuCl ₂ 2H ₂ O	
6.3.4 GCL Ensaio de advecção com CuCl ₂ 2H ₂ O	
6.4 ENSAIO DE DIFUSÃO	
6.5 ENSAIOS DIFUSÃO-MEMBRANA	
6.5.1 AM-3 com solução de KCl (primeiro ensaio)	
6.5.2 AM-3 com solução de KCl (segundo ensaio)	

6.5.3 GCL com solução de KCl	187
6.5.4 Discussão do comportamento ante solução de KCL da AM-3 e do GCL	191
6.5.5 AM-3 com solução de CuCl ₂ H ₂ O	193
6.5.6 GCL com solução de CuCl ₂ H ₂ O	198
6.6 AVALIAÇÃO DA AM-3 E DO GCL. MODELAGEM NUM SISTEMA DE	
BARREIRA COM AM-3	202
7 CONCLUSÕES	205
7.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	208
REFERÊNCIAS	211

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição do tipo de disposição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no	
Brasil (IBGE, 2000)	39
Figura 2.2 Esquema simplificado de um aterro sanitário adaptado de Bueno,	
Benvenuto & Vilar (2004)	40
Figura 2.3 Distribuição das áreas de disposição no Brasil. IBGE (2000)	41
Figura 2.4 Distribuição Geográfica dos RSU gerados diariamente no Brasil. IBGE	
(2000)	41
Figura 2.5 Resíduos sólidos gerados nas principais cidades e áreas metropolitanas do	
Brasil. IBGE (2000)	41
Figuras 2.6 , 2.7, 2.8 e 2.9 Distribuição dos tipos de Sítios de Disposição nas	
diferentes regiões do Brasil. IBGE (2000)	42
Figura 2.10 Componentes de um aterro sanitário sem escala. de Bueno, Benvenuto &	
Vilar (2004)	44
Figura 2.11 Especificações para os sistema do fundo do aterro sanitário em Europa	45
Figura 2.12 Tetraedro e folha tetraédrica	51
Figura 2.13 Octaedro e folha octaédrica	51
Figura 2.14 Estrutura do grupo das Caulinitas (GRIM, 1953)	55
Figura 2.15 Estrutura do Grupo das Esmectitas (GRIM, 1953)	56
Figura 2.16 Estrutura do Grupo das Cloritas (GRIM, 1953)	57
Figura 2.17 Estrutura da distribuição de cargas elétricas em uma partícula coloidal	
negativa (SANTOS 1989)	61
Figura 2.18 Distribuição de íons na adjacência de superfície de argila segundo a	
Teoria da Dupla Camada Difusa, Mitchell (1993)	62
Figura 3.1 a) Experimento de Darcy. b) Trajetória da água em um solo (micro e	
macro) (Lambe & Whitman, 1996)	69
Figura 3.2 Variação da condutividade hidráulica em função do líquido, de Fernandez	
& Quigley (1984)	73
Figura 3.3 Variação da condutividade hidráulica em função da constante diéletrica,	
Fernandez & Quigley (1984)	73
Figura 3.4 Variação da distancia interplacas de argilas em função da constante	
dielétrica, Fernandez & Quigley (1984)	73

Figura 3.5 Condutividade hidráulica e curva de chegada do Benzeno, Fernandez	
&Quigley (1984)	74
Figura 3.6 Condutividade hidráulica e curva de chegada do Metanol, Fernandez &	
Quigley (1984)	74
Figura 3.7. Caminho não retilíneo num meio poroso (Shackelford, 1991)	81
Figura 3.8 Volume representativo elementar	85
Figura 3.9 Relação entre Pe, D [*] e D _h .(FREEZE & CHERRY, 1979)	86
Figura 3.10 Principio de conservação de massa a um elemento de solo (FREEZE &	
CHERRY 1979)	87
Figura 3.11 Colocar exemplo de fluxo pistão, fluxo com dispersão	88
Figura 3.12 Curva de adsorção das diferentes isotermas descritas	92
Figura 3.13 Determinação do R_d usando área acima da curva de chegada, Shackelford	
(1994)	94
Figura 3.14 Difusão em coluna no método de estado estacionário, Shackelford (1991)	97
Figura 3.15 Difusão em coluna no método Tlag, Shackelford (1991)	98
Figura 3.16. Ilustração da curva de massa acumulada do Método T-lag, Shackelford	
(1991)	99
Figura 3.17 Método de coluna com fonte decrescente, Rowe et al (1988)	100
Figura 3.18 Método de coluna Shackelford (1991)	101
Figura 4.1a,b Cenários de barreira de argila vertical e horizontal com comportamento	
membrana	104
Figura 4.2 Equipamento de Kemper & Rollins (1966). A solo, B o-ring, C pedra	
porosa, D reservatórios das soluções, E tubo capilar	107
Figura 4.3 Equipamento de Olsen (1969). A solo, B bloco ajuste lateral, C e E	
eletrodo, D pedra porosa, F o-ring, H _{i (1-3)} reservatórios das soluções, J	
bomba seringa, I fonte de corrente, K potenciometro, L transdutor	
diferencial de pressão, M registro,	108
Figura 4.4 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando	
condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal	
numa bentonita AWy-a ($\Delta P=Ps-Pa$) Keijzer (2000). Dois estágios:	
Reservatório aberto e cerrado	111
Figura 4.5 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando	

condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal

numa bentonita AWy-b (ΔP=Ps-Pa). Reservatório aberto. Keijzer (2000)	112
Figura 4.6 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando	
condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal	
numa bentonita AWy-c (ΔP=Ps-Pa). Reservarório fechado. Keisjzer	
(2000)	112
Figura 4.7 Determinação da pressão osmótica, mostrando comportamento de	
membrana não ideal na amostra BK (ΔP=Pa-Ps) Keisjzer (2000)	113
Figura 4.8 Equipamento desenvolvido por Malusis et al. (2001)	115
Figura 4.9 Determinação da pressão osmótica para diferentes concentrações da	
solução (MALUSIS & SHACKELFORD, 2002a)	117
Figura 4.10 Determinação do coeficiente de eficiência químico-osmótico do GCL em	
função da porosidade e da concentração da solução (MALUSIS E	
SHACKELFORD, 2003)	118
Figura 4.11 Desenvolvimento da pressão osmótica no caulim	121
Figura 4.12 Desenvolvimento da pressão osmótica no GCL	122
Figura 4.13 Desenvolvimento da pressão osmótica na mistura caulim-bentonita	122
Fig. 5.1 Localização das Fms. Corumbataí, Botucatu e Serra Geral no estado de São	
Paulo	131
Figura 5.2 Foto dos componentes da célula de ensaio: pedras porosas 1, parede acrílico	
2, bases aço inox 3, haste 4, registros de aço inox 5, o-ring 6, nipples de	
nylon 7, poliflos de pvc 8	135
Figura 5.3 Detalhe da célula pronta para montagem do corpo de prova	135
Figura 5.4 Fotos das células de advecção base de acrílico. 1 Entrada da solução, 2	
"respiro", 3 pedra porosa, 4 o-ring, 5 Saída da solução	136
Figura 5.5 Fotos das células de advecção base de acrílico. 1 Entrada da solução, 2	
"respiro", 3 Amostra, 4 Haste de ajuste, 5 Saída da solução	136
Figura 5.6 Esquema do equipamento desenvolvido (sem escala)	137
Figura 5.7 Reservatórios de pvc e acrílico 1, bexiga de pvc flexível 2, célula de ensaio	
3, sistema de vasos comunicantes entre reservatórios 4,bomba peristáltica	
5, transdutor diferencial de pressão 6	139
Figura 5.8 Sistema de vasos comunicantes entre reservatórios 1, bexiga de pvc flexível	
2. célula de ensaio 3.	120
Figura 5.9 Sistema de aquisição de dados 1, fonte de alimentação transdutor 2,	139

computador e software de aquisição	140
Figura 5.10 Desenho do arranjo de novo sistema de execução-reservatorio único e	
sistema de aquisição (sem escala)	142
Figura 5.11 Foto do arranjo de novo sistema de reservatório único e sistema de	
aquisição. 1 Reservatorios de solução e de água deionizada, 2 Célula com	
corpo de prova, 3 Transdutor diferencial de pressão, 4 Fonte de	
alimentação e visualização do sinal do transdutor, 5conversor de sinal	
análogo digital RS-485	143
Figura 5.12 Foto detalhe do arranjo de novo sistema de execução-reservatorio. 1	
Reservatorios de solução e de água deionizada, 2 Célula com corpo de	
prova, 3 Transdutor diferencial de pressão, 4 Fonte de alimentação e	
visualização do sinal do transdutor	143
Figura 5.13 Foto do novo sistema - único e sistema de aquisição- 1 Reservatorios de	
solução e de água deionizada, 2 Célula com corpo de prova, 3 Transdutor	
diferencial de pressão,4 Provetas para coleta, 5 Fonte de alimentação e	
visualização do sinal do transdutor	144
Figura 5.14 Ensaio de Advecção. 1 Célula com corpo de prova, 2 Proveta graduada de	
coleta, 3 sistema de aplicação de pressão, 4 Bexiga contendo a solução em	
estudo	146
Figura 5.15 Sistema de Frasco de Mariotti desenvolvido. 1 Reservatório da solução. 2	
Tubo aplicação da pressão atmosférica no reservatório, 3 célula com corpo	
de prova, 4 Probeta graduada de coleta	147
Figura 5.16 Detalhe do sistema émbolo-camisa: 1coneção para mangueira, 2 camisa,	
pistão, 4 o-ring	149
Figura 5.17 Sistema de extração: 1 seringa de coleta, 2 macaco hidráulico, 3 camisa, 4	
embolo, 5 pórtico de reação	149
Figura 5.18 Processo de extração 1 seringa	149
Figura 6.1 Curvas Granulométricas dos solos da Fm. Corumbataí	152
Figuras 6.2 a-g. Ensaios de Proctor Normal das amostras da Fm. Corumbataí	153
Figura 6.3 a-h. Análise Térmico Diferencial ATD das diferentes amostras estudadas	153
Figura 6.3 a-h. Análise Térmico Diferencial ATD das diferentes amostras estudadas	154
Figura 6.4 a -b DRX da AM- 3 e da argila do GCL (tubo de cobre)	157
Figura 6.5 Determinação da razão solo : solução da AM-3 e do GCL para K^+ e Cu^{2+} .	

1=1/4, 2=1/10, 3=1/20, 4=1/40, 5=1/60, 6=1/100, 7=1/200, 8=1/500 Figuras 6.6 a,b,c,d Isotermas de Adsorção da amostra AM-3 e da bentonita do GCL	160 161
Figura 6.7 a- Curva de chegada do ensaio de advecção AM-3 KCl 0.023 M ² em	
volume de poros	162
volume de poros	105
Figura 6.7 b- Curva de chegada do ensaio de advecção AM-3 KCl 0,023 M: b) em dias	164
Figura 6.8 Modelagem usando isoterma Langmuir AM-3 KCl	165
Figura 6.9 Modelagem usando isoterma Freundlich AM-3 KCl	165
Figura 6.10 a- Curva de chegada do ensaio de advecção do GCL KCl 0,023 M: em	166
volume de poros	100
Figura 6.10 b- Curva de chegada do ensaio de advecção do GCL KCl 0,023 M: em	
dias	167
Figura 6.11 Modelagem usando isoterma Langmuir para GCL com KCl	168
Figura 6.12 Modelagem usando isoterma Freundlich para GCL com KCl	168
Figura 6.13 a-Curva de chegada do ensaio de Advecção AM-3 CuCl ₂ 2H ₂ O 0,0125 M:	
a) em volume de poros	170
Figura 6.13 b- Curva de chegada do ensaio de Advecção AM-3 CuCl ₂ 2H ₂ O 0,0125 M:	
b) em dias	170
Figura 6.14 Modelagem usando isoterma de Langmuir para AM-3 com Cu ²⁺	171
Figura 6.15 Modelagem usando isoterma de Freundlich para AM-3 com Cu ²⁺	172
Figura 6.16 a-Curva de chegada do ensajo GCL CuCl ₂ H ₂ O 0.0125-Célula 5: em	
volume de poros	174
Figura 6 16 h-Curva de chegada do ensaio GCL CuClaH20.0.0125-Célula 5: em dias	174
	1/4
Figura 6.17 a- Curva de chegada e variação condutividade hidráulica GCL CuCl ₂ 2H ₂ O	
0,0125 M -Célula 9: em volume de poros	176
Figura 6.17 b- Curva de chegada e variação condutividade hidráulica GCL	
CuCl ₂ 2H ₂ O 0,0125 M -Célula 9: em dias	176
Figura 6.18 Massa acumulada de K ⁺ e Cl ⁻ no ensaio de difusão sem adsorção	178
Figura 6.19 Concentração de solutos no perfil no solo	179
Figura 6.20 Modelagem da difusão com retardamento de K ⁺ Pollute 6.3.	179
Figura 6.21 Modelagem da difusão sem retardamento de Cl ⁻ Pollute 6.3	180

Figura 6.22 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3.	181
Figura 6.23 Balanço de massa de K ⁺ removido do topo e coletado na base	182
Figura 6.24 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio	183
Figura 6.25 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-	3.
Segmentação em estágios quase estacionários	184
Figura 6.26 Massa acumulada de Cl ⁻ no ensaio de difusão.	185
Figura 6.27 Perfil de Concentração de K ⁺ e Cl ⁻ nos poros do corpo de prova da AM-	-3
depois de 340 dias de ensaio	186
Figura 6.28 Modelagem em Pollute 6.3 do perfil de concentração de K ⁺ nos poros o	la
AM-3 usando isoterma Langmuir (Lg) e Freundlich (Fch)	·· 187
Figura 6.29 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão no GCL	188
Figura 6.30 Balanço de massa de K ⁺ removido do topo e coletado na base no GCL	188
Figura 6.31 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio	189
Figura 6.32 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão no GCI	Ĺ.
Segmentação em estágios quase estacionários	190
6.33 a- Massa acumulada de Cu e Cl (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-	3:
tempo em segundos	193
Figura 6.33 b- Massa acumulada de Cu e Cl (0,023 M) coletada na base por difusão r	na
AM-3: tempo em dias	194
Figura 6.34 Balanço de massa de Cu ²⁺ removido do topo e coletado na base no AM-3	195
Figura 6.35 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio	195
Figura 6.36 Massa acumulada de Cu^{2+} (0,023 M) coletada na base por difusão na AM	1-
3. Segmentação em estágios quase estacionários no Cl	196
Figura 6.37 Perfil de Concentração de Cu ²⁺ e Cl ⁻ nos poros do corpo de prova da AM	1-
3 depois de 120 dias de ensaio	197
Figura 6.38 Modelagem em Pollute 6.3 do perfil de concentração de Cu ²⁺ nos poros o	la
AM-3 usando isoterma Langmuir (Lg) e Freundlich (Fch)	. 198
Figura 6.39 Massa acumulada de Cu (0,023 M) coletada na base por difusão no GCL.	199
Figura 6.40 Balanço de massa, Eh e pH no GCL	200

Figura 6.41 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio	200
Figura 6.42 Massa acumulada de Cu ²⁺ (0,025 M) coletada na base por difusão no	
GCL. Segmentação em estágios quase estacionários	201
Figura 6.43 Simulação no Pollute do transporte de K num sistema de barreira dupla de	
CCL AM-3. Parâmetros Langmuir e $D_h = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	204
Figura 6.44 Simulação no Pollute do transporte de K num sistema de barreira dupla de	
CCL AM-3. Parâmetros Freundlich e $D_h = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	204

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Especificações para barreiras de argilas e sistema de drenagem na base de	
aterros sanitários para resíduos domiciliares. (YONG et al., 1999)	45
Tabela 2.2 Classificação de filosilicatos hidratados (GUGGENHEIM et al. 2006)	53
Tabela 2.3 Capacidade de Troca de Cátions das argilas (GRIM 1953)	60
Tabela 3.1 Fluxos diretos e acoplados gerados por diferentes gradientes (MITCHELL	
1993)	68
Tabela 3.2 Condutividade Hidráulica de GCLs expostos a diferentes fluidos, Ruhl &	
Daniel (1997)	77
Tabela 3.3 Condutividade hidráulica dos GCLs com diferentes processos de hidratação	
e solutos (Ashawy et al. 2002)	79
Tabela 3.4 Coeficiente de difusão livre D_0 a 25°, Appelo e Postma (2005)	80
Tabela 4.1 Pressões osmóticas e coeficiente membrana de diferentes solos, Keizjer	
(2000)	114
Tabela 4.2 Parâmetros e resultados dos ensaios de comportamento membrana de	
Malusis et al. (2001)	116
Tabela 4.3 Parâmetros de difusão, efeito membrana e retardamento de Malusis e	
colaboradores	120
Tabela 4.4 Resumo de materiais, soluções, equipamentos e ω em pesquisas de	
comportamento membrana	127
Tabela 5.1 Resistência ao cizalhamento do GCL Pimentel (2008)	133
Tabela 6.1 Propriedades físicas dos solos	152
Tabela 6.2 Propriedades físico-químicas dos solos	154
Tabela 6.3 Características dos corpos de prova ensaiados no transporte de solutos	158
Tabela 6.4 Parâmetros de adsorção das isotermas da AM-3 e do GC	161
Tabela 6.5 Retardamento do K^+ e Cu^{+2} obtidos usando as isotermas de adsorção da	
Tabela 6.3	162
Tabela 6.6 Valores de $\Delta Q/\Delta t$, Tlag e D [*] no ensaio de Difusão depois do ensaio de	
Advecção	177
Tabela 6.7 Difusão efetiva e tortuosidade obtida com os diferentes modelagens	180
Tabela 6.8 Calculo de R_d , D^* e τ do K^+ método Tlag AM-3	184
Tabela 6.9 Calculo de R_d , D^* e τ do K método Tlag GCL.	192

Tabela 6.10 Pressões osmóticas medidas e teórica, coeficiente de eficiência membrana	
para solução de KCl	192
Tabela 6.11 Massa acumulada coletada na base da amostras	193
Tabela 6.12 Calculo de R_d , D^* e τ do Cu^{2+} método Tlag GCL	202

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termo Gravimétrica
CCL	(barreiras de argila compactadas)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DRX	Difração de Raios X
EPA	Environmental Protection Agency
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IP	Índice de Plasticidade
GCL	(geocompostos bentoníticos)
GM	geomembranas
GN	georede
GSP	geoespaçadores
GTnw	Geotextil não tecido
GTw	Geotextil tecido
LL	Limite de Liquides
PVC	Policloreto de vinila
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade .
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
RI	Residuos Industriais
RSS	Resíduos de Serviços de Saúde

RSD Resíduos Sólidos Domiciliares

1 INTRODUÇÃO

O aumento da produção agrícola e industrial e o crescimento da população nas cidades no último século tem gerado diversos tipos de resíduos. Alguns deles podem ser reusados e outros reciclados, mas uma porcentagem não tem reaproveitamento possível atualmente e devem ser tratados e dispostos de forma de diminuir a contaminação do solo, do ar e das águas superficiais e subterrâneas.

Uma das alternativas para a disposição adequada dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é a colocação num aterro sanitário. Um aterro sanitário é uma obra de engenharia projetada para conter os resíduos, de forma de minimizar a degradação do meio ambiente causada pela decomposição ou lixiviação dos resíduos aterrados. Para isto, é projetado com diferentes camadas de diversos materiais. Na base do aterro são colocados barreiras de argila compactadas (CCL), geocompostos bentoníticos (GCL) e geomembranas (GM) que impedem ou minimizam a migração dos líquidos para os aqüíferos. Outros materias, como drenos de brita ou geossintéticos coletam líquidos e gases para o tratamento prévio ao lançamento nos cursos fluviais ou na atmosfera. No topo do aterro, argila compactada ou GCL minimizam a infiltração da água de chuva ou a migração para a atmosfera dos gases gerados no aterro.

Os materias usados como barreiras (CCL e GCL) são expostos a gradientes químicos e hidráulicos, os quais geram fluxos de água e solutos. Os processos mais estudados desde fin dos anos 70 são os fluxos de solutos por difusão, movido pelo gradiente químico, por advecção e pelo gradiente hidráulico. A maioria dos trabalhos estudam somente um deste processos como por exemplo a difusão (CROOKS and QUIGLEY 1984, ROWE et al., 1988, BARONE et al. 1989, SHACKELFORD and DANIEL 1991b, BARBOSA et al. 1995, BOSCOV et al. 1999, RITTER et al. 1999, LAKE e ROWE. 2000, LEITE 2001, entre outros)

ou advecção (Shackelford e Redmond, 1995; ZUQUETTE et al., 1995; RUHL E DANIEL, 1997; YONG et al., 1999; LEITE, 2000; ASHMAWY et al., 2002 BASSO, 2003, entre outros).

O tipo de barreira geralmente avaliado é só uma delas, CCL (SHACKELFORD and DANIEL, 1991b; BARBOSA et al. 1995; YONG et al., 1999; LEITE, 2001; entre outros) ou GCL (RUHL E DANIEL, 1997; PETROV e ROWE, 1997; ASHMAWY et al., 2002, entre outros.

Pesquisas avaliando conjuntamente difusão e advecção não são muito comuns. A maioria dos trabalhos avaliam CCL's, só na última década tem sido estudados os GCL's, por ser ele um produto industrializado relativamente novo.

Na última década, estudos das pressões e fluxos osmóticos tem sido realizados separadamente em CCL, GCL e em mistura solo-bentonita (KEISJZER, 2000; MALUSIS et al., 2001; VAN IMPE, 2002; SHACKELFORD and LEE, 2003; YEO et al., 2005). A maioria deles só determinam a pressão osmótica gerada durante o ensaio e poucos avaliam o transporte de soluto.

A situação da disposição dos RSU no Brasil é precaria em muitas regiões, como mostra o trabalho do IBGE (2000). O número de aterros sanitários é baixo comparado com a quantidade de lixões, que é a disposição dos resíduos de forma inadequada, tanto para a saúde pública como para o meio ambiente. Por tanto, pesquisas que caracterizem e avaliem o desempenho de materiais a serem usadas como barreiras auxiliariam no projeto e a execução de aterros sanitários, gerando um ganho na qualidade de vida de população e na proteção do meio ambiente. Particularmente no interior de estado de São Paulo, algumas pesquisas (LEITE, 2000; LEITE, 2001; BASSO, 2003) tem sido desenvolvidas con esse objetivo usando solos da região onde o aquífero Guarani tem sua maior ocurrência. As pesquisas esenvolvidas com misturas desses solos mostraram que são aptos para uso como CCL. Nesta pesquisa escolheu-se estudar para se usar como CCL, um solo derivado de uma rocha sedimentar do interior do estado de São Paulo que devido ao seu alto conteudo de argila dispensa o processo de mistura, alem de apresentar mineralogía diferente dos materiais previamente avaliados.

Nesta tese são estudados dois materiais argilosos, um CCL e um GCL brasileiro, potencialmente usáveis em obras de proteção ambiental, como aterros sanitários e lagoas de tratamento de efluentes. Foram usadas soluções monoiônicas de KCl e CuCl₂H₂O. Estas soluções tem sido usadas em outras pesquisas por diferentes autores no Brasil e no exterior, sendo possível comparar os resultados a obter com os da literatura.

Foi avaliado o comportamento em presença de gradientes químicos e hidráulicos, considerando tanto os processos diretos e acoplados de transporte de solutos e de água. Para isto, desenvolveram-se células específicas para os ensaios clássicos de advecção, adaptando um equipamento de aplicação de pressão para realizar o ensaio com gradientes hidráulicos altos. Também foram desenvolvidos ensaios de advecção, usando o conceito de frascos de Mariotti para aplicação de gradientes hidráulicos baixos.

Um equipamento e uma metodologia específicos foram desenvolvidos para a execução do ensaio de difusão com medida de pressão osmótica, denominado de ensaio difusãomembrana. Alguns equipamentos adicionais também foram desenvolvidos.

A comparação do desempenho das duas barreiras permitiu avaliar a capacidade de sorção frente às soluções usadas nos ensaios de difusão, de advecção, assim como medir a pressão osmótica e o comportamento membrana.

Os objetivos desta Tese são :

Determinar o desempenho, frente a gradientes químico e hidráulico, de um CCL e de um GCL expostos as mesmas soluções inorgânicas.
Desenvolver equipamentos e técnicas equivalentes as já existentes, tornando mais eficientes os estudos de transporte de solutos em barreiras de argila.

Avaliar as vantagens e desvantagens das análises combinadas de propriedades físicas e físico-químicas na escolha e avaliação do desempenho dos solos como barreiras protetoras.

Contribuir para melhorar a escolha de materiais para proteção de água superficial e subterrânea na região.

2 TRATAMENTO DE RESÍDUOS, LEGISLAÇÃO E MATERIAIS PARA BARREIRAS

A maioria das atividades humanas produz resíduos sólidos que geram dificuldades na hora de sua disposição final, sendo muitos deles provenientes de processos industriais (Residuos Industriais RI), os domiciliares (Resíduos Sólidos Urbanos RSU) e os dos serviços de saúde (Resíduos de Serviços de Saúde RSS). A disposição final de resíduos tem como objetivo retirar de circulação materiais e produtos que não têm mais nenhum uso, ou melhor, nenhum valor agregado. Não se deve descartar na disposição final, preferencialmente, qualquer possibilidade de retorno do resíduo como constituinte de algum ciclo econômico, tendo em vista a tecnologia disponível até o momento daquela disposição. Também tem como objetivo assegurar que os resíduos não gerem nenhum prejuízo para a saúde humana e o ambiente, em curto e/ou longo prazo (HJELMAR, 1996). A disposição final deve ser feita em aterros sanitários, de forma sustentável e sem custos excessivos ou prolongados, de manutenção ou operação, assegurando que cada geração seja responsável pelo resíduo que ela gera.

Na Europa se produziam na década de 90, de 300 a 400 kg de RSU por habitante/ano segundo Hartenstein and Horvay (1996). Nos Estados Unidos na década de 90 se geravam 25% a mais de RSU que na década de 80 (REAMS and TEMPLET, 1996), aproximadamente, 200 milhões de ton/d. A disposição final ou o tratamento último dos resíduos gera problemas pela falta de espaço para a construção de aterros sanitários em países da Europa, Japão, Estados Unidos, etc... gerando um aumento nos custos dos locais de implantação.

Nas últimas décadas, a formulação de estratégias dos países europeus para eliminar os problemas decorrentes do aumento dos resíduos sólidos, tem apontado o uso de processos de destruição térmica como opção de manejo e se discute uma estratégia de manejo integrado destes resíduos, sendo a incineração uma das opções, entre outras. Segundo Petts (1994) e Hartenstein and Horvay (1996) para se optar pela incineração de forma sustentável ambientalmente, e tornála do domínio público, é necessário: fazer-se a coleta seletiva de todos os materiais reutilizáveis ou recuperáveis (**reciclagem**); ter como uma das metas a recuperação de energia em todas as plantas (**incineradores**); tratar os "resíduos últimos" para a disposição final.

Segundo Zhang at al. (2002), no mundo somente 15 % dos Resíduos Sólidos Domiciliares (RSD) são incinerados, sendo que destes, 30% são incinerados nos países desenvolvidos. No Japão, 75% dos RSD são incinerados e este percentual tenderá a aumentar, ditado pelas necessidades e políticas de gestão e gerenciamento dos resíduos, promovidas pelo governo. Na atualidade 100 milhões de toneladas de cinzas são dispostas em aterros sanitários no Japão, más já se procura usos alternativos para as mesmas.

As opções de tratamento dos RSU exigem o uso de um aterro sanitário, seja a opção de incinerar e logo aterrar as cinzas ou de depositar diretamente os resíduos coletados sem tratamento.

2.1 SITUAÇÃO DA DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS NO BRASIL

Segundo o levantamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE,2000), diariamente são produzidas 230 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU). Essa quantidade é coletada principalmente nas grandes áreas urbanas como São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Belo Horizonte, Curitiba, Recife, Porto Alegre, responsáveis pela geração de 135 mil ton. (59 % do total do Brasil). Desse total, a região metropolitana de São Paulo é responsável por 83.000 ton/d, mais de um terço do total do Brasil.

Só 15 % dos municípios e unidades federais dispõem os resíduos sólidos urbanos (RSU) em aterros sanitários, os demais dispõem os resíduos em lixões, aterros controlados ou vazadouros em áreas alagadas (fig. 2.1).



Distribuição de Areas de Disposição de RSU

Figura 2.1 Distribuição do tipo de disposição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil (IBGE, 2000)

Um Aterro Sanitário é uma obra de engenharia projetada para conter os resíduos de forma de minimizar o risco à saúde pública e a degradação do meio ambiente pela decomposição ou lixiviação dos resíduos aterrados. Para isto é projetado com diferentes camadas de diversos materiais que impedem a migração dos líquidos para os aqüíferos, coleta esses líquidos para tratamento prévio em lagoas de efluentes e coleta do gás para sua queima, geralmente, gerando energia elétrica (fig. 2.2). No processo executivo, os resíduos são diariamente compactados e cobertos com uma camada de solo. Um Aterro Controlado não tem um projeto completo, geralmente era um antigo lixão que teve uma intervenção, colocando materiais para coletar líquidos e/ou gases e dispondo os novos resíduos sobre esses

materiais. Os vazadouros a céu aberto ou lixões são lugares onde os resíduos são despejado sem nenhum tratamento ou recuperação de gases ou líquidos gerados da decomposição dos resíduos, com conseqüências negativas para a saúde pública e a degradação do solo, da água e do ar.



Figura 2.2 Esquema simplificado de um aterro sanitário adaptado de Bueno, Benvenuto & Vilar (2004)

A distribuição por região e por tipo de disposição é apresentada nas Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9. Observa-se que nas regiões NE e SE (fig. 2.6) existem 2538 e 1713 lixões respectivamente, representando 71 % do total de lixões existentes no Brasil. Na região NE existem só 134 aterros sanitários e nas regiões SE e S são de 683 e 478 (fig. 2.9), concentrando 80 % dos aterros sanitários do país nestas duas regiões

A situação descrita na pesquisa do IBGE (2000) mostra a precariedade da disposição dos RSU na maioria dos municípios do Brasil, portanto é necessário contribuir com pesquisas focadas na forma adequada de disposição dos resíduos. Deverá fazer-se um intenso trabalho de caracterização de áreas e materiais potencias para a localização e construção de aterros sanitários.



Número de Áreas de Disposição por Região

160000 140000 Massa Resíduos (ton/d) 120000 100000 80000 60000 40000 20000 0 Norte Nordeste Sudeste Sul Centro-Oeste

Geração de Residuos Domiciliares por Região

Figura 2.3 Distribuição das áreas de disposição no Brasil. IBGE (2000)

Figura 2.4 Distribuição Geográfica dos RSU gerados diariamente no Brasil. IBGE (2000)



Geração nas Regiões Metropolitanas

Figura 2.5 Resíduos sólidos gerados nas principais cidades e áreas metropolitanas do Brasil. IBGE (2000)

Algumas ações foram tomadas para melhorar a disposição dos resíduos em pequenas comunidades como o projeto aterro em valas no Estado de São Paulo (maiores detalhes serão descritos em 2.3). Associados a estes estudos, devem-se promover ações nas comunidades,

incentivando os processos de reciclagem e coleta seletiva para diminuir o volume de material a ser aterrado. Isto contribuirá para minimizar a contaminação do solo, da água superficial e subterrânea, diminuindo o risco para a saúde da população. Também permite o reaproveitamento dos materiais recolhidos e a geração de renda para os grupos participantes da coleta seletiva.











Figuras 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9 Distribuição dos tipos de Sítios de Disposição nas diferentes regiões do Brasil. IBGE (2000)

Existe nos últimos anos uma preocupação com a redução, reutilização e reciclagem (3R) dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, o que tem contribuído por um lado com a formalização de fontes de renda dos grupos de recicladores e com a diminuição da quantidade de resíduos. Ainda com esta diminuição existe uma quantidade de resíduos que devem ser dispostos ou tratados para não provocar problemas com o meio ambiente.

2.2 LEGISLAÇÃO PARA ATERROS SANITÁRIOS

Nesta seção seram descritas requerimento de diferentes órgãos ambientais para o projeto das proteções de fundo dos aterros sanitário.

Diferentes materiais são usados na construção de barreiras protetoras na base dos aterros sanitários, industriais e lagoas de tratamento. Alguns desses materiais são da região da obra, usados com pouca transformação por parte do homem como solos argilosos, brita, areia. Outros materiais denominados geossintéticos são usados conjuntamente com os solos e rochas da região para compor os diferentes sistemas detalhados na Figura 2.10. Geomembranas (GM) e geocompostos bentoníticos (GCL) são usado no sistema de impermeabilização do fundo, geoespaçadores (GSP), georede (GN) e geotubos compõem os sistema de drenagens e coleta de gases. Geotextil não tecido (GTnw) e geotextil tecido (GTw) são usados como reforço de solo ou para proteção da GM.

Durante décadas a prática de aterrar resíduos baseava-se em construir no fundo barreiras hidráulicas de argila compactada. Na década dos 80's aparecem as primeiras geomembranas, as quais eram colocadas acima do solo da área do aterro. Hoje se constroem também sistemas de barreiras compostas, colocando geomembranas acima da camada de solo compactado.

Especificações construtivas de aterros sanitários para RSU variam de país para país (MANASSERO, BENSON and BOUAZZA 2000).

