

**MIGRAÇÃO DE ÍONS INORGÂNICOS EM
ALGUNS SOLOS TROPICAIS, COM
ÊNFASE NOS PROCESSOS DE SORÇÃO E
DIFUSÃO MOLECULAR**

Adilson do Lago Leite

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antenor Braga Paraguassú

São Carlos

2001

*La vem a barca, trazendo o povo
Pra liberdade, que se conquista...*

Lenine

Para Lia, Zilma, Anderson, Andiara e Andréia.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antenor Braga Paraguaçu, pela orientação, força e paciência durante a elaboração deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa e apoio financeiro concedidos.

Ao Prof. Dr. R. K. Rowe da Queen's University pelo apoio ao tratamento e interpretação dos resultados e pela acolhida no Canadá.

Ao Sr. Antonio, Oscar, Dito, José Luiz, Herivelto, Maristela e todos os funcionários do Departamento de Geotecnia, pela colaboração.

Aos colegas Leonardo, Juliana, Paulinho Pará, Matéria, Carina, Ricardo Gomes, Dani, Janio, Domingos, Sandra, Ana Paula, Irahya, Val, Edmundo, Adriana, Paulo Lody, Viena, Sérgio Kataoka e demais estudantes de pós-graduação em Geotecnia.

Ao Sr. Emilio Espanhol e à Sra. Mirtis Malagutti, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP (Rio Claro), pela execução das análises químicas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvi
<i>ABSTRACT</i>	xvii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - BARREIRAS SELANTES ARGILOSAS : CONCEITOS E APLICAÇÕES.....	6
2.1 - Solos e maciços rochosos argilosos naturais.....	8
2.2 - Materiais argilosos.....	10
2.3 - Características de alguns materiais construtivos.....	20
3 - MECANISMOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NOS SOLOS SATURADOS.....	21
3.1 - Advecção.....	22
3.2 - Dispersão hidrodinâmica.....	24
3.2.1 - Dispersão mecânica.....	27
3.2.2 - Difusão molecular.....	28
3.3 - Modelagem geral da contaminação em solos.....	30
4 - INTERAÇÕES ENTRE AS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DO SOLO.....	34
4.1 - Influência das partículas coloidais sobre o comportamento do solo.....	35
4.2 - Origem das cargas elétricas nas partículas coloidais.....	37
4.3 - Teoria da dupla camada iônica.....	38
4.4 - Superfícies de cargas permanentes.....	42
4.5 - Superfícies de cargas variáveis.....	44
4.6 - Fatores influentes.....	45
4.7 - Balanço geral de cargas no solo.....	52
4.7.1 - Pontos de carga zero.....	53
4.8 - O fenômeno sorcivo nos solos.....	55
4.8.1 - Adsorção.....	58
4.8.2 - Complexação.....	62
4.8.3 - Precipitação.....	62
4.8.4 - Reações de oxi-redução.....	64
4.8.5 - Modelos de sorção.....	65
4.9 - Modelagem geral do transporte de solutos reativos.....	71
4.10 - Obtenção dos parâmetros de atenuação em laboratório.....	74
4.10.1 - Ensaios de equilíbrio em lote.....	74
4.10.2 - Ensaios de coluna.....	79
5 - DIFUSÃO MOLECULAR: ASPECTOS GERAIS.....	85
5.1 - Fundamentos termodinâmicos.....	87

5.2 - A difusão molecular no solo.....	90
5.3 - Efeitos da difusão sobre o transporte de contaminantes.....	96
5.4 - Dispositivos de laboratório para estudo da difusão.....	99
5.4.1 - Colunas de difusão.....	99
5.4.2 - Meia-células.....	103
6 - PROGRAMA POLLUTE.....	105
6.1 - Técnica das camadas finitas.....	105
6.2 - A Transformada de Laplace na modelagem do transporte de poluentes.....	106
6.3 - Algumas características do programa.....	108
7 – CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS.....	111
7.1 – Coleta e preparação.....	111
7.2 – Caracterização física.....	113
7.2.1 - Análise granulométrica conjunta.....	113
7.2.2 - Compactação e massa específica dos sólidos.....	116
7.3 - Caracterização físico-química.....	118
7.3.1 - Potencial hidrogeniônico e pH	118
7.3.2 - Condutividade elétrica do extrato aquoso (CE).....	119
7.3.3 - Estimativa da CTC e SE	120
7.3.4 - Titulação potenciométrica.....	121
7.4 - Caracterização mineralógica.....	125
7.4.1 - Análise térmica diferencial.....	126
7.4.2 - Difratomia de Raios X.....	128
7.5 - Resumo e Conclusões.....	136
8 - ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....	138
8.1 - Soluções contaminantes e análises químicas.....	139
8.1.1 - Concentrações.....	140
8.1.2 - Análises químicas.....	141
8.2 - Procedimentos de ensaio.....	143
8.2.1 - Controle de temperatura.....	144
8.2.2 - pH e Eh da suspensão.....	145
8.2.3 - Força iônica da solução.....	146
8.2.4 - Método de rotação.....	147
8.2.5 - Separação das fases.....	148
8.2.6 - Determinação da Razão Solo:Solução (RSS).....	149
8.2.7 - Determinação do Tempo de Equilíbrio (DTE).....	150
8.2.8 - Construção das isotermas.....	152
8.2.9 – Estimativa dos parâmetros.....	153
8.3 – Resultados.....	154

8.3.1 – Determinação do Tempo de Equilíbrio (<i>DTE</i>).....	154
8.3.2 - Isotermas de sorção e estimativa de parâmetros.....	156
8.3.2.1 - Solo Serra Geral.....	156
8.3.2.2 - Solo Botucatu.....	165
8.3.2.3 - Mistura 1.....	176
8.3.2.4 - Mistura 2.....	180
8.3.2.5 - Mistura 3.....	183
8.3.3 - Sumário e discussões gerais.....	186
8.4 – Conclusões.....	197
9 - ENSAIOS DE DIFUSÃO.....	199
9.1 - Princípios teóricos.....	199
9.2 - Características do Equipamento.....	203
9.2.1 - Equipamento <i>E1</i>	203
9.2.2 – Equipamento <i>E2</i>	208
9.3 - Métodos e funcionamento do sistema.....	210
9.3.1 - Compactação dos corpos de prova.....	211
9.3.2 - Saturação dos corpos de prova.....	213
9.3.3 - Período de difusão.....	216
9.3.4 - Desmonte das colunas.....	218
9.3.5 - Obtenção da concentração da água dos poros (C_p).....	219
9.4 - Resultados e Discussões.....	220
9.4.1 - Concentrações nos reservatórios.....	220
9.4.2 - Concentrações nos corpos de prova.....	227
9.5 – Resumo dos resultados e conclusões.....	234
10 - CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES.....	238
11 - BIBLIOGRAFIA.....	241

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Mapa mostrando a extensão aflorante das formações Botucatu e Serra Geral no estado de S.Paulo e a localização de Ribeirão Preto.....	2
Figura 2.1 -	Esquema ilustrando alguns dos componentes de um sistema de selagem (<i>liner</i>) em um projeto para disposição de resíduos (aterro ou lagoa de tratamento).....	8
Figura 2.2 -	Sistema de selagem (<i>liner</i>) proposto por KOENER (1990).....	8
Figura 2.3 -	Esquema do procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990) para controle de qualidade de aspectos construtivos de barreiras selantes argilosas.....	15
Figura 2.4 -	Zona adequada para construção de barreiras selantes argilosas em termos de teor de umidade (w_{ot}), massa específica seca (ρ_d) e condutividade hidráulica (K).....	15
Figura 2.5 -	Zonas adequadas no diagrama teor de umidade x massa específica seca para construção de uma barreira selante no estado do Texas, EUA, segundo alguns critérios geotécnicos.....	16
Figura 2.6 -	Esquema construtivo de alguns materiais <i>geossintético-argilosos</i>	19
Figura 2.7 -	Valores de condutividade hidráulica de campo e laboratório para diversos tipos de materiais utilizados em barreiras selantes.....	20
Figura 3.1 -	Movimento macroscópico e unidimensional de contaminantes no solo por advecção.....	24
Figura 3.2 -	Movimento longitudinal de um traçador em uma coluna de material poroso.....	26
Figura 3.3 -	Mecanismos da dispersão hidrodinâmica em escala microscópica.....	26
Figura 3.4 -	Efeito da variação no tamanho dos poros na velocidade do fluido.....	27
Figura 3.5 -	Princípio da conservação de massa aplicado ao fluxo de contaminantes em um volume elementar de material poroso.....	31
Figura 3.6 -	Balço de massa em um volume elementar cúbico espacialmente referenciado.....	31
Figura 4.1 -	Formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada.....	39
Figura 4.2 -	Distribuição de íons junto a superfície das partículas coloidais segundo a Teoria de Stern.....	41
Figura 4.3 -	Gráficos mostrando a distribuição de cátions e ânions em relação à superfície de argilo-minerais de cargas permanentes.....	43

Figura 4.4 -	Gráfico típico do potencial elétrico próximo a superfície das partículas coloidais de cargas permanentes e negativas.....	44
Figura 4.5 -	Efeito do aumento da concentração eletrolítica de NaCl sobre o potencial elétrico e a espessura da dupla camada iônica na superfície da montmorilonita	47
Figura 4.6 -	Gráficos mostrando o efeito da valência do cátion sobre a concentração e espessura da dupla camada iônica nas partículas coloidais.....	48
Figura 4.7 -	Esquema hipotético do processo de adsorção física ou eletrostática em uma superfície negativamente carregada.....	59
Figura 4.8 -	Processo de adsorção em uma superfície negativamente carregada, considerando a troca iônica e a seletividade de íons.....	61
Figura 4.9 -	Solubilidade de um composto hidróxido de um metal qualquer em relação ao pH.....	63
Figura 4.10 -	Possível arranjo estrutural de um precipitado de Pb em agregados e partículas de argila.....	63
Figura 4.11 -	Modelo de diagrama <i>Eh-pH</i> : o paralelogramo inscrito representa os limites usuais encontrados na superfície da crosta terrestre.....	64
Figura 4.12 -	Isoterma de sorção (adsorção) linear.....	67
Figura 4.13 -	Comparação entre as isotermas de Freundlich e Linear.....	68
Figura 4.14 -	Comparação entre as isotermas de Freundlich e Langmuir.....	69
Figura 4.15 -	Esquema geral mostrando os procedimentos para um ensaio <i>Batch</i>	75
Figura 4.16 -	Esquema ilustrando alguns tipos de coluna utilizados em estudos agrônômicos.....	81
Figura 4.17 -	Curva de chegada para espécies químicas adsorvidas e não-adsorvidas..	82
Figura 4.18 -	Curva de chegada típica para espécies desorvidas.....	83
Figura 4.19 -	Curvas de chegada típicas para fontes contínuas e pulsantes.....	83
Figura 5.1 -	Processo de difusão molecular atuando sobre uma solução de iodo em contato com água pura.....	85
Figura 5.2 -	Diferentes tipos de difusão molecular atuando em meias células.....	86
Figura 5.3 -	Conceito de comprimento real (ou efetivo), L_e	90
Figura 5.4 -	Condições iniciais e de contorno da resolução analítica de CRANK (1975).....	95
Figura 5.5 -	Influência de R_d sobre a concentração relativa em de uma barreira selante imaginária de 0,6 m de espessura segundo a resolução analítica de CRANK (1975).....	96

Figura 5.6 -	Efeito da velocidade de percolação (linear média) sobre o tempo de trânsito de um soluto submetido a processo de difusão e advecção.....	98
Figura 5.7 -	Efeito da difusão sobre curvas de chegada, geradas a partir de fontes contínuas de contaminação.....	99
Figura 5.8 -	Esquema geral do aparato utilizado para experimentos de coluna com fluxo hidráulico.....	100
Figura 5.9 -	Coluna de difusão de BARONE et al (1989).....	101
Figura 5.10 -	Coluna de difusão de SHACKELFORD (1988).....	102
Figura 5.11 -	Esquema construtivo do dispositivo de LEITE (1997).....	103
Figura 5.12 -	Dispositivos utilizados por CHEUNG (1989) para o estudo da difusão em argilas bentoníticas compactadas.....	104
Figura 7.1 -	Betoneira revestida com material inerte (poliuretano) utilizada para a execução das misturas.....	113
Figura 7.2 -	Curva granulométrica do solo Serra Geral (amostra SG).....	114
Figura 7.3 -	Curva granulométrica do solo Botucatu (amostra BOT).....	114
Figura 7.4 -	Curvas granulométricas das misturas (amostras M1, M2 e M3).....	115
Figura 7.5 -	Curva de compactação para a amostra BOT (solo Botucatu).....	116
Figura 7.6 -	Curva de compactação para a amostra SG (Solo Serra Geral).....	117
Figura 7.7 -	Curvas de compactação para as misturas 1, 2 e 3.....	117
Figura 7.8 -	Dispensor rotativo adaptado para receber os erlemeyers para rotação das suspensões para mensuração do pH (H ₂ O e KCl) dos solos.....	119
Figura 7.9 -	Diagramas da titulação potenciométrica para as amostras BOT e SG.....	122
Figura 7.10 -	Diagramas da titulação potenciométrica para as misturas 1, 2 e 3.....	123
Figura 7.11 -	Termograma para a fração fina do solo Serra Geral.....	126
Figura 7.12 -	Termograma para a fração fina do solo Botucatu.....	126
Figura 7.13 -	Termogramas para a fração fina das misturas 1, 2 e 3.....	127
Figura 7.14 -	Difratogramas de Raios-X das lâminas do solo Serra Geral.....	131
Figura 7.15 -	Difratogramas de Raios-X das lâminas do solo Botucatu.....	132
Figura 7.16 -	Difratogramas de Raios-X das lâminas da mistura 1.....	133
Figura 7.17 -	Difratogramas de Raios-X das lâminas da mistura 2.....	134
Figura 7.18 -	Difratogramas de Raios-X das lâminas da mistura 3.....	135

Figura 8.1 -	Isoterma <i>ECl</i> do Cl^- (solução monoiônica) para a amostra SG, com as curvas teóricas ajustadas.....	156/ 157
Figura 8.2 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do F^- para o solo Serra Geral (solução monoiônica) com as curvas teóricas ajustadas.....	158
Figura 8.3 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do F^- para o solo Serra Geral (solução monoiônica) com as curvas teóricas ajustadas.....	159
Figura 8.4 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do F^- para o solo Serra Geral (solução multiônica), com as curvas teóricas ajustadas.....	160
Figura 8.5 -	Isotermas de sorção <i>ECl</i> do K^+ para o solo Serra Geral (solução monoiônica).....	161
Figura 8.6 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do K^+ para o solo Serra Geral (solução monoiônica) com as curvas teóricas ajustadas.....	161
Figura 8.7 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do K^+ para o solo Serra Geral (solução multiônica) com as curvas teóricas ajustadas.....	162
Figura 8.8 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do Cd^{2+} para o solo Serra Geral (solução monoiônica), apresentando as curvas teóricas ajustadas.....	163
Figura 8.9 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do Cd^{2+} (solução monoiônica) para o solo Serra Geral com as curvas teóricas ajustadas.....	164
Figura 8.10 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do Cd^{2+} para o solo Serra Geral (solução multiônica), com as curvas teóricas ajustadas.....	165
Figura 8.11 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> (solução monoiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	166
Figura 8.12 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do Cl^- (solução monoiônica) para o solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	166
Figura 8.13 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do F^- (solução monoiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	167
Figura 8.14 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do F^- (solução monoiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	168
Figura 8.15 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do F^- (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	169
Figura 8.16 -	Isoterma de sorção <i>CSl</i> do F^- (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	170
Figura 8.17 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do K^+ (solução monoiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	171
Figura 8.18 -	Isoterma <i>CSl</i> do K^+ (solução monoiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	172
Figura 8.19 -	Isoterma de sorção <i>ECl</i> do K^+ (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	173

Figura 8.20 - Isoterma de sorção <i>CSI</i> do K^+ (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	174
Figura 8.21 - Isoterma de sorção <i>CSI</i> do Cd^{2+} (solução mono iônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	175
Figura 8.22 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do Cd^{2+} (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas.....	176
Figura 8.23 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do F^- (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas.....	177
Figura 8.24 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do K^+ (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas.....	178
Figura 8.25 - Isoterma de sorção <i>CSI</i> do K^+ (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas.....	179
Figura 8.26 - Isoterma <i>ECI</i> do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas.....	180
Figura 8.27 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do F^- (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas.....	181
Figura 8.28 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do K^+ (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas.....	182
Figura 8.29 - Isoterma de sorção <i>CSI</i> do K^+ (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas.....	182
Figura 8.30 - Isoterma <i>ECI</i> do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas.....	183
Figura 8.31 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do F^- (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas.....	184
Figura 8.32 - Isoterma de sorção <i>ECI</i> do K^+ (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas.....	185
Figura 8.33 - Isoterma <i>ECI</i> do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas.....	186
Figura 8.34 - (a) Melhores curvas teóricas do Cl^- para as isotermas de sorção dos solos Botucatu e Serra Geral (soluções mono iônicas); (b) curvas do F^- para os solos Serra Geral e Botucatu (soluções mono e multiônicas); (c) curvas do F^- para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1, Mix2 e Mix3, respectivamente).....	191
Figura 8.35 - (a) Melhores curvas teóricas do K^+ para as isotermas de sorção dos solos Botucatu e Serra Geral (soluções mono e multiônicas); (b) curvas do K^+ para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1 , Mix2 e Mix3, respectivamente); (c) curvas do Cd^{2+} para os solos Botucatu e Serra Geral (soluções multi e mono iônicas) e (d) curvas do Cd^{2+} para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1 , Mix2 e Mix3, respectivamente).....	192

Figura 8.36 -	Curvas teóricas ajustadas as isotermas do K^+ , utilizando soluções mono-iônicas de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999) e $KF \cdot 2H_2O$ (Figura 8.34b).....	196
Figura 9.1 -	Esquema conceitual da Coluna Piloto e suas condições iniciais e de contorno	200
Figura 9.2 -	Esquema conceitual da Coluna de Difusão e suas condições iniciais e de contorno.....	202
Figura 9.3 -	Foto mostrando a coluna central da Coluna Piloto e esquema ilustrativo discriminando suas partes. O vacuômetro instalado durante a saturação do corpo de prova (ver item 9.3.2) também pode ser observado.....	204
Figura 9.4 -	Peças dos equipamentos dos ensaios de difusão	204
Figura 9.5 -	Foto mostrando a coluna central de uma das Colunas de Difusão, mostrando as partes que a diferenciaram da Coluna Piloto.....	206
Figura 9.6 -	Perfil esquemático do equipamento <i>E1</i> mostrando o tubo central, os sistemas de controle hidráulico, de homogeneização inferior (agitador magnético) e o micrômetro para controle da expansão da amostra.....	208
Figura 9.7 -	Equipamento do ensaio de difusão com detalhes do sistema de controle de expansão da amostra.....	208
Figura 9.8 -	Coluna central do equipamento <i>E2</i> , mostrando as partes que o diferenciam do equipamento <i>E1</i>	209
Figura 9.9 -	Vista geral do equipamento <i>E2</i> , com destaque para os sistemas de controle hidráulico (pipeta), homogeneização (bomba peristáltica) e tubo central de PVC.....	210
Figura 9.10 -	(a) Base de suporte, camisa do tubo central e martelo utilizados para a compactação dos corpos de prova; (b) vista geral do equipamento utilizado para compactação dos corpos de prova dentro do tubo central do sistema de difusão.....	212
Figura 9.11 -	Esquema mostrando a carga da pipeta de controle hidráulico no início (a) e final (b) do processo de saturação dos corpos de prova.....	214
Figura 9.12 -	Bomba de vácuo para otimização do processo de saturação na Coluna Piloto, com destaque para o vacuômetro e para a mangueira de conexão adaptada.....	216
Figura 9.13 -	Ilustração da variação da carga hidráulica na pipeta externa a partir do preenchimento do reservatório fonte,	217
Figura 9.14 -	Esquema ilustrativo do processo de fatiamento das colunas de difusão e seus pontos médios representativos.....	219
Figura 9.15 -	(a) diagrama <i>Concentração de K^+ versus Tempo</i> do reservatório fonte do ensaio CP (Amostra BOT); (b) C1 (Amostra BOT);(c) C2 (Amostra SG) ; (d) C3 (Amostra M1); (e) C4 (Amostra M2) e (f) C5 (Amostra M3).....	222

Figura 9.16 -	Comparação entre os dados de concentração do K^+ do reservatório fonte nos ensaios de difusão obtidos com soluções de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999) e com as soluções multiônicas ($CdCl_2+KF$).....	223
Figura 9.17 -	(a) diagrama <i>Concentração de Cd^{2+} versus Tempo</i> do reservatório fonte do ensaio CP (amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).....	225
Figura 9.18 -	(a) diagrama <i>Concentração de F^- versus Tempo</i> do reservatório fonte do ensaio CP (Amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).....	226
Figura 9.19 -	Diagramas <i>Concentração versus Profundidade</i> do K^+ para todos os ensaios de difusão.....	229
Figura 9.20 -	Diagramas <i>Concentração versus Profundidade</i> do Cd^{2+} para todos os ensaios de difusão.....	231
Figura 9.21 -	Diagramas <i>Concentração versus Profundidade</i> do F^- para todos os ensaios de difusão.....	233

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre barreiras selantes de materiais geossintético-argilosos e de solos argilosos naturais.....	18
Tabela 4.1 - Características das cargas de alguns minerais de argila.....	39
Tabela 4.2 - Tamanho do raio hidratado de alguns cátions.....	52
Tabela 4.3 - Definições de alguns pontos de carga zero segundo SPOSITO (1989)....	54
Tabela 5.1 - Valores de D_0 para diversos íons em solução aquosa a 25 °C.....	88
Tabela 5.2 - Valores de tortuosidade aparente (τ_a) compilados por SHACKELFORD & DANIEL (1991).....	92
Tabela 5.3 - Definições de D^* encontradas na literatura.....	93
Tabela 7.1 - Granulometria das amostras BOT, SG e das misturas 1, 2 e 3.....	116
Tabela 7.2 - Parâmetros de compactação Proctor Normal e massa específica dos sólidos dos solos estudados.....	118
Tabela 7.3 - Resultados das mensurações de pH para os solos estudados.....	119
Tabela 7.4 - Valores de condutividade elétrica do extrato aquoso.....	120
Tabela 7.5 - Valores de CTC e SE (Adsorção de Azul de Metileno) para os solos estudados.....	121
Tabela 7.6 - Resumo dos parâmetros obtidos da titulação potenciométrica.....	124
Tabela 7.7 - Comparação dos resultados obtidos da titulação potenciométrica (PESZ - Tabela 7.6) com o pH_0 calculado a partir dos valores de pH em H_2O e KCl.....	125
Tabela 7.8 - Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina (< 0,037 mm) dos solos estudados.....	135
Tabela 7.9 - Resumo das principais propriedades físicas, físico-químicas e mineralógicas das amostras de solo.....	136
Tabela 8.1 - Concentrações (mg/L) dos íons utilizados nos ensaios.....	140
Tabela 8.2 - Resultados dos ensaios para determinação do tempo de equilíbrio (DTE), incluindo suas razões solo:solução (RSS), porcentagens de sorção (A) e testes com as soluções em branco (B).....	155
Tabela 8.3 - Resumo das características das isotermas de sorção do Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} para o solo Serra Geral.....	188
Tabela 8.4 - Resumo das características das isotermas de sorção do Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} para o solo Botucatu.....	189

Tabela 8.5 -	Resumo das características das isotermas de sorção do Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} para as misturas 1, 2 e 3.....	190
Tabela 8.6 -	Ordem de Seletividade para o Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} dos solos.....	197
Tabela 9.1 -	Índices físicos dos corpos de prova de todos os ensaios de difusão.....	213
Tabela 9.2 -	Dados das curvas teóricas do K^+ da Figura 9.16.....	223
Tabela 9.3 -	Valores de D^* obtidos dos ensaios de difusão (Reservatório Fonte-RF e concentração da água dos poros- C_p) e o valor final admitido (F).....	234

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Condutividade hidráulica [LT^{-1}]
V	vazão específica ou velocidade de Darcy [LT^{-1}]
n_e	porosidade efetiva do meio
v	velocidade linear média ou velocidade de percolação [LT^{-1}]
Q	taxa de fluxo volumétrico (vazão) [L^3T^{-1}]
h	carga hidráulica
l	comprimento do meio poroso
i	gradiente hidráulico
A	área seccional transversal perpendicular à direção de fluxo
n	porosidade total
ρ	densidade [ML^{-3}]
μ	coeficiente de viscosidade dinâmica de um fluido [$ML^{-1}T^{-2}$]
d	dimensão representativa de comprimento para o meio poroso
F_A	fluxo unidimensional de massa por advecção [$ML^{-2}T^{-1}$]
C	concentração de soluto [ML^{-3}]
D_h	coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
D_m	coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}]
D^*	coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}]
$?_L$	coeficientes de dispersividade longitudinal [L]
$?_T$	coeficientes de dispersividade transversal [L]
F_M	fluxo unidimensional de massa por dispersão mecânica [$ML^{-1}T^{-2}$]
F_D	fluxo unidimensional de massa por difusão molecular [$ML^{-1}T^{-2}$]
P_L	número de Peclet
d_p	diâmetro médio da partícula de solo
ρ_c	densidade de carga do colóide
U	constante dielétrica do fluido
R	constante universal dos gases
T	temperatura absoluta do sistema
F	constante de Faraday
z	valência de íons
ϕ	potencial elétrico na solução
e	carga eletrônica
c	concentração de íons no campo elétrico
k	constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J^0K^{-1}$)
$?_0$	constante de permissividade

f	força
$?_T$	carga total do solo
$?_p$	densidade de carga permanente
$?_v$	carga variável
$?_H$	carga protônica líquida
$?_{ei}$	carga dos complexos da esfera interna
$?_{ee}$	carga dos complexos da esfera externa
$?_d$	contra-carga
K_{ps}	produto de solubilidade
K_s	constante cinética de sorção
K_e	constante cinética de desorção
K_p	coeficiente de partição [L^3M^{-1}]
S	massa adsorvida por unidade de massa de solo
C_e	concentração de equilíbrio
K_d	coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]
N	coeficiente exponencial de Freundlich
K_f	coeficiente de partição de Freundlich
S_m	quantidade máxima sorvida
b	constante de Langmuir [L^3M^{-1}]
$?$	massa específica do solo
$?_d$	massa específica seca do solo
R_d	fator de retardamento
v_c	taxa média de migração de uma dada espécie química
C_0	concentração inicial [ML^{-3}]
V	volume de solução
M	massa de solo sem umidade
I	força iônica [ML^{-3}]
CE	condutividade elétrica
T_p	número de volumes de poros percolados
V_p	volume de líquido percolado
V_v	volume de vazios do solo
D_0	coeficiente de difusão em soluções livres [L^2T^{-1}]
L_e	comprimento efetivo
$?$	fator de tortuosidade do solo
$?$	teor de umidade volumétrica do solo
S_r	grau de saturação do solo
$?_a$	tortuosidade aparente
D_A^*	coeficiente de difusão aparente

ρ_s	massa específica dos sólidos [ML ⁻³]
w	teor de umidade ótima do solo
R^2	coeficiente de determinação
$\%B$	coeficiente de estabilidade química
t_e	variação em porcentagem da concentração
A	porcentagem de sorção
C_T	concentração transiente
H_b	altura do corpo de prova
C_f	concentração de fundo
C_b	concentração transiente de base
H_f	altura da coluna de solução
F_B	fluxo de massa no contorno de base
GC	grau de compactação do solo
e	Índice de vazios do solo
C_p	concentração da água dos poros
V_w	volume de água do solo
C_s	concentração do sobrenadante da centrifugação
V_s	volume do sobrenadante
ρ_w	densidade da água
M_s	massa de solo

RESUMO

LEITE, A.L. (2001) Migração de contaminantes inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase na sorção e difusão molecular. São Carlos, 2001. 254p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

É crescente a demanda por materiais que atendam as exigências para construção de barreiras selantes (*liners*) em obras para disposição de resíduos. A utilização de solos tropicais para esta finalidade só não é maior por falta de conhecimento sobre muitas de suas características técnicas, principalmente a migração de contaminantes. Tentativas de melhoria das qualidades de solos supostamente inadequados também são importantes. Esta Tese apresenta estudos sobre a migração dos íons Cd^{2+} , K^+ , Cl^- e F^- em latossolos residuais das Formações Botucatu e Serra Geral e três diferentes misturas destes solos, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. O potencial de retenção dos íons é avaliado através da construção de 33 isotermas de sorção resultantes de ensaios de equilíbrio em lote. Seus parâmetros são obtidos da adequação dos modelos linear, Freundlich e Langmuir as isotermas. O potencial de transporte dos íons é avaliado através de ensaios de difusão em colunas estanques, onde curvas teóricas produzidas no programa POLLUTE são ajustadas aos dados de concentração para a estimativa dos parâmetros de difusão. Os resultados dos estudos de retenção mostram que o Cl^- experimenta sorção sob certas condições, o K^+ e F^- possuem taxas semelhantes de retenção, e que a sorção do Cd^{2+} se mostrou altamente dependente da composição da solução contaminante. Os ensaios de difusão resultaram em vários valores para o coeficiente de difusão efetiva (D^*), mostrando que o fluxo difusivo dos íons diminui para solos mais argilosos.

Palavras-chave: solos tropicais, contaminação, sorção, difusão molecular, elementos inorgânicos, barreiras selantes, aterros sanitários.

ABSTRACT

LEITE, A.L. (2001) *Migration of inorganic chemicals in some tropical soils: sorption and molecular diffusion*. São Carlos, 2001. 254p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

There is a growing demand for materials that can be used in lining systems for waste disposal facilities. The use of tropical soils for this purpose is restricted due to the lack of technical knowledge about this type of material. Attempts to improve the quality of supposed unsuitable soils play also an important role. This Thesis presents studies concerning the migration of the ions Cd^{2+} , K^+ , Cl^- and F^- in latosols from the Botucatu and Serra Geral formations and three different mixtures of these soils, with emphasis on sorption and molecular diffusion. Batch equilibrium tests were conducted to examine the retention capacity of the soils, and the sorption parameters are estimated by fitting the linear, Freundlich and Langmuir models to the experimental isotherm plots. The potential for these soils to transport ions is evaluated by diffusion tests, where theoretical curves produced in the POLLUTE code are used to estimate the effective diffusion coefficients (D^). The results show that the Cl^- is sorbed under specific conditions and, therefore, it can not always be used as a conservative ion (i.e. nonreactive ion), K^+ and F^- are sorbed in similar amounts, and that the Cd^{2+} sorption is highly dependent on the contaminant solution composition. Several D^* values are reported, showing that the diffusion rates are decreased for soils with more clay.*

Keywords: tropical soils, contaminant transport, sorption, molecular diffusion, inorganic chemicals, liners, sanitary landfill.

1 – INTRODUÇÃO

É crescente a demanda por tecnologias que diminuam o impacto ambiental causado pelas obras civis, particularmente aquelas destinadas à disposição de resíduos, tais como aterros sanitários urbanos e industriais, lagoas de tratamento, etc. Sistemas de barreiras selantes (*liners*) desempenham um papel fundamental nessas obras, uma vez que são projetadas para diminuir a infiltração de líquidos e minimizar a migração de agentes contaminantes químicos e biológicos.

Apesar da crescente utilização de materiais sintéticos, experiências construtivas por todo o mundo demonstram o amplo espectro de aplicação de materiais argilosos em barreiras selantes (DANIEL, 1995, ROWE et al., 1995, BOUAZZA & VAN IMPE, 1999): depósitos naturais de argila são escolhidos para disposição direta de resíduos; camadas de solos argilosos compactados são amplamente utilizadas para recobrimento de fundo e/ou cobertura em aterros sanitários e para recobrimento de fundo em lagoas de tratamento.

Entretanto, percebe-se que o potencial de aplicação desses materiais poderia ser maior se não fosse a falta de conhecimento sobre muitas de suas características técnicas. Em particular, o uso de solos tropicais em aplicações geoambientais ainda é restrito, uma vez que a prática corrente deriva bastante da experiência de países da América do Norte e da União Européia, onde predominam solos formados em climas frios e temperados. A perspectiva do uso de solos tropicais em sistemas de barreiras selantes aumenta consideravelmente as possibilidades de países de clima tropical em

proteger seus recursos naturais, pelo menos até que novas soluções técnicas sejam dadas ao problema da disposição de resíduos.

Propõe-se com esse trabalho avaliar alguns solos tropicais compactados e saturados para uso em barreiras selantes em termos da migração de contaminantes, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. Ele faz parte de um projeto de geral avaliação de solos tropicais para uso em barreiras conduzido no Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos.

Para o estudo foram escolhidos solos residuais das Formações Botucatu (*J-K*) e Serra Geral (*J-K*) da região de Ribeirão Preto, SP (Figura 1.1). Os arenitos da Formação Botucatu constituem um importante aquífero da América do Sul, com um imenso potencial de exploração. Em função de sua grande extensão aflorante, esse aquífero é muito vulnerável a possíveis impactos provocados por vazamentos em obras de contenção de resíduos, principalmente para regiões bastante industrializadas, como no caso de Ribeirão Preto.

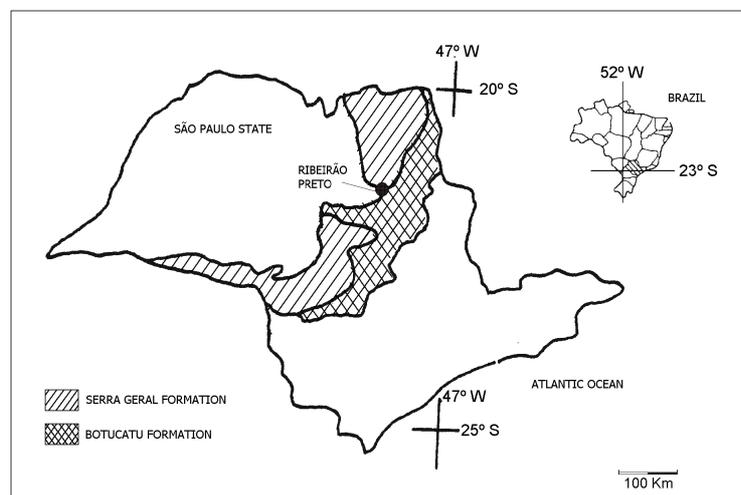


Figura 1.1 – Mapa mostrando a extensão aflorante das formações Botucatu e Serra Geral no estado de S.Paulo e a localização de Ribeirão Preto.

Por serem muito arenosos, não se esperava que os solos residuais da Formação Botucatu pudessem ser utilizados em barreiras selantes, pois certamente eles não apresentariam as características de baixa

condutividade hidráulica e alta retenção de contaminantes, além de outras propriedades exigidas para construção de barreiras. Dessa forma optou-se por misturá-los em diferentes proporções aos solos mais argilosos dos basaltos/diabásios da Formação Serra Geral, de ocorrência próxima.

Nesses solos, assim como em suas misturas, foram feitos estudos sobre a migração do K^+ , Cd^{2+} , Cl^- e F^- , com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. São íons que apresentam grande potencial de contaminação do meio físico e biótico, em função de suas propriedades tóxicas e das grandes quantidades liberadas pelas atividades humanas. Particularmente o Cd^{2+} e o F^- possuem limites de concentração muito baixos para usos diversos (CONAMA, 1986).

Os processos envolvidos na sorção (e.g. adsorção, precipitação, complexação, etc) são responsáveis por grande parte da retenção de contaminantes no solo. Estudos que contemplem esses processos são importantes para a previsão da migração de íons e suas aplicações. Sendo assim, estudos de sorção foram executados para as amostras e íons estudados através de ensaios de equilíbrio em lote (*batch equilibrium tests*). Com os resultados dos ensaios foram construídas isotermas e através do ajuste de modelos de sorção, determinaram-se seus parâmetros.

É bem conhecido que a difusão molecular torna-se o principal mecanismo de transporte de contaminantes em meios porosos para baixas ou nulas taxas de fluxo aquoso (GOODALL & QUIGLEY, 1977; CROOKS & QUIGLEY, 1984; ROWE et al, 1988; SHACKELFORD & DANIEL, 1991; BARBOSA, 1995; RITTER, 1995 e BOSCOV, 1997). Em função dessa predominância, optou-se por avaliar a difusão molecular dos íons em amostras compactadas e saturadas de solos das formações estudadas e de suas misturas, através de ensaios de coluna com massa finita de contaminantes na fonte. Curvas teóricas obtidas do programa POLLUTEv6 (ROWE & BOOKER, 1984 e 1985) foram ajustadas aos dados reais para a estimativa dos parâmetros de difusão. Os dados de sorção dos ensaios de equilíbrio em lote e os índices físicos das amostras compactadas serviram também à essas estimativas.

A Tese se inicia discorrendo-se sobre as barreiras selantes de materiais argilosos (Capítulo 2), seus tipos, as exigências técnicas usuais para as obras, e a performance de alguns materiais.

O Capítulo 3 trata dos mecanismos de transporte de solutos em meios porosos saturados, abordando a advecção e a dispersão hidrodinâmica, bem como suas equações principais e a modelagem geral do transporte de solutos não reativos.

O Capítulo 4 foi dedicado aos mecanismos envolvidos nas interações entre as fases sólida e líquida do solo. Incluem-se a origem das cargas nas partículas, seus modelos, os fatores intervenientes, os principais processos sorcivos e seus modelos, além da modelagem geral do transporte de solutos reativos e a obtenção dos parâmetros de sorção em laboratório.

No Capítulo 5 o processo da difusão molecular é tratado com maior profundidade, levando-se em conta os fundamentos termodinâmicos, as principais equações, as características para os solos e seus efeitos comparativos sobre o transporte de contaminantes em barreiras selantes.

No Capítulo 6 são apresentadas algumas das principais características do programa POLLUTEv.6, discorrendo-se sobre a técnica das camadas finitas e o uso da Transformada de Laplace para a modelagem do transporte de contaminantes.

O Capítulo 7 trata das características dos solos estudados, onde incluem-se os métodos de coleta e preparação, ensaios de caracterização física, fisico-química e mineralógica e um resumo com os principais resultados.

O Capítulo 8 foi destinado aos ensaios de equilíbrio em lote, discorrendo-se sobre as soluções químicas utilizadas, concentrações dos íons envolvidos e análises químicas.

Os ensaios de difusão são abordados no Capítulo 9, onde discorrem-se sobre os princípios teóricos (condições iniciais e de contorno) dos ensaios, características dos equipamentos construídos, métodos de ensaio e funcionamento dos sistemas.

O trabalho se encerra com a apresentação das conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

2 – BARREIRAS SELANTES ARGILOSAS : CONCEITOS E APLICAÇÕES

As funções principais dos sistemas de barreiras selantes (*liners*) são a impermeabilização, coleta e retenção de líquidos em diversos tipos de obra de engenharia. A história de sua utilização é longa, KAYS (1977) cita o uso de betume para selagem de canais de esgoto e diques na Mesopotâmia em 3.200 a.C. O espectro de aplicação desses dispositivos tem crescido muito, atualmente as maiores demandas provêm das aplicações geoambientais, tais como aterros sanitários urbanos e industriais, lagoas de tratamento, etc.

Salienta-se que muitas vezes, a depender da necessidade, o sistema de selagem como um todo poderá se constituir num complexo aparato de dispositivos de proteção e monitoramento da qualidade ambiental do empreendimento, congregando drenos e sistemas de coleta de chorume, lisímetros, barreiras selantes (*liner*), poços de monitoramento, etc, como mostra a Figura 2.1. A Figura 2.2 ilustra um sistema de selagem recomendado por KOENER (1990); trata-se de um dispositivo modelo, idealmente projetado, onde incluem-se argilas naturais, cascalhos drenantes, geomembranas, geotexteis, georedes e geocompostos variados.

Projetos de barreiras selantes podem ser generalisticamente classificados em: (1) baseados em aspectos construtivos ; (2) baseados nos materiais construtivos e (3) baseados em critérios de performance (KATSUMI et al, 2001). Normas adotadas por legislações de alguns países geralmente são embasadas no tipo (2), onde ocorre a prescrição de propriedades dos materiais construtivos (condutividade hidráulica, espessura da barreira, capacidade de retenção, etc). Projetos do tipo (1) consideram

principalmente aspectos construtivos da obra, tais como disponibilidade de material, fundação, estabilidade de taludes, dificuldade de compactação, etc. Projetos do tipo (3) consideram o impacto causado sobre o ambiente que circunda a barreira (i.e. uso e ocupação do solo e dos recursos hídricos, etc). Neste último tipo são considerados parâmetros que testam a performance das barreiras para vários cenários construtivos através de modelagem, por exemplo. Esse tipo de análise parece é mais racional, já que, de um certo modo, a relação custo-benefício é levada em consideração. No entanto, como enfatizado por KATSUMI et al (2001), a complexidade inerente ao transporte químico de contaminantes em sítios de disposição de resíduos dificulta bastante a modelagem. Dessa forma, cenários simplificados são utilizados, servindo como ferramenta para julgamentos de projeto. Como salientado no Capítulo 1, a principal proposta desta Tese é justamente tentar se entender alguns dos processos que controlam o transporte de contaminantes e fornecer parâmetros para alguns solos tropicais que servirão aos propósitos de futuras análises de performance de barreiras selantes.

Vários autores, dentre eles FOLKES (1982), VIRARAGHAVAN (1987), ROWE et al (1988), DANIEL (1993, 1995), SHARMA & LEWIS (1994) citam alguns dos diversos tipos de materiais construtivos, que de certa maneira podem ser divididos em duas classes: a de materiais naturais e sintéticos. Neste capítulo tratar-se-á somente dos materiais naturais argilosos, mesmo aqueles que tenham sofrido alguma espécie de beneficiamento.

Teoricamente qualquer material natural que apresente baixa condutividade hidráulica possui potencial para utilização em barreiras selantes. Entretanto, como visto no Capítulo 1, existem inúmeros fatores limitantes construtivos ou operacionais, que selecionam os materiais em função de suas características específicas. Os materiais devem atender às várias exigências impostas por cada tipo de obra e, obviamente para diminuir os custos, dá-se-á preferência à utilização de materiais disponíveis no próprio local da obra ou em suas proximidades.

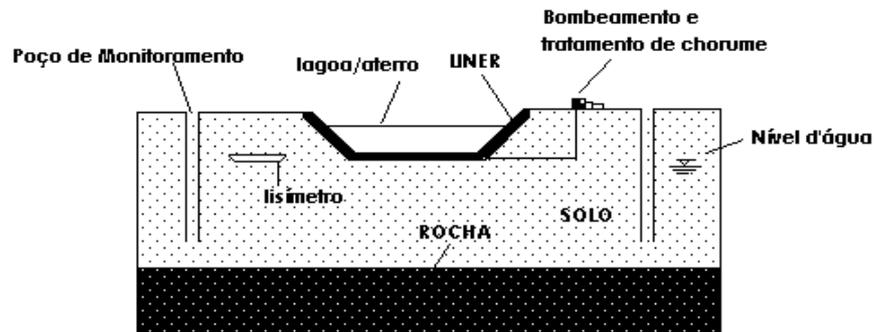


Figura 2.1 - Esquema ilustrando alguns dos componentes de um sistema de selagem (*liner*) em um projeto para disposição de resíduos (aterro ou lagoa de tratamento).

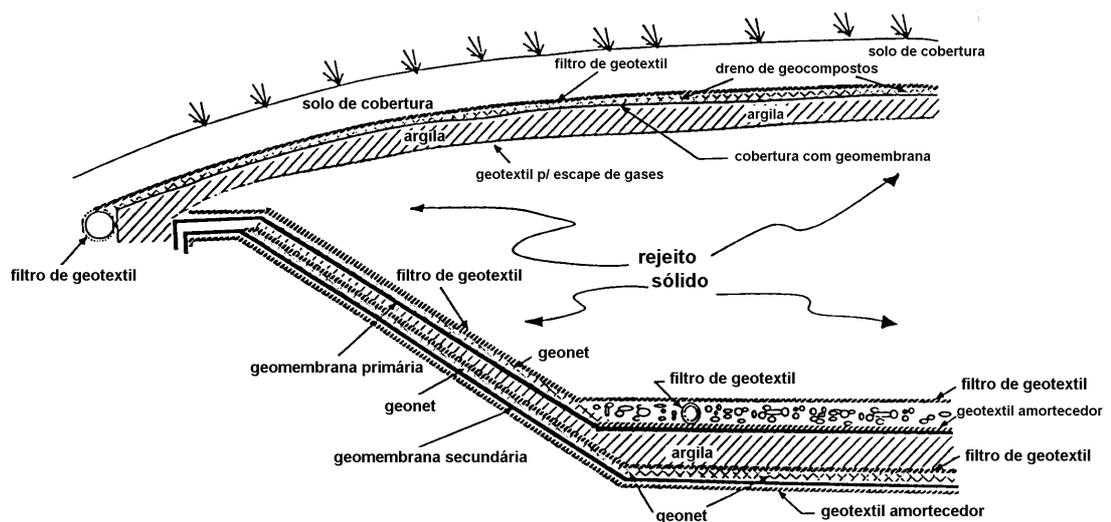


Figura 2.2 – Sistema de selagem (*liner*) proposto por KOENER (1990).

2.1 - Solos e maciços rochosos argilosos naturais

A segurança do dispositivo reside na correta caracterização do meio físico subjacente, onde são imprescindíveis investigações criteriosas. JESSBERGER (1994) aponta alguns dos aspectos que devem ser considerados na avaliação de solos subjacentes à aterros sanitários e industriais:

- a) A principal função do solo é servir de fundação à carga imposta pelo aterro, portanto é necessário que o solo seja estável e apresente uniformidade para que recalques diferenciais não ocorram. O solo deverá também se prestar a função de barreira geológica à penetração de substâncias líquidas contaminantes;
- b) Investigações *in situ* e ensaios laboratoriais deverão ser conduzidos, de modo a se identificar e classificar os tipos de solos e rochas quanto ao comportamento “tensão-deformação” ;
- c) O subsolo deve atender à exigências de comportamento com relação à condutividade hidráulica. Ensaios *in situ* são recomendados;
- d) Recomenda-se a execução de sondagens geofísicas para investigações preliminares de caracterização das condições geológicas do sítio (estrutura do solo e rocha, caracterização do regime hidrogeológico, etc).

Como exemplo de uma investigação hidrogeológica e geotécnica de qualidade cita-se o trabalho de KELLER et al (1986). Através de ensaios de laboratório e de campo, estes autores investigaram um tilito glacial não alterado nas proximidades de Saskatoon (Canadá). As pesquisas enfocaram aspectos de condutividade hidráulica e fraturamento definidos por sondagens, instalação e monitoramento de piezômetros, testes de consolidação em material dos furos, testes de bombeamento, mapeamento da migração de sulfato e tritium, e monitoramento de uma pequena lagoa. Os autores concluíram que apesar de visualmente o tilito não apresentar nenhuma fratura, os ensaios denunciaram a possibilidade da existência de uma rede de fraturas, fato que confirma a relevância deste tipo de investigação.

FARINHA (1998) citam diversos aspectos que devem ser levados em consideração para a avaliação de locais potenciais para a construção de obras de disposição de resíduos. DANIEL (1993) argumenta que é extremamente caro e difícil se provar que um depósito natural de solo ou rocha argilosos possui condições reais de baixa condutividade hidráulica, e que somente formações extremamente uniformes e bem caracterizadas

podem oferecer alguma segurança. Portanto, é recomendada a construção de barreiras selantes, onde as características técnicas são melhor controladas.

2.2 - Materiais argilosos

Quando disponíveis esses materiais são preferidos em função de suas características técnicas, praticidade operacional e da sensível redução dos custos. Uma ampla gama de materiais argilosos possuem potencial para utilização como barreiras para contenção de resíduos. No entanto eles devem atender às diversas exigências de cada obra, o que torna muito difícil estabelecer critérios técnicos amplos que contemplem todas essas exigências.

Diversos aspectos devem ser observados para escolha desse tipo de material, tais como características granulométricas, índices físicos, parâmetros de compactação, condutividade hidráulica, potencial de dissecação, etc. A avaliação da viabilidade da utilização dos materiais se confunde com a própria avaliação do sistema de selagem como um todo. Simulações em laboratório e testes em campo são os pilares das avaliações, fornecendo parâmetros importantes para a seleção e controle dos materiais construtivos. Destaca-se o caráter multidisciplinar que reveste todos os estudos, onde inserem-se estudos geológico-geotécnicos, químicos e físico-químicos.

DANIEL (1993) atenta para alguns aspectos da prática corrente no que concerne aos estudos necessários aos projetos e construções de barreiras selantes. Este autor defende a idéia de que somente a realização dos estudos exigidos pela legislação vigente de cada local não são conclusivos, orientando a prática de estudos mais amplos, voltados às necessidades de cada empreendimento. O autor argumenta também que a busca pela segurança deve ser prioritária, já que a prevenção é sempre salutar.

DANIEL & BENSON (1990) citam alguns dos principais fatores que contribuem para o sucesso construtivo de barreiras selantes como sendo: seleção dos materiais, avaliação da compatibilidade química entre o resíduo e o solo, determinação da metodologia construtiva, análise da estabilidade do talude e capacidade de suporte, avaliação da subsidência, consideração de fatores ambientais tais como a dissecação, e a elaboração e desenvolvimento de um plano de controle de qualidade.

BRANDL (1992) cita exigências para segurança de uma barreira selante de solo :

- a) minimização da migração dos poluentes, seja por advecção ou difusão;
- b) alta capacidade de retardamento dos poluentes;
- c) resistência aos elementos químicos e aos processos erosivos;
- d) habilidade de auto-correção;
- e) flexibilidade (não susceptibilidade a recalques diferenciais);
- f) características apropriadas de expansão e contração dos minerais na barreira.

ROWE (1996) classifica os materiais argilosos para utilização em barreiras em três categorias: (1) solos retrabalhados e solos naturais compactados; (2) misturas de materiais naturais e argilas que receberam beneficiamento industrial e (3) materiais geossintético-argilosos.

?? Solos retrabalhados e solos naturais compactados

ROWE et al (1995) e ROWE (1996) citam exigências técnicas gerais para o bom desempenho de barreiras de solos argilosos compactados:

- 1 - A condutividade hidráulica máxima deve ser de 1×10^{-7} cm/s, sendo que o sistema não deve apresentar fraturas naturais ou induzidas pela compactação. O fluxo químico não deve exceder 10^{-10} m/s;

- 2 - Como as argilas são as principais responsáveis pela redução na condutividade hidráulica, um conteúdo mínimo de 15-20% de partículas menores que 2 μ m deve estar presente; o índice de plasticidade deve ser maior que 7%;
- 3 - A barreira argilosa deve ser compatível com o rejeito disposto, de maneira que a condutividade hidráulica do sistema não sofra aumentos consideráveis;
- 4 - Para rejeitos domésticos, recomendam-se espessuras de 90 a 100 cm, sendo que a presença de geomembranas diminui esta espessura para 60 cm. Para rejeitos tóxicos/industriais, geralmente se considera a espessura mínima de 3 a 4 m, variando conforme a legislação local;
- 5 - Detalhes de compactação e condutividade hidráulica deverão ser estabelecidos caso a caso. Normalmente teores de umidade de 2 a 4% maiores que o teor de umidade ótima e graus de compactação maiores que 95% são recomendados. Teores de umidade maiores que o índice de plasticidade geram problemas de traficabilidade de máquinas quando da compactação.

DANIEL (1993) *apud* SHARMA & LEWIS (1994) enumeram alguns parâmetros geotécnicos de solos que devem atender a uma condutividade hidráulica da ordem de 10^{-7} cm/s, a saber:

- porcentagem em massa seca de material que passa pela peneira # 200: 39 a 50% ;
- porcentagem de material grosso (retido na peneira # 4): \geq 20 a 50% ;
- tamanho máximo das partículas: 25 a 50 mm ;
- índice de plasticidade \geq 7 a 10% .

A conjugação dos fatores acima citados induz a opção por materiais parcialmente arenosos, objetivando uma melhora nas características geotécnicas, principalmente a compactação. Obviamente a seleção dos materiais deverá seguir critérios, principalmente no que se refere às

características de condutividade hidráulica. Avaliações que congregam e relacionam diferentes parâmetros geotécnicos são especialmente apropriadas para o controle construtivo das barreiras. Tenta-se estabelecer valores adequados, tanto para aspectos construtivos (geotécnicos), quanto para aspectos químicos (atenuação de contaminantes e compatibilidade resíduo/barreira).

Alguns materiais necessitam ser processados objetivando a quebra dos agregados, separação de cascalhos, umidecimento do solo ou para a incorporação de aditivos (bentonita, ou outro material qualquer). A desagregação do solo é feita através de equipamentos agrícolas de tratamento do solo, e a separação de cascalhos ou frações grosseiras indesejáveis é feita por grandes peneiras vibratórias.

A compactação do solo objetiva o aumento da resistência mecânica, porém no caso das barreiras selantes, a diminuição da permeabilidade é a principal função. Através da remoldagem dos agregados de argila, ocorre a diminuição extensiva dos macroporos, principais responsáveis pelo fluxo de fluidos no solo. MITCHEL et al (1965) demonstraram que o teor de umidade de compactação possui grande influência nas características de condutividade hidráulica das argilas. Os autores verificaram que amostras compactadas no “ramo úmido” da curva de compactação (teores de umidade maiores que o teor de umidade ótima) apresentam menores valores de condutividade hidráulica, recomendando teores entre 2 a 4% .

DANIEL & BENSON (1990) desenvolveram um método para avaliação da qualidade de solos compactados para barreiras selantes em função da condutividade hidráulica, teor de umidade e massa específica seca. Para a proposição deste método, os autores basearam-se em inúmeros resultados de ensaios de condutividade hidráulica em laboratório, estabelecendo zonas “geotecnicamente” adequadas nos diagramas de compactação. O método é composto pelas seguintes etapas:

- 1) Os solos são compactados em um dado intervalo de teor de umidade, utilizando três diferentes energias de compactação;

- 2) Ensaios de condutividade são realizados nos corpos compactados;
- 3) Os dados de compactação são colocados em diagramas com diferentes cores para as amostras que apresentarem valores de condutividade hidráulica menores ou iguais a 1×10^{-7} cm/s;
- 4) Uma zona de adequabilidade é então definida com base em julgamentos empíricos, sendo que os limites deverão situar-se dentro do intervalo de valores adequados segundo critérios construtivos;
- 5) A zona adequada poderá sofrer acréscimos de forma a se considerar outros fatores construtivos, tais como a resistência ao cisalhamento, critérios de contração e expansão, práticas de construção locais, etc.

A Figura 2.3 mostra exemplos dos primeiros diagramas a serem obtidos deste procedimento. Na Figura 2.3(A) observa-se um esquema mostrando dados de compactação para diferentes energias. Na Figura 2.3(B) são apresentados os dados de condutividade hidráulica para as mesmas amostras já compactadas da Figura 2.3(A). Através da seleção das amostras que situarem-se acima do valor máximo de K (condutividade hidráulica) permitido, delimita-se uma zona adequada para compactação (Figura 2.4). Os autores argumentam que as zonas de adequação estão sujeitas à modificações em função do acréscimo de novos parâmetros na análise, tais como a resistência ao cisalhamento e fatores construtivos locais (gretas de contração, expansibilidade de argilas, testes de cisalhamento interfacial com geomembranas, recalques diferenciais, etc).

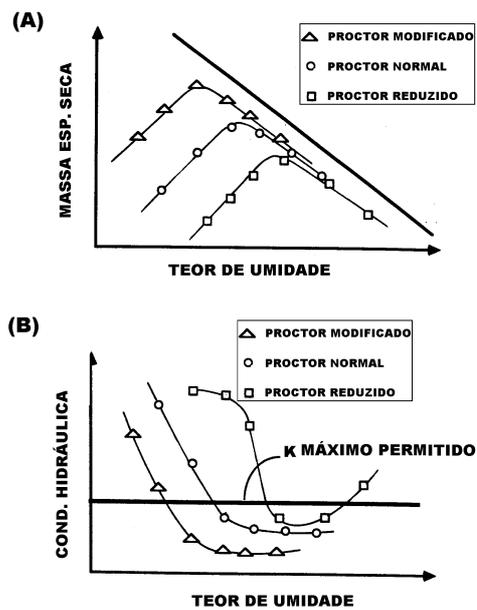


Figura 2.3 - Esquema do procedimento de análise recomendado por DANIEL & BENSON (1990) para controle de qualidade de aspectos construtivos de barreiras selantes argilosas: (A) curvas de compactação para diferentes energias ; (B) dados de condutividade hidráulica para os solos compactados.

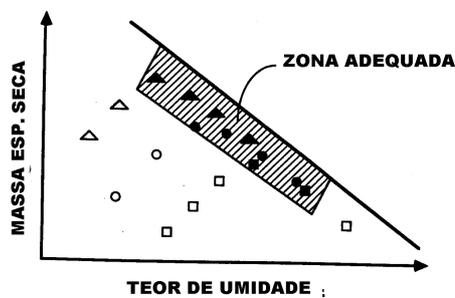


Figura 2.4 - Zona adequada para construção de barreiras selantes argilosas em termos de teor de umidade (w_{ot}), massa específica seca (γ_d) e condutividade hidráulica (K) (Fonte: DANIEL & BENSON, 1990).

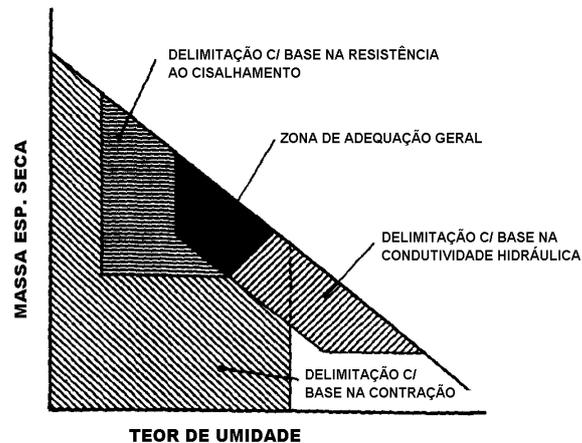


Figura 2.5 - Zonas adequadas no diagrama *teor de umidade x massa específica seca* para construção de uma barreira selante no estado do Texas, EUA, segundo alguns critérios geotécnicos (Fonte: DANIEL & WU, 1993 *apud* SHARMA & LEWIS, 1994).

Com relação aos aspectos técnicos de compactação, DANIEL (1993) atenta para alguns detalhes construtivos que auxiliam na melhoria da eficiência do dispositivo, a saber:

- a superfície entre as camadas compactadas dever ser levemente escarificada de forma a se melhorar a união entre as sucessivas camadas;
- cuidados especiais devem ser verificados em relação à diminuição da umidade em função da exposição do solo, e em relação à dissecação das argilas;
- são recomendados compactadores de patas pesados (peso mínimo: 18.000 kg); comprimento mínimo das patas: 180-200 mm e número mínimo de passadas;
- compactadores estáticos são preferidos em relação aos compactadores dinâmicos.

O autor anteriormente referido cita que a causa da maioria dos problemas das barreiras de materiais naturais reside na ineficiência de investigações geológicas no caso de solos e rochas argilosos naturais, e na deficiência nos aspectos construtivos ou no controle de qualidade, no caso de solos compactados.

?? *Misturas de Areia e Bentonita*

Esse tipo de dispositivo é utilizado quando solos naturais argilosos não são disponíveis. A bentonita é adicionada com duas finalidades: diminuir a condutividade hidráulica do material e atenuar a migração de contaminantes.

ROWE et al (1995) enumera alguns detalhes técnicos influentes nesse tipo de dispositivo, a saber:

- devido às características de baixa condutividade hidráulica do conjunto, este tipo de barreira é especificado como possuindo baixa espessura (150 mm), o que pode trazer problemas operacionais;
- problemas de segregação da bentonita são comuns nos processos de mistura;
- interações entre a bentonita e o líquido disposto devem ser cuidadosamente avaliados, especialmente na presença de compostos orgânicos ou soluções salinas;
- apesar da baixa condutividade hidráulica, esse tipo de dispositivo não é eficiente para conter o processo de difusão molecular.

?? *Materiais Geossintético-Argilosos (GCL's)*

“São produtos manufaturados que funcionam como barreira hidráulica, sendo tipicamente compostos por argilas bentoníticas, ou outro material qualquer de baixa permeabilidade” (DANIEL, 1993). O suporte das argilas é feito através do uso de geotexteis ou geomembranas, que são

unidas por meio de costuras ou adesivos químicos (Figura 2.6). DANIEL (1993) cita quatro tipos de GCL disponíveis no mercado: Bentofix[?], Bentomat[?], Claymax[?]. A Figura 2.6 mostra duas categorias de GCL: bentonita limitada por dois geotexteis (Bentofix[?], Bentomat[?], Claymax[?]) e bentonita misturada a um tipo de adesivo e colada a geomembrana Gundseal. O autor cita que todos os GCL's contêm 5 kg/m² de bentonita, e normalmente são construídos grandes painéis de 20 a 60 m de comprimento por 5 de largura, os quais são unidos em campo por sobreposição e justaposição. Para o transporte, os mesmos são enrolados e amarrados de forma a ocupar menos espaço. A Tabela 2.1 mostra algumas das principais diferenças entre os materiais naturais e os geossintético-argilosos.

Devido às características de baixa resistência ao cisalhamento, a utilização deste tipo de material se restringe à aplicações onde a estabilidade dos taludes não é objeto de preocupação. Exemplos de tais aplicações são lagoas de tratamento de resíduos e tanques reservatórios (SHARMA & LEWIS, 1994).

Tabela 2.1 - Principais diferenças entre barreiras selantes de materiais geossintético-argilosos e de solos argilosos naturais (Fonte; SHARMA & LEWIS, 1994).

Características	Geossintético-argilosos (GCL)	Materiais argilosos naturais
?? Materiais	bentonita, adesivos, geotexteis e geomembranas	solos naturais ou misturas de solo e bentonita
?? Aspectos construtivos	-manufaturada em fábricas e instaladas no campo -instalação simples e rápida	-construído no campo -construção lenta e complexa
?? Espessura	aproximadamente 10 mm	de 0,5 a 1,0 m
?? Características de Condutividade hidráulica	10^{-10} a 10^{-8} cm/s (valores típicos)	10^{-8} a 10^{-7} cm/s (valores típicos)
?? Teor de umidade durante a fase construtiva	-essencialmente seco -não produz água de consolidação -não sofre fissuramento e dissecação	-quase saturada -pode produzir água de consolidação -sujeito a processos de dissecação e fissuramento
?? Custo	de US\$5,00 a 11,00 por metro quadrado	Altamente variável - estimado em US \$ 8,00 a 32,00 por metro quadrado
?? História de uso	Recente	Muitas décadas

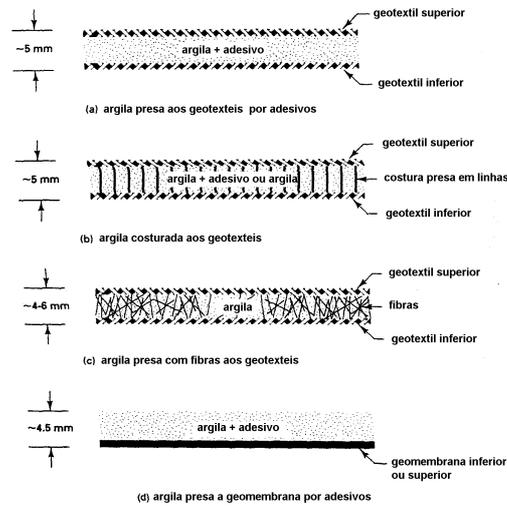


Figura 2.6 - Esquema construtivo de alguns materiais *geossintético-argilosos* (Fonte: KOENER, 1994).

A partir da década de 80, diversos métodos têm sido desenvolvidos para aumentar as características de resistência dos GCL's, fato que tem permitido a viabilidade da utilização em aterros. KOENER (1994) enumera algumas das principais aplicações ambientais dos GCL's:

- 1) abaixo de geomembranas em barreiras primárias e secundárias de aterros sanitários urbanos e industriais;
- 2) abaixo de geomembranas em sistemas de cobertura de aterros;
- 3) acima de geomembranas, desempenhando funções de proteção contra furos ocasionados por cascalhos;
- 4) como parte integrante de barreiras de solos argilosos compactados em sistemas de barreiras selantes compostas primárias e secundárias;
- 6) como selos únicos em barramentos de superfície;
- 7) abaixo de geomembranas em barreiras compostas para proteção de lagoas de disposição;
- 8) como barreiras de canais.

2.3 - Características de alguns materiais construtivos

Na Figura 2.7 observa-se uma comparação feita por FOLKES (1982) entre valores típicos de condutividade hidráulica (K) para diversos materiais utilizados em barreiras selantes, e também uma comparação entre os valores obtidos em laboratório e em campo. Pode-se verificar a discrepância entre os valores de campo e laboratório para o solo-cimento e concreto asfáltico. FOLKES (1982) justifica esta discrepância pelas dificuldades construtivas apresentadas por estes materiais, além de problemas de contração e dissecamento. O autor cita que devido a estes problemas, o uso destes materiais têm sido gradativamente abandonado. Nota-se também a adequação dos valores de K ($< 10^{-7}$ cm/s) das argilas compactadas e das misturas de bentonita e areia.

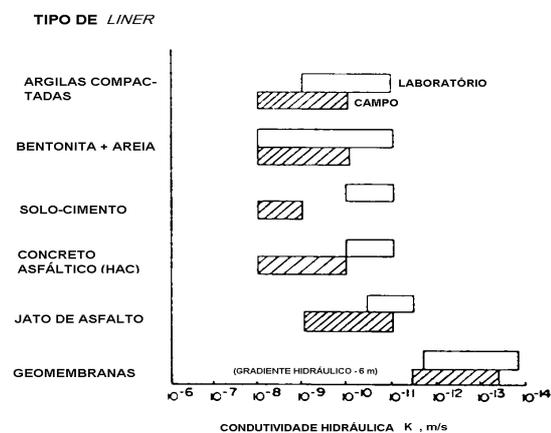


Figura 2.7 - Valores de condutividade hidráulica de campo e laboratório para diversos tipos de materiais utilizados em barreiras selantes (Fonte: FOLKES, 1982).

3 - MECANISMOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NOS SOLOS SATURADOS

Para o tratamento de qualquer problema de contaminação no sistema solo (fase sólida, líquida e gasosa), é necessário que se verifiquem dois casos gerais. O primeiro se refere aos contaminantes bastante miscíveis em água, como os compostos inorgânicos (ácidos, bases e sais) e os orgânicos hidrofílicos (ácidos e bases orgânicos e compostos polares). O segundo se refere aos contaminantes pouco miscíveis ou imiscíveis em água, onde se incluem os compostos orgânicos hidrofóbicos (LNAPL - *Light Non-Aqueous Phase Liquids* e DNAPL - *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*).

Na maioria dos problemas de contaminação os dois tipos de contaminantes citados ocorrem simultaneamente, e podem interagir gerando compostos químicos complexos. Essa complexidade, somada ao aspecto transiente (movimentação) dos fluidos e a grande variabilidade das condições geológicas, tornam a formulação matemática do movimento de contaminantes uma tarefa muitíssimo onerosa. O que se faz é simplificar a abordagem, para depois, através de sua integração, efetuar a análise de problemas mais complexos.

Este capítulo trata da abordagem feita para a contaminação por soluções químicas inorgânicas, isto é, transporte de solutos, sendo a água o solvente. São identificados os principais mecanismos de transporte e atenuação em meios porosos saturados, apresentando a formulação matemática inerente à cada fenômeno, bem como o modelo geral resultante da integração desses fenômenos.

Dois são os principais mecanismos de transporte de solutos em meio líquido, a advecção e a dispersão hidrodinâmica.

3.1 - Advecção

É definida como o componente do movimento do soluto atribuído ao fluxo do fluido (solvente), onde a taxa de transporte é diretamente proporcional à sua velocidade (FREEZE & CHERRY, 1979). Portanto é razoável se considerar que o estudo da advecção englobe a avaliação do próprio movimento do fluido nos meios porosos.