Serão apresentadas algumas considerações sobre os aterros sanitários de agências ambientas como a EPA-US, da União Européia e da CETESB



Figura 2.10 Componentes de um aterro sanitário sem escala. de Bueno, Benvenuto & Vilar (2004)

2.2.1 Europa

A camada de argila compactada deve ter uma espessura mínima e uma baixa condutividade hidráulica, assim como a camada drenante uma espessura mínima. Estes

valores variam em diferentes países como se mostra na Tabela 2.1 (YONG et al., 1999), dependendo dos órgãos ambientais.

Manassero, Benson and Bouazza (2000) apresentam as especificações construtivas para aterros sanitários de RSU usando CCL e GM para diferentes paises, particularmente na Europa (fig. 2.11). Existem variações nas especificações da espessura da CCL entre os países, sendo que as recomendações na Europa quando o aterro sanitário é para conter resíduos perigosos as especificações tornam-se mais exigente, aumentando a espessura do CCL. Nos USA e Canadá se exige um sistema de barreira duplo para aterros de resíduos perigosos

País	Camada drenante	Barreira de argila		
	Espesura (m)	Espessura (m)	Condutividade hidráulica (K 10 ⁻⁹ m/s)	
Austria	$\geq 0,5$	\geq 0,6	≤ 1	
Alemanha	\geq 0,5	\geq 0,75	\leq 0,5	
Reino unido		\geq 1,0	≤ 1	
Estados Unidos	\geq 0,45	\geq 0,6	≤ 1	
França	\geq 0,3	Não existem espec	cificações para argilas compactadas, mas	
		solos naturais dev condutividade hidrá	vem ter espessura maior que 5 m e ulica menor que 10^{-6} m/s	

Tabela 2.1 Especificações para barreiras de argilas e sistema de drenagem na base de aterros sanitários para resíduos domiciliares. (YONG et al., 1999).

	Austria	Alemanha	França	Reino	Diretiva
RESIDUOS				Unido	EEC
Sistema Drenagem	0,3 a 0,5 m	0,3 a 0,5 m	0,3 a 0,5 m	0,3 a 0,5 m	
CCL	sim > 0,6 m	sim > 0,75 m	sim	Sim >1,5 m	> 1,0 m
Solo			5,0 m		

Figura 2.11 Especificações para os sistema do fundo do aterro sanitário em Europa.

2.2.2 Estados Unidos da América

Nos Estados Unidos da América, a normativa do órgão ambiental (Environmental Protection Agency – EPA 1998) limita os locais onde um aterro sanitário pode ser instalado, não aceitando a localização em regiões próximas: de aeroportos, de planície de inundação, em zonas de falhas geológicas ou com atividade sísmica, em manguezais ou em zonas de encostas instáveis. O projeto do aterro pode ser de duas formas: baseado em normas ou baseado em desempenho.

O projeto baseado em normas deve ser um sistema composto de barreiras (solo + geomembrana + sistema de drenagem) para fundo do aterro. Uma camada de solo compactado deve ser composta por 0,6m de espessura mínima e com condutividade hidráulica $<1x10^{-9}$ m/s. Solos com mas de 30 % de finos e com IP > 10 % podem atingir os requisitos de condutividade hidráulica, mas recomenda-se não conter partículas maiores que 3 polegadas para não gerar caminhos de fluxo preferenciais.

Uma geomembrana flexível é colocada acima do solo compactado. Elas são compostas por diferentes plásticos e borrachas como Policloreto de vinila (PVC), Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno de baixa densidade (PEBD). A espessura mínima exigida é de 30 mil (1mil = 0,001 polegada), no entanto para o PEAD a exigência é que seja menor a 60 mil para favorecer a solda no processo de colocação.

Por cima da geomembrana deve-se instalar um sistema de drenagem do lixiviado, da forma de manter uma altura máxima de líquido de 0,30 m no interior do aterro. A composição varia, desde materiais naturais (areias e gravas) até materiais de drenagem sintéticos (georede) apoiados diretamente na geomembrana ou separado por um geotextil de proteção. Dutos perfurados com alta capacidade de drenagem para retirar rapidamente o lixiviado. Também

são utilizados acima dos materiais de alta permeabilidade deve-se colocar um filtro par evitar o preenchimento com partículas finas.

Um projeto baseado em desempenho deve demonstrar que é capaz de manter a contaminação abaixo dos valores máximos permitidos pelo EPA. Este tipo de procedimento é permitido de forma a melhorar os projetos e para ser aplicado em locais com condições específicas.

A condutividade hidráulica é, para a EPA, o elemento chave para aceitar ou não uma barreira de argila compactada. Deve ser obtida em amostras saturadas e usando água como fluido, mesmo sabendo-se a condutividade pode ser alterada pelo lixiviado.

2.2.3 Brasil

Segundo Boscov (2006),"...No Brasil não há ainda uma norma para criterios de projeto, cosntrução e operação de aterros sanitários, a exemplo de residuos perigosos (ABNT NBR-10157/87) e de resíduos inertes e da construção civil (ABNT NBR-15113/04)". O desenvolvimento de uma norma a tal efeito devería incorporar não só parámetos prescritivos sino também o enfoque de criterios por desempenho o que podería ser muito util no uso de solos regionais. A situação da disposição de resíduos no Brasil no ano 2000 foi descrito em **2.1.**

No estado de São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) "é a agência do Governo do Estado de São Paulo responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, com a preocupação fundamental de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo".

Entre outras atividades cabe a ela licenciar e fiscalizar os projetos de disposição de resíduos e tem um conjunto normativo para os projetos dos aterros sanitários. Segundo a CETESB (2005), a ABNT tem em elaboração uma norma para aterros de resíduos não perigosos, entre os quais pode ser enquadrados os RSU. O critério é prescritivo e estabelece que o sitio escolhido deverá ter uma camada de solo homogênea de 3 m de espessura, com K menor que 10^{-8} m/s e uma distância mínima de 1,5 m da cota máxima do nível freático.

Para a CETESB (2008), um projeto de aterro sanitário deve conter estudos sobre: tipo de resíduos, as características físicas do local de implantação (geográficas, topográficas, hidrogeológicas, climatológicas), sistema de barreiras de forma de evitar a liberação de gases e líquidos ao ambiente. As barreiras devem estar associadas a sistemas de coleta e tratamento desses fluídos. No caso dos gases, quando metano é gerado, a sua queima para produzir energia elétrica é uma alternativa cada vez mais usada, diminuindo o impacto no efeito estufa. Os líquidos gerados durante o processo de decomposição dos resíduos devem ser tratados, normalmente em sistema de lagoas, de forma a reduzir a carga poluidora a níveis aceitos para serem despejados nos curso fluviais. O monitoramento da qualidade da água subterrânea é necessário para identificar qualquer vazamento no sistema de barreira.

Dados da CETESB (2008) mostram que no estado de São Paulo são gerados 28 mil toneladas de resíduos urbanos diariamente em seus 645 municípios, valor menor que o divulgado pelo IBGE (2000).

Com o intuito de diminuir o número de lixões no estado, a CETESB (2005) tem desenvolvido o programa Aterro em Valas, uma metodologia para a disposição adequada para pequenos municípios que geram até 10 ton/dia de resíduos urbanos. A proposta baseia-se em ser econômica e ambientalmente adequada, por isto deve ser escolhido um local com condições naturais de permeabilidade favorável a implantação do aterro, sem uso de processos de impermeabilização. O solo deve ser homogêneo com 30 % ou mais partículas menores que

74 μ m, Limite de Liquides (LL) maior que 30% e Índice de Plasticidade (IP) maior que 15 %, isenta de blocos e matacões, com condutividade hidráulica menor 1x10⁻⁹ m/s. Deve apresentar uma consistência media a dura, com resistência a compressão simples de 50 a 400 kPa. A cota máxima do lençol freático deve estar a 3 m no caso de solos argilosos e maior para outros solos. No caso de não se verificar as condições de condutividade hidráulica, deve ser usada uma geomembrana GM de 2 mm para impermeabilizar a vala. Segundo Bosvoc (2006) a premisa desta disposição é que o meio ambiente é capaz de atenuar e conter a carga poluidora considerada pequena, mas não existe embasamento científico que avalie essa tese.

Um estudo sobre a gestão dos resíduos sólidos na região da Bacia Tiete-Jacaré (UGRHI-13) com ênfase nos municípios de Araraquara, São Carlos, Bauru, Brotas, Jaú Riberão Bonito foi desenvolvida por Lopes (2007). Neste grupo de municípios existem 4 formas de dispor os resíduos: lixão, valas, aterro controlado e aterro sanitário. A qualidade da água subterrânea na região a jusante, próxima os locais de disposição foi alterada pela migração do lixiviado, provavelmente por falhas construtivas e/ou operacionais. Na análise toxicológica de 41 amostras de água dos poços avaliados, 80 % delas apresentam toxicidade crônica ("efeito deletérios causado pela amostra, na sobrevivencia e reprodução dos organismo vivos-teste, em um período de exposição que pode abranger a totalidade de seu ciclo de vida ou parte dele, segundo a ABNT-NBR 13373/2005") . No entanto nas amostras de água dos córregos vizinho aos sítios aterros só 36 % apresentam toxicidade crônica ou aguda.

Observou que melhorias na disposição dos resíduos tem acontecido para adequar os sítios de disposição a legislação ambiental, mas precisam ser aprofundadas com medidas de longo prazo e não somente emergenciais como acontece em muitos dos casos avaliados

2.2.4 Discussão da Legislação

Em todos os casos as legislações se baseiam no comportamento hidráulico dos materiais usados na base dos aterros, principalmente na baixa condutividade hidráulica (K $< 10^{-9}$ m/s) do solo argiloso da base. Não são consideradas outras propriedades deste material como a absorção/adsorção de solutos, a compatibilidade química da barreira com o lixiviado do aterro e o desempenho de longo prazo.

A mais de 30 anos existem pesquisas na área geotécnica sobre o estudo de transporte de contaminantes nos sistemas de barreiras de fundo dos aterros sanitários, mas pouco desta informação é incorporada nas normativas. Para Boscov (2006) isto provavelmente deve-se a carências na formação dos técnicos dos órgãos ambientais e ao fato de facilitar o licenciamento deste tipo de projetos. A normativa dos USA e do Canadá são as únicas que permitem projetos baseados em desempenho (MANASSERO, BENSON and BOUZA 2000). Este tipo de projeto usaria resultados das pesquisas recentes nesta área da Geotecnia, contribuindo para desenvolver novas pesquisas que otimizem o desempenho de proteção do ambiente, a vida útil e reduzam os custos dos aterros sanitários.

O autor concorda com Boscov (2006) no fato de que o projeto com critérios de desempenho permitiria aos pequenos municípios usar os solos da região da implantação do aterro sanitário, sendo provavelmente mais econômico e ambientalmente adequado, melhorando o panorama da disposição dos RSU no Brasil. Para isto será necessária a transferência, aos técnicos das prefeituras e dos órgãos ambientais, dos resultados das pesquisas que acontecem em muitas Universidades do Brasil.

2.3 Argilas e Solos Argilosos

As argilas são materiais naturais compostos por minerais de grãos finos, que apresentam geralmente plasticidade com uma determinada quantidade de água e que são rígidas quando secas ou queimadas. As argilas geralmente contém filosilicatos, mas também podem conter outros materiais que aportam plasticidade em presença de água e que ao secar apresentam rigidez (GUGGENHEIM et al. 2006).

Os argilominerais pertencem a família dos filosilicatos e contem folhas tetraédricas bidimensionais continuas de composição T_2O_5 (T= Si, Al), os tetraedros compartilham entre si 3 oxigênios e o quarto aponta a qualquer direção (fig. 2.12), conformado um hegaxagono. Os octaedros estam constituídos por cátions di o trivalentes (Al⁺³, Fe⁺³, Mg⁺², Mn⁺², Fe⁺²) oxigênios e hidroxilas (fig. 2.13), formando a folha octaédrica de forma hexagonal. A unidade estrutural de um argilomineral contém uma ou duas folhas tetraédrica ligadas a uma folha octaédrica e a cátions na intercapa.



Figura 2.12 Tetraedro e folha tetraédrica



A classificação do comitê de nomenclatura da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) é apresentada na Tabela 2.2 (GUGGENHEIM et al. 2006). Nesta tabela os diferentes grupos são classificados pelo arranjo das láminas tetraédricas e octaédricas e pela presença ou não de cátions intercapa. A existência ou não destes cátions depende da deficiência de cargas (x) na unidade estrutural. Em cada grupo existe uma classificação em função de quantos sítios da capa octaédrica estam ocupados. Nos minerais dioctaédricos, 2 de cada 3 sitios são preenchidos por um cátion trivalente (Al^{+3} , Fe^{+3}). No entanto, nos minerais trioctaédricos a maioria dos sítios estam ocupados por cátions divalentes (Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}).

2.3.1 Métodos de Identificação de Argilas

Existem vários métodos para identificar os argilominerais como Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termo Gravimétrica (ATG), Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria Infravermelho além das análises químicas para determinar a composição (GRIM 1953). Os dois primeiros são os mais comuns e de muito tempo utilizados.

No ATD se determina a temperatura em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas quando o material de estudo é aquecido e comparado com um material inerte (geralmente alumina).

Para minerais puros nos termogramas se observam picos endotérmicos e exotérmicos que permitem a identificação precisa do argilomineral. Misturas de argilominerais geram picos em posições e intensidades intermediarias, proporcionalmente a quantidade de cada mineral presente (GRIM, 1953). Existem diversos manuais que apresentam termogramas de minerais puros e misturas, como Grim (1953), Mackenzie (1957), Santos (1989).

Os picos endotérmicos nas argilas dependem: da umidade da amostra (gera um pico entorno de 80 a 100 °C), da água adsorvida nos cátions de intercapa (pico variando de 100 a

250 °C), dos OH⁻ eliminados da folha octaédrica. A posição dos picos destes últimos depende do tipo de mineral ou minerais presentes e de sua cristalinidade, podendo variar de 500 a 950 °C. Picos exotérmicos nas argilas ocorrem depois de 800 °C e são gerados por mudanzçlas de fase nos minerais, no entanto a presença de matéria orgânica e sulfetos podem gerar este tipo de pico entre 300 a 450 °C (SANTOS, 1989).

Tipo lamina	estrato	Material intercapa	Grupo	Caráter octaedrico	Especie
		Nenhuma ou $H_2O(x \approx 0)$	Serpentina-caulim	Trioctaédrica	Lizardita
1:1				Dioctaédrica	Caulinita, Halloisitsa,
				Di,tri	Odinita
		Nenhuma (x \approx 0)	Talco-Pyrofilita	Trioctaédrica	Talco
				Dioctaédrica	Pirofilita
				Trioctaédrica	Saponita, Hectorita
		Cátion hidratado trocável x \approx	Esmectita	Dioctaédrica	Montmorillonita,
		0,2-0,6			Beidellita
				Trioctaédrica	Vermiculita
		Cátion hidratado trocável x \approx	Vermiculita		Trioctaedrica
	0,6-0,9		Dioctaédrica	Vermiculita	
					Dioctaedrica
	Cátion monovalente não		Trioctaédrica	Flogopita, Lepidotita	
	hidratado trocável x \approx 0,85-1,0	Mica verdadeira	Dioctaédrica	Muscovita,	
2:1			(flexivel)		Paragonita
		Cátion monovalente ou	Mica deficiente	Trioctaédrica	Illita, glauconita
		divalente não hidratado trocável x $\approx 0.6 - 0.85$	intercapa	Dioctaédrica	Wonosita
		Cátion divalente não hidratado	Mica quebradiça	Trioctaédrica	Clintonita
		trocável x \approx 1,8-2,0		Dioctaédrica	Margarita
		Lamina Hidroxila x = variável	Di,tri	Trioctaédrica	Clinocloro
			Di,tri	Dioctaédrica	Donbassita
			Di,tri	Di,tri	Cookeita
		Interestratificado regular x =	Variável	Trioctaédrica	Corrensita,
2:1		variável			hidrobiotita
				Dioctaédrica	Rectorita
1:1, 2:1				Trioctaédrica	Dozyta

Tabela 2.2 Classificação de filosilicatos hidratados (GUGGENHEIM et al. 2006)

Outras sustâncias como os óxidos de ferro e de alumínio são comuns em muitos solos, principalmente aqueles desenvolvidos nas regiões tropicais. A Goetita, FeOOH, gera um pico exotérmico entre 300 e 400 °C, quando ela é bem cristalizada o pico ocorre em 380 °C. Os óxidos de alumínio comuns são a Gibsita, γ -Al(OH₃), e a Bayerita, α -Al(OH₃). O primeiro tem pico endotérmico intenso em 320-330 °C e pode gerar outro pico quando a Bohemita (γ - AlO.OH) está presente a 525 °C. A Bayerita tem um pico endotérmico a 312 °C (MACKENZIE 1957). Maiores detalhes sobre estes análises encontram-se em Grim (1953), Mackenzie (1957), Santos (1989).

O método de DRX é usado para determinar os parâmetros da estrutura cristalina, normalmente determina-se o espaçamento basal porque permite discriminar entre os grupos 1:1, 2:1. Quando a amostra é monomineralica, usando amostras orientadas, sem nenhum tratamento pode ser suficiente para determinar a que grupo ela presente. Outros tratamentos, em amostras orientadas, permitem determinar qual espécie de argila está presente, tanto para amostra de monomineral, como para misturas de minerais. Os tratamentos comuns são: expandir a espaçamento basal com uma sustância orgânica como etilenoglicol, colapsar a estrutura aquecendo a amostra a 550 °C por duas horas.

Serão descritos alguns grupos de argilas (Caulim, Esmectitas, *Mica deficiente* -Ilita, Clorita) por ser os mais comuns de encontrar na maioria dos solos.

O Grupo do Caulim é composto por estrutura 1:1 (uma folha tetraédrica: uma folha octaédrica, fig. 2.14). Compõem este grupo a Caulinita, a Dickita e Nacrita. Nas caulinitas a unidade básica é empilhada na direção do eixo cristalográfico c, sendo esta estrutura mantida por ligações de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

O espaçamento basal na direção do eixo cristalográfico é de 0,72 nm, com o empacotamento podendo atingir espessuras de até 2 μ m nessa direção. No entanto, nas outras direções cristalográficas podem chegar a desenvolver placas com dimensões de até 4 μ m com forma hexagonal. O espaçamento basal dos minerais de 0,72 nm é um dos caracteres que permitem a rápida identificação mediante o método de Difração de Raios X (DRX) (GRIM, 1953).

O Grupo das Esmectitas é composta por estrutura 2:1 (duas folhas tetraédricas: uma folha octaédrica, fig. 2.15). Compõem este grupo a Montmorillonita, Beidellita, Hectorita,

Saponita. São formadas por folhas continuas nos eixos cristalográficos a e b, empilhando-se as camadas na direção do eixo c mediante ligações de Van der Waals e com os cátions que compensam a deficiência de carga.



Figura 2.14 Estrutura do grupo das Caulinitas (GRIM, 1953)

A deficiência de carga se concentra, em sua maioria, na folha tetraédrica pela substituição de silício por alumínio e varia de 0,2 a 0,6 por célula unitária. O espaçamento basal dos minerais deste grupo varia de 1,23 a 1,51 nm em função do tipo de cátions na intercapa (Na 1,23 nm; Ca 1,50 nm). Neste caso esta faixa de espaçamento basal é coincidente com outros grupos (Clorita, Vermiculita) sendo necessários tratamentos nas amostras para identificá-las mediante o método de Difração de Raios X (DRX).

O Grupo das Vermiculitas apresenta a folha octaédrica composta por magnésio e ferro, e uma dupla camada de moléculas de água no espaço intercamada. A deficiência de carga varia de 0,6 a 1,0 por célula unitária, localizada principalmente na folha tetraédrica e balanceada por potássio unidos com ligações muito fortes a estrutura do mineral. O espaçamento basal na direção do eixo cristalográfico c é de 1,4 nm quando se acha hidratado, dependendo do tipo de cátion intercamada pode ter espaçamento basal de 1,05 a 1,22 nm. (GRIM, 1953).



Figura 2.15 Estrutura do Grupo das Esmectitas (GRIM, 1953)

O Grupo das Micas-ilita é composto por estrutura 2:1 (duas folhas tetraédricas: uma folha octaédrica). Compõem este grupo a ilita, a glauconita, a wonosita. A ilita tem a folha octaédrica composta por alumínio e só algumas apresentam quantidades variáveis de ferro e magnésio. Diferencia-se da muscovita por apresentar 1 de cada 6 silício da folha tetraédrica substituído por alumínio, enquanto que na muscovita é de 1 a cada 4. Por isso tem menor deficiência de carga e apresenta menor quantidade de potássio na intercamada. As partículas de ilita são menores que as de muscovita. A deficiência de carga varia de 0,6 a 1,0 por célula unitária, localizada principalmente na folha tetraédrica, e balanceada por potássio unidos com ligações muito fortes a estrutura do mineral. O espaçamento basal dos minerais deste grupo é

de 1,0 nm, sendo um dos caracteres que permitem a rápida identificação mediante o método de Difração de Raios X (DRX) (GRIM, 1953).

O Grupo das Cloritas é composto por estrutura 2:1:1 (duas folhas tetraédrica: uma folha octaédricas: uma folha octaédrica, fig. 2.16). Apresenta outra folha octaédrica, di ou trioctaédrica, intercamada que compensa as deficiências de carga por célula unitária. O espaçamento basal na direção do eixo cristalográfico c é de 1,4 nm.



Figura 2.16 Estrutura do Grupo das Cloritas (GRIM, 1953)

2.3.2 Origem e Gênese das Argilas

A gênese destes minerais está vinculada aos processos de subsuperficie, por alteração hidrotermal, ou em superfície por alteração química, divididos em dissolução congruente e

incongruente, segundo Birkeland (1984). A primeira acontece quando um mineral é dissolvido totalmente em outra substância, na segunda se gera um precipitado de um novo composto.

Os processos químicos mais comuns na transformação e neoformação de argilominerais são a oxidação-redução e a hidrólise, sendo ambos responsáveis pela alteração dos minerais primários e a geração de novos minerais (sais e argilominerais) mais estáveis nas condições de pressão e temperatura da superfície terrestre. Estes processos superficiais são dependentes da presença de água e são influenciados pela temperatura. Assim sendo, nas regiões tropicais úmidas os processos de alteração química são muito mais rápidos que nas regiões temperadas úmidas e quase inexistentes nas regiões áridas onde predomina a alteração física. Os processos de alteração química são parte importante na gênese dos solos no sentido pedológico. Jenny (1941) segundo Birkeland (1984) definiu o clima, o relevo, os organismos vivos, o material gerador e o tempo como os 5 fatores que controlam e definem o estado do sistema solo.

A origem dos argilominerais nos solos pode ser, segundo Mitchell (1993):

 a) Herdados: formados por reações químicas que ocorreram em outras regiões e que foram erodidos, transportados e depositados onde hoje se acham,

 b) Neoformados: gerados pela precipitação de soluções ou por reação de materiais amorfos,

 c) Transformados: ocorrem reações químicas nos argilominerais do solo transformando estes em outros argilominerais mais estáveis para as condições fisico-químicas do ambiente.

As caulinitas são formadas nas condições da superfície terrestre em ambiente com pH ácido, baixa concentração de cátions e alta lixiviação. As altas precipitações e boa drenagem favorecem sua geração a partir de minerais como os feldspatos e as micas. As esmectitas são geradas em condições de pH básico, com alta concentração de cátions e pouca drenagem, a partir de rochas básicas (basalto, gabro, andesita, etc) com alto conteúdo de bases. As condições climaticas áridas e semi-áridas favorecem a gênese destes minerais.

2.3.3 Propriedades das Argilas

2.3.3.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Uma propriedade distintiva de cada argilomineral, e de fácil determinação, é a Capacidade de Troca de Cátions (CTC). A origem desta propriedade é:

1) desbalanço de carga por quebra nas bordas da folha do mineral,

2) substituição na estrutura de alguns cátions tetravalentes por trivalente,

 exposição a troca dos cátions OH da folha octaédrica por H na região da borda da folha do mineral.

As causas 1 e 3 são as responsáveis pela CTC do grupo da Caulinita. No caso das Esmectitas e Vermiculitas 80 % da sua CTC tem origem na causa 2. Os outros minerais (Ilita, Clorita) tem uma composição semelhante entre as 3 causas na origem da sua CTC (GRIM 1953, pág 132-133).

O método mais comum para a sua determinação é o uso do método de acetato de amônio, proveniente da área da agronomia, mas Grim (1953) cita o método de azul de metileno para realizar uma rápida determinação. O método do azul de metileno é usado neste trabalho e será referenciado no **Capitulo 5 Matérias e Métodos**.

Observa-se na Tabela 2.3 a diferença na CTC de cada grupo de argila, sendo uma propriedade que associada a outros métodos como DRX e ATD contribuem sua identificar os minerais em um solo.

As diferentes características detalhadas para cada grupo (espaçamento basal, capacidade de troca de cátions, principais cátions trocáveis, etc) são as que permitem avaliar quais dos argilominerais estão presentes.

Tabela 2.3 Capacidade de Troca de Cátions das argilas (GRIM 1953)

Argilomineral	Caulinita	Ilita	Clorita	Esmectita	Vermiculita
CTC (cmol/kg)	3-15	10-40	10-40	80-150	100-150
Superficie específica (m^2/g)	10-20	65-10	65-100	pprox 840	pprox 840

2.3.3.2 Propriedades do Sistema Água-argila (dupla camada elétrica)

Algumas das propriedades das argilas como plasticidade, resistência mecânica, retração, viscosidade dependem da presença de água, sendo necessário entender como a água é adsorvida na superfície das partículas (SANTOS, 1989).

As moléculas de água próximas à superfície das argilas, chamada de água rígida, estam orientadas formando uma camada e suas propriedades são mais próximas as do gelo que a água líquida. A espessura dessa camada pode ser de 3 ou mais moléculas (1,0 a 1,6 nm) e depende da estrutura cristalina e dos íons adsorvidos no argilomineral (SANTOS 1989, pág 99).

Esta camada rígida foi denominada de dupla camada iônica rígida por Helmholtz, quem desenvolveu o primeiro modelo considerando as argilas como um condensador plano. Mas as

críticas a esta formulação do conceito de dupla camada iônica levaram Gouy, Chapman e Stern a mudá-la, segundo Santos (1989). O novo modelo divide em duas camadas, uma próxima a superfície de argila, ligada rigidamente e chamada de camada de Stern.A outra é uma camada difusa chamada de Gouy-Chapman e obedece a uma distribuição de Poisson. (fig. 2.17).

Em sistemas com percentagem semelhantes de argila e água as camadas de água rígida estariam em contato. No entanto em sistemas com baixo conteúdo de argila (5 %) as camadas rígidas estariam separadas por água livre (Santos 1989, pág. 102)



Figura 2.17 Estrutura da distribuição de cargas elétricas em uma partícula coloidal negativa (SANTOS 1989)

Os cátions adsorvidos nas argilas se acham fortemente ligados à superfície destas quando estão secas. Colocadas em água, existe uma concentração muito alta de cátions na superfície da argila. Acontecem dois processos simultaneamente, por um lado os cátions atraem ânions da solução para a superfície da argila e por outro lado nas proximidades da superfície da argila existe uma concentração maior de cátions em solução, porém existe uma mobilização para a solução de alguns cátions da superfície da argila para equilibrar a solução como se observa na Figura 2.18. Isto gera duas regiões na proximidade da superfície da argila com diferentes concentrações de cátions, Mitchell (1993).



Figura 2.18 Distribuição de íons na adjacência de superfície de argila segundo a Teoria da Dupla Camada Difusa, Mitchell (1993)

O desenvolvimento matemático da Teoria da Dupla Camada difusa ou de Gouy – Chapman se baseia, segundo Mitchell (1993) em considerar:

- 1) os íons da dupla camada são cargas pontuais e não interagem entre eles,
- 2) a carga na superfície da argila é uniformemente distribuída

 o tamanho da partícula de argila é muito maior em relação a espessura da dupla camada

4) a constante dielétrica do meio é independente da posição considerada

Pode-se relacionar a carga, com a concentração eletrolítica η_i (íons /m³) e o potencial elétrico ψ (trabalho necessário para mover uma carga unitária positiva desde um ponto de

referência até um determinado ponto do campo elétrico, que neste caso é negativo, por ter a partícula de argila carga negativa). Segundo Mitchell (1993) o potencial elétrico é a concentração de íons em função da distância e é representado pela equação diferencial (eq. 2.1):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum v_i \eta_i \exp^{\frac{ve\psi}{kT}} eq.2.1$$

onde x distância da superfície da partícula, e carga do elétron, ε constante dielétrica do fluido, v_i valência iônica, η_i concentração elétrica no campo elétrico, k constante de Boltzmann (1.38 x 10⁻²³) e T temperatura em graus Kelvin.

Para o caso simples de ánions e cátions com igual valência a equação fica simplificada a

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2\eta_0 ve}{\varepsilon} \operatorname{senh} \frac{ve\psi}{kT} \text{ eq } 2.2$$

senh, seno hiperbólico, η_o

Segundo Mitchell (1993) considerando uma superfície potencial pequena (menor que 25 mV) e (ve ψ /kT) << 1

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2\psi \text{ eq. 2.3 que tem como solução}$$
$$\psi = \psi_0 e^{-Kx} \text{ eq. 2.4 onde } K^2 = (2\eta e^2 v^2) / \epsilon kT.$$

Pode-se observar que na equação acima o decaimento do potencial, além de depender da distância, depende: diretamente de $\eta \in v$ (valência iónica e concentração), quanto maiores qualquer delas mais rápido desce o valor do potencial então menor é a espessura da dupla camada. Isto mostra que dependendo do fluído que está no meio a dupla camada pode alterar sua espessura, o que no caso de argilas usadas como barreiras impermeáveis pode gerar uma

mudança nas propriedades hidráulicas, chegando a comprometer o comportamento da barreira.

2.3.4 Uso das argilas em Geotecnia Ambiental

As argilas são usadas em obras de engenharia onde a estanqueidade da água é necessária, por exemplo na base de lagoas, nos núcleos de barragem de terra para irrigação ou geração de energia elétrica (MURRAY, 2000) e nas últimas décadas na base de aterros sanitários para resíduos domiciliares, industriais e perigosos. Outros usos das argilas são em catalise, carga em papel e plásticos, descoloração de óleos. Também tem sido estudadas, em particular as esmectitas, para a contenção de resíduos radiativos em cavernas nos Estados Unidos, na Europa e no Japão (BOUCHET et al, 1992; ENGELHARDT e. FINSTERLE, 2003; ITO, 2006; VILLAR e LLORET,2008).

Solos argilosos são procurados para a localização de aterros sanitários baseados na baixa condutividade hidráulica, intrínseca a este tipo de material quando comparando com as areias e seixos (LAMBE e WHITMAN, 1996 fig. 19.5 pagina 304). Podem ser usados nas condições naturais no local, quando cumprem os requisitos da legislação como apresentado no **Cap. 2.2**, ou são compactados de forma a homogeneizar o peso específico e a umidade de compactação, gerando solos argilosos compactados (CCL), de forma a atingir os requisitos de espessura e de condutividade hidráulica da legislação ambiental.

O termo Bentonita é usado comumente na prática da engenharia civil para referir-se a um material argiloso composto principalmente por esmectita sódica. A origem do nome é para denominar um material argiloso com aspecto de sabão da unidade geológica Fort Benton, de idade cretácea, no estado de Wyoming nos Estados Unidos de América do Norte, segundo Grim and Güven (1978). Alguns autores associaram o termo bentonita a origem da decomposição de cinzas vulcânicas num ambiente aquoso e salino, mas Grim e Güven (1978) consideram que a definição adequada é a de Wright (1968), quem considera que o termo bentonita deve ser usado para definir qualquer argila composta dominantemente por esmectita e suas propriedades são por ela comandada.

Este tipo de argila sódica é a componente principal dos GCLs, conferindo a este material um comportamento quase impermeável, com condutividades hidráulicas menores que 10^{-11} m/s. Detalhes deste comportamento serão apresentados no **item 3.2.3**

3 PROCESSOS DE TRANSPORTE

Neste capítulo serão apresentadas as diferentes formas que os íons e a água podem movimenta-se quando existem diferentes gradientes, dando ênfase aos processos associados aos gradientes hidráulico e químico. Outros processos que acontecem no solo quando água e solutos são movimentados através dele também serão abordados. Serão detalhados os aspectos da dispersão, difusão e adsorção de íons em solos com diferentes argilominerais.

3.1 GRADIENTES E FLUXOS

A existência de gradientes de diferentes tipos (hidráulico, químico, elétrico, temperatura) gera os fluxos diretos que cada um deles provoca e também fluxos acoplados como mostrado na Tabela 3.1. O movimento da água através de um solo é gerado pela existência de algum tipo de gradiente como se mostra na tabela. Os textos clássicos de Mecânica de Solos apresentam como a água se movimenta através do solo, segundo a Lei de Darcy, na presença de um gradiente hidráulico. Os outros fluxos de água, conseqüência de existência de outros gradientes (químico, térmico, elétrico) normalmente não são descritos.

Quando existe um gradiente químico num solo, o fluxo direto é do soluto. Ele migra da região de maior concentração à região de menor concentração. Este fluxo cessará quando o gradiente deixa de existir. Na presença de um gradiente químico, as moléculas de água movimentam-se da região de menor concentração para a de maior concentração,

denominando-se esse fluxo de osmose (ou químico osmose para diferenciar-lo dos fluxos de água gerados pelos gradientes de temperatura e elétrico). No **Capítulo 4** serão detalhadas as relações entre difusão e osmose em solos.

Quando o soluto se movimenta com as moléculas de água, este fluxo é acoplado e gerado pelo gradiente hidráulico. A difusão pode acontecer conjuntamente com o movimento da solução (advecção), sendo responsável pela misturas dos solutos. Com maior detalhe se descreverá este processo em **3.4**.

	Gradiente X				
Fluxo J	Hidráulico	Químico	Elétrico	Temperatura	
Fluido	Lei Darcy	Quimico-Osmose	Eletro-osmose	Termo-osmose	
Íons	Advecção	Lei de Fick	Eletroforese	Efeito Sore	
Corrente	Streaming current	Difusão e potencial	Lei de Ohm	Efeito Seebek	
		membrana			
Calor	Transferência de	Efeito Dufour	Efeito Peltier	Lei de Fourier	
	calor isotérmico				

Tabela 3.1 Fluxos diretos e acoplados gerados por diferentes gradientes (MITCHELL 1993)

Algum destes fenômenos tem sido usado na geotecnia para controlar o fluxo da água e promover a consolidação de solos, por exemplo usando electro-osmose. Alguns dos fenômenos listados na Tabela 3.1, como os efeitos Peltier e Dufour não são conhecidos suas aplicações na geotecnia. Outros, como a termoeletricidade, difusão e potencial membrana ainda continuam sendo estudados para compreender completamente sua importância rol no solo (Mitchel 1993). Na continuação serão descritos neste Capítulo os fluxos de água e de íons movidos pelos gradientes hidráulicos e químicos.

3.2 LEI DE DARCY E MATERIAIS ARGILOSOS

Darcy utilizou um dispositivo semelhante ao da Figura 3.1a. Variando a longitude da amostra (L) e a altura de carga entre o topo (h_a) e a base (h_b) da amostra, medindo os diferentes volumes (Q) de água percolado. Determinou experimentalmente que o volume percolado é proporcional a (h_a-h_b)/L, chamado gradiente hidráulico *i* e

$$Q = K \frac{h_b - h_a}{L} A = -KiA$$
eq 3.1

K coeficiente de condutividade hidráulica, A área da amostra, i gradiente hidráulico



Figura 3.1 a) Experimento de Darcy. b) Trajetória da água em um solo (micro e macro) (Lambe and Whitman, 1996).

a)

A velocidade v, ou descarga específica, com que uma gota de água se movimenta de 1 a 2 é definida pela eq. 3.2a. No entanto, num solo a área disponível é menor que a área de um

tubo, como a descarga entre 3 e 4 deve ser igual a descarga entre 1 e 2, a velocidade média do fluxo no solo ou velocidade de filtração v_s é dado pela eq. 3.2b onde n é a porosidade do solo.

$$v = \frac{Q}{A} = Ki$$
 eq

3.2a

$$v_s = \frac{v}{n}$$
 eq 3.2b

n porosidade

O caminho que deve percorrer uma molécula de água para atravessar o solo não é retilíneo, como mostra a Figura 3.1b, por isso é considerada a velocidade macroscópica entre os pontos A e B. Quando existem solutos na água, eles se movimentariam através do meio poroso com a velocidade da água (se não existe nenhum processo que o retarde, como será descrito em **3.4**). Este deslocamento, chamado de advecção, seguiria a formulação de Darcy, sendo a velocidade média de percolação no meio poroso v_x [L/T] a velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva n_e , h a diferença de altura [L], L o comprimento do corpo de prova [L] eq. 3.3 (Fetter 1999).

$$v_x = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dL}$$
 eq.

3.3

Foi descrito em **2.3.4**, que as argilas são responsáveis pela baixa condutividade hidráulica dos solos. E função disto são escolhidos solos argilosos para usar como barreiras, em condições naturais, compactados ou em geocompostos bentoníticos.

3.2.1 Solos Argilosos Compactados

No caso dos solos argilosos compactados (CCL) existem diversos trabalhos que buscam avaliar a sua condutividade hidráulica. Na década de 50 e 60 procurou-se obter os valores de condutividade hidráulica de solos com diferentes composições mineralógicas na fração argila, assim como os principais fatores influentes. Mitchell et al. (1965) avaliaram a influência da estrutura, da energia de compactação e do método de compactação na condutividade hidráulica de um solo silto argiloso.

Quando compactado no ramo úmido a condutividade hidráulica era de 10^{-11} m/s, enquanto que compactado no ramo seco a uma condutividade hidráulica foi de 10^{-7} m/s. Verificaram ainda que, usando 3 níveis de energia de compactação para o mesmo solo, gerava-se um acrécimo no peso específico seco (γ_s) e uma diminuição da umidade ótima (ω_{opt}) com o aumento da energia de compactação. Nestas condições, determinaram que a condutividade hidráulica diminuia ao aumentar-se a energia de compactação. Mitchell et al. (1965) confirmam os resultados de Lambe, que afirma que a estrutura é o fator que mais influencia na condutividade hidráulica em argilas compactadas.

Segundo Daniel (1984) o uso de CCL como barreiras em aterros sanitários tem aumentado nos últimos anos. Muito desses usos tem dado resultados satisfatórios, embora em algumas barreiras tem acontecido vazamento antes do previsto como conseqüência da exposição a ácidos fortes, compostos orgânicos ou líquidos alcalinos. A maioria desses projetos tem se baseado na condutividade hidráulica obtida no laboratório com água, desconsiderando as possíveis mudanças ao percolar um fluido diferente da água. Nos casos bem sucedidos, foi usado para determinar a condutividade hidráulica, em ensaios de laboratório ou campo, um fluído similar àquele a que a barreira será exposta. Nos casos com
problemas ocorrem algumas características em comum: baixa espessura da barreira (0,2 a 0,6 m), evidências de rachaduras de dessecação, ausência de uma boa documentação de inspeção da obra ou controle de qualidade.

Fernandez and Quigley (1985) estudaram a integridade das barreiras de argila quando colocadas em contato com líquidos diferentes da água. Para isto avaliaram a condutividade hidráulica de solos da região da Sarnia, (Ontário, Canadá) com 57 % de fração argila. Usaram fluídos com diferentes constantes dielétricas (ϵ):de 2 (benzeno, xilol), 20 –25 (álcool) a 80 (água), assim como misturas deles. Os líquidos com baixas constantes dielétricas são pouco solúveis em água, no entanto os álcoois são solúveis tanto em água como nos líquidos não polares.

Na Figura 3.2 se observam 3 campos bem definidos de condutividade hidráulica em função do índice de vazios e do tipo de fluído. Os fluídos com menor ε (benzeno, xilol, ciclohexano) tem maiores condutividades hidráulicas (10⁻⁶ a 10⁻⁸ m/s) que a água. Mantendo o índice de vazios fixo (e = 0,8), a condutividade hidráulica é 1000 vezes maior nos líquidos com baixa constante dielétrica em relação a água. (fig. 3.3)

A explicação deste comportamento, segundo os autores, está na variação da dupla camada elétrica nas partículas de argila, como pode ser observado na Figura 3.4. Quando o potencial Ψ_0 tende a valor 0, a espessura da dupla camada de argila em presença de benzeno é de 1nm, enquanto em presença de água é de 100 nm. A Condutividade Hidráulica do solo não muda ao trocar a água pelo benzeno, mas aumenta quando o metanol substituí a água (fig. 3.5). Na Figura 3.6 observa-se que o benzeno desloca a água dos poros do solo e quando percolados 0,28 volumes de poros (VP) C/C₀ = 0,5, e com 1 VP C/C₀ = 1



em função do líquido, de Fernandez and Quigley função da constante diéletrica, Fernandez (1984)

Figura 3.2 Variação da condutividade hidráulica Figura 3.3 Variação da condutividade hidráulica em and Quigley (1984)



Figura 3.4 Variação da distancia interplacas de argilas em função da constante dielétrica, Fernandez and Quigley (1984)

No entanto na Figura 3.6 o metanol atinge $C/C_0 = 0,5$ com 0,75 VP e a tendência é atingir $C/C_0 = 1 \text{ com } 2 \text{ a } 3 \text{ VP percolados.}$

Observa-se que o comportamento do movimento dos diferentes fluídos através da argila é diferente em função da constante dielétrica. Num caso de misturas de líquidos com





Figura 3.5 Condutividade hidráulica e curva de Figura 3.6 Condutividade hidráulica e curva de chegada do Benzeno, Fernandez andQuigley (1984) chegada do Metanol, Fernandez and Quigley (1984)

3.2.2 Mistura solo bentonita

Outra opção para obter condutividades hidráulicas baixas em solos compactados ou em barrieras verticais é a adição de bentonita (Chapuis,1990; Kenney et al., 1992; Batista & Leite, 2007; Pagani et al., 2007).

Kenney et al (1992) estudaram a condutividade hidráulica, com água deionizada e solução de 40g/l de NaCl, em misturas de 4, 8, 12, e 16 % de bentonita com areia. Quando

percoladas com água, as misturas apresentaram K variando de 8 x10⁻¹⁰ m/s (4% de bentonita) a 6 x10⁻¹¹ m/s (12% de bentonita). Quando percolada com a solução de NaCl, as misturam apresentaram condutividade hidráulica 2 x10⁻¹⁰ m/s (4% de bentonita) a 9 x10⁻¹¹ m/ (12% de bentonita), aumentando a condutividade hidráulica, mas com valor de dentro da mesma ordem de magnitude.

Lukiantchuki (2007) estudou o comportamento de misturas de solo com diferentes teores de bentonita sódica. O solo foi coletado no município de Pindorama, interior do estado de São Paulo. O material coletado deriva da Fm. Adamantina, Grupo Bauru. Contem 22 % de argila, 14 % de silte e 64 % de areia, sendo classificado como SC no SUCS. Com aumento do conteúdo de bentonita de 0 %, 3 %, 5 %, 7 % a condutividade hidráulica diminui de 2,5 x 10^{-6} m/s, 5,6x 10^{-8} m/s, 2,6 x 10^{-9} m/s, 7,7 x 10^{-10} m/s respectivamente.

3.2.3 GCL

Os estudos avaliando o comportamento do geocomposto bentonítico (GCL) são mais recentes. Estes materiais apresentam Condutividade Hidráulica da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} m/s quando percoladas com água.

Ruhl and Daniel (1997) realizaram um detalhado estudo sobre a condutividade Hidráulica de 5 GCLs quando expostos a 7 diferentes fluidos, desde água deionizada a diferentes soluções. Algumas soluções simularam lixiviados de aterros sanitários, uma era um lixiviado real e as demais eram ácidas e básicas. Serão apresentados alguns dados desta pesquisa por ser ilustrativa da influência do tipo de fluido ao percolar num GCL. A solução que simula o lixiviado de um aterro sanitário contém 1 g/l de Ca⁺²; 0,15 M de ácido acético; 0,15 M de acetato de sódio; 0,007 M ácido salicílico e tem pH 4,4. Observa-se na Tabela 3.2 que a condição de hidratação prévia à percolação desta solução influencia no desempenho dos GCLs. Quando pré-hidratado com água deionizada, ao se percolar até 5,6 VP de solução não se verificou variações significativas.

Variações de K, em função da pré-hidratação, ocorrem com a percolação de NaOH e da solução que simula o lixiviado de aterro de resíduos perigosos.

Uma das dificuldades de avaliar completamente o desempenho dos GCLs é que os autores percolaram diferentes VP, variando de 0,7 a 21. Outra dificuldade é que dos 5 GCLs só 2 GCLs, da marca Gundseal (GSE), foram avaliados em quase todas as condições. Os resultados destes GCLs tem variações de K = 10^{-7} a 10^{-12} m/s, o que gera dúvidas sobre o desempenho deste tipo de materiais pelo baixo VP percolados nos ensaios com K< 10^{-10} m/s (Tabela 3.2).

Petrov and Rowe (1997) avaliaram um GCL (composto por bentonita sódica) em diferentes alturas do corpo de prova e concentrações de NaCl (0,01; 0,1; 0,6; 2 M). Préhidratado com água e com diferentes alturas, a K varia de 10^{-11} a 10^{-10} m/s para as menores e maiores alturas dos corpos de prova respectivamente. Quando permeados com soluções de NaCl, a K variou de $6x10^{-11}$ m/s (0,01 M) a $5x10^{-10}$ m/s (2 M) para a menor altura (5,5 mm). Para altura de 10,5 mm K variou de $7x10^{-10}$ m/s (0,01 M) a $9x10^{-8}$ m/s (2 M). Quando hidratados previamente com a solução, K variou de $1x10^{-11}$ m/s (0,01 M) a $1x10^{-8}$ m/s (2 M). Com estes resultados é necessário ter atenção com a hidratação e com a solução percolada no GCL que pode gerar variações de 3 ordens de magnitude na K.

Os resultados obtidos por Shackelford et al. (2000) mostraram que, usando uma solução de 0,0125 M (\approx 500 mg/l) de CaCl₂, o GCL manteve a Condutividade hidráulica de 10⁻¹¹ m/s até 5 VP, depois aumentou até atingir 3x10⁻¹⁰ m/s após de 51 VP. Os autores atribuem este

aumento ao processo de troca de Na da bentonita por Ca da solução, afetando a dupla camada. Efeito semelhante aconteceu com um GCL percolado com diferentes concentrações de ZnCl₂, a condutividade hidráulica aumentou de 10^{-11} m/s para 10^{-7} m/s quando a concentração aumentou de 0 a 0,1 M (\approx 6,5 g/l).

Liquido permeado	Condição de pré-hidratação	Condutividade	Volume de poros	
		Hidráulica (m/s)	percolado	
Lixiviado simulado de	Não pré-hidratado	2x10 ⁻⁷ a 6x10 ⁻⁸	6 a 17	
aterro sanitário	(4 GCLs)	(GSE 2x10 ⁻⁷ a 8x10 ⁻⁸)		
	Não pré-hidratado, exposto	4x10 ⁻⁷ a 3x10 ⁻¹⁰	8,4 a 11	
	48 horas (5 GCLs)	(GSE 2x10 ⁻⁷ a 8x10 ⁻⁸)		
	Pré-hidratado	2x10 ⁻¹¹ a 3x10 ⁻¹²	3 a 5,6	
	2 GCLs (GSE)			
Lixiviado real de aterro	Não pré-hidratado, exposto	$2x10^{-10} a < x10^{-12}$	1,1 a 9,1	
sanitário	48 horas	(GSE 3x10 ⁻¹² a 6x10 ⁻¹²)		
Água deionizada	Não pré-hidratado, exposto	$1 \times 10^{-11} a 7 \times 10^{-12}$	1,3 a 12,9	
	48 horas (5 GCL)			
NaOH	Não pré-hidratado	2 a 1x10 ⁻⁸	8,2 a 27,7	
	2 GCLs (GSE)			
	Pré-hidratado	1x10 ⁻⁸ a 5x10 ⁻¹²	4,8 a 15,7	
	2 GCLs (GSE)			
Lixiviado resíduo	Não pré-hidratado	$2x10^{-11} a 3x10^{-12}$	7,7 a 8,8	
perigoso	2 GCLs (GSE)			
	Não pré-hidratado, exposto	$1 \times 10^{-10} a 8 \times 10^{-12}$	2,2 a 7,4	
	48 horas, 3 GCLs			
	Pré-hidratado	2x10 ⁻¹¹ a 8x10 ⁻¹²	0,7 a 4,7	
	2 GCLs (GSE)			

Tabela 3.2 Condutividade Hidráulica de GCLs expostos a diferentes fluidos, Ruhl and Daniel (1997)

Jo et al. (2001) avaliaram o comportamento expansivo e a condutividade hidráulica dos GCLs quando submetidos a percolação de diferentes soluções de cloretos (Na, K, Li, Ca, Mg, Zn, Cu, La), com concentrações variando de 0,005 M a 1 M e com diferentes pH. A expansão diminui com o aumento da valência do cátion da solução e, para cada cátion, com o aumento da concentração. A condutividade hidráulica com água deionizada determinada varia de 10⁻¹¹

a 10^{-12} m/s. Usando concentrações de 0,025 M de CaCl₂, MgCl₂, CuCl₂ a condutividade hidráulica aumenta para uma faixa de valores de 1x 10^{-8} a 3x 10^{-9} m/s. Ao aumentar a concentração para 1 M (cátions mono e divalentes), a condutividade hidráulica aumentou para valores que variam de 6x 10^{-7} a 9x 10^{-8} m/s.

Alguns GCLs são compostos por bentonitas que foram tratadas com polímeros para minimizar a degradação decorrente da exposição a alguns líquidos. Ashway et al (2002) avaliaram o desempenho de 7 bentonitas usadas em GCLs de diferentes fornecedores, sendo 3 delas não tratadas e 4 tratadas com polímeros, mas o fabricante não especificou o tratamento. As amostras foram pré-hidratadas com água e em seguida percoladas com diferentes lixiviados. Também experimentaram pré-hidratar alguns GCLs com o lixiviado (Tabela 3.3).

Quando permeados com água a maioria dos GCLs, menos CT1, atingiram valores adequados de condutividade hidráulica. Ao percolar os diferentes lixiviados a condutividade hidráulica aumentou na maioria das amostras. Ao percolar com o lixiviado os GCLs, depois de pré-hidratados, o aumento da condutividade hidráulica também aconteceu, mas na maioria dos GCLs o aumento foi menor, em relação a condição hidratado com água.

Lee e Shackelford (2005) determinaram que a Condutividade Hidráulica dos GCLs estudados aumenta de 100 a 100.000 vezes quando percolados com concentrações de $CaCl_2 >$ de 25 mM (1 g/l de Ca). Se a concentração de $CaCl_2$ é menor, o aumento máximo da Condutividade Hidráulica é de 50 vezes.

Pitanga e Vilar (2007) avaliaram a condutividade hidráulica de um GCL brasileiro quando submetido a percolação com água deionizada e em seguida com etanol combustível. Obtiveram valores médios de 1x 10⁻¹¹ m/s para água e 6x 10⁻¹⁰ m/s para o etanol. Estas mudanças foram consideradas relativamente pequenas para os autores. Segundo eles os resultados não são conclusivos por serem os primeiros valores obtidos para este produto, além de serem baixos em relação às variações os valores de absorção de 50% obtidos por Pitanga e Vilar (2005).

 Tabela 3.3 Condutividade hidráulica dos GCLs com diferentes processos de hidratação e solutos (Ashawy et al.

 2002)

L-2

Lixiviado

L-3

AU	9*10 ⁻¹¹			1,3*10 ⁻⁷	$4,5*10^{-10}$
AT	3*10 ⁻¹¹			1,2*10 ⁻⁸	1*10-10
BU	$1*10^{-10}$		1,5*10 ⁻¹⁰		
BT	$1*10^{-10}$	1,2*10 ⁻¹⁰			
CU	3*10 ⁻¹¹	4*10 ⁻¹¹		8,5*10 ⁻⁸	3,1*10 ⁻¹⁰
CT1	1*10 ⁻⁹			1,4*10 ⁻⁸	2*10-7
CT2	5*10 ⁻¹⁰			1,6*10 ⁻⁸	7,5*10 ⁻⁷

Os trabalhos analisados são concordantes em mostrar: o aumento na valência do cátion e o aumento da concentração da solução, geram um aumento de 2 a 5 ordens de magnitude na condutividade hidráulica, provavelmente pela diminuição da dupla camada elétrica da bentonita. Portanto, o desempenho do GCL como barreira pode ser comprometido se a concentração da solução ou os cátions mudarem durante o seu tempo de serviço.

3.3 Lei de Fick - Difusão, Tortuosidade

GCL

K água

K L-1

A difusão é um processo pelo qual um íon ou uma molécula em solução se movimenta sob a influência de um gradiente químico, não existindo movimento da água. Este processo é denominado "self-difusion", difusão molecular ou difusão iônica. Neste trabalho, o termo adotado será o de difusão, independentemente de ser um íon o uma molécula.

L-3 pre-hidratado

Considerando o caso unidimensional, numa área determinada o fluxo de massa F de um soluto que atravessa a seção por unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração (1^a lei de Fick)

$$F_x = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{eq. 3.4}$$

onde o fluxo de massa F é a massa de soluto por unidade de área [M/L²T], D é o coeficiente de difusão [L²/T], a concentração do soluto C [M/L³] e o gradiente de concentração dC/dx é negativo indicando o sentido da maior a menor concentração (Freeze and Cherry 1979).

Valores de difusão livre na água para alguns elementos e moléculas são apresentados na Tabela 3.4. Estes coeficientes são dependentes da temperatura, sendo 50 % menores a 5° C segundo Freeze and Cherry (1979).

O valor de D_0 é uma medida do espalhamento com que um soluto difunde através dos poros e é um coeficiente de transporte em estado estacionário. Nos solos, a difusão de solutos é menor que a difusão livre em água pela existência de caminhos não retilíneos de um ponto a outro (fig. 3.7). Esta difusão é denominada de difusão efetiva D^{*}. Como existem várias definições para o D^{*}, neste trabalho, escolheu-se a proposta de Shackelford e Daniel (1991 a), onde a difusão efetiva é a difusão livre se relacionam por um fator denominado tortuosidade aparente $\tau_a (0 < \tau_a < 1)$.

Íon	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Cl	HCO ₃ -	SO_4^{2-}
D ₀ x 10 ⁻⁹	1,96	1,33	0,70	0,79	0,71	2,03	1,18	1,06
(m^2/s)								

Tabela 3.4 Coeficiente de difusão livre D₀ a 25°, Appelo e Postma (2005)

$$D^* = \tau_a D_0$$



Figura 3.7. Caminho não retilíneo num meio poroso (Shackelford, 1991).

Em condições transientes, concentração variando com o tempo e o espaço, existe uma variação do fluxo de massa F com a profundidade x ao mesmo tempo em que a concentração C varia com o tempo t [T, s no SI], pelo que se deve cumprir a 2º lei de Fick (Freeze and Cherry 1979).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} \qquad \text{eq. 3.6}$$

combinado com eq. 3.5, e considerando a difusão efetiva, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \left(\frac{D^* \partial C}{\partial x}\right)$$
 eq. 3.7

eq. 3.5

Diversos autores (Freeze and Cherry 1979, Fetter 1993, Apelo and Postma 2005) consideram que o coeficiente de difusão D^* como constante, obtendo-se a eq. 3.8

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^* \partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{eq. 3.8}$$

Mas Crank (1975) sugere que o coeficiente de difusão só pode ser considerado constante para valores baixos de concentração.

Se a difusão acontece em estado estacionário, num material com comprimento l, a eq. 3.8 é nula, então D^{*} é constante. Integrando a eq. 3.8, $F = D^* (C_1-C_2)/l$, C_1 a concentração no topo e C₂ a concentração na base (Crank 1975 pag.44). Determinado o fluxo de massa F, o coeficiente de difusão é D^{*} = Fxl/(C₁-C₂).

Soluções para a eq. 3.8 podem ser obtidas para diferentes condições iniciais e de contorno quando D^* é constante (Crank 1975). Por exemplo a eq. 3.9 satisfaz as condições da eq. 3.8, sendo A uma constante arbitrária dependente das condições de contorno e inicias.

$$C = \frac{A}{t^{1/2}} e^{(-x^2/4D^*t)}$$
 eq. 3.9

Para as condições de um cilindro infinito e área unitária, a quantidade total de soluto difundindo M é, segundo Crank (1975), e combinado eqs. 3.10 e .9 se obtêm eq. 3.11

$$M = 2A(\pi D^*)^{\frac{1}{2}}$$
 eq. 3.10

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} e^{(-x^2/4D^*t)}$$
eq. 3.11

No caso de uma camada saturada, em ausência de gradiente hidráulico e condições iniciais:

 C_0 = cte para todo t ≥ 0 , C = 0 para t=0 pode ser obtido para qualquer tempo t em qualquer ponto x da camada a concentração usando a eq. 3.12 (onde **erfc** é a função erro completo, da qual existem tabelas para sua solução, Freeze and Cherry 1979)

$$C(x,t) = C_o \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(D^*t)^{\frac{1}{2}}}\right)$$
eq. 3.12

Existe associado ao fluxo de soluto um fluxo de água no sentido contrario, chamado de osmose. Este fluxo tem como força motora o gradiente químico que faz com que as moléculas de água se movimentem da região de menor concentração para região de maior concentração de soluto, para que seja atingido o equilíbrio nas concentrações. Maiores detalhes destes processos serão descritos no **Capítulo 4.**

3.4 Transporte por Advecção – Dispersão Hidrodinâmica

A quantificação do transporte de solutos por advecção num meio poroso não reativo e sem sumidouros é igual a quantidade de água movimentada vezes a concentração do soluto (eq. 3.13) onde fluxo de massa F_x depende da velocidade da água v_x , da concentração de soluto *C* e da porosidade efetiva do meio n_e .

$$F_x = v_x n_e C \qquad \text{eq. 3.13}$$

A equação de transporte por advecção numa dimensão segundo Fetter (1999) é apresentada na eq. 3.14).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{eq. 3.14}$$

O caminho que percorre uma molécula de água não é exatamente o comprimento *L*, é maior, porque os grãos que compõem esse meio fazem com que não existam poros retilíneos (fig. 3.1 b). Portanto se geram heterogeneidades no meio tanto nas velocidades como nos caminhos do fluxo. Este fenômeno é gerado pela existência de atrito entre os grãos e a molécula de água, pelos diferentes tamanhos dos poros faz com que o soluto se disperse e se atrase em relação ao movimento das moléculas de água. O fenômeno de dispersão mecânica numa dimensão $Dm_x [L^2/T]$ é considerado proporcional a velocidade do fluxo e determinado através do coeficiente de dispersividade $\alpha_x [L]$.

$$Dm_x = \alpha_x v_x$$
 eq. 3.15

Os processos de advecção e difusão acontecem de forma conjunta com a dispersão mecânica, se define a Dispersão Hidrodinâmica $D_h [L^2/T]$ numa dimensão como a somatória da dispersão mecânica Dm_x com a difusão efetiva D^*

$$D_h = D_x + D^* \qquad \text{eq. 3.16}$$

O fluxo por advecção e dispersão, numa dimensão, considerando o balanço de massa de fluxo de soluto que entra e sai de um elemento representativo de volume do meio poroso é definido pela eq. 3.17 (Fetter 1999)



Figura 3.8 Volume representativo elementar

$$F_x = v_x n_e C - n_e D_h \frac{\partial C}{\partial x}$$
eq. 3.17

Considerando o balanço de massa de um soluto conservativo num meio poroso homogêneo e isotrópico, o fluxo na direção x é representado pela eq. 3.18 (Fetter 1999).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{eq. 3.18}$$

Na eq. 3.18 o termo D_h é composto por duas componentes, torna-se necessário conhecer o aporte de cada um deles ao transporte de solutos. A baixas velocidades a contribuição maior é da difusão, no entanto com altas velocidades a dispersão mecânica é quem faz o maior aporte. D_h recebe aportes de ambos processos quando a água tem valores intermediários de velocidades. Um parâmetro adimensional denominado numero de Peclet (Pe) (v_x velocidade media, d diâmetro médio das partículas do solo, D* difusão efetiva) permite discriminar o processo dominante usando a Figura 3.9.

$$Pe = \frac{v_x d}{D^*}$$
 eq. 3.19

Neste processo o fluxo direto é dado pela movimentação das moléculas de água frente ao gradiente hidráulico e o fluxo acoplado é a movimentação do soluto em forma conjunta, com a mesma direção das moléculas de água.



Figura 3.9 Relação entre Pe, D^{*} e D_h.(FREEZE and CHERRY, 1979)

3.5 Modelo advecção-dispersão não reactivo

Quando um soluto se movimenta através de um volume elementar de solo a conservação da massa pode ser representada como mostrado na Figura 3.10. Os fluxos de entrada e saída são controlados como explicado em **3.2** e **3.3** (fluxos associados aos gradientes hidráulicos e químicos). Alguns dos processos de perda ou ganho ocorrem por reações de

adsorção pelo solo (a ser explicado no **item 3.6**), precipitação, decaimento radiativos, reações biológicas.

Taxa de variação líquida]	Fluxo de saída		Fluxo de entrada de		Perda o ganho de massa
de massa do soluto dentro	=	de soluto no	-	soluto no elemento	±	de soluto por reações
do elemento		elemento				

Figura 3.10 Principio de conservação de massa a um elemento de solo (FREEZE and CHERRY 1979)

A equação diferencial 3.18 descreve os processo de advecção dispersão não reativo para meio homogêneo, saturado, isotrópico com fluxo uniforme e em estado estacionário.

A eq. 3.19 é solução da eq. 3.18 dada por Ogata (1970), segundo "Freeze and Cherry (1979), para uma coluna de solo (fig. 3.11a) com as seguintes condições de contorno e inicias (coluna infinita $C(\infty,t) = 0$ $t \ge 0$, fonte com concentração constante $C(0,t) = C_0 t \ge 0$, concentração nos poros zero C(x,0) = 0 $x \ge 0$). Outras soluções analíticas podem ser obtidas para outras condições de contorno e iniciais

$$\frac{C}{C_0} = 0.5 \left[erfc(\frac{x - vt}{\sqrt{4D_h t}}) + \exp(\frac{vx}{D_h}) erfc(\frac{x + vt}{\sqrt{4D_h t}}) \right]$$
eq. 3.19

v velocidade linear média da água, x distança , Dh dispersão hidrodinámica, t tempo..

A Figura 3.11b representa a curva de chegada do fluxo de uma solução ideal que não se mistura com a água e que não ocorre nenhum processo que a retrase (não existe dispersão hidrodinâmica), denominando-o fluxo pistão. Neste tipo de fluxo, o soluto percorreu a coluna e quando é coletado na saída da coluna, a concentração determinada é igual a concentração de entrada. Nos solos o processo de transporte de solutos ocorre com dispersão hidrodinâmica, a curva de chegada dos solutos tem a forma sigmoidal da Figura 3.11c.



Figura 3.11 Colocar exemplo de fluxo pistão, fluxo com dispersão.

Quando considerado os efeitos de perda o ganho de solutos, um novo termo deve ser adicionado na eq. 3.18. Se o processo é de adsorção-desorção de solutos, a eq. 3.20 descreve os processos estudados.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\rho d}{n} \frac{\partial S}{\partial t}$$
eq. 3.20

 ρ_d densidade seca, n porosidade, S massa de soluto adsorvido por unidade de massa do solo. $\partial S/\partial t$ representa a taxa de adsorção do soluto e o terceiro termo da eq. 3.20 representa a variação na concentração do fluido gerado por adsorção o desorção. S é dependente da concentração, portanto S = f(C) e segundo Freeze and Cherry (1979):

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$
eq.3.21

por tanto o terceiro termo de 3.20 é

$$-\frac{\rho d}{n}\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\rho d}{n}\frac{\partial S}{\partial C}\frac{\partial C}{\partial t}$$
eq. 3.22

A forma de determinar $\partial S/\partial t$ é apresentado em 3.6

3.6 Adsorção-retardamento, cinética de reações, Batch Test

Num solo argiloso, durante o processo de transporte de solutos acontece adsorção dos mesmos por parte dos argilominerais, da matéria orgânica e dos óxidos e hidróxidos de ferro. Este processo depende das propriedades físico-químicas destes componentes e do meio. As diferentes argilas têm capacidade de troca catiônica (CTC) própia como descrito no Capítulo 2, porém, deve-se avaliar, em cada caso, a capacidade de sorção que varía de um caso para outro em função do pH e do Eh.

A adsorção gera um efeito de retardamento R_d , definido como a razão entre o fluxo médio de espécies químicas que não são adsorvidas v, e a velocidade média de migração do centro de massa das espécies adsorvidas v_c (eq. 3.23) (Freeze and Cherry, 1979).

$$R_d = \frac{v}{v_c} = \frac{vt_c}{L}$$
eq. 3.23

 t_c tempo requerido para o centro de massa do soluto em migração alcance o final da coluna de comprimento *L*. Solutos reativos migran mais devagar (R_d >1) que os solutos não reativos (R_d =1). Para fontes continuas, se assume que o centro de massa ocorre para a

concentração relativa de $C/C_0 = 0.5$ (Freeze and Cherry, 1979). Em teoria representa só reações de troca reversível, mas na prática é difícil de separar essas reações das não reversíveis ou de outros processos como a precipitação. O R_d pode ser obtido com a eq. 3.24.

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d K_p}{\theta}$$
 eq. 3.24

 ρ_d densidade seca, Kp coeficiente de partição, θ umidade volumétrica no *liner*, que no caso de um solo saturado coincide com a porosidade *n* (Freeze and Cherry, 1979). Kp representa a taxa de adsorção do soluto pelo solo.

O R_d pode ser determinado com batch tests, onde o soluto está em contato com toda a superfície das partículas do solo, mas a determinação em coluna deve ser preferida porque o soluto está em contato com uma área menor do solo e representa melhor o que acontece numa barreira argilosa segundo Shackelford (1994). Os ensaios de batch são de execução rápida (7 a 12 dias) segundo Roy et al (1992). Os ensaio em colunas podem demorar meses como mostrado por diferentes autores (Shackelford and Redmond, 1995; Leite 2000; Yong et al. 2001, Paraguassú et al. 2002; Basso 2003 entre outros).