Em condições de escoamento laminar, a *Lei de Darcy* (equação 3.1) descreve a vazão específica (V) em meios porosos, sendo denominada também de “velocidade de Darcy ou fluxo de Darcy”, possuindo dimensões de velocidade [LT^{-1}] (FREEZE & CHERRY, 1979). Esse parâmetro descreve velocidades macroscópicas, não levando em consideração os canais obstruídos dentro do meio poroso. Dividindo-se V pela porosidade efetiva do meio (n_e) obtêm-se a velocidade de percolação (*seepage velocity*) ou velocidade linear média (v), equação (3.2), que descreve a velocidade real do fluido.

$$V = -\frac{Q}{A} = -K \frac{dh}{dl} = -Ki \quad (3.1)$$

$$v = \frac{V}{n_e} = \frac{Q}{An_e} \quad (3.2)$$

onde Q é a taxa de fluxo volumétrico (vazão) [L^3T^{-1}], h é a carga hidráulica, l é o comprimento do meio poroso, i é o gradiente hidráulico, A é a área seccional transversal perpendicular à direção de fluxo.

O coeficiente n_e é definido como o volume de poros que realmente conduz o fluido dividido pelo volume total do material (sólidos + poros). Esse

coeficiente possui relações mais estreitas com a condutividade hidráulica (K) que a porosidade total (n), muito utilizada em mecânica do solos. Porém a quantificação de n_e é complexa, o que torna muito comum o uso de n ao invés de n_e . Para materiais granulares, onde predomina a porosidade primária (poros da matriz do solo ou rocha), assume-se com certa segurança que n_e seja igual a n (FETTER, 1994). Para solos com porosidade secundária (macroporosidade), esta igualdade não é verdadeira.

Como muitas vezes os problemas de contaminação envolvem diferentes tipos de fluidos, é necessário que se verifique se as condições de fluxo laminar são necessariamente satisfeitas para que se valide o uso da Lei de Darcy. Revisões sobre as condições limites da validade da Lei de Darcy são apresentadas por TODD (1959), BEAR (1972) e FREEZE & CHERRY (1979). BEAR (1972) utiliza o Número de Reynolds, R (equação (3.3)), para situar as condições de fluxo laminar. Segundo o autor, a Lei de Darcy é válida enquanto os valores de R se situarem no intervalo de 1 a 10.

$$R = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (3.3)$$

onde ρ e μ são respectivamente a densidade [ML^{-3}] e o coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido [$ML^{-1}T^{-2}$], e d é uma dimensão representativa de comprimento para o meio poroso (tamanho médio dos poros, tamanho médio dos grãos, etc).

O fluxo unidimensional de massa de uma espécie química por advecção através de uma área seccional unitária em uma unidade de tempo (F_A) pode ser expresso então pelas relações mostradas a seguir:

$$F_A = VC = KiC = nvC \quad (3.4)$$

Para ilustrar o movimento de contaminantes por advecção apresenta-se a Figura 3.1, que mostra uma condição ideal de fluxo macroscópico unidimensional no solo. Percebe-se que a frente de contaminação caminha

junto com a solução que adentra o recipiente e, portanto, a concentração é a mesma por toda a solução do meio poroso.

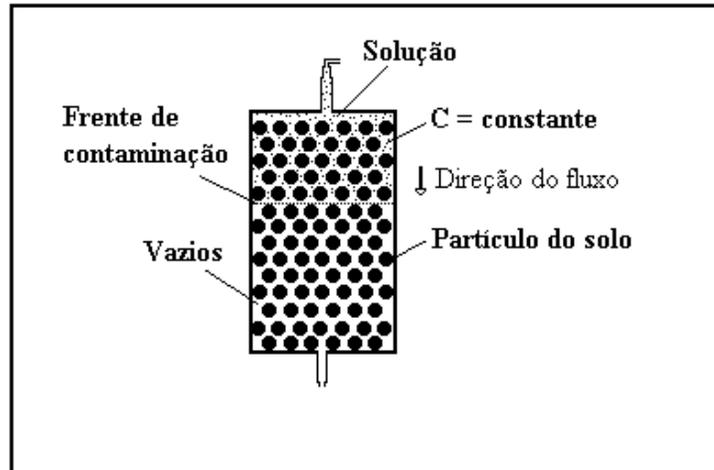


Figura 3.1 - Movimento macroscópico e unidimensional de contaminantes no solo por advecção.

3.2 - Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica constitui-se na tendência ao espalhamento do soluto em velocidades e direções muitas vezes diferentes ao sentido geral do movimento do fluido. Os mecanismos principais deste espalhamento são a dispersão mecânica e a difusão molecular e, portanto, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h [L^2T^{-1}], deve levar em consideração a soma desses dois mecanismos, conforme mostra a seguinte equação:

$$D_h = D_m + D^* \quad (3.5)$$

onde D_m é o coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}] e D^* é o coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}].

A Figura 3.2 mostra uma comparação entre os efeitos da advecção e da dispersão hidrodinâmica em curvas de chegada oriundas de experimentos de coluna. Introduce-se um elemento traçador continuamente através do tubo de entrada na coluna (Figura 3.2(a)), em um tempo t_0 , para uma concentração C_0 deste traçador. Após decorrido um tempo t' , verifica-se a concentração C do traçador que foi recolhido do tubo de saída da coluna. A partir dos dados obtidos constrói-se um diagrama contendo a relação C/C_0 versus tempo ou número de volume de poros (T). Para o transporte advectivo (Figura 3.2(b)), o gráfico da função se comporta como um degrau (*step function*), sendo que o soluto “viaja” na velocidade linear média da solução como um todo. Por esta razão, no tempo t' a concentração C no tubo de saída é igual a C_0 . Na Figura 3.2(c) observa-se o efeito do transporte por dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica + difusão molecular) sobre a curva dessa mesma função. Nesse gráfico, o fenômeno de espalhamento causado pela dispersão hidrodinâmica confere maior rapidez ao movimento do soluto, verificando-se então que este “chega” ao tubo de saída com uma velocidade maior que a da velocidade linear média da água (v), representada no diagrama pela linha pontilhada.

A Figura 3.3 ilustra os mecanismos da dispersão hidrodinâmica em escala microscópica. Na Figura 3.3 (a) observa-se a velocidade diferencial do fluido nos canais dos poros causada pelo atrito do fluido com as partículas; a Figura 3.3(b) ilustra os caminhos tortuosos pelos quais a solução percorre; e a Figura 3.3(c) mostra a contaminação por difusão molecular, que atua em função de gradientes de concentração.

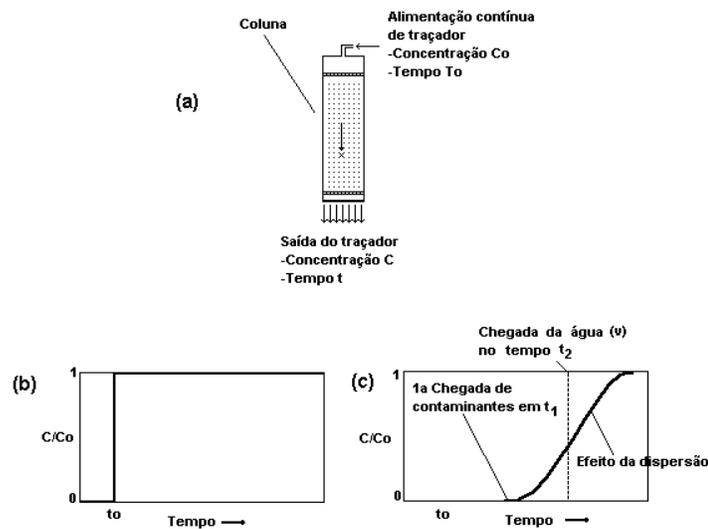


Figura 3.2 - Movimento longitudinal de um traçador em uma coluna de material poroso: (a) coluna com fluxo estável e fornecimento contínuo do elemento traçador; (b) gráfico da função para o transporte advectivo do traçador; (c) concentração relativa de traçador no tubo de saída da coluna, onde a linha pontilhada representa a velocidade linear média e a linha cheia representa o efeito da dispersão hidrodinâmica sobre o transporte do traçador (*curva de chegada*) (modificado de FREEZE & CHERRY, 1979).

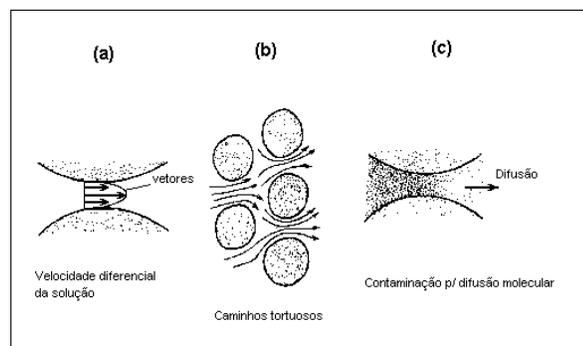


Figura 3.3 - Mecanismos da dispersão hidrodinâmica em escala microscópica: (a) velocidade diferencial da solução nos canais dos poros; (b) caminhos tortuosos impostos à solução; e (c) mecanismo da difusão molecular atuando nos canais dos poros (Fonte: FREEZE & CHERRY, 1979).

3.2.1 - Dispersão Mecânica

Como visto na Figuras 3.3, o soluto sofre um espalhamento causado por velocidades diferenciais nos canais interpartículas e pelos caminhos tortuosos impostos à solução quando em percolação. As diferenças na velocidade nos canais é causada pelo atrito imposto ao fluido nas proximidades das partículas, sendo que o efeito desse atrito diminui em função do aumento da distância da borda da partícula, como se pode perceber pelo tamanho dos vetores mostrados na Figura 3.3(a). SHACKELFORD (1993) cita que a variação de velocidade pode ser também induzida por diferenças no tamanho da abertura dos poros, segundo a equação da continuidade, como mostra a Figura 3.4. Apesar de atuarem em escala microscópica, esses fenômenos influenciam muito o movimento geral do fluido.

Do ponto de vista macroscópico, a dispersão atua principalmente através das heterogeneidades presentes. Como exemplo cita-se o caso da existência de lentes de argila inclusas em material mais permeável, onde o fluxo ocorre preferencialmente no material mais permeável, numa situação análoga a da Figura 3.3(b). A conjunção desses mecanismos é denominada dispersão mecânica.

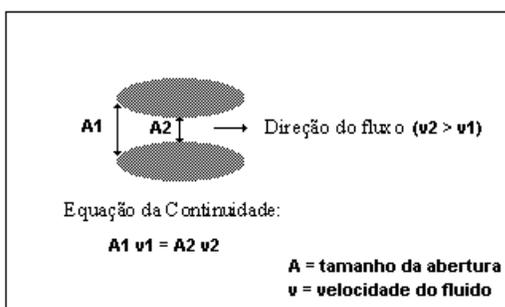


Figura 3.4 - Efeito da variação no tamanho dos poros na velocidade do fluido. (Fonte: SHACKELFORD, 1993).

Quanto à direção, classifica-se a dispersão mecânica em *longitudinal* quando o espalhamento do soluto se dá na direção do fluxo global, e

transversal, onde o espalhamento do soluto se dá em direções perpendiculares à direção do fluxo. Define-se então o coeficiente de dispersão mecânica, D_m , para as duas direções, como mostrado nas equações (3.6) e (3.7).

$$D_m = \alpha_L v \quad (3.6)$$

$$D_m = \alpha_T v \quad (3.7)$$

onde α_L e α_T [L] são os coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal, respectivamente. As equações (3.6) e (3.7) mostram a dependência de D_m em relação à velocidade linear média de percolação do fluido (v), num caso análogo ao da advecção.

O coeficiente de dispersividade é dependente da escala de observação (ROWE et al, 1995). ANDERSON (1979) e GELHAR et al (1985) apresentam um estudo abrangente sobre os valores de dispersividade para diversos tipos de materiais. FETTER (1994) recomenda o uso da seguinte equação simplificada para o cálculo de α_L :

$$\alpha_L = 0,1l \quad (3.8)$$

onde l é o comprimento do meio poroso.

O fluxo unidimensional de massa de uma dada espécie química por dispersão mecânica, F_M , pode ser descrito com uma expressão fickiana:

$$F_M = -D_m n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.9)$$

3.2.2 - Difusão Molecular

A difusão molecular pode ser entendida como um processo irreversível, onde a matéria (solute) é transportada espontaneamente de

uma parte de um sistema para outra, como resultado de movimentos moleculares aleatórios (CRANK, 1975). Estes movimentos resultam em transporte de espécies químicas da região de maior para a região de menor concentração. Portanto a difusão depende basicamente de um gradiente de concentração, e não de gradientes hidráulicos, como é o caso da advecção e da dispersão mecânica.

Nesse capítulo apresenta-se somente a equação geral do fluxo por difusão molecular (F_D), equação (3.10), sendo que um maior aprofundamento sobre o tema poderá ser encontrado no Capítulo 5 que trata exclusivamente desse fenômeno.

$$F_D = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.10)$$

onde D^* representa o coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}].

- *Número de Peclet (P_L)*

O número de Peclet (P_L) é muito utilizado para ensaios de percolação de fluidos em colunas. Este coeficiente representa o efeito relativo do transporte advectivo baseado na velocidade linear média v em relação ao transporte dispersivo/difusivo (D_h) (SHACKELFORD, 1994), equação (3.11).

$$P_L = \frac{vl}{D_h} \quad \text{ou} \quad P_L = \frac{vl}{D_m + D^*} \quad (3.11)$$

onde l é comprimento da coluna no ensaio.

FREEZE & CHERRY (1979) apresentam uma definição diferente para P_L , como mostrado pela equação (3.12):

$$P_L = \frac{v\phi}{D^*} \quad (3.12)$$

onde ϕ é o diâmetro médio da partícula de solo.

Como citado anteriormente, o coeficiente D_m também depende da velocidade linear média do fluido (v) e, portanto, quando $v \neq 0$, $D_h = D^*$. Para valores altos de P_L ($P_L \geq 50$) a advecção é o processo dominante, e em oposição, a difusão é dominante em valores baixos de P_L ($P_L \leq 1$) (SHACKELFORD, 1994).

3.3 - Modelagem geral da contaminação em solos

Solutos não reativos são os que não experimentam nenhum tipo reação com a fase sólida. Isto equivale a dizer que estes solutos não são atenuados e que sofrem influência somente dos mecanismos de transporte citados no item anterior. Em contrapartida, solutos reativos experimentam diversos tipos de reações com a fase sólida e, por isto, têm seus movimentos atenuados pelo solo. Essas reações serão tratadas no próximo capítulo.

Da combinação dos modelos de fluxo dos mecanismos citados anteriormente nascem os princípios da modelagem geral para o transporte de contaminantes não reativos. O fluxo total unidimensional de massa (F_T) para um soluto não reativo nada mais é do que a combinação dos fluxos por advecção, dispersão mecânica e difusão molecular, como mostram as seguintes equações:

$$F_T = F_A + F_D + F_M \quad (3.13)$$

$$F_T = nvC - D_h n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.14)$$

Quando insere-se na análise a variável tempo (estado transiente), deve-se aplicar o princípio da conservação de massa em um volume elementar fixo de material poroso, que considera o fluxo de soluto que entra e sai desse volume elementar, como mostra a Figura 3.5.



Figura 3.5 - Princípio da conservação de massa aplicado ao fluxo de contaminantes em um volume elementar de material poroso.

Baseando-se nos trabalhos de OGATA (1970) e BEAR (1972), FREEZE & CHERRY (1979) apresentam a formulação matemática do transporte de solutos não reativos em meios porosos. Para essa formulação eles consideraram o princípio da conservação de massa em um volume elementar cúbico inserido num plano coordenado x y z , como mostra a Figura 3.6.

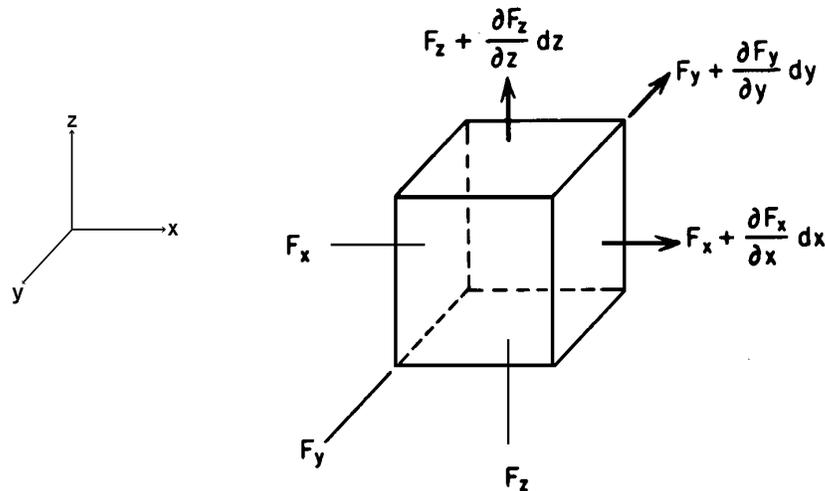


Figura 3.6 - Balanço de massa em um volume elementar cúbico espacialmente referenciado (Fonte: FREEZE & CHERRY, 1979).

Para fins de simplificação da formulação fornecida por FREEZE & CHERRY (1979), apresentar-se-á aqui somente a análise do fluxo para a direção x do cubo. Nessa direção o fluxo de massa que adentra ao cubo é igual a $F_x d_y d_z$ (fluxo de massa na direção x), enquanto o fluxo que sai é

igual a $(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} d_x) d_z d_y$ (fluxo de massa que entrou acrescido da taxa de variação de massa). A diferença entre quantidade que entra e sai do cubo na direção x , equação (3.15), atende a exigência do cômputo de massa dentro do cubo, como visto na Figura 3.5:

$$F_x d_z d_y - (F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} d_x) d_z d_y \quad (3.15)$$

Considerando-se que a taxa de variação dentro do elemento seja $-n \frac{\partial C}{\partial t} d_x d_y d_z$, obtêm-se a expressão completa do balanço de massa na direção x , mostrada pela equação (3.16).

$$\frac{F_x}{\partial x} = -n \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.16)$$

Colocando-se a equação (3.14) em termos de diferenciais parciais na direção x , pode-se representar o fluxo (F_x) pela seguinte equação:

$$F_x = n v_x C - D_{hx} n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.17)$$

Substituindo-se o termo F_x da equação (3.16) pela equação (3.17), e cancelando o termo n em ambos os lados, tem-se a expressão denominada de *equação da advecção-dispersão* na direção x para meios homogêneos, fluxo estável e solutos não reativos, como mostrado pelas equações seguintes:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{hx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial C}{\partial x} v_x \quad \text{ou} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.18)$$

No capítulo seguinte a equação (3.18) será apresentada de forma a levar em consideração a atenuação dos solutos pelo solo (solutos reativos).

4 - INTERAÇÕES ENTRE AS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA DO SOLO

A complexidade inerente aos solos resulta da diversidade de composição da litosfera e de sua dinâmica externa. A associação de fatores físicos tais como a variedade da tipologia e estruturas das rochas, clima, relevo, fatores químicos e biológicos resultam em sistemas dinâmicos e multifásicos.

Basicamente três fases principais constituem o “sistema” solo: sólida, líquida e gasosa. Composto estas fases encontram-se diversos tipos de materiais, tais como: minerais de argila e outros (quartzo, mica, etc); óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn, etc; materiais cimentantes amorfos ou mineralizados (sílica pura, carbonatos, etc); matéria orgânica; fluidos ácidos; água e alguns gases. A combinação destes materiais resulta num sistema que apresenta uma razoável estabilidade química, onde diversas propriedades são de grande interesse para o homem.

Como visto no Capítulo 2, os materiais devem possuir características técnicas específicas para sua utilização como barreiras selantes. Além da baixa condutividade hidráulica e da capacidade de suporte de cargas, outros fatores devem ser analisados, tais como os parâmetros de transporte de contaminantes (coeficiente de difusão molecular efetiva, D^* , coeficiente de partição, K_d , fator de retardamento, R_d , etc) e compatibilidade química entre o líquido contaminante e os materiais que constituem a barreira.

O longo tempo de exposição dos materiais aos contaminantes, faz com que a previsão de possíveis efeitos dessa exposição seja extremamente importante para a segurança do dispositivo. Além disso, a

previsão do comportamento dos materiais quanto a retenção das espécies químicas é de fundamental importância para fins projeto e para a análise de possíveis impactos ambientais. Neste contexto, a análise dos principais processos de interação entre a fase líquida (água) e sólida do solo fornece bases para a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

Nesse capítulo serão abordados alguns aspectos a respeito da interface sólido-líquido do solo e suas interações com o meio circundante, dissertando-se sobre as teorias implícitas e sobre algumas das principais propriedades e reações. Esses conceitos servirão de base para o entendimento do fenômeno sorcivo nos solos e sua quantificação.

4.1 - Influência das partículas coloidais sobre o comportamento do solo

Em função do tamanho diminuto da fração argila dos solos ($< 2 \mu\text{m}$, GRIM, 1953), verifica-se um comportamento coloidal das partículas, o que justifica a utilização de conceitos da química coloidal para a avaliação dos solos.

A importância das partículas coloidais sobre o comportamento do solo é notável. A adição de pequenas quantidades deste tipo de material causa mudanças drásticas na maioria de suas propriedades, sejam elas físicas (resistência, condutividade hidráulica e etc), ou físico-químicas (sorção, capacidade de tamponamento, pH/Eh e etc). Muitas destas propriedades podem ser explicadas utilizando-se modelos clássicos que tratam principalmente das reações físicas e químicas na interface solo-solução.

KRAUSCOPF (1972) discute a evolução do termo colóide e argumenta que na química moderna, o termo é utilizado livremente para referir-se a uma suspensão de qualquer material finamente granulada, ou a um material que pode facilmente ser colocado em suspensão. O autor ainda cita que não há um consenso sobre o intervalo de valores para uma classificação dimensional dos colóides, mas que de um modo geral classificam-se como colóides as partículas que possuam diâmetros

equivalentes da ordem de 10^{-3} a 10^{-6} mm (1μ a $1m\mu$). Portanto, conclui-se que os colóides apresentam faixas granulométricas que são intermediárias entre as soluções verdadeiras (diâmetros das partículas da ordem de 10^{-7} mm) e as suspensões com partículas maiores que 10^{-3} mm.

A característica mais importante de uma partícula que apresenta um “comportamento coloidal” é que esta é eletricamente carregada, sendo muito mais influenciada por forças elétricas do que forças gravitacionais. Como consequência, as partículas sofrem grande dispersão quando em contato com a água, sendo que o tempo de deposição muitas vezes é indefinido. Em resumo, em uma solução verdadeira as partículas nunca se depositam; em uma suspensão coloidal a maioria das partículas demoram muito para se depositar; e em uma suspensão com partículas grossas a deposição é muito rápida.

As argilas são consideradas colóides de natureza *liofóbica* ou *hidrofóbica*, isto é, possuem a propriedade de não atrair água ou outras substâncias líquidas para junto de sua superfície (“*water-hating*” behavior). As fortes ligações entre os átomos de silício e oxigênio dos cristais dos argilo-minerais são os principais responsáveis por esse comportamento. MITCHELL (1993) cita que esta designação nasceu da necessidade de se distinguir as argilas de outras substâncias coloidais que possuem enorme afinidade para com a água ou outro líquido qualquer, tais como os geles (substâncias *liofílicas* ou *hidrofílicas*). No entanto o comportamento hidrofóbico das partículas de argila não impede que ocorram reações entre estas e os íons presentes nos líquidos circundantes.

Na interface sólido-líquido, as interações são causadas basicamente pelo desequilíbrio dos campos de força elétrica formados pelas cargas das partículas (MITCHELL, 1993). A somatória entre estes campos resulta na carga total do sistema. Devido as pequenas dimensões e a grande superfície específica, as partículas de argila são especialmente influenciadas pelas interações entre os campos elétricos. Pode-se dizer que estas interações ditam a maioria das regras de comportamento do solo argilosos, seja quanto ao arranjo (*fabric*), resistência, condutividade hidráulica, volume de vazios,

etc. Em decorrência da existência de campos elétricos, fica fácil se ter uma idéia sobre as mudanças ocasionadas pela introdução de espécies químicas estranhas ao sistema (contaminantes), ou mudanças das condições físico-químicas, que influenciam bastante esses campos.

Do exposto conclui-se que para a avaliação da capacidade de atenuação (retenção) de contaminantes de qualquer tipo de solo, é imprescindível a análise das forças elétricas atuantes na superfície das partículas sólidas, principalmente dos argilo-minerais. Elas podem possuir cargas positivas, neutras e negativas, que coexistem com os solutos dissolvidos e com as moléculas de água, formando um sistema complexo.

4.2 - Origem das cargas elétricas nas partículas coloidais

Segundo SPOSITO (1989), as cargas de superfície são formadas por dois mecanismos principais: substituição isomórfica de íons de diferentes valência na estrutura cristalina dos minerais e reações dos grupos funcionais de superfície com íons na solução do solo.

A substituição isomórfica de íons ocorre através de imperfeições na estrutura cristalina ou sítios vagos na superfície dos argilo-minerais, e resulta em cargas constantes, permanentes e, em sua maioria negativas.

As cargas de superfície também podem ser produto da quimiosorção das moléculas da H₂O (quebra em radicais H⁺ e OH⁻), formando superfícies hidroxiladas, sendo que a carga obtida dependerá do tipo de radical sorvido (H⁺ ou OH⁻). Os óxidos e hidróxidos de Al, Fe, Mn, Si e Ti são os compostos onde estas reações são mais pronunciadas (SINGH & UEHARA, 1986). Estes tipos de cargas são variáveis e dependem da disponibilidade de íons H⁺ e OH⁻ na solução (pH).

Grupos funcionais orgânicos (carboxil, amínicos, fenólicos, etc) presentes no solo também podem experimentar processos de ionização, liberando íons H⁺ na solução. As cargas originadas podem ser negativas ou positivas, a depender da constante de dissociação do grupo e do pH.

As superfícies onde as cargas são permanentemente negativas, fruto principalmente da substituição isomórfica são chamadas superfícies de carga fixa (*fixed charge surfaces*), enquanto superfícies onde as cargas podem variar (positivas ou negativas), são chamadas de superfícies anfotéricas ou superfícies de carga variável (*variable charge surfaces*); daí a origem dos termos “solos de carga permanentes ou variáveis” , tratados no itens 4.4 e 4.5. Na Tabela 4.1 são apresentadas algumas características das cargas de superfície de alguns tipos mineralógicos. Mais detalhes sobre a origem das cargas de superfície podem ser encontrados nos textos de WHITE & ZELAZNY (1986), SPOSITO (1984 e 1989) e YU (1997).

4.3 – Teoria da dupla camada iônica

A existência de cargas elétricas na superfície das partículas promove a aproximação de íons de cargas opostas vindos da solução circundante, para que assim ocorra um equilíbrio eletrostático. Esses íons que se situam junto à superfície em uma região definida constituem a chamada *dupla camada elétrica*. Devido a maior concentração de íons de cargas opostas junto a superfície o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e algumas dessas cargas são transportadas para distâncias maiores da superfície, constituindo o que se denomina *dupla camada difusa*. A Figura 4.1 mostra um exemplo de formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à uma superfície negativamente carregada. A junção das camadas elétrica e difusa é aqui denominada de *dupla camada iônica*.

As duas equações mais utilizadas para descrever a densidade de cargas (σ) junto à superfície das partículas são a de Gouy-Chapman e de Stern, descritas a seguir.

Tabela 4.1 - Características das cargas de alguns minerais de argila
(Fonte:YONG et al, 1992)

Argilo-mineral	Descrição da estrutura	CTC (cmol/kg)	Superfície Específica (m ² /g)	Fonte da carga	Características das cargas da superfície
caulinitas	1:1 - fortes pontes de hidrogênio	5-15	15	arestas quebradas	fixas e variáveis
ilitas	2:1 - fortes ligações de K	25	80	substituição isomófica, arestas quebradas	predominância de cargas fixas
cloritas	2:2 - fortes ligações	10 - 40	80	substituição isomófica	predominância de cargas fixas
vermiculitas	2:1 - ligações fracas de magnésio	100 - 150	700	substiução isomófica	predominância de cargas fixas
montmorilonitas	2:1 - ligações muito fracas	80 - 100	800	substiução isomófica e arestas quebradas	predominância de cargas fixas

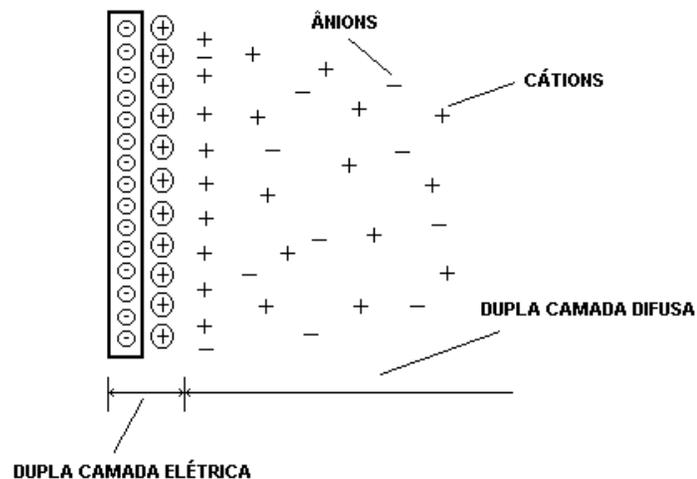


Figura 4.1 – Formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada.

- *Equação de Gouy-Chapman*

SINGH & UEHARA (1986) derivaram uma expressão da Teoria de Guy-Chapman que relaciona a carga, concentração eletrolítica e potencial elétrico para uma superfície achatada de tamanho infinito, para uma distância infinita desta superfície, como mostra a equação seguinte:

$$\sigma = \left(\frac{2CURT}{\pi} \right)^{1/2} \operatorname{sen} \frac{zF\psi}{2RT} \quad (4.1)$$

onde σ representa a densidade de carga do colóide (carga superficial total); C a concentração molar do íon mais distante da superfície; U a constante dielétrica do fluido; R a constante universal dos gases; T a temperatura absoluta do sistema; F a constante de Faraday; z a valência do íon envolvido e ψ o potencial elétrico na solução.

MITCHEL (1993) fornece uma expressão, equação (4.2), para o cálculo do potencial elétrico e da concentração iônica em função da distância da superfície.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{e}{U} \sum v_i c_{i0} \exp\left(\frac{-v_i e \psi}{kT}\right) \quad (4.2)$$

onde x representa a distância da superfície da partícula; e a carga eletrônica; z a valência iônica ; c a concentração de íons no campo elétrico; k a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J}^0\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta.

A despeito das limitações inerentes ao modelo, verificações experimentais revelaram sucesso em descrições qualitativas, com razoáveis progressos em cenários quantitativos. SINGH & UEHARA (1986) citam algumas das propriedades coloidais que podem ser descritas com sucesso por esta teoria: carga da superfície das partículas; capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de tamponamento do solo; estabilidade coloidal e propriedades reológicas.

- *Equação de Stern*

Neste modelo a região próxima a superfície do mineral foi dividida em duas partes como mostrado na Figura 4.2: a parte mais próxima constituída por uma camada de íons adsorvidos, é denominada de *Camada de Stern*, enquanto a área onde encontram-se os íons em difusão é chamada de *Camada de Gouy*. Separando as duas camadas, encontra-se o plano de Helmholtz (OHP). Diferentemente da Teoria de Guy-Chapman, Stern considerou o tamanho finito dos íons e a possibilidade da adsorção específica destes.

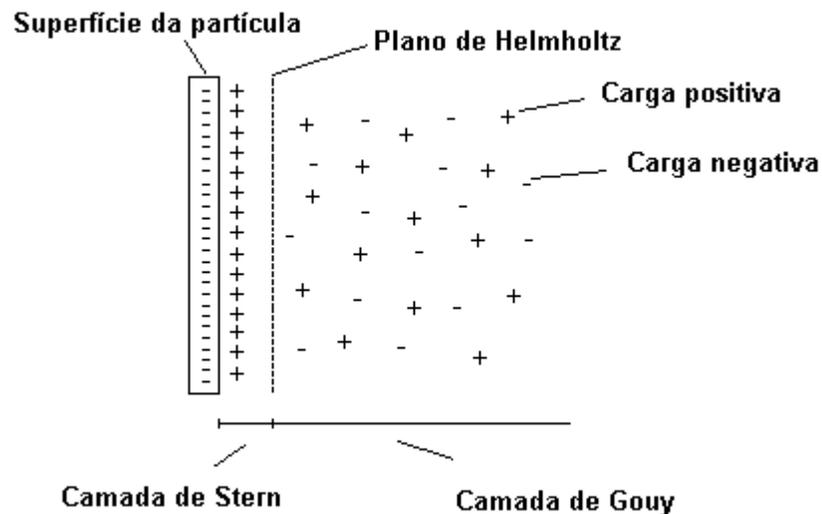


Figura 4.2 - Distribuição de íons junto a superfície das partículas coloidais segundo a Teoria de Stern (Fonte: YONG et al, 1992).

SINGH & UEHARA (1986) citam que na Teoria de Stern assume-se que a carga de superfície é balanceada pelas cargas em solução e, portanto, a carga total de superfície depende da somatória entre as cargas contidas na *camada de Stern* e na *camada de Gouy*. A densidade de carga na *camada de Stern* pode ser então calculada através da equação (4.3) e da *camada de Gouy* pela equação (4.4):

$$\sigma_s = \frac{N_i zF}{(1 + N_A w / MC) \exp[-(zF\psi_d + \Phi) / RT]} \quad (4.3)$$

$$\sigma_G = \left(\frac{2CURT}{\pi} \right)^{1/2} \text{sen} \frac{zF\psi_d}{2RT} \quad (4.4)$$

onde

σ_s = carga na camada de Stern (coulombs/m²)

σ_G = carga na camada de Guy (coulombs/m²)

N_i = número de sítios de sorção disponíveis por m² de superfície da espécie iônica i

N_A = Número de Avogadro = 6 x 10⁻²³

M = massa molar do solvente (kg)

w = densidade do solvente (kg/m³)

C = concentração eletrolítica (kmol/m³)

Φ = potencial de adsorção específica (joule)

ψ_d = potencial de Stern (volts)

d = espessura da camada de Stern (m)

F = constante de Faraday (9,6487 x 10⁷ Coulombs /kmol)

U = Constante dielétrica do meio (adimensional)

Notar que a equação (4.4), utilizada para o cálculo da carga na camada de Gouy, é muito semelhante à equação (4.1), somente diferenciando-se pelos potenciais (ψ). No Modelo de Stern utiliza-se somente o potencial da camada de Stern, ψ_d , ao invés do potencial total (ψ) (potencial da dupla camada elétrica + potencial da dupla camada difusa).

4.4 – Superfícies de cargas permanentes

Como visto no item 4.2, em solos de cargas permanentes predominam cargas negativas. Dessa forma a concentração de cátions nesta área torna-se maior (Figura 4.1). A dupla camada elétrica é formada então pela união das cargas negativas da superfície com a primeira camada

de cátions. A Figura 4.3 mostra os gráficos típicos da distribuição de cátions e ânions para uma superfície de cargas permanentes.

Define-se potencial elétrico como o trabalho necessário para trazer uma carga unitária positiva de um determinado estado de referência para um ponto específico no campo elétrico. Conclui-se então que a existência de um potencial em uma determinada região significa uma maior quantidade de energia presente. Nas superfícies de cargas permanentes o potencial elétrico, ψ , é negativo em função da predominância de cargas negativas na superfície. A medida em que se aumenta a distância da partícula, este potencial diminui gradativamente, conforme mostra a Figura 4.4, sendo que na superfície ele é indicado pelo símbolo ψ_0 , e em uma distância infinita ψ tende a zero.

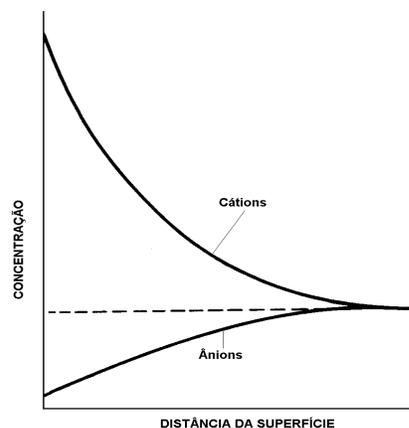


Figura 4.3 - Gráficos mostrando a distribuição de cátions e ânions em relação à superfície de argilo-minerais de cargas permanentes.

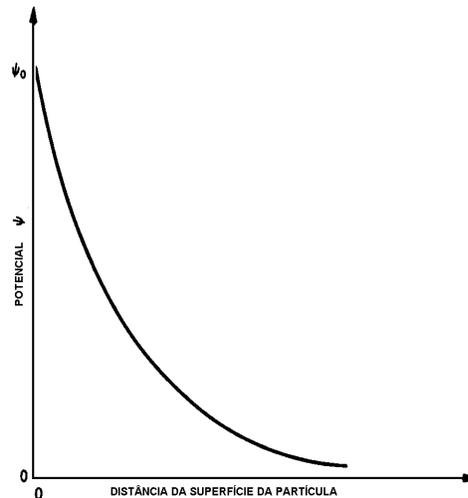


Figura 4.4 - Gráfico típico do potencial elétrico próximo a superfície das partículas coloidais de cargas permanentes e negativas (Fonte: MITCHELL, 1993).

Como a densidade de carga (σ) é constante para os solos de cargas permanentes, é possível se inferir pelas equações (4.1) e (4.4) que quando há variações da concentração eletrolítica, C , da constante dielétrica, U , da valência dos contra-íons (tradução livre do termo inglês *counter-ions*), z , ou da temperatura, T , o potencial elétrico (ψ) também variará (YU, 1997).

4.5 – Superfícies de cargas variáveis

A matéria orgânica (húmus) e os óxidos/hidróxidos de Fe-Al-Mn-Ti são os principais responsáveis pela existência de cargas variáveis de superfície nas partículas do solo, (SPOSITO, 1989 e YU, 1997).

Além das cargas intrínsecas de superfícies citadas acima, são geradas cargas de complexos formados entre os grupos funcionais do solo e outros íons da superfície, que não o H^+ e o OH^- (SPOSITO, 1984 e 1989). Esse autor se refere a esse tipo de carga como sendo de complexos da esfera interna (tradução livre do termo inglês *inner-sphere complex charges*), relacionados às cavidades da superfície das partícula, tratando-se de

adsorção específica. Semelhantemente existem complexos da esfera externa à partícula (*outer-sphere complex charges*). Diferentemente das cargas intrínscas, essas cargas são devidas exclusivamente aos consituientes da solução que são adsorvidos especificamente pelas partículas do solo.

- *Densidade de cargas e potencial de superfície*

O potencial elétrico em superfícies de carga variável, ψ_o , é controlado pelos íons determinadores de potencial H^+ e OH^- , e é constante, independentemente da existência de outros íons em solução. Segundo a equação de Gouy-Chapman, a densidade de cargas de superfície variáveis, σ_v , pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma_v = \left(\frac{2CURT}{\pi} \right)^{1/2} \text{sen} \frac{zF\psi_o \text{const}}{2RT} \quad (4.5)$$

Nos modelos das equações (4.1) a (4.5) algumas condições são assumidas (SPOSITO, 1989):

- a superfície adsorvente se refere é um plano uniforme de densidade de carga e proporcional a densidade de cargas intrínscas;
- os íons a serem adsorvidos são espécies pontuais;
- a solução aquosa é considerada como possuindo constante dielétrica, U , constante.

4.6 – Fatores influentes

O contato de barreiras selantes de materiais argilosos com diferentes tipos de fluidos por longos períodos de tempo pode causar mudanças drásticas de comportamento, como visto nos itens anteriores. Além disso, a

análise do comportamento sorcivo do solo é de fundamental importância para a avaliação da atenuação de contaminantes. Em face disto, há a necessidade de previsões acerca de possíveis reações, que poderão ser analisadas de duas maneiras: (1) contato direto do solo com o contaminante, nos chamados estudos de compatibilidade ; (2) utilização de modelos tais como os da dupla camada iônica. Na maioria das vezes a teoria implícita nos modelos auxilia muito na compreensão dos fenômenos envolvidos.

Neste ítem serão fornecidas discussões sobre as variáveis mais importantes que exercem influência sobre os processos de interação na superfície das partículas do solo. Essas discussões auxiliarão no entendimento dos controles impostos aos ensaios de equilíbrio em lote e ensaios de difusão (ver Capítulos 8 e 9) e na interpretação de seus resultados.

- *Concentração eletrolítica*

Através da teoria de Gouy-Chapman, equações (4.1) e (4.5), é possível se prever que a densidade de carga total da superfície das argilas, σ , é diretamente proporcional à raiz quadrada da concentração eletrolítica da solução, c_0 , (SINGH & UEHARA, 1986). Portanto, qualquer modificação neste parâmetro resultará em modificações na dupla camada elétrica, fato que tem consequência direta no comportamento do solo.

De maneira bastante simplista pode-se entender melhor o efeito do aumento da concentração eletrolítica através da simples adição de um composto eletrolítico, NaCl por exemplo, em um sistema onde as partículas coloidais são negativamente carregadas. Supondo-se que o sistema encontra-se em equilíbrio, e as outras variáveis são mantidas constantes, a adição do sal implicará em um aumento dos cátions disponíveis, o que causará diminuição do potencial em função da distância da superfície, bem como a contração da dupla camada iônica e aumento da carga positiva total do sistema (Figura 4.5). Nesta figura são mostrados os gráficos do potencial elétrico de duas diferentes concentrações de NaCl, bem como a espessura

da dupla camada, calculados utilizando-se o modelo de Gouy-Chapman (MITCHELL, 1993). Como ressaltado por LAMBE (1958), a redução na espessura da dupla camada iônica resulta na diminuição da repulsão entre as partículas (menor interferência entre os campos elétricos), promovendo a floculação das argilas.

LEITE (1997) realizou ensaios de sedimentação em latossolos tropicais (Norma ABNT-MB32), utilizando soluções de NaCl e KCl (45,7 g/l) ao invés de $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_n$ (hexametáfosfato de sódio - agente defloculante). O autor observou uma floculação pronunciada para todas as amostras, como era de se esperar para um aumento da concentração eletrolítica da solução.

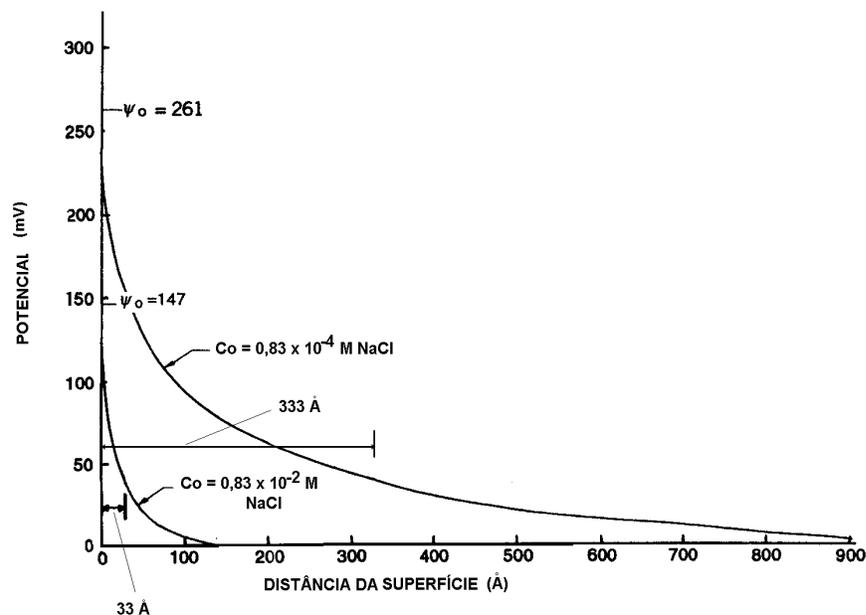


Figura 4.5 - Efeito do aumento da concentração eletrolítica de NaCl sobre o potencial elétrico e a espessura da dupla camada iônica na superfície da montmorilonita (modificado de MITCHELL, 1993).

- *Valência Iônica*

Através das equações (4.1) e (4.5) verifica-se a influência da valência iônica, z , sobre a dupla camada iônica. A alteração da valência dos íons na solução resulta na modificação da carga total (*net charge*) do sistema.

Para soluções de mesma concentração em solos com cargas permanentes e negativas, sendo constante a carga de superfície, qualquer mudança na valência catiônica afetará o potencial de superfície e a espessura da dupla camada. Um aumento na valência resultará na diminuição do potencial entre duas faces interativas das partículas, causando a diminuição da repulsão. É fato reconhecido experimentalmente que há uma sorção preferencial por cátions multivalentes, e, portanto a existência de pequenas quantidades destes íons podem alterar significativamente as interações da camada dupla e as propriedades físicas (MITCHELL, 1993). Na Figura 4.6 são apresentados dois gráficos que mostram a diferença na concentração catiônica de soluções de mesma molaridade com Na^+ (monovalente) e Ca^{2+} (divalente) em função da distância da superfície da partícula. Percebe-se a menor espessura da dupla camada para a solução contendo Ca^{2+} , e também a menor concentração deste cátion em relação ao Na^+ .

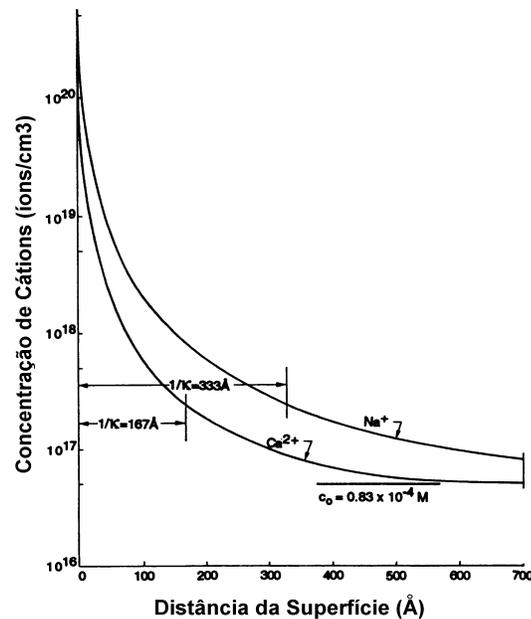


Figura 4.6 - Gráficos mostrando o efeito da valência do cátion sobre a concentração e espessura da dupla camada iônica nas partículas coloidais (Fonte: MITCHELL, 1993)

- *Temperatura*

O aumento da temperatura do sistema resulta na diminuição do potencial elétrico na superfície das partículas, para superfícies de cargas permanentes. Entretanto o aumento da temperatura também causa a diminuição da constante dielétrica (U) do fluido. Por exemplo, a 0 °C a o valor de U da água é aproximadamente 80 Coulombs Joule⁻¹ m⁻¹, enquanto a 60 °C , U é igual a 66. Conseqüentemente o produto UT não varia muito, fato que indica a pouca influência das variações de temperatura sobre o sistema (MITCHELL, 1993).

- *Constante Dielétrica*

A constante dielétrica é um parâmetro adimensional que mede a habilidade de um material não condutor de eletricidade em armazenar potencial elétrico sob a influência de um campo elétrico. Ela é medida pela razão da capacitância de um condensador tendo como dielétrico o material a ser medido e a capacitância de um condensador tendo o vácuo como dielétrico. Em termos mais simples, U representa a razão entre a capacitância (capacidade eletrostática) do material separado por duas placas carregadas (condensadores), e a capacitância com o vácuo entre estas placas. A constante dielétrica faz parte da Equação de Coulomb, equação (4.6), que mede a força de atração eletrostática (f) entre duas partículas de carga q_1 e q_2 , separadas pela distância d (SHACKELFORD, 1994):

$$f = \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0 U d^2} \quad (4.6)$$

onde ϵ_0 representa a constante de permissividade ($8,85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$). Desta expressão conclui-se que a força f é inversamente proporcional ao valor de U de um material.

Como citado anteriormente, as barreiras selantes são frequentemente expostas à uma diversidade muito grande de líquidos, os quais muitas vezes possuem valores de U muito diferentes do da água (80). Cita-se como exemplo o álcool etílico (24,3) e a Anilina (6,89). Estas diferenças conferem à determinação de U uma especial importância nos estudos de compatibilidade barreira-contaminante.

- *Expoente hidrogeniônico (pH)*

É simples imaginar a influência do pH sobre as cargas das partículas coloidais através da própria definição do parâmetro.

A origem do termo está envolvida na definição da acidez e alcalinidade das soluções. Um *ácido* pode ser definido de maneira bastante simplista como uma substância que, quando dissolvida em água, se dissocia formando íons hidrogênio (H^+) como os únicos íons positivos. Já uma *base* é definida como uma substância que quando dissolvida em água se dissocia formando uma única espécie de íon negativo, denominado hidroxila (OH^-).

Como o produto iônico da água pode ser considerado constante (constante cinética, $K_w = 10^{-14}$), se um ácido for dissolvido em água, o aumento da concentração de íons H^+ dependerá unicamente da diminuição da concentração de íons hidroxila e vice-versa. Isto equivale a dizer que a contribuição da água para a concentração total de íons H^+ e OH^- da solução é desprezível. Tratando-se de soluções aquosas, as concentrações de $[H^+]$ e $[OH^-]$ exprimem então a acidez, a alcalinidade ou mesmo a neutralidade do composto. A partir desta verificação, conclui-se que uma solução *neutra* apresentará concentrações de íons H^+ e OH^- iguais, isto é, $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ mol/l; uma solução *ácida* apresentará $[H^+] > [OH^-]$; e uma solução *básica* apresentará $[H^+] < [OH^-]$. Como normalmente os valores destas concentrações são muito baixos e negativos, SÖRENSEN (1909) *apud* VOGEL (1979) e MAHAN (1981) introduziu o uso da escala logarítmica pH, definida pela seguinte relação:

$$pH = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad \text{ou} \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad (4.7)$$

Portanto se $pH < 7$, a concentração de íons H^+ é maior e a solução é ácida; se $pH = 7$ a concentração de íons H^+ e OH^- é igual e a solução é neutra; e se $pH > 7$ predominam íons de OH^- e a solução é básica.

Como a carga total do “sistema” solo é composta pela soma das diversas cargas constituintes, a existência de superfícies anfotéricas (superfícies de carga variável) o torna vulnerável à disponibilidade destes íons na solução circundante. Em valores altos de pH, a disponibilidade de íons OH^- na solução é maior, fato que poderá resultar numa maior densidade de cargas de superfície negativas. Por outro lado a predominância de íons H^+ (diminuição do pH) no meio terá como consequência o aumento de cargas positivas no sistema.

- *Tamanho do íon hidratado*

MITCHEL (1993) cita que a teoria de Gouy-Chapman prevê a existência de concentrações de íons exageradamente altas junto à superfície das partículas. Segundo este autor, a razão disto decorre de que nesta teoria os íons são considerados como cargas pontuais, como ressaltado por SPOSITO (1989). Na realidade os íons possuem um tamanho considerável se hidratados (Tabela 4.2) e, portanto, o raio iônico determinará a concentração máxima possível. Como citado anteriormente, a Teoria de Guy-Chapman foi modificada de forma a levar em consideração o tamanho finito dos íons (Teoria de Stern).

Tabela 4.2 - Tamanho do raio hidratado de alguns cátions (Fonte: MITCHELL, 1993).

Cátion	Raio iônico hidratado (Å)
Li+	7,3 - 10,0
Na+	5,6 - 7,9
K+	3,8 - 5,3
NH+	5,4
Rb+	3,6 - 5,1
Cs+	3,6 - 5,0
Mg ²⁺	10,8
Ca ²⁺	9,6
Sr ²⁺	9,6
Ba ²⁺	8,8

- *Adsorção específica de ânions*

Alguns ânions podem ser atraídos à superfície do colóide através de reações químicas específicas, aumentando assim a carga negativa do sistema. MITCHELL (1993) reporta alguns radicais negativos, tais como fosfatos, boratos, arsenatos e fluoretos que podem experimentar grande atração à superfície das partículas coloidais, ou mesmo tornarem-se parte da estrutura do mineral. Muitos destes compostos apresentam tamanho e geometria parecidos com o do tetraedro de sílica das argilas, substituindo-o facilmente. Particularmente o fosfato sofre grande atração, revelando-se num poderoso agente defloculante. Essas reações formam os complexos da esfera interna e externa citados por SPOSITO (1984 e 1989) (ver item 4.4).

4.7- Balanço geral de cargas no solo

Como visto no Capítulo 4 há dois tipos básicos de cargas na superfície das partículas de solo: fixas e variáveis, sendo que ambas

contribuem para a carga total do solo (*net total particle charge*), σ_T , como mostra a seguinte equação (SPOSITO, 1984 e 1989):

$$\sigma_T = \sigma_p + \sigma_v \quad (4.8)$$

Onde σ_p é a densidade de carga permanente e σ_v de carga variável. SPOSITO (1989) identifica contribuições diferentes para as cargas variáveis (σ_v): σ_H é a carga protônica líquida, σ_{ei} é a carga dos complexos da esfera interna e σ_{ee} é a carga dos complexos da esfera externa. Dessa forma, a equação (4.8) pode ser modificada, tomando a seguinte forma:

$$\sigma_T = \sigma_p + \sigma_H + \sigma_{ei} + \sigma_{ee} \quad (4.9)$$

Segundo SPOSITO (1989), σ_H representa a diferença entre os moles de prótons e os moles de hidroxilas complexados pela superfície dos grupos funcionais do solo. SINGH & UEHARA (1986) citam que essas cargas são o produto da quimiosorção das moléculas da H_2O . Sabe-se que a matéria orgânica, os óxidos e hidróxidos e alguns aluminossilicatos (e.g. caulinita) são os principais responsáveis por este tipo de carga.

Apesar do solo possuir cargas elétricas, o sistema total é eletricamente neutro. Portanto, o parâmetro σ_T das equações (4.8) e (4.9) deve ser balanceado quando o mesmo não for nulo. São os íons em difusão na solução, incluindo o H^+ e OH^- , que vão servir como contra-carga (σ_d), como sugere a expressão (4.10), equilibrando o sistema.

$$\sigma_T + \sigma_d = 0 \quad (4.10)$$

4.7.1 - Pontos de Carga Zero

WHITE & ZELASNY (1986), em seu texto sobre as propriedades de carga dos colóides, apontam para a difusão dos termos envolvidos com o

ponto de carga zero. Esses autores argumentam que parte dessa confusão está relacionada com os muitos métodos utilizados para a determinação desse parâmetro e com as muitas condições assumidas quando da interpretação dos dados. CARMARGO & ALLEONI (1996) discutem algumas das diferentes terminologias empregadas, apontando a ambiguidade do conceito quando aplicado ao sistema solo como um todo, e aos sistemas puros, como os óxidos.

Dentre os trabalhos consultados, SPOSITO (1989) é o texto que discute e define esses pontos com maior clareza e segurança. Suas definições empregam os parâmetros considerados no ítem precedente, e são apresentados de forma resumida na Tabela 4.3, onde estão também os termos equivalentes em inglês.

Para SPOSITO (1989), o ponto de carga zero (pH_0) representa o valor de pH no qual a carga total do solo (σ_T) desaparece, assinalando o movimento livre dos íons na solução e o aumento das forças interpartículas que produzem a floculação.

Tabela 4.3 - Definições de alguns pontos de carga zero segundo SPOSITO (1989)

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	DEFINIÇÃO
pH_0 (PZC)	Ponto de Carga Zero (Point of Zero Charge)	$\sigma_T = 0$
PCPLZ (PZNPC)	Ponto de Carga Protônica Zero (Point of Zero Net Proton Charge)	$\sigma_H = 0$
PCLZ (PZNC)	Ponto de Carga Líquida Zero (Point of Zero Net Charge)	$\sigma_{is} + \sigma_{ee} + \sigma_D = 0$

O PCPLZ é o valor de pH no qual a carga dada pelos íons determinadores de potencial H^+ e OH^- (σ_H) desaparece. Ele é mais importante para os solos de carga variável, onde a taxa de adsorção

específica de H^+ ou OH^- exerce muita influência sobre o balanço total de cargas.

O PCLZ é definido como o ponto no qual a carga líquida de íons adsorvidos ($\sigma_{ei} + \sigma_{ee} + \sigma_d$) desaparece, com exceção do H^+ e OH^- . Em termos mais simples, o PCLZ representa o valor de pH onde a taxa de sorção de ânions e cátions (com exceção do H^+ e OH^-) se iguala.

4.8 - O fenômeno sorcivo nos solos

De um modo geral os processos de atenuação de contaminantes no solo são aqueles que promovem a diminuição da concentração das soluções que adentram o sistema e que, portanto, retardam o movimento da frente de contaminação. Devido a grande variedade de composição dos solos e dos resíduos, e das condições físico-químicas nos sítios de disposição, a identificação exata do mecanismo atenuante é muito difícil, somado o fato de que normalmente esses mecanismos atuam de forma simultânea.

Os princípios citados nos itens anteriores deste Capítulo, que tratam das interações entre as fases líquida e sólida do solo, são aplicados às interações solo/contaminante aqui reportadas. Contudo, o foco se volta agora para os processos cumulativos, isto é, processos que resultem na acumulação de matéria na fase sólida e, por conseqüência, promovam o retardamento do processo de contaminação.

KNOX et al (1993) separa os mecanismos de atenuação em bióticos e abióticos. Os processos bióticos são aqueles onde atuam os microorganismos existentes no solo. Estes microorganismos se utilizam dos elementos contaminantes como nutrientes, transformando-os em elementos ou compostos menos nocivos, ou mesmo “absorvendo” estes elementos/compostos para dentro de sua composição. Quase sempre a maior atividade microbiológica está associada a camada superficial dos solos, onde coexistem a matéria orgânica, originada da decomposição de plantas e animais. Normalmente, à medida em que se aprofunda no perfil de

alteração em direção a rocha matriz, a quantidade de matéria orgânica decresce, reduzindo-se também a atividade microbiológica, exceção feita para excavações mais intensas feitas por animais e raízes de plantas. Por conseqüência, a parte mais profunda dos perfis de alteração normalmente possui baixo conteúdo em matéria orgânica.

Como em aterros de disposição de resíduos a camada superficial do solo normalmente é retirada, admite-se como ínfima a atuação de agentes biológicos e, portanto, deixam de ser aqui apresentados quaisquer parâmetros que levam em consideração a retenção de origem biológica. Atenta-se também para o fato de que nas barreiras selantes procura-se evitar a presença de matéria orgânica devido aos problemas geotécnicos causados por este tipo de material.

KNOX et al (1993) citam que os processos de atenuação abióticos afetam o transporte de contaminantes através de interações destes com a fase sólida do solo (e.g., sorção, troca iônica), ou através da mudança na forma do contaminante, que, subseqüentemente reagirá com a fase sólida (e.g. , hidrólise, reações de oxi-redução, dissolução/precipitação).

A fração argilosa existente é a principal responsável pela retenção de contaminantes no solo. Como visto nos itens anteriores desse Capítulo, a polarização da superfície, somada a grande superfície específica das partículas de argila, conferem a este tipo de mineral uma grande capacidade de reagir com a fase líquida do solo.

BRANDL (1992) discute a simplificação reportada por vários artigos, onde grande enfoque é dado à troca catiônica e adsorção quanto às mudanças nos parâmetros do solo, devido ao ataque químico de resíduos. O autor argumenta que a experiência de vários testes realizados têm mostrado que as seguintes reações poderão acontecer num solo em contato com líquidos percolantes:

- troca de cátions e ânions
- adsorção (cátions e ânions)
- quimiosorção e mudanças graduais entre adsorção e quimiosorção

- troca de prótons
- alteração das forças elétricas da superfície dos minerais de argila
- alteração do potencial do sistema
- neutralização dos ácidos e bases
- deslocamento das bases fracas ou ácidos fracos por compostos (ácidos ou básicos) mais fortes
- lixiviação/erosão do cimento dos poros
- dissolução/desintegração dos minerais de argila e nova formação de fluidos ligantes (precipitação de metais amorfos)
- desenvolvimento de compostos gelatinosos e cristais, crescimento e formação de estruturas intertrama entre as estruturas cristalinas
- cimentação, formação de concreções, solidificação, endurecimento e processos de aumento de resistência do solo
- alteração das propriedades de umidade na superfície dos grãos
- alteração da concentração iônica na água dos interstícios dos poros (alteração do pH, hidrólise, alteração da viscosidade)
- alteração das tensões capilares
- desenvolvimento de moléculas dipolares de água na superfície dos grãos de argila

YONG et al (1992) argumentam que a separação dos diferentes processos envolvidos é muito difícil, não somente pelas limitações encontradas nas investigações experimentais, mas também pela carência de conhecimento com relação às interações solo-contaminantes.

À despeito do grande espectro de possíveis reações, sabe-se que alguns fenômenos, especialmente a sorção, ocorrem com maior frequência nos problemas de contaminação.

Segundo YONG et al (1992), *sorção* é um termo genérico, utilizado para indicar o processo pelo qual os solutos (íons, moléculas, e compostos) são repartidos entre a fase líquida/gasosa e a superfície das partículas sólidas do solo. O termo *sorção* deverá ser usado quando há dificuldade de discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química,

complexação e precipitação, representando então o processo geral de transferência de matéria para as partículas sólidas.

WEBER (1972) reconhece dois mecanismos gerais pelos quais a sorção se processa. O primeiro, denominado aqui de moto-solvente (do inglês *solvent motivated*), refere-se a sorção de líquidos orgânicos hidrofóbicos (pouco solúveis em água). Nesse processo, o líquido contaminante possui tendência a ser aderido às partículas sólidas, para que assim encontre um estado de menor energia. O segundo processo, denominado aqui de moto-adsorvente (*sorbent motivated*), acontece quando, por algum motivo, existe uma atração entre o sorvente (fase sólida) e o soluto. Como a presente Tese trata de contaminantes miscíveis em água, somente o mecanismo moto-adsorvente será considerado como precursor do fenômeno de sorção.

A energia total de interação devido aos processos de sorção resulta da combinação de forças que podem ser tanto de curto alcance (ligações covalentes), como de longo alcance (forças eletrostáticas) (YONG et al , 1992).

4.8.1 – Adsorção

Muitas vezes o termo sorção é utilizado como sinônimo de adsorção ou absorção, e em outras o termo possui sentido mais amplo, na medida em que engloba os dois processos citados. A distinção entre os termos seria interessante, devido à maior importância do fenômeno da adsorção como agente de retenção de substâncias químicas no solo. ADAMSON (1982) define adsorção como a acumulação de um ente químico em uma interface entre fases da matéria. Já o termo absorção refere-se ao processo de acumulação de um ente químico em cavidades no interior de um componente da fase absorvente. YONG et al (1982) divide o processo de adsorção em dois mecanismos principais: adsorção física e adsorção química.

- *Adsorção física*

Denominado também de fisiosorção, este processo ocorre quando solutos são atraídos para a superfície das partículas sólidas em resposta à deficiências de cargas (YONG et al, 1992). Essa interação resulta somente da atuação de forças eletrostáticas, sendo que neste caso, os modelos da dupla camada iônica são perfeitamente aplicáveis. YONG et al (1992) denominam a adsorção física de *adsorção não específica*, e citam esse mecanismo como sendo o principal agente na retenção de cátions alcalinos e alcalinos terrosos no solo. Por outro lado, esses autores referem-se à *adsorção específica* em situações onde os íons são adsorvidos por forças outras que não o potencial elétrico de superfície das partículas e, portanto possuem a habilidade de influenciar o sinal desse potencial. A Figura 4.7 mostra um exemplo hipotético de adsorção física pura para uma partícula de argila com superfície negativamente carregada, onde ocorre a adsorção de cátions Pb^{2+} . Nessa figura observa-se uma deficiência de cargas negativas num primeiro momento, que posteriormente (MOMENTO 2) é suprida pela adsorção dos cátions de Pb^{2+} existentes na solução. O fenômeno é aqui denominado de *adsorção física* (adsorção pura), pois envolve uma simples atração eletrostática ocasionada pela mudança da composição da solução.

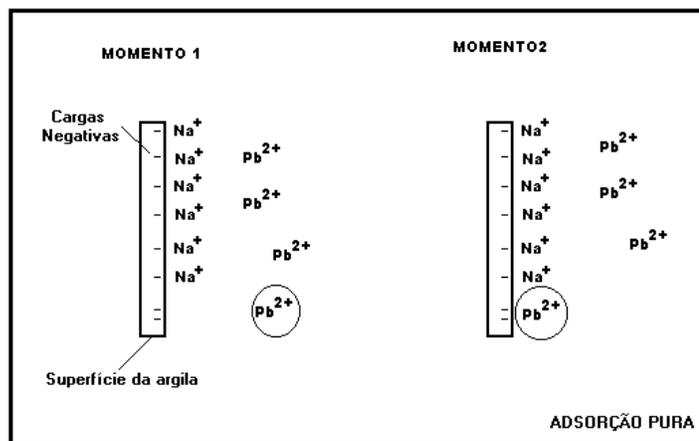


Figura 4.7 – Esquema hipotético do processo de adsorção física ou eletrostática em uma superfície negativamente carregada.

Como o solo é um sistema neutro, normalmente existe troca de íons entre a superfície das partículas e a solução num processo denominado de troca iônica (*ion exchange*). Dessa maneira, o cenário ilustrado na Figura 4.7 não existe de fato, sendo substituído pelo cenário de troca iônica da Figura 4.8. Ao considerar-se os íons em solução como cargas pontuais (Teoria de Gouy-Chapman), a adsorção será dependente da valência e do tamanho do íon (raio iônico), havendo um processo de seleção dos íons a serem adsorvidos. Dentro do modelo de Gouy-Chapman íons maiores e multivalentes são mais facilmente adsorvidos. A Figura 4.8 mostra um exemplo de troca do Na^+ pelo Ca^{2+} em uma superfície negativamente carregada, considerando o processo da seletividade. Mais detalhes sobre esse processo e suas implicações na retenção de contaminantes poderão ser encontrados em BOFF (1998).

A capacidade de troca iônica é definida por SPARKS (1990) como o número máximo de contra-íons (cátions para uma superfície com cargas negativas e ânions para uma superfície com cargas positivas) presente numa dupla camada iônica, por unidade de troca, sob um determinado conjunto de condições. Portanto, teoricamente a *CTC* (capacidade de troca de cátions) nada mais é do que a quantidade de cátions extraídos da superfície das argilas: esse é o princípio do método de determinação da *CTC* química. Para a *CTA* (capacidade de troca de ânions), o mesmo princípio pode ser aplicado.

A capacidade de troca iônica é um parâmetro que fornece uma estimativa razoável da capacidade de retenção de contaminantes. Particularmente a *CTC* foi bastante estudada e seus métodos de mensuração possuem ampla utilização na ciência do solo. O mesmo não ocorreu para a *CTA*, que ainda carece de métodos mais definidos para sua mensuração.

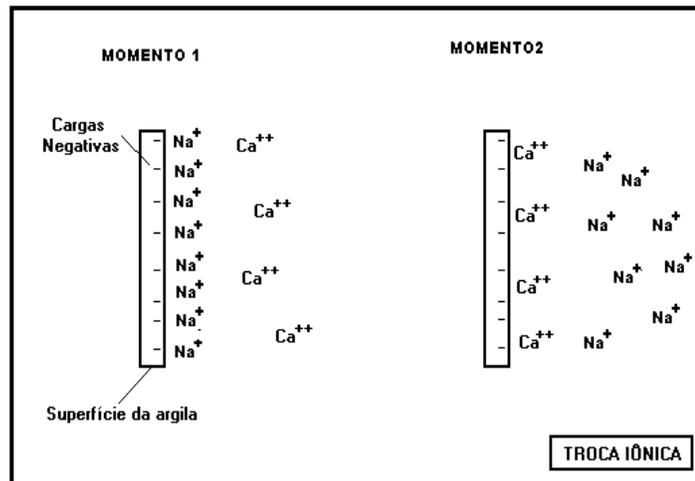


Figura 4.8 - Processo de adsorção em uma superfície negativamente carregada, considerando a troca iônica e a seletividade de íons.