A metodologia de Roy et al. (1992) é a mais usada para determinar a adsorção do solo. Obtidos estes valores de sorção, constrói-se a isoterma de adsorção para os ensaios de equilíbrio. Existem diversas isotermas para avaliar a adsorção, tais como: a linear, a de Freundlich, a de Langmuir, sendo as duas últimas as mais usadas (fig. 3.12). No caso das isotermas linear e Freundlich, elas estabelecem que o solo tem capacidade infinita de sorção. Mas isto não acontece nos solos que tem capacidade adsorção limitada, principalmente, ao valor de CTC das argilas. Por isto a formulação de Langmuir é mais realista para os solos, porque impõe um valor máximo de adsorção. A isoterma com comportamento linear é descrita pela eq. 3.25 (Freeze and Cherry, 1979)

$$S = K_d C$$
 eq. 3.25

onde *S* é a quantidade de soluto adsorvido por massa de solo, *C* a concentração de equilíbrio da solução, K_d é chamado coeficiente de distribuição. A isoterma de Freundlich, eq. 3.26, é das mais usadas nos estudos de equilíbrio.

$$S = K_f C^N$$
eq. 3.26

onde *S* é a quantidade de soluto adsorvido por massa de solo, *C* a concentração de equilíbrio da solução, $\mathbf{K}_{\mathbf{f}}$ é constante de Freundlich e *N* coeficiente experimental de ajuste.

No caso da isoterma de Lagmuir, eq. 3.27, existe um valor máximo de adsorção s_m , *C* a concentração de equilíbrio da solução e o coeficiente de ajuste K_{L} .

$$S = \frac{s_m K_L C}{(1 + K_L C)}$$
eq. 3.27

Existem várias propostas sobre como usar os valores obtidos nos ensaios de batch para calcular o R_d da eq. 3.24. para o caso da isoterma ser linear é obtido diretamente o K_p . Mas no caso da isoterma ser tipo Freundlich ou Langmuir, deve ser diferenciada a expressão para obter a equação diferencial completa de transporte de soluto com retardamento.

A proposta de Roy et al.(1992) para o caso da isoterma de Freundlich é a eq. 3.28, mas considera o fato de R_d depender da concentração pode gerar problemas para determinar a

solução da equação. Propõe a determinação de um valor médio de retardamento (R_d) , usando uma secante a curva, eq. 3.29



Figura 3.12 Curva de adsorção das diferentes isotermas descritas.

$$R_{d} = 1 + \frac{\rho_{d} K_{f} N C^{N-1}}{\theta}$$
eq. 3.28
$$R_{d} = 1 + \frac{\rho_{d} K_{f} C^{N-1}}{\theta}$$
eq. 3.29

Shackelford, Daniel and Liljestrand (1989) consideram adequada esta proposta, no entanto Fetter (1999) propõe que o fator de retardamento, no caso da isoterma de Freundlich, seja calculada segundo eq. 3.30. E no caso de Langmuir tradicional pela eq. 3.31.

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d K_f N C^{N-1}}{\theta}$$
eq. 3.30

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d K_L S_m}{\theta (1 + K_L C)^2}$$
 eq. 3.31

A maioria dos procedimentos avalia as condições de sorção em equilíbrio, mas durante a passagem do soluto pelo solo as condições de sorção não acontecem no equilíbrio, mas sim em condições transientes. A sorção deveria ser avaliada em termos da cinética do processo de troca e não no equilíbrio, para representar melhor o que acontece no solo.

O R_d também pode ser determinado em ensaios de coluna. Segundo Shackelford (1994) uma definição fisicamente comprensível do R_d pode obter-se considerando o balanço de massas restringido a uma coluna finita de área *A* e comprimento *L* (eq.3.32)

$$v \int_{0}^{t} [c_{0} - c_{e}(t)] dt = R_{d} \int_{0}^{t} c_{r}(x, t) dx \qquad \text{eq. 3.32}$$

v velocidade média, c_r concentração residente na coluna, c_e concentração do efluente, c_0 concentração influente onde o fluxo líquido de massa deve ser igual a massa contida no interior da coluna, dividido por c_0

$$L\int_{0}^{T} \left[1 - \frac{c_{e}(T)}{c_{0}}\right] dT = \frac{R_{d}}{c_{0}} \int_{0}^{L} c_{r}(x,t) dx \qquad \text{eq. 3.33}$$

T representa o volume de poros percolados (sendo uma medida adimensional do tempo), para T = ∞ , c_r(0 \le x \le L, ∞)=c₀, então a eq. 3.33 transforma-se em

$$\int_{0}^{T} \left[1 - \frac{c_e(T)}{c_0}\right] dT = R_d \qquad \text{eq. 3.34}$$

A área acima da curva de chegada do soluto representa o fator de retardamento R_d (Shackelford ,1994), portanto resolvendo a eq. 3.33 ou tendo a curva de chegada do soluto obtém-se o parâmetro de retardamento (fig. 3.13)



Figura 3.13 Determinação do R_d usando área acima da curva de chegada, Shackelford (1994)

Quando o transporte de um soluto acontece num solo com capacidade de retenção, a eq. 3.18, de transporte por adveção e dispersão, transforma-se em:

$$R_{d} \frac{\partial C}{\partial t} = D_{h} \frac{\partial^{2} C}{\partial x^{2}} - v_{x} \frac{\partial C}{\partial x}$$
eq. 3.35

Para um ensaio de coluna, com comprimento finito L, com condições de contorno e iniciais para $c_r(x,0)=c_i$; $c_r(0,t)=c_0$; $\frac{\partial c_r(\infty,t)}{\partial t}=0$ a solução analítica de eq. 3.35 é (Shackelford ,1994):

$$\frac{c_r(x,t) - c_i}{c_0 - c_i} = 0.5 \begin{bmatrix} L - \frac{vt}{R_d} \\ erfc(\frac{L}{\sqrt{4}} \frac{D_h t}{R_d} \\ \sqrt{4} \frac{D_h t}{R_d} \end{bmatrix} + \exp(\frac{vL}{D_h})erfc(\frac{L}{\sqrt{4}} \frac{D_h t}{R_d}) \end{bmatrix}$$
eq. 3.36

erfc(X) é a função erro complemento de X

$$erfc(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{X}^{\infty} \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon$$
 eq. 3.37

O número peclet Pe $(P_e = \frac{vL}{D_h})$ representa o efeito relativo do transporte por advecção

baseado na velocidade de percolação v, sobre o transporte dispersivo-difusivo baseado no valor D_h . $P_e \ge 50$ significa que domina o processo de advecção, $P_e \le 1$ domina o efeito de difusão (Shackelford ,1994).

3.7 Difusão e Advecção com Retardamento

Um dos primeiros estudos na área de geotecnia sobre transporte de poluentes é o de Goodall and Quigley (1977). Os autores estudaram a migração do lixiviado embaixo de aterros sanitários na região de Sarnia, no Canadá, constituídos por solos argilo-siltosos . Verificaram que para as condições do aterro (condutividade hidráulica do solo do fundo, altura do nível do chorume) o avanço da migração dos cátions, calculado por advecção, deveria ser de 4 cm, mas tinha atingido 30 cm, compatível com o cálculo realizado para 6 anos. Portanto consideraram a difusão como processo o dominante na migração dos solutos na barreira argilosa do aterro avaliado. Depois deste trabalho, outros pesquisadores começaram a estudar o fenômeno de difusão, adaptando ou desenvolvendo equipamentos e metodologias assim como software para a modelagem do processo (BARONE et al.1989, ROWE and BOCKER 1985, SHACKELFORD et al. 1989, entre outros).

Shackelford (1991) apresenta uma ampla revisão sobre os métodos para avaliar a difusão em barreiras de argila, fazendo uma divisão entre métodos que consideram o estado estacionário e o estado transiente. Alguns desses métodos serão descritos a seguir:

3.7.1 Métodos Estacionários

Este método usado por diferentes pesquisadores nos anos 50 e 60, consiste em uma coluna contendo o solo, ao lado os reservatórios onde são colocadas a soluções C_1 e C_2 , e duas pedras porosas separando os reservatórios do solo na Figura 3.14 (Shackelford, 1991).

A concentração da solução C1 é mantida constante (C1 >> C2). Atingida as condições estacionarias D* pode ser determinado usando a eq. 3.39 (1^a lei de Fick como deltas, no como diferencial)

$$D^* = -\left(\frac{\Delta x}{n\Delta c}\right) J_D = -\left(\frac{L}{n\Delta C}\right) \left(\frac{\Delta m}{A\Delta t}\right)$$
eq. 3.38



Figura 3.14 Difusão em coluna no método de estado estacionário, Shackelford (1991)

L e A (comprimento e área do corpo de prova), ΔC gradiente de concentração e Δm a variação da massa da espécie química, Δt a variação no tempo. Este últimos parâmetros são determinados durante o ensaio, atingido o estado estacionário a variação da massa do reservatório fonte ($-\Delta m_1/\Delta t$) é igual a massa coletada no reservatório da base ($-\Delta m_2/\Delta t$). Não é necessário conhecer o Rd de solo para o soluto em estudo, mas as desvantagem estão no trabalho de reposição da solução no reservatório para mantê-la constante e na coleta no reservatório da base do soluto, no longo tempo de execução do ensaio para solos reativos.

O Método T-lag é outro método de estado estacionário (SHACKELFORD, 1991). O solo é colocado numa coluna com um reservatório fonte acima, onde se coloca o soluto, e um reservatório de chegada abaixo (fig. 3.15). A fonte é mantida com concentração constante C_1 e o reservatório de chegada com concentração zero (C₂). A massa de soluto que difunde através da amostra é coletada na base e analisada. A massa total de soluto coletada na base Qt que difunde pela área é descrita como a integral do fluxo de massa J_D no tempo considerado, eq. 3.39 e eq. 3.40.



Figura 3.15 Difusão em coluna no método Tlag, Shackelford (1991)

$$Qt = \int_0^t J_D dt \qquad \text{eq. 3.39}$$
$$Qt = \left(\frac{nD^*c_1}{L}\right) \left(t - \frac{RdL^2}{6D^*}\right), \qquad \text{eq. 3.40}$$

L comprimento do corpo de prova, *t* tempo, *n* porosidade, D^* coeficiente de difusão efetiva. Quando o comportamento de *Qt* vs *t* se torna linear (fig. 3.16), a reta intercepta o eixo t num ponto $T_L \ e \ D^*$ pode ser obtido da eq. 3.41, mas deve ser conhecido o fator de retardamento R_d.

$$T_L = \frac{R_d L^2}{6D^*}$$
eq. 3.41

A desvantagem do método é a necessidade de conhecer R_d e o tempo de execução longo, ainda que só precise que o estado estacionário seja atingido e não mantido (SHACKELFORD, 1991). Malusis et al. (2001) consideram que ao atingir o estado estacionário $\Delta Q/\Delta t$ = cte, e a eq. 3.42 derivada permite determinar D^* ,

$$D^* = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right) \left(\frac{L}{nC_1}\right)$$
eq. 3.42

concentração constante C_1 , L comprimento do corpo de prova, n porosidade. Assim com esse valor calculado pode-se determinar o valor de R_d usando a eq. 3.41



Figura 3.16. Ilustração da curva de massa acumulada do Método T-lag, Shackelford (1991).

3.7.2 Métodos Transientes

Os métodos transientes têm sido usados por diferentes autores (CROOKS and QUIGLEY 1984, ROWE et al. 1988, BARONE et al. 1989, SHACKELFORD and DANIEL 1991b, BARBOSA et al. 1995, BOSCOV et al. 1999, RITTER et al. 1999, ROWE et al. 2000, LEITE 2001) para avaliar fluxos usando a 2ª Lei de Fick. Existem vários métodos que utilizam estas equações, mas serão apresentados alguns dos métodos de coluna e de reservatório. O método de coluna com fonte decrescente com o tempo é descrito por Rowe et al. (1988). O solo é colocado em uma coluna sobre uma pedra porosa e acima dele um reservatório com solução C_I , Figura 3.17a. Deixa-se diminuir a C 1 do reservatório superior e coleta-se a tempos regulares solução no reservatório do topo e da base, obtendo-se a Figura 3.17.b. Depois de certo tempo de execusão, o corpo de prova é desmontado, fatiado e coletada solução dos poros, determinando-se a concentração de cada fatia (fig. 3.17c).



Figura 3.17 Método de coluna com fonte decrescente, Rowe et al (1988)

Com esses dados obtém-se o valor de D_h usando a solução semi-analítica do programa Pollute. Quando as velocidades de percolação são baixas, domina a difusão e $D_h \approx D^*_{..}$ Segundo o autor pode-se determinar D^* e R_d neste ensaio.

Uma variante deste ensaio é o de reservatório Duplo descrito por Rowe et al. (1988), semelhante ao método de coluna, mas substituí a pedra porosa por um reservatório onde se acumula o soluto que passa pelo solo. Neste reservatório se coletam amostras, mas não é retirado todo o soluto. Os dados são modelados no programa Pollute, como no caso do método de coluna de concentração variável.

3.7.3 Método de Coluna

Este método consiste em usar um ensaio de advecção com baixa velocidade de percolação de forma de desconsiderar a dispersão mecânica e fazer com que a dispersão hidrodinámica D_h possa ser considerada igual a D^* Shackelford (1991)(fig. 3.18).



Figura 3.18 Método de coluna Shackelford (1991)

A fonte é mantida constante. Usa-se a solução analítica de eq. 3.35 modelar e determinar o valor de D^* .

4 COMPORTAMENTO MEMBRANA

4.1 EFEITOS DO GRADIENTE QUÍMICO

Os métodos e as equações descritas para avaliar advecção-dispersão pressupõem a não existência de fluxos acoplados gerados pelo gradiente químico. Isto é considerado válido para solos compostos por areia e/ou cascalhos (por exemplo aqüíferos), mas não é apropriado para solos finos como os usados em barreiras de baixa condutividade hidráulica (MALUSIS and SHACKELFORD, 2002b).

Nos últimos 30 anos têm-se estudado com maior atenção os processos associado a gradientes químico-osmótico, em particular o comportamento de membrana semi-permeável que pode estar presente em barreiras de argilas, como é mostrado por Kemper and Rollins (1966), Olsen (1969), Marine and Fritz (1981), Fritz (1986), Olsen et al. (1990), Keisjzer (2000), Malusis et al. (2001), Malisus and Shackelford (2002), entre outros. O fenômeno químico-osmótico foi considerado como o responsável pelos valores de pressão anômalos e de movimentos da água subterrânea em discordância com a lei de Darcy (GREMBER et al., 1973; MARINE and FRITZ, 1981; FRITZ, 1986; OLSEN et al., 1990; NEUZIL, 2000; GARAVITO et al., 2006; GARAVITO et al., 2007).

Este tipo de comportamento de membrana semipermeável ocorre quando um meio inibe total ou parcialmente a passagem de solutos através dele, induzindo o fluxo do solvente no sentido contrário ao movimento do soluto, denominado de fluxo químico-osmótico. Alguns meios apresentam comportamento de membrana semipermeável não ideal, deixam passar solutos em pequenas quantidades. No caso dos materiais finos, como as argilas, tem sido mostrado por vários autores que pode ocorrer este comportamento, dependendo do tipo de argilomineral, da porosidade e da concentração de solutos, entre outros fatores (KEMPER and ROLLINS, 1966; OLSEN 1969; OLSEN et al. 1990; KEISJZER 2000; MALUSIS et al. 2001).

Em termos práticos da geotecnia ambiental, dois possíveis cenários podem ser visualizados onde ocorrem gradientes químicos, um vertical e outro horizontal (fig. 4.1a,b). No caso vertical a barreira é colocada frente a uma pluma de contaminação (concentração C₁) presente num aqüífero para diminuir o avanço da mesma. No outro caso, um aterro sanitário tem na base uma barreira de solo compactado, com K $\leq 10^{-9}$ m/s, para conter a migração do chorume (concentração C₁) em direção ao aqüífero na base. Considerando que não existem gradientes elétricos e térmicos, os gradientes hidráulicos e químicos geram fluxos de água (q) e de íons (J). O fluxo direto da água por gradiente hidráulico de água (q_h) e de íons por gradiente químico (J_d, J_π) são descritos pelas leis de Darcy e de Fick respectivamente (**Item 3.2 e 3.3**). Ao movimentarem-se as moléculas de água, acoplados se movimentam os íons da solução (J_{ha}) na mesma direção que se movimentam aquelas. O gradiente químico gera o movimento das moléculas da água (q_π) da menor concentração (C₂) para a maior concentração (C₁), de forma a diluir a concentração C₁. Este fluxo de água é denominado fluxo químicoosmótico, para diferenciar-lo de outros fluxos de água gerados por gradientes elétrico ou térmico.



4.1a Cenário barreira vertical4.1b Cenário barreira HorizontalFigura 4.1a,b Cenários de barreira de argila vertical e horizontal com comportamento membrana

Este processo ocorre em solos argilosos e o comportamento membrana pode ser quantificado pelo coeficiente de eficiência químico-osmótico ou coeficiente de eficiência membrana ω , sendo que ω tem valores de 0 a 1 Malusis et al. (2001), Kemper and Rollins (1966); Olsen (1969) e outros pesquisadores denominam este parâmetro como coeficiente de refleção σ . Neste trabalho adota-se da nomenclatura de Malusis et al. (2001). No caso de $\omega =$ 1 o material inibe completamente a passagem de solutos, sendo considerando uma membrana ideal, deixando passar o solvente, enquanto que quando $\omega =$ 0 o material não apresenta comportamento membrana. Na maioria dos solos argilosos os valores do coeficiente variam de $0 \le \omega \le 1$, e dependendo da concentração e da valência do íon pode não ocorrer o efeito membrana, por exemplo, para concentrações maiores que 0,1 M de KCl em GCL de bentonita, segundo Malisus and Shackelford (2002). Existem vários métodos para determinar o valor de ω , baseados na proposta de Kemper and Rollins (1966) ou por Olsen (1969).

4.2 ESTUDOS DA DÉCADA DE 1960

Kemper and Rollins (1966) estudaram o comportamento da bentonita de Wyoming com a passagem de soluções de diferentes concentrações de NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, CaSO₄.

O fluxo de Darcy é descrito por:

$$\frac{\Delta q}{\Delta t} = -K \frac{\Delta P}{\Delta x} \qquad \text{eq. 4.1}$$

 Δ q o fluxo por área (cm³/cm²), Δ t intervalo de tempo (s), *K* coeficiente de condutividade (cm³s/g), Δ P diferença de pressão (dinas/cm²), Δ x espessura da camada do solo (cm). No caso de uma membrana, ao existir gradientes químicos se gera uma diferença de pressão osmótica $\Delta \pi$, que movimenta a água Δ q₀ (fluxo osmótico) no sentido contrário da lei de Darcy com o mesmo K e com um fator denominado de coeficiente de eficiência membrana ω .

$$\frac{\Delta q_0}{\Delta t} = \omega K \frac{\Delta \pi}{\Delta x}$$
 eq. 4.2

 $\Delta\pi$ pode ser calculado pela lei de vant Hoff's quando as concentrações são pequenas.

$$\Delta \pi = RT \sum_{i=1}^{N} \Delta Ci , \qquad \text{eq. 4.3}$$

N número total de solutos, *R* constante universal dos gases (J mol⁻¹ $^{\circ}$ K⁻¹) *T* temperatura absoluta (°K). O fluxo total no caso unidimensional, em estado estacionário e com condições isotérmicas e sem gradiente elétrico, de uma solução através da membrana surge de dividir eq. 4.1 pela eq. 4.2 (Kemper and Rollins 1966).

$$\omega = \frac{-\Delta q_0}{\Delta q} \frac{\Delta P}{\Delta \pi}$$
 eq. 4.4

Na execução do ensaio, Kemper and Rollins (1966) primeiro determinaram o fluxo osmótico através da argila, gerado pela diferença de concentrações das soluções (fig. 4.2). Num reservatório colocaram uma solução C₁ com concentração 3 vezes menor que a concentração da solução C₂ colocada no outro reservatório, sem diferença de pressão ($\Delta P=0$). A medida do fluxo foi realizada em tubos capilares graduados e determinado $\Delta q_o/\Delta t$. Em seguida determinou-se o fluxo de Darcy, colocando nos reservatórios soluções com concentrações iguais ($\Delta \pi=0$) e aplicando uma diferença de pressão ΔP em um dos reservatórios. A medida do fluxo foi realizada em tubos capilares graduados. Para que o fluxo acontecesse eram aplicadas cargas hidráulicas comparáveis as geradas pelo fluxo osmótico, determinando-se *K*. Na seqüência, as soluções eram retiradas e se completavam com diferentes concentrações repetindo a seqüência do ensaio para determinar vários valores de ω .



Figura 4.2 Equipamento de Kemper and Rollins (1966). A solo, B o-ring, C pedra porosa, D reservatórios das soluções, E tubo capilar

Segundo os autores os valores de ω foram maiores: para soluções com cátions monovalentes que com divalente, nas soluções com ânions divalentes que com monovalentes, quando decresce o conteúdo de água no solo (solo não saturado), quando decresce a concentração da solução de saída. As explicações deste fenômeno foram atribuídas ao efeito da dupla camada difusa. Por exemplo, ao colocar a bentonita frente a solução de NaCl 0,1 M o valor de ω =0, no entanto para CaCl₂ o valor de ω =0 para a concentração 0,02 M.

Olsen (1969) desenvolveu um equipamento para medir fluxos simultâneos, em argilas compactadas, gerados por gradientes hidráulico, osmótico e elétrico e mediu as pressões usando transdutor diferencial de pressão, com as soluções sendo circuladas com uma bomba seringa (fig. 4.3). Com embasamento na termodinâmica de processo irreversível é possível
determinar os fluxos de água, cátions e ânions através das argilas sob condições de saturação, isotérmicos, homoiônicos e unieletrolíticos. Adaptações desse equipamento são os mais usados na atualidade, por ser um método que envolve menos passos, com menos fontes de erro, tornando-se de execução rápida (KEIJZER et al. 1999; MALUSIS et al. 2001; MUNIZ, 2003) que o método desenvolvido por Kemper and Rollins (1966).



Figura 4.3 Equipamento de Olsen (1969). A solo, B bloco ajuste lateral, C e E eletrodo, D pedra porosa, F o-ring, H_{i (1-3)} reservatórios das soluções, J bomba seringa, I fonte de corrente, K potenciometro, L transdutor diferencial de pressão, M registro,

A pressão osmótica gerada pela diferença de concentrações, para soluções diluídas, entre a base e o topo do corpo de prova pode ser calculada com a eq. de vant Hoff (eq. 4.3). O coeficiente $\boldsymbol{\omega}$ é a razão entre a diferença de pressão ΔP e a diferença de pressão osmótica $\Delta \pi$, quando não existe fluxo de solução ou corrente.

$$\omega = \frac{\Delta P}{\Delta \pi}$$
 eq. 4.5

A eq. 4.6 permite o cálculo do coeficiente *w* segundo a proposição de Olsen (1969).

$$\omega = \frac{A_{13}}{RTC_b}$$
 eq. 4.6

 A_{13} coeficiente experimental, C_b concentração na base, R constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹) T temperatura absoluta (K). Todos esses dados são obtidos diretamente do ensaio realizado com o equipamento desenvolvido pelo autor. Olsen (1969) estudou o comportamento da caulinita de Georgia, usando soluções de NaCl (1 a 5 x10⁻³ N), variando o fluxo da solução e aplicando corrente elétrica. Para o valor de maior concentração; n = 0,194 (densidade alta), com fluxo e corrente nulo, obteve $\Delta H = 2,1$ kPa e determinou um $\omega = 0,336$. No entanto para n = 0,445, $\Delta H = 0,46$ kPa obteve $\omega = 0,080$. Portanto, o coeficiente de eficiência químico osmótico aumenta ao diminuir a porosidade.

4.3 ESTUDOS DA DÉCADA DE 1980-1990

Fritz and Marine (1983) estudaram uma bentonita com CTC de 98 cmol/kg, num equipamento semelhante ao de Olsen (1969), compactada em valores de porosidade (n) de 0,59 e 0,41 e obtiveram condutividade hidráulica de 1,5 x 10^{-13} m/s. Soluções de NaCl (concentrações de 0,01; 0,095 e 0,95 M) foram circuladas através da membrana por hiperfiltração com ΔP constante de 17,5 MPa .

Para as amostras com n = 0,59 e a faixa de concentrações descrita, obtiveram ω de 0,87; 0,69 e 0,04 para concentrações crecentes. No caso de n= 0,41 os ω obtidos foram de 0,89, 0,79 e 0,3.

Olsen et al. (1990) apresentaram dados obtidos num equipamento triaxial, com adaptações para movimentar as soluções com uma bomba seringa através do corpo de prova e

um transdutor diferencial de pressão para monitorar as pressões. Neste equipamento triaxial estudaram uma caulinita com baixo grau de compactação. Durante o ensaio circularam solução de 1 M de NaCl pela base, impedindo o fluxo através do corpo de prova, obtendo valores de pressão de alguns centímetros, equivalente a $\Delta P=1$ kPa. Em seguida, permitiram a passagem da solução através do corpo de prova, diminuindo a pressão como era esperado. Após, circularam água e repetiram o procedimento com 0,5 M de CaCl₂, obtendo valor de $\Delta P=1$ kPa, semelhante a pressão quando circularam NaCl.

4.4 ESTUDOS DA DÉCADA DE 2000

Keijzer (2000) avaliou o comportamento membrana em ensaios com bentonita Na e com lodos de portos (harbour sludge) da Holanda. Para isto desenvolveu um permeâmetro de parede flexível, com transdutores de pressão para controlar a pressão da câmara e determinar pressão osmótica e buretas graduadas para medir o fluxo de água movimentada pela pressão osmótica.

A bentonita tinha CTC de 68 cmol/kg, e os corpos de prova foram compactados com porosidades de 0,64 e 0,56 e espessura de 0,002 m. As soluções usadas foram de NaCl, num ensaio as concentrações na base e no topo foram de 0,01 M e 0,1 M respectivamente e no outro ensaio 0,1 M e 0,6 M.

Um dos ensaio (AWy-a) foi executado com concentrações de 0,1 M e 0,6 M na base e no topo, e n=0,64. O desenvolvimento inicial deste ensaio foi com reservatório aberto por 48 horas e determinou-se um fluxo $J_w = 0,48 \text{ cm}^3/\text{dia}$ do reservatório de menor concentração para o reservatório de maior concentração e ΔP = - 0,6 kPa ($\Delta P = P_{0,6} - P_{0,1}$). O autor considera que isto é devido a osmose química. Em seguida, cerrou os reservatórios e monitorou a pressão osmótica. Atingiu ΔP = - 4,7 kPa em 24 horas, mas logo começou a crescer, atingindo valores positivos (fig. 4.4). Simultaneamente determinou-se a condutividade elétrica (CE) no reservatório de menor concentração, aumentando de 6 a 8,5 mS/cm.

Outro ensaio (AWy-b) foi executado com a mesma concentração que AWy-b, mas com o reservatório aberto. Atingiu ΔP = - 0,7 kPa em 288 horas (12 dias), logo em seguida começou a crescer atingindo valores positivos (fig. 4.5).

No outro ensaio as concentrações na base e no topo foram de 0,01 M e 0,1 M e n = 0,55. O desenvolvimento do ensaio foi com reservatório fechado. A amostra de bentonita AWy-c com menor porosidade gerou pressões que se estabilizaram em -6 kPa e apresentou um progressivo aumento da condutividade elétrica no reservatório, estabilizando-se após 30 dias de ensaio (fig. 4.6). Os valores de $\boldsymbol{\omega}$ determinados pelo método de fluxo foram de 0,03 e pelo método das pressões de 0,015.



Figura 4.4 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal numa bentonita AWy-a (ΔP=Ps-Pa) Keijzer (2000). Dois estágios: Reservatório aberto e cerrado.

Os lodos dos portos (harbour sludge) tinham CTC de 24 cmol/kg (BK) e 15 cmol/kg (BMR) e conteúdo de argila de 56 % e 26 % respectivamente. Os corpos de prova foram compactados com n = 0,51 e n = 0,34, espessura de 0,002 m e as soluções usadas foram de NaCl 0,01 M e 0,1 M.



Figura 4.5 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal numa bentonita AWy-b (ΔP=Ps-Pa). Reservatório aberto. Keijzer (2000).



Figura 4.6 Determinação da pressão osmótica e da migração de solutos usando condutividade elétrica, mostrando comportamento de membrana não ideal numa bentonita AWy-c (ΔP=Ps-Pa). Reservarório fechado. Keijzer (2000).

No caso da amostra BK foram obtidos valores de $\Delta P (\Delta P=Pa-Ps)$ de 2,5 kPa (fig. 4.7) a -5,5 kPa, após 3 dias de ensaio. Verificou-se a movimentação da água do reservatório com solução diluída para o reservatório de solução concentrada. Os valores de ω determinados pelo método de fluxo foram de 0,008 a 0,03 e pelo método das pressões variou de 0,01 a 0,022. Nas amostras de BRM não foi verificada a geração de pressão osmótica, também não observou-se fluxo de água do reservatório de menor concentração para o de maior concentração. Portanto, não se verificou o comportamento membrana, devido ao baixo conteúdo de argila e a sua mineralogia composta por pouca esmectita. Na tabela 4.1 observa-se a influência da concentração e da mineralogia no valor de ω .



Figura 4.7 Determinação da pressão osmótica, mostrando comportamento de membrana não ideal na amostra BK (ΔP=Pa-Ps) Keijzer (2000)

	NaCl	$\Delta \pi$ (kPa)	ΔP (kPa)	n	ω
	0,01 - 0,1 M	421	-6,3	0,55	0,015
Bentonita	0,1 -0,6 M	2367	-4,7	0,64	0,002
BK	0,01 – 0,1 M	421	2,4	0,51	0,01

Tabela 4.1 Pressões osmóticas e coeficiente membrana de diferentes solos, Keizjer (2000)

Na pesquisa desenvolvida por Malusis et al. (2001) é apresentada uma formulação semelhante a de Kemper e Rollins (1966) para o fluxo total de líquidos \mathbf{q} num solo fino que apresenta comportamento membrana (caso unidimensional), em ausência de corrente elétrica e sem considerar a dispersão mecânica (D_m).

$$q = q_h + q_\pi = \frac{-k_h}{\gamma_w} \frac{\Delta P}{\Delta x} + \omega \frac{k_h}{\gamma_w} \frac{\Delta \pi}{\Delta x}$$
eq. 4.7

q_h fluxo de Darcy, q_π fluxo químico-osmótico k_h condutividade hidráulica (m.s⁻¹), γ_{ω} peso específico da água (kN.m⁻³), $\Delta \pi$ diferença de pressão químico osmótica (kPa), ΔP diferença de pressão (kPa), Δx espessura da camada do solo (m).

Malusis et al. (2001) desenvolveram um equipamento (fig. 4.8) composto por uma célula, de parede rígida, que contém a amostra e duas pedras porosas, na base e no topo da amostra. Nas pedras porosas é obtida a diferença de pressões usando um transdutor diferencial de pressão com aquisição automatizada dos dados. Através das pedras porosas são movimentadas as soluções com diferentes concentrações, com auxílio de uma bomba seringa (bomba tipo pistão, embolo), usando dois reservatórios para armazenar as soluções e dois reservatórios para coletar o fluído percolado pelas pedras porosas. Este equipamento mantém o volume constante, impedindo o fluxo osmótico, portanto pode-se medir a pressão osmótica e

determinar os parâmetros: coeficiente de difusão efetiva D^* (eq. 3.43) e fator de retardamento R_d (eq. 3.41) usando o método Tlag (método de estado estacionário), descrito no **Item 3.7.**

Com este equipamento avaliaram dois GCLs, com porosidade entre 0,78 e 0,79 com concentrações de KCl de 0,0087 M e 0,047 M (Tabela 4.2). Obtiveram - ΔP de 19,5 e 28 kPa, sendo que a pressão gerada é maior quando aumenta a concentração usada, mas são valores menores aos calculados pela teoria, que seriam 43 a 234 kPa respectivamente. A taxa de chegada de Cl⁻ ($\Delta Q_t/\Delta t$) é maior que a de K⁺, e o tempo de interseção (Tlag) do Cl⁻ é muito menor (quase 3 vezes) que o K⁺. Com estes resultados pode-se calcular D^{*} e R_d.



Figura 4.8 Equipamento desenvolvido por Malusis et al. (2001).

Determinaram, para a concentração de 0,0087M no K⁺, D^{*}= 9,07 x10⁻¹¹ m²/s e R_d = 9,1; e para o Cl⁻ D^{*}= 1,16 x10⁻¹⁰ m²/s e R_d = 1,4. O resultado obtido permite considerar o Cl⁻ como traçador ($R_d \approx 1$), e o valor de $R_d = 9,1$ do K⁺ mostra a capacidade de adsorção de cátions da argila que compõe o GCL. Os valores do coeficiente de eficiência membrana calculados foram de $\omega = 0,46$ e $\omega = 0,14$ para as concentrações de 0,0087 M e 0,047 M respectivamente.

Ao finalizar o ensaio foi novamente determinada a condutividade hidráulica, mantendose na faixa de 10⁻¹¹ m/s, apesar de um aumento de 61 % para a solução de 0,047 M e de 31 % para a solução 0,0087 M. Estes aumentos são menores que os observados em bentonitas de outros GCLs apresentados no **item 3.2.3**.