- *Adsorção Química*

Segundo YONG et al (1992), a adsorção química (ou quimiosorção) refere-se a um tipo de adsorção específica de alta afinidade, onde o soluto reage quimicamente com as partículas sólidas através de ligações químicas fortes (iônicas, covalentes, coordenadas-covalentes) e de curto alcance. Nesse processo os cátions penetram cavidades estruturais da partícula sólida, onde formar-se-ão as ligações químicas (complexos da esfera interna citados em SPOSITO, 1984 e 1989). As forças envolvidas formam compostos de formas e energias definidas e, neste caso, os íons possuem a habilidade de influenciar o sinal do potencial elétrico de superfície, ψ . A quimiosorção também poderá atuar sobre ânions, ocorrendo com mais frequência em óxidos e hidróxidos de Fe e Al por possuírem cargas variáveis.

KNOX et al (1993) citam que através da energia de ligação pode-se ter uma idéia da diferença entre as ligações já descritas: normalmente a adsorção física possui energias de ligação em torno de 1 a 2 kcal/mol; a troca iônica apresenta valores tipicamente menores que 50 kcal/mol; e a adsorção química apresenta valores maiores que 50 kcal/mol. Esses

autores argumentam que, embora há grande utilidade na distinção desses mecanismos, na realidade, na sorção eles podem atuar simultaneamente.

4.8.2 – Complexação

Esse fenômeno ocorre quando um cátion metálico (normalmente metais de transição e metais alcalinos terrosos) reage com um ânion (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} , etc) que funciona como um ligante inorgânico (YONG et al 1992). Essa ligação se dá por compartilhamento de elétrons (ligação covalente), podendo formar quelatos quando o átomo central (metal) é ligado a dois ou mais átomos de uma ou mais moléculas ou íons (ligantes).

O mesmo fenômeno pode se dar com compostos orgânicos, que também se ligam a metais. YONG et al (1992) citam que a complexação com ligantes orgânicos é muito mais forte que com ligantes inorgânicos. O etilenodiaminatetraacético (EDTA) é um agente quelante muito utilizado para a extração de metais do solo (SHACKELFORD, 1988).

Em soluções eletrolíticas diluídas a formação de complexos é normalmente acompanhada por uma mudança positiva de entropia, de forma que um decréscimo na extensão da complexação é esperada para uma diminuição da temperatura (STUMM & MORGAN, 1981 *apud* YONG et al, 1992).

4.8.3 - Precipitação

Segundo YONG et al (1992), a precipitação acontece quando há a interação do contaminante com algum elemento da solução, ou mesmo da interface solo/solução, formando uma nova substância insolúvel. Considera-se a precipitação como o inverso da dissolução. Para que a precipitação ocorra há a necessidade de que o produto de solubilidade (muitas vezes denominado de K_{ps}) seja superado em atividade iônica. Mudanças ocasionais nas condições do sistema (pH , Eh , temperatura, etc) podem

influenciar K_{ps} , causando a precipitação. A Figura 4.9 ilustra como normalmente a variação de pH influi na precipitação de metais.

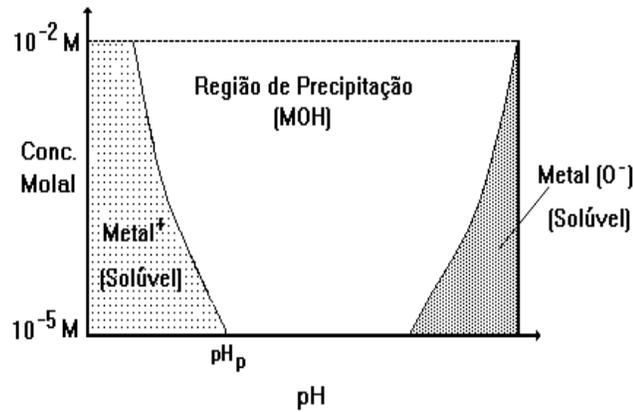


Figura 4.9 - Solubilidade de um composto hidróxido de um metal qualquer em relação ao pH (Modificado de YONG et al, 1992).

No solo a precipitação pode ocorrer tanto na superfície dos sólidos (argilo-minerais principalmente), quanto na água dos poros. A Figura 4.10 mostra esse fenômeno agindo na retenção de Pb junto à superfície de um argilo-mineral, através da formação de $Pb(OH)_2$. Nesse caso ocorrerá a cimentação dos agregados de argila (*peds*) pelo nova substância.

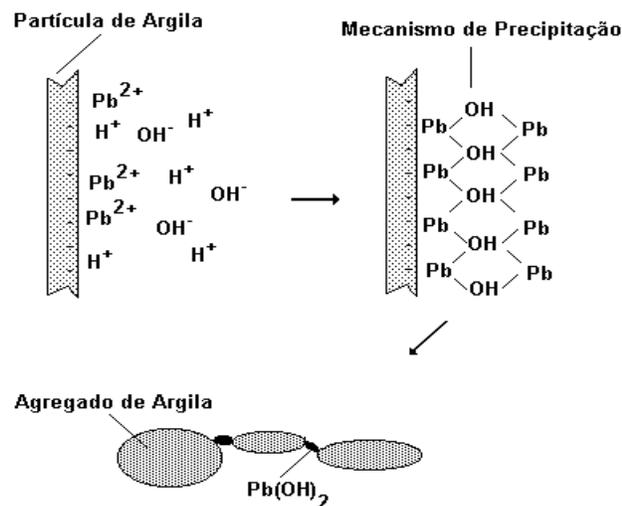


Figura 4.10 - Possível arranjo estrutural de um precipitado de Pb em agregados e partículas de argila (Fonte: YONG et al, 1992).

4.8.4 - Reações de Oxi-redução

As reações de oxi-redução (reações redox) envolvem a transferência de elétrons e trocas concomitantes de íons ou compostos. Por convenção, essas reações são consideradas como meias reações (*half reactions*). Espécies químicas que perdem elétrons são oxidadas, enquanto o ganho de elétrons refere-se a redução.

O potencial redox pode ser quantificado através do coeficiente Eh (volts). Altos valores de Eh indicam pouca atividade eletrônica, favorecendo a existência de espécies químicas pobres em elétrons (oxidadas). Por outro lado, baixos valores de Eh indicam alta atividade eletrônica e espécies sofrendo redução (ganho de elétrons). A Figura 4.11 apresenta um diagrama Eh versus pH , onde são identificados os limites usuais encontrados em condições próximas à superfície da crosta terrestre.

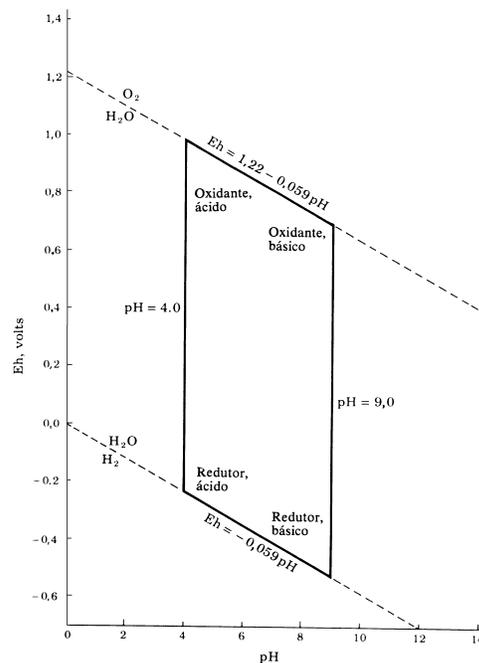
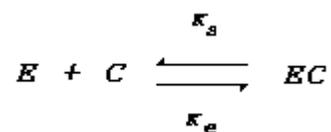


Figura 4.11 - Modelo de diagrama Eh - pH : o paralelogramo inscrito representa os limites usuais encontrados na superfície da crosta terrestre (Fonte: KRAUSCOPF, 1972)

4.8.5 - Modelos de Sorção

Em condições de equilíbrio, assume-se que a taxa de sorção seja relativamente rápida se comparada ao movimento da água nos poros. Desta maneira o tempo de permanência de uma solução é suficiente para que ocorram as reações, e diz-se então que a sorção é instantânea (STUMM, 1992 e KNOX et al , 1993). Sob essas condições a sorção poderá ser analisada através de uma simples reação que envolve os sítios de sorção (E - locais efetivos onde a sorção atua) e os componentes químicos em solução (C - concentração). Forma-se então uma nova fase constituída pela união entre E e C , em uma relação sorvente/sorbato 1:1; onde k_s e k_e são as constantes cinéticas de sorção e desorção, respectivamente. A expressão dessa reação é apresentada pela seguinte equação:



$$\frac{[EC]}{[C]} = \frac{k_s}{k_e} = K_p \quad (4.12)$$

Como o próprio nome diz desorção refere-se ao processo contrário à sorção, isto é, a transferência de matéria (íons, moléculas, compostos) da fase sólida para a fase líquida do solo. Em termos estritos não se pode dizer que a desorção seja um processo de atenuação, entretanto esse fenômeno possui importância como uma das diversas variáveis envolvidas no transporte de solutos e, portanto, possui relevância no cômputo geral de transferência de massa em problemas de contaminação.

Ao normalizar-se a quantidade $[EC]$ pela massa de solo, obtém-se o coeficiente S , que mede diretamente a partição de soluto da solução para a fase sólida do solo (massa adsorvida/unidade de massa de solo). A avaliação da variação de S em função do tempo deve ser feita

considerando-se as constantes cinéticas anteriormente referidas, como apresentado na equação a seguir:

$$\frac{d[EC]}{dt} = k_s[E][C] - k_e[EC] = k_s[E][C] - k_e S \quad (4.13)$$

Assumindo uma condição de equilíbrio e de reversibilidade das reações, o termo $\frac{dS}{dt}$ torna-se zero, e a equação (4.13) torna-se:

$$S = \left(\frac{k_s}{k_e} [E] \right) [C_e] = K_p C_e \quad (4.14)$$

onde K_p [L^3M^{-1}] é o coeficiente de partição e C_e [ML^{-3}] é a concentração de equilíbrio (KNOX et al, 1993).

Quando os coeficientes S e C_e da equação (4.14) são dispostos em um diagrama cartesiano, o gráfico obtido é denominado isoterma de sorção (adsorção). O termo isoterma deriva das condições de temperatura constante dos experimentos para quantificação da sorção (FREEZE & CHERRY, 1979).

Se a isoterma for *linear*, o termo K_p é igual ao coeficiente angular da reta formada (Figura 4.12), sendo denominado então de K_d (coeficiente de distribuição). Esse coeficiente representa um processo em que os sólidos se comportam de maneira uniforme, sorvendo o soluto em concentrações infinitamente crescentes, o que obviamente não é verdadeiro já que o solo possui capacidade limitada de sorção. Frequentemente verifica-se o comportamento linear em baixas concentrações.

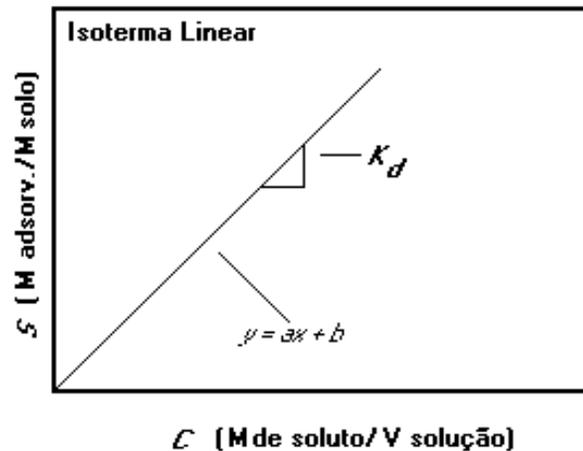


Figura 4.12 - Isoterma de sorção (adsorção) *linear*.

Para gráficos curvilíneos de $S(C_e)$ são aplicados outros modelos que melhor descrevem os processos. Os modelos mais freqüentemente citados na literatura são os de *Freundlich* e *Langmuir*.

No modelo empírico de *Freundlich* também considera-se a sorção atuando sobre concentrações infinitamente crescentes, conforme mostra a equação (4.15). Uma comparação entre as isotermas de *Freundlich* e *linear* é apresentada na Figura 4.13.

$$S = K_f C_e^N \quad (4.15)$$

onde N é o coeficiente exponencial de Freundlich e K_f é o coeficiente de partição de Freundlich. Se $N > 1$ a sorção é dita favorável e vice-versa. Nesse modelo os parâmetros N e K_f poderão ser obtidos através de diagramas $S(C_e)$ com escalas logarítmicas, onde N é o coeficiente angular da reta obtida e $\log K_f$ é o seu intercepto no eixo das ordenadas, como mostra a equação (4.16). Outra forma de obter os parâmetros é ajustar uma equação aos pontos da isoterma através de regressão não linear.

$$\log S = N \log C_e + \log K_f \quad (4.16)$$

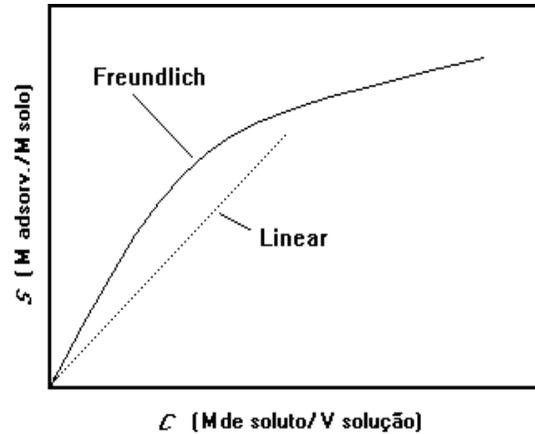


Figura 4.13 - Comparação entre as isotermas de Freundlich e Linear.

No modelo de Langmuir existe um número máximo de sítios de sorção, dado pelo termo E_T , conforme mostra a equação seguinte (STUMM, 1992):

$$[E_T] = [E] + [EC] \quad (4.17)$$

De (4.17), tem-se que:

$$[E_T] = [E] + ([E][C])b = [E](1 + b[C]) \quad (4.18)$$

onde b é a constante de Langmuir, que representa a taxa cinética de sorção.

Portanto:

$$[E] + [EC] = [E](1 + b[C]) \quad (4.19)$$

Isolando-se o termo $[EC]$, por tratamento algébrico obtem-se a equação:

$$[EC] = \frac{[E_T]b[C]}{1 + b[C]} \quad (4.20)$$

Ao dividir-se as concentrações $[EC]$ e $[E_T]$ pela massa do sorvente (no caso, as partículas sólidas do solo), obter-se-ão respectivamente S e S_m (quantidade máxima sorvida), conforme mostra a equação a seguir:

$$S = \frac{S_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.21)$$

A Figura 4.14 mostra uma comparação entre exemplos típicos de isotermas de Freundlich e Langmuir.

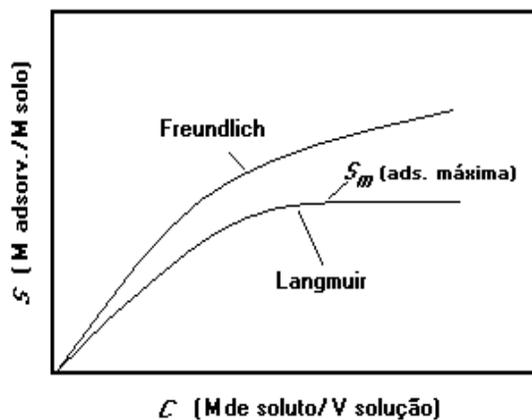


Figura 4.14 - Comparação entre as isotermas de Freundlich e Langmuir.

Dois procedimentos podem ser utilizados para a linearização dos dados e obtenção dos parâmetros do modelo de Langmuir (b e S_m). O primeiro tipo de linearização é feito através da normalização do eixo das ordenadas (C_e/S). Dessa maneira a equação da reta obtida terá a seguinte forma:

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{S_m b} + \frac{C_e}{S_m} \quad (4.22)$$

onde o intercepto da reta no eixo das ordenadas é dado por $1/S_m b$, e o coeficiente angular é igual a $1/S_m$. O segundo método de linearização é feito através da inversão dos parâmetros S e C_e ($1/S$ versus $1/C_e$) (ROWE et al

, 1995 ; ROY et al , 1992). A equação da reta resultante tem a forma da equação (4.23), onde o coeficiente angular é dado por $1/S_m b$, e o intercepto da reta no eixo das ordenadas por $1/S_m$.

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{bS_m C} + \frac{1}{S_m} \quad (4.23)$$

O modelo de Langmuir pode ser aplicado diferenciadamente para dois tipos de material adsorvente, ou alternativamente para um adsorvente com dois sítios de diferentes afinidades (STUMM, 1992). Dessa forma a equação (4.21) poderá ser apresentada em séries, como mostra a seguinte equação:

$$S = \frac{S_m^1 b^1 C_e}{1 + b^1 C_e} + \frac{S_m^2 b^2 C_e}{1 + b^2 C_e} \quad (4.24)$$

Quando houver a atuação de dois ou mais contaminantes diferentes, a equação de Langmuir pode ser formulada para que se calcule a adsorção de um contaminante específico. Por exemplo, íons A e B encontram-se em solução e são adsorvidos diferenciadamente (FETTER, 1994). Para o cálculo da adsorção do íon A (S_A) utiliza-se a seguinte equação:

$$S_A = \frac{S_m b^A C_e^A}{1 + b^A C_e^A + b^B C_e^B} \quad (4.25)$$

KINNINURGH (1986) e CUNHA et al (1993) citam que há problemas na linearização dos modelos de Freundlich e Langmuir, recomendando a utilização de regressão não linear para a obtenção dos dados. Esses últimos autores efetuaram estudos de adsorção de zinco em diversos solos paulistas, concluindo que esses dois modelos ajustaram-se bem aos dados experimentais. Entretanto, comparando o parâmetro de adsorção máxima de Langmuir (S_m) com a CTC total dos solos, esses autores encontraram valores que variaram entre 4,22 a 9,97% do total. Especulando sobre a

causa dessa pequena percentagem, os autores admitiram a limitada contribuição da adsorção física na retenção do zinco, ou mesmo a baixa capacidade de retenção desse metal.

STUMM (1992) cita que somente a adequação dos modelos aos dados experimentais não significa que a adsorção tenha sido o único mecanismo atuante na interação sólido-soluto, e ainda afirma ser a adsorção muito frequentemente seguida por reações adicionais.

4.9 - Modelagem geral do transporte de solutos reativos

A equação (3.18) fornecida no item 3.3 pode ser incrementada para descrever o transporte de solutos reativos. Para isso acrescenta-se o termo S (massa de sorvida), já definido anteriormente.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.26)$$

De acordo com SHACKELFORD (1989), há conveniência em se expressar S em termos de volume de vazios do solo, como mostra a equação a seguir.

$$S' = \frac{\rho}{\theta} S \quad (4.27)$$

onde S' representa a massa sorvida pelo volume de vazios ocupados pela fase líquida, ρ é a massa específica do solo e θ é o teor de umidade volumétrica. Em se tratando de solos compactados e saturados, a quantidade S' fica melhor representada pela seguinte equação:

$$S' = \frac{\rho_d}{n} S \quad (4.28)$$

onde ρ_d é a massa específica seca do solo.

A diferenciação de S' em função do tempo (t) pode ser então representada pelas equações que se seguem:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\rho_d}{n} \frac{dS}{dt} \quad \text{ou} \quad \frac{dS}{dt} = \frac{\rho_d}{n} \frac{dS}{dC} \frac{dC}{dt} \quad (4.29)$$

Como:

$$\frac{dS}{dC} = K_d \quad (4.30)$$

Tem-se que:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\rho_d}{n} K_d \frac{dC}{dt} \quad (4.31)$$

Substituindo o termo de sorção implícito na equação (4.26) pela equação (4.31) e tratando o sistema em termos de diferenciais parciais na direção x , têm-se as seguintes expressões:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{n} K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.32)$$

ou:

$$\left(1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.33)$$

O termo entre parênteses da equação (4.33) pode ser denominado de R_d (fator de retardamento) e é adimensional. Dessa forma a equação (4.33) passa ter a seguinte forma:

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.34)$$

Em termos gerais pode-se dizer que R_d representa o retardamento médio do centro de massa de um contaminante movendo-se de uma fonte pontual enquanto ocorre a sorção, como definido na equação que se segue (FREEZE & CHERRY, 1979):

$$R_d = \frac{v}{v_c} \quad (4.35)$$

onde v é a velocidade linear média do fluido no meio poroso (velocidade de percolação), e v_c é a taxa média de migração do centro de massa de uma dada espécie química.

Para solutos não reativos o valor de R_d iguala-se à unidade, enquanto que para solutos reativos ele é sempre maior que 1. É fácil deduzir-se isso, visto que como R_d depende de K_d , se não houver sorção, o valor de K_d será igual a zero (ver equação 4.33) e R_d será igual a unidade.

Diferentemente dos modelos lineares onde R_d é constante, nos modelos não lineares eles são dependentes dos valores de C_e . Dessa forma o uso das resoluções analíticas existentes para a equação (4.34) fica complicado, já que nesse modelo assume-se condições lineares de sorção, isto é, os valores de R_d não variam com a concentração. SHACKELFORD (1993) cita que no caso de isotermas côncavas (favoráveis), um K_p limite e linear poderá ser avaliado pela formulação de secantes às isotermas. Quando a secante passa pela origem os valores são obtidos através das equações (4.36) e (4.37) para os modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_f C_{em}^{N-1} \quad (4.36)$$

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{bS_m}{1 + bC_{em}} \quad (4.37)$$

onde C_{em} representa a concentração de equilíbrio máxima da isoterma.

4.10 - Obtenção dos parâmetros de atenuação em laboratório

Alguns dos métodos mais utilizados para obtenção dos parâmetros de atenuação em laboratório são os ensaios de coluna e os de equilíbrio em lote (*batch tests*). As vantagens dos ensaios de equilíbrio em lote residem na simplicidade do aparato experimental, na operacionalidade e facilidade de execução. A maior desvantagem refere-se à maior exposição das partículas às soluções contaminantes em relação às condições reais de exposição, o que pode levar a uma superestimativa da capacidade de retenção dos materiais. Por sua vez, os ensaios de coluna são mais realísticos por simularem melhor as condições de campo, possuindo também desvantagens tais como a complexidade do aparato experimental e o tempo gasto para realização dos ensaios. KNOX et al (1993) sugerem o uso de ensaios de equilíbrio em lote como ferramenta de avaliações preliminares, sendo que seus resultados deverão ser confirmados pelos ensaios de coluna.

4.10.1 – Ensaios de equilíbrio em lote

O ensaio consiste basicamente na suspensão e agitação do solo em soluções químicas em proporções variadas, conduzidos em uma temperatura específica, até que o equilíbrio físico-químico se estabeleça (ponto onde não há mais retenção pelo material sorvente). As fases são então separadas, onde a fase líquida é submetida à análises químicas para a determinação de mudanças na concentração do soluto. YONG et al. (1992) apresentam um diagrama esquemático (Figura 4.15), mostrando os procedimentos básicos para um ensaio de equilíbrio em lote. Esclarece-se

que as recomendações quanto as quantidades adotadas para o ensaio da Figura 4.15 (10 partes de solução para 1 de solo) são da USEPA (1987).

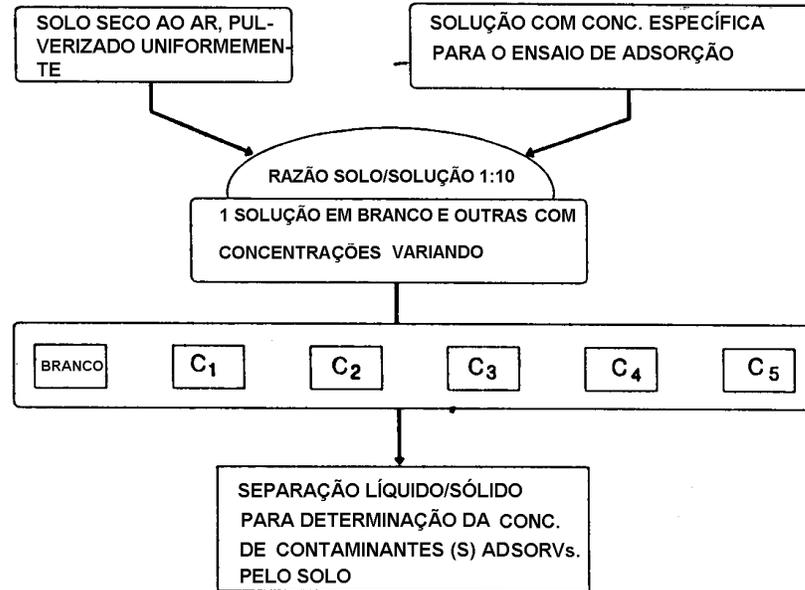


Figura 4.15 - Esquema geral mostrando os procedimentos para um ensaio *Batch* (YONG et al. ,1992).

A obtenção da quantidade de elemento químico sorvido por unidade de massa de solo, S , se dá através da seguinte expressão:

$$S = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (4.38)$$

onde C_0 é a concentração inicial, C_e é a concentração de equilíbrio, V é o volume de solução utilizado e M a massa de solo sem umidade.

Embora o ensaio seja muito simples em sua execução, a diversidade dos parâmetros envolvidos requer um complexo controle sobre todas as possíveis variáveis, o que dificulta muito a uniformização dos procedimentos de ensaio. Dentre alguns dos poucos procedimentos padronizados encontrados na literatura, o que mais se destaca é o trabalho de ROY et al. (1992), que enfoca as principais variáveis a serem controladas, discutindo-as

profundamente e propondo uma uniformização dos procedimentos laboratoriais. A seguir serão feitos alguns comentários a respeito dessas variáveis e sobre os procedimentos recomendados pelos autores acima citados.

- *Preparação dos materiais*

A forma de preparação dos solos pode interferir diretamente nos resultados dos ensaios, uma vez que eles necessitam de tratamentos prévios. Atividades de destorroamento, secagem, homogeneização e armazenamento devem ser cuidadosas para que haja o mínimo possível de interferência na capacidade sorciva do solo.

ROY et al (1992) discutem basicamente as influências do método de secagem sobre a capacidade sorciva, pH, estabilidade da matéria orgânica, recomendando a secagem natural das amostras até um nível mínimo satisfatório de trabalhabilidade. Dessa maneira, a aceleração do processo de secagem em fornos, sob quaisquer temperaturas, deverá ser evitada.

As normas de preparação dos solos para ensaios de caracterização e compactação, como a ABNT-MB27-NBR6457 e a ASTM D-421 parecem adequadas às especificações recomendadas por ROY et al (1992).

- *Temperatura*

Como demonstrado no ítem 4.6, os fenômenos de atenuação são governados por leis termodinâmicas. Fica clara então a interveniência da temperatura sobre esse tipo de ensaio.

ROY et al. (1992) apresenta uma equação do tipo Clausius-Clapeyron que relaciona a temperatura às concentrações de equilíbrio:

$$\frac{C_2}{C_1} = \exp\left(\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \frac{\Delta H'}{R}\right) \quad (4.39)$$

onde C_2 e C_1 são as concentrações de equilíbrio do soluto para as temperaturas T_1 e T_2 , $\Delta H'$ é o calor aparente de adsorção e R é a constante universal dos gases.

É recomendado portanto que os ensaios sejam conduzidos em ambientes onde as temperaturas sejam o máximo possível constantes. Com base em cálculos feitos através da equação (4.39) e assumindo como valor típico de $\Delta H' = 20$ KJ/mol, ROY et al (1992) recomendam flutuações de no máximo ± 6 °C para os ensaios.

- *pH*

Como a sorção relaciona-se diretamente à existência de cargas na superfície dos constituintes do solo, principalmente dos argilo-minerais de carga variável, as condições de pH interferem fortemente na capacidade sorciva desses materiais (ver item 4.5).

ROY et al (1992) relacionam diversos trabalhos comprovando a influência do pH sobre a sorção de íons, bem como de compostos orgânicos ionizáveis, recomendando o registro das condições de pH das suspensões em equilíbrio, antes da separação das fases, junto aos dados de sorção.

É importante ressaltar também os efeitos de condições extremas de pH sobre os minerais, promovendo efeitos de dissolução e precipitação.

- *Força iônica*

A força iônica da solução afeta a sorção de duas maneiras: (1) através da mudança da atividade química do soluto ; (2) através de mudanças na espessura da dupla camada iônica dos colóides (ROY et al, 1992). Apesar dessa interveniência, esses autores rejeitam o uso de eletrólitos indiferentes (*background electrolytes*) para o controle da força iônica, argumentando pela competitividade desses eletrólitos em relação aos íons-alvo da sorção nos experimentos, e a relativa incerteza quanto à sua

influência geral sobre o processo sorcivo. Recomenda-se apenas o registro da força iônica da fase líquida em equilíbrio para o auxílio na interpretação dos dados. GRIFFIN & JURINAK (1973) *apud* ROY et al (1992) apresentam a equação (4.40) para o cálculo da força iônica, I (moles por litro), a partir da condutividade elétrica, CE (decisiemens por metro) :

$$I = 0,0127 \times CE \quad (4.40)$$

- *Métodos de rotação e separação das fases*

BARROW & SHAW (1979) e GRIFFIN et al (1985) *apud* ROY et al (1992) concluíram que a energia de agitação/rotação utilizada na mistura de suspensões em ensaios de equilíbrio em lote alterou os resultados de forma significativa para alguns elementos inorgânicos. Em função desses resultados, ROY et al (1992) sugerem a padronização do aparato de rotação através do uso do extrator rotativo NBS (*National Bureau of Standards*) ou equivalente para essa função. Trata-se de um dispositivo que utiliza recipientes de 2 litros para as amostras, com velocidade de 29 *rpm* e motor de 1/15 cavalos.

ROY et al (1992) recomendam o uso da centrifugação para a separação das fases, a menos que se prove que a filtração não exerça efeito nenhum sobre a suspensão.

- *Razão Solo:Solução - RSS*

A razão solo:solução (massa de solo dividido pelo volume de solução) pode influenciar o pH, a força iônica da solução e a composição da suspensão, os quais, por sua vez possuem influência direta no processo sorcivo.

ROY et al (1992) fornecem um procedimento sistemático para a determinação da razão solo:solução, adotando como critério as quantidades de 10 a 30% de sorção para a concentração mais alta de soluto utilizada e

uma *RSS* máxima de 1:4. Segundo esse trabalho, este intervalo possibilitará um decréscimo na concentração de soluto discernível e estatisticamente aceitável com respeito a concentração inicial.

4.10.2 - Ensaio de coluna

Ensaio de coluna é um termo genérico que denomina a simulação da percolação ou do contato de fluidos com diferentes materiais com o objetivo de se estudar o fluxo do fluido e dos componentes desse e suas interações com o meio em questão. Os ensaios de coluna, segundo SHACKELFORD (1995), têm aplicações em diversos campos da ciência.

- a) Estudo da migração de nutrientes em solos não saturados;
- b) Avaliação do destino e transporte de contaminantes em sistemas de aquíferos regionais;
- c) Avaliação da eficiência de tecnologias (ex: carvão ativado) para tratamento de água e água poluída;
- d) Desenvolvimento de processos cromatográficos adequados para a mensuração de concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos (ex: cromatografia de gases e íons).

Quanto às aplicações geoambientais, o autor anteriormente referido cita alguns dos produtos dos ensaios de coluna.

- 1) Obtenção dos parâmetros de transporte que governam a migração de contaminantes no solo (D_h , R_d etc);
- 2) Avaliação dos efeitos de reações químicas e biológicas no destino de contaminantes durante o transporte através de meios porosos;
- 3) Verificar/validar a aplicabilidade das várias teorias envolvidas nos modelos de contaminação no meio poroso.

- *Técnicas Gerais*

De maneira geral, nos estudos de contaminação em solos as colunas são constituídas por três partes: a superior (reservatório-fonte) onde se coloca a solução contaminante; a intermediária, onde se coloca o corpo de solo e a parte inferior (reservatório de coleta), onde o fluido que percolou o solo é amostrado. As concentrações nessas três partes são monitoradas em função do volume percolado e do tempo.

FULLER & WARRICK (1986) apresentam alguns dos procedimentos mais utilizados para os ensaios de coluna:

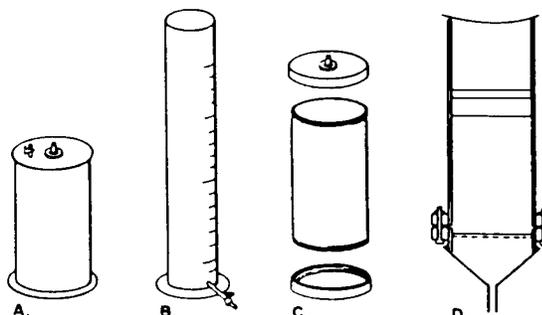
- 1) Técnicas associadas ao solo (amostragem, peneiramento, umidecimento, empacotamento etc);
- 2) Técnicas associadas às soluções influentes (coleta de resíduos líquidos anaeróbios, manutenção da estabilidade das soluções durante a operação, operação dos equipamentos para fluidos diferentes, etc);
- 3) Técnicas associadas aos efluentes (amostragem, preservação das amostras, análises químicas, etc);
- 4) Tratamento dos dados (curvas de chegada, atenuação, movimento dos poluentes, incorporação de variáveis, etc);
- 5) Previsão do movimento dos poluentes, aplicação direta das curvas de chegada e desenvolvimento de modelos de equações universais.

É importante salientar que as etapas acima referidas possuem um sentido generalístico. Os procedimentos diferem muito dependendo das finalidades para as quais o ensaio se dispõe. Esses últimos autores ainda fornecem uma classificação dos ensaios de coluna baseada no tipo de solvente envolvido: (1) soluções aquosas orgânicas/inorgânicas diluídas; (2) soluções aquosas orgânicas concentradas; (3) fortes soluções aquosas ácidas, básicas e agentes oxidantes e (4) solventes orgânicos.

Muitos tipos de aparatos são utilizados nos ensaios de coluna, porém todos eles seguem o mesmo princípio - contato entre contaminante e solo.

Assim como os procedimentos diferem para cada aplicação, o mesmo se dá quanto aos dispositivos utilizados. Os equipamentos variam conforme os parâmetros a se determinar e conforme os tipos de líquidos em estudo.

FULLER & WARRICK (1986) apresentam os tipos de colunas mais utilizados em estudos agrônômicos (Figura 4.16).



TIPO DE COLUNA	COMPOSIÇÃO	OBJETIVO	FLUIDO PERCOLANTE	TIPO DE FLUXO
A	Cilindros de PVC	Fluxo de grandes volume de líquidos	líquidos oriundos de rejeitos domésticos	Estável
B	Plásticos ou vidro	Estudos com ácidos e bases fortes	-----	Estável
C	Aço inoxidável e Teflon	Estudos com solventes orgânicos	-----	Estável
D	Plástico, vidro ou lucita, com lâ de vidro	Avaliação da degradação por micróbios, resíduos orgânicos e rádioisótopos	-----	-----

Figura 4.16 - Esquema ilustrando alguns tipos de coluna utilizados em estudos agrônômicos (FULLER & WARRICK, 1986).

- *Estimativa dos parâmetros de atenuação*

Nos ensaios de coluna os resultados obtidos podem ser apresentados sob a forma de diagramas do tipo *concentração relativa* C/C_0 (concentração no reservatório de coleta/concentração inicial) *versus número de volumes*

de poros percolados (T_p) ou tempo (t), sendo que o gráfico desses diagramas é denominado de curva de chegada (*breakthrough curve*).

CLEARY (1991) expressa o valor de T_p através das seguintes equações:

$$T_p = \frac{V_p}{V_v} \quad \text{ou} \quad T_p = \frac{Qt}{AIn} \quad (4.41)$$

onde V_p é o volume de líquido percolado, V_v é o volume de vazios do solo, Q é a vazão, t é o tempo, A é a área da seção transversal da coluna, l é o comprimento da coluna e n é a porosidade do solo.

- *Alguns tipos de curvas de chegada*

YONG et al. (1992) apresentam curvas típicas para solutos reativos e não reativos (Figura 4.17).

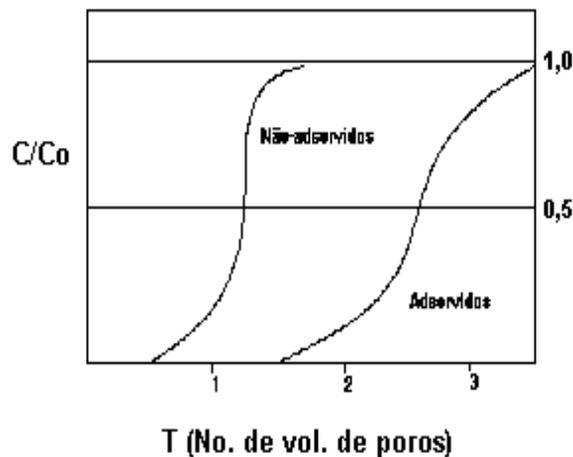


Figura 4.17 - Curva de chegada para espécies químicas adsorvidas e não-adsorvidas.

YONG et al. (1992) apresentam a curva típica para substâncias desorvidas (Figura 4.18), onde se observa a diminuição da concentração relativa (C/C_0) em função da passagem do fluido.

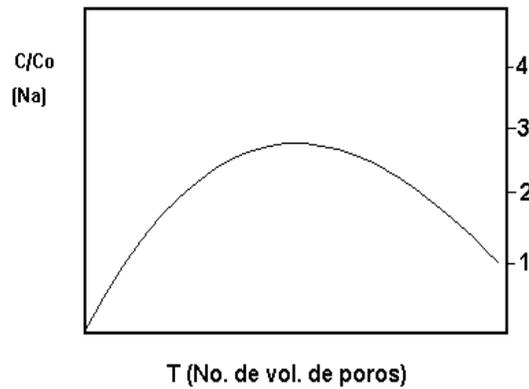


Figura 4.18 - Curva de chegada típica para espécies desorvidas (ex: Na) (Modificado de YONG et al., 1992).

A Figura 4.19 ilustra a curva de chegada típica para fontes contínuas e pulsantes de contaminantes. Observa-se que a função C/C_0 é crescente para a fonte contínua, enquanto o oposto se dá para a fonte pulsante.

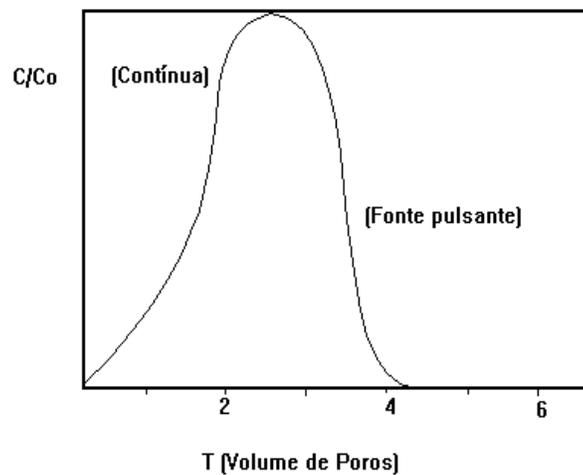


Figura 4.19 - Curvas de chegada típicas para fontes contínuas e pulsantes (CLEARY, 1991 e SHACKELFORD, 1994)

- *Estimativa de R_d em ensaios de coluna*

Diversos métodos são utilizados para a estimativa de R_d em ensaios de coluna. O primeiro refere-se à própria definição de R_d , isto é, sob condições ideais, esse último coeficiente corresponde ao centróide da curva

de chegada (valor de T_p onde $f(T_p)$ ou $C/C_0=0,5$). KNOX et al (1993) argumenta que se condições não ideais ou não equilibradas existirem, esse método poderá resultar em erros. SHACKELFORD (1994) e SHACKELFORD & REDMOND (1995) analisam mais profundamente o problema, e citam que em baixas taxas de fluxo essa relação não é verdadeira. Outro método bastante utilizado é a adequação de curvas teóricas aos dados experimentais, geradas através de modelos analíticos ou regressão não linear. Dessa maneira os valores de R_d são variados, enquanto os outros parâmetros do modelo são mantidos constantes. SHACKELFORD & REDMOND (1995) encontraram discrepâncias entre os valores de R_d calculados de modelos e de $R_d = (T)$ em $C/C_0 = 0,5$ para ensaios de coluna com caulins industriais e baixas taxas de fluxo. Eles argumentam que essa discrepância pode provir da deficiência do modelo analítico utilizado em descrever processos dominados pela difusão molecular (baixas taxas de fluxo).

KNOX et al (1993) citam ainda dois outros métodos muito interessantes para o cálculo de R_d . Um deles é se estabelecer o valor da razão entre a área acima da curva de chegada de uma espécie sorvida, pela área de uma espécie traçadora qualquer no mesmo solo (esse valor é assumido como igual a R_d). O outro refere-se a considerações de balanço de massa dentro da coluna: a área acima da curva de chegada quando $C/C_0 = 1$ nada mais é do que o valor de R_d . SHACKELFORD (1994) apresenta a derivação desse balanço de massa.

5 - DIFUSÃO MOLECULAR: ASPECTOS GERAIS

Como citado no Capítulo 3 (item 3.2), a difusão molecular pode ser entendida como um processo irreversível onde a matéria (soluto) é transportada espontaneamente de uma parte de um sistema para outra, como resultado de movimentos moleculares aleatórios (CRANK, 1975). Segundo esse autor, o fenômeno pode ser ilustrado pelo clássico experimento no qual um recipiente cilíndrico é preenchido com uma solução de iodo em sua extremidade inferior, e uma coluna de água é cuidadosamente colocada na extremidade superior (Figura 5.1). Com o passar do tempo as moléculas de iodo existentes em solução serão transportadas em direção a coluna de água pura, num processo de constante uniformização de coloração como mostrado pela (Figura 5.1, Momento 1). O movimento das moléculas somente cessará sob condições de equilíbrio e uniformização completa da concentração da solução (Figura 5.1, Momento 2).

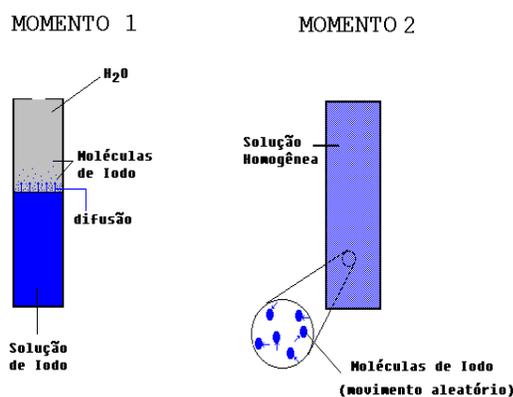


Figura 5.1 - Processo de difusão molecular atuando sobre uma solução de iodo em contato com água pura.

SHACKELFORD (1989) e SHACKELFORD & DANIEL (1991) especificam quatro tipos diferentes de coeficientes de difusão: intrínseca, de traçadores, salina e interdifusão. Segundo esses autores, o tipo de coeficiente de difusão a ser medido dependerá do sistema usado para mensurá-lo. A Figura 5.2 mostra sistemas de células difusivas para os diferentes tipos de coeficientes de difusão. Nessas células são colocadas soluções de NaCl ou KCl em contato com água para que a difusão se processe.

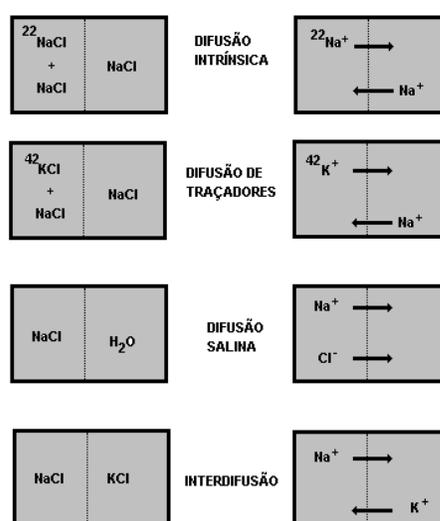


Figura 5.2 - Diferentes tipos de difusão molecular atuando em meias células (Fonte: SHACKELFORD, 1989).

Na difusão intrínseca (tradução livre do termo em inglês *self diffusion*) ocorre o movimento oposto entre o íon Na^+ e o isótopo $^{22}\text{Na}^+$ em relação à uma quantidade de constituintes não-difusivos (*background*), devido a pequenos gradientes de concentração desses isótopos. SHACKELFORD (1989) argumenta que o isótopo serve como elemento traçador porque na difusão intrínseca verdadeira somente o NaCl estaria presente e, portanto, o movimento aleatório dos constituintes nunca poderia ser seguido. Em essência a difusão de traçadores (*tracer diffusion*) é igual à difusão intrínseca, diferenciando-se somente pela introdução de um outro elemento isotópico, no caso da Figura 5.2, o $^{42}\text{K}^+$. A difusão salina ocorre quando

somente uma meia-célula contém solução iônica e nesse caso ocorrerá o movimento de Na^+ e Cl^- num mesmo sentido. A interdifusão descreve um processo no qual diferentes íons se movimentam em direções opostas (no caso, Na^+ e K^+).

Segundo SHACKELFORD (1989), a difusão intrínseca e de traçadores são casos limites da interdifusão, e normalmente a difusão salina e a interdifusão ocorrem simultaneamente na maioria dos sistemas. SHACKELFORD & DANIEL (1991) citam que em barreiras selantes de solo compactado os dois últimos processos, principalmente a difusão salina, são os dominantes.

5.1 - Fundamentos termodinâmicos

Tendo como base os postulados da termodinâmica, pode-se dizer que a força que causa o movimento de íons ou moléculas pode ser tomada como o gradiente de potencial ou a energia livre molar parcial de Gibbs das espécies químicas. O fluxo difusivo de massa na direção x para soluções livres é dado pela equação de Nernst (SHACKELFORD, 1988 e 1989), mostrada a seguir

$$F_D = \frac{RT \lambda_0}{F^2 |z|} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.1)$$

onde R é a constante universal dos gases [$8,134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$], T é a temperatura absoluta [kelvins], λ_0 é a condutividade iônica equivalente limite [$\text{LT equivalente}^{-1}$], F é o Faraday [$96,490 \text{ Coulombs}$] e z é a carga por mol.

O coeficiente de difusão em soluções livres, D_0 [L^2T^{-1}], pode ser calculado para qualquer temperatura através da equação (5.2). Esse coeficiente é considerado constante para soluções diluídas (CRANK, 1975) e entra na definição da chamada *Primeira Lei de Fick* (equação (5.3)), que

descreve o fluxo unidimensional de massa por difusão molecular. O sinal negativo da equação (5.3) é uma convenção, indicando que a difusão ocorre na direção oposta ao aumento de concentração.

$$D_0 = \frac{RT\lambda_0}{F^2|Z|} \quad (5.2)$$

$$F_D = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.3)$$

Baseando-se em valores de λ_0 fornecidos por ROBINSON & STOKES (1959), SHACKELFORD (1989) e SHACKELFORD & ROWE (1998) apresentam valores de D_0 para diversos íons em solução aquosa à 25 °C, conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores de D_0 para diversos íons em solução aquosa a 25 °C (Fonte: SHACKELFORD, 1989 e SHACKELFORD & ROWE, 1998).

ÂNION	$D_0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$	CÁTION	$D_0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$
OH ⁻	52,8	H ⁺	93,1
F ⁻	14,7	Na ⁺	10,3
Cl ⁻	20,3	Li ⁺	13,3
Br ⁻	20,8	K ⁺	19,6
I ⁻	20,4	Rb ⁺	20,7
HCO ³⁻	11,8	Cs ⁺	20,5
SO ₄ ²⁻	10,6	Be ²⁺	5,98
CO ₃ ²⁻	9,22	Mg ²⁺	7,05
		Ca ²⁺	7,92
		Sr ²⁺	7,90
		Ba ²⁺	8,46
		Pb ²⁺	9,245
		Cu ²⁺	7,13
		*Fe ²⁺	7,9
		*Cd ²⁺	7,17
		Zn ²⁺	7,02
		*Ni ²⁺	6,79
		*Fe ³⁺	6,07
		*Cr ³⁺	5,94
		*Al ³⁺	5,95

* Estes valores de D_0 foram obtidos de LI & GREGORY (1974).

Seria interessante citar algumas das variáveis intervenientes no coeficiente D_0 , uma vez que esse coeficiente normalmente é calculado para situações ideais, tornando-se então um valor limite que nem sempre é verdadeiro. SHACKELFORD (1988 e 1989) divide os efeitos associados com a “difusão não-ideal” em três partes: (1) efeitos causados pela necessidade de eletroneutralidade; (2) efeitos causados pela concentração; (3) efeitos causados pela força iônica.

- *Efeito da Eletroneutralidade*

Os valores de D_0 para eletrólitos simples (NaCl por exemplo) situam-se em posições intermediárias aos valores de D_0 (difusão intrínseca) de seus componentes (Na^+ e Cl^-), demonstrando o efeito da eletroneutralidade sobre os coeficientes mensurados.

- *Efeito da Concentração*

O aumento da concentração possui diversos efeitos sobre a solução, seja quanto às interações soluto-soluto, como soluto-solvente. SHACKELFORD (1988 e 1989) citam que os efeitos dessas interações em D_0 são dependentes da temperatura, das propriedades do solvente e da força iônica da solução. Apesar dessa dependência, o autor conclui que não há uma tendência explícita na variação de D_0 com a concentração, e que as diferenças nos valores são pequenas, mesmo para sistemas complexos.

- *Efeito da Força Eletrolítica da Solução*

A força eletrolítica da solução (*electrolyte strength*) afeta D_0 através do potencial de dissociação dos eletrólitos fracos (eletrólitos associados por ligações covalentes). Segundo ROBINSON & STOKES (1959) há dois efeitos principais causados pela associação de íons: (1) a atividade do soluto

é menor em relação a eletrólitos totalmente dissociado; (2) a resistência ao movimento de duas partículas combinadas é menor que quando estas estiverem separadas. A maior atividade do soluto resulta num decréscimo no valor de D_0 , sendo que o contrário se dá para o aumento no movimento das partículas.

5.2 - A difusão molecular no solo

A taxa de difusão de contaminantes (íons, moléculas e compostos) no solo é menor do que em soluções livres, devido a existência de tortuosidades e ramificações nos canais dos poros e pela diminuição da área de fluxo. Para verificação dessas diferenças é interessante introduzir o conceito de comprimento real ou efetivo, ilustrado pela Figura 5.3. Nessa figura observa-se que a distância (L) entre dois pontos do solo é maior quando consideram-se as partículas sólidas (L_e).

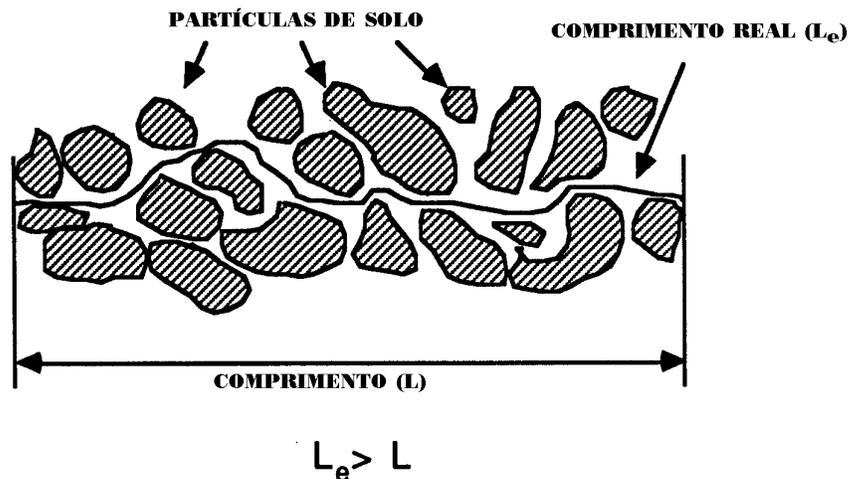


Figura 5.3 - Conceito de comprimento real (ou efetivo), L_e .

O conceito de L_e serve como base para a definição geométrica do fator de tortuosidade, τ (adimensional), mostrado na equação (5.4). Como a

dimensão de L é sempre menor que L_e para os meios porosos, o valor de τ é sempre menor do que 1 (quando $L_e = L$ não há tortuosidade).

$$\tau = \frac{L}{L_e} \quad (5.4)$$

A inserção de τ em associação com o teor de umidade volumétrica, θ (volume de líquido dividido pelo volume total do solo), na *Primeira Lei de Fick* (equação (5.3)), gera a expressão que descreve a difusão unidimensional em meios porosos.

$$F_d = -D_0 \tau \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.5)$$

Para solos totalmente saturados ($S_r = 1$), o coeficiente θ pode ser substituído pela porosidade, n , conforme mostra a seguinte equação :

$$F_D = -D_0 \tau n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.6)$$

Como o fator de tortuosidade não pode ser medido independentemente, ele normalmente é calculado através de um novo parâmetro chamado coeficiente de difusão molecular efetiva, D^* , como mostra a equação seguinte:

$$D^* = D_0 \tau \quad (5.7)$$

Substituindo-se a equação (5.7) na equação (5.6), a *Primeira Lei de Fick* para solos saturados toma a seguinte forma:

$$F_D = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.8)$$

Uma vez definido o valor de D^* através de experimentos com elementos não reativos (traçadores), o valor de τ poderá ser calculado utilizando-se o valor apropriado de D_0 na equação (5.7). Como citado anteriormente, os valores de D_0 são calculados através de expressões tais como a Lei de Nernst (equações (5.1) e (5.2)). SHACKELFORD & DANIEL (1991) argumentam que os valores de τ obtidos dessa maneira deveriam ser chamados de τ_a (tortuosidade aparente), por englobarem não só o sentido geométrico do termo, mas também as interações soluto-soluto e soluto-solvente. Esses autores ainda fornecem diversos valores de τ_a obtidos da literatura, que são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores de tortuosidade aparente (τ_a) compilados por SHACKELFORD & DANIEL (1991).

Solos	Condição de Saturação	Valores de τ_a	Referências consultadas
Traçador - ^{36}Cl			
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,59 a 0,84	Gillham et al (1984)
Mistura de areia e bentonita (50%)	Saturado	0,08 a 0,12	Gillham et al (1985)
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,04 a 0,49	Johnston et al (1984)
Traçador - Cl^-			
Solo superficial (<i>loam</i>) arenoso	Não-saturado	0,21 a 0,35	Barracough & Nye (1979)
Areia	Não-Saturado	0,025 a 0,29	Porter et al (1960)
Solo superficial silto-arenoso	Não-saturado	0,064 a 0,26	Porter et al (1960)
Argila	Não-saturado	0,091 a 0,28	Porter et al (1960)
Solo superficial siltoso	Não-saturado	0,031 a 0,57	Warncke & Barber (1972)
Solo superficial silto-argiloso	Saturado	0,08 a 0,22	Barracough & Tinker (1981)
Argila siltosa	Saturado	0,13 a 0,30	Crooks & Quigley (1984)
Argila	Saturado	0,28 a 0,31	Rowe et al (1988)
Traçador - Br^-			
Solo superficial silto arenoso	Saturado	0,19 a 0,30	Barracough & Tinker (1981)
Solo superficial arenoso	Saturado	0,25 a 0,35	Barracough & Tinker (1982)
Traçador - ^3H			
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,33 a 0,70	Gillham et al (1984)
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,01 a 0,22	Johnston et al (1984)

SHACKELFORD (2000) apresenta um sumário com valores gerais de τ para três diferentes tipos de materiais totalmente saturados: areais ($0,6 \leq \tau \leq 0,7$); argilas compactadas ($0,2 \leq \tau \leq 0,4$) e bentonitas altamente compactadas ($0,05 \leq \tau \leq 0,1$). Analisando-se esses valores e a equação (5.7), menores valores de D^* são esperados para solos mais argilosos.

- *Outras definições de D^**

SHACKELFORD & DANIEL (1991) reportam outras definições de D^* encontradas na literatura (Tabela 5.3). Em vista das diferentes definições, eles recomendam cuidado quando da interpretação de valores de D^* de autores diferentes.

Compilações dos valores de D^* para várias espécies químicas em diversos tipos de solos são apresentadas por SHACKELFORD & DANIEL (1991a) , RITTER et al (1995) e LEITE (1997). Em resumo, para solos saturados e solutos reativos os valores de D^* situam-se no intervalo de 1 a $18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, enquanto para solutos não reativos situam-se entre 0,54 e $25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tabela 5.3 - Definições de D^* encontradas na literatura (Fonte: SHACKELFORD & DANIEL, 1991).

Definição de D^*	REFERÊNCIAS
$D^* = D_0 \tau$	Gillham et al (1984)
$D^* = D_0 \mu \tau$	Li & Gergory (1974)
$D^* = D_0 \theta \tau$	Berner (1971); Drever (1982)
$D^* = D_0 \tau \mu \gamma \theta$	Kemper et al (1964) ; Olsen & Kemper (1968);Nye (1979)
$D^* = D_0 \tau \gamma$	Porter et al (1960)
$D^* = D_0 \tau \mu \theta$	van Schaik & Kemper (1966)

Notações:

θ = teor de umidade volumétrica

μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pas)

γ = adsorção negativa

- *Difusão Transiente: A Segunda Lei de Fick*

A modelagem da difusão pura para estados transientes (dependentes do tempo) é feito com base na equação (4.30). A eliminação dos termos

advectivo e de dispersão mecânica ($v = 0$) reduz essa equação à chamada *Segunda Lei de Fick*, conforme mostra a seguinte expressão:

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^*}{R_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.9)$$

Muitos autores definem a relação D^*/R_d como coeficiente de difusão aparente (D_A^*), como mostrado pela equação seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_A^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.10)$$

Por possuir R_d em sua definição, o parâmetro D_A^* considera as características de sorção dos solos, e como cada solo sorve elementos de maneira diferente, o parâmetro fica individualizado. Conclui-se então que não há sentido reportar D_A^* sem discriminar os valores de D^* e R_d , como corroborado por SHACKELFORD & DANIEL (1991).

Para a difusão pura de solutos não reativos o termo R_d é eliminado conforme mostra a seguinte equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

Uma das resoluções analíticas mais utilizadas para a equação (5.11) é a fornecida por CRANK (1975), mostrada na equação (5.12). Para essa resolução a concentração de contaminante acima da barreira é considerada constante, abaixo da barreira a espessura de solo é infinita, a concentração de fundo do solo é zero e o fluxo advectivo é nulo, num cenário igual ao da Figura 5.4.

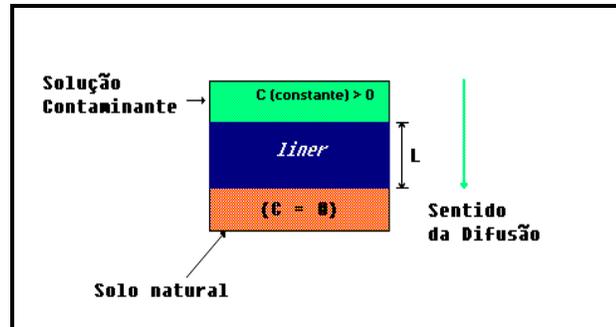


Figura 5.4 - Condições iniciais e de contorno da resolução analítica de CRANK (1975).

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{L}{2(D^*t)^{1/2}}\right) \quad (5.12)$$

onde C representa a concentração da solução no fundo do *liner*, C_0 é a concentração da solução acima do *liner*, erfc é o erro complementar da função e t é o tempo de trânsito (tempo necessário para que o soluto viaje do topo ao fundo do *liner* de comprimento igual a L). ABRAMOWITZ & STEGUN (1964, p.310), CRANK (1975, p.375) e FREEZE & CHERRY (1979, p.539) fornecem tabelas de valores de erfc e erf para vários argumentos. YONG et al. (1992) citam que para qualquer argumento z , o erfc pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\pi} \left(z - \frac{z^3}{3 \times 1!} + \frac{z^5}{5 \times 2!} \dots \right) \quad (5.13)$$

Para solutos reativos acrescenta-se o coeficiente R_d à equação (5.11), ou mesmo substitui-se o termo D^*/R_d pelo coeficiente D_A^* nessa equação, como mostrado pelas seguintes expressões:

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2 \left(\frac{D^*}{R_d} t \right)^{1/2}} \right) \quad \text{ou} \quad \frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2 (D_A t)^{1/2}} \right) \quad (5.14)$$

A Figura 5.5 é um exemplo de aplicação da equação (5.12) para uma barreira de solo compactado imaginária de 0,6 m de espessura, numa condição semelhante à mostrada pela Figura 5.4, onde o valor de D^* utilizado foi de $18,92 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{ano}$. Pelas curvas da Figura 5.5 percebe-se a influência do fator de retardamento sobre a concentração relativa (C/C_0).

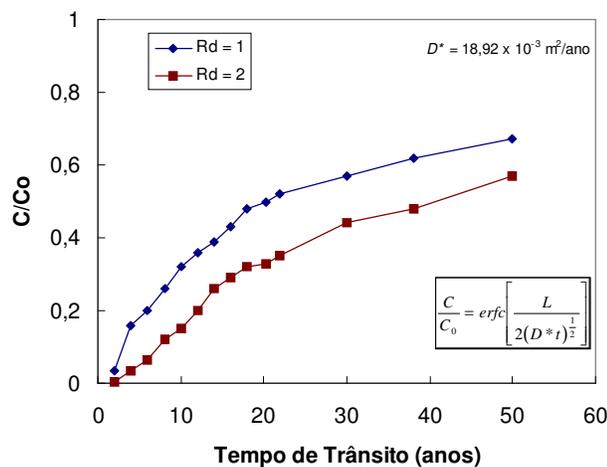


Figura 5.5 - Influência de R_d sobre a concentração relativa em de uma barreira selante imaginária de 0,6 m de espessura segundo a resolução analítica de CRANK (1975) .

5.3 - Efeitos da difusão sobre o transporte de contaminantes

Diversos trabalhos, dentre eles GOODALL & QUIGLEY (1977); CROOKS & QUIGLEY (1984); ROWE et al (1988); JOHNSON et al (1989); BARONE et al (1989); SHACKELFORD & DANIEL (1991); SHACKELFORD & REDMOND (1995); RITTER et al (1995); BOSCOV, (1997); LEITE (1997);

LEITE et al (1997); e LEITE et al (1998) apontam a difusão molecular como o processo dominante de transporte de contaminantes em barreiras de materiais naturais onde as taxas de infiltração de líquidos contaminantes são baixas.

Quando a velocidade de percolação é reduzida a um nível suficientemente baixo, os efeitos da difusão não são “mascarados” pela advecção e dispersão mecânica. A Figura 5.6 mostra o efeito da velocidade de infiltração (v) sobre o tempo de trânsito do Cl^- (não-reativo) em uma barreira de solo de 0,914m de espessura (SHAKELFORD, 1989). Para o cálculo das curvas foi utilizada a clássica resolução analítica da equação (4.30) fornecida em OGATA (1970), somente substituindo-se o termo D_h (coeficiente de dispersão hidrodinâmica) pelo coeficiente de difusão efetiva (D^*) de valor igual a $18,9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{ano}$. Essa equação é mostrada a seguir:

$$\sum \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - vt}{2\sqrt{D^*t}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D^*} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + vt}{2\sqrt{D^*t}} \right) \right] \quad (5.15)$$

A equação (5.15) possui aplicação para meios semi-infinitos, nos quais a concentração da solução contaminante (C_0) acima da barreira é constante em função do tempo (fonte constante). Na Figura 5.6 os gráficos indicam que à medida que v diminui, o tempo de trânsito do soluto se aproxima do valor limite baseado no transporte difusivo puro, representado pela linha pontilhada vertical do diagrama. Essa verticalidade demonstra a independência do transporte difusivo em relação a velocidade de infiltração.

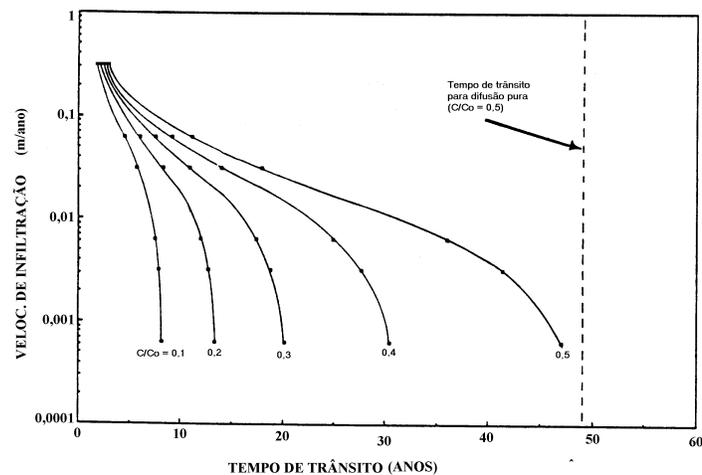


Figura 5.6 - Efeito da velocidade de percolação (linear média) sobre o tempo de trânsito de um soluto submetido a processo de difusão e advecção (Fonte: SHACKELFORD, 1989).

ROWE et al (1988) citam que a difusão passa a ser o mecanismo de transporte de soluto predominante quando a velocidade de percolação situar-se no intervalo de 0,06 a 0,09 m/ano. GILLHAM et al (1984) e SHACKELFORD (1989) admitem que a difusão seja o processo dominante em velocidades de percolação menores do que 0,005 m/ano.

A Figura 5.7 mostra outro exemplo da influência do processo difusivo sobre o transporte de solutos. Nessa figura as linhas 1 e 2 representam curvas de chegada para solutos reativos e não reativos, respectivamente, com domínio do processo advectivo; as linhas 1 e 3 representam o domínio do processo difusivo. SHACKELFORD (1993) admite que esse deslocamento das curvas “difusivas” poderá resultar, em alguns casos, em menores valores de t em relação aos processos dominados pela advecção.

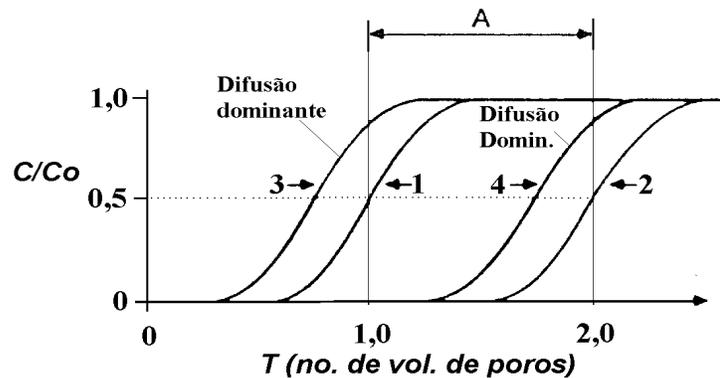


Figura 5.7 - Efeito da difusão sobre curvas de chegada, geradas a partir de fontes contínuas de contaminação. (Modificado de SHACKELFORD, 1993).

5.4 - Dispositivos de laboratório para estudo da difusão

Serão apresentados alguns dos vários dispositivos utilizados para o estudo da difusão molecular em solos compactados encontrados na literatura.

Os dois tipos de equipamentos mais utilizados para a mensuração dos parâmetros de difusão em solos compactados são as colunas e as meia-células. A característica principal desses equipamentos reside na possibilidade de se estabelecer baixas ou mesmo nulas taxas de fluxo hidráulico. Como citado no ítem precedente, sob essas condições a difusão molecular torna-se o principal mecanismo de contaminação.

5.4.1 - Colunas de difusão

De maneira geral os experimentos de colunas são feitos de duas formas: (1) colunas com gradiente hidráulico e (2) colunas sem gradiente hidráulico.

- *colunas com gradiente hidráulico*

Nessas colunas utilizam-se baixas taxas de fluxo, constituindo um tipo de aparato composto por três partes, como mostrado na Figura 5.8. A primeira parte é constituída pelo sistema de alimentação de contaminantes (sistema fonte), a segunda pela coluna de solo e a terceira pelo sistema de coleta. O sistema fonte poderá induzir gradientes hidráulicos através de diferentes sistemas de pressão (ar comprimido, bombas de pressão, etc) ou mesmo pela própria altura da coluna de solução. A injeção de contaminantes poderá ser contínua ou finita.

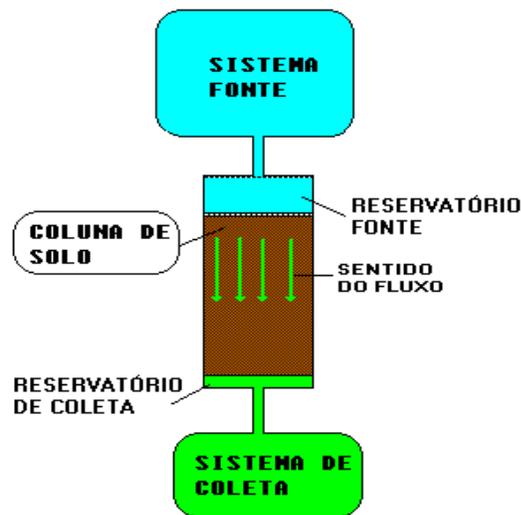


Figura 5.8 - Esquema geral do aparato utilizado para experimentos de coluna com fluxo hidráulico.

- *colunas sem gradiente hidráulico*

Nesse tipo de coluna inicialmente é estabelecido um fluxo aquoso através de um pequeno gradiente hidráulico para a saturação do corpo de prova. Após a saturação, interrompe-se esse gradiente para que a difusão se processe. Durante o período de difusão a concentração no reservatório superior à coluna de solo é monitorada e após a realização do ensaio obtém-

se o perfil de concentração do corpo de prova. A seguir são apresentados alguns dispositivos desse tipo encontrados na literatura.

- *Dispositivo de BARONE et al. (1989)*

Nesse aparelho (Figura 5.9), destacam-se o uso de um tubo de plexiglass para a construção da coluna, e de uma pá conectada a um motor de 6 rpm para homogeneização da solução durante o período de difusão.

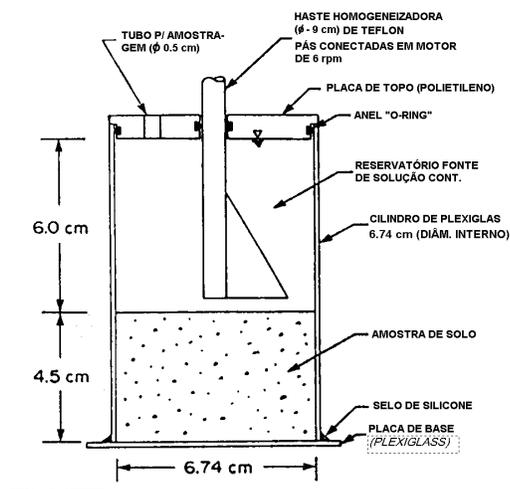


Figura 5.9 - Coluna de difusão de BARONE et al (1989).

- *Dispositivo de SHACKELFORD (1988)*

Nesse dispositivo destacam-se o reservatório-fonte construído com acrílico, o molde de aço para o corpo de prova, e o sistema de monitoramento do volume de solução no reservatório-fonte através de bureta, colocada acima do dispositivo (Figura 5.10).

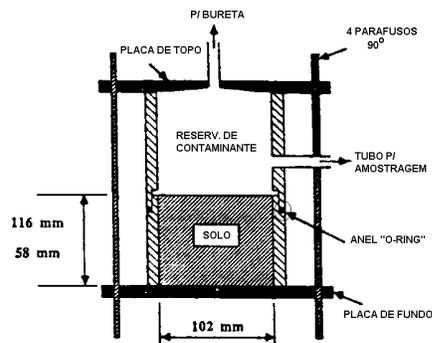


Figura 5.10 - Coluna de difusão de SHACKELFORD (1988).

- Dispositivo de LEITE (1997)

Nesse dispositivo (Figura 5.11) as colunas foram construídas com tubo de PVC de aproximadamente 110 mm de diâmetro externo e espessura de 6,8 mm, dividido em 3 partes: reservatório fonte (posição superior), coluna de amostra (intermediária) e reservatório de saturação (inferior). Uma placa de PVC foi soldada à base da parte inferior do tubo (reservatório de saturação), utilizando solda também de PVC. Entre os tubos foram colocados anéis "O-ring" e entre as partes inferiores (coluna de amostra e reservatório de saturação) foi colocada uma tela de aço inoxidável com malha de 400 *mesh* (0,037 mm). A fixação do conjunto foi feita através de chapas de ferro colocadas na base e no topo, atirantadas por parafusos de latão. As dimensões da coluna de amostra foram de aproximadamente 15 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro.

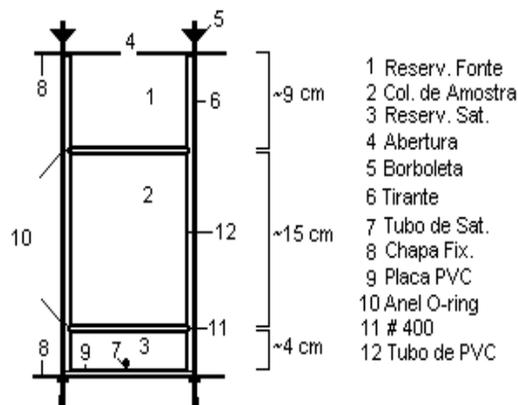


Figura 5.11 - Esquema construtivo do dispositivo de LEITE (1997).

5.4.2 - Meia-células

Esse tipo de dispositivo tem sido muito utilizado em agronomia (VAN SCHAİK & KEMPER, 1966 e VAN SCHAİK et al, 1966). O princípio do ensaio é simples: duas células com diferentes concentrações de contaminantes são postas em contato para que ocorra a difusão. Segundo SHACKELFORD (1991), se ambas as células forem rotuladas com elementos químicos traçadores, a situação é análoga a difusão de traçadores (Figura 5.2); e se somente uma célula for “rotulada” a situação se assemelha a difusão salina (Figura 5.2).

A Figura 5.12 mostra dois dispositivos cilíndricos idealizados por CHEUNG (1989) para o estudo da difusão salina. Na Figura 5.12(a) apresenta-se um dispositivo onde a fonte de traçador é constante, enquanto a Figura 5.12(b) mostra um dispositivo de fonte pulsante. Infelizmente o autor não cita o tipo de material utilizado para confecção das células.

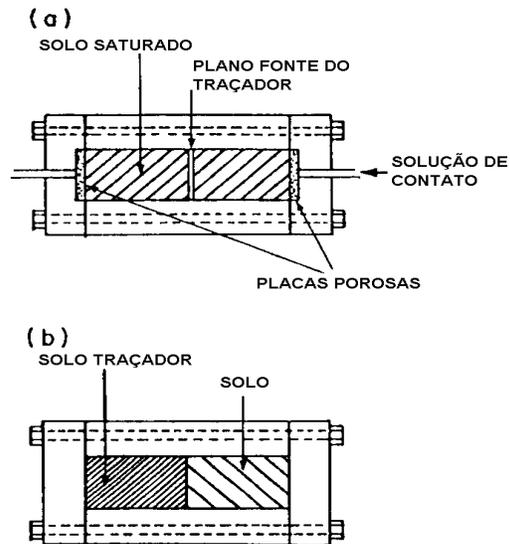


Figura 5.12 - Dispositivos utilizados por CHEUNG (1989) para o estudo da difusão em argilas bentoníticas compactadas: a) Fonte contínua ; b) Fonte pulsante.

6 - PROGRAMA POLLUTE

O programa computacional POLLUTE em suas diversas versões é distribuído comercialmente pela GAEA Environmental Engineering Ltd. (Whitby, Ontario, Canada). Ele se destina a modelagem unidimensional do movimento de contaminantes no solo (ROWE et al, 1994b), servindo como instrumento de previsão de possíveis impactos ambientais gerados por obras de engenharia, especialmente as de contenção de rejeitos, como é o caso das barreiras selantes argilosas.

A teoria geral implícita no programa está apresentada nos trabalhos de ROWE & BOOKER (1984), ROWE & BOOKER (1985) e ROWE et al (1994) e ROWE et al (1995). Em termos gerais o programa fornece uma resolução semianalítica para a equação geral do transportes de contaminantes (4.30) através da transformação das equações de contaminação (Transformada de Laplace) e do método das camadas finitas (tradução livre do termo *finite layer techniques*).

A título de informação serão feitas algumas considerações sobre os principais aspectos do programa.

6.1 - Técnica das camadas finitas

Essa técnica possui aplicação em problemas hidrogeológicos onde a hidroestratigrafia possa ser idealizada como camadas horizontais homogêneas (ROWE et al, 1994). Para essas condições as equações que governam o transporte de contaminantes poderão ser consideravelmente

simplificadas através da aplicação da Transformada de Laplace: as equações transformadas possuem resoluções mais simples. A diferença entre as resoluções que utilizam camadas finitas e as resoluções analíticas reside no fato de que no método da camada finita a resolução é invertida numericamente e não analiticamente (ROWE et al (1994)). Diferentemente dos métodos de elementos finitos e diferenças finitas, esse método não necessita do uso de um procedimento do tipo *time-marching* (ROWE et al , 1995)

O método possui especial aplicação na identificação do impacto potencial da incerteza acerca do valor de parâmetros-chave em projetos e para checagem dos resultados de análises com outros métodos numéricos (diferenças finitas e elementos finitos) (ROWE et al , 1994). Esses autores citam também que o método não é apropriado para situações onde o fluxo e a geometria do depósito são complexos.

6.2 - A Transformada de Laplace na modelagem do transporte de poluentes

Se $F(t)$ é uma função de t definida para $t > 0$, então a Transformada de Laplace, denotada por $f(s)$, é definida pela equação (6.1) (SPIEGEL, 1971):

$$f(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad (6.1)$$

onde s é o parâmetro da Transformada de Laplace. A notação para os termos transformados é a adição de uma barra superior. Tabelas com transformadas de várias funções poderão ser encontradas em ABRAMOWITZ & STEGUN (1964, p.1021) e ROWE et al (1995, p.186).

A partir dessa definição, a equação (5.11) (Segunda Lei de Fick) poderá ter seus termos transformados da seguinte maneira:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = \frac{R_d s}{D^*} \bar{C} \quad (6.2)$$

Sendo a equação (6.2) linear, homogênea e de segunda ordem, ela possui a seguinte solução:

$$\bar{C} = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x} \quad (6.3)$$

onde $\alpha = \sqrt{\frac{R_d s}{D^*}}$.

Um exemplo simples de aplicação dessa resolução pode ser encontrado em ROWE et al (1995, p. 186). Nesse exemplo o transporte unidimensional de massa por difusão é analisado para uma camada de solo de comprimento H , onde a condição inicial ($t = 0$) é de que a concentração na camada é igual a zero ($C = 0$), e as condições de contorno são as seguintes:

$$C = C_0 \quad (z = 0, t > 0) \quad (6.4)$$

$$C = 0 \quad (z = H, t > 0) \quad (6.5)$$

Segundo as tabelas de funções da Transformada de Laplace citadas anteriormente, essas condições de contorno possuem a seguinte forma:

$$\bar{C} = \frac{C_0}{s} \quad (z = 0) \quad (6.6)$$

$$\bar{C} = 0 \quad (z = H) \quad (6.7)$$

Segundo ROWE et al (1995), estabelecidas essas condições, a resolução contida na equação (6.2) poderá ser aplicada, resultando na equação (6.8):

$$\bar{C} = \frac{C_0}{s} \frac{e^{\alpha x}}{(1 - e^{2\alpha H})} + \frac{C_0}{s} \frac{e^{-\alpha x}}{(1 - e^{-2\alpha H})} \quad (6.8)$$

Invertendo-se analiticamente a transformada é possível encontrar a solução da equação (6.8) no espaço físico utilizando a técnica fornecida por TALBOT (1979) *apud* (ROWE et al, 1995), conforme mostra a equação seguinte:

$$\bar{C} = C_0 \frac{e^{-ks^{1/2}}}{s} \quad (6.9)$$

onde $k = \frac{x}{(D^*_A)^{1/2}}$; e lembrando que D^*_A é o coeficiente de difusão aparente (D^*/R_d). Consultando-se as tabelas das Transformadas de Laplace, a resolução da equação (6.9) gera uma equação análoga à resolução analítica de CRANK (1975), equação (5.13), como mostra a seguinte expressão:

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \left(\frac{x}{2(D^*_{At})^{1/2}} \right) \quad (6.10)$$

6.3 - Algumas características do programa

ROWE et al (1994) apresentam algumas das principais características do programa POLLUTEv.6, que são descritas abaixo. Nesse mesmo trabalho encontram-se diversos exemplos de aplicação do programa,

incluindo a difusão pura, transporte advectivo-difusivo, transporte em meios fraturados, decaimento radioativo, sistemas de coleta de percolado, etc.

- o depósito pode ser subdividido em camadas individuais, com diferentes parâmetros para cada uma;
- as camadas podem estar fraturadas em três dimensões;
- pode haver queda na concentração da fonte ou esta ser contínua;
- habilidade de simular a remoção da solução contaminante através de sistema de coleta de percolado;
- o limite inferior do depósito pode ser impermeável, permeável, infinito, ou possuir uma concentração constante;
- quando o limite inferior for permeável, o fluxo horizontal no estrato de base pode ser simulado;
- efeitos de mecanismos de atenuação podem ser incluídos na análise, utilizando parâmetros de sorção de *Freundlich* e *Langmuir*: o programa divide o depósito em subcamadas utilizando formulações de secantes das isotermas para cada camada, e de uma técnica iterativa para calcular um K_d equivalente para cada camada;
- o perfil de concentração inicial pode ser utilizado como dados de entrada (*input*);
- as propriedades podem variar com o tempo para simular os efeitos de falhas nos sistemas de contenção ou mudanças na fonte;
- a concentração máxima em qualquer profundidade pode ser calculada;
- decaimentos biológicos e radioativos podem ser modelados separadamente para a fonte, depósito e base;

- sistemas de perdas passivas (*passive sinks*) podem ser modelados para simular a presença de aquíferos adicionais ou sistemas secundários de coleta de percolados;
- os efeitos da incerteza nos valores dos parâmetros poderão ser calculados utilizando a simulação Monte Carlo;
- mudanças de fase (líquido, gas ou sólido) dentro das diversas subcamadas podem ser modeladas através da inserção do parâmetro de mudança de fase e da profundidade;
- a conversão gradual do rejeito em chorume (ou percolado) com o tempo pode ser simulada através da especificação da meia-vida para a geração do contaminante;
- além das variações das propriedades da fonte, outras propriedades das camadas também podem ser variadas.

Dentre os diversos autores que se utilizaram do POLLUTE para a modelagem de experimentos de laboratório e de casos reais citam-se CROOKS & QUIGLEY (1984), SHACKELFORD (1988), BARONE et al (1989), YANFUL (1993), RITTER (1995), BARBOSA (1995), LEITE (1997), ROEHL & CZURDA (1998), RITTER et al (1999) e PAULA et al (1999).

7 – CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ESTUDADOS

Uma caracterização bem feita do solo, além de fornecer identidade às amostras coletadas, ainda serve como base razoável para a previsão de seu comportamento em futuros ensaios. Dessa maneira a caracterização deve ao máximo possível atender às necessidades específicas de cada situação.

A caracterização de solos adotada pela “geotecnia tradicional” não necessariamente atende as necessidades da geotecnia ambiental. Em particular, nos estudos de contaminação, refinamentos na avaliação do comportamento físico-químico e mineralógico do solo são muito importantes, devido a complexidade das reações envolvidas quando do contato do solo com soluções químicas. Dentro dessa perspectiva, os ensaios escolhidos para os solos das formações Botucatu, Serra Geral e suas misturas foram reunidos em três grupos principais: caracterização física, físico-química e mineralógica.

7.1 – Coleta e preparação

Foram coletadas amostras deformadas de solo nas proximidades de Ribeirão Preto SP (Figura 1.1), em profundidades de aproximadamente três metros para diminuição da presença de matéria orgânica e da ação antrópica.

O solo residual da Formação Botucatu (amostras BOT), referido aqui como amostra BOT, foi coletado em um corte da rodovia SP 330 (Via Anhanguera), tendo aproximadamente as coordenadas UTM 7660 e 211 km.

Nesse ponto o perfil de alteração é homogêneo, com profundidades de até 6 m aproximadamente. Em lupa foi possível se perceber a abundância de cristais de quartzo cobertos por óxidos/hidróxidos de Fe-Al. Segundo o LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (1983), nesse ponto o solo é classificado como um Latossolo Vermelho-Amarerolo (LV-1 , álico, A moderado, textura média). Portanto esse solo possui uma saturação por alumínio relativamente alta ($m \geq 50\%$), significando que o Al^{3+} contribui mais para a CTC total que as bases Na^+ , K^+ e Ca^{2+} .

O solo residual da Formação Serra Geral (amostras SG) foi coletado em um corte da rodovia SP255, nas coordenadas UTM 7621 e 200 km. Seu perfil de alteração é bastante homogêneo, como profundidades que atingem 5 m. Segundo o LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (1983), esse solo é classificado como Latossolo Roxo (LRa, ácrico, A moderado, textura argilosa ou muito argilosa, distrófico). Considerando-se essa classificação, infere-se que a soma ($Al^{3+} + H^+$) representa mais que 50% da CTC total do solo.

Em laboratório as amostras foram submetidas aos procedimentos indicados por NOGUEIRA (1995), que consistiram no destorroamento (peneira com abertura de 4 mm), secagem à sombra por quatro dias, quarteamento e homogeneização. A mistura dos solos foi feita com ajuda de uma betoneira revestida internamente com material inerte, para que assim se evitasse a contaminação, como mostra a Figura 7.1. O material escolhido para o revestimento foi o poliuretano UREOL 6414A/B – CIBA, que mostrou-se bastante adequado, tanto do ponto de vista da aplicação (revestimento em temperatura ambiente), quanto da proteção conferida. As seguintes proporções (massa seca) foram obedecidas:

- Mistura 1 → 10% Serra Geral + 90% Botucatu
- Mistura 2 → 20% Serra Geral + 80% Botucatu
- Mistura 3 → 30% Serra Geral + 70% Botucatu

A escolha dessas proporções teve como base os trabalhos de LEITE (1997), que verificou através de ensaios de equilíbrio em lote que a retenção do K^+ somente é efetiva a partir de 10% de acréscimo de material Serra Geral no solo Botucatu.



Figura 7.1 – Betoneira revestida com material inerte (poliuretano) utilizada para a execução das misturas.

7.2 – Caracterização física

7.2.1 - Análise granulométrica conjunta

Esse ensaio foi realizado seguindo-se a norma ABNT-MB32 e os procedimentos recomendados em NOGUEIRA (1995). As curvas granulométricas obtidas podem ser vistas nas figuras 7.2, 7.3 e 7.4 . As quantidades das frações granulométricas são apresentadas na Tabela 7.1 .

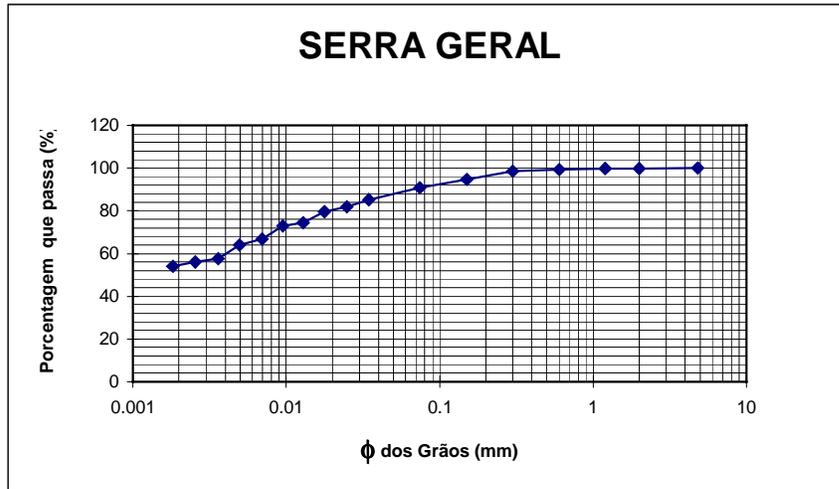


Figura 7.2 – Curva granulométrica do solo Serra Geral (amostra SG).

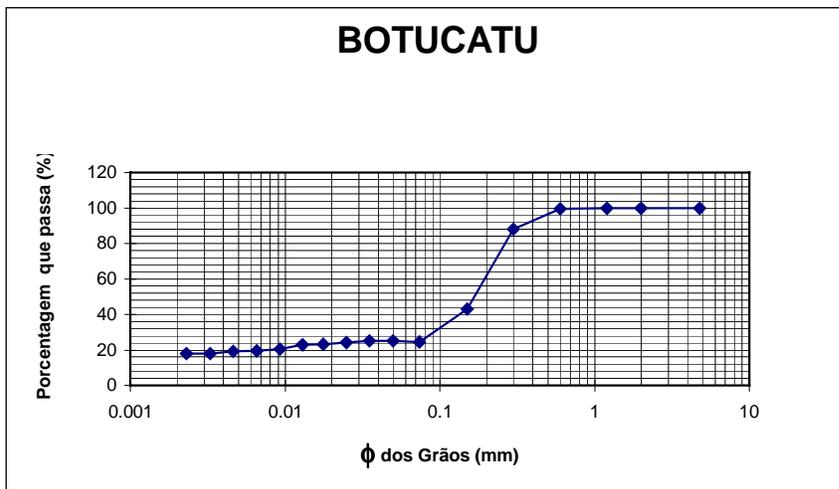


Figura 7.3 – Curva granulométrica do solo Botucatu (amostra BOT).

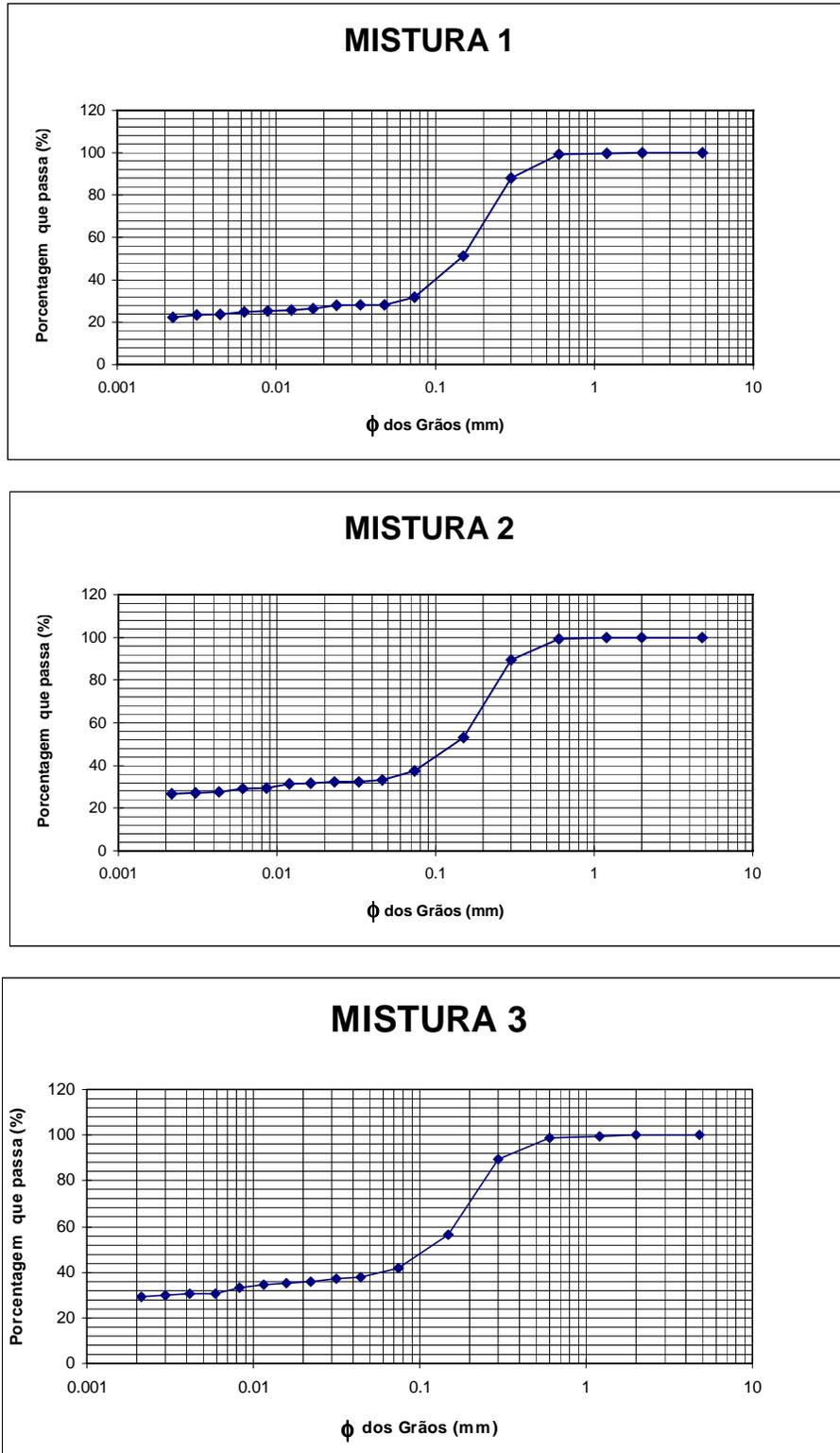


Figura 7.4 – Curvas granulométricas das misturas 1, 2 e 3.

Tabela 7.1 – Granulometria das amostras BOT, SG e das misturas 1, 2 e 3.

SOLO	Argila (%) ($<0,002\text{mm}$)	Silte (%) ($0,002 - 0,075 \text{ mm}$)	Areia Fina (%) ($0,075 - 0,42 \text{ mm}$)	Areia Média (%) ($0,42- 2 \text{ mm}$)
SG	54,8	36,2	8,0	1,0
BOT	18,0	7,8	69,0	5,2
Mistura 1	22,0	11,0	64,7	2,3
Mistura 2	27,0	10,8	57,2	5,0
Mistura 3	29,2	12,8	53	5,0

7.2.2 - Compactação e massa específica dos sólidos

O ensaio para obtenção da massa específica dos sólidos (ρ_s) obedeceu a norma ASTM D854 e a recomendações de NOGUEIRA (1995). Os ensaios de compactação foram baseados na norma ABNT-MB33 e também nos procedimentos recomendados por NOGUEIRA (1995). A energia de compactação adotada foi a Proctor Normal (583 kJ/m^3 , segundo NOGUEIRA, 1995).

As figuras 7.5, 7.6 e 7.7 mostram as curvas de compactação obtidas; a Tabela 7.2 mostra os parâmetros de compactação e os valores de ρ_s .

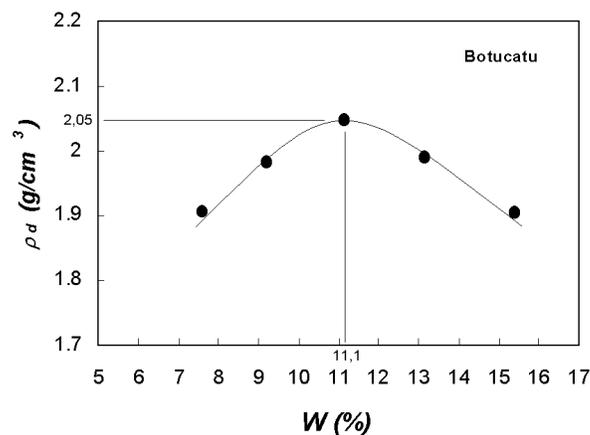


Figura 7.5 – Curva de compactação para a amostra BOT (solo Botucatu).

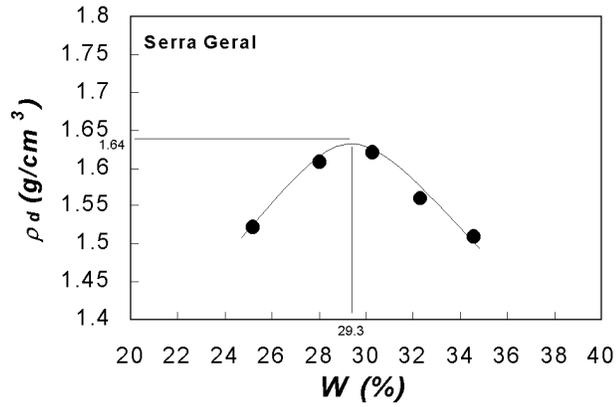


Figura 7.6 – Curva de compactação para a amostra SG (Solo Serra Geral)

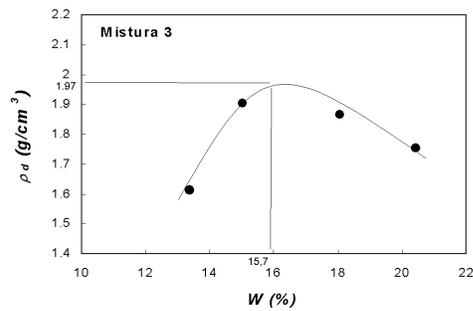
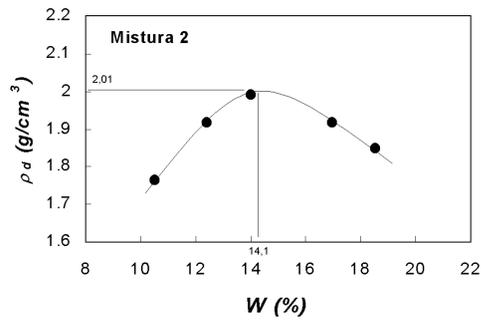
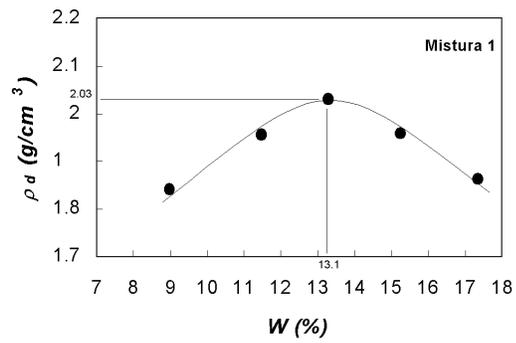


Figura 7.7 – Curvas de compactação para as misturas 1, 2 e 3.

Tabela 7.2 – Parâmetros de compactação Proctor Normal e massa específica dos sólidos dos solos estudados.

SOLO	Umidade Ótima, w_{ot} (%)	Massa Esp. Seca Máxima, ρ_d (g/cm ³)	Massa Esp. dos Sólidos, ρ_s (g/cm ³)
Serra Geral	29,3	1,64	3.13
Botucatu	11,1	2,05	2.70
Mistura 1	13,1	2,03	2.73
Mistura 2	14,1	2,01	2.77
Mistura 3	15,7	1,97	2.83

7.3 – Caracterização físico-química

7.3.1 - Potencial hidrogeniônico e ΔpH

O ΔpH ($pH\ KCl - pH\ H_2O$) do solo é um parâmetro útil no estudo da magnitude e sinal das cargas existentes na superfícies das partículas. Segundo DEMATTÊ (1989), valores positivos de ΔpH indicam a predominância de cargas positivas e vice-versa. Esse fato é importante, pois a existência de cargas positivas confere ao solo, além da CTC (capacidade de troca de cátions), uma capacidade de de trocar ânions (CTA). Essas duas propriedades são de muita relevância nos estudos da retenção de contaminantes para solos com cargas permanentes e variáveis (ver Capítulo 4).

O pH em H₂O e o pH em KCl (1N) foi medido segundo os procedimentos de CAMARGO et al (1986), utilizando-se uma proporção solo/solução de 1:2,5 (50g de solo para 125 mL de H₂O ou solução de KCl). A rotação das suspensões foi feita num dispersor rotativo adaptado para receber os erlemeyers de 250 mL, como mostra a Figura 7.8 . Os tempos de ensaio foram de 15 minutos para a rotação e 30 minutos para o equilíbrio da suspensão.

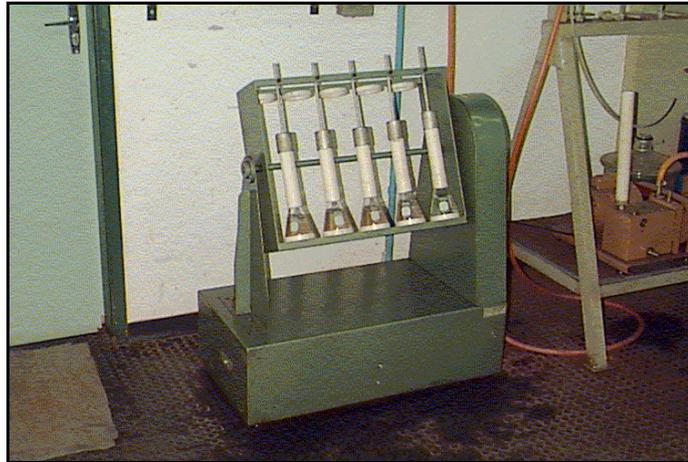


Figura 7.8 – Dispensador rotativo adaptado para receber os erlemeyers contendo as suspensões para mensuração do pH (H_2O e KCl) dos solos.

A Tabela 7.3 apresenta os resultados das mensurações do pH H_2O , pH KCl e ΔpH dos solos estudados. Observando-se os valores de ΔpH dessa tabela, nota-se um pequeno predomínio de cargas positivas em todos os solos, com exceção da amostra BOT, que é praticamente neutro.

Tabela 7.3 – Resultados das mensurações de pH para os solos estudados.

SOLO	$pH (KCl)$	$pH (H_2O)$	ΔpH
SG	6,24	5,75	+0,49
BOT	5,07	5,06	+0,01
Mistura 1	5,39	5,02	+0,37
Mistura 2	5,69	5,11	+0,58
Mistura 3	5,80	5,22	+0,58

7.3.2 - Condutividade elétrica do extrato aquoso (CE)

Esse ensaio permite verificar de modo indireto a concentração de íons solúveis presente no extrato aquoso do solo.

Os ensaios aqui apresentados seguiram o método de CAMARGO et al (1986), onde utiliza-se uma razão de solo/ H_2O de 1:1 (100g de solo para

100ml de H₂O). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.4, e indicam valores muito baixos de salinidade para os solos estudados.

Tabela 7.4 – Valores de condutividade elétrica do extrato aquoso.

SOLO	CE (μmhocm^{-1})
SG	33
BOT	59
Mistura 1	42
Mistura 2	46
Mistura 3	39

7.3.3 - Estimativa da CTC e SE

A capacidade de troca catiônica (CTC) demonstra a habilidade do solo em reter e trocar íons positivos na interface sólido/líquido, fator imprescindível no estudo da contaminação dos solos. A superfície específica (SE) da fração fina, por sua vez, também possui relação direta com a retenção de contaminantes, pois partículas de maior “área exposta” desenvolvem mais cargas em sua superfície, e, conseqüentemente retêm mais os compostos existentes na solução.

Os valores de CTC e SE dos solos foram obtidos através do método de Adsorção de Azul de Metileno descrito em PEJON (1992). O Azul de Metileno (cloridato de metilamina – C₁₆H₁₈N₃SCI-3H₂O) é um corante catiônico orgânico que substitui com facilidade os cátions já adsorvidos no solo. A quantidade de corante suficiente para ocupar todos os sítios de adsorção mede diretamente a CTC e SE. A quantidade de solo utilizada (fração que passa na peneira #10,2 mm) variou de 2 a 4 g . Os resultados são apresentados na Tabela 7.5 .

Tabela 7.5 – Valores de CTC e SE (Adsorção de Azul de Metileno) para os solos estudados.

SOLO	CTC (meq/100g)	SE (m ² /g)
SG	2,6	20,3
BOT	0,9	7,3
Mistura 1	1,1	8,5
Mistura 2	1,2	9,8
Mistura 3	1,4	11,1

7.3.4 - Titulação potenciométrica

Esse ensaio objetiva mensurar o ponto de efeito salino zero (PESZ) dos solos. A denominação de PESZ está de acordo com a definição de SPOSITO (1989), pela qual ele representa um ponto de invariabilidade de σ_H (ver item 4.6, Capítulo 4). Apesar dessa nomenclatura, em termos operacionais, o valor de PESZ é tomado como um valor aproximado do pH_0 (ponto de carga zero) no solo (WHITE & ZELASNY, 1986).

O método de CAMARGO et al (1986) foi utilizado para a execução dos ensaios, onde o PESZ é medido através da titulação de ácidos e bases, na presença de eletrólitos indiferentes, com forças iônicas diferentes (diferentes concentrações). Os valores de σ_H e pH obtidos são colocados em um diagrama cartesiano, e o ponto de intersecção das curvas obtidas representa PESZ. Além desse valor, o ponto de intersecção das curvas ainda fornece uma indicação sobre a magnitude e o sinal das cargas permanentes existentes (SINGH & UEHARA, 1986). O magnitude do deslocamento do ponto de intersecção das curvas em relação ao valor de $\sigma_H = 0$ representa a magnitude das cargas permanentes, enquanto o lado do deslocamento representa o sinal das cargas.

O KCl foi utilizado como eletrólito indiferente, com concentrações de 0,1N, 0,01N e 0,001N. O HCl serviu como ácido titulante, nas concentrações de 0,002 , 0,004 e 0,006N, e o NaOH como base titulante, nas concentrações de 0,002 , 0,004 , 0,008 e 0,016N. As quantidades utilizadas foram de 4g de solo seco para 20ml de solução (razão solo:solução igual a 1:5). A Figura 7.9 apresenta os diagramas obtidos para as amostras BOT e SG e a Figura 7.10 apresenta-os para as misturas 1, 2 e 3. Na Tabela 7.6 é apresentado um resumo dos parâmetros obtidos.

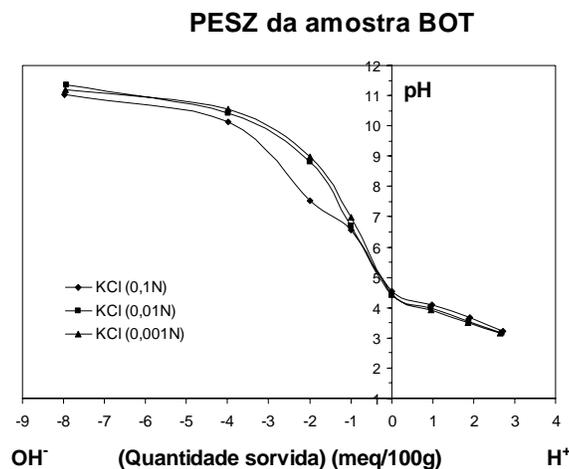
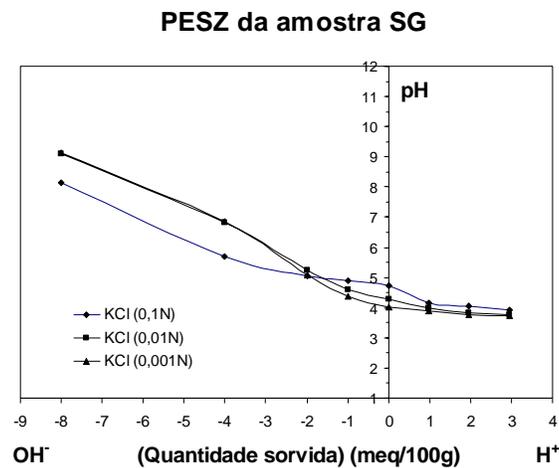


Figura 7.9 – Diagramas da titulação potenciométrica para as amostras BOT e SG.

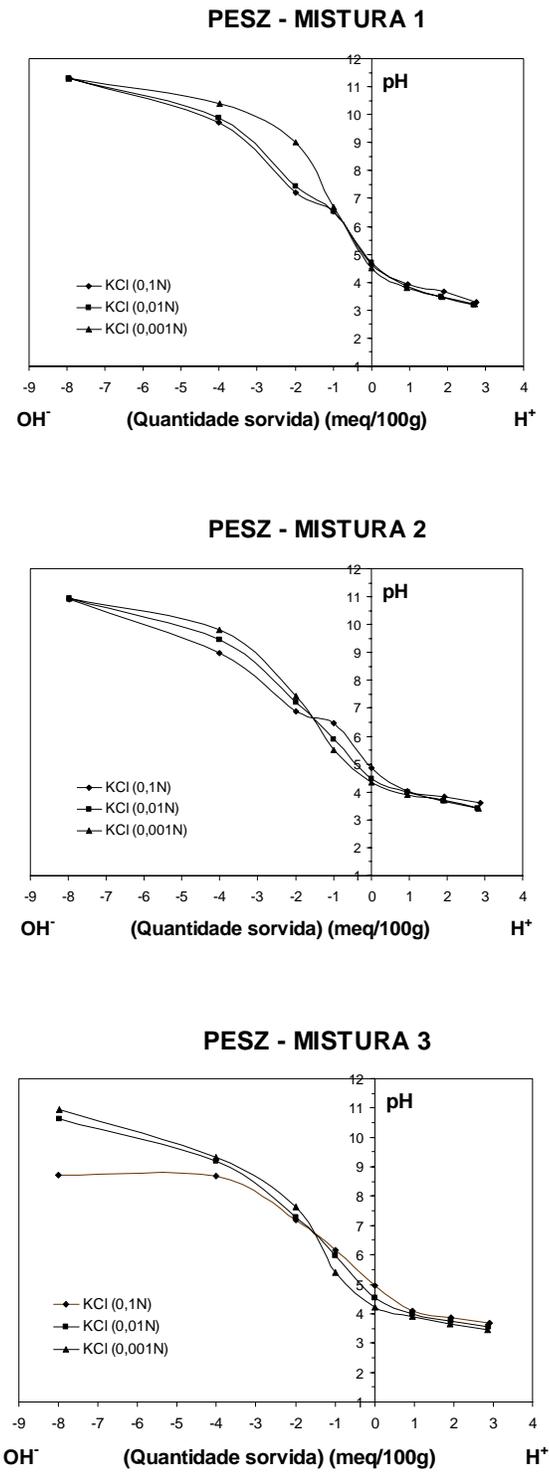


Figura 7.10 – Diagramas da titulação potenciométrica para as misturas 1, 2 e 3.

Tabela 7.6 – Resumo dos parâmetros obtidos da titulação potenciométrica.

Solo	Quantidade sorvida (meq/100g)	PESZ \cong pH ₀
SG	-2,1	5,1
BOT	-0,4	5,0
Mistura 1	-0,8	6,1
Mistura 2	-1,7	6,5
Mistura 3	-1,8	6,6

CASANOVA (1989) apresenta uma equação empírica embarçosamente simples para o cálculo do pH₀ de solos com cargas mistas (permanente + variável), utilizando apenas os dados de pH em KCl e H₂O, como mostrado na seguinte equação:

$$pH_0 = 2pH(KCl) - pH(H_2O) \quad (7.1)$$

Segundo esse autor, essa fórmula foi proposta por UEHARA (1984), porém não se encontrou essa referência em CASANOVA (1987), e, portanto, desconhece-se seus atributos. De qualquer forma, pela simplicidade dos cálculos, essa expressão foi aplicada para os dados da Tabela 7.3 e seus resultados foram comparados com os resultados do PESZ da Tabela 7.6, como mostrado na Tabela 7.7.

Percebe-se que os valores de pH₀ obtidos pela equação (7.1) são menores que os valores de PESZ obtidos da titulação potenciométrica, com exceção da amostra SG. No entanto, os valores obtidos da equação para as misturas são mais coerentes, ao considerar-se que os mesmos deveriam se situar em pontos intermediários aos valores obtidos para as amostras BOT e SG. Sob esse ponto de vista, os valores obtidos da titulação potenciométrica são menos coerentes, pois como pode ser observado na Tabela 7.7, os valores das misturas são maiores que o PESZ das amostras BOT e SG.

Apesar dessas observações, deu-se preferência aos valores de PESZ, pelas seguintes razões: (1) curvas razoáveis foram obtidas para as titulações potenciométricas (ver Figuras 7.9 e 7.10); (2) a razoável correspondência entre os valores de CTC das amostras (Tabela 7.5) e os valores da quantidade sorvida (H^+) da Tabela 7.6; e (3) o desconhecimento dos atributos da equação (7.1), o que gera certa insegurança quanto a confiabilidade de seus resultados.

Tabela 7.7- Comparação dos resultados obtidos da titulação potenciométrica (PESZ - Tabela 7.6) com o pH_0 calculado a partir dos valores de pH em H_2O e KCl.

SOLO	pH_0 (H_2O e KCl)	pH_0 (Tit. Pontenciom.)
SG	6,24	5,1
BOT	4,75	5,0
Mistura 1	5,02	6,1
Mistura 2	5,43	6,5
Mistura 3	5,62	6,6

7.4 – Caracterização mineralógica

A determinação da composição mineralógica foi executada para a fração do solo que passa pela peneira #400 (abertura de 0,037 mm). Segundo a norma ABNT-MB32, as partículas menores que esse diâmetro englobam parte do intervalo granulométrico que corresponde a fração silte (0,002 a 0,075 mm), e todo o intervalo da fração argila (< 0,002 mm).

Dois métodos foram utilizados: análise térmica diferencial (ATD) e difratometria de raios-X.

7.4.1 - Análise térmica diferencial

Para a ATD utilizou-se aproximadamente 1g de amostra. Os ensaios foram realizados em condições atmosféricas, com aquecimento de 0 a 1000 °C , e velocidade de aquecimento de 10°C por minuto. Os resultados dos ensaios são apresentados nas figuras 7.11, 7.12 e 7.13. Para as interpretações do conteúdo mineralógico utilizou-se os textos de MACKENZIE (1957) e SOUZA SANTOS (1989).

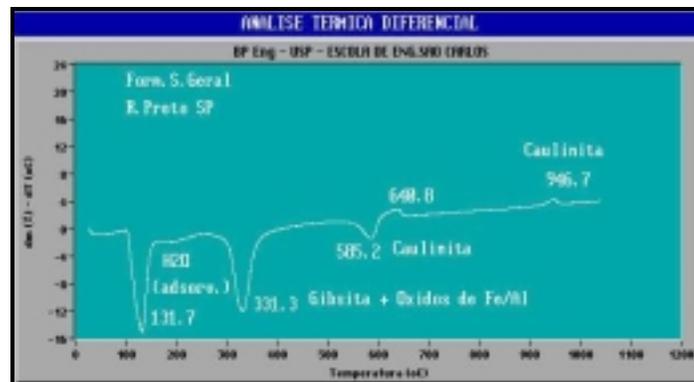


Figura 7.11 – Termograma para a fração fina do solo Serra Geral.

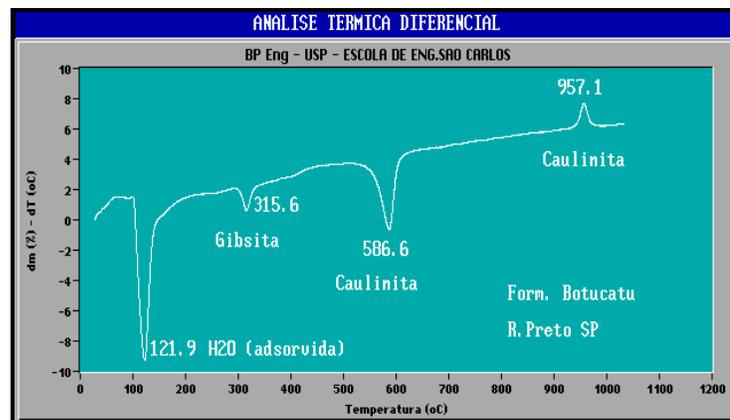


Figura 7.12 – Termograma para a fração fina do solo Botucatu.

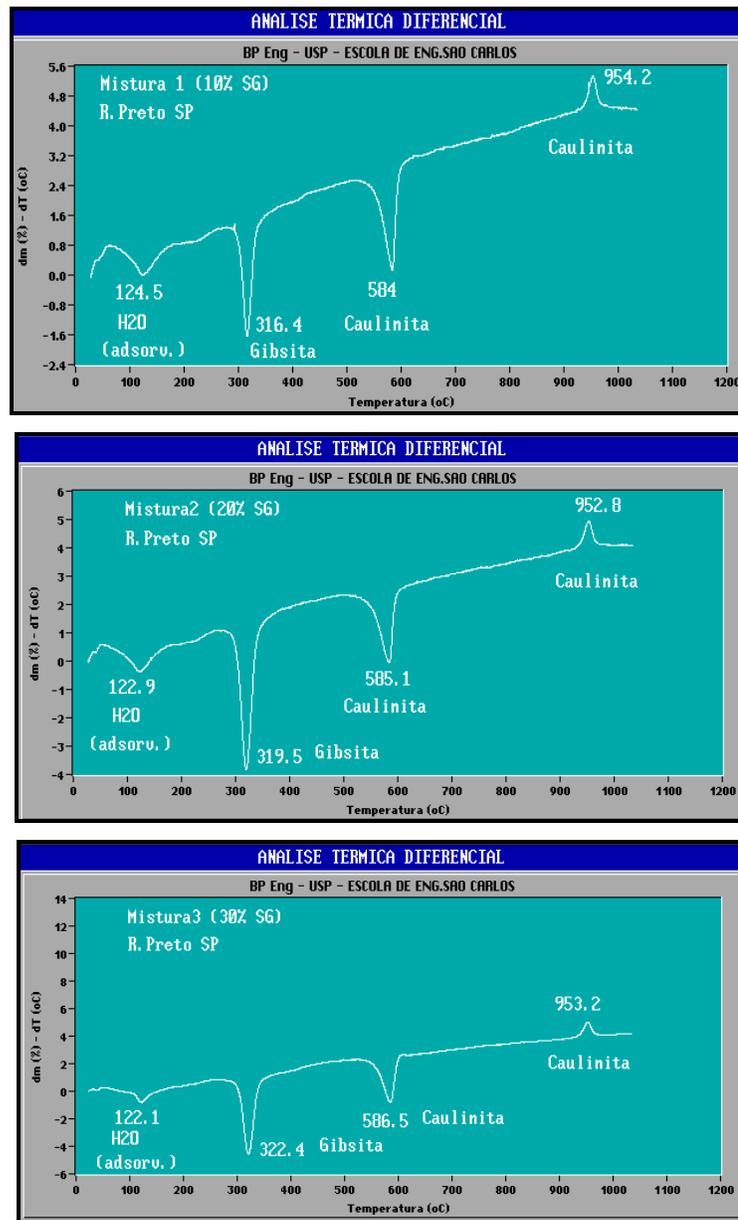


Figura 7.13 – Termogramas para a fração fina das misturas 1, 2 e 3.

Cabe salientar que em todos os termogramas houve um desvio da linha de base ($\Delta T \neq 0$ para regiões fora dos picos), como pode ser observado nas figuras 7.11, 7.12 e 7.13. Esse desvio foi causado por problemas com o aparelho ATD BP Engenharia-modelo 2000, utilizado para execução dos ensaios. Entretanto, como não houve um deslocamento significativo dos picos, principalmente em temperaturas até 500 °C, assume-se que as

interpretações não foram comprometidas. Além do mais, termogramas de solos dos mesmos pontos de coleta foram analisados anteriormente, fato que conferiu maior segurança às interpretações.

7.4.2 - Difratomia de Raios X

Anteriormente à difratometria propriamente dita, os solos foram submetidos a um tratamento para remoção do Fe livre. Segundo CAMARGO et al (1986), esse tratamento facilita a dispersão dos materiais, concentra os silicatos e favorece a orientação preferencial dos colóides do solo, efeito muito úteis na difratometria de Raios X.

O método utilizado para remoção do Fe segue as recomendações feitas por CAMARGO et al (1986), no qual utilizam-se soluções de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e cloreto de sódio. O princípio do tratamento, segundo esses autores, reside na redução do ferro pelo ditionito de sódio e na complexação desse pelo citrato de sódio. O bicarbonato (pH = 7,3) serve como agente tamponador, e o cloreto de sódio como agente floculador.

Todos os solos foram tratados duas vezes, até que não se percebeu mais nenhuma coloração avermelhada, indicativa da presença dos óxidos/hidróxidos de ferro.

Em um grande número de casos a obtenção das reflexões basais das argilas (face 001) é suficiente para a identificação e, dessa maneira, é bastante conveniente orientar as partículas segundo esse plano. Nesse trabalho, optou-se pela confecção de lâminas de sedimentação.

- *Preparação das Lâminas*

Para cada amostra foram preparadas três lâminas, perfazendo um total de quinze para todos os solos. Foram confeccionadas da seguinte maneira:

- pesou-se aproximadamente 3,0g de amostra, colocando-a em suspensão com 80 ml de hexametáfosfato de sódio (45,7 g/l) e 320 ml de água destilada;
- efetuou-se uma dispersão inicial com auxílio de um dispersor mecânico por 10 min e a suspensão permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas, para que o agente dispersor pudesse agir;
- transferiu-se a suspensão para um pequeno pirex com um suporte para a lâmina em seu interior;
- colocou-se a lâmina no interior da suspensão após cinco minutos de repouso, tempo necessário para que a fração grosseira se depositasse no pirex e não na lâmina;
- o tempo de sedimentação foi de 12 horas, sendo que após esse período a solução foi retirada para a secagem da lâmina.

• *Tratamento das Lâminas*

Duas das três lâminas confeccionadas para cada amostra sofreram tratamento visando principalmente a identificação de minerais expansivos (solvatação com etilenoglicol) e caulinita (aquecimento à 550 °C).

O etileno-glicol é um poderoso agente expansivo, atuando principalmente sobre minerais com elevada taxa de expansão, caso do grupo das esmectitas e vermiculitas. Muitos minerais, após a expansão, sofrem um deslocamento do espaçamento basal $d(001)$ acentuado, e esse deslocamento auxilia em sua identificação. Cita-se aqui, como exemplo, as montmorilonitas que têm o valor de d deslocado de 14 para 17-18 angstroms. Para a solvatação com etilenoglicol as lâminas foram colocadas em um dissesecador submetido a vácuo, permanecendo nesse até a análise no difratômetro de Raios-X. Álcool etílico foi utilizado como agente volatilizador do etilenoglicol.

O aquecimento pode promover modificações nos minerais, que muitas vezes funcionam como identificadores: no caso das montmorilonitas, a distância interplanar se reduz de 14 para 10 angstroms; no caso das

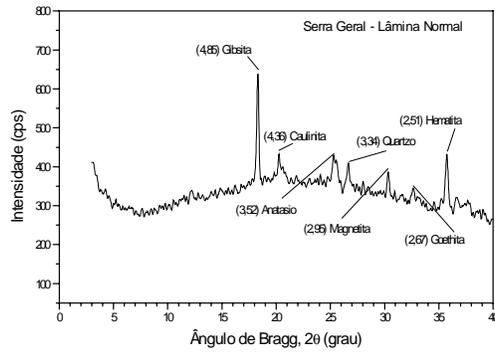
caulinitas ocorre a transformação do mineral para a metacaulinita a partir de 550 °C, sendo que seu pico característico (7,15 ângstrons) desaparece por completo do difratograma. Objetivando essa diferenciação, uma lâmina de cada amostra foi aquecida em mufla na temperatura de 550 °C durante 3 horas. Uma atenção especial foi legada à possibilidade de flexão das lâminas durante o aquecimento, fato que poderia alterar a leitura no difratômetro. Para minimizar esse efeito, utilizou-se lâminas de vidro de maior espessura (≈ 2 mm).

- *Condições dos Ensaios e Análise dos Resultados*

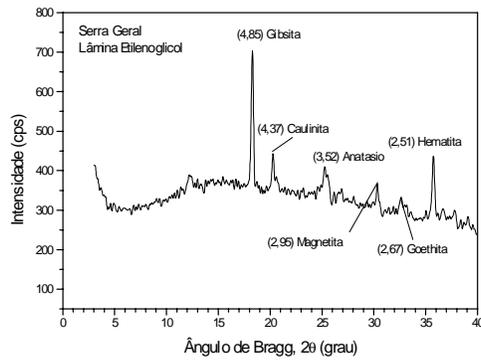
As lâminas de decantação foram levadas a um difratômetro Siemens D5000, com velocidade de varredura de 1°/min, num intervalo de 0 a 40° . Os resultados de 2θ (ângulo de reflexão) e I (intensidade de contagem) foram inseridos no *software* ORIGINv3.5 para a confecção dos difratogramas e identificação dos picos. Após identificados, os valores de 2θ dos picos foram transformados em valores de d (ângstrons). Os minerais foram apontados com auxílio da tabela fornecida por BROWN & BRINDLEY (1984).

- *Resultados*

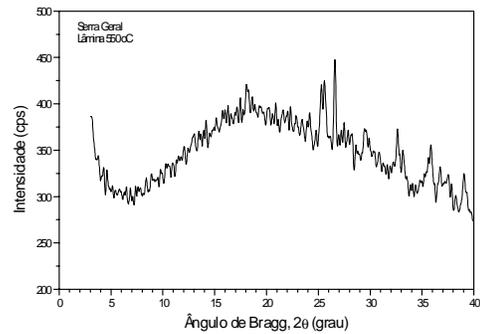
As figuras 7.14 a 7.18 apresentam os difratogramas obtidos para o solo Serra Geral, Botucatu, misturas 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores entre parênteses antes dos minerais identificados representam a distância interbasal (d), em ângstrons. A Tabela 7.8 fornece um resumo de toda a mineralogia interpretada. Os minerais encontrados são compatíveis com solos tropicais, bastante evoluídos geoquimicamente.



(a)

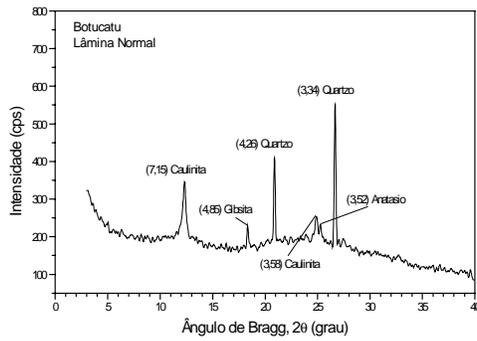


(b)

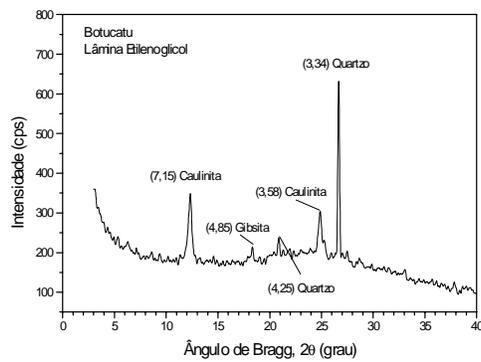


(c)

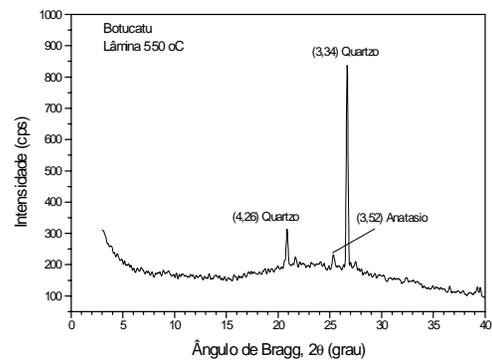
Figura 7.14 – Difractogramas de Raios-X das lâminas do solo Serra Geral; os valores entre parênteses representam a distância basal (d) dos minerais identificados: (a) lâmina normal; (b) lâmina com etilenoglicol e (c) lâmina aquecida à 550 °C.



(a)

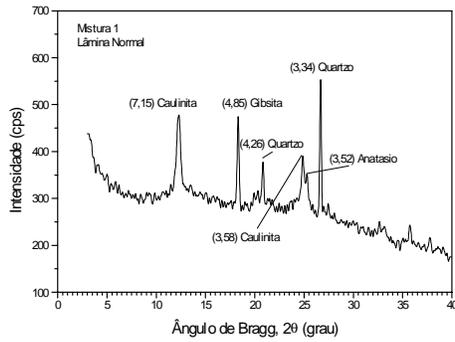


(b)

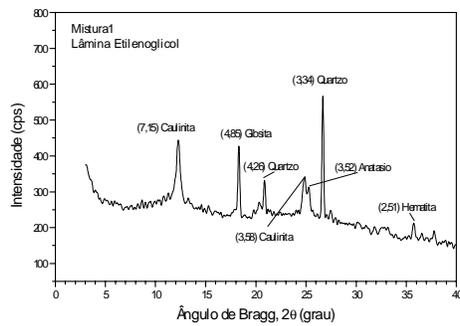


(c)

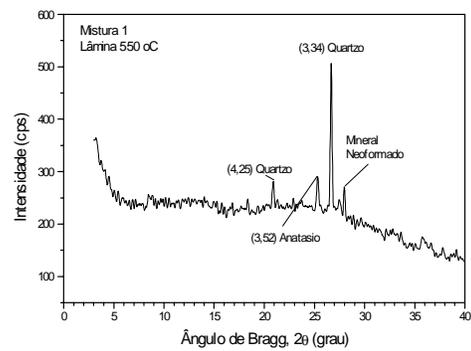
Figura 7.15 – Difratoogramas de Raios-X das lâminas do solo Botucatu; os valores entre parênteses representam a distância basal (d) dos minerais identificados: (a) lâmina normal; (b) lâmina com etilenoglicol e (c) lâmina aquecida à 550 °C.



(a)

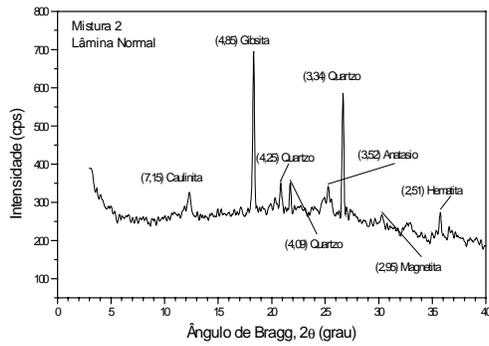


(b)

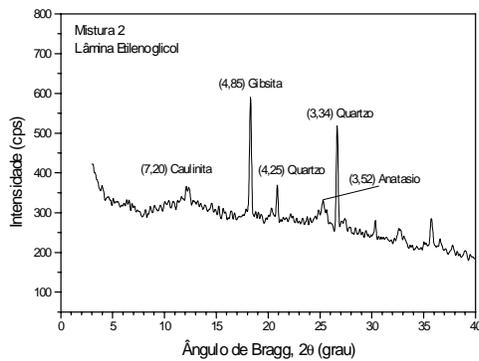


(c)

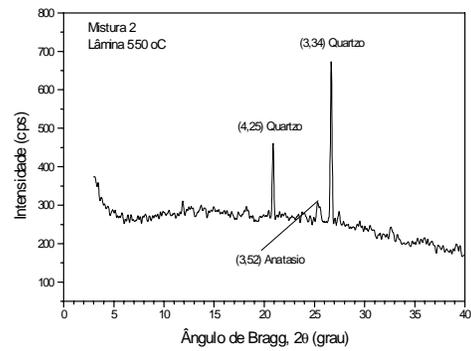
Figura 7.16 – Difractogramas de Raios-X das lâminas da mistura 1; os valores entre parênteses representam a distância basal (d) dos minerais identificados: (a) lâmina normal; (b) lâmina com etilenoglicol e (c) lâmina aquecida à 550 °C.



(a)

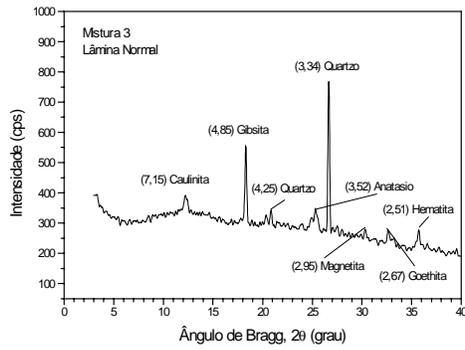


(b)

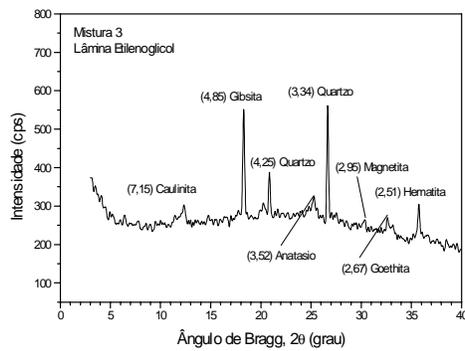


(c)

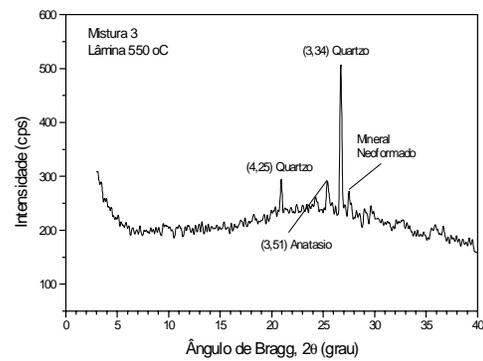
Figura 7.17 – Difractogramas de Raios-X das lâminas da mistura 2; os valores entre parênteses representam a distância basal (d) dos minerais identificados: (a) lâmina normal; (b) lâmina com etilenoglicol e (c) lâmina aquecida à 550 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.18 – Difratogramas de Raios-X das lâminas da mistura 3; os valores entre parênteses representam a distância basal (d) dos minerais identificados: (a) lâmina normal; (b) lâmina com etilenoglicol e (c) lâmina aquecida à 550 °C.

Tabela 7.8 – Resumo do conteúdo mineralógico da fração fina ($< 0,037$ mm) dos solos estudados.

SOLO	CONTEÚDO MINERALÓGICO
SG	gipsita, caulinita, anatasio, quartzo, hematita, goethita, magnetita
BOT	caulinita, gipsita, quartzo, anatasio
Mistura 1	caulinita, gipsita, quartzo, anatasio, hematita
Mistura 2	caulinita, gipsita, quartzo, anatasio, magnetita, hematita
Mistura 3	caulinita, gipsita, quartzo, anatasio, magnetita, goethita, hematita

7.5 – Resumo e conclusões

Na Tabela 7.9 é apresentado um resumo com as principais propriedades físicas, físico-químicas e mineralógicas das amostras coletadas e das misturas.

Tabela 7.9 – Resumo das principais propriedades físicas, físico-químicas e mineralógicas das amostras de solo.

Propriedade	Valor da Propriedade				
	Botucatu	S.Geral	M1	M2	M3
Massa Específica dos Sólidos, ρ_s (g/cm ³) [*]	2,70	3,13	2,73	2,77	2,83
Granulometria (%) [†]					
Argila (<0,002 mm)	18,0	54,8	22,0	27	29,2
Silte (0,002 - 0,075 mm)	7,8	36,2	11,0	10,8	12,8
Areia Fina (0,075 - 0,42 mm)	69,0	8,0	64,7	57,2	53
Areia Média (0,42 - 2 mm)	5,2	1,0	2,3	5	5,0
Compactação [‡]					
Teor de Umidade Ótima, w (%)	11,1	29,3	13,1	14,1	15,7
Massa Esp. Seca Máxima, ρ_d (g/cm ³)	2,05	1,64	2,03	2,01	1,97
Capacidade de Troca de Cátions , CTC (meq/100g) [§]	0,93	2,60	1,10	1,25	1,42
Superfície Específica, SE (m ² /g) [§]	7,30	20,25	8,47	9,80	11,07
pH do solo, 1:2,5 soil:solution (H ₂ O) [¶]	5,06	5,75	5,02	5,11	5,22
pH do solo, 1:2,5 soil:solution (KCl) [¶]	5,07	6,24	5,39	5,69	5,80
ΔpH (pH KCl - pH H ₂ O)	+0,01	+0,49	+0,37	+0,58	+0,58
Condutividade Elétrica do Extrato Aquoso ($\mu\text{mho/cm}$) at 25°C [¶]	59	33	42	46	39
pH_o (PESZ - Titulação Potenciométrica) [¶]	5,0	5,1	6,1	6,5	6,6
Composição Mineralógica [#]	K, Qz, G, At	K, Qz, G, Hm,Gt, Mt, At	K, Qz, G, Hm, At	K, Qz, G, Hm, Mt,At	K, Qz, G, Hm,Gt, Mt, At

^{*} ASTM D854 (American Society for Testing and Materials)

[†] ABNT MB32 (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

[‡] ABNT MB33

[§] Adsorção de Azul de Metileno (PEJON, 1992)

[¶] CAMARGO et al (1986)

[#] Difração de Raios-X e Análise Térmica Diferencial

Qz (quartzo) ; K (caolinita) ; G (gibsitita) ; At (anatásio) ; Hm (hematita) ; Gt (goethita) ; Mt (magnetita)

As seguintes conclusões podem ser extraídas desses resultados:

- os dados de compactação dos solos mostraram que o aumento sequencial da fração argila não causou mudanças consideráveis nos valores de ρ_d e w entre as amostras M1, M2 e M3 e as amostras BOT;
- os valores de ΔpH revelaram um pequeno predomínio de cargas positivas em todos os solos, com exceção da amostra BOT, que foi praticamente neutro. Esses resultados indicam a existência de cargas variáveis para todas as amostras, fator importante para análise do transporte de contaminantes;
- os resultados de CE revelam valores muito baixos de concentração salina, indicando baixas concentrações de fundo (C_f) para as amostras.;
- se comparados aos valores normalmente encontrados para solos formados em climas frios e temperados, os valores de CTC e SE das amostras estudadas parecem um tanto quanto baixos. No entanto, ao considerar-se que além de cargas permanentes de superfície, cargas variáveis estão presentes, a variação da sorção em função do pH e a retenção de ânions são também esperadas para as amostras;
- com a titulação potenciométrica foi possível identificar os pontos de efeito salino zero (PESZ) das amostras, considerados muito próximos ao pH_0 ;
- a mineralogia interpretada para os solos é condizente com solos bastante evoluídos geoquimicamente.