L (m)	ц	Co mg/l (M)	$\Delta \pi$ (teórico) kPa	–∆P (kPa)	8	$\Delta Q/\Delta t$ x10 ⁻⁶ (g/m ² /s)	Tlag (h)	D* x10 ⁻¹¹ m ² /s	$R_{d} K^{+}$	R _d CI ⁻
0,01	0,78	K 340	43	19,5	0,49	2,43 (K)	466 (K)	9,07 (K)	9,1	1,4
		(0,0087)				2,82 (Cl)	168 (Cl)	11,6 (Cl)		
0,01	0,79	(0,047)	234	28	0,14	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 4.2 Parâmetros e resultados dos ensaios de comportamento membrana de Malusis et al. (2001).

nd dados não apresentados

Outros resultados obtidos com o equipamento da Figura 4.8 são apresentados por Malusis and Shackelford (2002a), avaliando GCLs com porosidades entre 0,78 e 0,80, com 4 concentrações de KCl (0,0039 M; 0,0087 M; 0,020M e 0,047 M). Obtiveram - Δ P de 11,5 a 28 kPa (Figura 4.9), valores que aumentam com o aumento da concentração usada, mas são valores menores aos calculados pela teoria (18 a 201 kPa).

Nas concentrações de 0,0039 e 0,0087 M a pressão osmótica demorou em estabilizar-se, 10 e 6 dias respectivamente, mantendo-se constante depois. No entanto para as concentrações 0,02 M e 0,047 M em 2 a 3 dias atingiu um valor máximo (32 kPa e 42 kPa respectivamente) e para logo enseguida diminuir até 28 kPa e 32 kPa mantendo-se constante depois de 15 dias de ensaio (Figura 4.9). Observa-se que em todos os ensaios existe uma pressão osmótica inicial (ΔP_0) quando é circulada água na base e no topo de corpo de prova, associada segundo os autores a possíveis diferencias no sistema de circulação (MALUSIS and SHACKELFORD, 2002a)

O coeficiente de eficiência quimico-osmótico diminuiu com o aumento da porosidade e da concentração da solução de KCl (Figura 4.10). Este comportamento é consistente com o comportamento esperado usando a Teoria da dupla camada difusa, uma vez que ao aumentar a concentração da solução influente a dupla camada se reduz, aumentando a porosidade efetiva e diminuindo o comportamento membrana e, portanto, o coeficiente químico-osmótico *ω*.



Figura 4.9 Determinação da pressão osmótica para diferentes concentrações da solução (MALUSIS and SHACKELFORD, 2002a).

No trabalho de Malisus and Shackelford (2002b) o fluxo total foi descrito em três componentes (eq. 4.8): um termo que contempla o comportamento membrana associado ao gradiente hidráulico e a concentração de íons, outro termo dependente do gradiente químico osmótico e da concentração e um termo que é a dispersão hidrodinâmica:

$$J = J_{ha} + J_{\pi} + J_d = (1 - \omega)q_hC + q_{\pi}C - \eta D * \frac{\partial C}{\partial x}$$
eq. 4.8

J fluxo total de soluto é a somatória dos fluxos de soluto por adveção J_{ha} , fluxo de soluto químico osmótico J_{π} e fluxo de soluto por difusão J_d , onde ω coeficiente de eficiência químico-osmótico, q_h fluxo de Darcy, C concentração molar do soluto, q_{π} fluxo químico-osmótico, n porosidade, D^{*} coeficiente de difusão efetiva.



Figura 4.10 Determinação do coeficiente de eficiência químico-osmótico do GCL em função da porosidade e da concentração da solução (MALUSIS E SHACKELFORD, 2003).

Sem o efeito membrana, $\omega = 0$, não existe fluxo químico osmótico, assim $q_{\pi} = 0$ e portanto o transporte de soluto é o caso tradicional de advecção e dispersão hidrodinâmica.

Avaliando-se o fluxo acoplado de solutos o comportamento membrana afeta o fluxo de solutos por hiperfiltração, gerando uma redução do fluxo advectivo $(1-\omega)$, e por advecção acoplada de solutos ($q_{\pi}C$), dado que existe movimento de líquidos pelo gradiente químico na direção oposta a fluxo por gradiente hidráulico.

O uso de modelos que não consideram o comportamento membrana semi-permeável conduz a obtenção de valores para o transporte de solutos que não refletem os resultados obtidos nos ensaios, quando ocorre também o fluxo químico-osmótico. Os modelos de previsão, usando fluxos acoplados geram melhores aproximações que os modelos de advecção-dispersão, como mostram Malisus and Shackelford (2004).

No trabalho de Malusis et al. (2001) é indicado como uma vantagem do equipamento desenvolvido, a capacidade de poder medir a pressão osmótica gerada pela diferença de concentrações e a determinação de fatores ω , τ , D^{*} e R_d, usando as curvas acumuladas de solutos do método estacionário Tlag. No entanto, nos trabalhos posteriores (MALUSIS and SHACKELFORD 2002b, 2002c, 2004) avaliam o comportamento membrana de GCL e apresentaram as curvas acumuladas de soluto vs. Tempo (método Tlag), mas determinam só os valores ω , τ de D^{*}. Observa-se na Tabela 4.3 que ao aumentar as concentrações das soluções diminui o *Tlag* e o D^{*}, isto mostra que o valor do coeficiente de difusão determinado depende da concentração de KCl usada. Isto acontece quando os ensaios atingem o estado estacionário, variando D* do K⁺ de 4x10⁻¹¹ a 2x10⁻¹⁰ m²/s, portanto o coeficiente de Difusão Molecular não é constante como é mostrado teoricamente por Malusis and Shackelford (2002b).

Com os valores obtidos nos ensaios pode ser calculado o valor de R_d . Estes valores aumentam com a concentração de KCl, ver Tabela 4.3 (MALUSIS and SHACKELFORD 2004). O fato de R_d aumentar conjuntamente com a concentração não era esperado. Considerando uma adsorção não linear (Freundlich, por exemplo) o valor de R_d deveria diminuir com o aumento da concentração para uma massa finita de solo. Isto pode ser observado claramente em trabalhos onde se usa o processo de adveção para determinar o fator R_d (LEITE 2000, BASSO 2003, entre outros).

A forma de cálculo do R_d pode estar ocasionando este problema, pois considera que deve ser atingido o estado estacionário para se obter o valor de Tlag e a declividade da curva, calcular D^* e por último calcular R_d . Os autores não fazem comentário sobre este fato. No entanto, mesmo tendo justificado como um ganho poder se obter R_d e D^* no mesmo ensaio, usando o equipamento por eles desenvolvido (MALUSIS et al. 2001), é pouco a utilizam para esta finalidade nos trabalhos posteriores (Tabela 4.3)

Autor	material	L (m)	n		Со	ω	ΔQ	$/\Delta t \ x 10^{-6}$	Tlag	$D^* x 10^{-11}$	$R_d K^+$
				$K^+ n$	ng/l (M)		(§	g/m ² /s)	(horas)	(m^2/s)	
Malusis et al	GCI	0,01	0,79	340	(0,0087)	0,49		2,43	466	9,07	9,1
(2001)	GCL										
		0,01	0,8	152	(0,0039)	0,63		0,538	738	4,39	7,0 ¹
Malusis and		0,01	0,79	340	(0,0087)	0,49		2,43	466	9,07	9,1 ¹
Shackelford	GCL	0,01	0,79	782	(0,020)	0,32		12,0	444	19,1	18,3 ¹
(2002c)		0,01	0,78	1838	(0,047)	0,14		28,7	340	19,9	14,6 ¹
Autor	r	mate	rial	L (m)	n	С	0	ω	τ_{a}	R _d Cl⁻	$R_d K^+$
						K^+ mg	/l (M)				
Malusis and Shack	relford (2004)	GC	T	0,01	0,79	340 (0),0087)	0,49	0,063	1,53	12,6
warusis and Shack	(2004)	UC	L	0,01	0,78	1838	(0,047)	0,14	0,119	1,94	17,5

Tabela 4.3 Parâmetros de difusão, efeito membrana e retardamento de Malusis e colaboradores.

 ${}^{1}R_{d}$ calculado a partir dos dados da tabela

Van Impe (2002) estudou o comportamento membrana em: GCL com bentonita sódica, caulim e mistura de caulim (80%) com bentonita (20%). A pesquisa foi desenvolvida num equipamento semelhante ao de Malusis et al (2001). Segundo Van Impe (2002) o

comportamento membrana de um material cumpre a função de não deixar passar íons, mantendo a diferença de pressão osmótica entre as soluções com diferentes concentrações que a membrana separa. A seletividade é gerada por dois fatores: o tamanho dos poros e a adsorção negativa ou efeito Donnan. O primeiro caso ocorre quando o tamanho do poro é menor que o íon, efeito que pode acontecer em materiais muito compactados. Por exemplo, um folhelho tem tamanho de poros de 1 nm a 5 nm, uma bentonita densa 1,5 nm, uma argila solta 10 nm a 10000 nm.

O efeito Donnan gera a exclusão de ânions quando a dupla camada das argilas se solapam, isto acontece nos poros das argilas com tamanho de até 50 nm. Ao não deixar passar os ânions e como deve manter-se a eletroneutralidade da solução, os cátions também não atravessam o poro. Alguns íons como Na, K, Mg, Ca têm tamanho de 0,5 nm a 1 nm quando hidratados, portanto são os poros menores seriam os responsáveis pelo efeito membrana em soluções com estes íons segundo Van Impe (2002).

A concentração da solução utilizada por Van Impe (2002) foi 6g/l de MgCl₂.6H₂O no caulim e na mistura caulim-bentonita, e solução de KCl 0,0039 M no GCL. No caso do caulim não foi registrada pressão osmótica de forma continua(fig. 4.11).



Figura 4.11 Desenvolvimento da pressão osmótica no caulim

No caso do GCL determinou-se a pressão osmótica de 15 kPa em 15 a 20 dias de ensaio (fig. 4.12). Na mistura caulim-bentonita atingiu um valor máximo de 6,5 kPa e logo decresceu até 2 kPa, mas o ensaio foi executado só por 3 dias (fig. 4.13). Observa-se que quando se troca a solução das seringas, detendo o ensaio a cada 2 a 3 dias, acontece uma queda na pressão que após um dia do reiniciio do ensaio atinge o valor anterior (fig. 4.12).



Figura 4.12 Desenvolvimento da pressão osmótica no GCL



Figura 4.13 Desenvolvimento da pressão osmótica na mistura caulim-bentonita

Shackelford and Lee (2003) usaram o equipamento desenvolvido por Malusis et al. (2001) para avaliar o comportamento de um GCL frente a uma solução 0,005 M (200 mg/l) de CaCl₂. O embasamento teórico usado foi o mesmo de Malusis et al (2001), Malusis and Shakelford (2002a, 2003).

Determinaram um valor máximo de pressão osmótica de 19,3 kPa aos 9 dias e o decréscimo dela até atingir 0 kPa em 45 dias. O valor do coeficiente de eficiência químico osmótico foi $\omega = 0,52$ (calculado à máxima pressão osmótica) e $\omega = 0$ depois de 45 dias. A queda ou destruição do comportamento membrana é atribuída ao colapso de dupla camada pelo aumento da concentração de Ca⁺² na água dos poros do GCL, sendo um processo físico-químico o responsável pelo comportamento, concordando com o observado por outros autores. Durante o ensaio verificaram que o tempo requerido para destruir o comportamento membrana foi o mesmo que para atingir o estado estacionário na chegada do Ca⁺².

Os valores de coeficiente de difusão obtidos foram para o Cl⁻ D^{*} = 1,21 x10⁻¹⁰ m²/s e para o Ca⁺² D^{*} = 1,10 x10⁻¹⁰ m²/s. O fator de retardamento R_d não foi calculado pelos autores. Eles concluiram que concentrações baixas de Ca⁺² geram, inicialmente, um alto valor de eficiência químico-osmótico, mas que, no entanto, com o passar do tempo tem a capacidade de destruir o comportamento membrana.

Este efeito sobre a dupla camada também acontece nos ensaios de advecção ou para determinar a condutividade hidráulica em GCLs frente a diferentes soluções (ver **item 3.2.3**). Portanto no uso de bentonita como barreira hidráulica podem acontecer comportamentos não desejados, por exemplo, o aumento da condutividade hidráulica se acontecerem mudanças na dupla camada, seja pelo aumento da concentração da solução ou pela presença de cátions divalentes (na faixa de 0,005 M ou superiores).

No Brasil, um estudo de comportamento membrana em folhelhos da bacia de Campos-Brasil e do mar do Norte-Noruega foi desenvolvido por Muniz (2003). Para isto, desenvolveu um equipamento com as seguentes características: uma célula de parede flexível (tipo triaxial) para aplicação de altas pressões de confinamento (3 e 6 MPa), sistema de circulação de fluidos na pedra porosa do topo, um conjunto de transdutores para a leitura de pressão junto com um sistema de aquisição. A formulação teórica usada foi a mesma que apresnetada nos parágrafos anteriores neste capítulo.

Usaram como soluções para a difusão $CaCl_2 em 6$ amostras (em concentrações de 15 %, 25 % e 35 %), formiato de sódio (NaCOOH) e óleo mineral. O folhelho da bacia de Campos tem 50 % de argila, com CTC de 38 cmol/kg e mineralogia ilita-esmectita, caulinita e clorita. Tem porosidade de 0,4 e densidade de 20 KN/m³. O fator de retardamento R_d = 1,03 foi calculado a partir de ensaio de batch test para a concentração de CaCl₂.

Nos primeiros ensaios tiveram problemas no equipamento, não conseguindo medir as pressões osmóticas. Solucionados os problemas, após de saturar o corpo de prova com pressão confinante de 3 MPa e estabilizada a pressão no topo e na base do corpo de prova, substituiram a água da pedra porosa superior pela solução, usando uma bomba de fluxo fixo. Registraram a pressões osmóticas que variaram de 163 kPa a 1045 kPa. Com estes valores calculou-se um coeficiente de eficiência químico osmótico (ω) variando de 0,009 a 0,018. O tempo de execução não superou 96 h (4 dias). A difusão efetiva (D*) do Ca²⁺ calculada variou de D^{*} = 1,2 a 17,4 x 10⁻¹¹ m²/s.

Yeo et al. (2005) avaliaram o comportamento membrana em função da tensão confinante, do volume de vazios e da condutividade hidráulica frente a solução de KCl. Para isto usaram um solo argiloso (CL) e em uma areia (SP), na qual foi acrescentando bentonita (5%). Ambos os solos foram avaliados no seu uso como barreiras verticais (fig. 4.1a). O solo CL tem CTC de 10 cmol/kg e a solução usada de KCl 3,88 mM (152 mg/l).

As avaliações do comportamento membrana foram realizadas no equipamento desenvolvido por Malusis et al. (2001), ajustando o cabeçote em diferentes alturas para obter 3 índices vazios para os solos.

Para o solo argiloso obtiveram $-\Delta P$ de 0,34 kPa; 0,46 kPa e 0,46 kPa, aumentado com a diminuição do índice de vazios (e) de 1,008; 0,805 e 0,605, observando-se que no último estágio a diminuição do índice de vazios não produziu nenhum efeito no aumento da pressão osmótica. O coeficiente de eficiência químico-osmótico calculado com as pressões geradas são $\omega = 0,018$, $\omega = 0,024$, $\omega = 0,024$ respectivamente.

No caso da mistura areia-bentonita obtiveram $-\Delta P$ de 2,23 kPa; 2,78 kPa e 3,14 kPa, aumentado com a diminuição do índice de vazios e de 1,212; 1,012 e 0,812. O coeficiente de eficiência químico-osmótico $\omega = 0,118$, $\omega = 0,147$, $\omega = 0,166$. Nos dois casos o coeficiente de eficiência químico-osmótico aumentou com aumento do confinamento e a condutividade hidráulica diminui ao diminuir e.

Observa-se que em todos os ensaios existe uma pressão osmótica inicial (ΔP_0) quando é circulada água na base e no topo de corpo de prova, tanto no solo argiloso (2,6 kPa) como na mistura areia-bentonita (3,6 kPa), associada, segundo os autores, a possíveis diferencias no sistema de circulação. Isto também aconteceu nos ensaios de Malusis and Shackelford (2002a).

Ambos os solos apresentaram comportamento membrana quando usados como barreira. Num cenário de movimento horizontal de uma pluma de contaminação num aqüífero, uma barreira vertical com estes solos poderia atuar, reduzindo o fluxo, pelo fato de gerar uma diminuição no gradiente hidráulico.

Henning et al. (2006) estudaram dois solos usados como barreiras verticais, um de New Jersey (classificado como SC) e outro de Delaware (classificado como SP-SC). Bentonita na proporção de 3 % a 4 % foi adicionada em ambos os solos. As avaliações do comportamento

membrana foram realizadas no equipamento desenvolvido por Malusis et al. (2001), usando concentrações 11 a 14 mM (430 a 547 mg/l) de KCl. Valores de pressão osmótica em ensaios com diferentes **e** foram determinados e calculado $\boldsymbol{\omega}$.

No solo de Delaware obtiveram $-\Delta P$ de 0,08 kPa; 0,68 kPa e 0,81 kPa, aumentado com a diminuição do índice de vazios e de 0,7; 0,55 e 0,40 respectivamente. O coeficiente de eficiência químico-osmótico $\omega = 0,00134$, $\omega = 0,0114$, $\omega = 0,0135$.

No caso do solo de New Jersey os valores de $-\Delta P$ de 0,73 kPa; 0,83 kPa e 0,88 kPa, aumentado com a diminuição do índice de vazios **e** de 0,89; 0,75 e 0,60 respectivamente. O coeficiente de eficiência químico-osmótico foi $\omega = 0,0104$; $\omega = 0,0118$ e $\omega = 0,0125$.

Os valores de pressão obtidos foram baixos comparados com os obtidos por Yeo et al (2005) em outras barreiras verticais, a sua vez muito menores que aqueles de outros estudos usando GCLs, descritos anteriormente neste capítulo. Estes resultados concordam com outros estudos que mostraram que ao diminuir a porosidade ou o índice de vazios aumenta ω .

A maioria das pesquisas avaliou o comportamento membrana em ensaios de laboratório, outras (FRITZ and MARINE, 1983 e NEUZIL, 2000) mostram evidências indiretas do desvio da lei de Darcy, considerando que o efeito osmótico é o responsável. Garavito et al (2007) desenvolveram um estudo em campo, na unidade geológica denominada Boom Clay na Bélgica. Esta unidade é estudada a mais de 25 anos como repositório de material radiativo, sendo necessário conhecer se existe o fenômeno osmótico, e se pode ser estendido para os resíduos radiativos.

Esta Boom Clay tem 60 % de argila, mistura de ilita-esmetita, porosidade de 40 % e condutividade hidráulica de 10^{-12} m/s, sendo considerado um depósito sobre-consolidado. A solução dos poros contem NaHCO3, pelo qual optaram por usar este soluto para avaliar o comportamento em duas concentrações (0,014 M e 0,14 M). Usando a solução de maior concentração obtiveram $\Delta P = 20$ kPa monitorado em 3 pontos separados 0,5 m entre eles,

rapidamente atingiu-se a pressão osmótica. O valor de coeficiente de eficiência químico osmótico calculado para a maior concentração foi $\omega = 0,07$, para a menor concentração $\omega = 0,49$.

Na Tabela 4.4 sintetizam-se resultados de pesquisas em diferentes solos. Observa-se que muitos pesquisadores usaram NaCl e a argila usada é uma bentonita sódica, sendo difícil separar os processos que acontecem desde o Na da solução para o solo e do Na do solo para a solução. Só nos trabalhos do grupo de Shackelford (Malusis, Yeo, Henning) e de Van Impe (2002) observa-se a preocupação de usar cátions diferentes do Na nas soluções, usando KCl ou CaCl₂.

Autor	Material	Solução	ΔΡ	Equipamento	θ	n	Concentração	ω
			kPa					
		NaCl					0,002 - 0,06 N	0,7 - 0,01
Kemper and Rollins	Bentonita	Na_2SO_4		Parede rígida	0.91		0,002 - 0,02 N	0,47 - 0,01
(1966)	Dentoniu	CaCl ₂		Tareae figida	0,91		0,0006-0,02 N	0,25 - 0,01
		CaSO4					0,0006-0,02 N	0,45 - 0,02
Olson(1060)	Coulinite	NaCl		Derede rígide		0,44	5×10^{-3} N	0,08
Olsell (1909)	Caulinta	NaCi	i areae rigida			0,19	JATO IN	0,336
							0,01 M	0,87
						0,59	0,095 M	0,69
Fritz and Marine				5 1 / 1			0,95 M	0,04
(1983)	Bentonita	NaCl		Parede rígida			0.01 M	0.89
()						0,4	0,095 M	0,79
							0,95 M	0,30
O_{1} of a_{1} (1000)	Caulinita	NaCl	1	Parede		0.51	1 M	nd
Oisen et al. (1990)	Caulinita	CaCl ₂	1	flexível		0,31	0,5 M	nd

Tabela 4.4 Resumo de materiais, soluções, equipamentos e ω em pesquisas de comportamento membrana (continua)

Autor	Material	Solução	ΔΡ	Equipamento	θ	n	Concentração	ω
			kPa					
		NaCl	6			0,55	0,01-0,1 M	0,015
			7			0,65	0,1-0,6 M	0,002
Keizier (2000)	Bentonita			Parede				
Keizjei (2000)				flexível		0,51	0,01-0,1	0,01
	Solos BK		2,5					
	GCL							
Van Impe (2002)	caulim-	MgCl ₂ .6H ₂ O		Parede rígida			6 g/l	nd
	bentonita							
	Folhelho		163 a	Parede		0,40	15 %, 25 %, 35	0,009 a
	(ilita-		1045	flexível			%	0,018
Muniz (2003)	esmectita,	NaHCO ₃						
	caulinita,							
	clorita)							
Sheeleelford and Las	GCL-		Mán				0,005 M	máx. = 0,52
	Bentonita	CaCl ₂	Max.	Parede rígida	0,72		(200 mg/l)	final= 0
(2003)	Na		19,3					
Malusis and	GCL-						0,0087 M	
Shackelford (2004)	Bentonita	KCl	19,7	Parede rígida		0,79	(340 mg/l)	0,49
	Na							
			0,34			0,52		0,018
	Solo CL		0,46			0,45		0,024
Yeo et al. (2005)		KCl	0,46	Parede rígida		0,38	0,00388 M	0,024
100 ct al. (2005)	Arcia		2,23	i areae iigiaa		0,55	(152 mg/l)	0,118
	Arela +		2,78			0,50		0,145
	Dentonita		3,14			0,45		0,166

Tabela 4.4 Resumo de materiais, soluções, equipamentos e ω em pesquisas de comportamento membrana (continua)

Autor	Material	Solução	ΔP kPa	Equipamento	θ	n	Concentração	ω
	Solo (SP- SC) + bentonita		0,08 0,68 0,8			0,41 0,35 0,29		0,0013 0,011 0,013
Henning et al. (2006)		KCl		– Parede rígida			- 0,014 (547 mg/l)	
	Solo (SC) + bentonita		0,73 0,83 0,83	-		0,47 0,43 0,38	-	0,01 0,012 0,013
Garavito et al. (2007)	Boom Clay	NaHCO ₃	20	Ensaio <i>in sit</i> u		0,4	0,14 M	0,07

Tabela 4.4 Resumo de materiais, soluções, equipamentos e ω em pesquisas de comportamento membrana (conclusão)

n-porosidade, θ - umidade volumétrica, ΔP - diferencia de pressão

A maioria dos trabalhos determinaram $\omega \in \Delta P$, mas não determinaram D^{*}. Os ensaios foram executados por poucos dias, pelo que não é possível avaliar se ocorre a quebra do efeito membrana, como é mostrado por Shackelford and Lee (2003). As bentonitas são as que geram os maiores valores de ω , valor que diminui com o aumento da porosidade e da concentração, assim como com o aumento da valencia do íon.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS ESTUDADOS

Foram estudados: um solo derivado da Fm. Corumbataí (Permo-Triássico), denominado de aqui em diante AM-3, e um GCL da empresa brasileira OBER. O solo da Fm Corumbataí foi escolhido por aflorar na região de Rio Claro, Piracicaba, Limeira e Pirassununga e encontrar-se numa região próxima as zonas de recarga do aqüífero Guaraní no interior do estado de São Paulo (fig. 5.1).



Fig. 5.1 Localização das Fms. Corumbataí, Botucatu e Serra Geral no estado de São Paulo

A Fm. Corumbataí é uma unidade sedimentar contida na bacia do Paraná. A bacia do Paraná é uma bacia sedimentar com 1600000 km² localizada no centro –leste da América do sul, estando sua a maior parte no território brasileiro e em menor proporção nos países vizinhos Argentina, Paraguai e Uruguai (PETRI e FÚLFARO, 1983). As unidades geológicas desta bacia existem nos estados de Goiás, Mato Grosso de sul, Mato Grosso, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina, São Paulo e Rio Grande do Sul. Contem unidades com idades desde o Cambro-ordovícico ao Cretáceo superior. A Fm. Corumbataí compõe o Grupo Passa Dois juntamente com a Fm. Iratí, Fm. Serra Alta. Nos estados do sul (Paraná, Santa Catarina, São Paulo e Rio Grande do Sul) é dividida e denominada em duas formações Estrada Nova e Rio do Rastro. A unidade subjacente é Fm Serra Alta e a suprajacente é a Fm. Piramboia no estado de São Paulo.

A Fm. Corumbataí é composta por siltitos e argilitos roxos, verdes, castanhos e apresenta intercalações de calcarenitos e arenitos finos. Existem níveis silicificados e de calcários, estes podem atingir 2 m de espessura. Ritmitos, alternâncias de lâminas de siltito e argilito, ocorrem nesta unidade, mas cada lâmina não atinge espessura maior a 2 mm (Petri e Fúlfaro, 1983).

Pesquisas desenvolvidas para determinar o uso potencial dos materiais da Fm. Corumbataí na indústria cerâmica, mostraram que esta unidade geológica tem variações nas suas características granulométricas, assim como mineralógicas na fração argila (Masson et al., 2000; Christofoletti et al., 2001). Estes autores determinaram que existem horizontes em que predominam argilominerais do grupo das esmectitas, seguidos pela ilita e caulinita; em outros a ordem é ilita, esmectita e caulinita, enquanto outros só contém ilita e caulinita.

O GCL foi escolhido para verificar se o sistema construído era semelhante ao desenvolvido por Malusis et al. (2001) e avaliar o efeito membrana num GCL brasileiro. A

caracterização da bentonita e das propriedades hidráulicas (do GCL) foram realizadas por Bueno et al. (2002) e Dourado (2003).

Pimentel (2008) determinou a resistência ao cizalhamento de GCL agulhado semelhante ao usado neste Tese. Os resultados obtidos (Tabela 5.1) são semelhantes ao da literatura, mobilizando a maior parte da resistência no agulhado do GCL

Tabela 5.1 Resistência ao cizalhamento do GCL Pimentel (2008)

	Φ (°)	c (kPa)	K m/s
GCL A (3.6 kg/m ² de bentonita)	27	31,04	2,85x 10 ⁻¹¹
GCL B (5.0 kg/m ² de bentonita)	26	29,78	2,85 x10 ⁻¹¹

5.2 Métodos de Caracterização

Os ensaios de caracterização geotécnica da AM-3 foram desenvolvidos segundo as recomendações de ABNT: massa específica (NBR 6508), limites de Atterberg (NBR 6459, NBR 7180), granulometría (NBR 7181), parâmetros de compactação no ensaio Proctor (NBR 7182).

A condutividade hidráulica da AM-3 e do GCL foi determinada pelo método de carga constante, usando o equipamento usado para ensaios de advecção de Leite (2000), saturando primeiro o corpo de prova aplicando diferentes pressões na base do corpo de prova, até obter vazão de saída constante. Em seguida o ensaio foi executado com diferentes pressões (20, 35, 50, 65 kPa), coletando-se o efluente numa proveta graduada.

A determinação mineralógica da fração argila dos materiais em estudo foi realizada por análise térmica diferencial (ATD) segundo os critérios de Grim (1953) e Mackenzie (1957). Ensaios físico-químicos para determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) foram feitos pelo método de adsorção de azul de metileno de Pejon (1992). O pH foi determinado segundo Camargo et al. (1986).

Os solutos estudados foram KCl e CuCl₂H₂O. Os parâmetros de adsorção foram determinados em ensaios em lote (Batch Test) executados segundo as recomendações de Roy et al. (1992). Foram construídas as isotermas de adsorção das soluções e calculados os parâmetros de Freundlich e Langmuir.

Nas diferentes soluções foram analisadas o pH, a Condutividade elétrica (CE) e o Eh tanto nos ensaios em lote como nos ensaios de difusão-membrana, para controlar as variações que pudessem acontecer principalmente no pH e Eh,. A CE serviu como indicador para as diluições a serem efetuadas nas primeiras amostras coletadas em cada ensaio.

As análises químicas foram realizadas em um fotômetro de chama (K⁺, Na⁺, Ca²⁺) e no espectrofotômetro Hach 2010 (Cu²⁺, Cl⁻) no Departamento de Geotecnia. Análises de controle foram realizadas para os padrões e algumas amostras em espectrofotômetro de absorção atômica (K, Cu) e espectrofotômetro Hach 2010 do Departamento de Hidráulica e Saneamento SHS-EESC-USP

5.3 DESENVOLVIMENTO DAS CÉLULAS PARA OS ENSAIOS DE DIFUSÃO E ADVECÇÃO

Durante a pesquisa foram desenvolvidas diferentes tipos de células. Para os ensaios membrana a base e o topo da célula, onde se aloja a amostra, foram construídas em aço inox 304. As paredes laterais são de acrílico, as pedras porosas foram feitas com areia segundo o método desenvolvido por Stancati (1991), as torneiras em aço inox e as conexões em PVC e

nylon usinadas na oficina mecânica do departamento. Detalhe das peças e a montagem da célula são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3.



Figura 5.2 Foto dos componentes da célula de ensaio: pedras porosas 1, parede acrílico 2, bases aço inox 3, haste 4, registros de aço inox 5, o-ring 6, nipples de nylon 7, poliflos de pvc 8



Figura 5.3 Detalhe da célula pronta para montagem do corpo de prova

Para os ensaios de advecção a base e o topo da célula, onde se aloja a amostra, foram construídas algumas em acrílico e outras em PVC. As paredes laterais são de PVC, as pedras porosas foram feitas com areia segundo o método desenvolvido por Stancati (1991), e as conexões em PVC e nylon usinadas na oficina mecânica do departamento. Detalhe das peças e a montagem da célula são mostradas nas Figuras 5.4 e 5.5.



Figura 5.4 Fotos das células de advecção base de acrílico. 1 Entrada da solução, 2 "respiro", 3 pedra porosa, 4 oring, 5 Saída da solução



Figura 5.5 Fotos das células de advecção base de acrílico. 1 Entrada da solução, 2 "respiro", 3 Amostra, 4 Haste de ajuste, 5 Saída da solução

5.4 DESENVOLVIMENTO DOS EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS DIFUSÃO-MEMBRANA

5.4.1 Arranjo do Primeiro Equipamento

O equipamento desenvolvido nesta pesquisa é constituído por 4 partes (fig. 5.6 e 5.7) : um sistema de reservatórios que contém as soluções usadas no ensaio (fig. 5.7 e 5.8), a célula de ensaio onde é colocada a amostra em estudo (fig. 5.7 e 5.8), uma bomba peristáltica para a movimentação da solução (fig. 5.7), o sistema de medição de pressão e aquisição de dados (fig. 5.9).



Figura 5.6 Esquema do equipamento desenvolvido (sem escala).

O equipamento foi desenvolvido levando em conta que o volume durante o ensaio deve permanecer constante. O sistema de reservatórios é composto por quatro colunas, duas para circular a solução C_1 pelo topo e duas para circular a solução C_2 pela base do corpo de prova ($C_1 > C_2$). As colunas são compostas por uma parte externa rígida de PVC e acrílico, e uma parte interna flexível de PVC (bexigas) onde se coloca a solução. Cada par de colunas é composto por um reservatório de saída da solução e um reservatório de chegada da mesma. A solução é movimentada pela bomba peristáltica através da pedra porosa desde a bexiga de saída até a bexiga de chegada. Cada par de colunas está comunicadas por tubos rígidos, funcionando como vasos comunicantes. O espaço entre as bexigas e o tubo rígido se completa com água deionizada, de forma que ao chegar uma gota na bexiga de chegada, uma gota se movimenta do reservatório de chegada para o reservatório de saída.

Para movimentar as soluções pelas pedras porosas utilizou-se uma bomba peristáltica ISMATEC MV-GE, com tubos de tygon® de pequeno diâmetro conectados a tubos de diâmetro maior, com conexões de PVC desenvolvidas na oficina mecânica do departamento.

Foram testadas também: tubulações flexíveis (mangueiras de silicone) e rígidas (tubos de aço inox) as quais se encontram em uso em dois ensaios em paralelo, mas estas diferenças no interferem na forma de execução do ensaio como será explicado no item **5.4.1b** Execução do ensaio.