8 – ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Como a principal função de uma barreira selante (*liner*) é isolar o resíduo disposto do meio circundante, o tipo de material constitutivo desempenha um papel fundamental. Das diversas exigências técnicas de um sistema como esses, uma das mais importantes refere-se a capacidade de reter contaminantes (ver Capítulo 2), atenuando sua migração em direção à água subterrânea.

Como visto no Capítulo 4, fenômenos complexos podem ocorrer dentro do “sistema” solo, principalmente em relação às interações entre as fase sólida e as soluções circundantes. São esses fenômenos os principais responsáveis pela retenção de contaminantes.

Com a finalidade de analisar o comportamento sorcivo dos solos estudados em relação à soluções contaminantes inorgânicas, quantificando-o através da estimativa dos parâmetros de retenção dos íons envolvidos, foram efetuados ensaios de equilíbrio em lote (*batch equilibrium tests*).

Reconhece-se de antemão que os resultados desses ensaios podem, as vezes, superestimar a capacidade sorciva do solo quando aplicados à situações reais, como enfatizado por SHACKELFORD & DANIEL (1991). Essa superestimativa decorre principalmente de que nesse ensaio a solução contaminante entra em contato com partículas bem mais dispersas de solo do que na maioria das situações reais, aumentando-se assim a superfície de contato e, por consequência, “elevando-se” a capacidade sorciva. Entretanto, admite-se como razoável utilizar esses parâmetros para fins de

simulações do transporte de contaminantes em solos, como enfatizado por ROWE et al (1995), em função da praticidade, precisão e repetibilidade dos ensaios.

8.1 – Soluções contaminantes e análises químicas

Serão abordados os tipos de soluções utilizadas nos ensaios para o estudo dos contaminantes Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} , suas concentrações e os métodos de análise química.

Três tipos de solução contaminante foram utilizados para as amostras BOT e SG: (1) soluções monoiônicas de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2) soluções monoiônicas de $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (3) soluções multiônicas de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dessa forma a competitividade entre os íons pôde ser analisada de uma forma mais profunda para esses dois solos. As misturas foram submetidas somente ao contato com as soluções multiônicas ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pois não se acreditava num comportamento muito diferenciado em relação aos solos Botucatu e Serra Geral quanto à competitividade pelos sítios de sorção. Os dois sais utilizados para a composição das soluções ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) possuem alta solubilidade em solução aquosa e, de maneira geral, são quimicamente estáveis em termos de homogeneidade e temperatura. As razões da escolha desses contaminantes são expostas a seguir.

O ânion Cl^- é muito utilizado como elemento conservativo em estudos de contaminação, principalmente para solos com superfície de carga permanente (ROWE et al, 1995). Ele pode ser liberado na natureza via descargas industriais, esgotos, resíduos de animais e fertilizantes (FETTER, 1993). Segundo CONAMA (1986), o limite desse elemento para uso Classe 1 e Classe 2 é 250 mg/L, valor muito abaixo dos normalmente encontrados em aterros sanitários urbanos (SHACKELFORD, 1988).

O F^- possui grande potencial de contaminação em função das baixas concentrações admissíveis para a água potável (1,4 mg/L, CONAMA, 1986,

Classes 1 e 2). Ele pode ser liberado como contaminante principalmente por descargas industriais (FETTER, 1993).

O cátion Cd^{2+} enquadra-se na classe dos “metais pesados”, sendo extremamente tóxico ao meio biótico, e como tal possui um limite aceitável muito baixo ($1\mu\text{g/L}$ para uso Classe 1 e $10\mu\text{g/L}$ para uso Classe 2, CONAMA, 1986). Descargas industriais são as principais fontes de contaminação desse elemento em águas subterrâneas (FETTER, 1993).

O K^+ é um dos constituintes mais expressivos da lixiviação em aterros sanitários urbanos, oferecendo grande potencialidade de contaminação (SHACKELFORD, 1988).

8.1.1 – Concentrações

As concentrações das soluções utilizadas nos ensaios são apresentadas na Tabela 8.1. A escolha das concentrações do K^+ , Cl^- e F^- baseou-se em valores médios de lixivantes de aterros sanitários apresentados em SHACKELFORD (1988), ROWE et al (1995) e BOUAZZA & VAN IMPE (1998). A concentração do Cd^{2+} obedeceu as proporções estequiométricas do composto $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todas as soluções preparadas foram submetidas aos mesmos procedimentos de análise química utilizadas para os ensaios.

Tabela 8.1 – Concentrações (mg/L) dos íons utilizados nos ensaios.

Soluções Contaminantes	Concentrações (mg/L)			
	K^+	Cd^{2+}	Cl^-	F^-
Multiônica ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	191-373	38,7 – 80,1	38,8 – 79,46	68 - 203
Monoônica $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	---	110 - 186	74,2 – 98,4	---
Monoônica $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	568	---	---	305

8.1.2 – Análises químicas

- *Cloreto*

Esse ânion foi analisado empregando-se um eletrodo seletivo marca ORION (modelo 9417BN) através de dois métodos: (1) leitura potenciométrica direta (curva de calibração); (2) titulação potenciométrica com solução-padrão de AgNO₃. O primeiro método serviu para concentrações menores que 10 ppm, e para concentrações acima desse valor ele serviu apenas para uma estimativa da ordem de grandeza das concentrações envolvidas. O segundo método foi utilizado para concentrações maiores que 10 ppm.

- *Leitura Pontenciométrica Direta*

Neste método, o potencial do eletrodo seletivo ao cloreto quando imerso em uma solução a ser analisada é comparado com o potencial desenvolvido quando esse mesmo eletrodo é imerso em soluções de concentrações conhecidas (padrões de NaCl). Dessa forma, uma curva de calibração pode ser construída, relacionando a atividade do íon com o potencial resultante da célula (potencial da solução em relação a um potencial fixo, empregando-se um eletrodo de referência marca ORION, modelo 900200). A equação (8.1), derivada da equação de Nernst, mostra essa relação a 25 °C:

$$E = E_0 + \left(\frac{0,0592}{n} \right) \log ax \quad (8.1)$$

onde E é o potencial a ser medido, E_0 é o potencial de referência, n representa o número de elétrons da meia-reação e a é a atividade da solução formada pelo eletrólito x . Utilizou-se o ajustador de força iônica NaNO₃ 5 M (ISA) para os padrões de NaCl (3 a 300 ppm), bem como para as amostras analisadas.

- *Titulação Potenciométrica*

Esse método consistiu na mensuração da variação do potencial do eletrodo seletivo ao Cl^- em função da adição de volumes de titulante (AgNO_3 0,01 M). O uso deste reagente é clássico para a titulação do Cl^- , na medida em que o Ag^+ e o Cl^- reagem prontamente, formando o AgCl (insolúvel). Tituladores automáticos ORION (modelos 940 e 960) foram utilizados nas determinações. A obtenção do ponto final de titulação foi feita através do cálculo das 1ª e/ou 2ª derivadas das curvas de variação do potencial à medida que se adiciona a solução-padrão de AgNO_3 .

• *Fluoreto*

As análises do F^- foram feitas utilizando-se um eletrodo seletivo ORION (modelo 94-09BN), através de dois métodos: (1) leitura potenciométrica direta (curva de calibração); (2) adição de padrões. Tal como nas análises do Cl^- , o método (1) serviu apenas para estimar a ordem de grandeza das concentrações, enquanto no segundo as medidas foram diretas.

- *Leitura Potenciométrica Direta*

Método idêntico ao do Cl^- (item anterior), utilizando-se agora um eletrodo de referência ORION de junção simples modelo 90100, soluções padrões de NaF e controladores de força iônica TISABIII.

- *Adição de Padrões*

Nesse método padrões são adicionados sucessivamente às amostras, calculando-se a quantidade necessária para dobrar seus potenciais (concentrações). São feitas tantas adições quantas forem necessárias para se atingir um erro máximo de 2%, num mínimo de três adições por amostra.

Soluções TSABIII são também usadas como controladores de força iônica. A maior desvantagem do método reside na falta de informações sobre a força iônica da solução de TSABIII, e dessa forma, estimativas da força iônica das amostras a serem analisadas ficam prejudicadas.

- *Potássio*

Determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrofotometry - FAAS*), utilizando-se um espectrofotômetro marca GBC, modelo 906AA.

- *Cádmio*

Determinação por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Induzido (*Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry , ICP-AES*), utilizando-se um aparelho de ICP marca ARL, modelo 3410⁺ do tipo sequencial.

8.2 – Procedimentos de ensaio

Em termos gerais, o ensaio de equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*) consiste na suspensão e rotação do solo em soluções contaminantes com proporções variadas, até que o equilíbrio físico-químico se estabeleça (ver Capítulo 4, ítem 4.9.1). A quantidade de massa sorvida por unidade de massa de solo é obtida com o uso da equação (8.2), onde C_0 é a concentração inicial da solução, C_e é a concentração de equilíbrio, V é o volume de solução e M é a massa do solo.

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (8.2)$$

Devido às condições de temperatura estável dos ensaios, o termo isoterma de sorção é utilizado para o gráfico das funções obtidas nos diagramas S (massa de contaminante sorvido/massa unitária de solo) *versus* C_e (concentração de equilíbrio). Esses gráficos são uma espécie de “Raio-X” do comportamento sorcivo do solo, e através de ajustes de modelos teóricos de sorção (Capítulo 4, ítem 4.7.5) a esses dados, os parâmetros de sorção são obtidos.

Os ensaios efetuados tiveram como fundamento principal o trabalho de ROY et al (1992), e subsidiariamente ASTM (1987), SHACKELFORD (1988) e GRIFFIN et al (1985). ROY et al (1992) fazem uma tentativa de normalização desses ensaios para a USEPA (agência de proteção ambiental norte-americana), discutindo com bastante profundidade diversos fatores a serem considerados nos ensaios, fornecendo recomendações e propondo um método normativo simples e consistente, que guiou a execução dos ensaios aqui propostos.

8.2.1 – Controle de temperatura

Sendo os fenômenos sorcivos de íons e compostos orgânicos polares resultantes de mudanças favoráveis na entalpia (ΔH) ou, algumas vezes, na entropia (ΔS) do sistema, conclui-se que a temperatura é um fator interveniente no processo como um todo.

O efeito da temperatura nos dados de sorção poderá ser conhecido, em termos termodinâmicos, sabendo-se de antemão o calor aparente de sorção $\Delta H'$ do elemento a ser sorvido, como demonstrado pela equação (8.3) (ROY et al ,1992) :

$$\frac{C_1}{C_2} \approx \exp \left(\left(\frac{1}{\frac{T_2 - 1}{T_1}} \right) \Delta H' / R \right) \quad (8.3)$$

onde C_1 e C_2 são as concentrações de equilíbrio do soluto nas diferentes temperaturas T_1 e T_2 , e R é a constante de Avogadro. Dessa equação infere-se que se o valor de $\Delta H'$ for pequeno, a relação C_1/C_2 estará próxima de 1 e as concentrações em T_1 e T_2 serão praticamente as mesmas, assegurando-se todas as outras condições constantes. De outra maneira, para valores de $\Delta H'$ maiores, essa diferença será acentuada. Dessa forma, ROY et al (1992) recomendam que os experimentos sejam efetuados em laboratórios onde a temperatura não flutue mais que $6\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$).

As temperaturas do laboratório onde foram conduzidos os experimentos variaram entre 22 e $28\text{ }^\circ\text{C}$, dentro do intervalo recomendado. Como precaução, foram tomadas as temperaturas das suspensões logo após o período de rotação, para verificação de possíveis reações exo ou endotérmicas. Essas temperaturas situaram-se entre de 22 e 27°C , consideradas normais em vista das variações da temperatura do laboratório.

8.2.2 - pH e Eh da suspensão

Tal como mostrado no Capítulo 4 (item 4.5), o pH exerce influência nas cargas de partículas com superfícies de carga variável, alterando seu potencial elétrico (ψ_0) e a distância da dupla camada iônica. Esses fenômenos possuem relação direta com a capacidade sorciva das partículas e, portanto, devem ser levados em consideração na realização dos ensaios. O Eh (potencial redox) exerce influência sobre a estabilidade química das soluções do solo e sobre seus minerais (ver Capítulo 4, item 4.7.4). Dessa forma a quantificação desse parâmetro auxilia na interpretação dos resultados.

Em vista do exposto, foram registrados os valores de pH e Eh das suspensões em equilíbrio antes da separação das fases.

8.2.3 - Força iônica da solução

A força iônica, I , da solução possui efeitos diretos e indiretos nos dados de sorção através de dois mecanismos principais: (1) alterando a atividade do soluto ; (2) alterando a espessura da dupla camada iônica das partículas.

Por atividade do soluto entende-se a capacidade do mesmo em ionizar-se e conduzir corrente elétrica. Exceto em condições de altas diluições, a concentração real de um soluto é sempre menor do que a concentração esperada para esse componente, sendo por isso denominada também de concentração efetiva, podendo ser calculada através da seguinte equação:

$$a = f[c] \quad (8.4)$$

onde a é a atividade do íon, f é o coeficiente de atividade desse íon e $[c]$ é sua concentração molar. Analogamente, a força iônica da solução , I , também é dependente da concentração molar, como pode ser visto na seguinte equação:

$$I = \frac{1}{2} \sum [c]z^2 \quad (8.5)$$

onde z é a valência dos íons da solução. O efeito de I na espessura da dupla camada iônica pode ser facilmente entendido através da equação (8.6), apresentada em MITCHEL (1993):

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{\epsilon_0 U k T}{2 c e^2 Z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.6)$$

onde a relação $1/K$ representa a “espessura” da dupla camada elétrica; ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$), U é constante dielétrica

do solvente ; k é a constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$); T é temperatura absoluta; e é a carga eletrônica ($1,602 \times 10^{-19}$ coulumb). Como pode ser observado na equação (8.6), a espessura da dupla camada elétrica (ver item 4.3) varia inversamente com raiz quadrada da concentração, que está diretamente relacionada com a atividade do íon e a força iônica.

É prática comum na química quantitativa a adição de eletrólitos fortes (*background electrolytes*) para o controle da força iônica das soluções a serem analisadas, como pôde ser visto nos ensaios para determinação do PESZ (pH₀) (Capítulo 7 , item 7.3.4) e nas análises químicas do Cl⁻ e F⁻ (ver ítem 8.1.2). Apesar de todas essas considerações, decidiu-se pela não utilização de um eletrólito de fundo pelas seguintes razões:

- (1) a existência de mais íons em solução, além dos contaminantes, aumentaria a competitividade pelos sítios de sorção do solo, fato indesejado em se tratando de um estudo quantitativo de sorção e competitividade;
- (2) a mudança de atividade afetaria a espessura da dupla camada iônica da superfície das partículas dos solos, alterando as condições de sorção;
- (3) e, como ressaltado por ROY et al (1992), a intenção desse ensaio é se obter dados de sorção através de um ensaio de fácil e rápida execução, para uso rotineiro, sendo que a utilização de soluções controladoras de força iônica “mascarariam” a influência da força iônica exercida pelos constituintes da solução contaminante, dificultando muito o controle das variáveis envolvidas.

8.2.4 - Método de rotação

Os estudos de BARROW & SHAW (1979) e GRIFFIN et al (1985) *apud* ROY et al (1992) demonstraram a influência da velocidade de rotação sobre a sorção de íons pelo solo nos ensaios de equilíbrio em lote. De uma forma geral, quanto maior foi a velocidade de rotação, maior a extensão do fenômeno sorcivo. Na tentativa de normalizar os procedimentos de ensaio,

para que dados de diferentes fontes sejam comparados, ROY et al (1992) sugerem o uso do extrator rotativo NBS (*American National Bureau of Standards*). Esse equipamento confere uma velocidade de 29 rpm, sendo as suspensões contidas em garrafas de plástico ou vidro de 2 litros.

Como não havia disponibilidade do extrator citado acima, o mesmo dispersor rotativo utilizado para mensuração do pH (Figura 7.8, item 7.3.1) foi empregado para rotação das suspensões. Elas foram colocadas em erlemeyers de vidro de 250 mL, tampadas com rolhas de borracha e rotacionadas a uma velocidade de 40 rpm.

8.2.5 - Separação das fases

ROY et al (1992) citam os trabalhos de LUH & BAKER (1970), YARON & SALTZMAN (1972) e GRIFFIN & CHOU (1980) para demonstrar a influência provocada pelo uso de membranas (papel de filtro, etc) na separação das fases após o período de rotação. Segundo os autores, em todos esses trabalhos foi verificada a retenção de solutos pelas membranas, fator complicador para a construção das isotermas. Para evitar esse tipo de complicação, os autores recomendam métodos gravitacionais para a separação das fases, tais como a centrifugação, a menos que se comprove a não interferência do processo de filtração.

As suspensões foram centrifugadas por 30 minutos em tubos de polipropileno de 50 cm³ a 5000 rpm. Devido a dificuldade em separar a fase coloidal dos solos, composta principalmente por óxidos e hidróxidos de Fe e Al e caulinita (ver Tabelas 7.11 e 7.12), utilizou-se também a filtração (papel de filtro quantitativo Whatman 42). Salienta-se que testes foram feitos, submetendo-se os três tipos de soluções químicas (multiônicas de CdCl₂.2H₂O+KF.2H₂O e monoônicas de CdCl₂.2H₂O e KF.2H₂O) a processos de filtração, analisando-se as concentrações pré e pós-filtração. Verificou-se que não houveram diferenças significativas, e dessa forma a filtração pôde ser usada com segurança.

8.2.6 - Determinação da Razão Solo:Solução (*RSS*)

Define-se Razão Solo:Solução (*RSS*) como a quantidade em massa seca de solo dividida pelo volume de solução usados nos ensaios. Assumindo-se que 1 mL de solução seja correspondente a 1g, pode-se tratar essa razão somente em termos de massa, o que facilita a execução dos ensaios e aumenta a precisão dos resultados.

A *RSS* deve ser escolhida de forma a permitir que uma quantidade suficiente e estatisticamente relevante de soluto seja sorvida. ROY et al (1992) recomendam como critério valores da porcentagem de *A* (quantidade sorvida, equação (8.7)) situados entre 10 e 30% para a mais alta concentração do soluto. Eles afirmam que valores situados dentro desse intervalo promovem uma diminuição discernível na concentração de soluto, que é estatisticamente aceitável com respeito à concentração inicial. Dessa maneira, é recomendável o teste prévio de *RSS*, que dura 24 horas, onde variam-se as quantidades de material sorvente utilizado, mantendo-se constante a concentração da solução.

$$\%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (8.7)$$

onde C_0 é a concentração inicial e C é a concentração após o contato da solução com o solo.

A proposta do teste de *RSS* é interessante pois, uma vez determinado que o tempo de equilíbrio se situa dentro do intervalo de 24 horas, os dados de sorção obtidos desse ensaio poderão ser utilizados para a construção de isotermas ambientalmente conservativas, *ECl*, (ver adiante). ROY et al (1992, pg.51) ainda sugerem que dados de sorção com valores de %*A* (equação (8.7)) menores que 10% e valores de *RSS* maiores que 1:4 sejam descartados, argumentando que esses valores não produzem padrões de sorção razoáveis.

RSS iniciais de 1:4, 1:10, 1:20 , 1:40, 1:60, 1:100, 1:200, 1:500 foram testadas para todos os solos e íons. Quando os valores de sorção (%A) não foram adequados, RSS adicionais foram usadas.

8.2.7 – Determinação do Tempo de Equilíbrio (DTE)

Sendo a sorção um processo termodinâmico, há conveniência em se expressar a capacidade sorciva do solo a partir do equilíbrio entre as fases. O tempo de equilíbrio em ensaios de sorção é o intervalo de tempo no qual o sistema alcança o equilíbrio químico, e a concentração dos produtos e reagentes não variam em função do tempo. Esse tempo deve ser determinado em cada ensaio antes da construção das isotermas, não podendo-se assumir intervalos de outros sistemas, já que grandes variações foram reportadas na literatura.

ROY et al (1992) avaliaram através de ensaios a sugestão da USEPA (1982) para a análise da estabilidade química da solução contaminante que se baseia na seguinte formulação:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \leq 0,05 \text{ por intervalos de 24 horas} \quad (8.8)$$

Isto equivale a dizer que a variação da concentração (C) na solução após o intervalo de tempo definido (t) não deve ultrapassar o limite de 5%.

Uma vez escolhida a razão solo:solução (RSS) adequada para cada solo (ver ítem anterior), eles foram colocados em suspensão com as soluções contaminantes para a Determinação do Tempo de Equilíbrio (DTE), seguindo essa mesma razão, quando possível. Detalhes sobre os procedimentos do ensaio são fornecidos a seguir:

- uma amostra da solução contaminante foi separada para análise;
- foram constituídas 4 suspensões de solo e uma amostra de solução pura (Branco);

- a rotação foi feita em intervalos de tempo pré-determinados, que foram de 1, 24, 48, e 72 horas; a solução em branco foi rotacionada durante o intervalo máximo de tempo, 72 horas;
- procedeu-se com o registro da temperatura, pH e Eh das suspensões e da solução em branco;
- as fases foram separadas por centrifugação à 5000 rpm por 30 minutos e submetidas à filtração em papel-filtro tipo Whatman 42;
- após separadas as fases, o conteúdo sólido foi descartado, registrou-se a condutividade elétrica (*CE*) da fase líquida, que posteriormente foi enviada para análise química dos íons envolvidos.

A determinação do tempo de equilíbrio foi feita através do cálculo da variação da concentração em relação ao tempo de agitação, utilizando a seguinte equação:

$$t_e = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \quad (8.9)$$

onde t_e representa a variação em porcentagem da concentração, C_1 representa a concentração no tempo t e C_2 a concentração após os intervalos de tempo pré-determinados.

A estabilidade química da solução contaminante e a sorção por algum outro componente do sistema também foram testadas através da análise de soluções em branco. Essa solução foi submetida ao tempo de rotação de 72 horas, verificando-se também suas condições de pH, Eh e *CE* após a rotação. A análise foi feita através da seguinte equação:

$$\% B = \frac{(C_0 - C_B)}{C_0} \times 100 \quad (8.10)$$

onde $\%B$ é a variação em porcentagem da concentração da solução em branco, C_0 é a concentração inicial, e C_B é a concentração dessa solução

após o intervalo de tempo em questão. Segundo ROY et al (1992), se o valor de %B for maior que $\pm 3\%$, os dados de sorção deverão ser corrigidos.

8.2.8 - Construção das isotermas

Para a obtenção das isotermas dois tipos de tratamento foram observados: (1) variam-se somente as concentrações, através de diluições crescentes, permanecendo fixos a massa de solo e o volume da solução (isoterma *CSI – Constant Soil:Solution Ratio Isotherm*) e (2) mantem-se constante a concentração e o volume da solução, variando-se somente a quantidade de material sorvente (isoterma *ECI - Environmentally Conservative Isotherms RSS*). Como salientado no ítem 8.2.6, uma vez que o tempo de equilíbrio de sorção (item 8.2.7) do íon se situe dentro do intervalo de 24 horas, os dados obtidos dos testes de *RSS* podem ser utilizados como isotermas *ECI*.

ROY et al (1992) concluem que as isotermas *ECI* são mais conservativas do ponto de vista ambiental (menores variações nos parâmetros de ensaio), baseando-se no que WHITE (1966) *apud* ROY et al (op cit) chamou de “efeito da razão solo:solução”. Esse efeito decorre da influência que o aumento da quantidade de sorvente confere à capacidade sorciva dos solos, na medida em que fenômenos desorcivos de outros componentes podem ocorrer, gerando competição pelos sítios de sorção, ou mesmo modificando as condições químicas da solução (modificação da força iônica, do pH, etc). ROY et al (1992) argumentam que quando mantida constante a quantidade de sorvente, variando-se somente a concentração da solução, esse efeito não poderá ser considerado.

Foram construídas isotermas *ECI*, aproveitando resultados dos testes *RSS*, quando o tempo de equilíbrio (*DTE*) foi de 24 horas. Quando *DTE* foi maior que 24 horas, novos ensaios de *ECI* foram executados, tomando-se *RSS* adequadas, obtidas dos testes iniciais.

Como será verificado no ítem 8.3, algumas isotermas *ECI* não se mostraram suficientes para a estimativa dos parâmetros de sorção, pois

seus pontos não abrangeram adequadamente todo o intervalo de concentrações utilizado. A razão disto provém dos limites de RSS (ROY et (1992)), onde valores de %A menores que 10% devem ser descartados, e valores de RSS maiores que 1:4 não podem ser utilizados. Com esses limites, o “espectro” de sorção de alguns dos solos não pôde ser abrangido, como no caso de alguns íons para o solo Botucatu, que apresentam baixos valores de sorção. Para esses casos, procedimentos de ensaio para construção de isothermas CSI (RSS constante) foram utilizados.

8.2.9 – Estimativa dos parâmetros

A estimativa dos parâmetros foi feita através da adequação de curvas teóricas (modelos de sorção) aos dados das isothermas. Três modelos foram utilizados: Linear, Freundlich e Langmuir (ver Capítulo 4, item 4.8.5). A aplicação desses modelos para solos é clássica, e cabe salientar que eles fazem parte do programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1984 e 1985), utilizado para a estimativa dos parâmetros de transporte nas colunas de difusão (ver Capítulo 9). Através da comparação dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) entre as curvas teóricas, o modelo mais adequado para cada elemento e solo foi escolhido.

No modelo Linear uma reta ($y = ax + b$) foi ajustada diretamente aos pontos experimentais através de regressão linear, utilizando-se o método dos “mínimos quadrados” existente no programa Microsoft Excel (97). O coeficiente de distribuição, K_d [L^3M^{-1}], é o coeficiente angular dessa reta (ver Figura 4.12 , Capítulo 4).

Dois procedimentos foram adotados para a estimativa dos parâmetros no modelo de Freundlich (ver item 4.7.5, Capítulo 4): linearização dos dados de sorção e regressão não linear. A linearização foi feita conforme a equação (4.16) e recebeu a denominação de *Freundlich*. Para a regressão não linear utilizou-se o programa Curve Expert 1.3, onde o método de Levenberg-Marquardt de otimização é considerado. Segundo informações contidas nesse programa, este método combina o método da máxima

descendente (tradução livre do termo inglês *steepest-descent*) com as Séries de Taylor para a otimização não linear. Esse último método recebeu a denominação de *Freundlich NL*.

No modelo de Langmuir dois processos de linearização foram adotados. No primeiro, aqui denominado somente de *Langmuir*, as variáveis C_e e S foram invertidas ($1/C_e$ versus $1/S$), conforme a equação (4.22). O segundo, aqui denominado de *Langmuir II*, corresponde ao da equação (4.23), onde normaliza-se o eixo das ordenadas, fazendo C_e/S versus C_e . Para regressão não linear o mesmo procedimento do modelo de Freundlich foi utilizado (programa Curve Expert), recebendo a denominação de *Langmuir NL*.

8.3 – Resultados

8.3.1 – Determinação do Tempo de Equilíbrio (*DTE*)

Os resultados de *DTE* para todos os íons e solos são apresentados na Tabela 8.2. Inclusos estão os respectivos valores de A (equação 8.7), B (equação 8.10) e RSS . O equilíbrio da sorção foi atingido em 24 horas para todos os íons e solos, com exceção do Cd^{2+} para a amostra SG (solução monoiônica), o qual levou 48 horas até o equilíbrio. As soluções em branco não mostraram instabilidade química durante o período de 72 horas de rotação, com valores de B de -2,0 a 2,6% (Tabela 8.2). Estes valores situam-se dentro do intervalo de $\pm 3\%$, variação máxima adotada para esse estudo.

Para a execução de *DTE* procurou-se escolher valores de RSS que se situem dentro do intervalo de 10 e 30% para A . Entretanto, como pode ser observado na Tabela 8.2, alguns valores de A do Cd^{2+} superaram 30% (amostras SG-monoiônica, BOT-multiônica, mistura 1 e 3 - multiônica). A escolha dos valores RSS foi feita de forma a conferir maior operacionalidade

aos experimentos, utilizando-se, quando possível, apenas uma *RSS* para vários íons, analisando-os todos em somente um ensaio.

Tabela 8.2 – Resultados dos ensaios para determinação do tempo de equilíbrio (*DTE*), incluindo suas razões solo:solução (*RSS*), porcentagens de sorção (*A*) e testes com as soluções em branco (*B*).

Solo	Íon	Tipo de Solução	<i>RSS</i>	%<i>A</i>	<i>t_e</i> (horas)	%<i>B</i>
<u>SG</u>	Cl ⁻	Monoiônica	1:10	17.93	24	-1.18
	Cl ⁻	Multiônica	<i>SN</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>	1.70
	F ⁻	Monoiônica	1:20	22.43	24	0.51
	F ⁻	Multiônica	1:20	32.94	24	0.75
	K ⁺	Monoiônica	1:20	27.98	24	0.00
	K ⁺	Multiônica	1:20	15.61	24	2.62
	Cd ²⁺	Monoiônica	1:20	38.10	48	0.00
	Cd ²⁺	Multiônica	1:511	31.32	24	0.07
<u>BOT</u>	Cl ⁻	Monoiônica	1:10	9.72	24	-0.79
	Cl ⁻	Multiônica	<i>SN</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>	0.95
	F ⁻	Monoiônica	1:4	29.36	24	0.24
	F ⁻	Multiônica	1:10	23.08	24	0.33
	K ⁺	Monoiônica	1:4	25.12	24	-1.45
	K ⁺	Multiônica	1:10	9.42	24	0.12
	Cd ²⁺	Monoiônica	1:10	20.25	24	0.02
	Cd ²⁺	Multiônica	1:10	79.27	24	2.39
<u>Mistura 1</u>	Cl ⁻	Multiônica	<i>SN</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>	1.08
	F ⁻	Multiônica	1:12	21.7	24	0.00
	K ⁺	Multiônica	1:12	15.29	24	-2.04
	Cd ²⁺	Multiônica	1:100	29.6	24	0.00
<u>Mistura 2</u>	Cl ⁻	Multiônica	<i>SN</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>	-0.67
	F ⁻	Multiônica	1:12	23.4	24	-0.01
	K ⁺	Multiônica	1:12	19.74	24	0.88
	Cd ²⁺	Multiônica	1:100	42.69	24	0.00

<u>Mistura 3</u>	Cl ⁻	Multiônica	SN	SN	SN	0.04
	F ⁻	Multiônica	1:12	32.74	24	0.00
	K ⁺	Multiônica	1:12	18.71	24	0.58
	Cd ²⁺	Multiônica	1:100	49.00	24	0.00

SN – Sorção Nula

8.3.2 – Isotermas de sorção e estimativa de parâmetros

Nesse ítem serão apresentadas as isotermas de sorção ECl , e CSI (ver item 8.2.8) quando necessária, de todos os íons e solos. Inclusos estão as respectivas curvas teóricas ajustadas (modelos Linear, Freundlich e Langmuir) e os parâmetros estimados. Ao final serão apresentadas tabelas contendo resumos dos resultados obtidos, discussões e conclusões gerais sobre os ensaios de equilíbrio em lote e seus resultados.

8.3.2.1 – Solo Serra Geral

- *Cloreto*

Na Figura 8.1 é apresentada a isoterma ECl do Cl⁻ (solução monoiônica) com as curvas teóricas ajustadas e os parâmetros estimados. Observa-se que todos os modelos, com exceção do modelo linear, ajustaram-se muito bem aos dados reais, sendo o de Langmuir o que obteve o melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9969$). A sorção desse elemento revela sua ineficiência como elemento conservativo quando em soluções monoiônicas de $ClCd_2.2H_2O$.

O Cl⁻ não apresentou sorção para a amostra SG quando em solução multiônica.

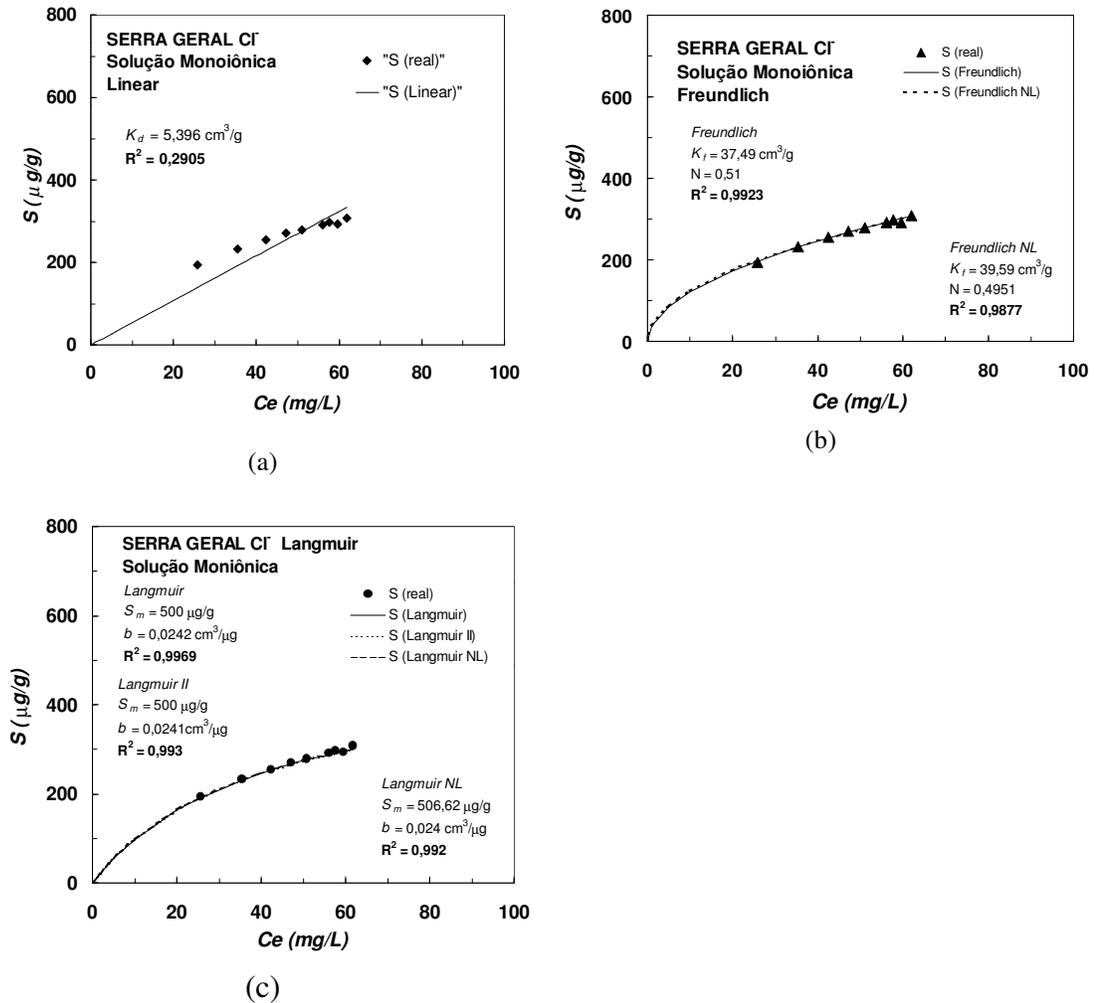


Figura 8.1 – Isotherma *ECl* do Cl^- (solução monoiónica) para a amostra SG, com as curvas teóricas ajustadas: (1) modelo Linear; (2) modelos Freundlich e (3) modelos Langmuir.

- *Fluoreto*

A isoterma *ECl* do F^- para a solução monoiónica ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é apresentada na Figura 8.2, com as curvas teóricas ajustadas. Em função dos baixos coeficientes de determinação de todos os modelos (máximo valor de $R^2 = 0,8158$ para o modelo de *Langmuir NL*), decidiu-se por não utilizar os parâmetros de sorção desta isoterma, optando-se pelo procedimento de ensaio *CSI*, como mostrado pela Figura 8.3. Seus resultados foram

satisfatórios, sendo que o melhor ajuste se deu para o modelo *Langmuir II* ($R^2 = 0,9957$).

A isoterma *ECl* do F^- para a solução multiônica encontra-se na Figura 8.4, junto às curvas teóricas ajustadas. O modelo que melhor se ajustou à essa isoterma foi o *Freundlich NL*, onde $R^2 = 0,955$.

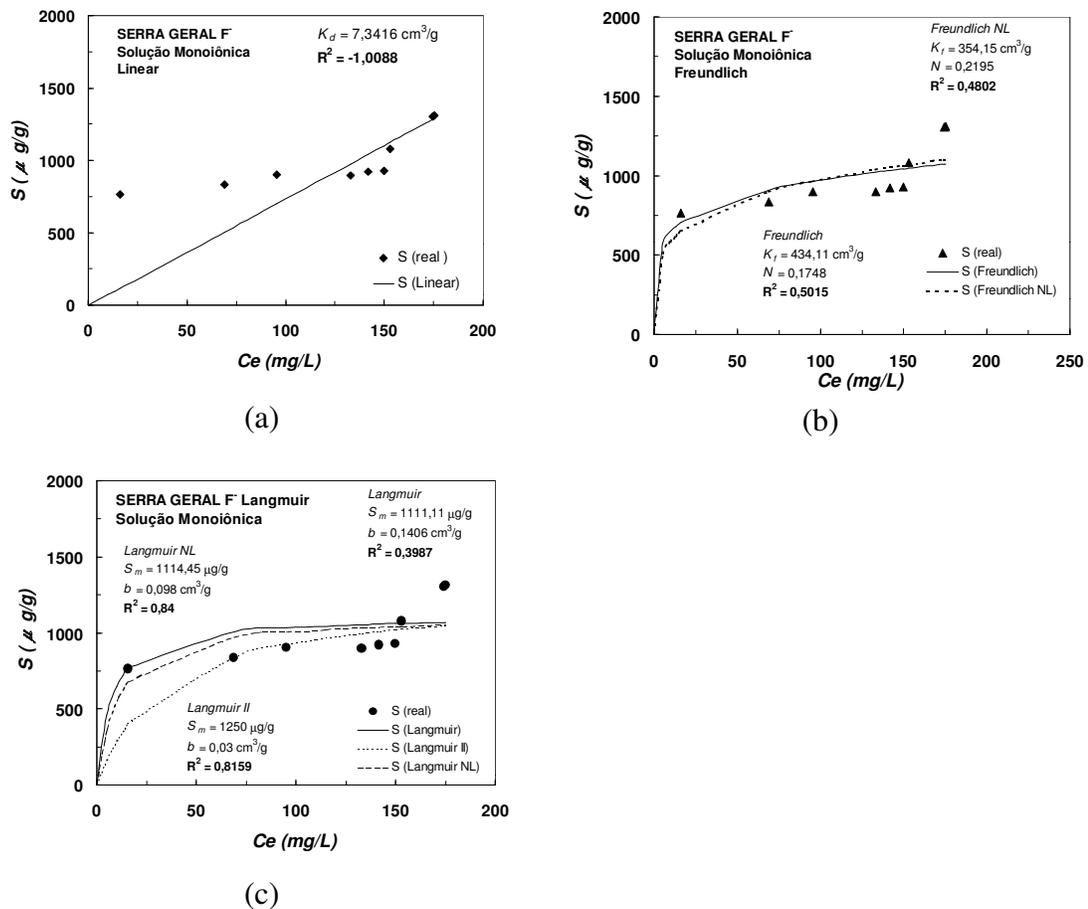


Figura 8.2 - Isotherma de sorção *ECl* do F^- para o solo Serra Geral (solução monoônica) com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos Freundlich e (c) modelos Langmuir.

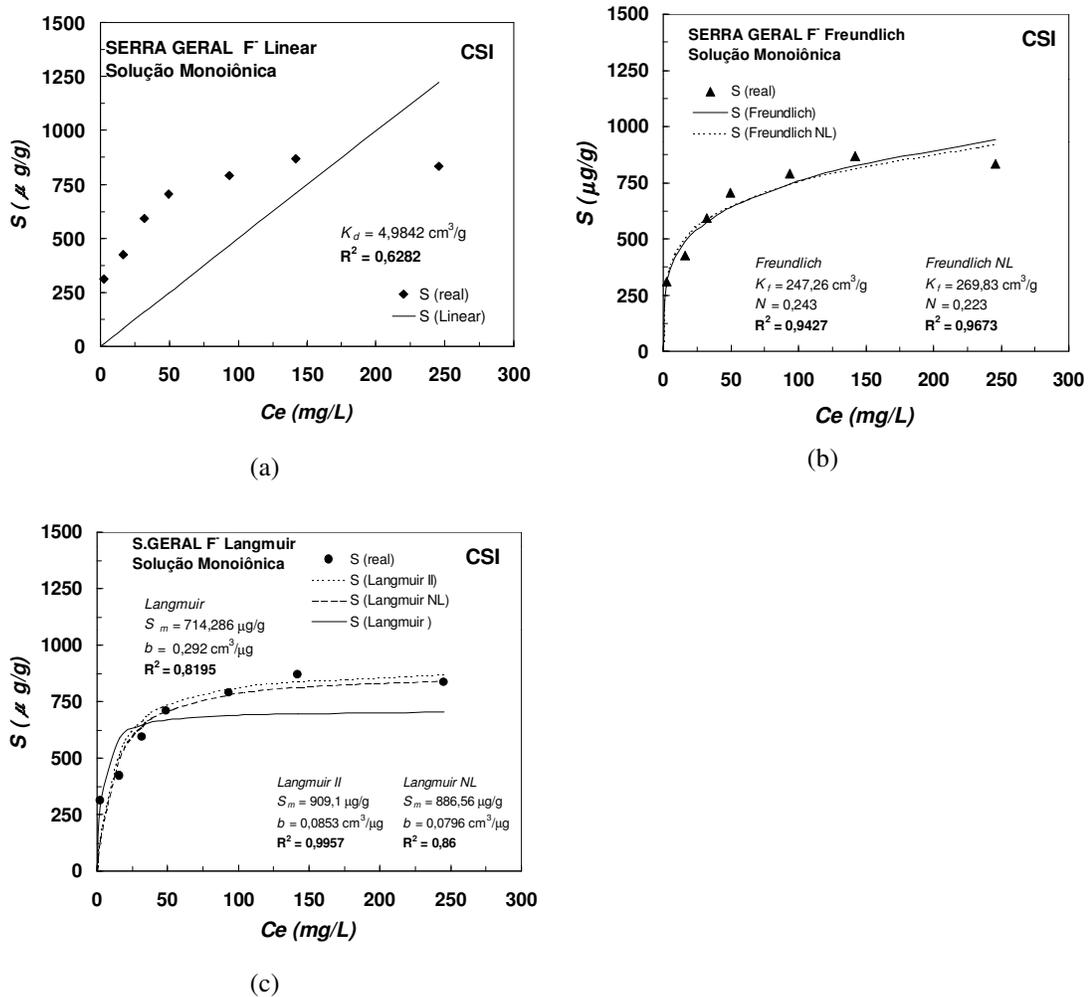
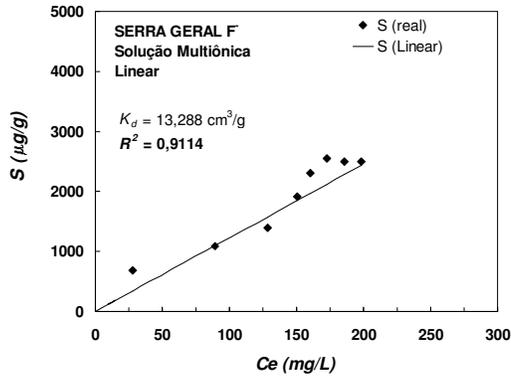
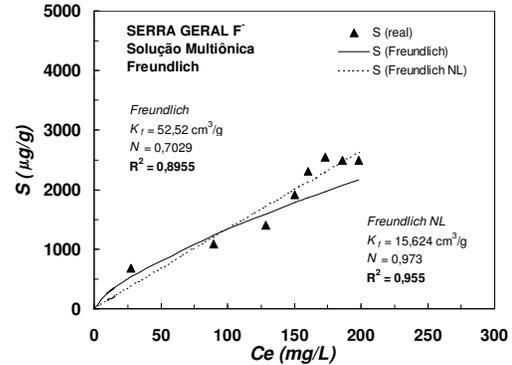


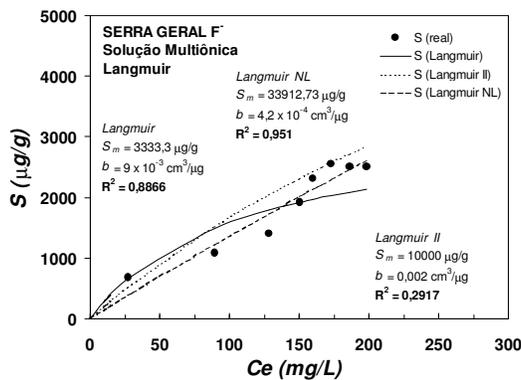
Figura 8.3 - Isotherma de sorção *CSI* do F^- para o solo Serra Geral (solução monoiónica) com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos Freundlich e (c) modelos Langmuir.



(a)



(b)



(c)

Figura 8.4 – Isoterma de sorção *ECl* do F⁻ para o solo Serra Geral (solução multiônica), com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear ; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- *Potássio*

Dois ensaios *ECl* foram realizados para o K⁺ no solo Serra Geral, utilizando a solução monoônica de KF.2H₂O. Como pode ser visto na Figura 8.5, nenhum dos dois ensaios forneceu isotermas razoáveis para o ajuste de qualquer dos modelos utilizados. Desta forma, um novo ensaio foi realizado, utilizando procedimentos para construção de isoterma *CSI*, e seus resultados estão apresentados na Figura 8.6. Nessa isoterma o melhor ajuste foi o do modelo *Langmuir NL* ($R^2 = 0,98$).

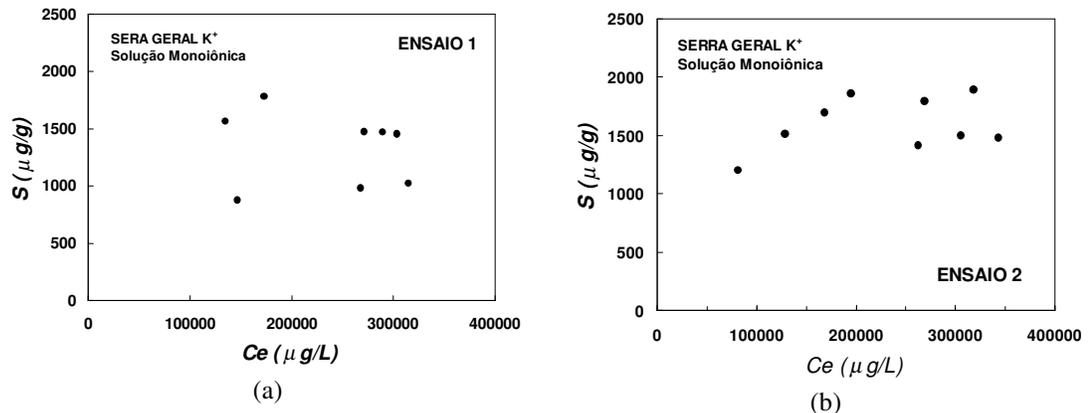


Figura 8.5 – Isotermas de sorção *ECI* do K^+ para o solo Serra Geral (solução monoiónica).

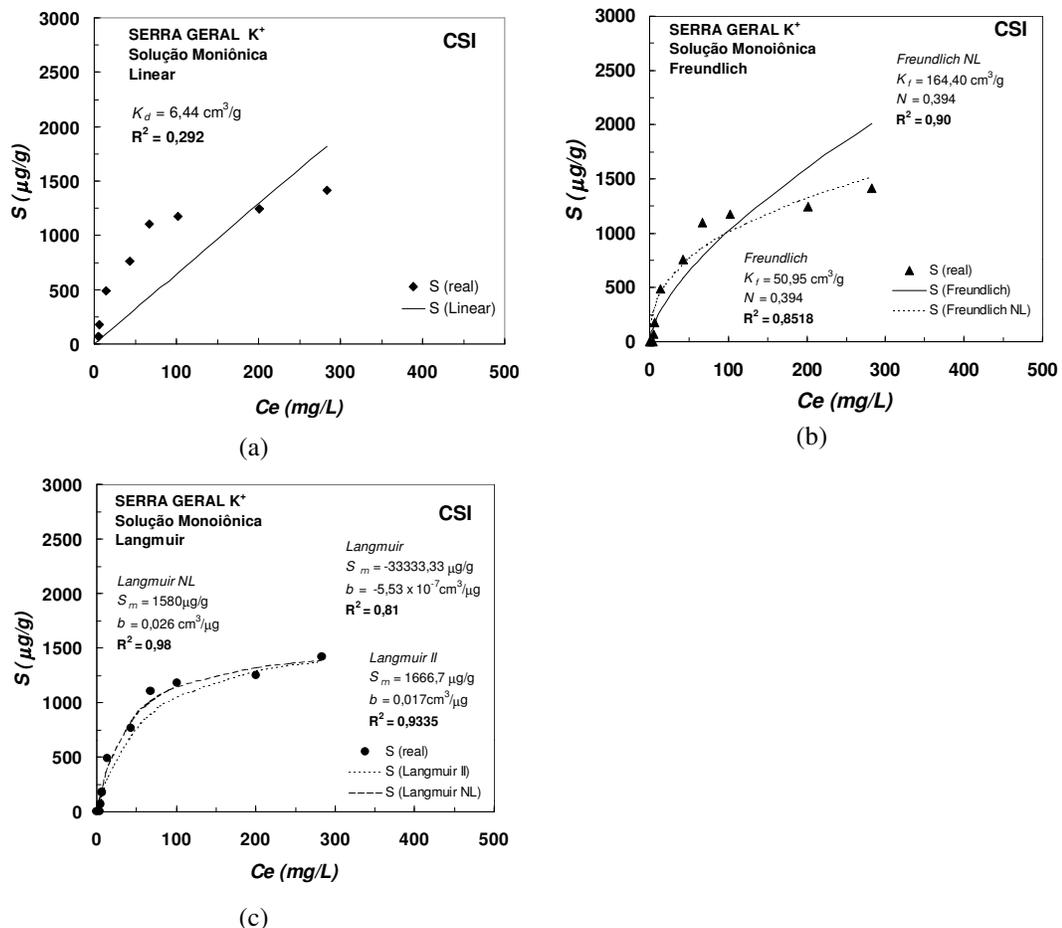


Figura 8.6 – Isoterma de sorção *CSI* do K^+ para o solo Serra Geral (solução monoiónica) com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

A isoterma *ECl* produzida com a solução multiônica foi satisfatória, sendo que o modelo *Langmuir* obteve o melhor ajuste ($R^2 = 0,9541$), como mostra a Figura 8.7 .

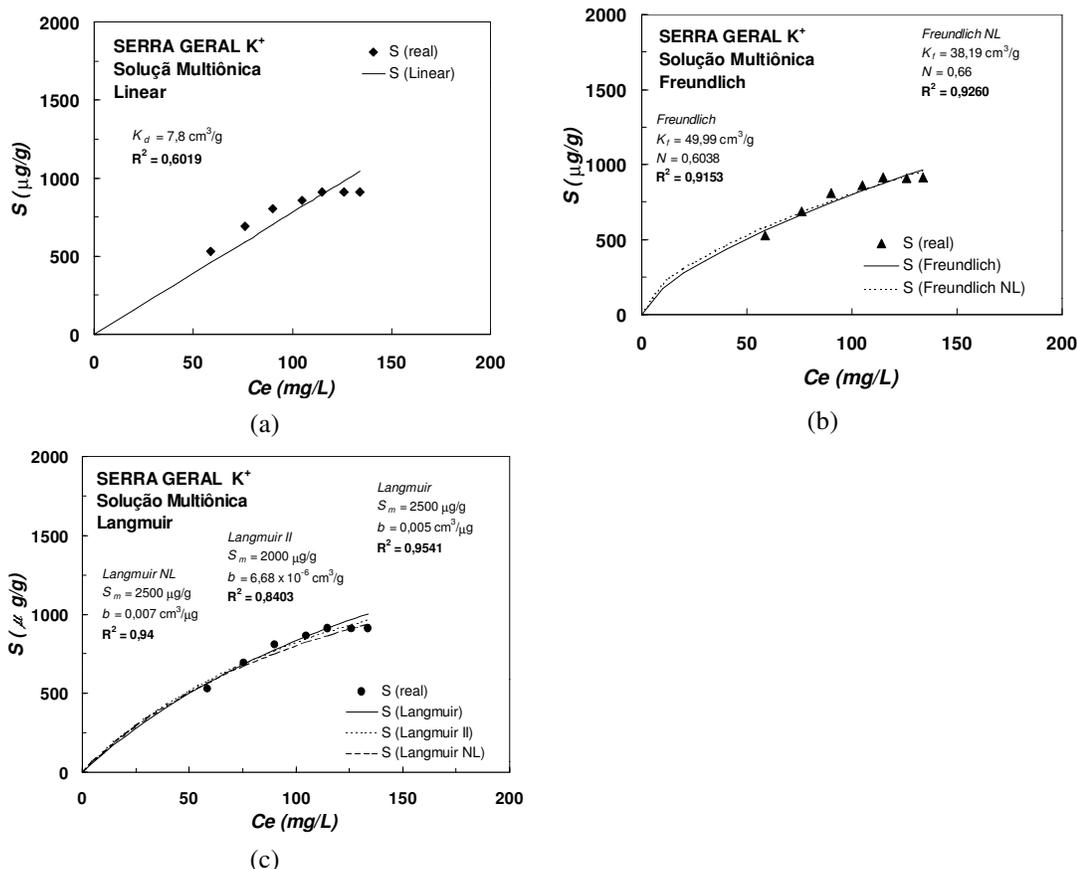


Figura 8.7 – Isoterma de sorção *ECl* do K^+ para o solo Serra Geral (solução multiônica) com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- *Cádmio*

O ajuste dos modelos de Freundlich na isoterma *ECl* do Cd^{2+} (Figura 8.8) para a solução mono iônica de $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ forneceu parâmetros relativamente estranhos, sendo que a isoterma produzida foi do tipo “desfavorável”, segundo a nomenclatura utilizada por CLEARY (1991). O ajuste do modelo de Langmuir mostrou valores de sorção (*S*) negativos para

dois tipos de linearização (*Langmuir* e *Langmuir II*), o que certamente não corresponde a realidade dos dados produzidos. Um novo ensaio foi executado utilizando o procedimento para isoterma *CSI* e seus resultados encontram-se na Figura 8.9 . O modelo de *Langmuir II* foi o que obteve o melhor ajuste ($R^2 = 0,9569$) nesse novo procedimento.

A isoterma *ECl* do Cd^{2+} para a solução multiônica foi satisfatória e é apresentada na Figura 8.10. O modelo *Langmuir II* foi o que obteve o melhor ajuste ($R^2 = 0,9379$).

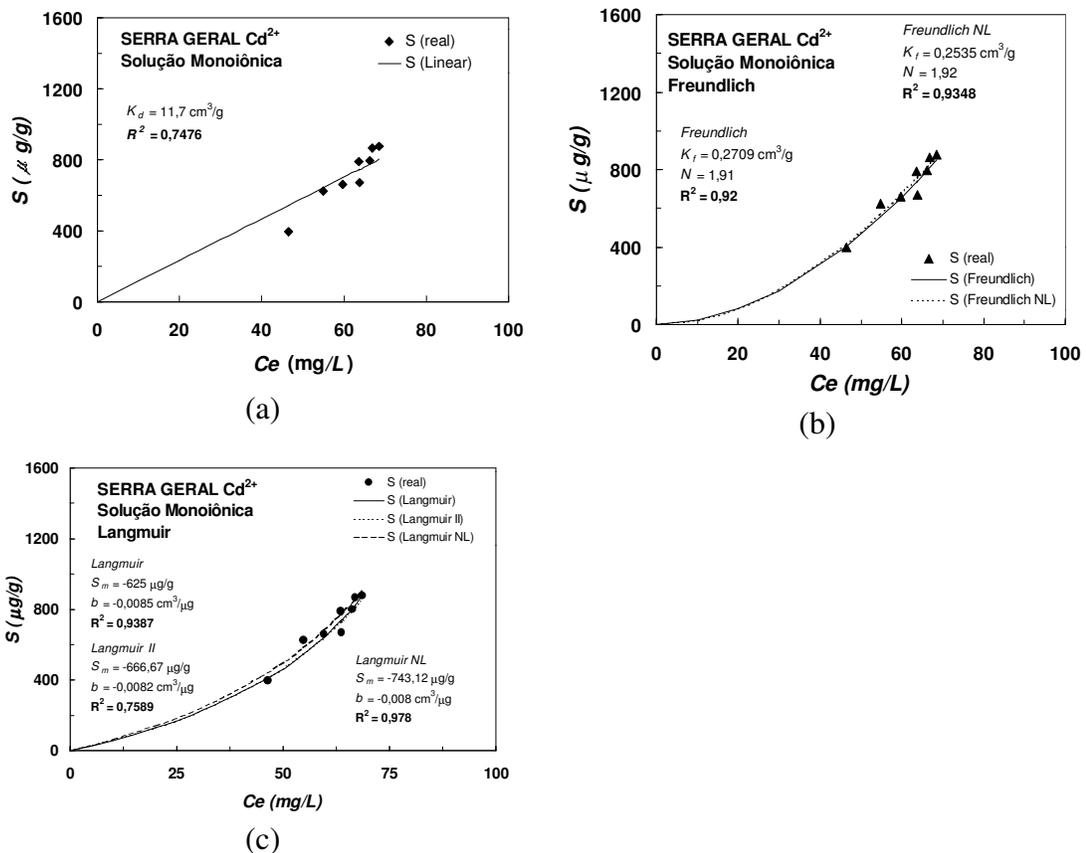
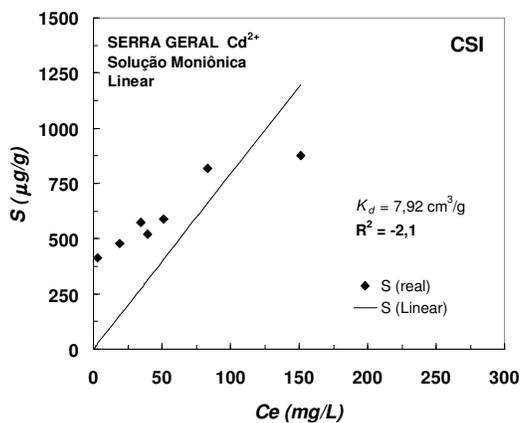
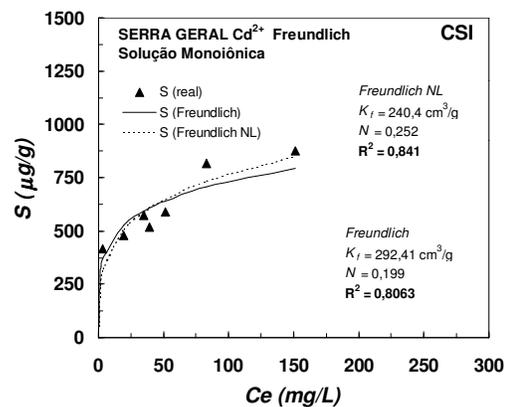


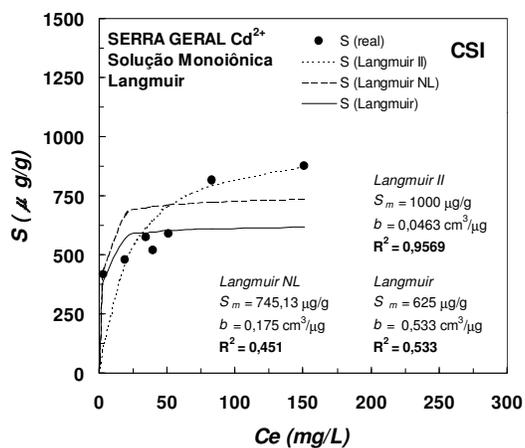
Figura 8.8 – Isoterma de sorção *ECl* do Cd^{2+} para o solo Serra Geral (solução monoônica), apresentando as curvas teóricas ajustadas:(a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.



(a)



(b)



(c)

Figura 8.9 – Isotherma de sorção *CSI* do Cd²⁺ (solução monoiónica) para o solo Serra Geral com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

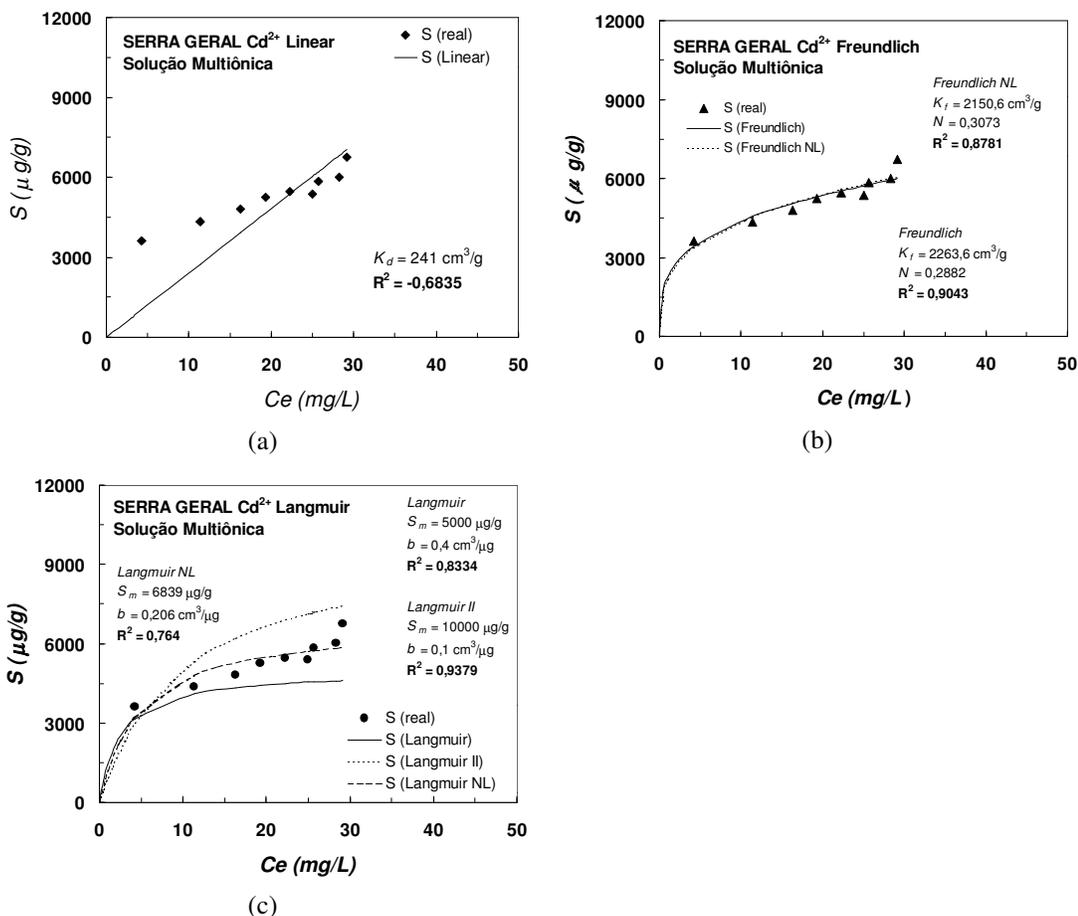


Figura 8.10 – Isotherma de sorção *ECl* do Cd^{2+} para o solo Serra Geral (solução multiônica), com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos Freundlich e (c) modelos Langmuir.

8.3.2.2 – Solo Botucatu

- Cloreto

A isoterma de sorção *ECl* do Cl^- para a solução monoônica é apresentada na Figura 8.11. Como pode ser observado, os dados de sorção se agruparam muito na isoterma, prejudicando o ajuste de curvas e a estimativa dos parâmetros. Dessa forma procedimentos para construção da isoterma *CSl* foram feitos, resultando na isoterma da Figura 8.12, onde encontram-se também as curvas ajustadas. Destaca-se o modelo de *Langmuir NL*, que obteve o melhor ajuste ($R^2 = 0,9760$). Como os

parâmetros do modelo *Langmuir* foram negativos, ele foi descartado da análise. O Cl^- não foi sorvido pelo solo Botucatu para a solução multiônica.

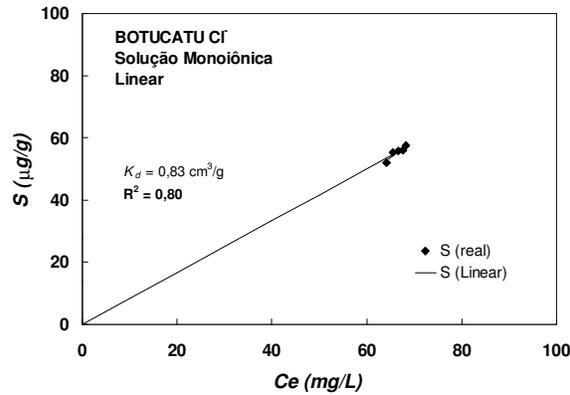


Figura 8.11 – Isoterma de sorção *ECI* (solução mono iônica) do solo Botucatu, com a curva do modelo Linear ajustada.

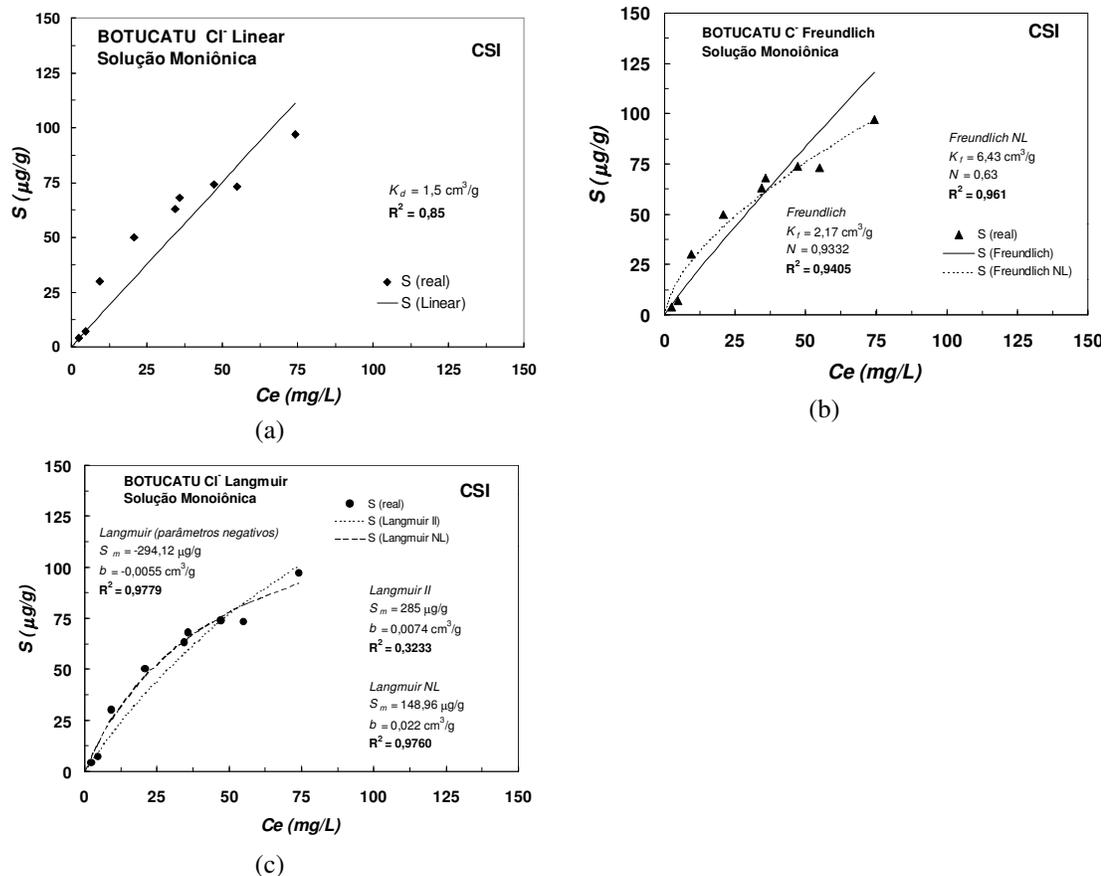


Figura 8.12 – Isoterma de sorção *CSI* do Cl^- (solução mono iônica) para o solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas:(a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelo de Langmuir.

- Fluoreto

Na Figura 8.13 é apresentada a isoterma *ECl* do F^- para a solução monoîônica. Mais uma vez a estimativa dos parâmetros de sorção foi prejudicada pelo agrupamento dos dados, sendo que nem foi possível o ajuste não linear para o modelo de Langmuir (Figura 8.13c). Dessa maneira, procedimentos para construção da isoterma *CSl* foram executados para suprir essa deficiência, e seus resultados encontram-se na Figura 8.14. Como pode ser observado nessa última figura, o modelo que melhor se ajustou à isoterma foi o *Langmuir II* ($R^2 = 0,9821$).

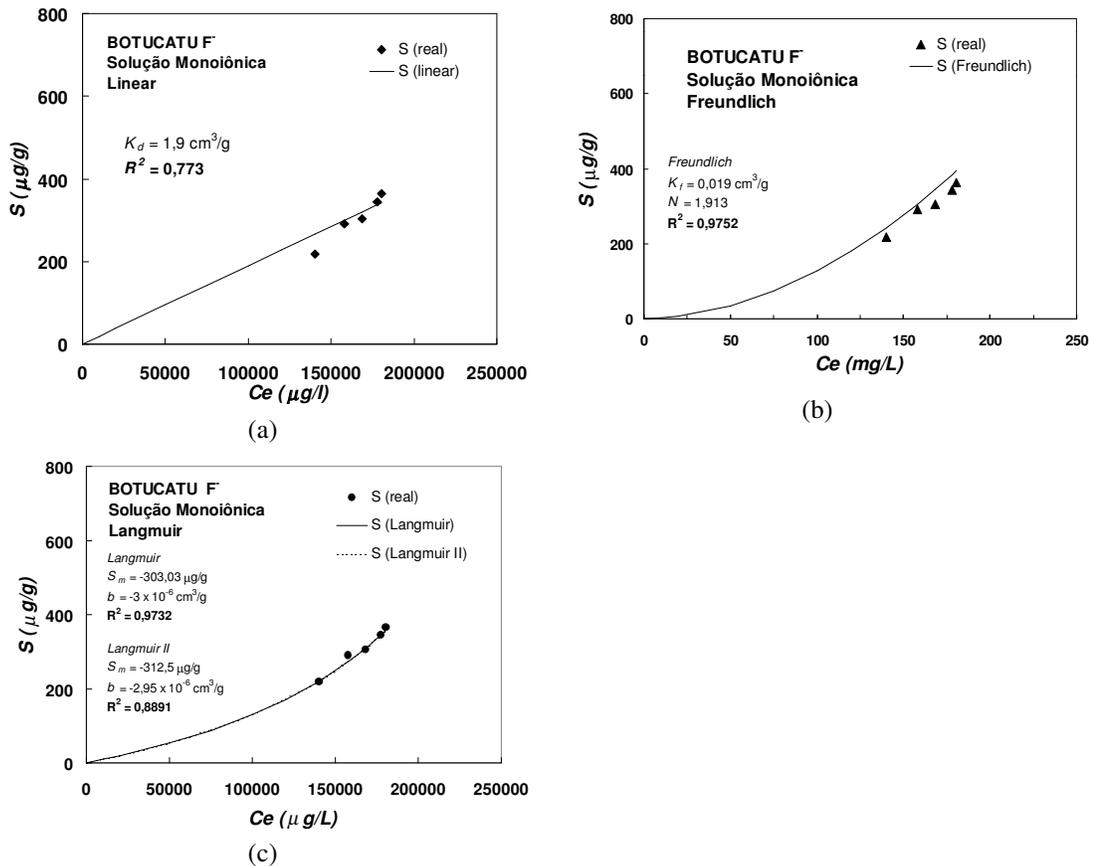


Figura 8.13 – Isotherma de sorção *ECl* do F^- (solução monoîônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

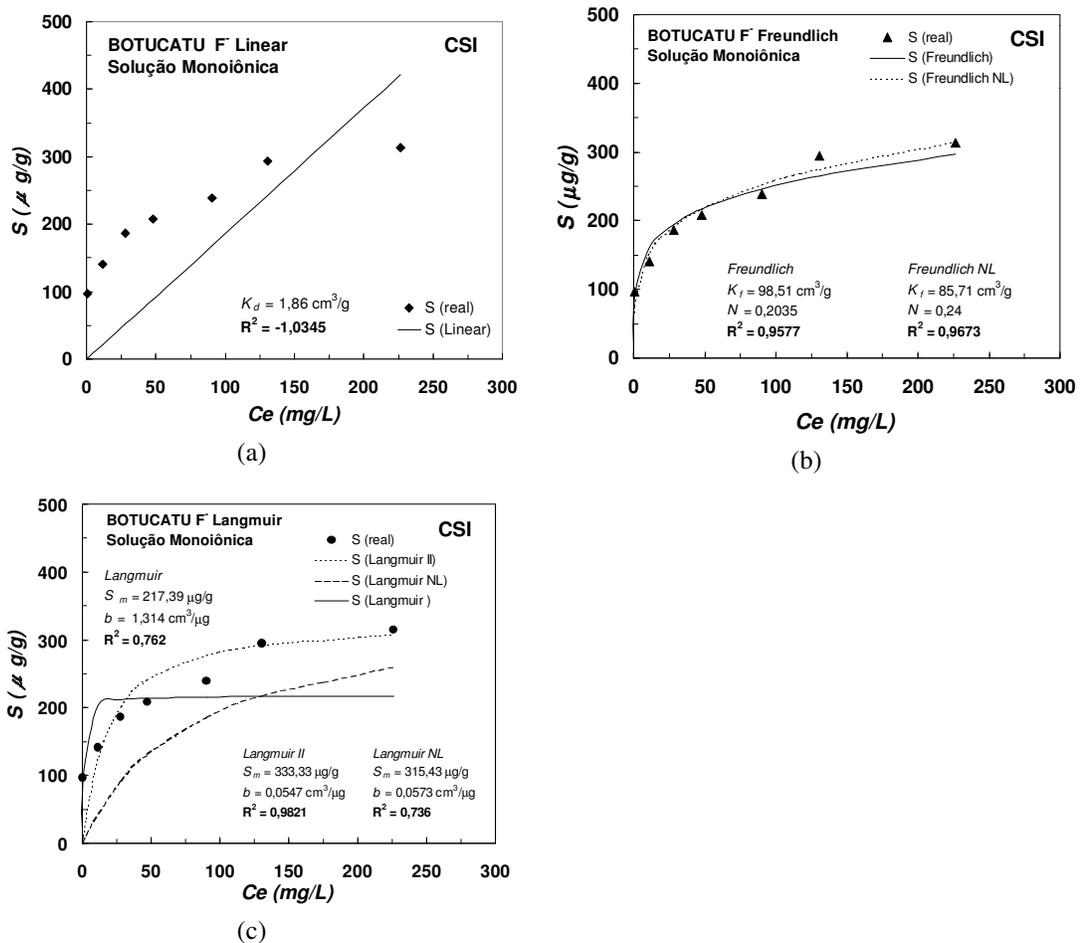


Figura 8.14 – Isoterma de sorção *CSI* do F^- (solução monoiónica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

A isoterma de sorção *ECI* do F^- para a solução multiônica encontra-se na Figura 8.15. Como pode ser observado nesta figura, não foi possível obter bons ajustes com os modelos, como evidenciam os baixos valores de R^2 obtidos (ver Figura 8.15). Salienta-se que não foi possível efetuar regressão não linear para o modelo de Langmuir. Procedimentos para a

construção da isoterma *CSI* foram então utilizados, resultando na isoterma apresentada na Figura 8.16. Bons ajustes foram obtidos para a isoterma *CSI*, onde o modelo *Freundlich* foi o que apresentou o maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9929$).

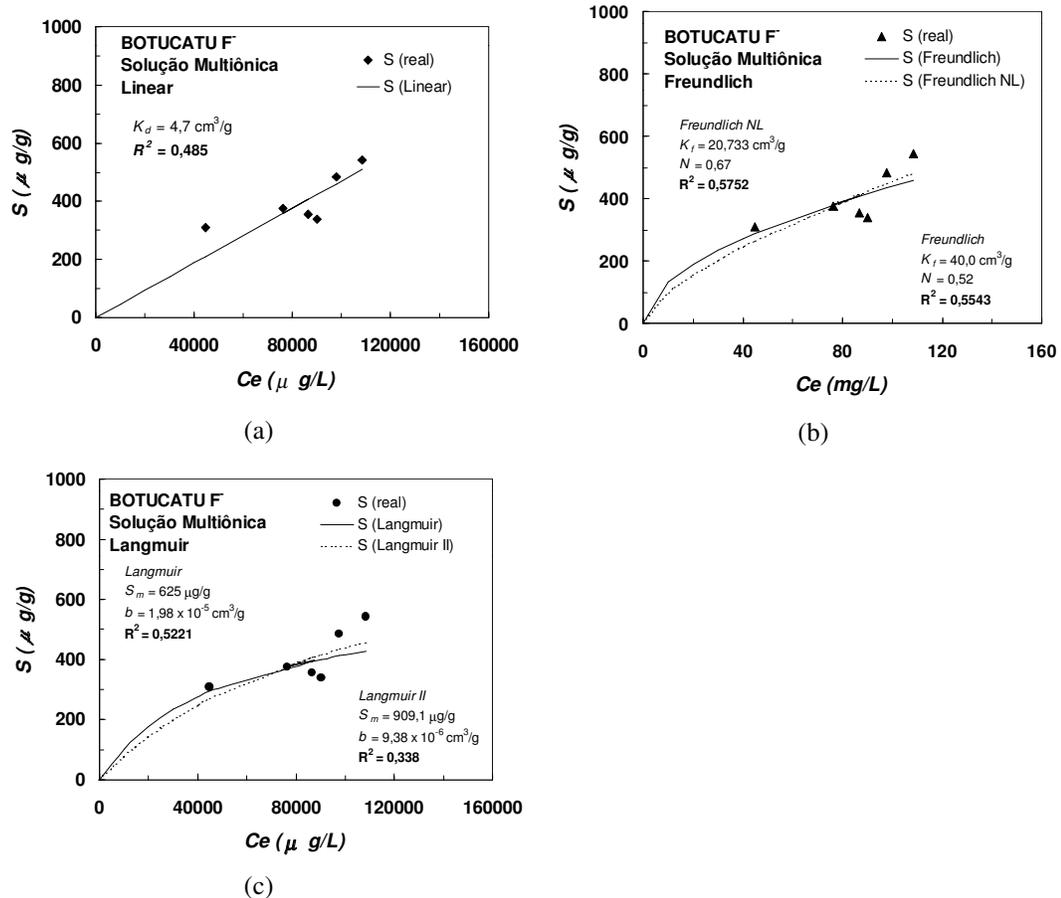


Figura 8.15 – Isotherma de sorção *ECI* do F^- (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

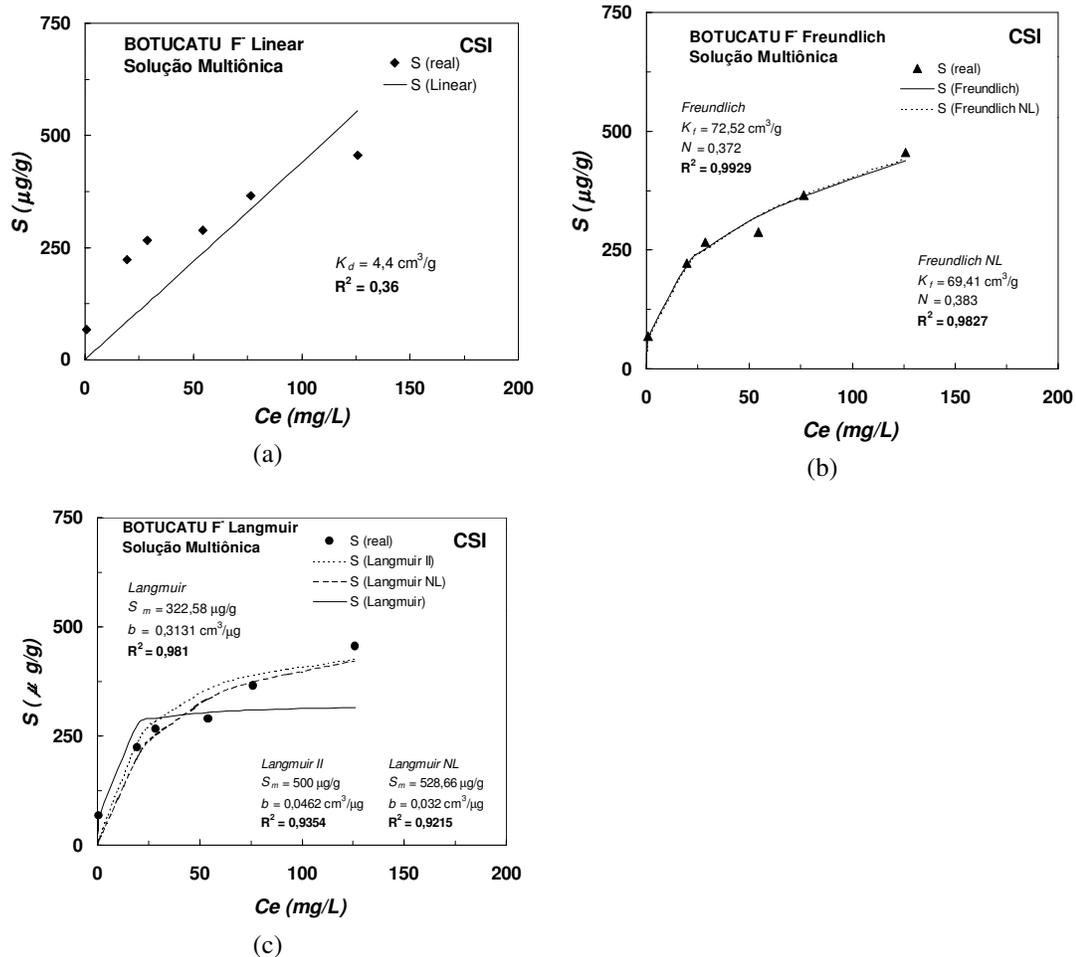


Figura 8.16 – Isoterma de sorção *CSI* do F^- (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelo de Freundlich e (c) modelo de Langmuir.

- *Potássio*

A isoterma de sorção *ECl* do K^+ (solução monoônica) está apresentada na Figura 8.17, junto às curvas teóricas ajustadas. Devido ao agrupamento dos dados, a estimativa dos parâmetros ficou prejudicada,

como visto pelos baixos valores de R^2 dos ajustes. Salienta-se que não foi possível efetuar regressão não-linear para o modelo Langmuir (*Langmuir NL* - Figura 17c). Dessa forma procedimentos para isoterma *CSI* foram executados e seus resultados são apresentados na Figura 8.18. Como pode ser observado nessa última figura, o modelo que melhor se ajustou a isoterma *CSI* foi o *Langmuir II* ($R^2 = 0,99$). Salienta-se que o uso do modelo *Langmuir* produziu parâmetros negativos (Figura 8.17c), e portanto ele foi descartado da análise.

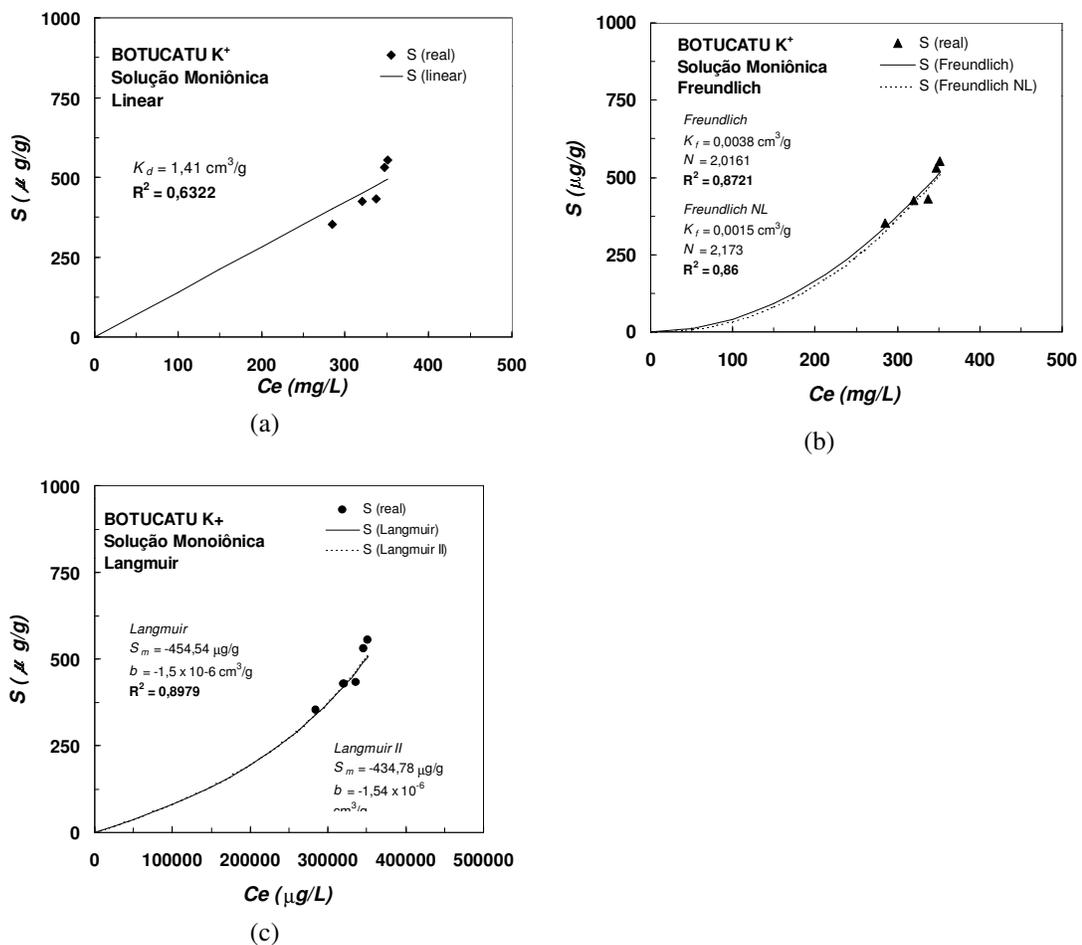


Figura 8.17 – Isotherma de sorção *ECl* do K^+ (solução monoiónica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelo de Freundlich e (c) modelo de Langmuir.

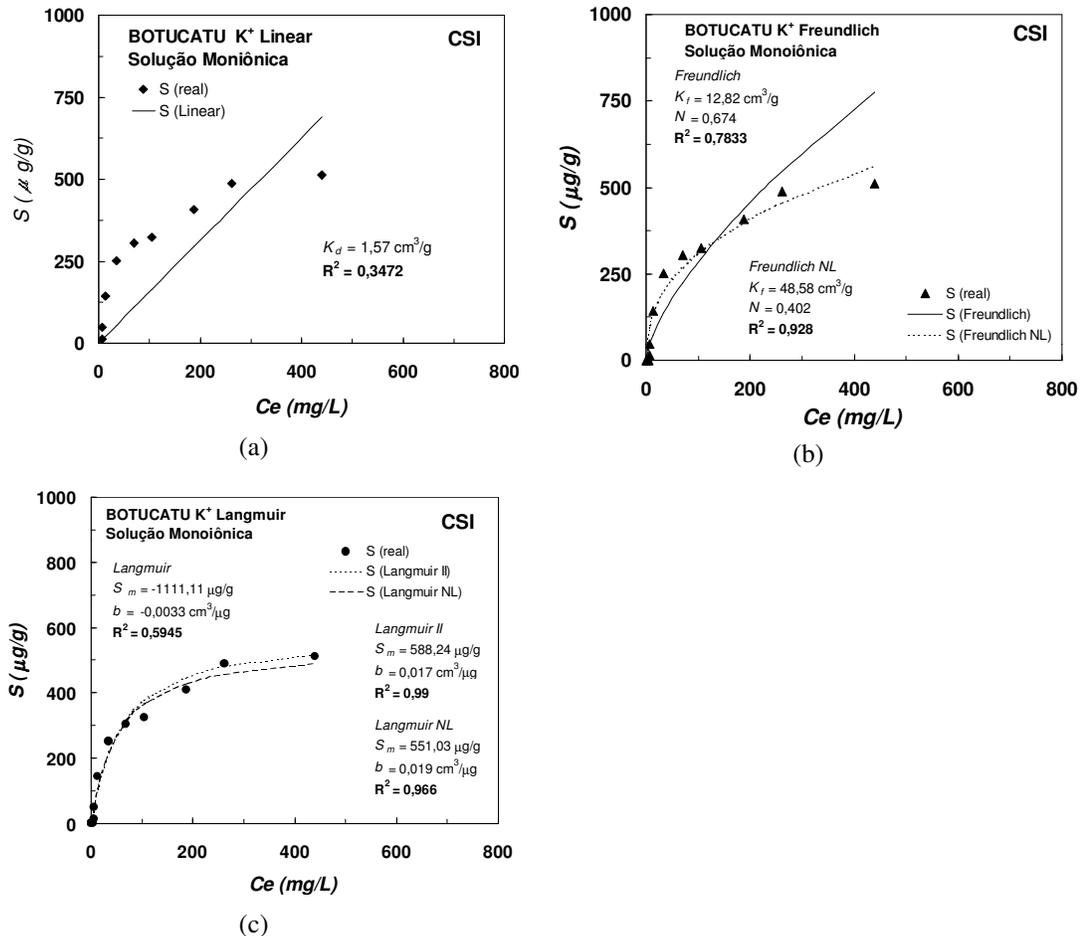


Figura 8.18 – Isoterma *CSI* do K^+ (solução monoiónica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

A isoterma *ECI* do K^+ para o solo Botucatu (solução multiiónica) encontra-se na Figura 8.19. Devido ao agrupamento dos dados, a estimativa dos parâmetros ficou prejudicada e procedimentos para isoterma *CSI* foram executados. A Figura 8.20 mostra os resultados satisfatórios desse último procedimento, onde a curva melhor ajustada foi a do modelo *Langmuir NL* ($R^2 = 0,9860$).

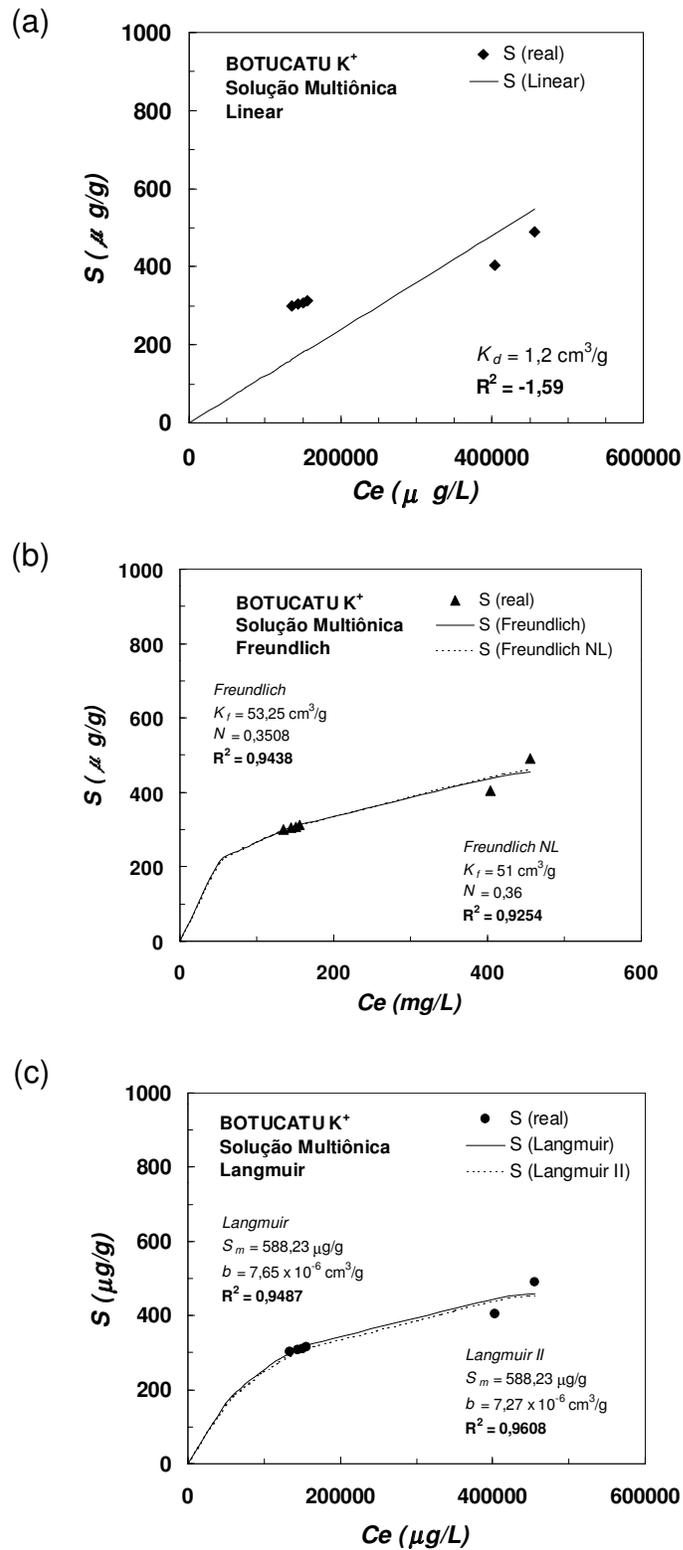


Figura 8.19 – Isotherma de sorção *ECl* do K⁺ (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

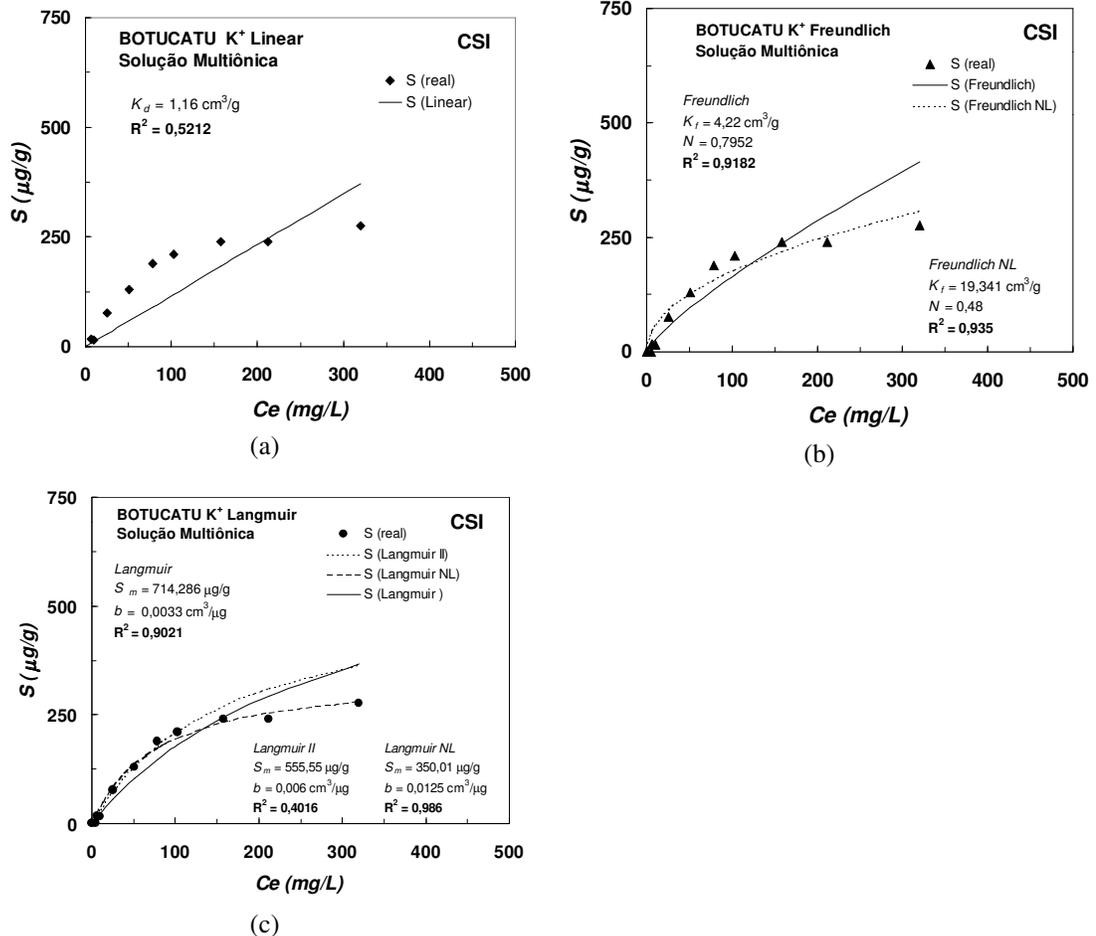


Figura 8.20 – Isotherma de sorção *CSI* do K^+ (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelo de Freundlich e (c) modelo de Langmuir.

- *Cádmio*

A isoterma *ECl* do Cd^{2+} para o solo Botucatu (solução monoônica) não foi construída devido aos baixos valores de sorção (*A*), situando-se em sua maioria abaixo de 10% , com exceção das amostra com *RSS* de 1:4 e 1:10. A partir dessa constatação, procedimentos *CSI* foram aplicados, gerando melhores resultados, como mostrado na Figura 8.21.

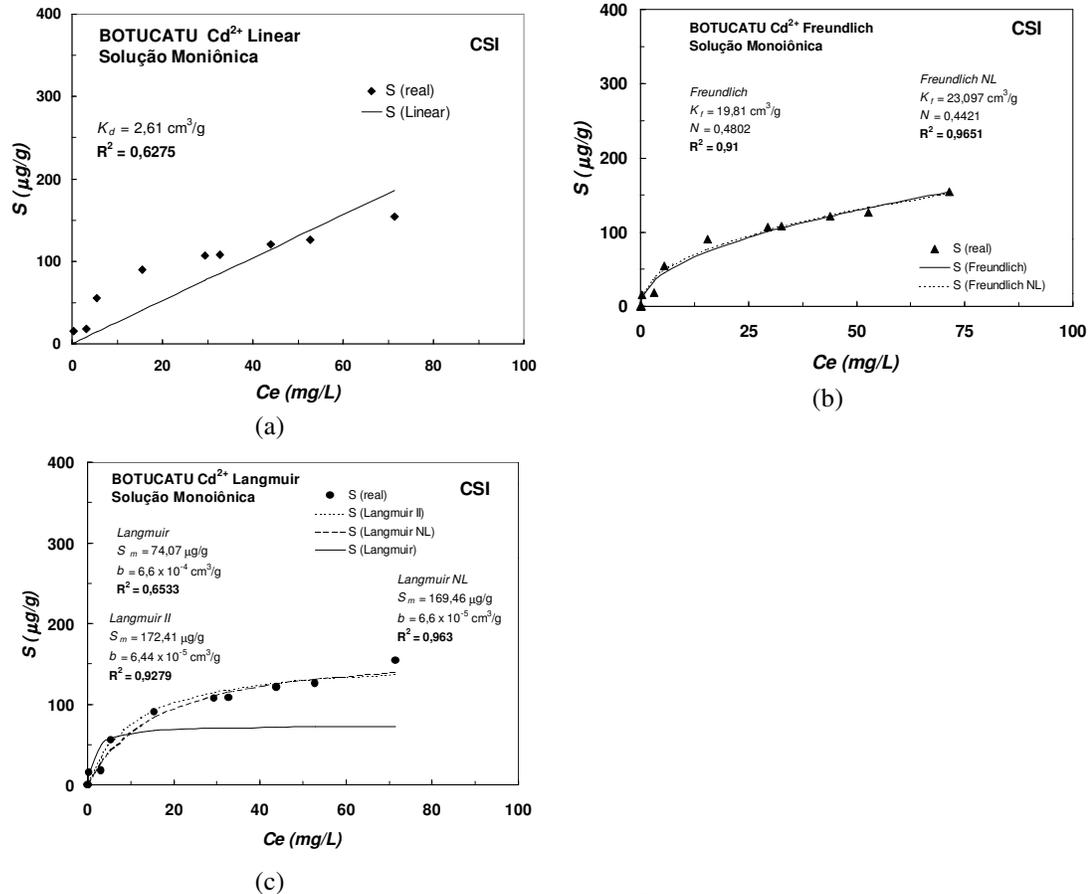


Figura 8.21 – Isoterma de sorção *CSI* do Cd²⁺ (solução monoîônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

A isoterma *ECl* do Cd²⁺ para o solo Botucatu (solução multiîônica), bem como as curvas ajustadas são apresentadas na Figura 8.22. Os resultados mostram bons ajustes de curvas para todos os modelos, com exceção do modelo linear, sendo a equação *Freundlich* a que obteve o melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9950$).

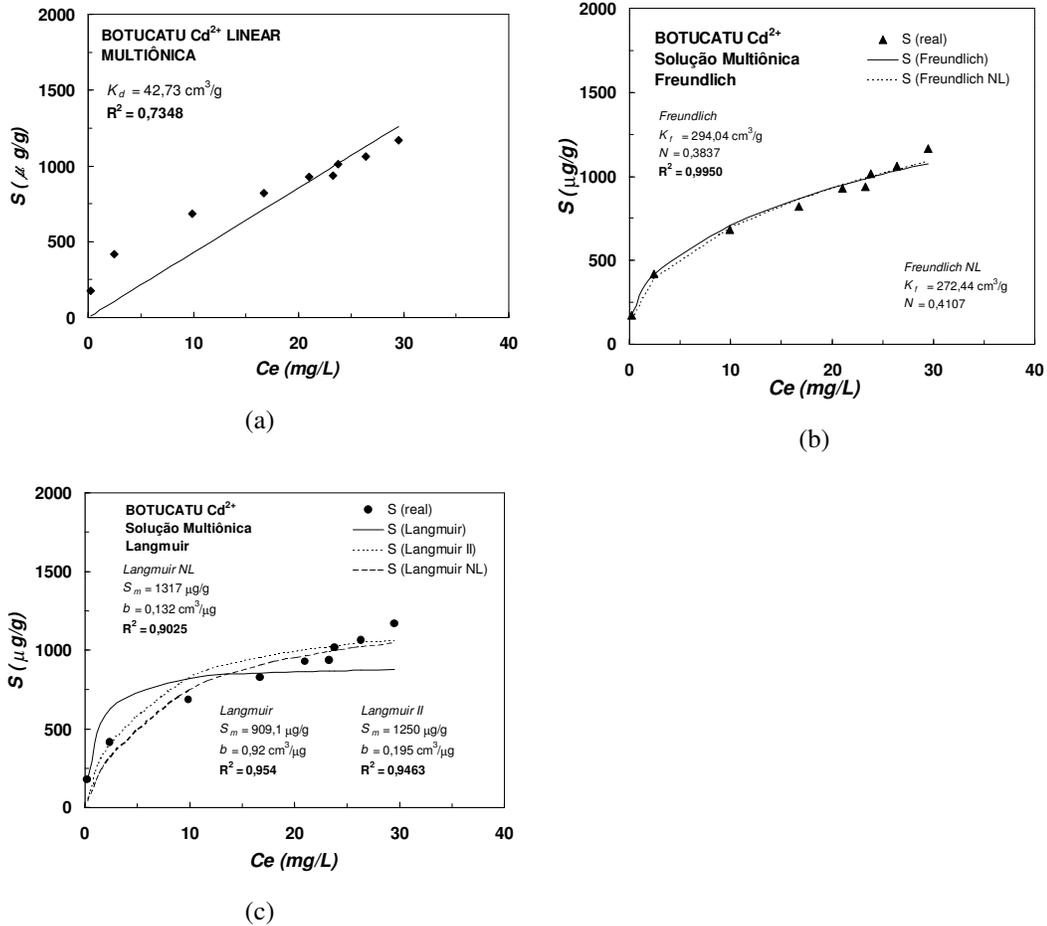


Figura 8.22 – Isotherma de sorção *ECl* do Cd²⁺ (solução multiônica) do solo Botucatu, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

8.3.2.3 – Mistura 1

Como visto no item 8.1, as misturas 1, 2 e 3 foram submetidas somente ao contato com as soluções multiônicas de CdC₂.2H₂O + KF.2H₂O. Nesse item são apresentadas suas isothermas com as curvas teóricas ajustadas.

Salienta-se que em nenhuma das misturas houve sorção do Cl⁻.

- Fluoreto

A isoterma *ECI* do F^- e suas curvas teóricas ajustadas encontram-se na Figura 8.23. Verifica-se que praticamente todos os modelos ajustaram-se bem à isoterma, com exceção do modelo *Langmuir II*, como comprovado pelos valores de R^2 (0,9347 – *Linear* ; 0,9343 – *Freundlich* ; 0,9366 *Freundlich NL* ; 0,9329 -*Langmuir* e 0,935 *Langmuir NL*). Devido ao seu maior valor de R^2 , o modelo *Freundlich NL* (Figura 8.23c) foi tido como o mais representativo da sorção do F^- para esse intervalo de concentrações, porém acredita-se que o uso dos outros modelos acima citados não incorrerá em diferenças consideráveis.

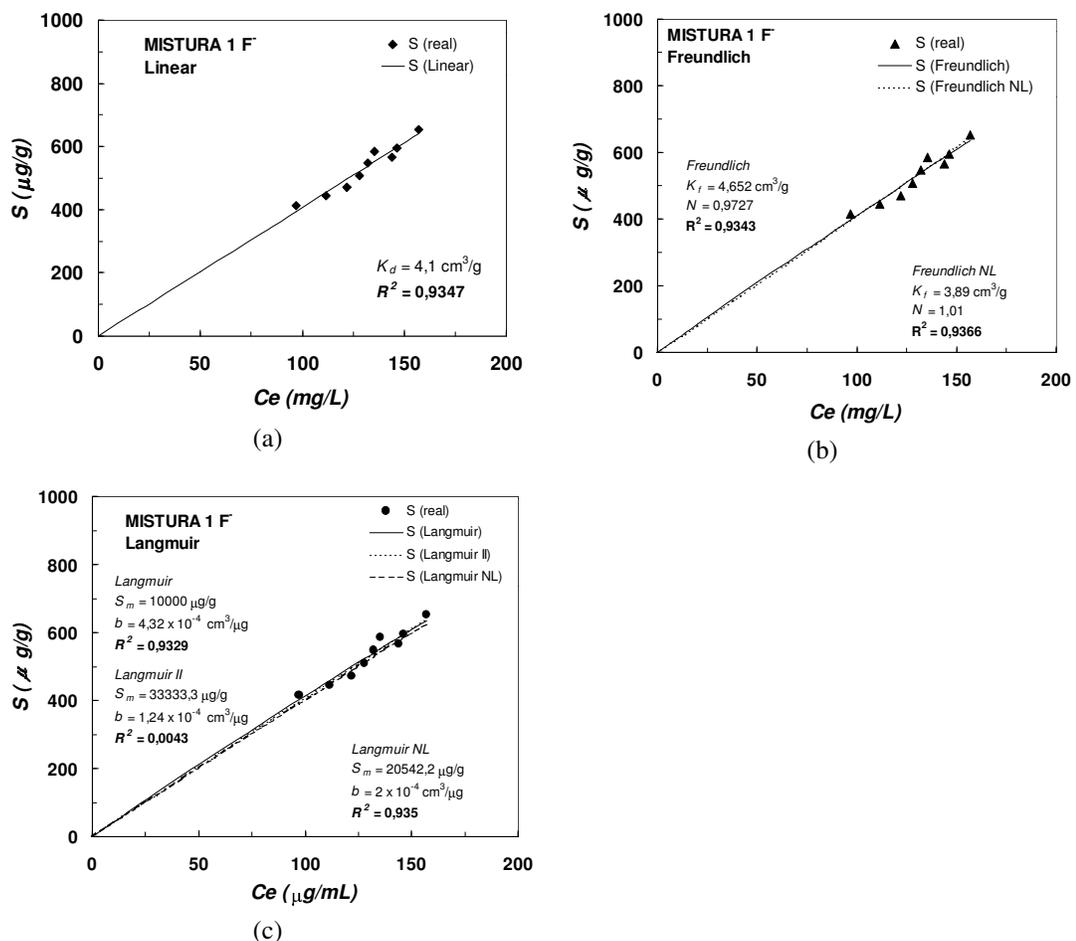


Figura 8.23 - Isoterma de sorção *ECI* do F^- (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo *Linear*; (b) modelos de *Freundlich* e (c) modelos de *Langmuir*.

- *Potássio*

O ajuste de curvas à isoterma *ECl* do K^+ para a Mistura 1 (Figura 8.24) revelou baixos coeficientes de determinação (máximo $R^2 = 0,8418$ – modelos *Freundlich* e *Langmuir*) e parâmetros negativos nos modelos *Langmuir* e *Langmuir II*. Além do mais, devido ao agrupamento dos dados não foi possível executar regressão não linear para o modelo de *Langmuir* (*Langmuir NL*). Em função dessas restrições os dados da isoterma *ECl* foram descartados e procedimentos para isoterma *CSl* foram adotados, resultando em melhores ajustes (Figura 8.25). O maior valor de R^2 foi obtido para o modelo *Langmuir NL* (Figura 8.25c). O uso do modelo *Langmuir* (Figura 8.25c) resultou em parâmetros S_m e b negativos e, portanto ele foi descartado da análise.

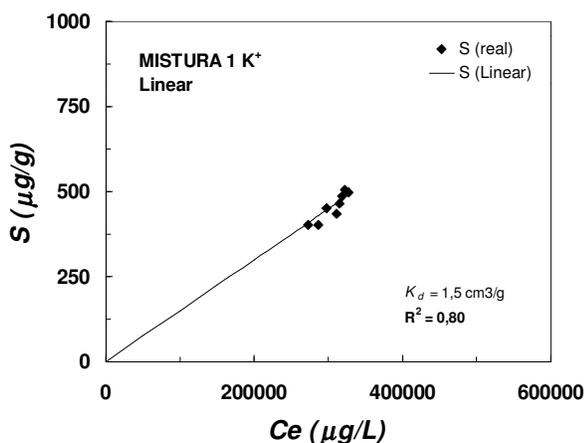


Figura 8.24 - Isoterma de sorção *ECl* do K^+ (solução multiônica) da Mistura 1, com a curva do modelo Linear ajustada.

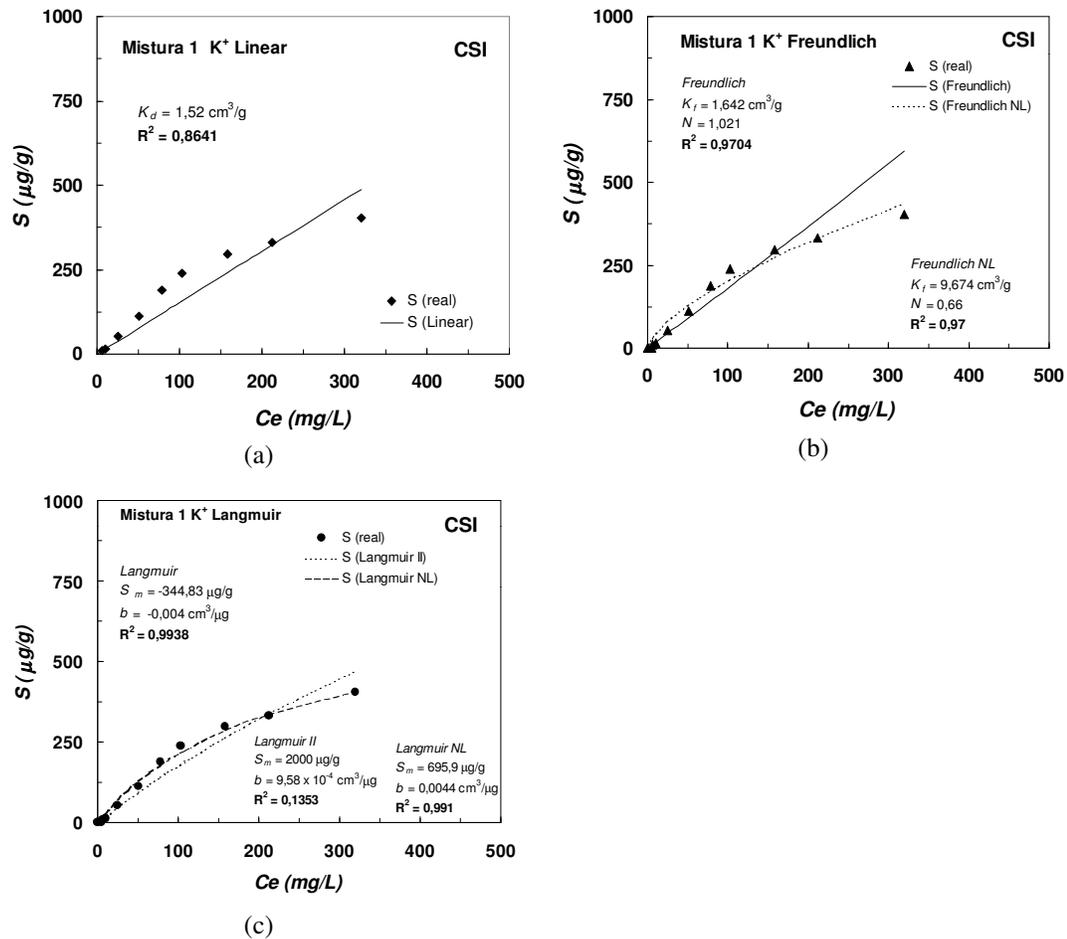


Figura 8.25 - Isoterma de sorção *CSI* do K^+ (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- **Cádmio**

A isoterma *ECl* do Cd^{2+} (solução multiônica) para a Mistura 1 com as curvas teóricas ajustadas encontram-se na Figura 8.26. O melhor ajuste deu-se para o modelo *Langmuir II* (Figura 8.26c).

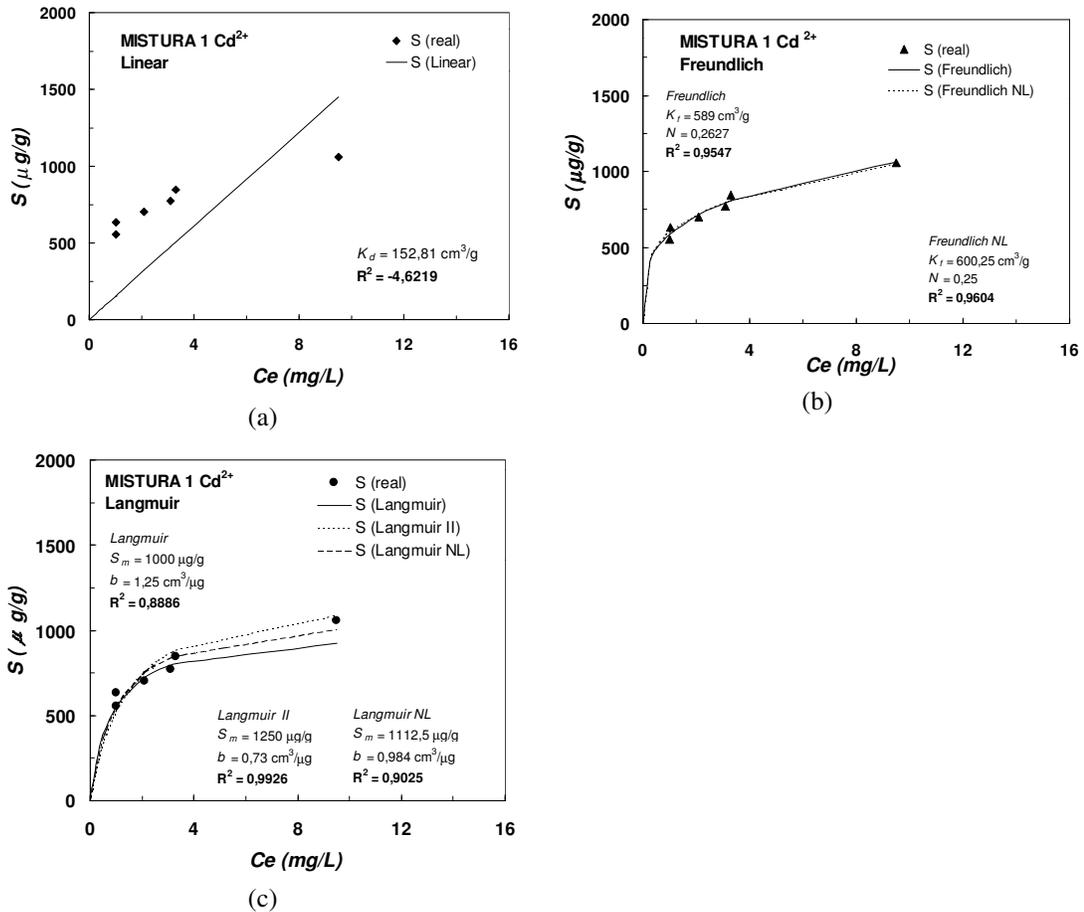


Figura 8.26 - Isotherma *ECl* do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 1, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

8.3.2.4 – Mistura 2

- *Fluoreto*

A isoterma *ECl* do F^- com as curvas teóricas ajustadas são apresentadas na Figura 8.27. Todos os modelos se ajustaram muito bem aos dados reais de sorção ($R^2 \cong 0,97$), com exceção do *Langmuir II* (Figura 8.27c). Em função do melhor ajuste do modelo *Langmuir* ($R^2 = 0,9749$), adotou-se seus parâmetros como os mais representativos da sorção para esse elemento.

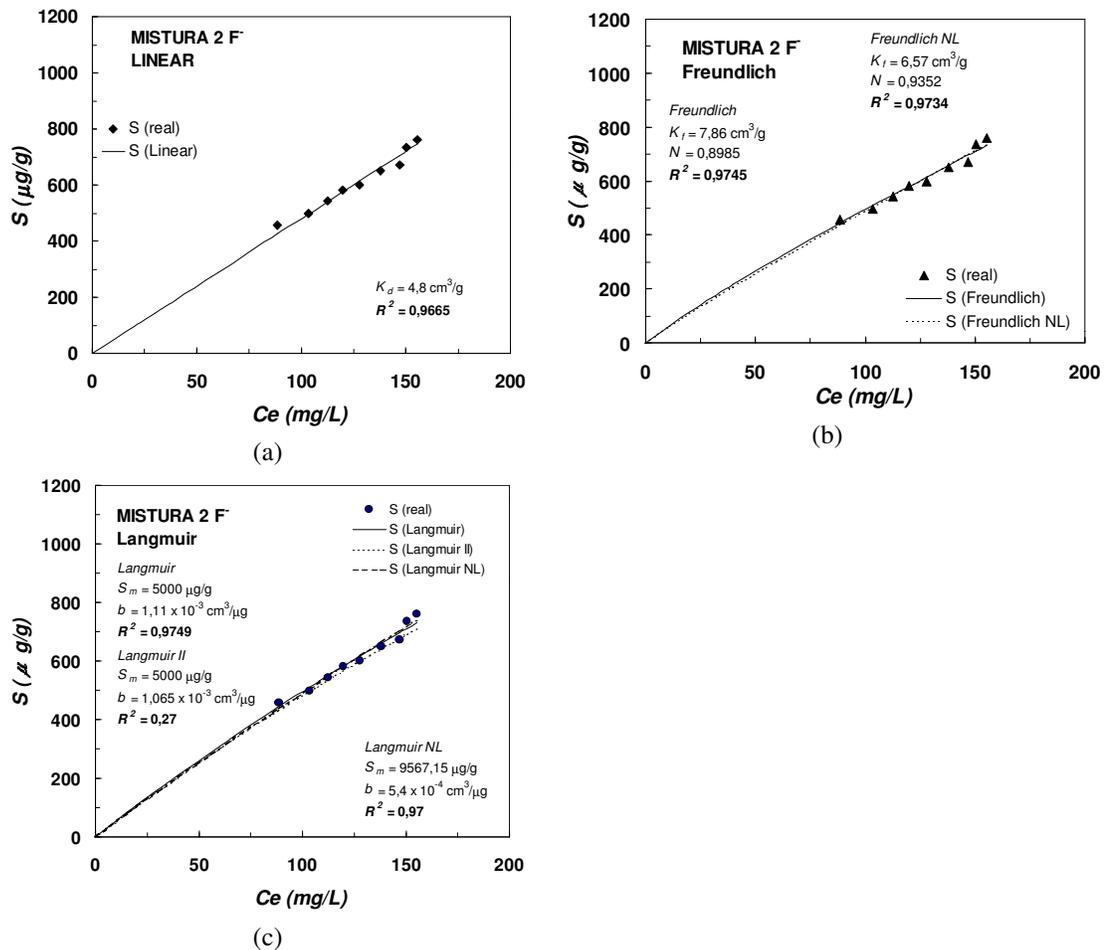


Figura 8.27 - Isoterma de sorção *ECI* do F^- (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- *Potássio*

A isoterma *ECI* do K^+ da Mistura 2 (solução multiônica) com as curvas ajustadas são apresentadas na Figura 8.28 . Devido ao agrupamento dos dados não foi possível efetuar regressão linear para os modelos de Freundlich e Langmuir e nem se estimar os parâmetros de sorção com segurança. Dessa maneira, procedimentos para isoterma *CSI* foram feitos para melhorar a distribuição dos dados e seus resultados são mostrados na Figura 8.29. O modelo que melhor se ajustou aos dados de sorção para a isoterma *CSI* foi o *LangmuirII* ($R^2 = 0,9865$).

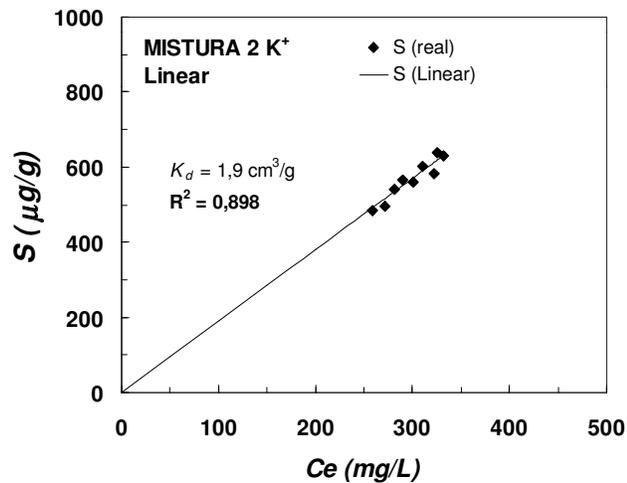


Figura 8.28 - Isotherma de sorção *ECl* do K⁺(solução multiônica) da Mistura 2, com a curva do modelo Linear ajustada.

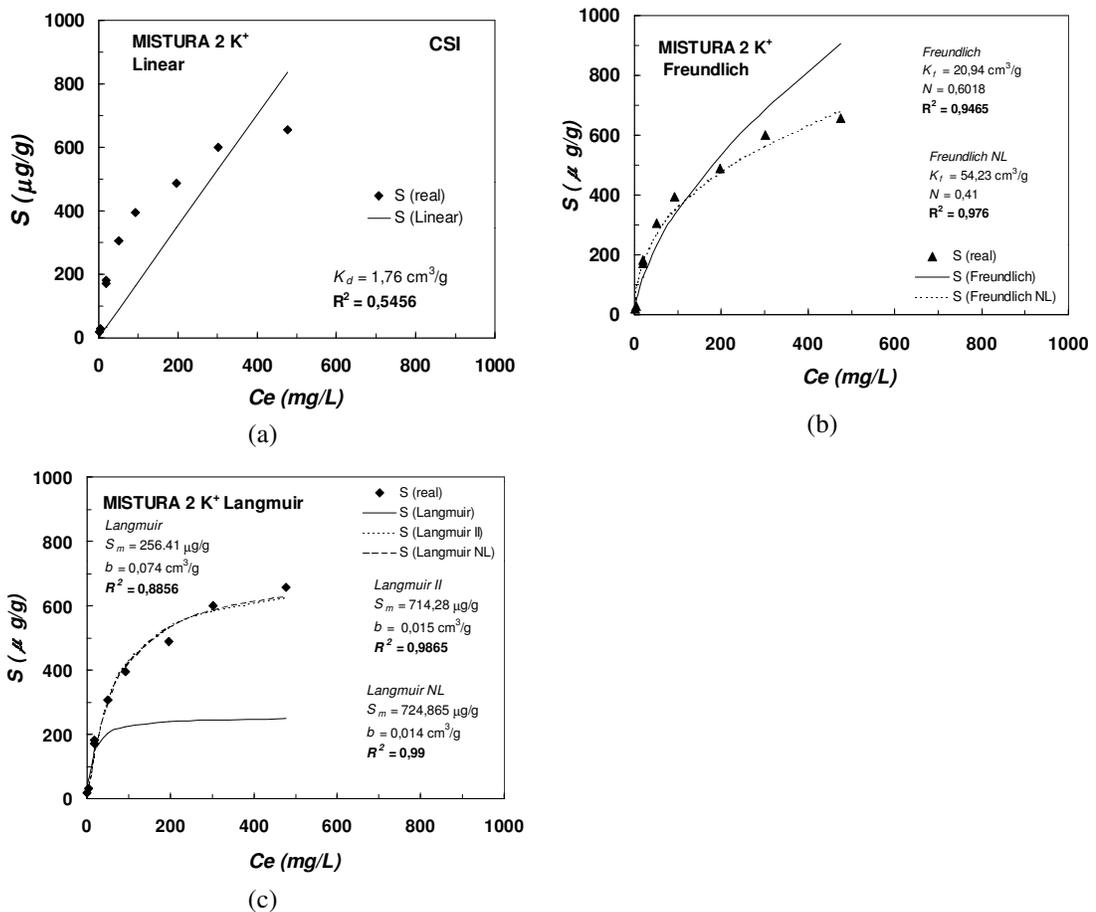


Figura 8.29 - Isotherma de sorção *CSI* do K⁺(solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- **Cádmio**

A isoterma *ECl* do Cd^{2+} para a Mistura 2 e suas curvas teóricas são apresentadas na Figura 8.29 . O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o *Freundlich NL* , com $R^2 = 0,993$.

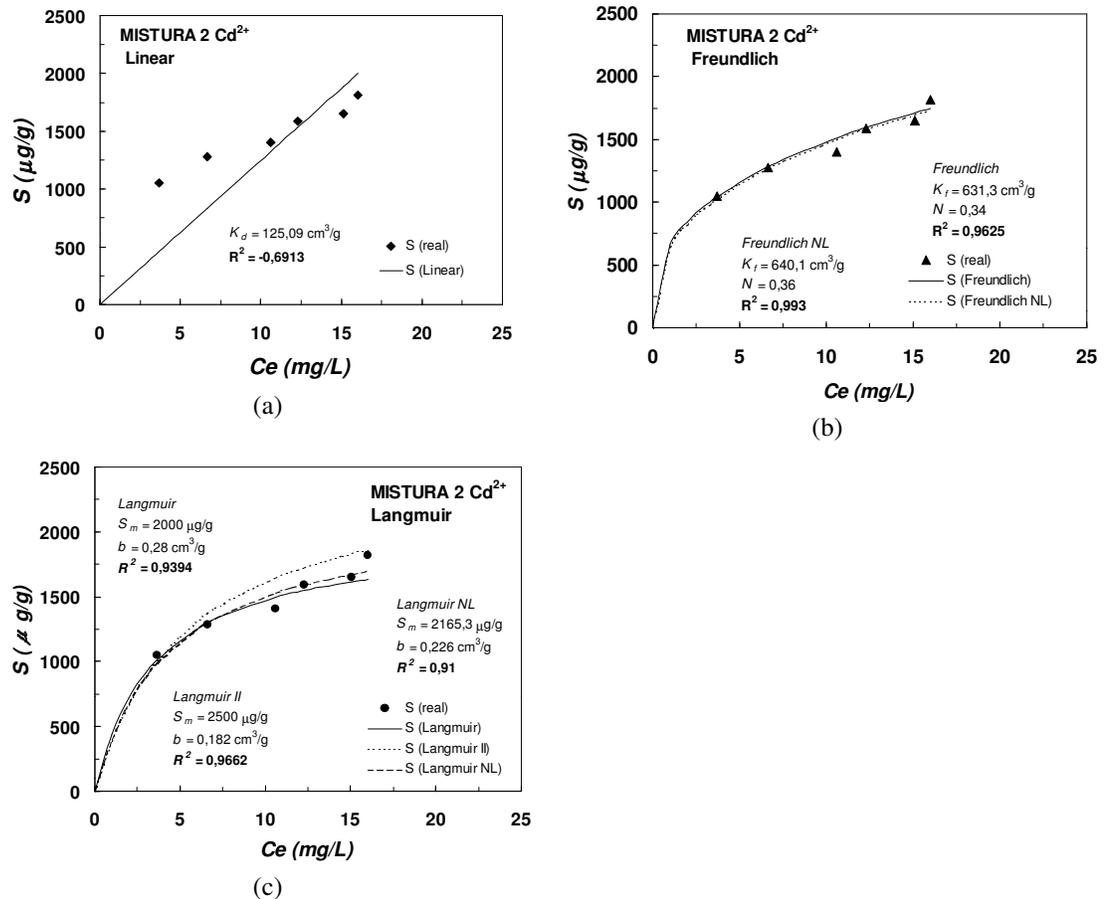


Figura 8.30 - Isoterma *ECl* do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 2, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

8.3.2.5 – Mistura 3

- **Fluoreto**

A isoterma *ECl* do F^- para a Mistura 3 com as curvas teóricas encontram-se na Figura 8.31 . O modelo que melhor se ajustou aos dados reais foi o Freundlich ($R^2 = 0,9503$). Como o parâmetro b do modelo

Langmuir II foi negativo (Figura 8.31c), não foi possível seu ajuste aos dados de sorção, e por essa razão ele foi descartado da análise.

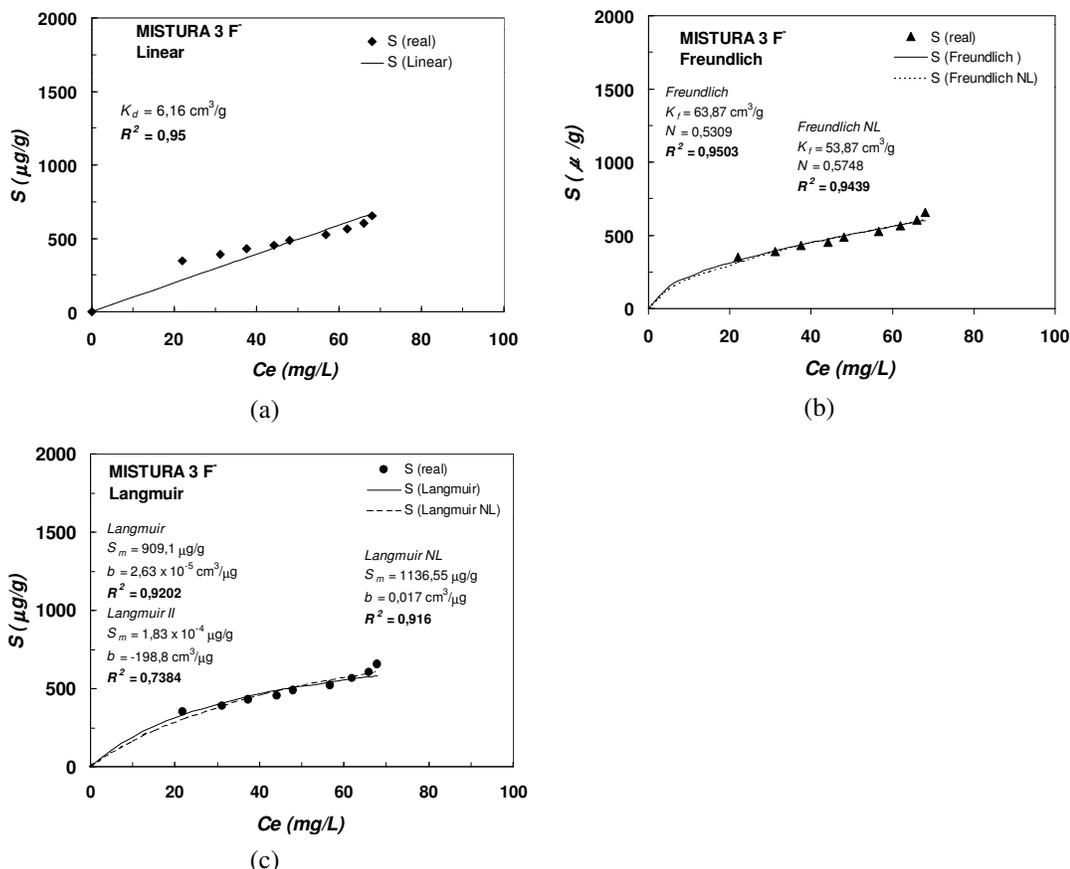


Figura 8.31 - Isotherma de sorção *ECI* do F^- (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- *Potássio*

A isoterma *ECI* do K^+ para a Mistura 3 e suas curvas teóricas encontram-se na Figura 8.32 . O modelo *Langmuir NL* (Figura 8.31c) foi o que obteve o melhor ajuste ($R^2 = 0,999$), porém houveram ajustes satisfatórios para todos os outros modelos , como comprovado pelos valores de R^2 da Figura 8.32.

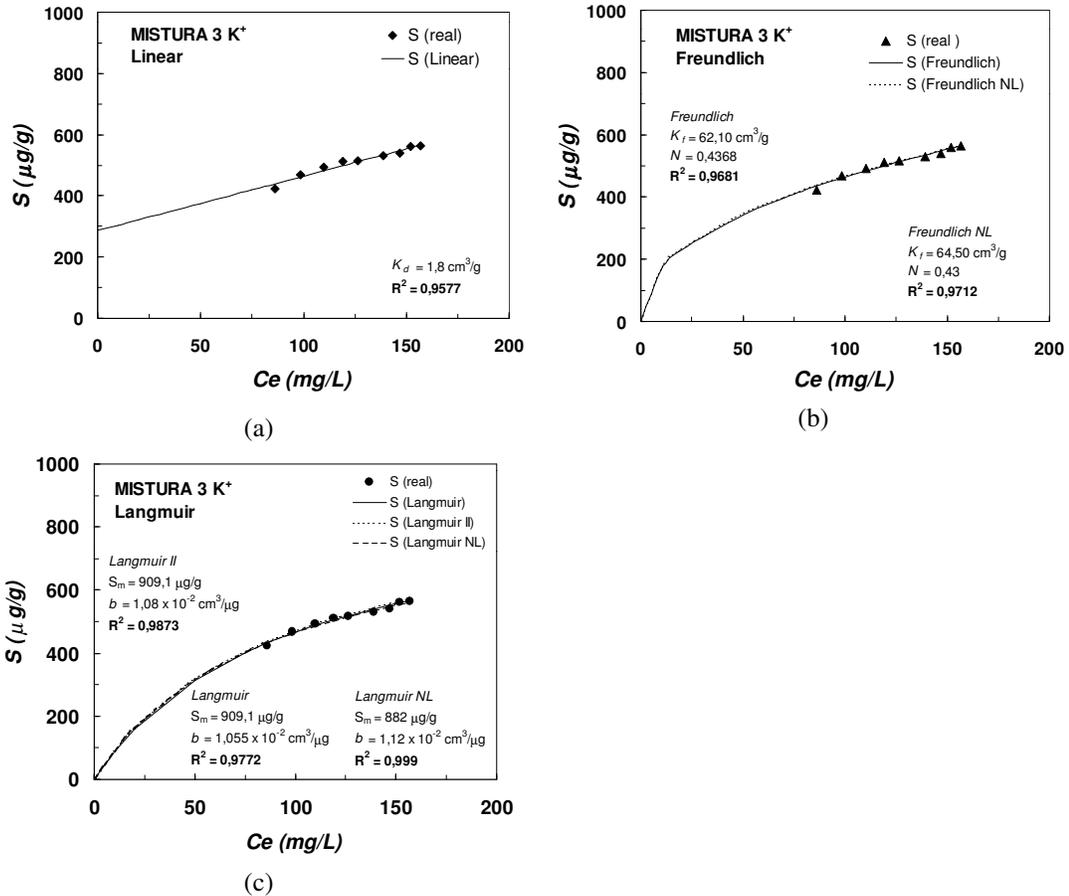


Figura 8.32 - Isoterma de sorção *ECl* do K^+ (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelos de Freundlich e (c) modelos de Langmuir.

- *Cádmio*

A isoterma *ECl* do Cd^{2+} e suas curvas ajustadas encontram-se na Figura 8.33 . O modelo *Freundlich* (Figura 8.33b) foi o que melhor se ajustou à isoterma de sorção ($R^2 = 0,9731$), porém todos os outros modelos, com exceção do Linear e *Langmuir II*, também ajustaram-se bem aos dados.

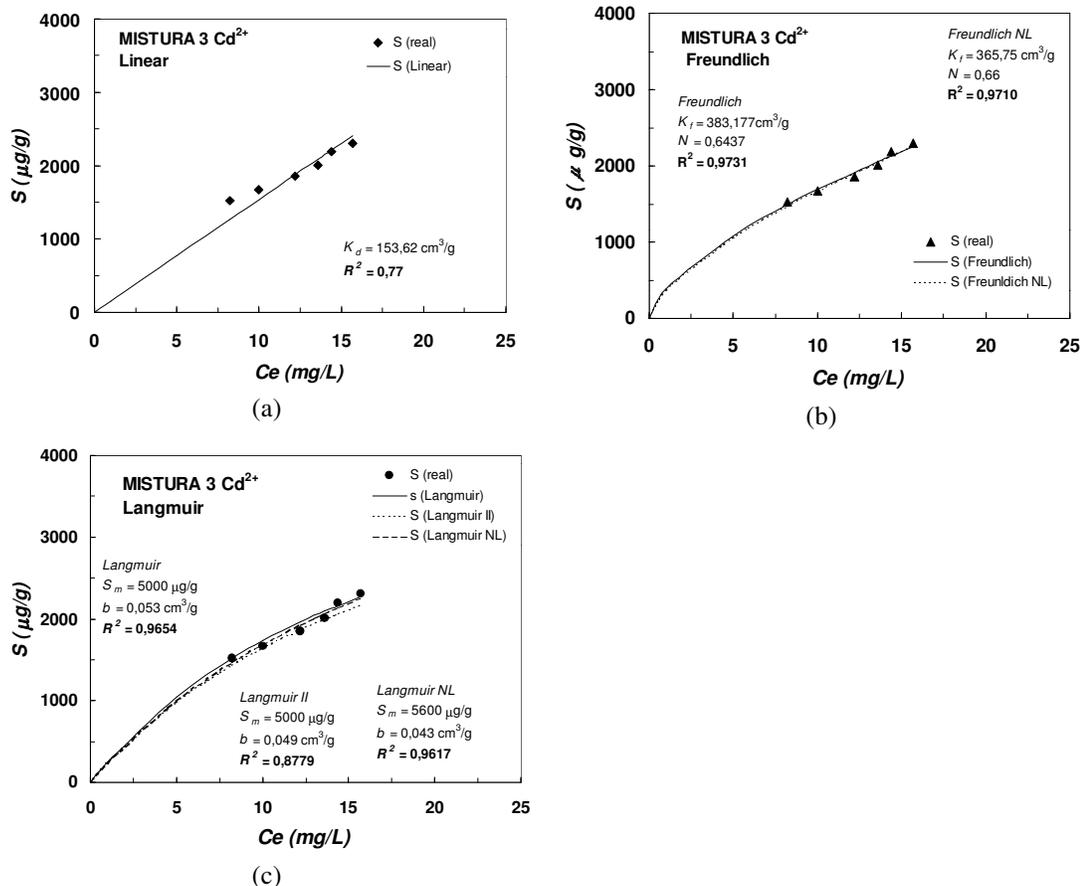


Figura 8.33 - Isotherma ECI do Cd^{2+} (solução multiônica) da Mistura 3, com as curvas teóricas ajustadas: (a) modelo Linear; (b) modelo de Freundlich e (c) modelo de Langmuir.

8.3.3 – Sumário e discussões gerais

Embora as misturas 1, 2 e 3 possuam diferentes proporções das amostras BOT e SG, as Tabelas 7.1 e 7.12 indicam que as misturas 2 e 3 possuem quantidades semelhantes de material argiloso (27 e 29%, respectivamente) e CTC similares (1.3 e 1.4 meq/100g, respectivamente – ver Tabelas 7.6 e 7.12). De fato, os valores de CTC de todos os solos (0,9 a 2,6 meq/100g) são um tanto quanto baixos, se comparados aos solos de regiões frias e temperadas e, portanto espera-se que o nível de adsorção eletrostática de cátions seja pequeno. No entanto, seria interessante quantificar a sorção para diferentes tipos de soluções contaminantes. Em

particular, para algumas condições específicas, a sorção de ânions é esperada para solos de cargas variáveis, como no caso dos solos estudados.

Nas tabelas 8.3, 8.4 e 8.5 são apresentadas as principais características das isotermas de todos os íons para o solo Serra Geral, Botucatu e misturas, respectivamente, incluindo os melhores parâmetros estimados e os intervalos de pH e Eh dos ensaios. A maioria das isotermas apresentaram formas não lineares, com valores de R^2 de 0,937 a 0,999, indicando excelentes ajustes para os modelos escolhidos (Linear, Freundlich e Langmuir), o que forneceu segurança aos parâmetros estimados.

A temperatura das suspensões variaram de 22 a 27°C durante os ensaios, correspondendo aproximadamente às variações da temperatura do laboratório onde os ensaios foram realizados (22 a 28°C). Como esperado, houve menos variação de pH e Eh (ver Tabelas 8.3, 8.4 e 8.5) para as suspensões *ECI* do que *CSI*. Em termos gerais, os procedimentos *ECI* resultaram em isotermas satisfatórias para íons e solos com taxas de sorção significativas. No entanto, os procedimentos *ECI* não foram adequados para baixas taxas de sorção devido ao limite máximo de 1:4 para a razão solo:solução (*RSS*). Esse limite não permitiu para alguns solos que a quantidade sorvida (*A*) fosse maior que 10% e, dessa forma, seus resultados foram descartados (ASTM, 1987 e ROY et al, 1992). Para as baixas taxas de sorção, essas restrições causaram o agrupamento excessivo dos dados, prejudicando o ajuste de curvas teóricas e a estimativa dos parâmetros de sorção. Para esses casos específicos procedimentos *CSI* foram aplicados e resultados satisfatórios foram obtidos, a despeito das maiores variações de pH e Eh das isotermas *CSI*.

Tabela 8.3 - Resumo das características das isotermas de sorção do Cl⁻, F⁻, K⁺ e Cd²⁺ para o solo Serra Geral.

Solo Serra Geral (Amostra SG)						
Ion	Solução	Intervalo de pH e Eh (mV)	Isoterma	Modelo	Parâmetros	
Cl ⁻	Monoiônica	5,3 ≤ pH ≤ 5,5 384 ≤ Eh ≤ 392	ECI	Langmuir	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,9969 500 2,43 × 10 ⁻²
	Multiônica	7,2 ≤ pH ≤ 8,5	ECI	SN	SN	SN
F ⁻	Monoiônica	6,6 ≤ pH ≤ 9,3 206 ≤ Eh ≤ 350	CSI	LangmuirII	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,9957 909,1 8,53 × 10 ⁻²
	Multiônica	7,2 ≤ pH ≤ 8,4	ECI	FreundlichNL	R ² K _r (cm ³ /g) N	0,955 15,624 0,973
K ⁺	Monoiônica	6,6 ≤ pH ≤ 9,3 206 ≤ Eh ≤ 350	CSI	LangmuirNL	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,98 1580 2,6 × 10 ⁻²
	Multiônica	7,6 ≤ pH ≤ 8,4 273 ≤ Eh ≤ 305	ECI	Langmuir	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,9541 2500 5 × 10 ⁻³
Cd ²⁺	Monoiônica	5,2 ≤ pH ≤ 5,6 286 ≤ Eh ≤ 353	CSI	LangmuirII	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,9569 1000 4,63 × 10 ⁻²
	Multiônica	7,0 ≤ pH ≤ 7,2 262 ≤ Eh ≤ 281	ECI	LangmuirII	R ² S _m (µg/g) b (cm ³ /µg)	0,9379 10000 0,1

SN - Sorção nula

Tabela 8.4 - Resumo das características das isotermas de sorção do Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} para o solo Botucatu.

Solo Botucatu (amostra BOT)						
Ion	Solução	Intervalo de pH e Eh (mV)	Isoterma	Modelo	Parâmetros	
Cl^-	Monoiônica	$4,7 \leq \text{pH} \leq 4,9$ $404 \leq \text{Eh} \leq 456$	<i>CSI</i>	LangmuirNL	R^2 S_m ($\mu\text{g/g}$) b ($\text{cm}^3/\mu\text{g}$)	$0,9760$ $158,96$ $2,2 \times 10^{-2}$
	Multiônica	$6,7 \leq \text{pH} \leq 6,8$	<i>ECI</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>	<i>SN</i>
F^-	Monoiônica	$5,3 \leq \text{pH} \leq 8,2$ $260 \leq \text{Eh} \leq 330$	<i>CSI</i>	LangmuirII	R^2 S_m ($\mu\text{g/g}$) b ($\text{cm}^3/\mu\text{g}$)	$0,9821$ $333,3$ $5,47 \times 10^{-2}$
	Multiônica	$5,3 \leq \text{pH} \leq 7,2$ $252 \leq \text{Eh} \leq 293$	<i>CSI</i>	Freundlich	R^2 K_f (cm^3/g) N	$0,9929$ $72,52$ $0,372$
K^+	Monoiônica	$5,3 \leq \text{pH} \leq 8,2$ $280 \leq \text{Eh} \leq 340$	<i>CSI</i>	LangmuirII	R^2 S_m ($\mu\text{g/g}$) b ($\text{cm}^3/\mu\text{g}$)	$0,99$ $588,24$ $1,7 \times 10^{-2}$
	Multiônica	$5,3 \leq \text{pH} \leq 7,3$ $257 \leq \text{Eh} \leq 369$	<i>CSI</i>	LangmuirNL	R^2 S_m ($\mu\text{g/g}$) b ($\text{cm}^3/\mu\text{g}$)	$0,9860$ $350,01$ $1,25 \times 10^{-2}$
Cd^{2+}	Monoiônica	$4,6 \leq \text{pH} \leq 4,9$ $404 \leq \text{Eh} \leq 456$	<i>CSI</i>	FreundlichNL	R^2 K_f (cm^3/g) N	$0,9651$ $23,097$ $0,442$
	Multiônica	$6,9 \leq \text{pH} \leq 7,2$ $301 \leq \text{Eh} \leq 365$	<i>ECI</i>	Freundlich	R^2 K_f (cm^3/g) N	$0,9950$ $294,04$ $0,384$

SN - Sorção Nula

Tabela 8.5 - Resumo das características das isotermas de sorção do Cl⁻, F⁻, K⁺ e Cd²⁺ para as misturas 1, 2 e 3.

Amostra	Íon	Intervalo de pH e Eh (mV)	Isoterma	Modelo	Parâmetro	
Mistura 1	Cl ⁻	7,0 ≤ pH ≤ 7,5 313 ≤ Eh ≤ 383	ECI	SN	SN	SN
	F ⁻	7,0 ≤ pH ≤ 7,5 313 ≤ Eh ≤ 383	ECI	FreundlichNL	R ² K _f (cm ³ /g) N	0,9366 3,89 1,01
	K ⁺	5,2 ≤ pH ≤ 7,5 218 ≤ Eh ≤ 338	CSI	LangmuirNL	R ² S _m (μg/g) b (cm ³ /μg)	0,991 695,9 4,4 × 10 ⁻³
	Cd ²⁺	7,0 ≤ pH ≤ 7,5 313 ≤ Eh ≤ 383	ECI	LangmuirII	R ² S _m (μg/g) b (cm ³ /μg)	0,9926 1250 0,73
Mistura 2	Cl ⁻	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 313 ≤ Eh ≤ 380	ECI	SN	SN	SN
	F ⁻	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 313 ≤ Eh ≤ 380	ECI	Langmuir	R ² S _m (μg/g) b (cm ³ /μg)	0,9749 5000 1,11 × 10 ⁻⁶
	K ⁺	5,2 ≤ pH ≤ 8,2 248 ≤ Eh ≤ 410	CSI	Langmuir II	R ² S _m (μg/g) b (cm ³ /μg)	0,9865 714,28 0,015
	Cd ²⁺	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 313 ≤ Eh ≤ 380	ECI	FreundlichNL	R ² K _f (cm ³ /g) N	0,993 640,1 0,36
Mistura 3	Cl ⁻	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 301 ≤ Eh ≤ 383	ECI	SN	SN	SN
	F ⁻	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 301 ≤ Eh ≤ 383	ECI	Linear	R ² K _f (cm ³ /g) N	0,9503 63,87 0,53
	K ⁺	7,3 ≤ pH ≤ 7,9 301 ≤ Eh ≤ 383	ECI	LangmuirNL	R ² S _m (μg/g) b (cm ³ /μg)	0,999 882 1,12 × 10 ⁻²
	Cd ²⁺	7,3 ≤ pH ≤ 7,8 283 ≤ Eh ≤ 331	ECI	Linear	R ² K _f (cm ³ /g) N	0,9731 383,2 0,644

SN – Sorção Nula

Na Figura 8.34 são apresentadas as melhores curvas teóricas do Cl^- (Figura 8.34a) e do F^- (Figuras 8.34b e c) para todas as amostras. Na Figura 8.35 encontram-se as melhores curvas teóricas do K^+ (Figura 8.35 a e b) e do Cd^{2+} (Figura 8.35 c e d).

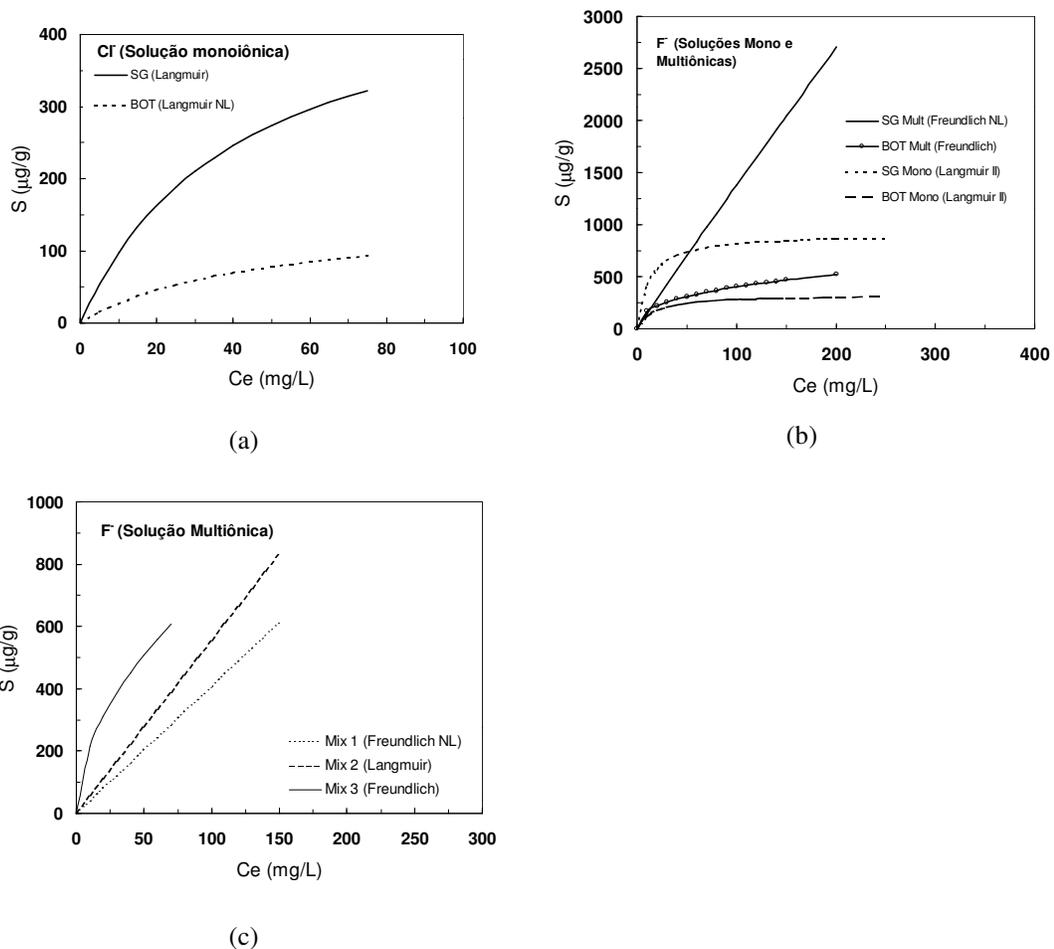


Figura 8.34 – (a) Melhores curvas teóricas do Cl^- para as isothermas de sorção dos solos Botucatu e Serra Geral (soluções mono iônicas); (b) curvas do F^- para os solos Serra Geral e Botucatu (soluções mono e multi iônicas); (c) curvas do F^- para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1, Mix2 e Mix3, respectivamente)

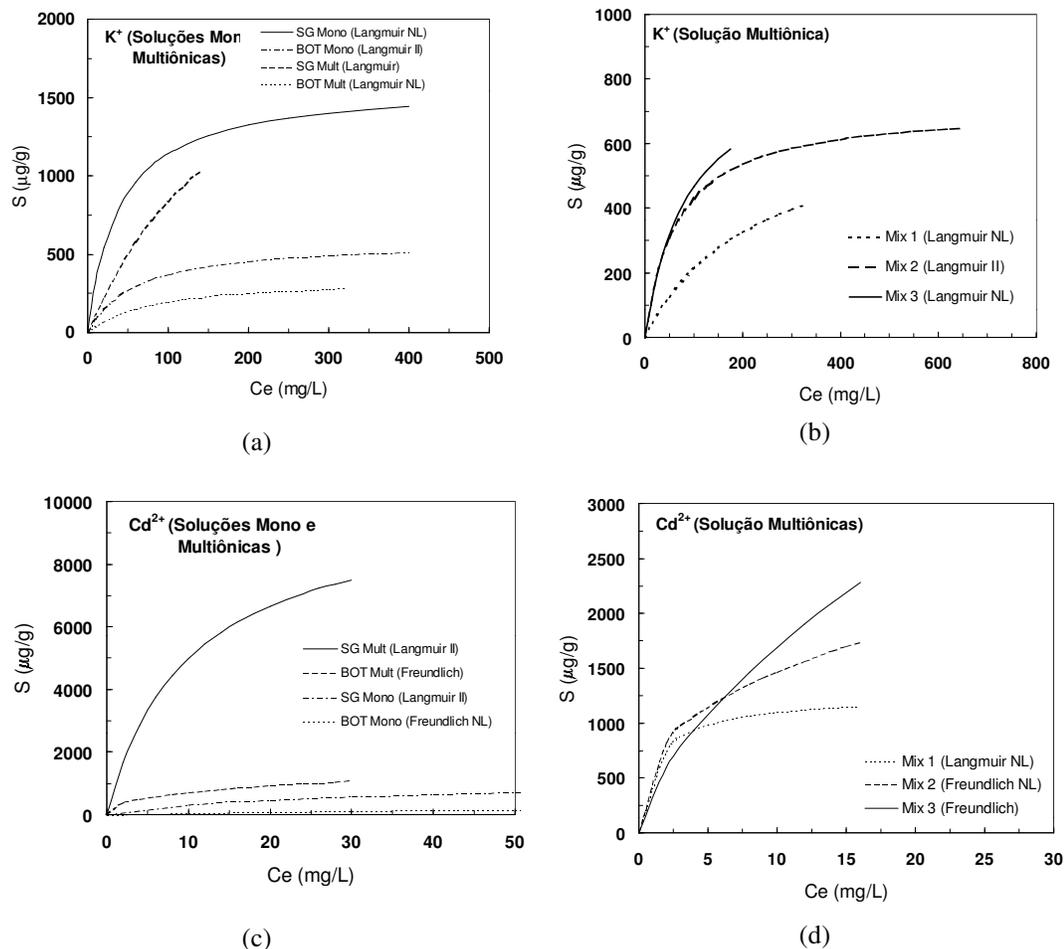


Figura 8.35 - (a) Melhores curvas teóricas do K^+ para as isotermas de sorção dos solos Botucatu e Serra Geral (soluções mono e multiônicas); (b) curvas do K^+ para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1 , Mix2 e Mix3, respectivamente); (c) curvas do Cd^{2+} para os solos Botucatu e Serra Geral (soluções multi e monoônicas) e (d) curvas do Cd^{2+} para as misturas 1, 2 e 3 (amostras Mix1 , Mix2 e Mix3, respectivamente).

- *Sorção do Cl*

O Cl^- foi somente sorvido pelos solos Botucatu e Serra Geral para as soluções monoônicas de $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, como mostrado nas Tabelas 8.3 e 8.4 e na Figura 8.34a. A sorção desse ânion indica a existência de cargas positivas na superfície das partículas desses solos para os valores de pH

utilizados nos ensaios (ver Tabelas 8.3 e 8.4). Esta conclusão está de acordo com os valores de ΔpH apresentados nas Tabelas 7.4 e 7.12, que indicam cargas positivas, e mostra que o Cl^- não pode ser utilizado como conservativo (elemento não reativo) para estas condições específicas.

O fato de que o Cl^- não foi sorvido para as soluções multiônicas ($CdCl_2 \cdot 2H_2O + KF \cdot 2H_2O$) em todos os solos (ver Tabelas 8.3, 8.4 e 8.5) deve ser devido, em parte, à competição com o F^- pelos sítios de sorção. Entretanto é provável que o pH tenha influenciado bastante esse processo, quando considera-se que em valores de pH maiores que o pH_0 (ver item 7.3.4), a sorção de ânions diminui (JI, 1997). Como mostram as Tabelas 8.3 e 8.4, os valores de pH para os ensaios com as soluções monoônicas variaram entre 5,3 a 5,5 para as amostras SG e 4,7 a 4,9 para as amostras BOT. Em oposição, para as soluções multiônicas os valores de pH variaram de 6,7 a 6,8 com a amostra BOT; 7,2 a 8,5 com a amostra SG e de 7,0 a 7,9 para as misturas 1, 2 e 3 (Tabelas 8.3, 8.4 e 8.5). Portanto, para as soluções monoônicas de $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, os valores de pH foram menores ou muito próximos ao pH_0 de todos os solos (ver Tabelas 7.9 e 7.12) e a sorção de ânions era esperada. Por outro lado, para as soluções multiônicas os valores de pH situaram-se acima dos respectivos valores de pH_0 (Tabelas 7.9 e 7.12), e nestas condições a sorção de ânions não era esperada.

- *Sorção do F^-*

Em termos relativos, as curvas do F^- mostradas na Figura 8.34b para ambas soluções monoônicas e multiônicas, indicam maiores taxas de sorção com as amostras SG do que aquelas com as amostras BOT. Como mostrado nas Tabelas 8.3 e 8.4, as condições de pH desses ensaios variaram bastante já que isotermas *CSI* estavam envolvidas. Esta variação dificultou a interpretação da influência do pH na comparação proposta. Uma hipótese para as maiores taxas de sorção do F^- pela amostra SG em comparação com as verificadas na amostra BOT relaciona-se aos maiores conteúdos de óxidos de Fe-Al-Ti previsto para a amostra SG (ver Tabelas

7.11 e 7.12). Como esses minerais possuem essencialmente cargas variáveis, solos que os possuem em grandes quantidades podem sorver mais ânions, quando as condições de pH forem adequadas (i.e. $\text{pH} < \text{pH}_0$).

Uma comparação entre as isotermas do F^- para a amostra SG (Figura 8.34b) revela um aumento substancial na taxa de sorção do F^- para a solução multiônica em relação à solução monoônica. Como as condições de pH foram similares para ambas as soluções (Tabela 8.3), a hipótese de que o pH seria o responsável por esse aumento foi descartada. Já as taxas de sorção da amostra BOT foram similares para ambas as soluções (Figura 8.34b). Em relação às misturas (Figura 8.34c), a mistura 3 apresentou maiores taxas de sorção que as outras misturas. Como as condições de pH foram similares, considerou-se este aumento como resultado das maiores quantidades de óxidos/hidróxidos de Fe-Al-Ti dessa amostra (ver Tabelas 7.11 e 7.12).

- *Sorção do K^+*

A quantidade de K^+ sorvido pela amostra SG foi maior que pela amostra BOT para ambos os tipos de solução (mono e multiônica), como mostra a Figura 8.35a. Isto se deve ao maior conteúdo em argila da amostra SG, que justifica sua maior capacidade de troca catiônica (ver Tabelas 7.6 e 7.12). Nas soluções multiônicas, a competição com o Cd^{2+} pelos sítios de sorção resultou em menores taxas de sorção do K^+ (Figura 8.35a).

As curvas das misturas mostradas na Figura 8.35b indicam maiores taxas de sorção do K^+ para as misturas 2 e 3 em relação à mistura 1. No entanto, não houveram diferenças significativas entre as taxas de sorção das misturas 2 e 3 em baixas concentrações, o que provavelmente se deve aos valores semelhantes de *CTC* dessas duas amostras (ver Tabelas 7.6 e 7.12).

- *Sorção do Cd^{2+}*

As curvas do Cd^{2+} para as amostras SG e BOT (Figura 8.35c) mostram um aumento significativo de sorção do Cd^{2+} para as soluções multiônicas em relação as soluções monoônicas. Este aumento é de até oito vezes para a amostra SG e de até 10 vezes para a amostra BOT.

Três hipóteses são consideradas para explicar a diferença entre o comportamento sorcivo do Cd^{2+} entre as duas soluções:

- (a) O aumento está relacionada com a influência do pH na sorção, o que parece ser pertinente, uma vez que a sorção de cátions é maior em pH alcalinos ($pH > pH_0$). Como pode ser visto nas Tabelas 7.9, 7.12, 8.3 e 8.4, os valores de pH foram maiores que o pH_0 nas soluções multiônicas para as amostras SG e BOT, e menores ou muito próximos aos valores de pH_0 para as soluções monoônicas;
- (b) Precipitação de uma nova fase insolúvel na solução. Enquanto não há evidências para suportar esta hipótese, ela não pode ser excluída, requerendo investigações posteriores;
- (c) Aumento na carga negativa de superfície devido a adsorção específica do F^- . Neste caso, fortes ligações químicas se formariam entre o F^- e os óxidos/hidróxidos de Fe-Al-Ti do solo, e estas ligações seriam responsáveis pelo aumento da carga líquida negativa do solo, que por sua vez aumentaria a sorção do Cd^{2+} .

A influência da presença do F^- na sorção de cátions pode ser observada pela comparação dos dados de sorção do K^+ para os solos Serra Geral e Botucatu com a solução de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999), e para a solução de $KF \cdot 2H_2O$ do presente trabalho, como mostrado na Figura 8.36.

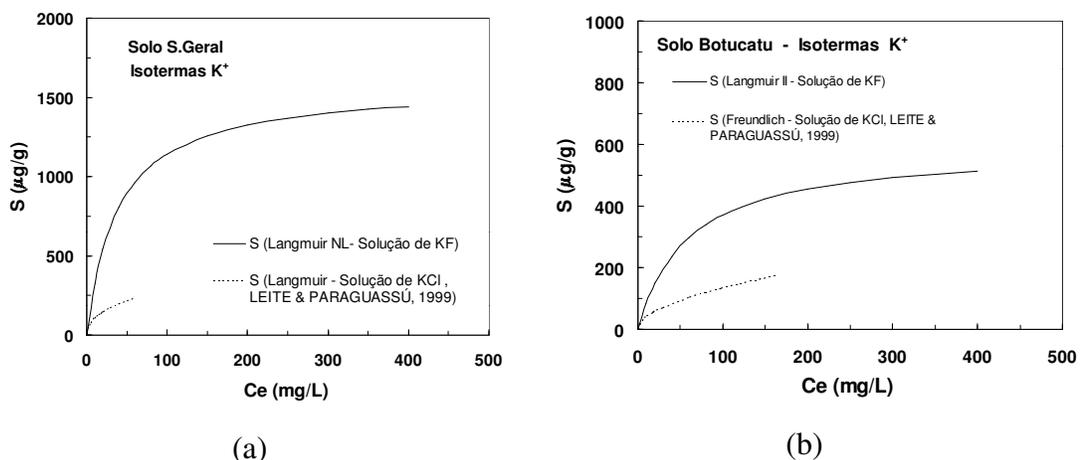


Figura 8.36 - Curvas teóricas ajustadas as isothermas do K^+ , utilizando soluções mono iônicas de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999) e $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 8.34b): (a) solo Serra Geral e (b) solo Botucatu.

As curvas das misturas (Figura 8.35b) não mostram diferenças significativas nas taxas de sorção entre as misturas 1, 2 e 3, particularmente em baixas concentrações. Isto sugere que o aumento no conteúdo de argila das amostras devido a adição da amostra SG na amostra BOT (ver Tabela 7.12) não resultou num aumento considerável nas taxas de sorção do Cd^{2+} .

- *Ordem de Seletividade*

Com os dados de sorção é possível se estabelecer uma ordem de seletividade entre todos os íons, solos e soluções, como mostra a Tabela 8.6. Destacam-se a mudança de afinidade do Cd^{2+} nos dois tipos de solução (mono iônica e multi iônica), e a alta seletividade relativa do F^- para todas as amostras.

Tabela 8.6 – Ordem de Seletividade para o Cl^- , F^- , K^+ e Cd^{2+} dos solos.

Amostra	Solução	Ordem de Seletividade
BOT	Monoiônica	$\text{Cl}^- < \text{Cd}^{2+} < \text{K}^+ < \text{F}^-$
	Multiônica	$\text{Cl}^- (\text{SN}) < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Cd}^{2+}$
SG	Monoiônica	$\text{Cl}^- < \text{Cd}^{2+} < \text{K}^+ < \text{F}^-$
	Multiônica	$\text{Cl}^- (\text{SN}) < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Cd}^{2+}$
Mistura 1	Multiônica	$\text{Cl}^- (\text{SN}) < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Cd}^{2+}$
Mistura 2	Multiônica	$\text{Cl}^- (\text{SN}) < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Cd}^{2+}$
Mistura 3	Multiônica	$\text{Cl}^- (\text{SN}) < \text{K}^+ < \text{F}^- < \text{Cd}^{2+}$

SN – Sorção nula

8.4 – Conclusões

O método utilizado nos ensaios de equilíbrio em lote provou ser adequado devido as boas isotermas produzidas. Maiores variações nos valores de pH e Eh foram observadas para os procedimentos *CSI* (*RSS* constante) em relação aos procedimentos *ECl* (*RSS* variável). Esta variabilidade foi causada por mudanças na força iônica das soluções contaminantes, o que está de acordo com ROY et al (1992). Os resultados também indicam que não foi possível construir isotermas *ECl* suficientes para a correta descrição da sorção de várias amostras, devido às restrições adotadas nos ensaios ($RSS < 1:4$ e $A > 10\%$).

Na maioria dos casos foi necessário usar modelos de sorção não lineares para o correto ajuste das curvas nos dados de sorção sob o intervalo de concentrações utilizado. Excelentes ajustes foram obtidos, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,94, sendo possível se ter confiança nos modelos escolhidos e nos parâmetros de sorção estimados. Apesar da argumentação de KINNIBURGH (1986) de que a regressão não linear gera melhores ajustes, para muitas amostras a linearização dos dados foi adequada.

A sorção do Cl^- pelas amostras SG e BOT para a solução mono iônica de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pH menores ou próximos a pH_0 demonstra que este

ânion não pode ser utilizado como elemento conservativo (elemento não reativo) para esta condição específica. Entretanto, o Cl^- não foi sorvido nas soluções multiônicas ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e nem para valores de $\text{pH} > \text{pH}_0$. Esses resultados sugerem que a sorção do Cl^- está relacionada com as condições de pH e com a influência da maior afinidade do F^- sobre os sítios de sorção do solo.

A sorção do Cd^{2+} foi maior para as soluções multiônicas em relação às soluções monoônicas. Supõem-se que esse aumento esteja relacionado com a adsorção específica do F^- , com o conseqüente aumento nas cargas negativas das partículas do solo. Fortes ligações químicas se formariam entre o F^- e os óxidos/hidróxidos de Fe-Al-Ti, sendo estas as responsáveis pelo aumento na carga líquida do sistema, que, por sua vez, aumentaria a sorção do Cd^{2+} . Evidências do aumento da sorção de cátions devido a presença do F^- podem ser observadas comparando-se as isotermas de sorção do K^+ para as soluções de $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com as isotermas de KCl apresentadas em LEITE & PARAGUASSÚ (1999).

Em termos gerais, com o acréscimo do material argiloso no solo Botucatu (amostras M1, M2 e M3) pela adição do solo Serra Geral obteve-se maior taxa de sorção para o K^+ e F^- . Isto sugere que misturas apropriadas desses dois solos podem resultar em materiais adequados ao uso em barreiras selantes.

9 – ENSAIOS DE DIFUSÃO

Foram realizados seis ensaios de difusão em colunas estanques para o estudo da migração do K^+ , Cd^{2+} , Cl^- e F^- em amostras compactadas e saturadas de solos das formações Serra Geral, Botucatu e suas misturas.

Dois tipos de equipamentos foram construídos para esses ensaios. O primeiro, denominado de *E1*, constitui-se basicamente de três partes: (1) reservatório fonte; (2) coluna central e (3) reservatório de coleta e saturação. O segundo tipo, denominado de *E2*, é composto pelo reservatório fonte, coluna central e uma base vedante. Detalhes sobre aspectos construtivos e funcionamento desses equipamentos são apresentados nos itens 9.2 e 9.3, respectivamente. A amostra BOT foi testada com os dois equipamentos, enquanto as outras amostras (SG, misturas 1, 2 e 3) foram ensaiadas somente com o equipamento *E2*.

9.1 – Princípios teóricos

O princípio básico utilizado para os ensaios de difusão foi o de estabelecer um gradiente de concentração entre a amostra de solo compactada e saturada e uma solução contaminante localizada acima desta, mantendo-se o gradiente hidráulico quase ou completamente nulo.

No equipamento *E1*, todos os três módulos foram fontes de informação sobre a difusão, na medida em que suas concentrações foram monitoradas, como mostra a Figura 9.1. Podem ser observadas as

tendências esperadas para as concentrações dos íons nos três módulos, a partir do estabelecimento do gradiente químico entre o reservatório fonte e o corpo de prova. Nessa figura também são mostradas as condições iniciais e de contorno do ensaio CP, que serão explicadas a seguir.

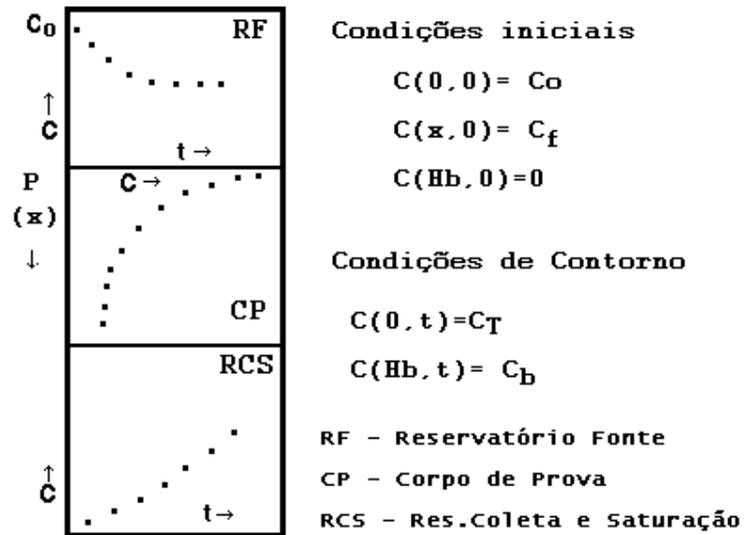


Figura 9.1 – Esquema conceitual do ensaio no equipamento *E1* e suas condições iniciais e de contorno.

- *Condições Iniciais* :
 - no reservatório-fonte a condição inicial ($x = 0$, $t = 0$; onde x representa distância e t o tempo) é de que a concentração da espécie química de interesse (C) seja igual a concentração inicial da solução contaminante (C_0) [$C(0,0) = C_0$] ;
 - no corpo de prova assume-se que inicialmente a concentração seja igual a concentração de fundo (i.e. concentração original presente na solução intersticial do solo) [$C(x,0) = C_f$], constante por toda a profundidade, P ;
 - no reservatório de coleta e saturação C é tida como zero [$C(H_b, 0) = 0$], pois trata-se inicialmente de água destilada-deionizada-deairada (*ADD*).

- *Condições de Contorno:*

- no topo do corpo de prova , o contorno pode ser descrito pela quantidade de massa finita de contaminante [$C(0, t) = C_T$], onde C_T é a concentração transiente da espécie na fonte (ver a seguir);
- na base considera-se uma taxa de fluxo contínua [$C(H_b, t) = C_b$], onde H_b é a altura do corpo de prova e C_b é a concentração transiente de base (ver a seguir).

Foi demonstrado por ROWE & BOOKER (1985) que C_T , em qualquer tempo (t), é função da concentração inicial C_0 ($t = 0$), do volume do reservatório fonte, da área seccional da amostra de solo, e do fluxo total de massa $F_T(t)$ no contorno entre o corpo de prova e o reservatório fonte, como pode ser visto na seguinte equação:

$$C_T(t) = C_0 - \frac{1}{H_f} \int_0^t F_T(t) dt \quad (9.1)$$

onde H_f é a altura da coluna de solução no reservatório fonte, calculada como o volume de solução dividido pela área seccional da amostra de solo, perpendicular a direção do fluxo de massa. Assumindo-se a difusão como o agente principal de transporte de massa (condições de fluxo hidráulico nulo), F_T pode ser igualado à *Primeira Lei de Fick*, que representa o fluxo de massa por difusão, F_D (equação 3.10).

Considerações sobre o balanço de massa na coluna indicam que o fluxo de massa no contorno de base (F_B) poderá ser calculado assumindo-se a porosidade do reservatório de coleta e saturação (n_{RC}) como sendo igual a unidade, a velocidade de Darcy (v_B) nesse reservatório, sua altura (h_B), o diâmetro da coluna (L) e a concentração de soluto (C_{RC}), como mostra a equação (9.2) (ROWE et al, 1995):

$$C_B = \int_0^t \frac{F_B(C_{RC}, t)}{n_B h_B} dt - \int_0^t \frac{v_B C_B}{n_B L} dt \quad (9.2)$$

No equipamento *E2* somente o reservatório fonte e o corpo de prova foram fontes de informação sobre a difusão, já que o reservatório de coleta e saturação foi suprimido (ver item seguinte). As condições iniciais e de contorno, bem como as tendências de concentração de soluto para esses ensaios são mostradas na Figura 9.2. As condições iniciais e de contorno foram as mesmas do ensaio com o equipamento *E1*, porém, considera-se agora um fluxo difusivo nulo no contorno de base do corpo de prova (i.e. $F_B = 0$).

Ao se utilizar as equações (9.1) e (9.2) uma série de condições devem ser assumidas, tais como fluxo unidimensional, homogeneidade da amostra e a inexistência de fluxos conjugados (tradução livre do termo em inglês *coupled flow*), como a osmose, termodifusão, eletrodifusão, etc. Essas mesmas considerações são pressupostas para a modelagem geral do transporte unidimensional de contaminantes, dado pelas equações (3.18) e (4.34), que no caso dos ensaios de difusão é praticamente igual à *Segunda Lei de Fick* (equação 5.9).

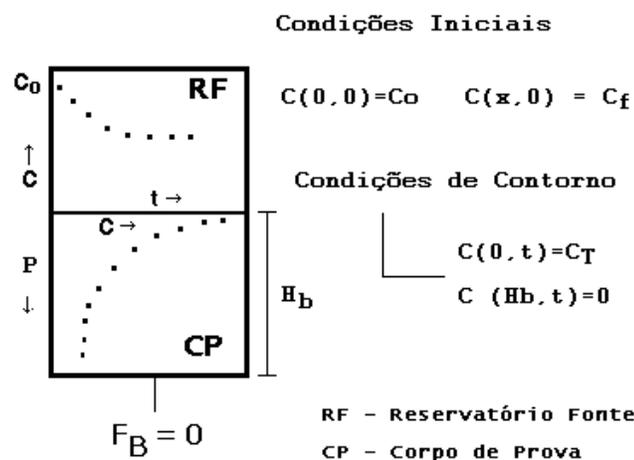


Figura 9.2 – Esquema conceitual da Coluna de Difusão e suas condições iniciais e de contorno.

Salienta-se que a resolução semi-analítica para as equações (9.1) e (9.2) implementada no programa POLLUTE (Capítulo 6), agrega as condições iniciais e de contorno especificadas nos parágrafos anteriores. Com esse programa é possível se estimar o parâmetro D^* (coeficiente de difusão efetiva) através do ajuste de curvas teóricas aos valores reais de concentração do reservatório fonte, do reservatório de coleta e saturação e da solução dos poros num tempo t . Como dados de entrada (*input data*) são utilizados os parâmetros n e ρ_d , obtidos da compactação das colunas, e os parâmetros de retenção (K_d ou K_f e N ou S_m e b) obtidos dos ensaios de equilíbrio em lote (Capítulo 8). Assume-se nesse caso que n seja igual a porosidade efetiva, n_e (item 3.1).

9.2 – Características do Equipamento

9.2.1 – Equipamento E1

Esse equipamento pode ser dividido em quatro partes: (1) coluna central; (2) sistema de homogeneização; (3) sistema de controle hidráulico e (4) sistema de controle de expansão, descritas a seguir.

- *Coluna central*

É constituída de: (a) tubo central; (b) sistema de fixação; (c) placas de proteção do corpo de prova e (d) corpo de base, contendo o reservatório de coleta e saturação. Todas essas partes foram construídas com PVC, com exceção do tubo central, onde um tubo de acrílico transparente foi utilizado. Na Figura 9.3 é apresentado o equipamento E1 e seu perfil esquemático com as respectivas partes, e na Figura 9.4 os detalhes da coluna central.

Como pode ser observado na Figura 9.3, o tubo central foi feito para abrigar a amostra de solo compactado e o reservatório fonte de solução contaminante (4). Ele possui aproximadamente 16 cm de altura e 7,6 cm de diâmetro, e como a altura dos corpos de prova é de 5 cm, os 11 cm

restantes foram utilizados para o reservatório fonte. O tubo transparente de acrílico permitiu observar-se o comportamento do corpo de prova durante os processos de saturação e difusão. Duas aberturas, (3) e (12), foram feitas para conexão com o sistema de homogeneização (ver adiante).

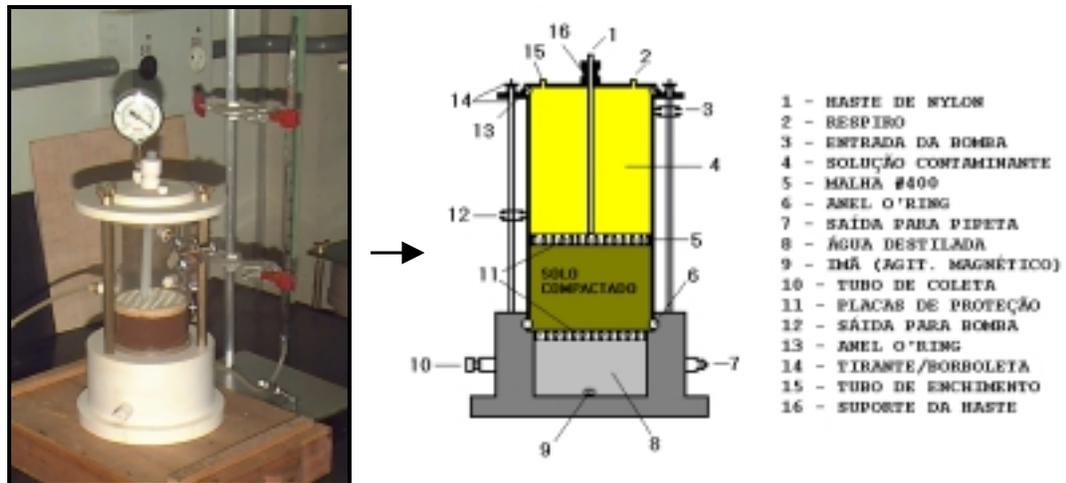


Figura 9.3 – Foto mostrando a coluna central do equipamento *E1* e esquema ilustrativo discriminando suas partes. O vacuômetro instalado durante a saturação do corpo de prova (ver item 9.3.2) também pode ser observado na foto.

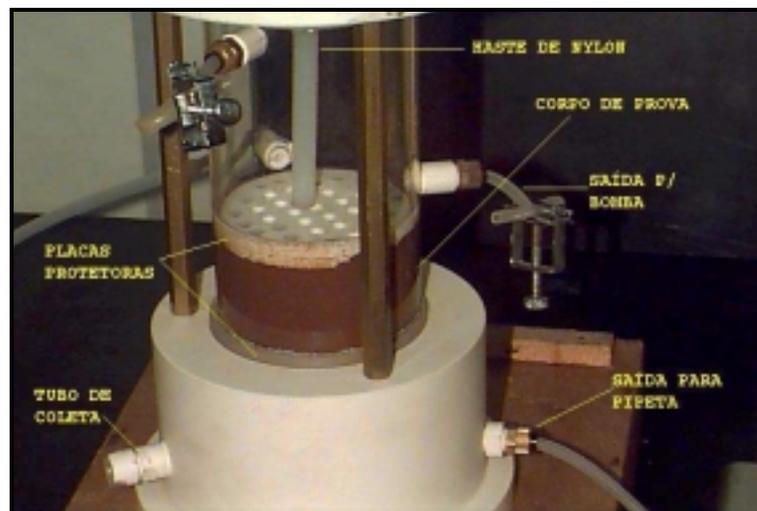


Figura 9.4 – Foto do equipamento *E1* com a haste de suporte, o corpo de prova e as placas de proteção superiores em foco.

O sistema de fixação é constituído por uma tampa de PVC e três tirantes metálicos com borboletas (14). Essa tampa foi usinada de forma a receber o tubo central e um anel *o'ring* para vedação (13). Três furos foram feitos na região diametralmente externa tampa para receber os três tirantes e fixar todo o conjunto (tampa, tubo central e corpo de base). Ao centro da tampa uma perfuração foi feita para a introdução de uma haste móvel de nylon (1) de aproximadamente 1cm de diâmetro. Um suporte foi fixado nessa entrada (16), servindo como guia para a haste, onde um pequeno anel *o'ring* adaptado a um pequeno berço veda o conjunto. Devido ao atrito causado por esse anel *o'ring*, a haste não se movimenta com muita facilidade e oferece um certo suporte ao corpo de prova. Além da perfuração central, outras duas perfurações foram feitas na tampa: uma para servir de respiro (2) quando do preenchimento do reservatório fonte com a solução contaminante, e a outra (15) para ser utilizada como entrada dessa solução. Aproveitando a existência do respiro (2), uma bucha de borracha (válvula) foi adaptada para que amostras do reservatório fonte, em sua parte superior, pudessem ser retiradas.

Dois conjuntos de duas placas protetoras de PVC (11) crivadas e coladas, de aproximadamente 0,5 cm de espessura cada, foram utilizados para a proteção do corpo de prova. O primeiro conjunto é colocado acima da amostra, junto ao reservatório fonte, e o segundo em sua base, junto ao reservatório de coleta e saturação. Uma malha de poliéster de abertura # 400 ($\cong 0,04$ cm) foi colocada ao meio de cada par de placas, formando uma espécie de “sanduíche”.

O corpo de base, igualmente de PVC, é composto pelo reservatório de coleta e saturação (8). Um berço moldado dentro do reservatório serve à acomodação de um anel *o'ring* (6) para vedar o contato desse com o tubo central, acima das placas de proteção inferiores. Dois orifícios foram feitos na extremidade inferior do reservatório: o primeiro (10) para coleta de amostras com seringas, e o segundo (7) para a conexão com o sistema de controle hidráulico (ver item 9.2.3). O orifício para coleta de amostras possui um pedaço de borracha em seu interior para que o sistema seja vedado

após a retirada das amostras com as seringas. A Figura 9.5 mostra peças dos equipamentos utilizados para os ensaios de difusão, as quais estão descritas na *Legenda* dessa figura e não são citadas no texto.

O reservatório fonte possui um volume aproximado de 490 cm³, o corpo de prova 222 cm³ e o reservatório de coleta e saturação 144 cm³.



Figura 9.5 – Peças dos equipamentos dos ensaios de difusão.

- *Sistema de homogeneização*

Dois sistemas de homogeneização foram utilizados com o objetivo de evitar instabilidades químicas nos reservatórios fonte (sistema superior) e de coleta e saturação (sistema inferior).

O sistema superior é constituído por uma bomba peristáltica ISMATEC, modelo MV-GE, conectada ao reservatório fonte através das aberturas (3) e (12) mostradas no perfil esquemático da Figura 9.3. A bomba permitiu movimentos cíclicos de entrada e saída de solução contaminante do reservatório fonte. Uma peça em forma de T foi conectada a mangueira para a extração de amostras da solução, num dispositivo semelhante ao do respiro (2) descrito anteriormente.

O equipamento foi colocado sobre um agitador magnético, onde o respectivo imã se situa dentro do reservatório (9). A velocidade de rotação do imã foi minimizada para que não ocorressem distúrbios no líquido.

- *Sistema de controle hidráulico*

Uma pipeta graduada de 10 mL localizada externamente à coluna foi conectada ao reservatório de coleta e saturação através da abertura (7), com o uso de uma mangueira de silicone. Essa pipeta cumpriu duas funções: a primeira foi de controlar o volume de água que adentrou o corpo de prova durante o processo de saturação, e a segunda foi de controlar a carga hidráulica imposta ao corpo de prova durante o período de difusão. Maiores detalhes sobre o funcionamento do sistema serão fornecidos no ítem 9.3.

Para se evitar a evaporação no topo da pipeta, ela foi tampada com uma rolha de borracha transpassada por uma agulha, para permitir que a pressão atmosférica fosse mantida dentro dentro dessa peça.

- *Sistema de controle de expansão da amostra*

Possíveis expansões do corpo de prova são indesejáveis, pois podem alterar suas propriedades, tais como índice de vazios, grau de saturação (S_r) e densidade da amostra (ρ e ρ_d). Para mensurar o efeito expansivo da saturação no corpo de prova (ver ítem 9.3), um micrômetro foi posto em contato com a haste de nylon (1) acima das placas protetoras superiores (5), externamente à coluna e suportado por uma base de metal. Assim qualquer deslocamento longitudinal sofrido pelo corpo de prova poderia ser mensurado com precisão de centésimos de milímetros.

A Figura 9.6 apresenta um perfil esquemático do equipamento contendo o tubo central, o sistema de controle hidráulico, o sistema de homogeneização inferior e a posição do micrômetro no esquema geral do equipamento. A Figura 9.7 mostra detalhes do sistema de controle de expansão.

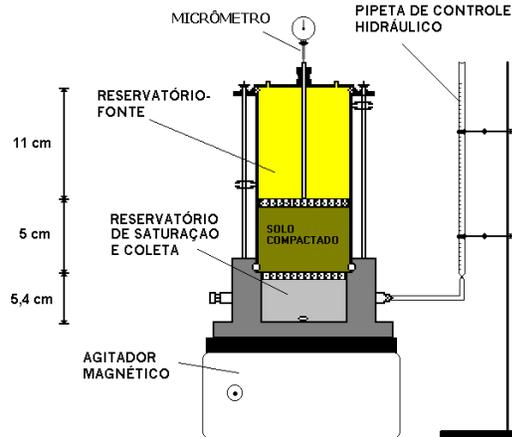


Figura 9.6 – Perfil esquemático do equipamento *E1* mostrando o tubo central, os sistemas de controle hidráulico, de homogeneização inferior (agitador magnético) e o micrômetro para controle da expansão da amostra.

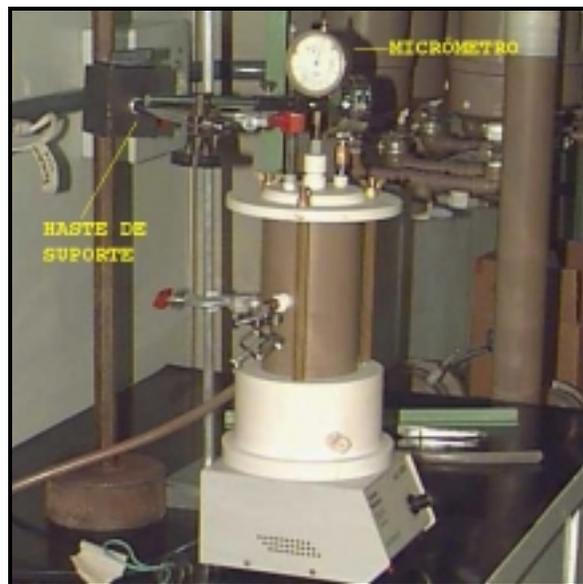


Figura 9.7 – Equipamento do ensaio de difusão com detalhes do sistema de controle de expansão da amostra.

9.2.2 – Equipamento *E2*

Esse equipamento diferenciou-se do *E1* por substituições do reservatório de coleta e saturação por uma base vedante durante a fase de

difusão (ver ítem 9.3), e do tubo de acrílico da coluna central por tubos comuns de PVC usados em instalações hidráulicas. A Figura 9.8 mostra o equipamento, onde as partes modificadas em relação ao *E1* são discriminadas.

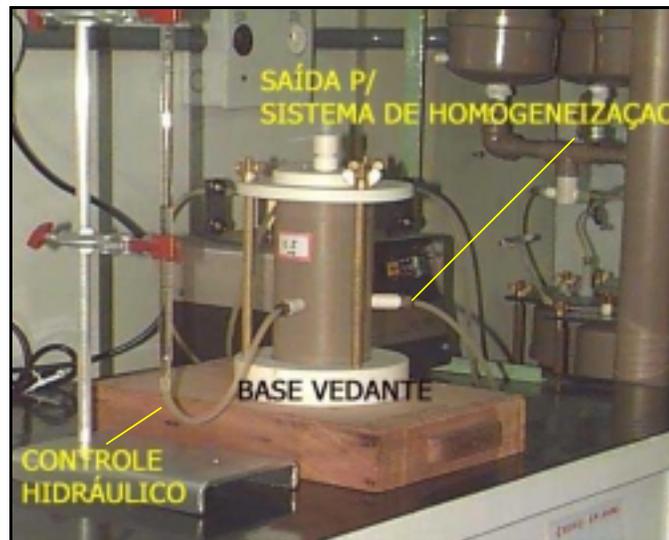


Figura 9.8 – Coluna central do equipamento *E2*, mostrando as partes que o diferenciam do equipamento *E1*.

A subtração do reservatório de coleta e saturação foi feita com base em simulações dos ensaios no programa POLLUTE v.6. Nelas foram utilizados os parâmetros de sorção das Tabelas 8.3, 8.4 e 8.5, além dos próprios índices físicos dos corpos de prova dos ensaios de difusão (ver ítem 9.3.1). Os resultados mostraram que somente haveria aporte significativo do elemento supostamente conservativo (Cl^-) no reservatório de coleta e saturação, sendo que os outros íons (F^- , K^+ e Cd^{2+}) ficariam totalmente retidos pelos solos, para os tempos adotados nos ensaios (no máximo 20 dias). Dessa forma, o reservatório de coleta e saturação serviu somente ao propósito da saturação prévia das amostras nesses ensaios (ver ítem 9.3).

Com a substituição do reservatório de coleta e saturação, a pipeta de controle hidráulico foi transferida para o reservatório fonte durante a fase de difusão, como será visto no ítem 9.3. Uma outra perfuração foi feita nesse

último reservatório para receber a conexão da pipeta, como mostrado na Figura 9.8.

O acrílico do tubo da coluna central foi substituído por tubos comerciais de PVC pelas seguintes razões: esses tubos são muito baratos, de fácil aquisição e pareceram adequados à finalidade proposta, já que mudanças no corpo de prova não foram visualizadas no ensaio com o equipamento *E1*.

A Figura 9.9 mostra uma vista geral do equipamento *E2*, com os sistemas de controle hidráulico, homogeneização e o tubo central de PVC.

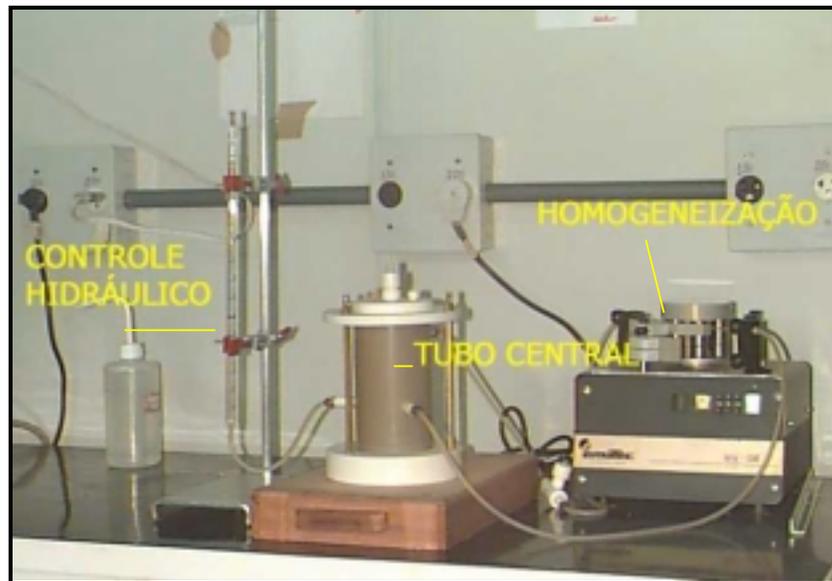


Figura 9.9 - Vista geral do equipamento *E2*, com destaque para os sistemas de controle hidráulico (pipeta), homogeneização (bomba peristáltica) e tubo central de PVC.

9.3 – Métodos e funcionamento do sistema

Seis ensaios foram executados, denominados aqui de Coluna Piloto (CP - amostra BOT), Coluna 1 (C1 - amostra BOT), Coluna 2 (C2 - amostra SG), Coluna 3 (C3 - Mistura 1), Coluna 4 (C4 - Mistura 2) e Coluna

5 (C5 - amostra Mistura 3). O ensaio CP foi executado no equipamento *E2*, e o restante (C1 a C5) no equipamento *E2*.

Em todos os ensaios as etapas cumpridas foram: compactação do corpo de prova, saturação, período de difusão, desmonte da coluna e fatiamento do corpo de prova.

9.3.1 – Compactação dos corpos de prova

As amostras foram compactadas diretamente no tubo central, utilizando um método de compactação dinâmica que alcança a energia Proctor Normal ($\cong 583 \text{ KJ/m}^3$, segundo NOGUEIRA, 1995). Para receber o tubo e o solo durante a compactação foi usada uma base de suporte moldada em aço. Para evitar deformações transversais causadas pelo impactado dos golpes, uma camisa, também de aço, foi feita para pressionar externamente o tubo através de um parafuso de pressão. Um martelo de aço inoxidável foi usinado para a compactação, respeitando o diâmetro dos tubos. Estas peças são apresentadas na Figura 9.10(a), e uma vista geral do equipamento de compactação é mostrada na Figura 9.10(b).

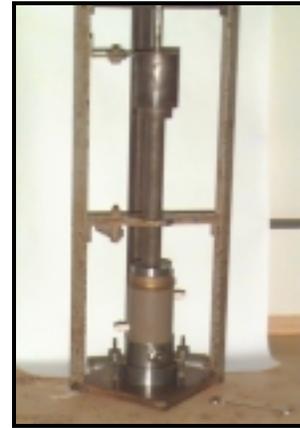
A quantidade de solo utilizada na compactação foi calculada através da seguinte equação:

$$M_{SC} = \rho_d \times (1 + w_M) \times V \times GC \quad (9.3)$$

onde M_{SC} é a massa de solo a ser compactado, ρ_d é a massa específica seca, w_{comp} é o teor de umidade de compactação, V é volume do corpo de prova e GC é o grau de compactação desejado.



(a)



(b)

Figura 9.10 – (a) Base de suporte, camisa do tubo central e martelo utilizados para a compactação dos corpos de prova; (b) vista geral do equipamento utilizado para compactação dos corpos de prova dentro do tubo central do sistema de difusão.

Na Tabela 9.1 são apresentados os índices físicos de todos os corpos de prova compactados, onde ρ_s é a massa específica dos sólidos, ρ é a massa específica do solo, w é o teor de umidade de compactação, e é o índice de vazios, n é a porosidade total, S_r é o grau de saturação de moldagem, V_{vt} é o volume de vazios total, e V_{wC} é o volume de água nos vazios da amostra após a compactação.

Tabela 9.1 – Índices físicos dos corpos de prova de todos os ensaios de difusão.

ÍNDICES FÍSICOS	ENSAIO/SOLO					
	CP BOT	C1 BOT	C2 SG	C3 Mistura 1	C4 Mistura 2	C5 Mistura 3
ρ_s (g/cm ³)	2,70	2,70	3,13	2,73	2,77	2,83
ρ (g/cm ³)	2,10	2,19	1,95	2,16	2,19	2,09
w (%)	12,26	12,71	32,62	14,92	15,34	17,53
ρ_d (g/cm ³)	1,87	1,94	1,47	1,88	1,90	1,78
e	0,44	0,39	1,13	0,45	0,46	0,59
n	0,31	0,28	0,53	0,31	0,31	0,37
GC (%)	91,4	95,0	89,76	92,5	94,5	90,35
S _r (%)	75,34	88,48	91,0	90	92,37	84
V _{vt} (cm ³)	67,6	61,7	118,3	68,7	69,0	82,0
V _{wc} (cm ³)	50,9	54,6	107,7	61,8	63,7	68,9

9.3.2 – Saturação dos corpos de prova

A saturação dos corpos de prova foi feita com água destilada-deionizada-deairada (ADD), obedecendo as seguintes etapas (ver Figura 9.3 para referência das peças) :

- a peça rotativa (9) do sistema de homogeneização inferior foi instalada dentro do reservatório de coleta e saturação;
- conectou-se a abertura (7) do reservatório de coleta e saturação com a pipeta de controle hidráulico (ver Figura 9.5) através de uma mangueira de silicone, vedando-a com auxílio de um anel de pressão;
- completou-se esse reservatório com ADD, registrando-se o nível do fluido na pipeta;

- as placas protetoras inferiores ao corpo de prova foram fixadas e também o respectivo anel *o'ring* (6) ;
- o tubo central, contendo o corpo de prova compactado, foi introduzido no corpo de base, junto as placas protetoras superiores;
- todo o conjunto (corpo de base+tubo central+tampa) foi fixado através de tirantes com borboletas (14), verificando-se a saída do excesso de ADD no espaço entre o tubo e o corpo de base;
- introduziu-se a haste móvel (1) dentro do reservatório fonte, colocando-a em contato com as placas protetoras superiores, vedando-se todo o equipamento a partir de então;
- completou-se a pipeta até o nível 0 mL.

A partir do momento em que o conjunto foi fixado, o corpo de prova entrou em contato direto com a ADD do reservatório de coleta e saturação, iniciando-se o processo de saturação por força da capilaridade do solo. Ressalta-se que esse contato somente foi possível devido às aberturas existentes nas placas de proteção inferiores. A Figura 9.11 ilustra a queda de carga da pipeta do sistema de controle hidráulico durante o processo de saturação, comprovando a entrada de ADD no corpo de prova.

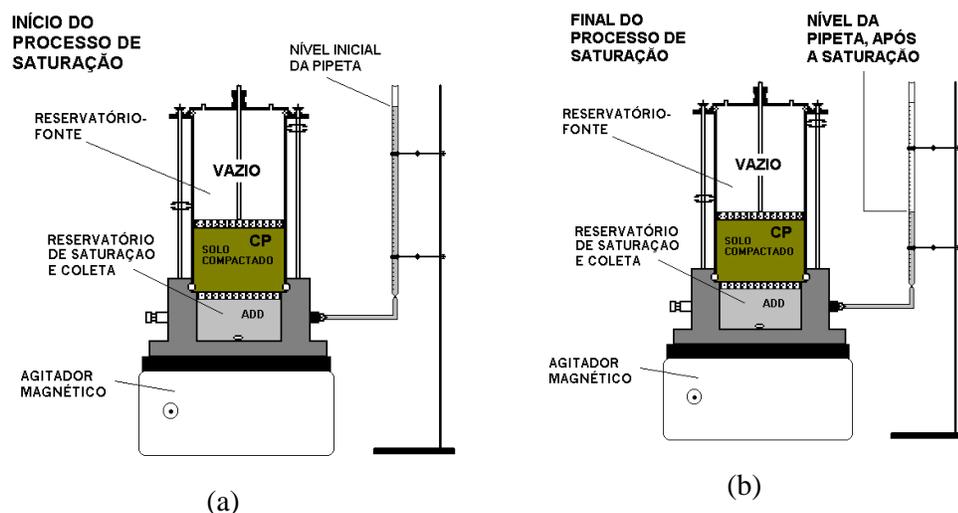


Figura 9.11 – Esquema mostrando a carga da pipeta de controle hidráulico no início (a) e final (b) do processo de saturação dos corpos de prova.

Como sabia-se de antemão a quantidade aproximada de ADD necessária para se alcançar a saturação total do corpo de prova (ver parâmetros V_{VT} e V_{WC} na Tabela 9.1), o nível da pipeta, que estava completa de ADD no início da saturação, foi monitorado de forma a se permitir que somente quantidades adequadas de ADD adentrassem o corpo de prova.

Previamente aos ensaios de difusão foi feito um teste de saturação, seguido de um fatiamento para verificação dos teores de umidade, utilizando-se um corpo de prova compactado da amostra BOT. Como já previsto para saturações por capilaridade, a queda de carga na pipeta transcorreu de forma lenta, registrando-se um valor de 0,5 mL para as 8 horas iniciais. Levando-se em consideração que o volume de ADD necessário para a total saturação desse corpo de prova seria 5,81 mL, o tempo gasto seria de aproximadamente quatro dias. Entretanto, é sabido que o efeito da capilaridade diminui conforme o aumento da saturação e tempos ainda maiores poderiam estar envolvidos.

Para a otimização desse processo, um sistema de vácuo foi introduzido no reservatório fonte (vazio nesse momento, Figura 9.11), de forma a induzir uma maior pressão “negativa” (aumento da sucção) no corpo de prova. Um vacuômetro foi conectado em uma das aberturas da tampa superior do sistema de difusão, como pode ser observado nas Figuras 9.3 e 9.12. O vácuo foi estabelecido conectando-se a abertura inferior do reservatório fonte (peça 12 da Figura 9.3) à uma bomba de sucção, e bloqueando-se a outra abertura (peça 3 da Figura 9.3). Baixas pressões de vácuo foram utilizadas para se evitar distúrbios no corpo de prova. Verificou-se posteriormente que uma pressão de 20 mm Hg foi suficiente para alcançar uma queda inicial de carga na pipeta de 0,15 mL a cada 10 minutos de vácuo aplicado. Dessa forma, 7 horas foram suficientes para a completa saturação do corpo de prova teste, tempo satisfatório do ponto de vista operacional.



Figura 9.12 – Bomba de vácuo para otimização do processo de saturação na coluna central do equipamento *E1*, com destaque para o vacuômetro e para a mangueira de conexão adaptada.

Após a saturação, o equipamento foi desmontado e o corpo de prova do teste de saturação foi extraído do tubo central, com auxílio de um extrator a pistão. Ele foi então fatiado em 5 partes, posteriormente levadas à estufa para determinação do teor de umidade (w). Com auxílio dos índices físicos desse corpo de prova, o valor de S_r de cada fatia foi determinado e mostrou uma variação de 98,9 a 100 %. Esses valores comprovam a eficiência do processo de saturação utilizado.

9.3.3 – Período de difusão

No equipamento *E1*, após o período de saturação, o reservatório fonte foi preenchido com as mesmas soluções multiônicas utilizadas para os ensaios de equilíbrio em lote (item 8.1), iniciando-se o período de difusão dos íons em direção ao corpo de prova.

A Figura 9.13 ilustra a variação esperada para a carga da pipeta de controle hidráulico no equipamento *E2*, a partir do preenchimento do reservatório fonte. Verifica-se que após algum tempo, a carga da pipeta será igual a carga desse reservatório.

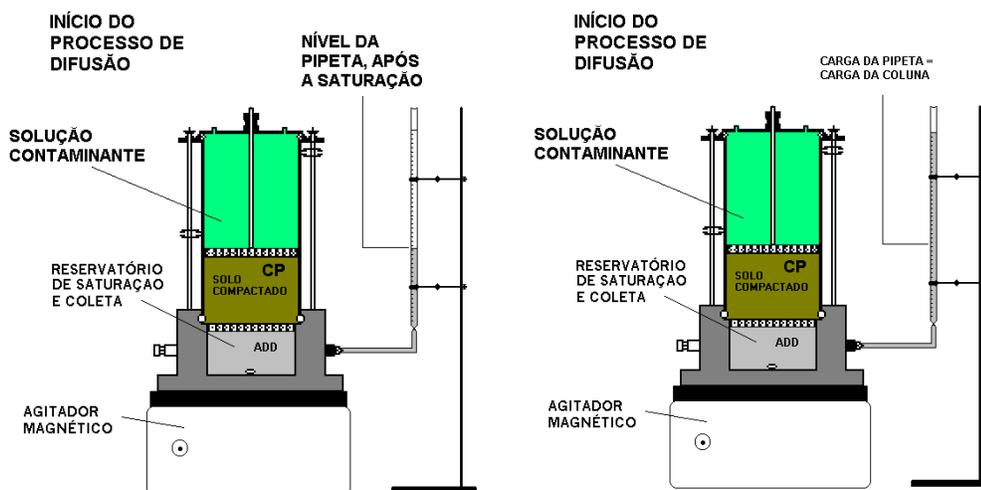


Figura 9.13 – Ilustração da variação da carga hidráulica na pipeta a partir do preenchimento do reservatório fonte.

Ao início do período de difusão procedeu-se com o monitoramento das concentrações do reservatório fonte e do reservatório de coleta e saturação para o equipamento *E1*, e somente do reservatório fonte para o equipamento *E2*. Amostras de 1 mL foram extraídas do reservatório fonte das colunas CP, C1, C2, C3 e C4, através da peça em forma de T conectada ao sistema de homogeneização superior. Elas foram diluídas em 50 vezes com água destilada-deionizada e acondicionadas em dois frascos plásticos para as análises químicas, contendo 25 mL cada um. Um dos frascos foi acidificado com HNO_3 para análises dos cátions K^+ e Cd^{2+} , e os 25 mL restantes foram utilizados para as análises dos ânions F^- e Cl^- . Considerando-se que a densidade das soluções contaminantes eram praticamente iguais a da água, as diluições foram feitas através de razões de massa, e não volume, para oferecer maior precisão aos resultados. Amostras de 2mL foram extraídas e diluídas em 25 vezes para o ensaio C5.

Os tempos utilizados nos períodos de difusão foram estabelecidos com base em análises de sensibilidade de variáveis feitas a partir das simulações dos ensaios no programa POLLUTE v.6. Essas simulações foram feitas utilizando-se os índices físicos da Tabela 9.1, os parâmetros de sorção do Cl^- e do Cd^{2+} da Tabela 8.4 (solução multiônica) e valores de D^*

da literatura (Rowe et al, 1995). Esses dois íons foram escolhidos por apresentarem comportamentos extremos em termos de retenção pelos solos: o Cl^- não foi sorvido por nenhum dos solos para as soluções multiônicas e o Cd^{2+} foi o íon que apresentou maiores taxas de sorção (item 8.3.3). Os resultados mostraram que tempos de ensaio situados entre 10 e 30 dias seriam suficientes para a construção de curvas satisfatórias para a estimativa de D^* .

9.3.4 – Desmonte das colunas

Após o período de difusão, extraiu-se as últimas amostras de líquido, os reservatórios foram drenados e o tubo central contendo o corpo de prova foi cuidadosamente retirado da coluna e acondicionado em sacos plásticos.

A extração dos corpos de prova do tubo central foi feita utilizando-se um extrator movido à pistão. Cada amostra foi fatiada em cinco partes de aproximadamente 1 cm de espessura cada, utilizando-se um fio de aço inoxidável. Devido a desagregação de partes de algumas das fatias, esse processo foi bastante demorado e dificultoso. Para superar essas dificuldades, os corpos de prova foram recobertos com várias camadas de filme plástico e parafina, que, além de protegê-las contra a evaporação, conferiram suporte físico ao fatiamento. Apesar desses cuidados, a geometria de algumas das fatias ficou razoavelmente comprometida.

Ao todo 5 fatias foram seccionadas em cada corpo de prova, com exceção da amostra SG do ensaio C2, onde somente 4 fatias puderam ser extraídas devido a desagregação da primeira fatia, a que havia permanecido em contato direto com a solução contaminante. Parte de cada fatia foi levada ao forno para extração do teor de umidade, sendo o restante devidamente embalado para os procedimentos de obtenção da concentração da água dos poros (C_p), descritos no ítem seguinte. Os valores de w e C_p obtidos foram considerados como pertencendo à metade geométrica de cada fatia, e dessa forma aos comprimentos 0,5 cm ; 1,5 cm ; 2,5 cm ; 3,5 cm e 4,5 cm, como mostrado na Figura 9.14.

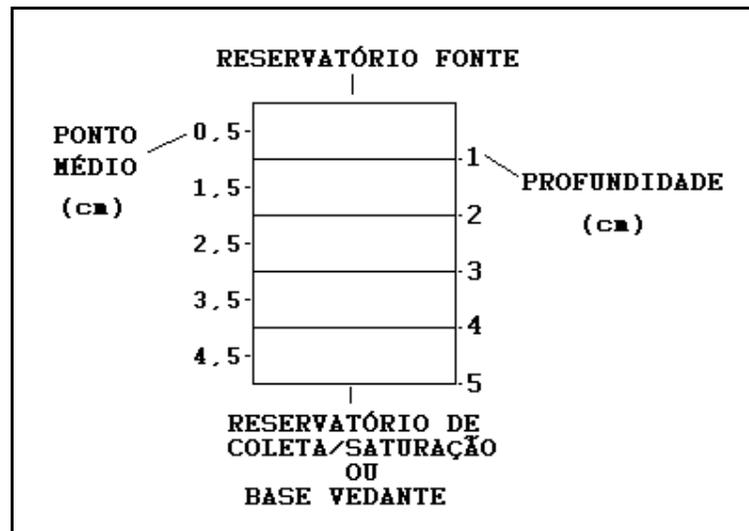


Figura 9.14 – Esquema ilustrativo do processo de fatiamento dos corpos de prova dos ensaios de difusão e seus pontos médios representativos.

9.3.5 - Obtenção da concentração da água dos poros (C_p)

As concentrações da água dos poros dos corpos de prova após o desmonte das colunas (C_p) foram obtidas através da lavagem de 10g (massa seca) de cada fatia com 50 mL ADD (Razão Solo:Solução de 1:5). As suspensões foram colocadas em tubos de centrífuga e rotacionados a 40 *rpm* por 24 horas, com auxílio do aparelho rotativo mostrado na Figura 7.8 (item 7.3.1), adaptado para essa finalidade. As fases foram então separadas por centrifugação (4.000 *rpm* por 30 minutos) e filtração. O acondicionamento da fase líquida foi feito da mesma maneira utilizada para as amostras extraídas durante o período de difusão (item 9.3.3).

Considerando-se que o processo de lavagem implica somente na diluição da amostra, tem-se que:

$$C_p V_w = C_s (V_s + V_w) \quad (9.4)$$

onde V_w é o volume de água do solo, C_s é a concentração do sobrenadante da centrifugação e V_s é seu volume. Portanto C_p pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$C_p = \frac{C_s (V_s + V_w)}{V_w} \quad (9.5)$$

Como V_w pode ser calculado considerando-se o teor de umidade da amostra (w) e a densidade da água (ρ_w), C_p também pode ser expresso pela equação (9.6), onde M_s representa a massa de solo:

$$C_p = \frac{C_s (V_s + V_w) \rho_w}{M_s w} \quad (9.6)$$

- *Concentração de fundo (Cf)*

O mesmo método de lavagem citado anteriormente foi utilizado para se obter as *concentrações de fundo (Cf)* das amostras não contaminadas. Verificaram-se valores praticamente nulos de concentração para todos os íons em estudo.

9.4 – Resultados e Discussões

9.4.1 – Concentrações nos reservatórios

- *Potássio*

Os diagramas do monitoramento das concentrações do K^+ no reservatório fonte de todos os ensaios de difusão são apresentados na Figura 9.15, assim como as curvas teóricas ajustadas, os parâmetros de sorção e os valores de D^* estimados no programa POLLUTEv.6. Os valores

de ρ_d e n dos corpos de prova utilizados para as curvas teóricas podem ser encontrados na Tabela 9.1.

Curvas bem ajustadas foram verificadas em todos os ensaios, com exceção dos ensaios C1 e C4 (Figuras 9.15b e 9.15e, respectivamente). Houve um certo espalhamento dos pontos do ensaio C1, principalmente para as concentrações mais altas. Talvez esse espalhamento seja responsável pela diferença entre o valor de D^* do ensaio CP e C1, já que ambos destinaram-se ao estudo da amostra BOT. Não foi possível o ajuste para o ensaio C4 devido ao grande espalhamento dos dados (Figura 9.15e).

Os valores de D^* foram menores para os solos mais argilosos ($D^* = 0,15$ para a amostra SG e $D^* = 1,85$ para a amostra M3), como mostram as Figuras 9.15c e 9.15f. As amostras BOT (Figura 9.15a, ensaio CP) e M1 (Figura 9.15d) apresentaram valores de D^* semelhantes.

A Figura 9.16 mostra uma comparação entre os dados de difusão do K^+ para soluções multiônicas ($CdCl_2 \cdot 2H_2O + KF_2 \cdot H_2O$) e os dados obtidos somente com soluções de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999). Apesar das diferenças nas concentrações iniciais dos dois tipos de ensaio, menores valores de D^* foram observados para as amostras com as soluções multiônicas (ver Tabela 9.2), indicando que a presença concomitante do Cd^{2+} e F^- influenciou no processo difusivo do K^+ .

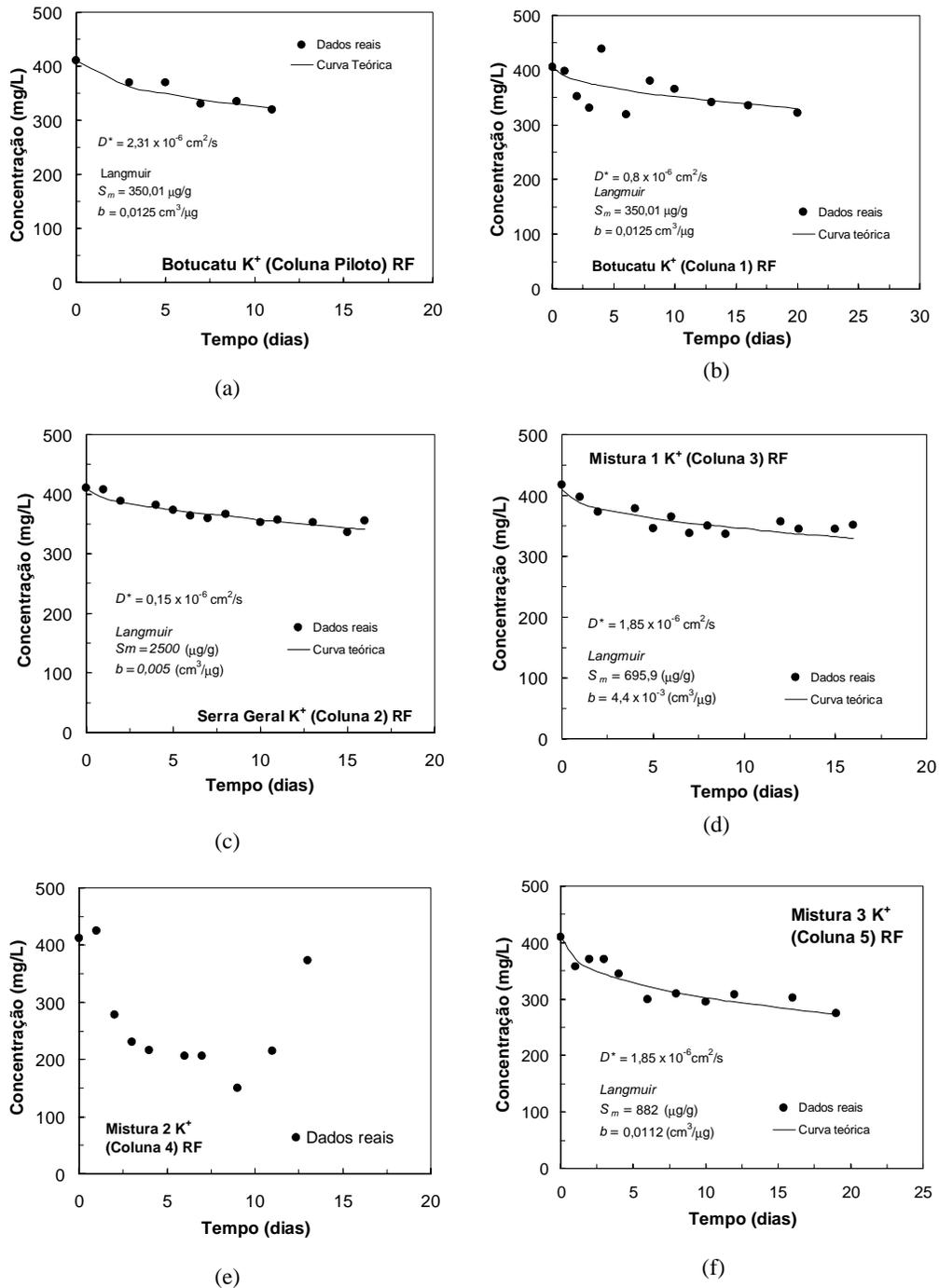


Figura 9.15 – (a) diagrama *Concentração de K⁺ versus Tempo* do reservatório fonte do ensaio CP (Amostra BOT); (b) C1 (Amostra BOT); (c) C2 (Amostra SG); (d) C3 (Amostra M1); (e) C4 (Amostra M2) e (f) C5 (Amostra M3).

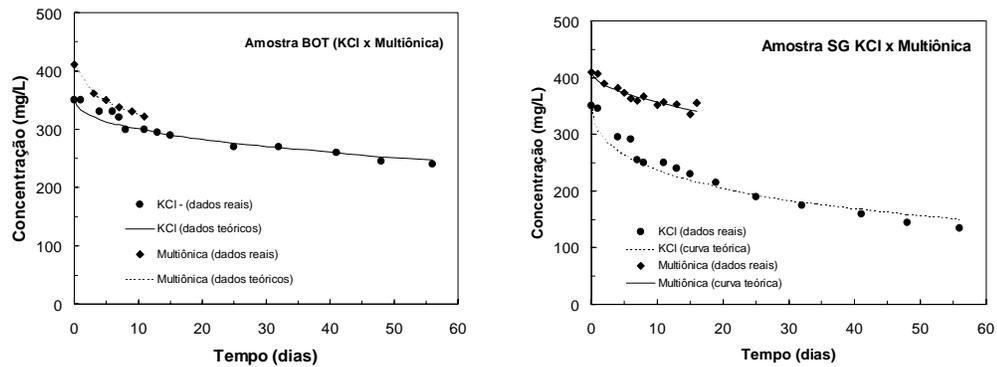


Figura 9.16 – Comparação entre os dados de concentração do K^+ do reservatório fonte nos ensaios de difusão obtidos com soluções de KCl (LEITE & PARAGUASSÚ, 1999) e com as soluções multiônicas ($CdCl_2+KF$).

Tabela 9.2 – Dados das curvas teóricas do K^+ da Figura 9.16

Parâmetros	Amostras			
	BOT		SG	
	KCl	Mult.	KCl	Mult.
$D \times 10^{-6}$ (cm^2/s)	3,47	2,31	8,7	0,15
K_d (cm^3/g)	1,1	---	3,2	---
K_f	12,9	---	39,8	---
N	0,512	---	0,434	---
S_m ($\mu g/g$)	---	350	---	2500
b ($cm^3/\mu g$)	---	0,0125	---	0,005
n	0,28	0,31	0,52	0,53
ρ_d (g/cm^3)	1,96	1,87	1,47	1,47

- *Cádmio*

A Figura 9.17 mostra os diagramas do Cd^{2+} para todos os ensaios. Bons ajustes foram obtidos em todas as amostras, com exceção da coluna C4 (Mistura 2), onde não foi possível ajustar qualquer curva devido ao espalhamento dos dados.

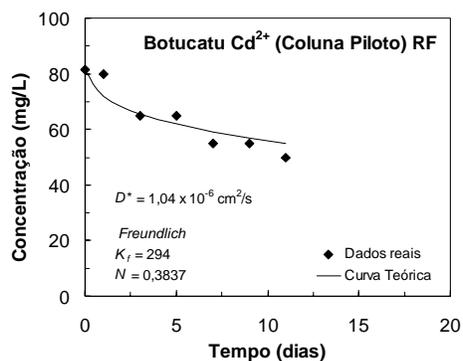
As diferenças entre os valores de D^* dos ensaios com a amostra BOT (ver Figura 9.17a e 9.17b) provavelmente se devem às diferentes condições de contorno e aos diferentes valores de n e ρ_d dos corpos de prova.

Notáveis foram os valores de D^* muito baixos das amostras SG do ensaio C2 (Figura 9.17c, $D^* = 2,31 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) e M1 do ensaio C3 (Figura 9.17d, $D^* = 1,04 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Possivelmente as altas taxas de sorção do Cd^{2+} nessas amostras (ver itens 8.3.2.1 e 8.3.2.3) tenham influenciado esses valores.

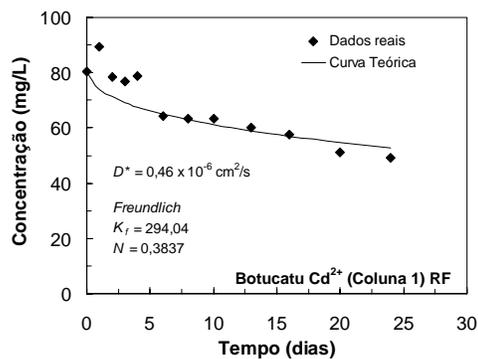
- *Fluoreto*

A Figura 9.18 mostra os diagramas do F^- para todos os ensaios. Bons ajustes foram obtidos em todas as amostras, com exceção do ensaio C4 (amostra M2), onde mais uma vez houve um grande espalhamento dos dados e, por consequência, não foi possível o ajuste de uma curva teórica e nem a estimativa do parâmetro D^* .

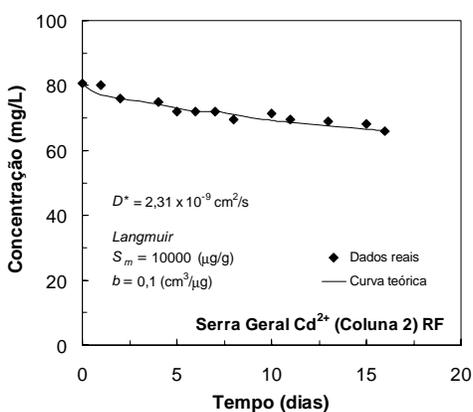
Destaca-se a diferença entre os valores de D^* dos ensaios CP (Figura 9.18a) e C1 (Figura 9.18b), ambas com corpos de prova da amostra BOT.



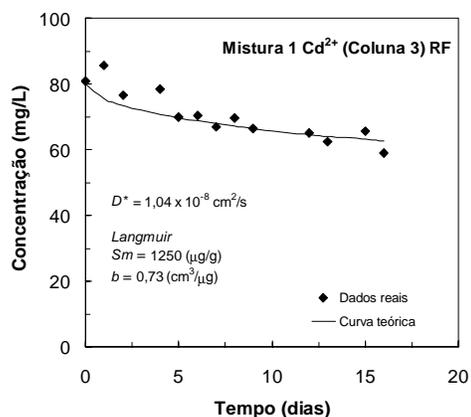
(a)



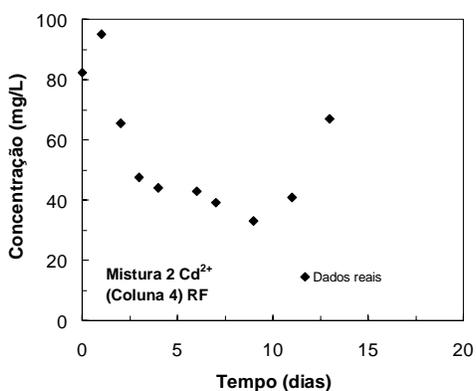
(b)



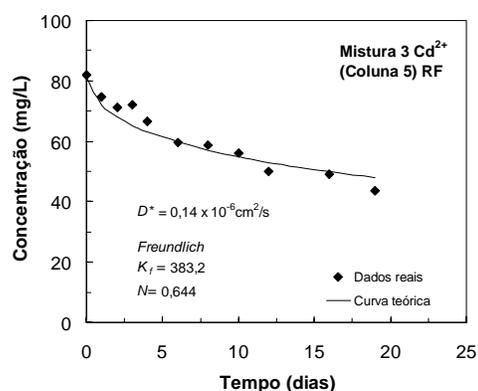
(c)



(d)

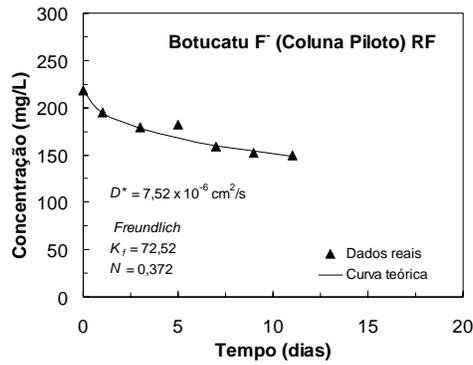


(e)

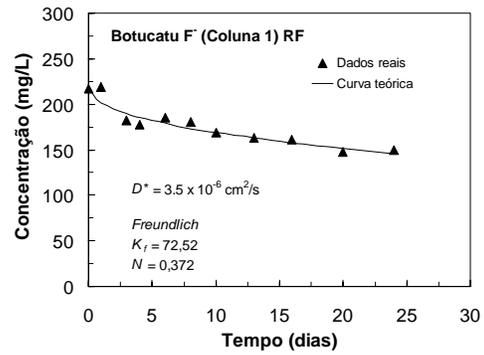


(f)

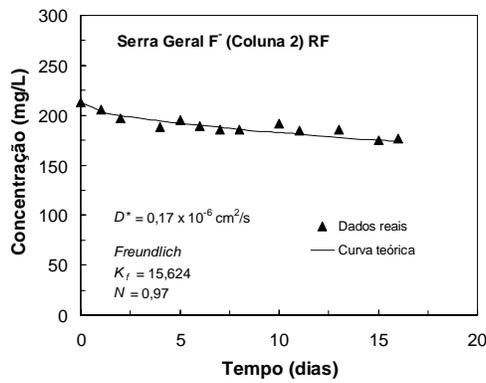
Figura 9.17 - (a) diagrama *Concentração de Cd²⁺ versus Tempo* do reservatório fonte do ensaio CP (amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT) ; (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).



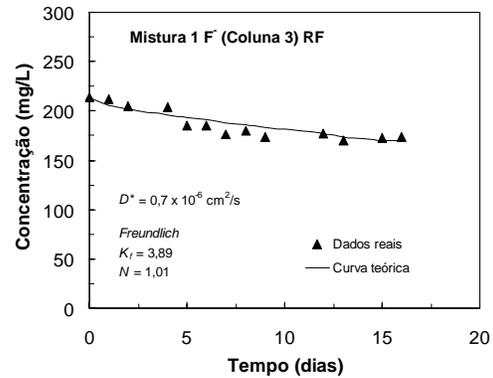
(a)



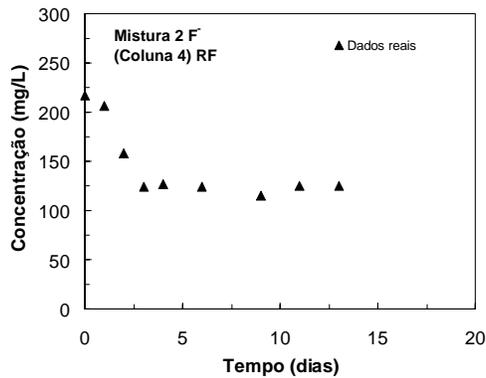
(b)



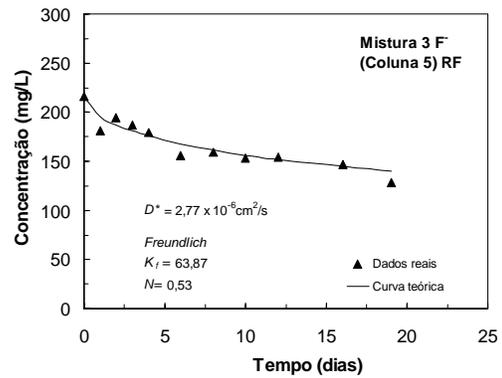
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 9.18 - (a) diagrama *Concentração de F versus Tempo* do reservatório fonte do ensaio CP (Amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1) ; (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).

- *Cloreto*

Apesar das várias tentativas de melhoria dos métodos de análise química do Cl^- (melhores curvas de calibração e soluções titulantes mais diluídas, ver item 8.1.2), constatou-se que eles não foram suficientes para fornecer a precisão necessária aos ensaios de difusão, causando discrepâncias nos valores de concentração do reservatório fonte em todos os ensaios. Portanto, os dados do Cl^- tiveram que ser descartados da análise.

Considera-se como o principal fator de imprecisão das análises as altas diluições impostas às amostras de 1 e 2 mL recolhidas dos ensaios (50 vezes para os ensaios CP, C1, C2, C3 e C4 e 25 vezes para o ensaio C5). Saliencia-se que essas diluições foram feitas de forma a produzir volumes suficientes de amostra para as análises químicas, e se quantidades maiores fossem extraídas das colunas, possivelmente haveria prejuízo nos resultados.

O monitoramento das concentrações no reservatório de coleta e saturação do ensaio CP, único ensaio onde esse reservatório foi utilizado no período de difusão, revelou que não houve aporte dos íons K^+ , Cd^{2+} e F^- para os tempos utilizados. Esse fato corrobora as previsões de comportamento dos íons descritas no item 9.3.3, onde se previa que somente o Cl^- (suposto conservativo) alcançaria esse reservatório em onze dias de ensaio.

9.4.2 – Concentrações nos corpos de prova (Cp)

Serão apresentados os resultados obtidos dos processos de lavagem de partes das fatias dos corpos de prova dos ensaios de difusão. Como citado no item 9.3.4, cada fatia possuiu aproximadamente 1 cm de comprimento, totalizando 5 fatias para cada corpo de prova, exceção feita

para o ensaio C2 (amostra SG), onde somente quatro fatias puderam ser retiradas. Os valores de C_p foram calculados através da equação (9.6).

- *Potássio*

A Figura 9.19 mostra as concentrações nos poros (C_p) de todos os ensaios. Como pode ser observado, os dados são bastante discrepantes, considerando-se a concentração inicial das soluções contaminantes. Provavelmente a lavagem extraiu quantidades excedentes de K^+ da fase sorvida do solo, fato indesejado pois essa fase não se incluiu na equação (4.34), utilizada para a modelagem de contaminantes reativos. Infere-se portanto que o método de lavagem com água destilada-deionizada não foi adequado para a obtenção de C_p desse cátion.

As curvas teóricas do K^+ do reservatório fonte e seus parâmetros são também apresentados na Figura 9.19. Essas curvas são úteis para a previsão do comportamento desse cátion em ensaios futuros, e também ilustram a discrepância dos dados reais em relação as concentrações “previstas” para as colunas.

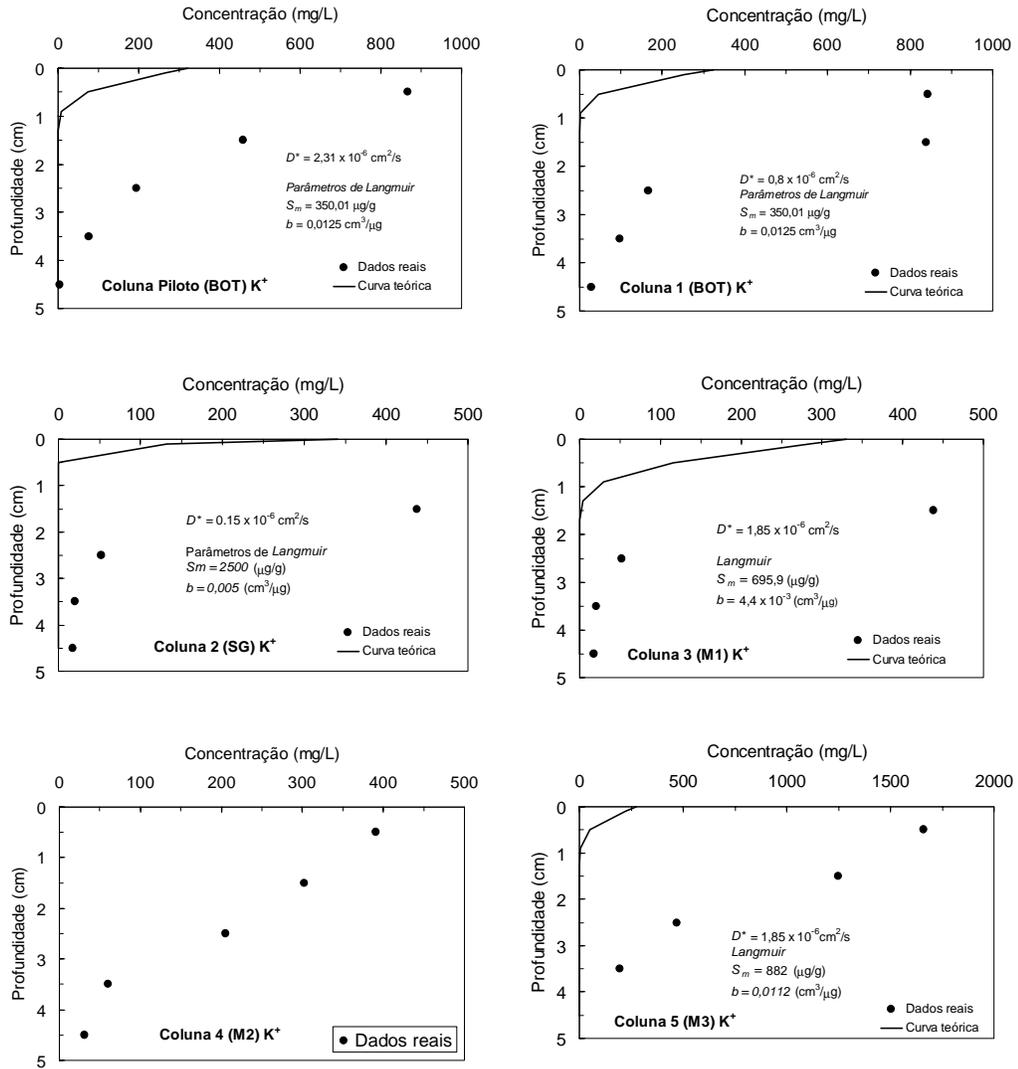


Figura 9.19 – Diagramas *Concentração versus Profundidade* do K⁺ para todos os ensaios de difusão: (a) ensaio CP (amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).

- *Cádmio*

A Figura 9.20 mostra os valores de C_p do Cd^{2+} para todos os corpos de prova, junto às curvas teóricas ajustadas e aos valores de D^* estimados. Bons ajustes podem ser observados para as figuras 9.20a, 9.20b e 9.20e (ensaios CP, C1 e C4, respectivamente). Verifica-se que os valores de D^* obtidos desses ajustes são coincidentes com os valores obtidos para o Reservatório Fonte. Não foram conseguidos ajustes precisos de curvas teóricas para os ensaios C2 (Figura 9.20c), C3 (Figura 9.20d) e C5 (Figura 9.20f). As curvas mostradas nestas figuras foram construídas com os valores de D^* do Reservatório Fonte, e como pode ser observado, também não se ajustaram muito bem aos dados do solo.

Três hipóteses são consideradas para a impossibilidade de bons ajustes de curvas para os três corpos de prova acima citados. A primeira se relaciona a uma suposta superestimativa dos parâmetros de retenção utilizados no programa POLLUTE (ver Tabelas 8.3 e 8.5). Segundo essa hipótese, os parâmetros de retenção obtidos dos ensaios de equilíbrio em lote seriam muito altos, fato que traria dificuldades ao ajuste de curvas. Já que não considerou-se a possibilidade da obtenção de parâmetros de retenção através dos ensaios de difusão (estimativa simultânea de D^* e K_d), essa hipótese somente poderá ser comprovada através de outros ensaios que possibilitem a estimativa de parâmetros de retenção (ex.: ensaios de coluna com percolação e fonte constante, ítem 4.10.2). A segunda hipótese diz respeito às imprecisões geométricas causadas pelas dificuldades enfrentadas durante o fatiamento dos corpos-de-prova (ítem 9.3.4). Essas imprecisões certamente influenciaram os ajustes de curvas. A terceira e última hipótese relaciona-se a possíveis problemas com a obtenção de C_p através do método de lavagem. Extrações indesejadas da fase sorvida podem ter ocorrido, como supostamente aconteceu para o K^+ citado anteriormente.

Não foi possível se estimar D^* para o ensaio C4 através dos dados do Reservatório Fonte, devido ao grande espalhamento dos valores de

concentração (Figura 9.17e). Dessa maneira, para esse ensaio, a estimativa de D^* foi feita somente através dos dados de C_p (Figura 9.20e). Como pode ser observado nessa última figura, esse ajuste foi muito bom.

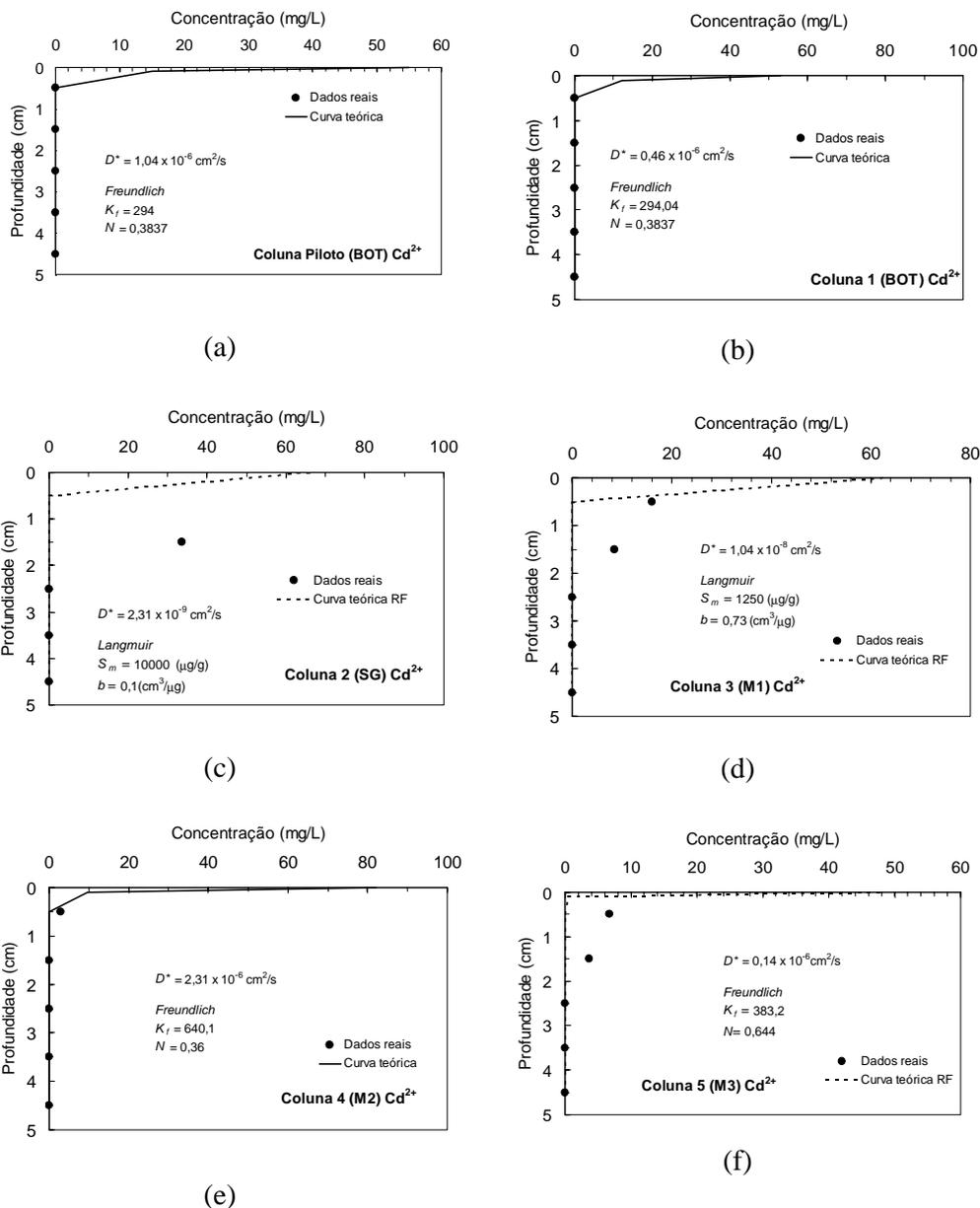


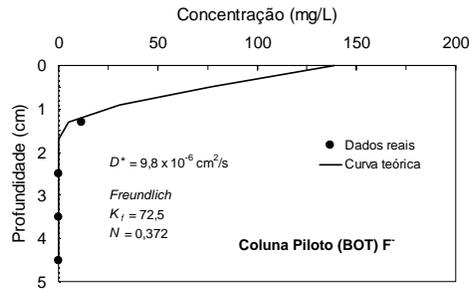
Figura 9.20 – Diagramas *Concentração versus Profundidade* do Cd²⁺ para todos os ensaios de difusão: (a) ensaio CP (amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).

- *Fluoreto*

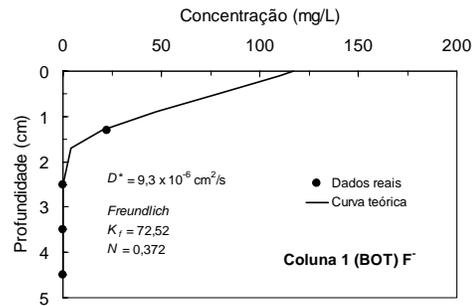
Na Figura 9.21 são mostrados os dados de concentração do F^- para todos os corpos de prova e as melhores curvas ajustadas. Bons ajustes foram obtidos para todos os ensaios e os valores de D^* são também apresentados na Figura 9.21. Para os ensaios CP, C1 e C2 (Figuras 9.21a, 9.21b e 9.21c, respectivamente), não foi possível obter-se os valores de C_p da parte do corpo-de-prova que estava junto ao Reservatório Fonte (ver Figura 9.14), devido a desagração dessas fatias. Dessa forma, as curvas foram ajustadas somente aos dados das quatro fatias restantes.

- *Cloreto*

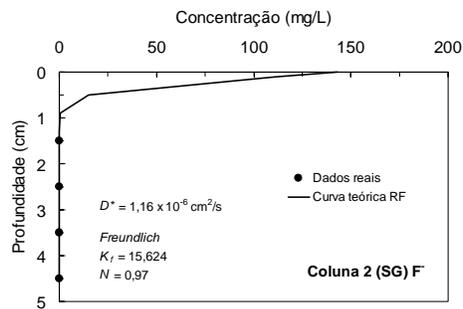
Valores discrepantes de concentração do Cl^- foram encontrados para C_p em todos os ensaios. Como as concentrações resultantes dos processos de lavagem (C_s , equação 9.6) foram menores que 10 mg/L, conclui-se que as mesmas imprecisões notadas para os dados do reservatório fonte (item precedente) aconteceram, prejudicando a análise desse ânion com o uso da equação (9.6). Dessa forma os dados de C_p do Cl^- de todos os ensaios foram descartados da análise.



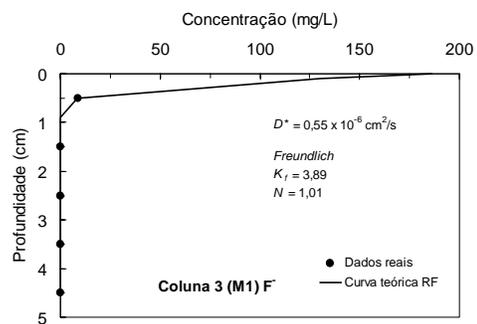
(a)



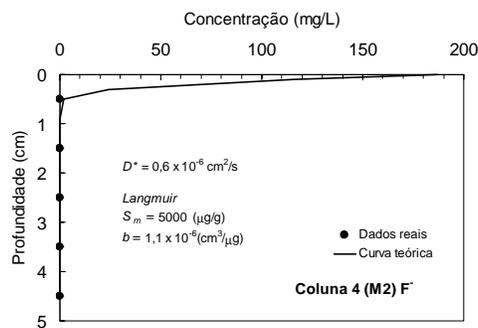
(b)



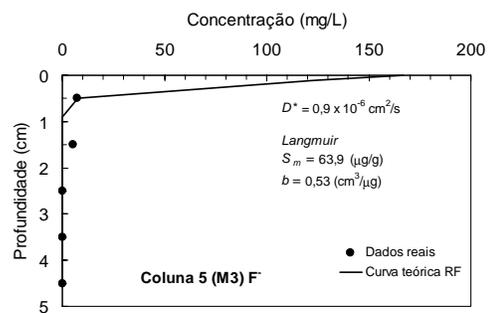
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 9.21 – Diagramas *Concentração versus Profundidade* do F⁻ para todos os ensaios de difusão: (a) ensaio CP (amostra BOT); (b) C1 (amostra BOT); (c) C2 (amostra SG); (d) C3 (amostra M1); (e) C4 (amostra M2) e (f) C5 (amostra M3).

9.4.3 – Resumo dos resultados e conclusões

- *Resumo dos resultados*

Na Tabela 9.3 é apresentado um resumo com os valores de D^* produzidos em todos os ensaios, sendo RF referente aos parâmetros estimados dos dados do Reservatório Fonte, C_p dos dados de concentração do corpo-de-prova (água dos poros). F representa os valores de D^* finais, obtidos da média entre os parâmetros estimados de RF e C_p , quando esta comparação foi possível.

Tabela 9.3 - Valores de D^* obtidos dos ensaios de difusão (Reservatório Fonte- RF e concentração da água dos poros- C_p) e o valor final admitido (F).

Ensaio/ amostra	$RF \ D^* \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$			$C_p \ D^* \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$			$D^* \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} (F)$		
	K^+	Cd^{2+}	F^-	K^+	Cd^{2+}	F^-	K^+	Cd^{2+}	F^-
CP (BOT)	2,31	1,04	7,52	?	1,04	9,8	2,31	1,04	8,7
C1 (BOT)	0,8	0,46	3,5	?	0,46	9,3	0,8	0,5	6,4
C2 (SG)	0,15	0,002	0,17	?	?	1,16	0,15	0,002	0,7
C3 (M1)	1,85	0,01	0,7	?	?	0,55	1,85	0,01	0,6
C4 (M2)	?	?	?	?	2,31	0,6	?	2,3	0,6
C5 (M3)	1,85	0,14	2,77	?	?	0,9	1,85	0,14	1,8

? Não foi possível o ajuste de curvas

- *Aparato experimental*

Em termos gerais os equipamentos construídos se mostraram adequados para o estudo da difusão de íons em amostras de solo compactadas e saturadas. Muitas das sugestões citadas em LEITE (1997) foram adotadas nesse trabalho, obtendo-se bons resultados. Considerações específicas sobre esses equipamentos são apresentadas a seguir:

- o uso do PVC mostrou-se bastante interessante, devido ao seu baixo custo, a facilidade de aquisição e de usinagem das peças componentes dos equipamentos;
 - a utilização de um tubo de acrílico transparente para o acompanhamento visual da amostra durante os ensaios é dispensável, pois nenhuma alteração foi observada no corpo de prova do ensaio CP (amostra BOT). Portanto, tubos opacos de PVC (mais baratos) foram adotados no restante dos ensaios;
 - os sistemas de homogeneização superior e inferior asseguraram estabilidade química às soluções contaminantes durante os ensaios;
 - o sistema de controle hidráulico desenvolvido foi eficiente para monitorar o processo de saturação do corpo de prova e a carga hidráulica do tubo central das colunas durante o período de difusão;
 - o micrômetro do sistema de controle de expansão da amostra mostrou que não houveram deslocamentos verticais no corpo de prova no ensaio CP (amostra BOT);
 - as placas protetoras do corpo de prova tiveram bom desempenho, pois não foi verificada a presença de partículas de solo nos reservatórios superior e inferior das colunas;
 - o sistema de amostragem das soluções por seringas descartáveis foi adequado, não sendo verificados vazamentos externos aos equipamentos.
- *Procedimentos de ensaio*
 - os dados do Cl⁻ foram descartados devido aos problemas encontrados nas análises químicas;

- a bomba de vácuo conectada ao reservatório fonte das colunas reduziu consideravelmente o tempo de saturação dos corpos de prova;
 - o fatiamento dos corpos de prova após o desmonte das colunas apresentou problemas, devido a desagregação de parte de algumas fatias;
 - os problemas de desagregação foram mais expressivos nas extremidades dos corpos de prova, locais de contato direto com os líquidos dos reservatórios. No caso da amostra SG (ensaio C2), não foi possível o corte da fatia junto ao reservatório fonte (ver Figura 9.14);
 - o método de lavagem com água destilada-deionizada para obtenção de C_p foi satisfatório para alguns dos ensaios com os íons Cd^{2+} e F^- , sendo considerado inadequado para o K^+ .
 - os tempos utilizados para os ensaios (até 20 dias) não foram suficientes para a obtenção de boas curvas de C_p (concentrações no corpo-de-prova) para íons bastante sorvidos, como o Cd^{2+} e F^- (soluções multiônicas).
- *Resultados de D^**
 - a concordância entre alguns dos valores de D^* estimados dos dados do reservatório fonte (RF) e do corpo de prova (C_p) comprovam a eficiência dos métodos utilizados nos ensaios de difusão, com destaque para o uso dos parâmetros de sorção produzidos nos ensaios de equilíbrio em lote;
 - a amostra SG e as misturas apresentaram menores valores de D^* para alguns dados do K^+ , Cd^{2+} e F^- em relação a amostra BOT, comprovando a tendência de solos mais argilosos possuírem menores taxas de difusão, como citado em SHAKELFORD (2000);

- comparações com dados produzidos em trabalhos anteriores mostram o efeito da competição com o Cd^{2+} , que resultou em menores taxas de fluxo difusivo para o K^+ .

10 – CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES

1 - Ensaios de caracterização abrangentes das amostras provaram ser úteis na previsão do comportamento dos íons e na interpretação dos resultados em estudos de migração de contaminantes inorgânicos.

2 - As 33 isotermas produzidas demonstram a adequabilidade dos métodos empregados nos ensaios de equilíbrio em lote. A utilização dos procedimentos *ECI* e *CSI* em conjunto se mostrou mais confiável, porque ambos apresentam vantagens e deficiências. Maiores variações foram observadas nas propriedades das soluções utilizadas nos procedimentos *CSI* (*RSS* constante). Por outro lado, apesar dos procedimentos *ECI* (*RSS* variável) se revelarem mais ambientalmente conservativos, eles não são suficientes para a correta descrição da sorção de alguns íons.

3 - O Cl^- não deve ser assumido como elemento traçador em estudos sobre a migração de contaminantes em latossolos, em condições de pH menores ou próximas ao pH_0 e quando não há competitividade com o F^- .

4 - Apesar das críticas reportadas na literatura sobre a incapacidade das isotermas em representar condições reais de contaminação, os dados quantitativos sobre a sorção foram satisfatórios. O K^+ e o F^- apresentaram taxas semelhantes de sorção, e quanto ao Cd^{2+} (soluções multiônicas), as altas quantidades sorvidas são animadoras sob o ponto de vista da

aplicação desses materiais em barreiras selantes, por tratar-se de um elemento de grande toxicidade.

5 - Estudos mais aprofundados sobre os mecanismos de sorção para solos tropicais devem ser considerados em trabalhos futuros. Fenômenos como a adsorção específica, precipitação, complexação, etc, necessitam de comprovações experimentais. Sugere-se a aplicação de extração sequencial seletiva, com especial cuidado para o uso de água destilada-deionizada.

6 - As condições de pH dos ensaios de sorção devem ser especificadas para a correta avaliação de solos que apresentam cargas variáveis de superfície, como no caso dos latossolos aqui estudados. Em particular, a identificação do ponto de efeito salino zero (PESZ), considerado como semelhante ao pH_0 dos solos, possui especial importância na interpretação dos resultados.

7 - Bons resultados foram obtidos com o uso de PVC nos equipamentos dos ensaios de difusão, apresentando diversas vantagens, tais como o baixo custo, facilidade de aquisição e usinagem.

8 - O controle de algumas das variáveis mais importantes nos ensaios de difusão, tais como a carga hidráulica, homogeneização das soluções nos reservatórios e expansão das amostras facilitou a interpretação e trouxe segurança aos resultados obtidos.

9 - Os problemas enfrentados no fatiamento dos corpos de prova dos ensaios de difusão dificultaram a análise dos valores de C_p (concentração nos poros), principalmente para as fatias que estavam em contato direto com as soluções. Apesar dessas dificuldades, bons ajustes foram obtidos para quase todas as curvas teóricas.

10 - O método de lavagem com água destilada-deionizada para obtenção de C_p foi satisfatório para os íons Cd^{2+} e F^- . No caso do K^+ ocorreram extrações

excedentes da fase sorvida, causando discrepâncias nos resultados. Em estudos posteriores, a técnica de compressão da amostra para extração da solução dos poros e obtenção de C_p deve ser testada.

11 - Bons resultados foram observados para as análises químicas do Cl⁻ (eletrodo específico) nos ensaios de difusão, onde concentrações maiores que 10 ppm estavam envolvidas. Para valores menores que esse, os resultados foram discrepantes e os dados tiveram que ser descartados.

12 - A concordância entre alguns dos valores de D^* estimados com os dados do Reservatório Fonte (RF) e da água dos poros (C_p) confere certa confiabilidade aos resultados obtidos nos ensaios de difusão.

13 - Aplicações futuras dos resultados aqui produzidos incluem previsões do comportamento unidimensional de contaminantes inorgânicos em simulações para projetos de barreiras selantes e para casos reais de contaminação da água de subsuperfície.

14 - Em termos gerais, a mistura do solo Botucatu com o solo Serra Geral resultou em aumento das taxas de sorção e diminuição do fluxo difusivo, demonstrando ser interessante a proposta da mistura desses solos para a construção de barreiras selantes. Ressalta-se que ambos são solos de ocorrência próxima e amplamente distribuídos no estado de São Paulo, facilitando a utilização de suas misturas.

11 – BIBLIOGRAFIA

ABNT (1984) (MB 32) NBR 7181 - Solo - *Análise Granulométrica*.

ABNT (1984) (MB 33) NBR 7182 - Solo - *Ensaio de Compactação*.

ABNT (1986) (MB27) NBR 6457 - *Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização*.

ABRAMOWITZ, M. ; STEGUN, I.A. (1965) *Handbook of Mathematical Functions*, New York , Dover Publications.

ADAMSON, A.W. (1982) *Physical Chemistry of Surfaces* , New York, John Willey & Sons.

ANDERSON, M.P. (1979) Using models to simulate the movements of contaminants through groundwater flow systems. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, v.9 , p.97-156.

ASTM (1974) D854-00 - *Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer*. In: *Annual Book ASTM Standards*. Vol.04.08. American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA.

- ASTM (1987) *24-Hour batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments*: In: 1987 Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology, v.11.04, Pennsylvania, p.731-737.
- BARBOSA, M.C. ; ALMEIDA, M.S.S. ; EHRLICH, M. (1995) Migração de íons inorgânicos em uma argila organo-salina da Baía de Guanabara, RJ. In: REGEO, 3. Ouro Preto , 1995. *Anais*, ABMS p.379-393.
- BARONE, F.S. (1990) Determination of Diffusion and Adsorption coefficients for some contaminants in clayey soil and rock: laboratory determination and field evaluation. Ph.D. Thesis , University of Western Ontario.
- BARONE, F.S. ; YANFUL, E.K. ; QUIGLEY, R.M. , ROWE, R.K. (1989) Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal* , v.26, p.189-198.
- BARONE, F.S. ; ROWE, R.K. ; QUIGLEY, R.M. (1992) Estimation of chloride diffusion coefficient and tortuosity factor for mudstone. *Journal of Geotechnical Engineering* . v.188(7) , p.1031-1045.
- BEAR, J. (1972) *Dynamics of Fluids in Porous Media*, New York, American Elsevier.
- BOFF, F.E. ; PARAGUASSÚ, A.B. (1999) Aplicação da titulação potenciométrica na avaliação das possibilidades de uso dos solos lateríticos como liners. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4. , São José dos Campos, 1999. *Anais*. São José dos Campos, ITA. , p.361-366.

- BOSCOV, M.E.G. (1997) *Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos*. São Paulo, Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BOUAZZA, A. & VAN IMPE, W.F. 1998. Liner design for waste disposal sites. *Environmental Geology*, v.35, n.1, p. 41-54.
- BRANDL, H. (1992) Minerals liners for hazardous waste containment. *Geotechnique*, v.41, n.1 , p.57-65.
- BROWN, G. ; BRINDLEY, G. W. (1984) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification In: BRINDLEY, G.W. ; BROWN, G. edits. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their x-ray Identification*. London Mineralogical Society , p.305-359.
- CAMARGO, O. A. ; MONIZ A.C. ; JORGE, J.A. ; VALADARES, J.M.A.S. (1986) Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas -*Boletim Técnico IAC* (106). Campinas, 95p.
- CAMARGO, O. A. ; ALLEONI, L.R.F. (1996) Alguns métodos e Terminologias em eletroquímica de solos. In: *O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado*. ALVAREZ, V.H.V. ; FONTES, L.E.F. ; FONTES, M.P.F. (Editores) , SNCS, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- CARVALHO LEITE, J. ; ZUQUETTE, L.V. ; PARAGUASSÚ, A.B. (1998) Evaluation of compacted mixtures of tropical soils for use as liners: potassium and copper ion percolation. In: IAEG CONGRESS, 8, Vancouver, 1998 – *Proceedings*, Rotterdam, Balkema , v.4 , p.2485-2490.

CASANOVA, F.J.O.C. (1989) Eletroquímica e propriedades mecânicas dos solos. In: Colóquio de Solos Tropicais e Subtropicais e Suas Aplicações em Engenharia Civil, 2. Porto Alegre, 1989. Anais. P. Alegre, CPGEC , p.43-59.

CHEUNG, S.C. (1989) Methods to measure apparent diffusion coefficients in compacted bentonite clays and data interpretation. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v.16, p.434-443.

CLEARY, R.W. (1991) Qualidade da Água Subterrânea In: PORTO, R.L.L. (org). *Hidrologia Ambiental*. São Paulo , EDUSP , p.211-293.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (1986) Resolução CONAMA, N° 20, 18 de junho de 1986, publicado no D.O.U. de 30/7/86.

CRANK, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, Oxford University Press.

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

CUNHA, R.C.A. ; CAMARGO, O.A. ; KINJO, T. (1993) Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. *XII /N: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO. Anais*, Salamanca , Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. p.222-229 , v.1.

DANIEL, D.E.(1993) Introduction In: DANIEL, D.E. ed. *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, London, Chapman & Hall, Chapter 1, p.3-14.

DANIEL, D.E. (1995) Soil barrier layers versus geosynthetic barriers in landfill cover systems In: *Landfill Closures*, ASCE- Geotechnical Special Publication (53), p.1-18.

DANIEL, D.E. ; BENSON, C.H. (1990) Water content-density criteria for compacted soil liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.116, n.12 , p.1811-1830.

DEMATTÊ, J.O.I. (1989) *Curso de Gênese e Classificação de Solos* . Centro Acadêmico Luiz de Queiroz, ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba .

DESAULNIERS, D.E. ; CHERRY, J.A. ; FRITZ, P. (1981) Origin, age and movement of pore water in argillaceous quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *Journal of Hydrology*, v.50, p.231-257.

FARINHA, F.J.B. (1998) Alguns princípios de dimensionamento do sistema basal de selagem em aterros sanitários. *Geotecnia*, Lisboa, nº 84, p.67-74.

FETTER, C.W. (1993) *Contaminant Hydrogeology* , N.York, Macmillan Publishing Company.

FETTER, C.W. (1994) *Applied Hydrogeology* , Englewood Cliffs NJ, Prentice Hall.

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

FREEZE, R.A. ; CHERRY, J.A.. (1979) *Groundwater*. Englewood Cliff . Prentice-Hall.

FULLER, W.H. ; WARRICK, A.W. (1986) *Soils in Waste Treatment and Utilization*. CRC Press. v.2 , 235p.

GELHAR, L.W. ; MANTOGLIOU, A. ; WELTY, C. ; REHFELDT, K.R. (1985) A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media. Electric Power Research Institute, EPRI EA-4190 Project 2485-5.

GILLHAM, R.W. ; ROBIN, M.J.L. ; DYTMYSHYIN, D.J. (1984) Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials. *Canadian Geotechnical Journal*, v.21, p.541-550.

GOODALL, D.C. ; QUIGLEY, R.M. (1977) Pollutant migration from two sanitary landfill sites near Sarnia, Ontario. *Canadian Geotechnical Journal*, v.14, p.223-236.

GRIFFIN, R.A. ; SACK, W.A. ; ROY, W.R. ; AINSWORTH, C.C. ; KRAPAC, I.G. (1985) Batch-type 24-hour distribution ratio for contaminant adsorption by soil materials, In: LORENZEN, D. et al (Editors) , *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal*, American Society for Testing and Materials, STP 933 , v.6, p.390-408.

JESSBERGER, H.L. (1994) Geotechnical aspects of landfill design and construction, part 2: material parameters and test methods. *Proceedings Inst. Civ. Engrs. Geotech. Engineering*, v.107 , p.105-114.

JOHNSON, R.L. ; CHERRY, J.A. ; PANKOW, J.F. (1989) Diffuse contaminant transport in natural clay : A field example and implication for clay-lined waste disposal sites. *Environmental Science and Technology*, v.23, p.340-349.

- KATSUMI, T. ; BENSON, C.H. ; FOOSE, G.J. ; KAMON, M. (2001) Performance-based design of landfill liners. *Engineering Geology*, v.60, p. 139-148.
- KAYS, W.B. (1977) *Construction of linings for reservoirs, tanks, and pollution control facilities*. N. York, John Wiley & Sons.
- KELLER, C.K. ; VAN DER KAMP, G. ; CHERRY, J.A. (1986) Fracture permeability and groundwater flow in clayey till near Saskatton, Saskatchewan. *Canadian Geotechnical Journal*, v.23 , p.229.240.
- KINNIBURGH, D.G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology* , Vol.20, pp. 895-904.
- KNOX, C.R. ; SABATINI, D.A. ; CANTER, L.W. (1993) *Subsurface Transport and Fate Process*, Boca Raton (Florida), Lewis Publishers.
- KOENER, R.M. (1990) *Designing with geosynthetics*, (2nd Edition), Englewood Cliffs, Prentice-Hall.
- KOENER, R.M. (1994) *Designing wtih geosynthetics*. (3rd Edition), Englewood Cliffs NJ, Prentice-Hall.
- KRAUSCOPF, K.B. (1972) *Introdução à Geoquímica* . São Paulo, EDUSP.
- LAMBE, T.W. (1958) The structure of compacted clay. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division* SM2, n. 1654, p. 1-34.
- LEITE, A.L. (1997) *A difusão molecular do K⁺ e Cl em solos naturais compactados: uma perspectiva para uso em liners*. , São Carlos, 144p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LEITE, A.L. ; PARAGUASSÚ, A.B. ; ZUQUETTE, L.V. (1997) Avaliação de solos provenientes das formações Botucatu e Serra Geral quanto a difusão molecular do K^+ e Cl^- . *Revista Geociências*, Editora UNESP, v. 17 , n.2 .

LEITE, A.L. ; PARAGUASSÚ, A.B. ; ZUQUETTE, L.V. (1998) Potassium and chloride diffusion in compacted tropical soils: a liner usage perspective. In: IAEG CONGRESS, 8, Vancouver, 1998 , *Proceedings*, Rotterdam, Balkema , v.4 , p.2505-2512.

LEITE, A.L. & PARAGUASSÚ, A.B. (1999) A difusão do K^+ em solos tropicais compactados: uma nova modelagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 9. , São Pedro, 1999. Boletim de Resumos. São Pedro, ABGE-USP-UNESP, p.55. *Anais CD ROM* (Tema 7).

LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO – Secretaria de Agricultura e Abastecimento/Instituto Agrônômico - (1983), Quadrícula Ribeirão Preto, Folha SF.23-V-C-1. Rio de Janeiro, Aerofoto Cruzeiro. Escala 1:100.000.

LI, Y.H. ; GREGORY, S. (1974) Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 36 , p.703-714.

MACKENZIE, R.C. (1957) *The differential Thermal Investigation of clays* . MINERALOGICAL SOCIETY (Clay Mineral Group) - London .

MAHAN, B.H. (1972) *Química, um Curso Universitário*, São Paulo, Edgard Blücher.

MITCHELL, J.K. (1993) *Fundamentals of Soil Behavior*. 2nd Edition, N.York , John Wiley & Sons.

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

NOGUEIRA, J.B. (1995) *Mecânica dos Solos - Ensaio de Laboratório*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo , São Carlos , publ.094/95.

OGATA, A. (1970) Theory of dispersion in a granular medium. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, n.411-I .

PAULA, E.H. de ; ALMEIDA, M.S.S. ; BARBOSA, M.C. (1999) Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solos arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL*, 4. , São José dos Campos, 1999. *Anais*. São José dos Campos, ITA. , p.352-361.

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), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RITTER, E. ; EHRLICH, M. ; BARBOSA, M.C. (1995) A difusão molecular no transporte de contaminantes através dos solos. *In: III REGEO* , *Anais...* Ouro Preto, p.409-424.

RITTER, E. ; EHRLICH, M. ; BARBOSA, M.C. (1995) Difusão e sorção de soluções múltiplas e monossoluções em solos argilosos salinos e não salinos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL*,

4. , São José dos Campos, 1999. *Anais*. São José dos Campos, ITA. , p.331-338.

ROBINSON, R.A. ; STOKES, R.H. (1959) *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths Scientific Publications.

ROWE, R.K. (1988) Contaminant migration through groundwater - the role of modeling in the design of barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, v.25, p.778-798.

ROWE, R.K. ; BOOKER, J.R. (1984) The analysis of pollutant migration in a nonhomogeneous soil. *Geotechnique* , v.34, n.4, p.601-612.

ROWE, R.K. ; BOOKER, JR. (1985) 1-D pollutant migration in soils of finite depth. *Journal of Geotechnical Engineering*. v,111, n.4 , p.479-499.

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

ROWE, R.K. ; BOOKER, J.R. ; FRASER, M.J. (1994) *POLLUTEv.6 and POLLUTE-GUI User's Guide*, GAEA Environmental Engineering Ltd. , London, Ontario.

ROWE, R.K. ; QUIGLEY, R.M. ; BOOKER, J.R. (1995) *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. London, E & FN SPON.

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

- SHACKELFORD, C.D. (1988) Diffusion of inorganic chemical wastes in compacted clay. Austin, 449p. Thesis (p.H.D.), Department of Civil Engineering, University of Texas.
- SHACKELFORD, C.D. (1989) Diffusion of contaminants through waste containment barriers. *Transportation Research Record*, v.1219, p.169-182.
- SHACKELFORD, C.D. (1991) Laboratory diffusion testing for waste disposal – a review. *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier Publ. , Amsterdam, v.7 , n.3 , p.177-217.
- SHACKELFORD, C.D. (1993) Contaminant Transport. In: DANIEL, D.E. , Ed. , *Geotechnical Practice for Waste Disposal* . London, Chapman & Hall, chap., p.33-65.
- SHACKELFORD, C.D. (1994) Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. In: *Hydraulic Conductivity and waste contaminant Transport in Soil*. ASTM STP 1/42, Philadelphia.
- SHACKELFORD, C.D. (1995) Column testing for geoenvironmental applications. In: *Geo-Environmental Issues (Facing the Americas)* - ASCE , Sp. Publ. n.47 , p.117-125.
- SHACKELFORD, C.D. (2000) Contaminant transport & fate issues. *Transporte de poluentes em solos e remediação de solos contaminados*. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, v.2.
- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. (1991) Diffusion in saturated soil, a: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.117, n.3 , p.467-484.

- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. (1991) Diffusion in saturated soil, b: Results for compacted clay . *Journal of Geotechnical Engineering*, v.117 , n.3 , p. 467-484.
- SHACKELFORD, C.D. & REDMOND, P. (1995) Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. *Journal of Geotechnical Engineering*. v.121(1), p.17-32.
- SHACKELFORD, C.D. & ROWE, R.K. (1998) Contaminant transport modeling . In: *Environmental Geotechnics*, Lisboa, *Anais*, Rotterdam Balkema. p. 939-956.
- SHARMA, H.D. ; LEWIS, S.P. (1994) *Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation*. New York, John Wiley & Sons.
- SINGH, U. ; UEHARA, G. (1986) Eletrochemistry of the Double Layer: Principles and Applications to Soils . In: *Soil Physical Chemistry* , SPARKS, D.L. (Editor), Boca Raton, Florida , CRC Press.
- SOUZA SANTOS, P. (1989) *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, Edgar Blücher. v.1.
- SPARKS, D.L. (1986) *Soil Physical Chemistry*. Florida , CRC Press.
- SPIEGEL, M.R. (1971) *Transformadas de Laplace*. São Paulo, McGraw Hill.
- SPOSITO, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.

- SPOSITO, G. (1989) *The chemistry of soils* . Oxford University Press, New York.
- STUMM, W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface (Processes at the Mineral-Water Interface in Natural Systems)*, New York, John Wiley & Sons.
- TODD, D.K. (1959) *Ground Water Hydrology*, New York, John Wiley & Sons.
- VAN SCHAİK, J.C. ; KEMPER, W.D. (1966) Chloride diffusion in clay-water systems. *Soil Science Society of America Proceedings*, v.30 p.22-25.
- VAN SCHAİK, J.C. ; KEMPER, W.D. ; OLSEN, S.R. (1966) Contribution of adsorbed cations to diffusion in clay-water systems. *Soil Science Society of America Proceedings*. v.30, p.17-21.
- VOGEL, A.I. (1979) *Química Analítica Quantitativa*, São Paulo, Editora Mestre Jou.
- WEBER, W.J. (1972) *Physiochemical Process for Water Quality Control*, New York, John Wiley & Sons.
- WHITE, G.N. ; ZELAZNY, L.W. (1986) Charge properties of soil colloids. In: *Soil Physical Chemistry* , SPARKS, D.L. (Editor), Boca Raton, Florida , CRC Press.
- YANFUL, E. (1993) Oxygen diffusion through soil covers on sulphidic mine tailings. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.119(8), p.1207-1228.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O. ; WARKENTIM, B.P. (1992) *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Amsterdam , Elsevier.

YU, T.R. (1997) Introduction. In: YU, T.R (Editor) *Chemistry of Variable Charge Soils*, New York, Oxford University Press, p.3 – 16.