Um transdutor de pressão diferencial (diferencial de 0 a 30 kPa ou de 0 a 63 kPa, precisão, repetibilidade, histerese, linearidade 0,5 % do fundo de escala) é conectado na base e no topo do corpo de prova para registrar a pressão osmótica gerada pela diferença de concentrações. Um datalogger (aquisitor) e um software da Lyxn foram usados para registrar a sinal do transdutor en um computador. Maiores detalhes serão descritos no item **5.4.1b**.



Figura 5.7 Reservatórios de pvc e acrílico 1, bexiga de pvc flexível 2, célula de ensaio 3, sistema de vasos comunicantes entre reservatórios 4,bomba peristáltica 5, transdutor diferencial de pressão 6



Figura 5.8 Sistema de vasos comunicantes entre reservatórios 1, bexiga de pvc flexível 2, célula de ensaio 3.



Figura 5.9 Sistema de aquisição de dados 1, fonte de alimentação transdutor 2, computador e software de aquisição 3.

5.4.2 Execução do Ensaio do Primeiro Equipamento

O equipamento foi desenvolvido para circular de forma continua as soluções pelas pedras porosas, água na base e solução de KCl no topo, mantendo constante a diferença de concentrações entre o topo e a base. Usou-se água deionizada para circular pela base e solução de KCl 0,024 M para circular pelo topo. Ambas são movimentadas desde a bexiga de saída, passam pela pedra porosa e são coletadas na bexiga de chegada. Cada gota que chega na bexiga de chegada movimenta do reservatório (vaso comunicante) uma gota para outro reservatório, mantendo-se o volume constante. Desta forma não se permite variação de volume, portanto não pode existir fluxo de soluções pelo corpo de prova e em conseqüência disto, se existir alguma pressão gerada na célula será registrada pelo transdutor diferencial de pressão.

A cada 24 horas se fazia a coleta da solução na bexiga de chegada e simultaneamente o mesmo volume de água e solução nova era colocado na bexiga de saída. Determinava-se o pH e a Condutividade Elétrica do líquido coletado. Os íons de interesse eram analisados periodicamente, os cátions mediante fotômetro de chama e o ânion pele método do colorímetro HACH DR 2010.

O procedimento inicial do ensaio adotado, que mantinha a circulação continua das soluções com a bomba peristáltica, gerava pressões indesejadas, impedindo a medição de possíveis pressões osmóticas que estivessem sendo geradas pelo gradiente químico. Percebeuse que as bexigas eram as responsáveis por este problema, pois ofereceriam certa resistência a chegada do líquido. Decidiu-se então mudar a forma de execução do ensaio, para poder medir as pressões osmóticas. Passou-se a deixar por 24 horas a célula fechada (sem comunicação com os reservatórios), com comunicação aberta somente para o transdutor com as concentrações iniciais mantidas em ambas as pedras porosas. O volume foi mantido constante, portanto caso alguma pressão fosse gerada a mesma seria registrada.

Após este período de 24 h, movimentava-se com a bomba peristáltica um volume de líquido suficiente para garantir a substituição do líquido da pedra porosa tanto no topo como na base. O líquido removido era analisado da mesma forma que no procedimento anterior. Mediante este método de execução foi que se conseguiu determinar as pressões osmóticas ao eliminar qualquer interferência.

5.4.3 Arranjo do Segundo Equipamento

Depois do primeiro conjunto de ensaios com solução de KCl algumas mudanças foram feitas. Decidiu-se eliminar o sistema de reservatórios com bexiga, dado que só tinham interesse quando usados em conjunto com a bomba peristáltica para manter o volume constante. Em lugar deles, usou-se um sistema único de reservatório, conectados aos corpos de prova com mangueiras de silicone, desde os quais fazia-se a substituição da água e solução nas pedras porosas a cada 24 horas, coletando-as para análise química (ver figs. 5.10, 5.11, 5.12, 5.13).



Figura 5.10 Desenho do arranjo de novo sistema de execução-reservatorio único e sistema de aquisição (sem escala)

Também mudou-se o sistema de aquisição do sinal do transdutor diferencial de pressão. Agora ele consta de 3 partes: uma fonte com display e saída RS-485, que alimenta o transdutor, adquire o sinal e mostra o valor dela. Usando um conversor de sinal análogo digital RS-485 transforma-se o sinal da saída da fonte. O sinal digital é coletado através de uma conexão USB do computador, usando um software de aquisição (Fieldchart) com 8 canais.



Figura 5.11 Foto do arranjo de novo sistema de reservatório único e sistema de aquisição. 1 Reservatorios de solução e de água deionizada, 2 Célula com corpo de prova, 3 Transdutor diferencial de pressão, 4 Fonte de alimentação e visualização do sinal do transdutor, 5conversor de sinal análogo digital RS-485.



Figura 5.12 Foto detalhe do arranjo de novo sistema de execução-reservatorio. 1 Reservatorios de solução e de água deionizada, 2 Célula com corpo de prova, 3 Transdutor diferencial de pressão, 4 Fonte de alimentação e visualização do sinal do transdutor


Figura 5.13 Foto do novo sistema - único e sistema de aquisição- 1 Reservatorios de solução e de água deionizada, 2 Célula com corpo de prova, 3 Transdutor diferencial de pressão,4 Provetas para coleta, 5 Fonte de alimentação e visualização do sinal do transdutor.

5.4.4 Execução do Ensaio do Segundo Equipamento

A execução é semelhante ao descrito em **5.4.2** do primeiro arranjo. Usou-se água deionizada para saturar a pedra porosa da base e solução com 0,025 M de CuCl₂.2H₂O (1600 mg/l de Cu⁺²) para saturar a pedra porosa do topo. Deixa-se por 24 horas a célula fechada (sem comunicação com os reservatórios), com comunicação aberta somente para o transdutor e com as concentrações iniciais mantidas em ambas as pedras porosas. O volume foi mantido

constante, portanto caso alguma pressão fosse gerada, a mesma seria registrada. Após este período de 24 horas, movimentava-se por gravidade um volume de líquido suficiente, para garantir a substituição do líquido da pedra porosa tanto no topo como na base, e coleta-se numa proveta graduada registrando-se o volume. O líquido removido era levado ao laboratório para os análises. Mediante este método de execução foi que se conseguiu determinar as pressões osmóticas.

5.5 ENSAIOS DE ADVECÇÃO

Os ensaios de advecção foram desenvolvidos usando um sistema de carga constante semelhante ao desenvolvido por Leite (2000) e as células usadas foram construídas em diferentes materias: em aço inox como nos ensaios membranas, em PVC base e cilindro com amostra, e em acrílico a base e cilindro em PVC. As conexões são em PVC e as mangueiras de silicone (fig. 5.4).

O primeiro ensaio foi executado numa célula de aço inox, usando a AM-3 e KCl. Os restantes ensaios foram executados nas outras células descritas. Durante o ensaio com Cu foi necessário desenvolver um sistema de frasco de Mariotti para a AM-3 para aplicar uma pressão menor, no entanto o GCL era executado com 86 kPa de pressão. Após 40 dias de ensaio o GCL teve um aumento na condutividade hidráulica (ver figuras de GCL advecção com Cu no item **6.3.5**), sendo necessário desenvolver outro sistema de Mariotti para continuar a execução do ensaio. Um novo ensaio foi executado nas mesmas condições e o aumento da Condutividade Hidráulica aconteceu novamente. Maiores detalhes deste evento serão descritos no **Capitulo 6.**



Figura 5.14 Ensaio de Advecção. 1 Célula com corpo de prova, 2 Proveta graduada de coleta, 3 sistema de aplicação de pressão, 4 Bexiga contendo a solução em estudo

Os ensaios de Advecção foram executados com 0,023 M (875 mg/l) de KCl (K⁺) e com 0,0125 M (780 mg/l) de CuCl₂.2H₂O (Cu⁺²). Escolheu-se esta diferença das concentrações para manter a equivalência no número de cargas elétricas positivas na solução.



Figura 5.15 Sistema de Frasco de Mariotti desenvolvido. 1 Reservatório da solução. 2 Tubo aplicação da pressão atmosférica no reservatório, 3 célula com corpo de prova, 4 Probeta graduada de coleta

5.6 ENSAIOS DE DIFUSÃO

Depois de finalizado o ensaio de advecção na amostra da Fm. Corumbataí (AM-3) com KCl foi realizado um teste de difusão, com o mesmo corpo de prova. Dado que o corpo de prova estava teoricamente saturado de K⁺ e não aconteceria nenhuma absorção, deixou-se difundir KCl da mesma maneira que no ensaio de membrana e cada 24 horas era coletada amostra como descrito em **5.4.1b.** Este processo foi realizado com duas concentrações 0,025 e 0,05 M.

5.7 EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DOS POROS

Nos ensaios membrana com a Fm. Corumbataí foi necessário parar a execução antes dele chegar ao fim. Para se obter a concentração da solução dos poros foi necessário fatiar o corpo de prova em 5 camadas, de forma a obter a quantidade suficiente para realizar as análises químicas.

Existem na literatura duas formas de se obter a solução dos poros. Uma delas é a extração por diluição com água destilada ou deionizada, usado por Paula et al. (1999) e Leite (2001) ou pela ação de um agente extrator (EDTA) usado por Shackelford (1991). Leite (2001) teve problemas e não pôde usar os dados, por considerar que houve contaminação, por extração maior presente na amostra de K. Shackelford (1991) também teve problemas de contaminação no processo de extração. Em função destes antecedentes negativos do método decidiu-se buscar outras alternativas.

O outro método consiste em extrair por aplicação de uma pressão, fazendo um processo de adensamento acelerado, com auxílio de um macaco hidráulico aplicando pressões de até 25 MPa. Este método foi usado por diferentes autores como Goodalland Quigley (1977), Yanful et al (1987), Barone et al. (1989), Barbosa et al. (1995), Boscov et al (1999), Ritter et al. (1999), entre outros.

Escolheu-se este último método para a extração, por considerar-se que tem menor possibilidade de contaminação. Foi necessário desenvolver um sistema de extração, para isto construiu-se um sistema de embolo-camisa (fig. 5.16) com fundo conectado a uma seringa para a coleta do líquido. Este sistema foi montado num pórtico e aplicada a pressão com um macaco hidráulico (fig. 5.17 e 5.18). O processo durava 6 a 8 horas, com três estagios de 6

MPa (1 a 2 horas), 11 MPa (1 a 2 horas), e 16 MPa (4 a 6 horas). Com este método foi coletado 7 a 10 ml de solução.



Figura 5.16 Detalhe do sistema émbolo-camisa: 1 coneção para mangueira, 2 camisa, pistão, 4 o-ring



Figura 5.17 Sistema de extração: 1 seringa de coleta, 2 macaco hidráulico, 3 camisa, 4 embolo, 5 pórtico de reação

Figura 5.18 Processo de extração 1 seringa

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das 7 amostras estudadas da Fm. Corumbataí e da bentonita do GCL é apresentada na Tabela 6.1. Observa-se nas 7 amostras um conteúdo de finos de 56 % a 98 %, variando o conteúdo de argila de 19 % a 70 %, em 5 delas a fração argila é maior que 50 % (fig. 6.1). Essas mesmas amostras apresentam valores de limites de Atterberg maiores que as das amostras 1 e 2.

Os parâmetros de compactação (γ_d , ω_{opt}) obtidos no ensaio Proctor Normal são marcadamente diferentes para as amostras 1 e 2 em relação ao das outras amostras, provavelmente pela diferença na granulometria (fig. 6.2 a-g). O alto conteúdo de argila gera valores de limite de liquidez maiores que 50 %, valores de peso específico seco (γ_d) en torno de 15 kN/m³ e valores de umidade ótima (ω_{opt}) de 21 a 30 % nas amostras 3 a 7.

A bentonita do GCL apresenta alto conteúdo de argila e valores de LL e IP altos, característicos deste tipo de material.

A CTC dos solos da Fm Corumbataí varia de 5 a 21 cmol/kg (Tabela 6.2), tendo o solo da AM-3 a maior CTC. Considerando somente a fração argila a CTC varia de 7 a 69 cmol/kg, e o solo da AM-3 tem valor intermediário (38 cmol/kg). Os valores maiores da CTC da argila são das AM-1 e AM-2. A AM-3 apresenta valores intermediários na maioria das propriedades avaliadas nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Amostra	Granulometria			ρs (g/cm^3)	$\begin{array}{ccc} \rho s & \text{LL} & \text{IP} \\ (g/cm^3) & (\%) & (\%) \end{array}$			γ _d (kN/m ³)	ω _{opt} (%)
	areia	silte	argila	· •					
AM-1	22	51	27	2,90	42	18	CL	17,35	16,9
AM-2	44	37	19	2,89	38	14	CL	17,65	16,0
AM-3	15	31	54	3,11	74	32	MH	15,10	24,0
AM-4	5	42	53	3,00	71	38	СН	15,75	21,0
AM-5	2	33	65	2,76	85	50	СН	15,10	23,0
AM-6	11	19	70	2,75	60	19	MH	14,40	29,5
AM-7	2	44	54	2,71	101	63	СН	15,50	22,5
Bentonita GCL			70*		490*	432*			

Tabela 6.1 Propriedades físicas dos solos

Bueno et al (2002)

GRANULOMETRIA



Figura 6.1 Curvas Granulométricas dos solos da Fm. Corumbataí

Determinaram-se os valores maiores que 7 (básico) de pH em água (Tabela 6.2) para AM-1 e AM-2 sendo um indicador da possível presença de carbonato, as outras amostras têm valores de pH em água menores que 7. A argila que compõe o GCL tem pH básico.





Figuras 6.2 a-g. Ensaios de Proctor Normal das amostras da Fm. Corumbataí

Amostra	CTCsolo (cmol/kg)	CTCarg (cmol/kg)	pH H ₂ O	pH KCl	$\Delta pH = (pH KCl - pH H_2O)$
AM-1	16	56	8,89	7,52	-1,38
AM-2	12	69	9,03	7,62	-1,41
1360	0.1	20		o = -	1 = 2
AM-3	21	38	5,50	3,75	-1,75
	7	14	4.02	2.00	0.05
AM-4	/	14	4,83	3,89	-0,95
AM 5	12	20	5 57	287	1 75
Alvi-J	15	20	5,57	5,62	-1,75
AM-6	5	7	4 46	4 62	+0.24
7111-0	5	/	т,то	4,02	10,24
AM-7	11	18	5 12	3 82	-1 30
/ 11/1 /	11	10	5,12	5,02	1,50
Bentonita GCL	91	130	10 45*	9 31*	-1 14
			,	-,	-,

Tabela 6.2 Propriedades físico-químicas dos solos

CTCsolo capacidade de Troca de Cátions do solo, CTCarg Capacidade de Troca de Cátions da fração argila. * razão solo solução 1:20

Observa-se um conteúdo de finos de 85 % na AM-3, contribuindo para que a condutividade hidráulica seja na faixa de 10^{-10} a 10^{-11} m/s nas condições de compactação do ensaio proctor normal, o que garante seu uso como barreira segundo as especificações dos orgãos ambientais descritos em **2.3**. O GCL tem condutividade hidráulica de 10^{-11} m/s.

Os resultados dos ensaios de análise térmica diferencial (ATD) são apresentados na Figura 6.3 a-g. A AM-6 é a única amostra que apresenta pico endotérmico em 350° C, correspondente com óxidos de Fe. Os resultados de ATD das amostras AM-4, AM-5, AM-6, AM-7 são muito semelhantes, com picos endotérmicos pequenos em 130° C a 180° C, picos endotérmicos em torno de 600° C e exotérmicos em 950° C. Isto associado com a CTC da fração argila permite identificar caulinita e ilita como componentes principais desta fração.

Os resultados de ATD das amostras AM-1 e AM-2 são semelhantes. Apresentam distintos picos endotérmicos, um pico duplo em 180° a 240 °C, um pico pequeno em 630 °C e outro em 830 °C. Estes picos poderiam corresponder a interestratificados vermiculita-biotita ou a saponita –clorita. A presença de calcita (pico de 830) pode mascarar a identificação de um possível pico de esmectita ou vermiculita. A AM-3 apresenta picos endotérmicos em 180 °C e 600 °C, pico exotérmico a 950 °C, pelo que a composição poderá ser uma mistura de ilita, caulinita e provavelmente pouca quantidade de esmectita (Figura 6.3-c), segundo Grim (1953) e Mackenzie (1957). No caso da argila do GCL (Figura 6.3-h), o pico endotérmico intenso em 170 °C, e menos intensos picos endotérmicos em 650° e 850° no ATD correspondem a uma esmectita sódica, confirmado pelo alto valor da CTC.





Figura 6.3 a-h. Análise Térmico Diferencial ATD das diferentes amostras estudadas

No difratograma (fig. 6.4a) observa-se um pico intenso e aberto em 7,5° a 8,5° (1,15 a 1,0 nm) correspondente a ilita ou interestratificado illita-clorita ou presença de esmectita, um pico em 12° a 12,5° (0,74 a 0,71 nm) correspondente a caulinita e pico em 26,5° (0,334 nm) correspondente ao quartzo.

No difratograma da bentonita do GCL (fig. 6.4b) são identificados um pico intenso e aberto em 7,35° a 8,0° (1,2 a 1,1 nm) correspondente a esmectita sódica e picos em 21,1° (0,421 nm) e 26,8° (0,332 nm) correspondente ao quartzo.



Figura 6.4 a -b DRX da AM- 3 e da argila do GCL (tubo de cobre)

Os solos da Fm. Corumbataí têm de 5 a 10 vezes maior CTC que os materiais compostos por misturas de solos das formações Serra Geral e Botucatu, estudados por Leite (2000), Leite (2001) e Basso (2003) para uso em CCL's.

A mineralogia da fração argila dos solos da Fm. Corumbataí é composta por misturas de minerais 2:1 e 1:1. A presença de óxidos de ferro e alumínio só foi determinada na AM-6. A presença de carbonato (provavelmente CaCO₃) foi determinada na AM-1 e AM-2 pelos resultados de ATD e pelo alto valor de pH em H₂O. A argila que compõe o GCL tem 4 vezes maior CTC que a AM-3, e está composta por esmectita sódica

Considerando que a AM-3 tem 85 % de conteúdo de finos onde 54 % é argila, LL de 74 % e IP de 32 %, CTC do solo de 21 cmol/kg e mineralogia determinada no ATD de illita e caulinita, decidiu-se avaliar a condutividade hidráulica K. Determinou-se o valor de K na faixa de 10 ⁻¹¹ a 10 ⁻¹⁰ m/s, considerada adequada para uso como barreira na normativa do órgãos ambientais como descrito no **item 2.2**. Portanto decidiu-se utilizar este solo (AM-3) para os estudos de adsorção, de ensaio em lote (Batch Test) e de transporte de poluentes em coluna. Na Tabela 6.3 são apresentadas as características dos corpos de prova ensaiados em advecção e difusão –membrana.

Amostra	Área	Altura	ρ_d	n	Massa total	Tempo de	K (m/s)	Carga hidráulica	Concentração
	(cm^2)	(cm^2)	(g/cm^3)		seca (g)	ensaio (d)	x 10 ⁻¹¹	(kPa)	(M)
AM-3 D-M 1 K ⁺	65,47	4,7	1,54	0,43	474,9	119	1,5	0	0,023
AM-3 D-M 2 K ⁺	65,18	4,05	1,54	0,43	406,5	340	3,5	0	0,023
AM-3 D-M Cu ²⁺	65,18	4,05	1,54	0,43	406,5	120	15	0	0,024
AM-3 Ad K^+	65,18	1,91	1,54	0,43	191,7	202	6,7	74-82	0,023
AM-3 Ad Cu ²⁺	44,18	1,37	1,54	0,43	93,22	130	31	13 *1	0,0125
GCL D-M K ⁺	65,18	0,95	0,626	0,78	36,22	155	3,5	0	0,023
GCL D-M Cu ²⁺	65,18	0,95	0,626	0,78	36,22	120	2,3	0	0,0125
$\operatorname{GCL}\operatorname{Ad}\operatorname{K}^+$	44,18	0,95	0,626	0,78	22,12	190	1,5	82	0,023
GCL Ad 1 Cu ²⁺ (celda 5)	44,18	0,95	0,626	0,79	22,47	130	2,5	82 / 3,5 *1	0,0125
GCL Ad 2 Cu ²⁺ (celda 9)	44,18	0,95	0,626	0,79	22,47	45	1,8	82 / 3,5 *1	0,0125

Tabela 6.3 Características dos corpos de prova ensaiados no transporte de solutos

D-M difusão-membrana; Ad Advecção; *1 Ensaio com Frasco Mariotti

6.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na AM-3 determinaram-se as razões solo:solução 1:10 a 1:40 para o K⁺ e de 1:40 a 1:100 para o Cu²⁺ com capacidade de adsorver 10% a 30 % do soluto. No entanto para a bentonita do GCL as razões solo-solução que atingem essa faixa de adsorção são 1:100 a 1:200, sendo um indicador de comportamento diferente, devido à composição mineralógica da fração argila. Para o caso da bentonita as razões solo-solução maiores que 1:20 geram um gel, pela alta capacidade de absorção de água da argila, tornando difícil à extração da solução sobrenadante (fig. 6.5).

O tempo de equilíbrio em todos os casos foi de 24 horas. Com estas condições de solo:solução e tempo de equilíbrio foram construídas as isotermas para K^+ e Cu^{+2} (fig. 6.6 e Tabela 6.4).

A AM-3 apresenta o melhor ajuste de adsorção de K^+ no modelo Freundlich com coeficiente de determinação (r²) próximo de 1, no entanto os ajustes são semelhantes nos dois modelos para a adsorção do Cu⁺² (Tabela 6.4). No GCL, o melhor ajuste de adsorção do K⁺ e do Cu⁺² é dado pelo modelo Langmuir, com r² próximo de 1. As características diferentes de adsorção, determinadas nos ensaios em lote, são resultantes das diferenças na mineralogia das amostras AM-3 e da bentonita do GCL, determinadas mediante CTC, ATD e DRX.



Figura 6.5 Determinação da razão solo : solução da AM-3 e do GCL para K⁺ e Cu²⁺. 1=1/4, 2=1/10, 3=1/20, 4=1/40, 5=1/60, 6=1/100, 7=1/200, 8=1/500

O fator de retardamento para as soluções de KCl 0,023 M e de CuCl₂H₂O 0,0125 M e 0,025 M são apresentados na Tabela 6.5, usando as equações apresentadas no **item 3.6**, tanto pelo método das secantes como das derivadas

Observa-se na Tabela 6.4 que a bentonita do GCL tem parâmetros de adsorção maiores que a AM-3, mas os valores de R_d calculado na Tabela 6.4 dependem: do modelo de isoterma de ajuste como do método usado (secante ou derivada), da porosidade e da densidade seca. A bentonita no GCL tem uma alta porosidade (0,78) e uma baixa densidade seca (0,626 g/cm³), que faz que o valor de R_d seja próximo ao valor da AM-3. A maior queda nos valores do R_d acontece quando se utiliza a derivada da isoterma de Langmuir, particularmente para o

 Cu^{+2} . Será discutido este fato quando se obtenha os resultado de R_d nos ensaios de advecção (item 6.3)



Figuras 6.6 a,b,c,d Isotermas de Adsorção da amostra AM-3 e da bentonita do GCL

		Freundlich		Langmuir			
\mathbf{K}^{+}	K_{f} (cm ³ /g)	n	r^2	Sm (µg/g)	$K_L (cm^3/\mu g)$	r^2	
AM-3	34,21	0,7757	0,9962	22936	0,00047	0,8697	
Bentonita GCL	328,85	0,6196	0,8836	30769	0,003234	0,9947	
Cu ²⁺	K_{f} (cm ³ /g)	n	r^2	Sm (µg/g)	$K_{L}(cm^3/\mu g)$	r^2	
AM-3	468,8	0,344	0,9286	3571	0,026	0,947	
Bentonita GCL	9183,3	0,2411	0,8449	39680	0,043	0,997	

Tabela 6.4 Parâmetros de adsorção das isotermas da AM-3 e do GCL

		Freundlich secante	Freundlich derivada	Langmuir secante	Langmuir derivada
Am-3 K ⁺	R _d (875 mg/l)	24,3	18,6	28,2	20,2
Bentonita K ⁺	R _d (875 mg/l)	21,1	13,4	21,9	6,4
Am-3 Cu ⁺²	R _d (791 mg/l)	21,9	8,2	16,3	1,7
Bentonita Cu ⁺²	R _d (791 mg/l)	39,9	9,3	40,1	2,1
Am-3 Cu ⁺²	R _d (1587 mg/l)	14,3	5,6	8,8	1,2
Bentonita Cu ⁺²	R _d (1587 mg/l)	23,5	5,8	20,8	1,3

Tabela 6.5 Retardamento do K⁺ e Cu⁺² obtidos usando as isotermas de adsorção da Tabela 6.3

6.3 ENSAIOS ADVECÇÃO

Foi necessário aplicar 75 a 86 kPa de pressão no equipamento (7,4 a 8,5 m de altura de carga, i = 400) para obter na saída do corpo de prova um volume de poros de solução, para análise química, compatíveis com os tempos da pesquisa. Foram executados em células de aço inox e acrílico como as do ensaio difusão-membrana (AM-3) e em células de PVC e acrílico (descritos no **item 5.5**)

6.3.1 AM-3 Ensaio advecção com KCl

No ensaio de advecção (fig. 6.7) observa-se que o Cl⁻ atinge um valor C/C₀ = 1 para 17 VP. O K⁺ atinge C/C₀ = 0,95 depois de 45 VP. Observou-se que por 10 VP esse valor permaneceu constante, considerando-se que o ensaio poderia ser encerrado depois de 200 dias de execução. Usando o critério de C/C₀ = 0,5, de Freeze and Cherry (1979), determinou-se para o Cl⁻ o valor de R_d = 3 e para o K⁺ R_d = 10. Quando usado o critério proposto por Shackelford (1994), da área acima da curva de chegada, os valores obtidos foram diferentes, R_d = 4 para o Cl⁻ e para o K⁺ R_d = 13,9. Em ambos os casos, observa-se que o Cl⁻ não pode ser considerado como um traçador neste solo, pois ele apresenta capacidade de adsorção de ânions, ainda que menor que a capacidade de reter cátions.

O balanço de massa foi feito usando o volume e a concentração do líquido coletado na saída, a concentração da solução inicial e a CTC total da massa do solo no corpo de prova. O resultado demostra que 51 % da CTC foi usada durante o ensaio. Este corpo de prova foi usado depois para realizar um ensaio de difusão, resultado que seráapresentado em **6.4**.



Figura 6.7 a- Curva de chegada do ensaio de advecção AM-3 KCl 0,023 M: em volume de poros



Figura 6.7 b- Curva de chegada do ensaio de advecção AM-3 KCl 0,023 M: b) em dias

Realizou-se uma simulação de advecção no Pollute 6.3, com condições de concentração constante no topo e coluna infinita, para as isotermas de Freundlich e Langmuir. Observa-se que a simulação para a isoterma Langmuir (fig. 6.8) com $D_h=5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ é coincidente com os dados do ensaio desde o inicio até $C/C_0 = 0,75$ (aproximadamente 80 dias). Desde $C/C_0 = 0,9$ (aproximadamente 100 dias) a simulação com $D_h = 45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ é a concordante, portanto não existe um único D_h que satisfaça na simulação os dados do ensaio.

No caso da simulação para a isoterma Freundlich (fig. 6.9) a curva com D_h = 2,5 x 10⁻⁹ m²/s é coincidente com os dados do ensaio desde o início até C/C₀ = 0,75 (aproximadamente 80 dias). Desde C/C₀ = 0,9 (aproximadamente 100 dias) a simulação com D_h = 45 x 10⁻⁹ m²/s é a que melhor se ajusta. Neste caso, também não existe um único D_h que satisfaçaz na simulação os dados do ensaio.

A simulação em ambos casos desde o inicio do ensaio até $C/C_0 = 0,75$ o valor de D_h (5 a 2,5 x 10⁻⁹ m²/s) é da mesma ordem de magnitude da difusão livre do K⁺.



Modelage pollute AM-3 Advecção

Figura 6.8 Modelagem usando isoterma Langmuir AM-3 KCl



Modelage pollute AM-3 Advecção

Figura 6.9 Modelagem usando isoterma Freundlich AM-3 KCl

6.3.2 GCL Ensaio advecção com KCl

No ensaio de advecção no GCL com solução de KCl (Fig. 6.10), observa-se que o Cl⁻ atinge rapidamente o valor C/C₀ = 0,95 para VP = 5. O K⁺ atinge C/C₀ = 0,95 depois de 40 VP, considerando-se que o ensaio poderia ter sido encerrado depois de 195 dias. Diferentemente da AM-3, a curva do K⁺ no GCL apresenta uma forma quase linear até C/C₀ =0,8 (semelhante ao esperado para transporte com pouca dispersão.)

Usando o critério de C/C₀ = 0,5, obteve-se R_d=1 para o Cl⁻ e R_d=18,75 para o K⁺. Quando usado o critério proposto por Shackelford (1994) da área acima da curva de chegada, os valores obtidos são de R_d (3,5 VP) = 0,7 para o Cl⁻ e para o K⁺ R_d (46 VP)= 19,3, valor semelhante ao obtido pelo critério C/C₀= 0,5. Usado ambos os métodos determina-se que o Cl⁻ é um traçador para a bentonita, portanto esta não apresenta capacidade de adsorção de ânions.



Advecção GCL K

Figura 6.10 a- Curva de chegada do ensaio de advecção do GCL KCl 0,023 M: em volume de poros



Figura 6.10 b- Curva de chegada do ensaio de advecção do GCL KCl 0,023 M: em dias

O balanço de massa foi feito usando o volume e a concentração do líquido coletado na saída, a concentração da solução inicial e a CTC total da massa do solo no corpo de prova. O resultado demostra que 50 % da CTC foi usada durante o ensaio.

Observa-se a diferença de comportamento físico-químico entre o solo compactado e o GCL, na curva de chegada do Cl⁻. No GCL se atinge C/C₀ em 3 VP, enquanto que na AM-3 em 12 VP. O GCL apresenta uma baixa a nula capacidade de reter ânions, enquanto a AM-3 tem uma maior capacidade, embora seja menor que a capacidade de reter cátions. A AM-3 e o GCL têm R_d de 13,9 e 19,3 respectivamente para a mesma concentração de K usado. Ambas as amostras atingem C/C₀ = 0,95 com VP 40, num tempo de ensaio de 150 dias para a AM-3 e de 160 dias para o GCL. O corpo de prova da AM-3 tem uma espessura de 19 mm e o GCL de 9,5 mm.

A modelagem no Pollute não foi possível ajustar D_h quando usados os parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir (fig. 6.11). Quando usados os parâmetros de Freundlich determinou-se o melhor ajuste para $D_h = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (fig. 6.12).

Modelage pollute GCL Advecção



Figura 6.11 Modelagem usando isoterma Langmuir para GCL com KCl



Modelage pollute GCL Advecção

Figura 6.12 Modelagem usando isoterma Freundlich para GCL com KCl

A combinação massa de solo, condutividade hidráulica K, CTC e n da AM-3 da um desempenho equivalente a combinação massa de solo, K, CTC e n do GCL para reter K^+ , no entanto a AM-3 tem melhor desempenho para reter Cl⁻ que o GCL.

6.3.3 AM-3 Ensaio de advecção com CuCl₂2H₂O

No ensaio de advecção na AM-3 (Fig. 6.13), com solução 0,0125 M de CuCl₂H₂O, observa-se que o Cl atinge um valor C/C₀ próximo de 1 para VP= 5. O Cu atinge C/C₀ = 0,95 depois de 40 VP (120 dias de ensaio). Usando o critério de C/C₀ = 0,5 obteve-se R_d = 1 para o Cl⁻ e R_d = 10 para o Cu²⁺. Quando usado o critério de Shackelford (1994), os valores obtidos são: para o Cl⁻, R_d (5 VP) = 1,12 e para o Cu²⁺, R_d (37 VP) = 13,34. Este valor de R_d é menor que os obtidos usando o método da secante nos batch test (Tabela 6.4, Fch = 21,9 e Lg = 16,3) e maior que aqueles obtidos usado o método da derivada (Fch = 8,2 e Lg = 1,7. O balanço de massa feito no corpo de prova resulta em que 58 % da CTC foi usada durante o ensaio. Observa-se que as curvas de chegada das Figuras 6.7 e 6.13 são semelhantes, quando atingido C/C₀ = 0,70 o volume de poros percolados é igual ao do ensaio de advecção com o KCl.

Nos ensaios de advecção com Cu^{2+} foi usada a metade da concentração molar de Cu^{2+} em relação a concentração molar do K⁺, mas foi mantido o número de cargas positivas, dado a valencia +2 do Cu. O valor de R_d para o Cu²⁺ é coincidente com o valor de R_d obtido para o K⁺, portanto, parece mostrar que o solo AM-3 quando percolado com soluções monoiônicas com equivalência de cargas elétricas tem valores de retardamento semelhantes.

Este comportamento deveria ser verificado no futuro com outros solos e com íons de valência diferente, usando soluções monoiônicas e multiônicas, considerando a equivalência de cargas elétricas na solução.

Foram realizadas as modelagem com o Pollute usando os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir, nas mesmas condições que no ensaio com K^+ . Observa-se na Figura 6.14 que não foi possível ajustar a simulação com os dados reais usando os parâmetros de Langmuir. No entanto, ao se modelar usando Freundlich não existe uma única solução (fig. 6.14). Nos primeiros 40 dias o melhor ajuste é com $D_h = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, do dia 80 em diante $D_h = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.



Advecção Am-3 Cu

Figura 6.13 a-Curva de chegada do ensaio de Advecção AM-3 CuCl₂2H₂O 0,0125 M: a) em volume de poros



Advecção Am-3 Cu

Figura 6.13 b- Curva de chegada do ensaio de Advecção AM-3 CuCl₂2H₂O 0,0125 M: b) em dias

Foram realizadas as modelagem com o Pollute usando os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir, nas mesmas condições que no ensaio com K⁺. Observa-se na Figura 6.14 que não foi possível ajustar a simulação com os dados reais usando os parâmetros de Langmuir. No entanto, ao se modelar usando Freundlich não existe uma única solução (fig. 6.14). Nos primeiros 40 dias o melhor ajuste é com $D_h = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, do dia 80 em diante D_h = $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.



Modelagem Pollute AM-3 Cu

Figura 6.14 Modelagem usando isoterma de Langmuir para AM-3 com Cu²⁺

Modelagem Pollute AM-3 Cu



Figura 6.15 Modelagem usando isoterma de Freundlich para AM-3 com Cu²⁺

6.3.4 GCL Ensaio de advecção com CuCl₂2H₂O

O GCL (fig. 6.16) foi avaliado com a mesma concentração de CuCl₂2H₂O que AM-3. O Cl⁻ tem o mesmo comportamento do ensaio com KCl, atingindo rapidamente (VP=5) C/C₀ =1. No primeiro ensaio durante os 10 VP inicias (20 dias de ensaio) a quantidade de Cu⁺² saindo do corpo de prova foi zero. Depois houve um aumento na vazão entre 10 e 20 VP (22 a 28 dias de ensaio) decidiu-se então diminuir a carga hidráulica, dado que tinha acontecido uma mudança na vazão por um aumento na condutividade hidráulica (K). Para resolver este problema foi desenvolvido um sistema de frasco de Mariotti (como explicado no item **5.5**), com aplicação de gradiente hidráulico menor, compatibilizando a nova vazão com a vazão camada elétrica, semelhante ao verificado por outros autores como descrito no **item 3.2.3**. Nesse intervalo de tempo (10 a 20 VP) atingiu-se $C/C_0 = 0,3$, logo que foi mudado o sistema observou-se uma queda do valor de C/C_0 para 0,15.

Atribui-se esta queda ao fato da vazão ter diminuído, portanto a velocidade de transporte do soluto está em valores compatíveis com a velocidade de troca de cátions da solução com os cátions das argilas. Para corroborar esta observação foi diminuída a vazão quando atingido 135 VP e $C/C_0 = 0,95$, usando uma pinça mohr na mangueira de saída e mantendo-se a carga hidráulica. Observa-se na Figura 6.16 que diminui a concentração de chegada ($C/C_0 = 0,90$), o que confirmaria que o processo de troca é favorecido pela baixa velocidade de percolação.

Para o Cl⁻ obteve-se R_d = 1 pelo critério C/C₀ = 0,5 e para o Cu²⁺ R_d = 28. Quando usado o critério de Shackelford (1994) os valores obtidos foram de R_d (6 VP) = 1,3 para o Cl⁻ e de R_d (135 VP) = 34,35 para o Cu²⁺.Portanto existe uma diferença de 23% no R_d do Cu obtido, fato que não aconteceu no R_d do K, mas a curva é irregular com diferentes eventos que podem estar alterando o valor de R_d .

Esses eventos na curva de chegada (fig. 6.16) são:

1 chegada nula de soluto até VP = 10

2 quebra da dupla camada elétrica e aumento da K em VP = 12

3 diminuição da vazão, chegada linear de soluto com alta declividade da curva de C/C₀ = 0,15 a C/C₀ = 0,7 (VP =20 a VP = 50)

4 mudança na declividade de C/C₀= 0,7 a C/C₀ = 0,95 (VP = 70 a VP = 135)

O balanço de massa feito no corpo de prova resulta em que 98 % da CTC foi usada durante o ensaio.



Figura 6.16 a-Curva de chegada do ensaio GCL CuCl₂H₂O 0,0125-Célula 5: em volume de poros



Figura 6.16 b-Curva de chegada do ensaio GCL CuCl₂H₂O 0,0125-Célula 5: em dias

GCL

Um novo ensaio de advecção de Cu com o GCL foi montado para descartar algum problema de montagem na Célula 5. Observou-se o mesmo evento de aumento da vazão quando coletados 3 VP (fig. 6.17), o que foi provocado por um aumento de 200 vezes na Condutividade Hidráulica. O sistema foi mudado para um frasco de Mariotti quando atingido 11 VP e C/C₀ = 0,90, verificando-se a queda no valor da concentração de chegada para C/C₀ = 0,68. Repetiu-se o fato verificado na Célula 5, ao diminuir a velocidade de percolação a curva de chegada muda sua forma, diminuindo a taxa de chegada de soluto. A hipótese de velocidades semelhantes no processo de percolação e de troca de cátions favorecendo a troca explicaria , de forma qualitativa, este fenômeno.

Para o Cl⁻ obteve-se R_d = 1 pelo critério C/C₀ = 0,5 e no Cu²⁺ o R_d = 5. Quando usado o critério de Shackelford (1994) os valores obtidos são de R_d (4 VP) = 0,54 o que pode ser considerado 1 para o Cl⁻. Usando a projeção de curva de chegada (GCL-Cu1) durante o aumento da condutividade hidráulica, o R_d (0 a 17 VP) = 7,41. No segundo tramo (GCL-Cu-2), ao mudar para o frasco de Mariotti, o R_d (17 a 70 VP) = 14,93 para o Cu²⁺. O R_d = 22,3 é resultante da soma dos dois trechos.

Nos dois ensaios de advecção do GCL com Cu⁺² resulta difícil determinar com exatidão o R_d pela mudança no comportamento hidráulico. A pior hipótese, no caso de um aterro sanitário, é que ao romper o efeito da dupla camada, com alto gradiente hidráulico no lixiviado, em pouco tempo (dias ou semanas) a concentração da chegada atinge C/C₀ = 1 e o GCL não tería o desempenho de uma barreira hidráulica eficiente. Seriam os outros elementos de fundo do aterro (CCL, geomembranas) que desempenhariam essa função. Com gradiente hidráulico baixo (como no ensaio no frasco de Mariotti), C/C₀ = 1 em 120 a 150 dias.



Figura 6.17 a- Curva de chegada e variação condutividade hidráulica GCL CuCl₂2H₂O 0,0125 M -Célula 9: em volume de poros



Figura 6.17 b- Curva de chegada e variação condutividade hidráulica GCL CuCl₂2H₂O 0,0125 M -Célula 9: em dias

Finalizado o ensaio de adveção da AM-3 com KCl, realizou-se um ensaio de difusão na mesma célula antes de desmontar o corpo de prova. Dado que $C/C_0 = 1$, não existiria retardamento ($R_d = 1$) e poderia se determinar o coeficiente de difusão efetiva e a tortuosidade diretamente e assim comparar com o valor obtido no ensaio de difusão-membrana no item 6.5.

Os valores obtidos mostraram que a taxa de chegada de soluto é maior quanto maior a concentração, tanto para o Cl⁻ como para o K⁺. Observa-se na Figura 6.18 que a declividade das retas tem valores semelhantes para as concentrações usadas, independente do íon avaliado por tanto a tortuosidade é semelhante para os dois íons quando não existe adsorção. É possível que o cálculo da tortuosidade seja influenciado pelos métodos descritos por Shackelford (1991) que usam o programa Pollute, porque nele está implicito o retardamento. Para o

cálculo de D^{*} da Tabela 6.6 foi usado a eq. 4 $T_L = \frac{R_d L^2}{6D^*}$ com R_d=1.

Tabela 6.6 Valores de $\Delta Q/\Delta t$, Tlag e D^{*} no ensaio de Difusão depois do ensaio de Advecção

	$\Delta Q/\Delta t$	Tlag (s)	D^*K	τ Κ
KCl (K ⁺ 1600 mg/l)	1,03x10-5	160194	1,92 x10 ⁻⁹	0,98
KCl (K ⁺ 875 mg/l)	8,21x10-6	250913	1,23 x10 ⁻⁹	0,63

Os valores obtidos mostram que com o incremento da concentração a taxa de chegada de soluto aumenta e também o coeficiente de difusão. Portanto deve-se considerar que o D^* e τ obtidos com uma determinada concentração de soluto só podem ser usados para aquela concentração, dado que a difusão efetiva depende da concentração.



Figura 6.18 Massa acumulada de K⁺ e Cl⁻ no ensaio de difusão sem adsorção.

6.5 ENSAIOS DIFUSÃO-MEMBRANA

Foram realizados ensaios de difusão de duas, maneiras como descrito nos **items 5.4.2** e **5.4.4**. No ensaio de difusão e retardamento com medida da pressão osmótica ou ensaio comportamento membrana, verificou-se que para ambas as soluções (KCl e CuCl₂H₂O) foram gerada pressões osmóticas .

6.5.1 AM-3 com solução de KCl (primeiro ensaio)

O ensaio de difusão foi executado por 119 dias, mantendo-se constante a concentração nas pedras porosas no topo e na base. O corpo de prova foi fatiado em 5 camadas e analisada a água dos poros de cada camada (fig 6.19). Observa-se que o Cl⁻ difunde mais rapidamente que o K⁺. A sua vez, a concentração de K⁺ na última camada é de 10 % da concentração do reservatório. Isto mostra a capacidade do solo de adsorção do soluto. Foi simulado no Programa Pollute V 6.3 o transporte por difusão nas condições: concentração constante no topo e fluxo de água com velocidade fixa na base, isoterma Freundlich e Langmuir.

Na Figura 6.20 mostra-se a modelagem para a difusão do Cl⁻. As quatro modelagens geraram bons ajustes com os valores do perfil, mas têm valores de tortuosidade variando de 0,75 a 0,9, como mostrado na Tabela 6.7, portanto a solução não é única.

Na Figura 6.21 mostra-se a modelagem de difusão com retardamento (adsorção segundo a isoterma de Freundlich) para o K^+ . Neste caso só duas modelagens apresentam-se como adequadas (II, III), mas os valores são sempre maiores que os valores de K^+ do perfil da água dos poros. Quando se tenta ajustar os valores da modelagem no topo do perfil não coincidem os valores da base do perfil e vice-versa. Portanto, novamente a solução não é única, com valores de tortuosidade de 0,61 e 0,54.




Figura 6.21 Modelagem da difusão sem retardamento de Cl⁻ Pollute 6.3.

Tabela 6.7 Difusão efetiva e tortuosidade obtida com os diferentes modelagens

	Área (cm ²)	L (cm)	W (cm)	V (m/a)	D*Cl ⁻	$D*K^+$	τ Cl ⁻	$\tau \ \mathrm{K^+}$
					(m^2/s)	(m^2/s)		
Ι	65	65	1	547,5	1,70E-09	-	0,85	-
II	64	8	8	68,44	1,70E-09	1,05E-09	0,85	0,54
III	65	5,2	12	45,625	1,80E-09	1,2 0E-09	0,9	0,61
IV	65	4,2	15,7	34,87	1,50E-09	-	0,75	-

Além das dificuldades associadas às condições de contorno, não se pode descartar que a adsorção de K^+ seja maior que a determinada pelo ensaio de batch ou a existência de fluxos acoplados gerados pelo gradiente químico (fluxo osmótico). Este último processo não pode ser avaliado no programa Pollute 6.

6.5.2 AM-3 com solução de KCl (segundo ensaio)

Nesta seção são apresentados os resultados do CCL da amostra AM-3 frente a solução de KCl. Na Figura 6.22 observa-se a curva acumulada de K coletado na base depois de 340 dias de ensaio. O balanço de massa entre o K retirado no topo e o que é coletado na base (fig. 6.23) confirma que o equilíbrio não foi atingido. A quantidade de K retirado do topo é 3 mg por dia e é coletado na base 1,8 mg por dia.

Na Figura 6.24 observa-se a pressão osmótica gerada na AM-3. Até o dia 45 o ensaio, foi executado como explicado em **5.4.1b**, usando a bomba peristáltica de forma continua, registrando-se pressões negativas e positivas. Na Figura 6.23 é constatado que aumenta a chegada de K^+ até 1 mg/dia no dia 45, depois diminui ao mudar o método de execução, mostrando que estava sendo executado como um ensaio de advecção com baixa carga hidráulica.

Ao mudar o método de execução começaram a registrar-se pressões osmótica de 1,5 a 3,0 kPa, que se mantiveram até a finalização do ensaio, mostrando que o solo mantém seu potencial membrana. Os valores de pressão obtidos são semelhantes aqueles obtidos para diferentes CCL por outros autores, tais como: $-\Delta P= 2,1$ kPa para caulinita (Olsen, 1969), $-\Delta P= 2,5$ kPa e 5,5 kPa para amostra BK (Keijzer, 2000).



Membrana K Am- 3

Figura 6.22 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3.

Na Figura 6.22 a curva acumulada de soluto por área parece ter atingido o estado estacionário quando $Q_t > 10 \text{ g/m}^2$ (90 dias de ensaio). Mas ao se dividir essa curva em

trechos, determinam-se vários estágios quase estacionários com diferentes declividades $\Delta Q_t/\Delta t$ e com coeficientes de determinação (r²) de 0,999 a 1 (fig. 6.25). Isto gera variações nos cálculos dos parâmetros D^{*}, R_d e Tlag, usando o método (Tabela 6.8). Também mostra um comportamento diferente ao determinado para GCLs com soluções de KCl por Malusis et al. (2001) e Malusis and Shackelford (2003).



Figura 6.23 Balanço de massa de K⁺ removido do topo e coletado na base.

Na Tabela 6.8 observa-se que o aumento da declividade da curva leva ao aumento do Tlag da eq. **a** até a eq. **e**, portanto aumenta o R_d até o valor de 7,13. Na eq. **f** cai a declividade da curva e o Tlag, coincidindo com variações (geralmente aumento) da pressão osmótica. Isto mostra o efeito da pressão osmótica, impedindo o avanço do soluto pelos poros do corpo de prova.



Figura 6.24 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio

Comparando a declividade da curva $e= 3,19 \times 10^{-6}$ da Figura 6.25 com a declividade da curva $1k = 8,2 \times 10^{-6}$ da Figura 6.18, verifica-se que o corpo de prova no ensaio difusãomembrana atingiu 37 % do valor da declividade do ensaio de difusão. Portanto para atingir o mesmo valor sería necessário continuar o ensaio. Para o caso do Cl (fig. 6.26) acontece um comportamento semelhante ao do K⁺, mas neste caso observa-se declividade de 5,93 x 10-6, aproximadamente 75 % do valor da Figura 6.18, mostrando uma evolução mais rápida do Cl⁻ em relação ao K⁺. No mês 11 do ensaio, o K⁺ tem uma taxa de chegada de 2,75 x10⁻⁶ o Cl⁻ tem uma taxa de 5,93 x10⁻⁶ (fig. 6.25 e 6.26). Esta diferença na taxa de chegada é verificada também pelos resultados obtidos da concentração dos poros ao fatiar o corpo de prova (fig. 6.27)



Figura 6.25 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3. Segmentação em estágios quase estacionários

	Am-3					
	а	b	с	d	e	f
$\Delta q/\Delta t~(g/m^2/s)$	1,97E-06	2,40E-06	2,64E-06	2,97E-06	3,19E-06	2,75E-06
termo independente (g/m ²)	-5,45	-8,75	-11,2	-15	-18,9	-9,42
Tlag (s)	2,77E+06	3,65E+06	4,24E+06	5,05E+06	5,92E+06	3,43E+06
Tlag (dia)	32,02	42,20	49,10	58,45	68,57	39,65
$D^*(m^2/s)$	1,98E-10	2,41E-10	2,65E-10	2,98E-10	3,21E-10	2,77E-10
τ	0,101	0,123	0,135	0,152	0,164	0,141
R _d	2,06	3,30	4,22	5,66	7,13	3,55

Tabela 6.8 Calculo de R_d , $D^* e \tau$ do K^+ método Tlag AM-3.

Concentração de KCl = 0,023 M



Figura 6.26 Massa acumulada de Cl⁻ no ensaio de difusão.

O corpo de prova foi fatiado em 5 camadas e analisada a água dos poros de cada camada (fig 6.27). Observa-se que o Cl⁻ difunde mais rapidamente que o K⁺, mas ainda não atingiu na camada inferior a concentração do reservatório de solução. Por sua vez, a concentração de K⁺ na última camada (próximo a base) é 25 % da concentração do reservatório no topo. Constata-se o bom desempenho do corpo de prova de 4 cm da AM-3 para reter K⁺.

Foi simulado no Programa Pollute V 6.3 nas mesmas condições que no ensaio de difusão de Musso & Pejon (2007). Observa-se na Figura 6.28 que não é possível ajustar a simulação aos dados experimentais tanto na isoterma de Freundlich como na de Langmuir. Nas primeiras camadas a concentração modelada é maior que a obtida da água dos poros. No caso de ajustar o valor da simulação com o valor de concentração na última camada obteve-se o valor de $D^* = 8x10^{-10}$ m²/s. A tortuosidade calculada com este ajuste é $\tau = 0,42$. Este valor é menor que o obtido no ensaio de difusão, item 6.4. Neste caso, foi verificado a geração da pressão osmótica, o que geraria uma diminuição na difusão efetiva, concordante com a proposta de Malusis and Shackelford (2004).



Figura 6.27 Perfil de Concentração de K⁺ e Cl⁻ nos poros do corpo de prova da AM-3 depois de 340 dias de ensaio



AM-3 modelage membrana polute

Figura 6.28 Modelagem em Pollute 6.3 do perfil de concentração de K⁺ nos poros da AM-3 usando isoterma Langmuir (Lg) e Freundlich (Fch)

Fazendo o balanço de massa do K^+ retirado do topo e coletado na base, verificou-se que o K^+ retido na AM-3 só ocupa 30 % da CTC da massa de solo. A taxa de chegada de K^+ menor que no ensaio de difusão, a distribuição da concentração nos poros e o balanço de

massa indicam que uma camada de 4 cm solo compactado depois de 340 dias de ensaio tem ainda capacidade continuar retendo K^+ e continua gerando pressão osmótica.

Observa-se na Figura 6.28 que o Pollute não faz uma modelagem que se ajuste exatamente com o que acontece no perfil do corpo de prova. O software não tem capacidade para modelar o efeito da pressão osmótica de forma explícita, pelo que a solução obtida a longo prazo é conservativa, atribuindo um desempenho menor ao solo do que ele mostra no ensaio.

6.5.3 GCL com solução de KCl

Os resultados do ensaio membrana no GCL se apresentam nas Figuras 6.29, 6.30 e 6.32. Na Figura 6.29 observa-se a curva acumulada de K^+ coletado na base depois de 155 dias de ensaio. Na Figura 6.30, que apresenta o balanço de massa de K^+ observa-se que depois de 130 dias atingiu-se o equilíbrio entre o soluto retirado do reservatório e o coletado na base, indicando que o GCL teria esgotado a capacidade de reter K^+ .

As pressões osmóticas geradas são mostradas na Figura 6.31. Até o dia 10 de ensaio ele era executado como explicado em **5.4.1b**, usando a bomba peristáltica de forma continua, registrando-se pressões negativas e positivas. Ao mudar o método de execução começaram a registra-se pressões osmótica de 10 a 7,0 kPa, que se mantiveram até a finalização do ensaio, mostrando que o GCL mantém seu potencial membrana.



Figura 6.29 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão no GCL.



Figura 6.30 Balanço de massa de K⁺ removido do topo e coletado na base no GCL

Entorno de 45 dias de execução do ensaio verificou-se que uma das mangueiras da bomba peristáltica tinha rachaduras, gerando o esvaziamento da pedra porosa correspondente e levando a queda da pressão osmótica a valores próximos de 0 kPa. Substituída a mangueira, retomou-se a condição anterior aos 55 dias de ensaio, mas verificando-se oscilações até o dia 90, atribuídas a provável presença de bolhas de ar na pedra porosa, que não puderam ser retiradas após a troca da mangueira.



Figura 6.31 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio

Keijzer (2000) obteve pressões osmóticas máximas de 6 kPa, para concentrações de NaCl de 0,1 M e 0,6 M na base e no topo numa bentonita compactada. Malusis and Shackelford (2002) obtiveram valores de pressões osmóticas de 28 kPa num GCL com concentração de 0,020 M de KCl, e também registraram queda no valor depois de atingir um valor máximo de 33 kPa. O GCL estudado neste trabalho gera pressões osmóticas intermédias aos dos autores acima, possivelmente pelo uso de diferentes soluções, diferença na composição da argila e/ou porosidades diferentes.

Na Figura 6.29 a curva acumulada de soluto por área parece ter atingido o estado estacionário quando $Q_t > 15 \text{ g/m}^2$. Mas ao dividir essa curva em trechos, determinam-se vários estágios quase estacionários com diferentes declividades $\Delta Q_t/\Delta t$ e com coeficientes de determinação (r²) de 0,997 a 1 (Figura 6.32). Isto gera variações nos cálculos dos parâmetros

 D^* , R_d e Tlag usando o método, ver Tabela 6.9. Também se mostra um tempo de execução 3 vezes maior ao determinado para GCLs e soluções de KCl por Malusis et al (2001) e Malusis and Shackelford (2003).



Figura 6.32 Massa acumulada de K (0,023 M) coletada na base por difusão no GCL. Segmentação em estágios quase estacionários

A finalização do ensaio foi determinada em função de $\Delta Q_t/\Delta t$ manter-se constante nos últimos 30 dias de ensaio (fig. 6.32) e pelo balanço de massa de K⁺ indicar que o retirado do topo era igual ao coletado na base (6 mg), como é observado na figura 6.24 depois de 130 dias de ensaio.

Neste ensaio, o balanço entre os sítios de troca de cátions da argila e o K⁺ adsorvido mostra que foi usada 79 % da CTC. Portanto, o último estágio, eq. **g**, é realmente estacionário. Malusis and Shackelford (2002a) não apresentam estes dados, mas as diferenças de R_d para o K⁺ apresentadas anteriormente na Tabela 4.3 são indicadores de que nesses ensaios não foi usada totalmente a CTC disponível do solo. Para determinar o R_d deve atingir-se o final do ensaio, utilizando completamente a CTC disponível da argila.

Tabela 6.9 Calculo de $R_d,$ D^* e τ do K método Tlag GCL.

			GCL				
	а	b	с	d	e	f	g
$\frac{\Delta q/\Delta t}{(g/m^2/s)}$ Termo	4,91E-06	5,99E-06	6,96E-06	7,99E-06	8,96E-06	9,46E-06	1,01E-05
(g/m^2)	-13,3	-18,2	-23	-29,91	-38,1	-42,6	-49,8
Tlag (s)	2,71E+06	3,04E+06	3,30E+06	3,74E+06	4,25E+06	4,50E+06	4,93E+06
Tlag (dia)	31,35	35,17	38,25	43,33	49,22	52,12	57,07
D* (m ² /s)	6,30E-11	7,69E-11	8,94E-11	1,03E-10	1,15E-10	1,21E-10	1,30E-10
τ	0,032	0,039	0,046	0,052	0,059	0,062	0,066
R _d	11,4	15,5	19,6	25,5	32,5	36,4	42,5

Concentração de KCl = 0,023 M

6.5.4 Discussão do comportamento ante solução de KCL da AM-3 e do GCL

Usando-se os valores de pressões obtidas na AM-3 e no GCL e as pressões osmóticas $(\Delta \pi)$ teóricas, calculadas a partir das concentrações da solução da base e do topo do corpos de prova, calculou-se os valores do coeficiente de eficiência membrana (ou coeficiente químico–osmótico) ω (Tabela 6.10). A AM-3 tem valores menores de pressão osmótica e de ω que para o GCL, o que está de acordo com a diferença mineralógica da fração argila. No entanto, o valor de pressão osmótica e ω são semelhantes ao de Keijzer (2000) para a amostra BK que apresenta mineralogia semelhante. Valores semelhantes de ω e pressão osmótica foram obtidos por Yeo et al. (2005) para solos argilosos e mistura de areia com bentonita.

Para o GCL os valores de pressão osmótica e ω são menores que os reportados por Malusis and Shackelford (2002a), provavelmente devido às diferenças nas argilas que o compõem e nas porosidades, mas os valores são semelhantes aos obtidos por Keijzer (2000) para bentonita.

	$-\Delta P$ medida	$\Delta\pi$ calculada (kPa)		ω	ω
	(kPa)	máxima	final do ensaio	(Δπ máxima)	$(\Delta \pi \text{ final ensaio})$
Am-3	1,5 a 3	- 118	-94	0,013 a 0,017	0,016 a 0,021
GCL	7 a 10	- 118	-92	0,051 a 0,085	0,065 a 0,109

Tabela 6.10 Pressões osmóticas medidas e teórica, coeficiente de eficiência membrana para solução de KCl

Atingir o estado estacionário na massa acumulada de soluto (fig. 6.22 e 6.29), é condição necessária para aplicar as equações do método Tlag para determinar $D^* e R_d$ segundo Malusis et al. (2001). Observa-se um comportamento diferente nos valores de massa acumulada entre a AM-3 e o GCL (Fig. 6.22 e 6.29, Tabela 6.11). Depois de 20 dias de ensaios, a massa acumulada coletada na pedra porosa da base é quase a mesma para as duas amostras (Tabela 6.11). Observa-se desse ponto em diante que a massa acumulada é maior no GCL.

Circulando a mesma concentração de soluto na pedra porosa do topo nos dois ensaios, no GCL está difundindo maior quantidade de soluto que na AM-3. A causa disto pode ser que o GCL tem n = 0,78, enquanto que a CCL tem n = 0,43 e a altura dos corpos de prova no GCL = 0,0095 m e na AM-3 = 0,04 m.

Só depois de 340 dias de ensaio a massa acumulada de K na AM-3 é semelhante ao do GCL com 142 dias. Isto mostra que em condições de difusão de íons a combinação massa de solo, CTC e porosidade do corpo de prova da AM-3 tem melhor desempenho na retenção de soluto que a combinação massa de bentonita, CTC e porosidade do GCL, incluso considerando que o GCL gera maior pressão osmótica e tem maior ω .

Tempo 20 (d) 60 (d) 100 (d) 142 (d) 150 (d) 340 (d) $Q_t AM-3 (g/m^2)$ 0,77 4,94 12,03 22 24 75 $Q_t GCL (g/m^2)$ 75 82 0,63 12,9 40

Tabela 6.11 Massa acumulada coletada na base da amostras

6.5.5 AM-3 com solução de CuCl₂2H₂O

Nesta seção são apresentados os resultados da difusão e comportamento membrana na AM-3 para a solução de CuCl_{2.}2H₂O. Na Figura 6.33 é apresentada a massa acumulada (Q_t) de Cl⁻ e Cu²⁺ após 120 dias de ensaio e na Figura 6.34 o balanço de massa para o Cu²⁺.



Figura 6.33 a- Massa acumulada de Cu e Cl (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3: tempo em segundos



Figura 6.33 b- Massa acumulada de Cu e Cl (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3: tempo em dias

Observa-se uma diminuição do 40 % na massa de Cu retirado do topo ao avançar o frente de difusão no corpo de prova. Os valores de Cu^{2+} determinados no líquido coletado na base são baixos. Este fato deve estar relacionado a alta adsorção do solo, como observado quando da determinação da concentração do cátion na água extraída dos poros (fig. 6.37).

A diferença de pressão osmótica gerada no corpo de prova da AM-3 é mostrada na Fig. 6.35, atingindo o valor máximo de 1 kPa no 1° dia de ensaio, mas logo começou a diminuir até 0 kPa em 8 dias e continuou diminuindo até -0,5 kPa. Esta pressão é equivalente a diferença de altura entre o topo e a base do corpo de prova, indicando que foi destruído totalmente o efeito membrana.



Figura 6.34 Balanço de massa de Cu²⁺ removido do topo e coletado na base no AM-3

No caso da Q_t do Cu^{2+} não foi possível dividir em diferentes trechos como para o K pelo baixo valor de Cu^{2+} acumulado. No perfil de concentração nos poros do corpo de prova (fig. 6.37) determinou-se uma baixa concentração na última camada. A subdividão em techos foi possível para o Cl⁻ quando Q_t é > 5 g/m². Observa-se comportamento semelhante ao comportamento do K₊ no AM-3 e no GCL de divisão em estágios quase estacionários



Figura 6.35 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio

Neste ensaio a geração da pressão osmótica e o comportamento membrana são rapidamente destruídos, mas isto não gera uma rápida chegada de Cu^{2+} , que é adsorvido pelo solo. Depois de 120 dias de ensaio, o corpo de prova foi fatiado em 5 camadas e determinadas as concentrações da solução dos poros, apresentada na Figura 6.37. Observa-se um comportamento de Cl⁻ semelhante ao determinado na difusão de KCl. Ele se movimenta mais rapidamente que o Cu²⁺. Na última camada a concentração é de 1/3 do valor do reservatório. A concentração do Cu²⁺ é 1/30, o que é um indicador da alta capacidade de retenção do solo, e explica o baixo valor de Q_t da Figura. 6.33.



tempo (s)

Figura 6.36 Massa acumulada de Cu²⁺ (0,023 M) coletada na base por difusão na AM-3. Segmentação em estágios quase estacionários no Cl⁻.

Na modelagem feita no Pollute (fig. 6.38) observa-se semelhanças com a modelagem de K^+ dado que não é possível modelar o perfil completo para as dois modelos de isotermas.

Existem diferenças entre o modelo Freunlich e Langmuir. No caso do modelo Langmuir a D^{*} para o melhor ajuste (5 x10⁻⁹ m²/s) é maior que a difusão livre do Cu²⁺ (0,8 x10⁻⁹ m²/s). Portanto não é possível no Pollute modelar corretamente usando os parâmetros desta isoterma. Usando o modelo Freundlich obtiveram-se valores de D^{*} de 0,5 a 0,75 x10⁻⁹ m²/s que se ajustam a concentração nas camadas 4 e 5 respectivamente. Este valores de D^{*} são determinados para fatores de tortuosidade τ de 0,63 e 0,94.



Figura 6.37 Perfil de Concentração de Cu²⁺ e Cl⁻ nos poros do corpo de prova da AM-3 depois de 120 dias de ensaio



AM-3 modelagem membrana polute

Figura 6.38 Modelagem em Pollute 6.3 do perfil de concentração de Cu²⁺ nos poros da AM-3 usando isoterma Langmuir (Lg) e Freundlich (Fch)

6.5.6 GCL com solução de CuCl₂2H₂O

No caso do GCL, as curvas de massa acumulada de Cl⁻ e Cu²⁺ são mostradas na Figura 6.39. O Cl⁻ atinge uma taxa de chegada constante em 10 dias de ensaio, no entanto o Cu demora 35 dias para começar a ter uma taxa de chegada constante. Nos primeiros dias é determinada baixa concentração de Cu²⁺, mas esta aumenta a partir do dia 23.

No gráfico de balanço de massa (fig. 6.40) o valor de Eh aumentou de 0,09 mV até 0,30 mV desde o início do ensaio até o dia 23, mantendo-se constante depois. Na Figura 6.41 se apresenta a diferença de pressão osmótica gerada, atingindo o valor máximo de 18 kPa no 2° dia de ensaio, mas começou a diminuir até tornar-se 0 kPa no dia 23.





Figura 6.39 Massa acumulada de Cu (0,023 M) coletada na base por difusão no GCL

A queda da pressão osmótica, o aumento do Eh e a diminuição do pH de 9,2 a 5 indicam uma mudança no corpo de prova nesses 23 dias de ensaio. Depois desta data, começou a ser coletado Cu^{2+} na base do corpo de prova. A mudança do Eh e do pH, determinado na solução de saída, não geraria condições de precipitação de Cu^{2+} (GARRETS e CHRIST, 1965), mas para verificar que não aconteça precipitação deveria determinar-se, em futuros ensaios, estes parâmetros no interior do corpo de prova durante o ensaio. A combinação da concentração da solução e íon divalente deve ter mudado as propriedades da dupla camada elétrica, aumentando a porosidade. Shackelford and Lee (2003) encontraram eventos semelhantes usando solução de CaCl₂ em um GCL. Também atribuem essa mudança a variação da dupla camada. Efeito semelhante foi verificado nos ensaios de advecção do GCL com Cu²⁺ (item 6.3.2) e o tempo em que aconteceu a quebra foi em aproximadamente 20 dias de ensaio.





Figura 6.40 Balanço de massa, Eh e pH no GCL



Figura 6.41 Diferença de pressão químico-osmótica medida durante o ensaio

Determinou-se para as soluções de Cu^{2+} que a massa de soluto acumulada por área (Q_t), no GCL após 93 dias de ensaio, era de 53 g/m². Na AM-3, no mesmo período, era de menor que 1 g/m². No caso da difusão do potássio no GCL em 93 dias era de 35 g/m², sendo um indicador da diferença de comportamento, produto da ruptura (quebra) do efeito da dupla camada elétrica.

As curvas acumuladas (Cl⁻, Cu²⁺) podem dividir-se em trechos que representam estados quase estacionários como no ensaio com KCl (fig. 6.42). O Cl⁻ difunde mais rapidamente que o Cu²⁺ no ínicio do ensaio, mas o final do mesmo a taxa de chegada (1,28 $\times 10^{-5}$) é semelhante a do Cu²⁺ (1,12 $\times 10^{-5}$). Comportamento semelhante foi verificado no ensaio de difusão (fig. 6.18) no **item 6.4**.

Na Tabela 6.12 observa-se o aumento da declividade da curva leva ao aumento do Tlag, por tanto aumenta o R_d estabilizando-se entorno de 17 a 18 nas curvas c e e



GCL-Cu+2

Figura 6.42 Massa acumulada de Cu²⁺ (0,025 M) coletada na base por difusão no GCL. Segmentação em estágios quase estacionários

Tabela 6.12 Calculo de R_d, D^* e τ do $Cu^{2\scriptscriptstyle +}$ método Tlag GCL

		GCL			
	a	b	с	d	e
$\Delta q/\Delta t \ (g/m^2/s)$	4,88E-06	9,07E-06	1,25E-05	8,25E-06	1,12e-5
Termo independente (g/m ²)	-10	-22,4	-36,1	-16,9	-34,3
Tlag (s)	2,05E+06	2,47E+06	2,89E+06	2,05E+06	3,06E+06
Tlag (dia)	23,72	28,58	33,43	23,71	35,45
D* (m ² /s)	3,65E-11	6,79E-11	9,35E-11	6,17E-11	8,38E-10
τ	0,046	0,085	0,117	0,077	0,105
R _d	5,0	11,1	18,0	8,4	17,1

Concentração de CuCl₂2H₂O = 0,025 M

No caso da soluções de Cu²⁺, observa-se que a combinação massa, CTC, porosidade da AM-3 tem um desempenho melhor que a combinação massa, CTC, porosidade do GCL estudado e o efeito membrana foi destruído em ambas amostras. O valor de $R_d = 17,1$ é menor que os obtidos usando os parâmetros de Langmuir e Freundlich (Tabela 6.5). Também é menor o R_d que o obtido no ensaio de Adveção ($R_d = 34$ na célula 5 e $R_d = 22$ na célula 9, mas a concentração nestes ensaios é a metade que no ensaio difusão-membrana. Isto poderia indicar que os valores são compatíveis entre os ensaios, em particular entre a célula 5 e o ensaio de difusão-membrana.

6.6 AVALIAÇÃO DA AM-3 E DO GCL. MODELAGEM NUM SISTEMA DE BARREIRA COM AM-3

A AM-3 tem um bom desempenho para o K^+ e o Cu^{2+} nos ensaios de advecção e difusão-membrana. O GCL tem um bom desempenho para o K^+ , o Cu^{2+} gera a destruição da dupla camada elétrica, comprometendo o desempenho deste material.

Este fato considera-se como uma chave para melhorar os projetos de barreira de fundo dos aterros sanitários, dado que se domina o processo de difusão, frente a lixiviados com íons de diferentes valências o CCL da AM-3 mostrar-se-ia mais eficiente que o GCL. A pesar da AM-3 ter uma condutividade hidráulica maior que o GCL, ao considerar o comportamento físico-químico de uma camada de maior espessura, o CCL tem melhor desempenho.

Simulando dois cenários com AM-3 em um sistema de barreira de fundo de um aterro sanitário para o K^+ , foi modelado no Pollute usando-se os melhores ajustes de D_h obtido em **6.3.1**:

camada de CCL 0,6 m + sistema de drenagem de 0,3 m + camada de CCL 0,6 m
 camada de CCL 1 m + sistema de drenagem de 0,3 m + camada de CCL 0,6 m

Na Figura 6.43 observa-se a simulação do sistema de barreira dos aterros sanitários nos cenários 1 e 2 usando os parâmetros de Langmuir e $D_h = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. No cenário 1, a concentração na base da primeira camada é C/C₀ =0,5 (440 mg/l) depois de 100 anos e na base de segunda camada é C/C₀ = 0,18 (156 mg/l).

No entanto no cenário 2 a concentração na base da primeira camada é $C/C_0 = 0,26$ (230 mg/l) depois de 100 anos e na base de segunda camada é $C/C_0 = 0,07$ (64 mg/l).

Na Figura 6.44 observa-se a simulação do sistema de barreira dos aterros sanitários nos cenários 1 e 2 usando os parâmetros de Freundlich e $D_h = 2,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. A figura mostra um melhor desempenho deste sistema. No cenário 1, a concentração na base da primeira camada é C/C₀ =0,38 (332 mg/l) depois de 100 anos e na base de segunda camada é C/C₀ = 0,06 (54 mg/l). No entanto no cenário 2 a concentração na base da primeira camada é C/C₀ = 0,13 (112 mg/l) depois de 100 anos e na base de segunda camada é C/C₀ = 0,007 (6,2 mg/l).

Esta simulação mostra que a alternativa de um sistema duplo de barreira apresenta-se como uma boa alternativa construtiva com este tipo de solo





Figura 6.43 Simulação no Pollute do transporte de K num sistema de barreira dupla de CCL AM-3. Parâmetros Langmuir e $D_h = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$



Landfill K+ Modelage AM-3

Figura 6.44 Simulação no Pollute do transporte de K num sistema de barreira dupla de CCL AM-3. Parâmetros Freundlich e $D_h = 5 \ge 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$

7 CONCLUSÕES

Os equipamentos desenvolvidos para os ensaios de adveção e de difusão-membrana mostraram-se satisfatórios para obter os parâmetros das equações que governam os processos de transporte de solutos.

O método de execução do ensaio difusão-membrana produz uma pequena variação nas concentrações no topo e na base durante o intervalo de 24 horas utilizado entre as coletas, não mantendo constante as concentrações no topo e na base, mas permitiu determinar as pressões osmóticas geradas pela diferença de concentração entre o topo e a base do corpo de prova. Assim como, permitiu também determinar os valores do fator de retardamento e difusão molecular.

O equipamento de difusão-membrana deverá ser aperfeiçoado para atingir o ideal, de não permitir nehuma variação nas concetrações, seja usando outro tipo de bexigas para a introdução das soluções ou usando uma bomba seringa, como em Malusis et al. (2001).

Os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica permitiram avaliar o solo da Fm. Corumbataí como um material adequado para ser usado como barreira de argila compactada (CCL), por cumprir os requisitos exigidos por diferentes legislações ambientais.

O CCL manteve sua condutividade hidráulica quando percolado com as soluções de KCl e CuCl₂H₂O nas concentrações usadas. Portanto, como não ocorreram mudanças que diminuam seu desempenho hidráulico, considera-se que ele tem compatibilidade química com as soluções, nas condições de execução dos ensaios.

O GCL manteve sua condutividade hidráulica quando percolado com KCl, mas teve um aumento de 200 vezes depois de alguns dias de percolação com CuCl₂H₂O. O aumento da K é

gerado pela destruição da estrutura da dupla camada elétrica pelo cátion divalente (Cu^{2+}). Isto gera dúvidas com respeito ao desempenho do GCL como barreira, frente a soluções que possam alterar a sua estrutura interna, dado que a sua espessura é da ordem de 0,01 m.

O balanço de massa feito mostra que na maioria dos ensaios de advecção e difusãomembrana na AM-3 só foi utilizada entre 30 a 60 % da CTC, enquanto que nos ensaios com o GCL advecção bem como difusão-membrana de K⁺ e Cu²⁺, foi usada quase completamente a CTC. Este comportamento provavelmente esteja relacionado a porosidade do GCL que facilita a adsorção e as trocas iônicas.

Os perfis de concentração, nos ensaios de difusão-membrana na AM-3, mostram que a CTC não foi usada totalmente, e que provavelmente poderia atingir o valor de 50 %, como no ensaio de advecção, caso so ensaios fossem continuados por mais tempo.

Nos ensaios de advecção, tanto com o Cu^{2+} como para o K⁺ no solo da Fm. Corumbataí, os valores do R_d são coincidentes. Isto demostra que o solo AM-3, quando percolado com soluções monoiônicas com equivalência de cargas elétricas, tem valores de R_d semelhantes.

Foram necessários 4 a 6 meses de execução nos ensaios usando corpos de prova da AM-3 de pequena espessura e aplicando altas cargas hidráulicas nos ensaios de advecção que em função disto, podem ser considerados como ensaios de meio a longo prazo.

O tempo de execução dos ensaios de advecção e difusão membrana, avaliando o GCL com os solutos e as concentrações usadas, é menor que o tempo necessário para avaliar amostras de pouca espessura do CCL da AM-3.

Os valores do fator de retardamento, obtidos usando os parâmetros do ensaio em lote pelo método da secante, são sempre maiores que os obtidos nos ensaios em coluna, mas são um valor de referência para avaliar o andamento dos ensaios de advecção. É também um valor de referência para avaliar o andamento do ensaio difusão-membrana (método Tlag), dado que se determinou tempo de execução maior que os obtidos na literatura e permitiu verificar a consistência dos estados quase-estacionários determinados.

O R_d obtido no ensaio em lote deve ser considerado uma referência quando se avalia o potencial de um solo como barreira. Tem a vantagem de ser obtido num ensaio de poucos dias de duração, quando comparado com os meses de execução dos ensaios de advecção ou difusão, mas poderia estar sobrevalorizando a capacidade do solo. Para determinar o R_d com maior exatidão deve-se executar o ensaio de Advecção ou Difusão-membrana.

O solo AM-3 apresenta condutividade hidráulica maior que o GCL, essa desvantagem é compensada quando se aumenta a espessura da camada. Isto gera um aumento da capacidade total de adsorção da AM-3 em relação ao GCL, gerando um desempenho igual ou melhor .

Na AM-3 observa-se que durante o aumento da pressão osmótica diminui a taxa de chegada de soluto. Isto mostra o efeito da pressão osmótica impedindo o avanço do soluto pelos poros do corpo de prova.

A velocidade com que é percolada a solução de Cu^{2+} no GCL influi na adsorção do cátion pela argila. Velocidades semelhantes no processo de percolação e de troca de cátions favorecendo a troca explicaria , de forma qualitativa, este fenômeno. Portanto, deve-se avaliar os processos de sorção mediante sua cinética e não em equilíbrio como é feito a partir dos dados do ensaio em lote.

O programa Pollute 6.3 mostrou-se adequado na modelagem, com algumas restrições. Apresenta limitações quanto às condições de contorno, não permitindo avaliar adequadamente o ensaio de advecção e o ensaio de difusão membrana com geração de pressão osmótica. Os parâmetros D_h e D^* determinados na modelagem não são únicos. Além disso, não permite determinar a evolução do perfil de concentração num ensaio de longo prazo como é o caso dos ensaios de difusão-membrana. A difusão efetiva do K^+ e do Cl^- são dependentes das concentração no caso da amostra AM-3 e quando não existe adsorção o valor de D^* aproxima-se da difusão livre. Para o GCL os valores de D_h e D^* obtidos são da mesma ordem de magnitude.

O solo argiloso AM-3 da Fm. Corumbataí, comparado com outros solos da região do estado de São Paulo, apresenta melhor potencial de uso como barreiras por ter condutividade hidráulica menor e maior capacidade de sorção de cátions.

Quando é comparado o desempenho do CCL da AM-3 com o GCL, observa-se que a combinação espessura e porosidade do corpo de prova junto a CTC do solo mostrou melhor desempenho que o GCL, para as condições e soluções usadas nesta pesquisa. Isto mostra que o CCL do solo estudado tem um bom potencial de uso como barreira em aterros sanitários.

7.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os ensaios de adsorção em lote (batch test) devem ser executados com concentração de soluções maiores que a capacidade de troca de cátions, para determinar adequadamente a capacidade finita de adsorção das argilas. Deve-se avaliar a cinética do processo de adsorção no ensaio em lote, dado que o processo na barreira acontece fora do equilíbrio.

Melhorar o equipamento desenvolvido de forma a manter constante as concentrações no topo e na base durante a execução do ensaio. Instrumentar e automatizar as leituras do pH, Eh e Condutividade Elétrica, nas soluções e no interior do corpo de prova. Isto permitirá avaliar em tempo real a evolução do ensaio de advecção e difusão-membrana Avaliar o desempenho do GCL frente a lixiviados ou efluentes industriais. A sua vez, desenvolver tratamentos com polímeros que possam diminuir o efeito negativo das soluções na Condutividade Hidráulica.

Fazer simultaneamente os ensaios clássicos de colunas e de difusão-membrana de longo prazo com solos argilosos com diferentes espessuras, para avaliar melhor os resultados de R_d e D^* obtidos. Determinar D^* depois de finalizado o ensaio de advecção, para determinar a tortuosidade sem efeito da adsorção.

Deveriam realizar-se ensaios de advecção usando soluções com íons diferentes, mas mantendo a equivalência de cargas elétricas, para verificar o efeito deste fator no retardamento.

Realizar ensaios onde o soluto substitua facilmente os cátions trocáveis das argilas (por exemplo azul de metileno) do solo em estudo, permitindo avaliar o desempenho químico da barreira associada a capacidade de troca de cátions que ela possui.

Avaliar o desempenho de anteprojetos de barreiras, com diferentes arranjos com CCL e GCL, em ensaios de advecção e difusão-membrana de solutos em células em equipamentos como os utilizados nesta pesquisa.

Desenvolver pesquisas em aterros sanitários experimentais em diferentes regiões e com diferentes combinações de materiais de barreira, avaliando os projetos por desempenho, reunindo as pesquisa que tem sido desenvolvido nos últimos 15 anos no Brasil.

Realizar a transferência dos conhecimentos, métodos e técnicas de avaliação de materiais para barreiras de aterro sanitários e lagoas obtidos das pesquisas que acontecem em muitas Universidades do Brasil, aos técnicos das prefeituras e dos órgãos ambientais mediante seminários, cursos e visitas a aterros em execução.

REFERENCIAS

APPELO, C. A. J. and POSTMA, D. Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd edition A. A. Balkema. 2005

ASHMAWY, A. K., EL-HAJJI, D., SOTELO, N. and MUHAMMAD, N. Hydraulic performance of untreated and polymer-treated bentonite in inorganic landfill leachates. Clays and Clay Minerals, Vol. 50, No. 5, p. 546–552, 2002

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 6457** Solo - Amostras de Solo - Preparação para Ensaios de Compactação e Ensaios de Caracterização. Rio de Janeiro 1986

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 6459**. Solo - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro. 1984

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 6508. Solo - Determinação da Densidade dos grãos. Rio de Janeiro 1984

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 7180.** Solo -Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro 1988

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7181 Solo. - Análise granulométrica : método de ensaio. Rio de Janeiro. 1984

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7182 Solo - Ensaio de Compactação. Rio de Janeiro 1988.

BARBOSA, M. C. ;. ALMEIDA, M.S.S; M. EHRLICH. Migração de íons inorgânicos em uma argila organo-salina da Baia de Guanabara, RJ. In: III SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS -REGEO'95, 1995. Ouro Preto. Anais.. Ouro Preto: ABGE-ABMS-CBGB 1995. v. II. p. 379-393.

BARONE ET AL. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption os some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal** 26, 189-198. 1989.

BASSO, J. Transporte e retenção de K⁺, Cu²⁺ e Cl⁻ em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em coluna. 2003, 168 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2003.

BATISTA, P. and LEITE, A.L. Avaliação Geotécnica de um Solo Laterítico com Cimento e Bentonita para uso em Cortinas Verticais. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO'2007 e do V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOSSINTÉTICOS – GEOSSINTÉTICOS'2007. 18-20 junio 2007, Recife. Anais .. CD-ROM. Recife ABMS, IGS-Brasil. 2007.

BIRKELAND, P. W. Soil and Geomorfology. New York : Oxford University Press, 1984. 372 p. BORGES, CAMPOS and NOBRE. Desenvolvimento de um Sistema de permeâmetros para ensaios de Transporte de Contaminantes em Laboratório. **Solos e Rochas**, V 20 N 3 191-207. 1997

BOSCOV, M. E. Desafios Geotécnicos no projeto e Construção de Aterros de Resíduos. In: XIII Conngreso Brasileiro de Mecânica de Solos e Engenharia Geotécnica. COBRAMSEG 2006. **Anais ... CD-ROM**. Curitiba: Associação Brasileira de Mecânica de Solos e Engenharia Getoécnica-ABMS. 2006

BOSCOV, M.E.G.; DE OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M. P. and DA SILVA, M.M. (1999) Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: 4to. Congreso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - 4 to. REGEO'99, 1999. São José dos Campos. **Anais..** São José dos Campos: ABMS 1999. p. 323-330

BOUCHET, A.; LAJUDIE, A.; RASSINEUX F.; MEUNIER A AND ATABEK. R Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed-layer kaolinite/smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden) **Applied Clay Science**. Vol. 7, Issues 1-3, pages 113-123. July 1992

BUENO, B.S., VILAR, O. M., PALMA, S. L. E PIMENTEL, V.E. Laboratory studies dor development of a GCL. In: . Zanzinger, Koener y Gartung (eds.) Clay Geosynthetic Barriers. 365-370. ISBN 90 5809 380 8. 2002

BUENO, B. S.; BENVENUTO, C. e VILAR, O. M. (2004) Aplicações em Barreiras Imprmeabilizantes. In: VERTAMATTI, J.C. **Manual Brasileiro de Geossintéticos**. São Paulo Edgard Blücher, 2004. p.335-379. ISBN 85-212-03444-6

CAMARGO, O.A. de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A. da S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico. (Boletim técnico, 106). 94 p. 1986

CHAPUIS. Sand bentonite liners: predicting permeability from laboratory test. **Canadian Geotechnical Journal** 27, 47-57. 1990

CHRISTOFOLETTI, S. R., MASSON, M. R., THOMAZELLA, H.R., FUGIE, A, MORENO, MMT, VALARELLI, J.V. Mapeamento e Caracterização Geológica/Tecnológica da formação Corumbataí com vista ao seu Emprego na Indústria de revestimentos Cerâmicos. Parte II Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial,** 6 (1) Jan/Fev. p. 24-31. 2001

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos urbanos** e de serviços de saúde. 2008. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br . Acesso em: 12-1-2008

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL Procedimento para implantação de aterros sanitários em valas. SMA-Cetesb. 33 pp. 2005. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 12-1-2008 CRANK. Mathematics of diffusion. 2nd Edition.Oxford University Press. 1975

CROOKS, V. E. and QUIGLEY, R. M. Saline leachate migration through clay: a comparative laboratory and field investigation. **Canadian Geotechnical Journal** 21, 349-362. 1984

DANIEL. D E.. Predicting hydraulic conductivity of clay liners. Journal of Geotechnical Engineering vol 100, N°.2 285-300. 1984

DOURADO, C. Condutividade hidráulica de materiais de baixa permeabilidade : desenvolvimento, construção e teste de um sistema de medida. 2003, 89 p. .Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2003

DU, Y. J;HAYASHI, S. and LIU, S. Y. Experimental study of migration of potassium ion through a two-layer system. **Environmental Geology** 48, p. 1096-1106. 2005

ENGELHARDT AND S. FINSTERLE. Thermal-hydraulic experiments with bentonite/crushed rock mixtures and estimation of effective parameters by inverse modeling **Applied Clay Science**. Volume 23, Issues 1-4, p. 111-120. August 2003

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA-US). Solid Waste Disposal Facilited Criteria. Technical Manual. EPA 530-R-93-017. 1993. Revised in april 1998. http://www.epa.gov/osw. Acesso em: 12-1-2008
FERNANDEZ, and QUIGLEY, R. M. Hydraulic conductivity of natural clays permaeated with simple liquid hydrocarbons. **Canadian Geotechnical Journal** 22, p. 205-214. 1985

FETTER, C. W. Contaminant Hydrogeology. Prentice-Hall 604 p. 1999

FREEZE, R. A. and CHERRY, J. A. Groundwater. Prentice-Hall 500 p. 1979

FRITZ, S. J. and MARINE, I. W. Experimental support for a predictive osmotic model of clay membranes. **Geochimica et Cosmoquimica Acta**, Vol 47, 1515-522 p. 1983

FRITZ, S. J. Ideality of clay membranes in osmotic processes: a review. Clays and Clay mineral, Vol.24, N° 2, 214-213. 1986

GARAVITO, A. M.; KOOI, H. and NEUZIL, C.E. Numerical modeling of a long-term in situ chemical osmosis experiment in the Pierre Shale, South Dakota. Advances in Water Resources, N° 29, p. 481-492. 2006

GARAVITO, A. M.; DE CANNIÉRE, P. and KOOI, H. *In Situ* osmosis experiment in the Boom Clay at the Mol underground research laboratory. **Physics and Chemistry of the Earth**, N° 32, p. 421-433. 2007

GARRETS, R. M. E CHRIST, C. L. Solutions, Minerals and Equilibria. Harrer and Row Inc., New York. 1965

GOODALL and QUIGLEY Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia, Ontario. **Canadian Getoechnical Journal** Vol. 14, p. 223-236. 1977 GREMBER, J. A.; MITCHELLL, J. K. and WITHERSPOON, P. A. Coupled Salt and Water flows in a groundwater Basin. Journal of Geophysical Research. Vol. 78, N 27, p. 6341-6353. 1973

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

GRIM, R. and GÜVEN, N. **BENTONITES**: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Develops in Sedimentology 24. Elsevier. ISBN 0-444-41613-7. 1978. 256 p.

GUGGENHEIM. S., J. M. ADAMS, D. C. BAIN 3, F. BERGAYA, M. F. BRIGATTI, V. A. DRITS, M. L. L. FORMOSO, E. GALA', T. KOGURE AND H. STANJEK. Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'etude Des Argiles (Aipea) Nomenclature Committee for 2006. Clays and Clay Minerals, Vol. 54, No. 6, p. 761-772. 2006

HARTENSTEIN, H. U. and HORVAY, M Overview of municipal waste incineration industry in west Europe (based on the German experience). **Journal of Hazardous Materials** 47, p 19-30. 1996

HENNING, J. T.; EVANS, J.C. and SHACKELFORD, C. D. (2006) Membrane Behavoir of Two Backfills from Field-constructed soil-beontinite Cutoff Walls. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE 132 (10) 1243-1249.

HJELMAR, O. Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues – Journal of Hazardous Materials 47,p. 345-368. 1996

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Diretoria de Pesquisas, Departamento de População e Indicadores Sociais. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000**. Disponível em http://www.ibge.gov.br>. Acesso em :17-1-2008.

ITO, H. Compaction properties of granular bentonites. Applied Clay Science. vol. 31, Issues1-2, p. 47-55. January 2006

JO, H. Y.; KATSUMI, T.; BENSON, C. H. AND EDIL, T. B. Hydraulic Conductivity and Swelling of Nonprehydrated GCLs Permeated with Single-Species Salt Solutions Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 127, No. 7, July, 2001.

KEIJZER et al Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport. **Engineering Geology** vol 53, p. 151-159. 1999

KEIJZER; TH. J. S. Chemical osmosis in natural clayey materials. Universitiet Utrech, Netherlands. 2000

KEMPER, W. D. and ROLLINS, J. B. Osmotic efficiency coefficients across compacted clays. Soil Scie. Soc. Am. Proc., 30, p.529-534. 1966

KENNEY, T.C.; van VEEM, W.A; SWALOOW, M.A. and SUNGAILA, M.A. Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. **Canadian Geotechnical Journal** 29, p. 364-374. 1992.

Lake, C. and Rowe, R. K. Diffusion of sodium and chloride through geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes** 18, p. 103–131. 2000.

LAMBE, T. W. and WHITMAN, R. V. Mecánica de suelos. Limusa. Mexico. 1996 p. 582

LEE, J. M e SHACKELFORD, C. D. Impact of bentonite quality on Hidraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 131, No. 1, p. 64-77. January, 2005.

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

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

LOPES, A. A. Estudo da gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos na bacia Tietê-Jacaré (UGRHI-13). Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 344 p. 2007

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

MACKENZIE (1957), The differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society London.

MALUSIS, M. A SHACKELFORD, C D, OLSEN, H W. A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils. **Geotechnical Testing Journal**, **ASTM** 24 (3), p. 229-242. 2001.

MALUSIS, M. A and SHACKELFORD, C D Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE 128 (2), p. 97-106. 2002a

MALUSIS, M. A and SHACKELFORD, C D. Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers. Journal of Contaminant Hydrology 59, p. 291-316. 2002b

MALUSIS, M. A. and SHACKELFORD, C. D. Coupling effects during Steady-State solute Diffusion through a Semipermeble Clay Membrane. **Environmental Science & Technology** Vol. 36, N° 6 p. 1312-1319. 2002c

MALUSIS, M. A.; SHACKELFORD, C. D. and OLSEN, H W. Flow and transport through clay membrane barriers. **Engineering Geology** N° 70, p. 235-248. 2003

MALUSIS, M. A and SHACKELFORD, C D. Predicting Solute Flux through a clay Membrane Barrier. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE 130 (5), p. 477-487. 2004 MANASSERO, M.; BENSON, C. H; BOUAZZA, A. SOLID WASTE CONTAINMENT SYSTEMS (2000) SOLID WASTE CONTAINMENT SYSTEMS. *International Conference on Geotechnical & Geological Engineering-GeoEng2000. Anais ...* CD-ROM Melbourne. 19-24 November, Melbourne, Australia

MARINE, I. W. and FRITZ, S. J. () Osmotic model to explain anomalous hydraulics heads. **Water Resources Res**. 17 (1) p. 73-82. 1981

MASSON, M. R. CHRISTOFOLETTI, S. R., THOMAZELLA, H.R., FUGIE, A., ZANARDO, A., ALEGRE, V. Mapeamento e Caracterização Geológica/Tecnológica da formação Corumbataí com vista ao seu Emprego na Indústria de revestimentos Cerâmicos. Parte I Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial**, 5 (6) Nov. Dez. P. 24-33. 2000

MITCHELL, J.K.; HOOPER, D. R.; CAMPANELLA, R. C. Permeability of compacted clay. Journal of Soil Mechanics and Foundation Division. ASCE, Vol. 91, N° SM4, p. 41-65. 1965

MITCHELL, J. K. (1993) **Fundamentals of Soil Behavoir**. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Inc. New york. p. 437. ISBN 0-471-85640-1

MUNIZ, E. S. Desenvolvimento de equipamento e metodologia de testes para avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Engenharia Civil. 175 p. 2003 MURRAY H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. Vl. 17, Issues 5-6, p. 207-221 November, 2000

NEUZIL, C. E. Osmotic generation of "anomalous" fluid pressures in geological environments. **Nature**, Vol 403, p. 182-184.13 january 2000.

OLSEN, H. W. Simultaneous fluxes of liquid and charge in satured kaolinites. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33 (3), p. 338-344. 1969

OLSEN, H. W.; YEARSELEY, E.N. and NELSON, K. R. Chemico-osmosis versus diffusionosmosis. **Transportation Research Record 1288**, Transportation Research Board, Washington D.C., p. 15-22. 1990

PAULA, E. H.; ALMEIDA, M. de S. S. & BARBOSA, M. C. Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em solo arenoso de Jacarepaguá,rio de Janeiro. In: 4to. Congreso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - 4 to. REGEO'99, 1999. São José dos Campos. **Anais..** São José dos Campos: ABMS 1999. p. 352-361.

PAGANI, B. R.; ROSA, F. D.; LAUTENSCHLÄGER, C. E.; HEINECK, K. S. e CONSOLI, N. C. (2007) Comportamento de Misturas Solo-Cimento-Bentonita Reforçadas com Fibras de Polipropileno para a Aplicação em Barreiras Verticais do Tipo Slurry Walls. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO'2007 e do V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOSSINTÉTICOS – GEOSSINTÉTICOS'2007. 18-20 junio 2007, Recife. **Anais .. CD-ROM.** Recife ABMS, IGS-Brasil. 2007 PARAGUASSÚ, A; BOFF, F, AND ZUQUETTE, L. (2002) Estudos laboratoriais de solos lateriticos visando aplicação em liners. **Geotecnia** nº 94, 34-55

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

PETRI, S. & FÚLFARO, V. J. Geologia do Brasil (Fanerozoico). T.A. Queiroz: Ed. Da Universidade de São Paulo. 631 p. 1983

PETROV, R., ROWE R.K. and QUIGLEY, R. M. Selected Factors Influencing GCL Hydraulic Conductivity. J. Geotech. and Geoenvir. Engrg., Volume 123, Issue 8, p. 683-695. August 1997

PETTS (1994) Incineration as a Waste Management Option. *in* Hester, R. E. & Harrison,R.M. Ed Waste Incineration and the Environment. 158 pp. Royal Society of Chemistry

PIMENTEL, V. E. Avaliação da resistência ao cisalhamento em GCLs : uma nova metodologia de ensaio. 2008, 161 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2008.

PITANGA, H. e VILAR, O. M. Condutividade Hidráulica de Geocompostos Bentoníticos Permeados por Etanol Biocombustível. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO'2007 e do V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOSSINTÉTICOS – GEOSSINTÉTICOS'2007. 18-20 junio 2007, Recife. Anais .. CD-ROM. Recife ABMS, IGS-Brasil. 2007.

REAMS, M. A. and TEMPLET, P. H. Political and environmental equity issues related to municipal waste incineration sitting. Journal of Hazardous Waste vol. 47, p. 313-323. 1996

RITTER, E.; EHRLICH, M & BARBOSA, M. C. Difusão e sorção de solições múltiplas e monossoluções em solos argilosos salinos e não salinos. In: 4to. Congreso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - 4 to. REGEO'99, 1999. São José dos Campos. **Anais..** São José dos Campos: ABMS 1999. p. 331-338

ROWE, R. K. and BOCKER, J. R. 1-D pollutant migration in soils of finite depth. Journal of Geotechnical Engineering. Vol 111, GT4, p. 13-42. 1985

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

ROY, R. K et al (1992) *Batch type adsorption procedures for estimating soil attenuation of chemicals*. **EPA 530/SW-87-006**. 1992

RUHL, J.L. and DANIEL, D.E. Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 123, 369 -381. 1997 SANTOS, P. S. (1989) Ciencia e tecnologia de argilas. V1 São Paulo: Edgard Blucher. 1989

SHACKELFORD, C. D. Laboratory difussion testing for waste disposal- Review. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 7, p. 177-217. 1991.

SHACKELFORD C. D. Critical Concepts for Column testing. Journal of Geotechnical Engineering vol 120, N. 10 1804-1828. 1994.

SHACKELFORD C. D. and DANIEL, D. E. Diffusion in satured soil. I: background. Journal of Geotechnical Engineering vol 117 nº 3 mar. 1991. p. 467-484. 1991a

SHACKELFORD C. D. and DANIEL, D. E. Diffusion in satured soil. II: Journal of Geotechnical Engineering vol 117 n° 3 mar. 1991. p. 485-506. 1991b

SHACKELFORD, C. D. and REDMOND, P. L. Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. Journal of Geotechnical Engineering Vol 121, no. 1, p 17-32, January 1995

SHACKELFORD, C. D. and LEE, J.M. The destructive role of difussion on clay membrane behavoir. Clay and Clay Minerals Vol. 51 N/. 2, p. 186-196 .2003

SHACKELFORD, C. D; DANIEL, D. E. and LILJESTRAND, H. M. Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soils. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 4, p. 241-273. 1989.

SHACKELFORD, C. D.; BENSON, C.H; KATSUMI, T.; EDIL, T.B. and; LIN, L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. **Geotextiles and Geomembranes** 18 133-161, 2000.

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

VAN IMPE, P.O. Consolidation, contaminant transport and chemical-osmotic effects in liner material: a theoretical and experimental study. University of Ancona, Italy. 211 p. 2002.

VILLAR, M.V. and LLORET, A. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. **Applied Clay Science**. vol. 39, Issues 1-2, p. 38-49. April 2008

YANFUL et al. Heavy Metal migration at a landfill site, Sardinia, Ontario, Canada-2: metal partitioning and geotechnical implications. **Applied Geochemistry** Vol. 3,p. 623-629.1987

YEO, S.; SHACKELFORD, C.; and EVANS, J. Membrane Behavoir of Model Soil-Bentonite Backfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol 131, N° 4, p. 418-429. 2005 YONG, R. N.; TAN, B. K.; BENTLEY, S. P. and THOMAS, H. R. (1999) Competentcy assessment of two clay soil from South Wales for Landfill liner contaminant attenuation. **Quaterly Journal of Engineering Geology**, 32, 261-270

YONG, R. N.; YAACOB, W. Z. W.; BENTLEY S P.; HARRIS C.;. TAN B. K. Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests. **Engineering Geology**, Volume 60, Issues 1-4, p 307-322.June 2001.

ZHANG, F. S.; YAMASAKI, S. and KIMURA, K. Waste ashes for use in agricultural production II. Contents of minor and trace metals. **The Sciences of Total Environment** 286, p. 111-118. 2002

ZUQUETTE, L. V; PEJON, O. J; PARAGUASSU A. B.; RODRIGUES, J. E.; VILAR, O.M. Comportamento dos Materiais Inconsolidados Residuais da Formação Botucatu Frente as Soluções Enriquecidas em Na⁺, K⁺ e Cu²⁺. In: III SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS -REGEO'95, 1995. Ouro Preto. **Anais..** Ouro Preto: ABGE-ABMS-CBGB 1995. v. II. p. 365-377.

SOFTWARE

POLLUTE v 6.3 (1994) GAEA Environmental Engineering Ltd. Ontario, Canadá.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo