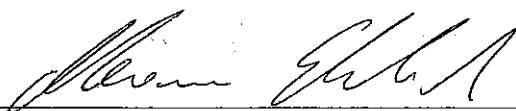


**EFEITO DA SALINIDADE NA DIFUSÃO E SORÇÃO DE ALGUNS ÍONS
INORGÂNICOS EM UM SOLO ARGILOSO SATURADO**

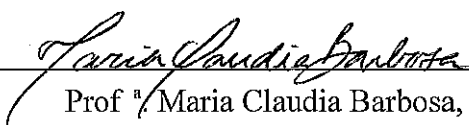
Elisabeth Ritter

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA CIVIL.

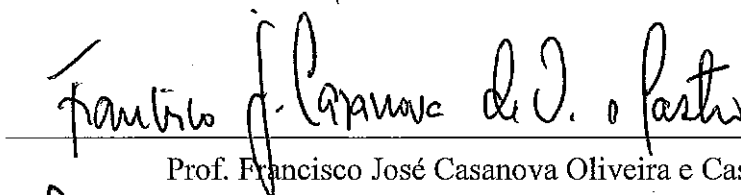
Aprovada por:



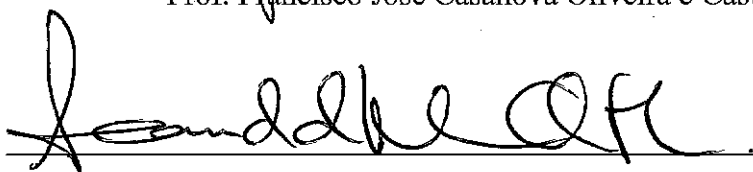
Prof. Mauricio Ehrlich, D.Sc.



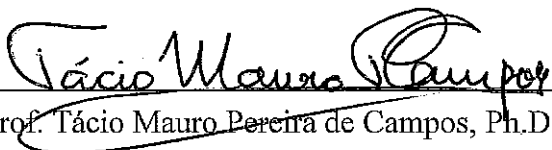
Prof.^a Maria Claudia Barbosa, D.Sc.



Prof. Francisco José Casanova Oliveira e Castro, D.Sc.



Prof. Leandro Moura da Costa Filho, Ph.D.



Prof. Tácio Mauro Pereira de Campos, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL
MARÇO DE 1998

RITTER, ELISABETH

Efeito da Salinidade na Difusão e
Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em
um Solo Argiloso Saturado [Rio de
Janeiro] 1998

XI, 216p. 29,7 cm (COPPE/
UFRJ, D.Sc., Engenharia Civil, 1998)

Tese - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Difusão e sorção em solo argiloso
 2. Efeito da salinidade na difusão e sorção
- I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*“NÓS NÃO HERDAMOS A TERRA DE NOSSOS AVÓS.
NÓS A PEDIMOS EMPRESTADA À NOSSOS FILHOS.”*
(antigo provérbio chinês)

Aos meus filhos Gabriel e Pedro

À memória de minha querida Oma

Aos orientadores Mauricio Ehrlich e Maria Claudia Barbosa pela pronta disponibilidade quando solicitados ao longo da pesquisa, pelas críticas e sugestões, e pela eficaz revisão do texto final.

Ao professor Francisco Casanova pelas inúmeras contribuições para o entendimento de toda a química envolvida na pesquisa, e pela indicação dos locais e pessoas que ajudaram na fabricação do solo.

À química Maria da Glória Marcondes, do laboratório de Química dos Solos da área de Geotecnia do PEC/COPPE, pelo efficientíssimo trabalho dedicado às cerca de 900 análises químicas; sem a sua competência os ensaios não teriam se realizado no tempo em que foram; e pela presença sempre amiga.

À equipe do laboratório de Geotecnia do PEC/COPPE, a começar pelo gerente engenheiro Hércio Gonçalves de Souza pelo total apoio na execução dos equipamentos e nos primeiros ensaios, e especialmente, pelo seu exemplo de bom-humor com a vida; à Eduardo Nazareth Paiva pela sempre pronta disposição em ajudar e solucionar os problemas envolvendo a parte computacional; ao engenheiro Sérgio Iório, pelo apoio nos ensaios de adensamento e nos testes de extração do líquido intersticial; aos técnicos Carlinhos, Vítor e por fim Amilton responsáveis pela caracterização dos materiais. Por último, à Álvaro Dellê Viana por compartilhar a sala no último mês de trabalho.

À engenheira Raquel Velloso, na época aluna de iniciação científica do Prof. Claudio Mahler na Escola de Engenharia da UFRJ, pelo seu brilhantismo e dedicação ao permeâmetro DKS, sendo seu total mérito o funcionamento deste equipamento. Agradeço ainda pela ajuda em alguns aspectos da editoração final da tese.

Ao professor Claudio Mahler por ceder o equipamento DKS, vindo da Universidade de Bochum, Rhur, Alemanha e os relatórios por lá emitidos.

Ao engenheiro Adão Benvindo da Luz, do CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, órgão do MCT/CnPq, pela doação do caulim vindo do Pará, e por franquear as instalações do Laboratório 2 do Departamento de Tratamento de Minérios, onde todo o material foi salinizado. Aos técnicos Carlos Alberto e Jorge pela acolhimento e ajuda quando da utilização do rotor na célula de flotação.

Ao engenheiro Daniel Perez, da EMBRAPA, pela realização dos ensaios de determinação de capacidade de troca catiônica dos materiais.

À engenheira química Magali Christe Cammarota da Escola de Química da UFRJ, por doar chorume para a execução dos ensaios, e à engenheira química Claudia de Oliveira Neves Giraldo do Laboratório de Tecnologia Enzimática do PEQ/ COPPE por permitir a utilização da mesa agitadora.

À querida amiga Maria Cristina Moreira Alves por tirar as fotos de toda a seqüência executiva e por ceder o aluno de iniciação científica Fabio Soares da Silva, da Escola de Engenharia da UFRJ e pelas vezes em que ficou com as crianças.

Ao Fábio Soares da Silva pela eficiente editoração das tabelas dos apêndices e gráficos da tese e pela dedicação demonstrada no trabalho.

Ao desenhista França pelo primor nos desenhos e ajuda solícita.

À ala feminina da Geotecnia Ambiental, Eliane, Vera e Alcíone, à Digna Mariz pela presença amiga e ajuda efetiva na edição final e à Laura Borma pelas inúmeras trocas durante este período.

À dra. Cássia Chaves, psicanalista amiga, por me ajudar a compreender os meus processos internos de transferência e de interação com o mundo, e por evidenciar o meu desejo.

À Maria de Fátima do Rosário Santos pela retaguarda caseira, pela responsabilidade e dignidade com que cumpre a sua função no lar, me deixando tranqüila para atuar na pesquisa.

À querida cunhada Lúcia Maria Muniz da Silva pela eficiente revisão do texto.

Ao CNPq pela bolsa concedida durante o período de vigência normal e também concedendo a prorrogação.

À Luiz Francisco Muniz da Silva, pelo patrocínio nos últimos 22 meses, que foi vital, pois sem este provento a pesquisa não poderia ter chegado ao seu término.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários
para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

O EFEITO DA SALINIDADE NA DIFUSÃO E SORÇÃO DE ALGUNS ÍONS INORGÂNICOS EM UM SOLO ARGILOSO SATURADO

Elisabeth Ritter

Março de 1998

Orientador: Prof. Mauricio Ehrlich

Co-orientadora: Prof^a. Maria Claudia Barbosa

Esta tese apresenta os resultados de um estudo experimental em laboratório comparando a migração e a sorção de cátions inorgânicos Na^+ , K^+ and NH_4^+ em condições salinas e não-salinas.

A composição do solo foi de 80% de caulinita e 20% de uma bentonita comercial em todos os ensaios, resultando numa capacidade de troca catiônica (CTC) de 18 meq/100g de solo seco. As amostras eram preparadas misturando os dois componentes com água destilada para simular a condição não-salina, e com 30g/l de uma solução de NaCl para simular a condição salina.

As amostras de solo reconstituído salinas e não-salinas eram submetidas a ensaios de difusão com monossoluções de NaCl, KCl e NH_4Cl , uma mistura dos três elementos e com o chorume do Aterro de Resíduos Urbanos de Gramacho. Ensaios de equilíbrio em lote foram realizados para obter os parâmetros de sorção. O programa POLLUTE foi usado para interpretar os resultados experimentais.

A salinidade tem um grande efeito sobre o comportamento dos íons na sorção, mas afeta os cátions Na^+ de forma diferente do que K^+ and NH_4^+ , pois a salinização ocorreu com a solução de NaCl. Os valores de coeficiente de difusão efetivo dos íons Cl^- e Na^+ foram pouco afetados pela salinidade, enquanto os D_e dos cátions reativos (K^+ e NH_4^+) foram influenciados, porém não tiveram um padrão de comportamento definido.

Abstract of the thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (D.Sc.).

EFFECT OF SOIL SALINITY UPON DIFFUSION AND SORPTION OF SOME INORGANIC IONS IN A SATURATED CLAY SOIL

Elisabeth Ritter

Março de 1998

Thesis Supervisor: Mauricio Ehrlich
Co-Supervisor: Maria Claudia Barbosa
Department: Civil Engineering

The work presents the results of a laboratory experimental study of the migration and sorption behaviour of the inorganic cations Na^+ , K^+ and NH_4^+ in saline and non-saline soil environments.

The soil composition was 80% (in dry weight) kaolin and 20% commercial bentonite in all tests, resulting in a cation exchange capacity (CEC) of 18meq/100g dry soil. Tests samples were prepared by thoroughly mixing the two components with distilled water to simulate the non-saline condition, and with a 30g/l NaCl solution to simulate the saline condition. After physico-chemical stabilization, all samples were consolidated under low pressures in order to achieve about the same void ratio in both conditions.

The reconstituted saline and non-saline soil samples were submitted to pure diffusion tests with simple chloride salt solutions of Na^+ , K^+ and NH_4^+ , a mixture of them and with the leachate from the Gramacho M.S.W. Landfill. Batch-tests were also performed to obtain the input sorption data required. Program POLLUTE was used for interpretation of the experimental results.

Salinity had a great effect upon ions behaviour in sorption, but affected Na^+ ions in a different way than affected K^+ and NH_4^+ behaviour, since salinization was accomplished with NaCl solution. Values of effective diffusion coefficient for the ions Cl^- and Na^+ were not affected by salinity, whereas D_e for the reactive cations (K^+ and NH_4^+) were affected but did not present a well defined pattern.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. A DIFUSÃO MOLECULAR E A SORÇÃO NO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES ATRAVÉS DO SOLO	4
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.2 SISTEMA ARGILA-ÁGUA	5
2.2.1 <u>Estrutura cristalina dos argilo-minerais</u>	7
2.2.2 <u>Sistema argila-água</u>	9
2.3 PROCESSOS DE TRANSPORTE	12
2.4 A IMPORTÂNCIA DA DIFUSÃO MOLECULAR	16
2.5 PROCESSOS DE INTERAÇÃO	17
2.6 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO MOLECULAR	21
2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
3. O ATERRO DE GRAMACHO E A PROGRAMAÇÃO DA PESQUISA	29
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 O ATERRO DE GRAMACHO	29
3.2.1 <u>Caracterização do solo de fundação</u>	31
3.2.2 <u>Solução intersticial e o chorume</u>	32
3.2.3 <u>Ensaio realizados</u>	34
3.2.3 <u>Resumo dos dados significativos</u>	37
3.3 A PROPOSTA DA PRESENTE PESQUISA	
3.3.1 <u>Solo utilizado</u>	38
3.3.2 <u>Solutos utilizados</u>	39
3.3.3 <u>Ensaio efetuados</u>	39
4. O SOLO FABRICADO E AS SOLUÇÕES UTILIZADAS	43
4.1 INTRODUÇÃO	44
4.2 MATERIAL UTILIZADO	44
4.2.1 <u>Pesquisa e caracterização da mistura</u>	46
4.2.2 <u>Testes de moldagem e adensamento</u>	50
4.2.3 <u>Resumo dos parâmetros obtidos</u>	53
4.3 TESTES DE SALINIZAÇÃO	54
4.3.1 <u>Caracterização</u>	55
4.3.2 <u>Adensamento</u>	57

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS	58
4.4.1 <u>Solo não salino</u>	58
4.4.2 <u>Solo salino</u>	59
4.5 DEFINIÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS	60
4.6 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS	62
 5. PROCEDIMENTOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS	 77
5.1 INTRODUÇÃO	77
5.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE ("BATCH-TESTS")	77
5.2.1 <u>Equilíbrio em lote convencional</u>	77
5.2.2 <u>Equilíbrio em lote estruturado</u>	78
5.3 ENSAIO DE DIFUSÃO	79
5.3.1 <u>O equipamento</u>	79
5.3.2 <u>Metodologia do ensaio</u>	80
5.4 PERMEÂMETRO DKS	84
 6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	 89
6.1 INTRODUÇÃO	89
6.2 ENSAIOS COM O PERMEÂMETRO DKS	89
6.3 ISOTERMAS	92
6.3.1 <u>Monossolução de NaCl</u>	93
6.3.2 <u>Monossolução de KCl</u>	94
6.3.3 <u>Monossolução de NH₄Cl</u>	97
6.3.4 <u>Mistura</u>	99
6.3.5 <u>Chorume</u>	101
6.4 ENSAIOS DE DIFUSÃO	104
6.4.1 <u>Comentários gerais</u>	107
6.4.2 <u>Solutos “não reativos”</u>	108
6.4.3 <u>Observações sobre o potássio</u>	109
6.4.4 <u>Observações sobre o amônio</u>	110
6.5 CONCLUSÕES	110
6.5.1 <u>Quanto à sorção</u>	110
6.5.2 <u>Quanto à difusão</u>	112
 7. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA SORÇÃO E DIFUSÃO	 122
7.1 INTRODUÇÃO	122
7.2 EFEITO DA SALINIDADE NA SORÇÃO	122
7.3 EFEITO DA SALINIDADE NA DIFUSÃO	126

7.4 REANÁLISE DO CASO DE GRAMACHO	128
7.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	140
8.1 QUANTO À SORÇÃO	140
8.2 QUANTO À DIFUSÃO	141
8.3 COMPARAÇÃO COM GRAMACHO	143
8.4 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	143
9. BIBLIOGRAFIA	144
 APÊNDICE I FOLHAS DE ENSAIOS	 149
 APÊNDICE II MEMÓRIA DE CÁLCULO ISOTERMA ESTRUTURADA	 181
 APÊNDICE III PERFIS DE CONCENTRAÇÃO MEDIDOS E TEÓRICOS	 184
 APÊNDICE IV. RELATO DE CASOS	 196
IV.1) <u>Difusão de solutos reativos e não reativos de uma mistura de bentonita e areia</u> (Gilham R.W., Robin M.J.L., Dytynshyn D.J. e Johnston H.M., 1984)	196
IV.2) <u>Determinação dos coeficientes de difusão e de distribuição em laboratório</u> (Rowe, R.K., Caers, C.J. e Barone, F., 1988)	199
IV.3) <u>Efeito da migração de contaminante múltiplo na difusão e adsorção de poluentes do aterro sanitário em um solo argiloso natural</u> (Barone, F.S., Yanful, E.K., Quigley, R.M. e Rowe, R.K., 1989)	201
IV.4) <u>Resultados de difusão de solutos inorgânicos para uma argila compactada</u> (Shackelford, C.D. e Daniel, D., 1991)	204
IV.5) <u>Cálculos de emissão de poluentes através de "liners" minerais baseados em ensaios de laboratório</u> (Jessberger, K.L., e Onnich, H., 1993 et Jessberger et al. 1995)	208

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Angstrom
A - seção transversal da amostra
 A_c - atividade
Al - alumínio
 α - dispersividade
b- constante relacionada com a energia de sorção
C- concentração química
 C_o - concentração química inicial
 C_r - concentração no tempo referido
 Ca^{++} - cálcio
 c_v - coeficiente de adensamento
 $CaCl_2$ - cloreto de cálcio
 Cl^- - cloreto
CTC - capacidade de troca catiônica
d- diâmetro dos grãos
 Δx - espessura da amostra
 D_e - coeficiente de difusão efetivo
 D_h -coeficiente de dispersão hidrodinâmica
 D_m - coeficiente de dispersão mecânica
 D_o - coeficiente de difusão em solução livre
e - índice de vazios
e - carga elétrica unitária
erfc - função erro complementar
 ϵ - constante dielétrica do meio
 ϵ - constante de Freundlich
F - fluxo
G - densidade dos grãos
 γ - peso específico total
 γ_w - peso específico da água
 K^+ - potássio
k - constante de Boltzman
k - coeficiente de permeabilidade
 K_d - coeficiente de distribuição ou partição
 K_f - constante de Freundlich
KCl- cloreto de potássio
L- comprimento da coluna de solo
LL- limite de liquidez
LP- limite de plasticidade
 λ - constante de decaimento radiativo ou biológico
M- massa de solo seco
 Mg^{++} - magnésio
 $MgCl_2$ - cloreto de magnésio
 m_v - coeficiente de variação volumétrica
n -porosidade
 Na^+ - sódio
NaCl- cloreto de sódio

NH_4^+ - amônio
 NS - não-salino
 NH_4Cl - cloreto de amônio
 η_o - concentração do íon no estado de referência
 P_e - número de Peclet
 ψ - potencial de superfície
 ψ_o - potencial elétrico junto à superfície da partícula
 ρ_d - densidade seca
 R_d - fator de retardamento
 S - grau de saturação
 S - salino
 S - quantidade da espécie química sorvida
 S_m - capacidade máxima de sorção do soluto
 SO_4^- - sulfato
 T - temperatura
 t - tempo
 τ - fator de tortuosidade
 θ - teor de umidade volumétrico
 V - volume da solução
 v - valência do íon presente
 v_a - velocidade de advecção
 w - teor de umidade
 x/m - quantidade sorvida
 z - profundidade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o avanço da industrialização e a exploração de recursos naturais, a questão da poluição do meio ambiente vem cada vez mais tomando espaço e exigindo soluções. O conhecimento do comportamento dos contaminantes, e seus mecanismos de migração e interação com o meio, são fundamentais para que uma intervenção possa ocorrer. Além disso, investigar como ocorre o processo poluidor, também irá permitir uma ação preventiva, de modo que se minimizem os problemas de poluição para o futuro.

Recentemente, ênfase vem sendo dada para o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara. O alto grau de degradação em que se encontra a bacia da Baía de Guanabara, tem sua origem em cerca de 6000 indústrias, uma refinaria (REDUC), dois portos comerciais, dezesseis terminais marítimos de petróleo e um aterro de resíduos urbanos, somados aos esgotos de cerca de 14 milhões de habitantes lançados praticamente sem tratamento nas águas da Baía (FEEMA, 1982 em Borma,1995). À medida em que o saneamento básico esteja efetivamente acontecendo, as demais fontes poluidoras deverão ter sua ação poluidora controlada.

Em vários pontos da Baía ocorrem os manguezais, que resultam de um encontro harmonioso do rio com o mar. Esta vegetação tem um papel preponderante na reciclagem dos nutrientes, elevando a produção de matéria orgânica, que servirá de base para a alimentação da fauna marinha. Por sua importância ecológica, somada ao fato de se tratarem de áreas sujeitas à inundações periódicas, cujo substrato é constituído por solos de baixa consistência, estas áreas não são indicadas para construções e agricultura. No entanto, vários manguezais foram ocupados e sabe-se da agressão que esta ação representa.

O Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho, que recebe cerca de 80% do lixo produzido pela cidade do Rio de Janeiro, ocupa uma área de 1,2 km² e está localizado numa área de manguezal, no encontro dos rios Iguaçu e Sarapuí com a Baía de Guanabara. Ele está assente diretamente sobre sedimentos flúvio-marinhos,

permanentemente submersos. Não foi realizado nenhum tratamento na fundação desse aterro de modo a impedir o transporte dos contaminantes presentes no chorume produzido.

Por se tratar de um solo de baixa permeabilidade, a princípio este substrato poderia funcionar como um "liner" natural, minimizando a contaminação para os substratos inferiores ou para a água do mar, que se encontra junto ao aterro. Porém, medidas em campo e em laboratório vêm destacando a importância da difusão molecular no transporte de contaminantes, mecanismo este que acontece em função de gradientes químicos, sendo preponderante em solos de baixa permeabilidade. Desta forma, a difusão apresenta-se como o principal mecanismo de migração.

Em Gramacho, devido à alta salinidade do solo de fundação, o processo de migração torna-se complexo. Barbosa, 1994 através de ensaio de difusão com chorume mostrou que se estabelece um fluxo químico nos dois sentidos, de acordo com o gradiente inicial de concentração. Naquela pesquisa, alguns elementos presentes no chorume foram testados, como sódio, potássio, cálcio e magnésio. Um perfil de variação de pH com a profundidade sugeriu, no entanto, que poderia também estar ocorrendo migração de outras espécies químicas do reservatório para o solo, além das pesquisadas, como por exemplo o amônio, contaminante sempre presente em abundância em aterros sanitários.

A salinidade da argila é um aspecto central no comportamento verificado em Gramacho. Por este motivo, na presente pesquisa, propôs-se estudar a influência da salinidade nos processos de difusão molecular e sorção nos solos. Optou-se em desenvolver a pesquisa com base num solo argiloso reconstituído, saturado, com características próximas ao solo de Gramacho. As amostras foram preparadas de forma a apresentar baixa e elevada salinidade, e ensaiadas com monossoluções de NaCl, KCl e NH_4Cl , que são os íons que se apresentam em maiores concentrações no chorume de Gramacho. Também foram efetuados ensaios com uma solução composta desses três elementos e com o próprio chorume de Gramacho.

Estes estudos comprovam a importância da salinidade no comportamento verificado em Gramacho.

Esta tese foi organizada em oito capítulos. No capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica, sobre o sistema argila-água e sobre processos de transporte e mecanismos de interação solo-contaminante.

No terceiro capítulo encontram-se informações sobre o Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho e detalha-se a proposta da presente pesquisa.

No quarto capítulo descrevem-se o preparo das amostras, e dos solutos, e apresentam-se resultados de ensaios físico-químicos, caracterização e compressibilidade. Os ensaios de difusão e de sorção, seus procedimentos e equipamentos estão descritos no capítulo 5.

No capítulo 6 apresentam-se os resultados obtidos e uma discussão preliminar dos mesmos. No sétimo capítulo concentram-se as discussões do objetivo principal da tese, que é o efeito da salinidade nos resultados.

Finalmente, no oitavo capítulo sumarizam-se as conclusões obtidas e apresentam-se sugestões para futuras pesquisas.

No apêndice I apresentam-se as folhas individuais dos ensaios realizados. Uma breve memória de cálculo da isoterma estruturada está mostrada no apêndice II. Os perfis de concentração medidos e teóricos dos ensaios de difusão estão no apêndice III. Por fim, alguns casos da literatura estão relatados no apêndice IV.

**A DIFUSÃO MOLECULAR E A SORÇÃO NO TRANSPORTE DE
CONTAMINANTES ATRAVÉS DO SOLO**

2.1 INTRODUÇÃO

Os projetos de sistemas de disposição de resíduos industriais, urbanos e de mineração, geralmente, baseavam-se na hipótese de que a condutividade hidráulica é o principal fator que governa a migração do contaminante. No entanto, estudos de campo (Goodall e Quigley, 1977; Crooks e Quigley, 1984; Quigley et al., 1987; Johnson et al., 1989) mostraram medidas de campo que evidenciaram a *difusão molecular* como mecanismo preponderante no caso de solos finos, com baixa permeabilidade. Desta forma, o estudo deste parâmetro vem recebendo destaque (Cheung, 1989; Mitchell, 1994; Shackelford, 1994; Quigley, 1994; Shackelford e Redmond, 1995; Jessberger e Onnich, 1993 e Jessberger et al, 1995).

Neste capítulo, é realizada uma revisão sobre a base teórica do transporte de contaminantes, destacando a situação onde predomina a difusão molecular. A *interação solo-contaminante*, neste trabalho considerada apenas sob aspecto de *sorção*, que ocorre quando os solutos são reativos, é de vital importância na Geotecnia Ambiental. Ela é discutida em paralelo com a difusão molecular. Discutem-se métodos de determinação do coeficiente de difusão molecular, em laboratório, e as formas de determinação dos parâmetros de sorção. O texto desenvolvido é uma reprodução parcial dos 2 seminários realizados pela autora como exame de qualificação ao doutorado (Ritter, 1994 e Ritter, 1995) e de um artigo (Ritter et al, 1995).

Antes, porém, se faz uma revisão sobre conceitos básicos do sistema argila-água, que serão fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos nesta pesquisa.

2.2 SISTEMA ARGILA-ÁGUA

Nesta revisão, vai-se abordar, essencialmente, o que será necessário para o entendimento do material apresentado nesta tese. Serão revisados alguns tópicos de mineralogia das argilas e do sistema eletrolítico argila-água. Para tal, algumas considerações sobre a formação de solos e sua composição, e tipos de forças de ligação entre suas moléculas e partículas se fazem necessários. Este texto foi desenvolvido com base em Scott (1963), Grim (1968), Yong (1992) e Mitchell (1993).

O solo é um sistema trifásico (sólido, líquido e gasoso), onde as fases sólida e líquida são de fundamental importância na interação com contaminantes. Ele é um material poroso, através do qual, além da água presente nos seus interstícios, soluções com composições químicas, muitas vezes variadas, percolam, e pode ter uma capacidade de adsorver moléculas e partículas destes solutos. Estes contaminantes podem ser decompostos por microorganismos que vivem nos seus poros, situação esta em que o solo funciona como um filtro vivo.

Os solos podem ser produto do intemperismo das rochas, ficando, no local de origem, os conhecidos *solos residuais*, ou então podem ser transportados por gravidade, pela água, pelo vento ou pelo gelo para um novo local, sendo denominados *solos transportados*. Estes terão uma estrutura que irá depender dos meios de transporte e de deposição, às vezes, podendo ser em ambientes de estuário ou lacustres de água doce, ou então em ambientes marinhos com água salgada.

As partículas sólidas são constituídas por *componentes orgânicos*, as substâncias húmicas, e *inorgânicos*, os carbonatos, sulfatos, fosfatos, óxidos de ferro, alumínio e sílica, e minerais primários e secundários e podendo conter também sais precipitados. Seus tamanhos podem variar de grandes pedregulhos até partículas muito pequenas, coloidais, que só são visíveis em microscópio eletrônico. As formas também pode variar de quase esféricas, a grãos angulosos ou placas achatadas.

Os minerais primários ou não argílicos são provenientes da rocha-mãe geralmente por processos físicos de intemperismo. O mais abundante é o feldspato (cerca de 60%), seguido de quartzo (12%), anfibólios e piroxênios (17%), micas e outros. Eles compõem a maior parte das areias e siltes, mas podem também estar presentes em menor escala na fração argila, referida ao tamanho de partícula menor do que 0,002 mm.

A denominação argila também pode-se referir a um tipo de mineral, os chamados minerais argílicos ou argilo-minerais. Os minerais argílicos ou secundários são produto do intemperismo físico, químico e biológico, possuindo tamanhos de partículas pequenas. Eles compõem a maior porção da fração argila dos solos.

Um conceito importante, o de superfície específica, tem de ser visto para um melhor entendimento dos minerais. A *superfície específica* de um grão é a soma das superfícies de todas as partículas contidas na unidade de volume ou peso, e é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Ela dará a importância relativa do efeito da superfície, que será maior para as partículas menores. Por terem um tamanho maior de partículas, os minerais primários dispõem de área pequena de superfície específica, tendo uma capacidade de interação menor com os solutos. Partículas de argilas, devido ao seu pequeno tamanho e formas achatadas, têm grandes superfícies específicas. Também possuem uma carga de superfície significativa, sendo, por isto, os argilo-minerais muito importantes em processos de atenuação das contaminações, pois podem interagir com os solutos.

A natureza e magnitude das forças de ligação entre átomos ou moléculas das partículas de argilo-minerais ou entre partículas é fundamental para qualquer discussão do comportamento das partículas de argila.

As *ligações primárias* são ligações de alta energia que mantêm os átomos juntos, formando os cristais; são as ligações iônicas e pontes de hidrogênio. As ligações iônicas, onde um átomo se junta a outro adicionando ou perdendo elétrons, e as covalentes, onde parte dos elétrons de átomos não metálicos (oxigênio por exemplo) são partilhados para formar a molécula, são ligações fortes. A este grupo pertencem também as pontes de

hidrogênio ou hidroxila, que são ligações mais fracas do que as outras, mas que podem fazer as ligações entre partículas.

As *ligações secundárias* são de baixa energia, portanto ligações fracas, e unem moléculas ou partículas. Compõem este grupo as forças de Van der Waals, que são forças de atração criadas pelo campo elétrico das moléculas, mas que poderão mudar dependendo do meio, e as forças elétricas de atração e repulsão.

Nos minerais argílicos, pode ocorrer a substituição isomórfica. É a substituição de íons de um tipo por outros íons de valência igual ou diferente, mas mantendo a mesma estrutura cristalina.

2.2.1 Estrutura cristalina dos argilo-minerais

Os minerais argílicos são silicatos de alumínio hidratados, isto é, óxidos de alumínio e sílica com pequenas quantidades dos íons-metal substituídos no cristal, numa forma cristalina de estrutura relativamente complicada. Pertencem à família dos filossilicatos, que também contêm outros silicatos em camadas, como a serpentina, o talco e a clorita. De acordo com seu arranjo cristalino, estão divididos em três grupos: caulinitas, ilitas e esmectitas.

A estrutura cristalina é composta pelo tetraedro de sílica $[\text{SiO}_4]$ ou o octaedro de alumina $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$. Os diferentes grupos de argilo-minerais são caracterizados pelo arranjo em folhas (“sheets”) destas estruturas, que, através do empilhamento de duas ou três folhas, em formas diferentes, formam as camadas ou unidades estruturais básicas. Em seguida, se verá a estrutura cristalina das caulinitas e esmectitas, pois foram os materiais utilizados na pesquisa.

Antes, porém, tem de se definir uma outra propriedade importante das argilas, a chamada capacidade de troca catiônica. A substituição isomórfica nos argilo-minerais (talvez com exceção das caulinitas) faz com que as partículas de argila tenham uma carga residual negativa. Para se preservar a eletroneutralidade, cátions são atraídos e

permanecem seguros entre as camadas e nas superfícies das partículas. Muitos destes cátions são cátions trocáveis, pois podem ser permutados por cátions de outros tipos. A quantidade de cátions trocáveis é que é a chamada capacidade de troca catiônica (CTC), e é, usualmente, expressa em miliequivalentes (meq) por 100 gramas de argila seca.

Caulinitas

As caulinitas consistem num empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada é formada por uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gipsita, ligadas primariamente entre si, através de 2/3 dos átomos de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar. A fórmula estrutural é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. A figura 2.1a mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina básica da caulinita, onde se observa a chamada distância interplanar basal ou espaçamento basal, que é a distância entre as camadas 1:1, sendo esta distância na caulinita de 7,2 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-5} \text{ mm}$).

O cristal de caulinita consiste de camadas sucessivas, sendo a ligação entre elas feita por pontes de hidrogênio. Esta combinação não permite substituições por outros cátions dentro da estrutura, conferindo uma certa estabilidade deste argilo-mineral em presença da água. Sendo a substituição isomórfica praticamente nula, ocorre uma limitação da magnitude da carga da superfície específica (que varia de 10 a 20 m^2/g). No entanto, a quebra de ligações pode ocorrer nas extremidades das partículas, deixando íons expostos e causando um desequilíbrio de cargas. A CTC de 5 a 15 meq/100g possivelmente existe devido a estes rompimentos.

A caulinita por ter um espaçamento basal pequeno, e, por ter uma estrutura fortemente polar, não permitindo a entrada de outros cátions, mantém a sua estabilidade estrutural com a água ou outras soluções.

Esmectitas

Os argilo-minerais do grupo esmectita são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica (folha de gipsita, com alumínio), unidas

por oxigênios comuns às folhas. Pode ocorrer substituição isomórfica na folha de alumínio, sendo substituído por magnésio e ferro. As camadas ou lamelas sucessivas do tipo 2:1, estão ligadas eletrostaticamente por forças de Van der Waals, e por cátions presentes para balancear deficiências. A fórmula teórica é dada por $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n(\text{entre camadas})\text{H}_2\text{O}$. A figura 2.1b apresenta a estrutura cristalina básica da esmectita.

As esmectitas apresentam uma grande capacidade de troca catiônica, cerca de 80 a 120 meq/100g, devido ao desbalanceamento de cargas.

Quando esses argilo-minerais são colocados em contato com a água, os cátions fixados se hidratam, a água penetra entre as camadas e o espaço basal aumenta. Os cátions presentes adsorvidos podem ser trocados, reversivelmente, por outros cátions. A espessura entre camadas varia com a natureza do cátion, a quantidade de água ou de outros líquidos polares presentes, não tendo assim esse argilo-mineral distância basal fixa (pode variar de 9,6 a 20 ou 40Å). Esta tendência a absorver a água entre camadas e outros fluidos, combinada com a grande área específica (de 600 a 800 m²/g), faz as esmectitas suscetíveis ao inchamento.

2.2.2 Sistema argila-água

A argila sempre está associada à água, sendo a água dos poros uma solução contendo íons. Foi visto que as forças de superfície provocam uma interação entre as partículas de solo, a água e os cátions adsorvidos. O efeito dessas forças e o pequeno tamanho das partículas se manifestam por forças de atração e repulsão entre partículas. Estas irão controlar a floculação ou dispersão das argilas em suspensão e propriedades mecânicas dos solos naturais.

A superfície da argila se encontra carregada negativamente, e, quando ela está seca, os cátions adsorvidos estão fortemente ligados à sua superfície. A eletronegatividade das partículas de argila é neutralizada pelos cátions em excesso, e os ânions associados

aparecem como sais precipitados. Quando ocorre o contato com a água, os sais precipitados se solubilizam. No entanto, os cátions adsorvidos são responsáveis por uma concentração maior perto da superfície das partículas. Com isto, há uma tendência de eles se difundirem para igualar a concentração. Porém, o campo elétrico negativo formado na superfície delimita esta difusão.

Os cátions carregados e fortemente fixados à superfície da partícula e os íons contrários no meio adjacente à superfície são geralmente considerados duas camadas; assim, o sistema é referido como *dupla camada difusa*. A descrição matemática de uma dupla camada difusa é dada pela teoria de Gouy-Chapman, que foi desenvolvida para uma suspensão de partículas coloidais. No entanto, ela fornece uma base para o entendimento de floculação e dispersão e a relação desses processos com a formação da estrutura do solo. Ela se baseia nas seguintes hipóteses:

- 1) íons presentes na dupla camada são cargas pontuais e não interagem entre si;
- 2) a carga elétrica é uniformemente distribuída na superfície da partícula;
- 3) a superfície carregada é uma placa cujas dimensões são muito maiores do que a espessura da dupla camada (condição unidimensional);
- 4) a constante dielétrica do meio independe da posição.

O potencial elétrico que se cria nessa região pode ser definido como o trabalho necessário para trazer *uma carga unitária positiva* de um estado de referência (a uma grande distância da superfície da partícula) para um ponto específico dentro do campo elétrico. Quando o potencial de superfície é pequeno, menor do que 25 mV, ele pode ser assim representado em função da distância:

$$\psi = \psi_o e^{-Kx} \quad [2.1]$$

$$\text{sendo } K = \left(\frac{8\pi\eta_0 e^2 v^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad [2.2]$$

ψ_o = potencial elétrico junto à superfície da partícula

η_o = concentração do íon no estado de referência (íons/cm³)

e = carga elétrica unitária (Coulombs)

k = constante de Boltzman = $1,38 \times 10^{-16}$ erg/°K

T = temperatura (°K)

v =valência do íon presente (em módulo)

ϵ = constante dielétrica do meio

O centro de gravidade da carga difusa está a uma distância específica $x=1/K$ da superfície da partícula, que é considerada como a *espessura da dupla camada*. Ela será inversamente proporcional à valência e à raiz quadrada da concentração e diretamente proporcional à constante dielétrica e à temperatura; os outros fatores permanecem constantes. Com isto, se observa que:

1) íons de maior valência resultam em contração da dupla camada e decréscimo das forças de repulsão;

2) o aumento da concentração eletrolítica irá resultar em uma forte contração da dupla camada;

3) a constante dielétrica da água pura tem um valor de 80, enquanto líquidos orgânicos, como óleos, solventes, têm valores menores do que a água; isto significa que, se solos argilosos entrarem em contato com outro líquido que não seja a água, podem sofrer uma redução na dupla camada; quando as soluções orgânicas ou inorgânicas são muito diluídas, este efeito fica amenizado.

4) a temperatura está sempre associada à constante dielétrica do meio; no entanto, eles são inversamente proporcionais; por isto, uma variação na temperatura não afeta o produto ϵT .

O caso de uma dupla camada difusa simples não é representativo das condições reais em muitos sistemas de argilas, onde as duplas camadas de partículas adjacentes irão sobrepor-se. A teoria de Gouy-Chapman também explica através de uma formulação (Mitchell,1993) para esta situação. Porém, a formulação apresentada é útil para se entender os efeitos das mudanças de concentração na solução na espessura da dupla camada e as conseqüências sobre as forças de repulsão entre as partículas. Estas forças são sensíveis aos quatro fatores relacionados anteriormente, enquanto que as forças de

atração são insensíveis. Por isto, ocorrendo contração da dupla camada , as partículas irão aproximar-se pela diminuição das forças de repulsão.

2.3 PROCESSOS DE TRANSPORTE

O transporte de substâncias dissolvidas na água (solutos) pode ser descrito como fluxo, onde ocorre o processo de transferência destas substâncias segundo um mecanismo físico-químico e biológico. O termo contaminante é utilizado quando solutos são introduzidos num meio hidrogeológico como resultado da ação do homem, enquanto o termo poluente é reservado para situações onde as concentrações de solutos se mantêm em níveis que são considerados sujeitos à repreensão (Freeze e Cherry, 1979). Haverá uma força diretriz responsável por esta transferência, e que pode ser representada por um gradiente que irá variar conforme o processo que esteja ocorrendo. Portanto, o fluxo de um material pode ser representado de uma forma genérica como um fator de proporcionalidade vezes uma força diretriz (Lerman, 1979).

No caso específico de transporte de solutos em meios porosos, os principais mecanismos de transporte envolvidos são: *advecção*, dispersão hidrodinâmica que envolve *dispersão mecânica* e *difusão molecular*. É importante que estes três mecanismos sejam olhados separadamente, pois existe uma diferença nas forças diretrizes que os governam e na escala física de espaço e tempo associada a cada um deles.

A *advecção*, genericamente, é o deslocamento relativo de uma certa quantidade do material (água, vento, terra) em relação ao observador, sob ação de forças da natureza (por exemplo gravidade e pressão). O fluxo de um material por advecção está associado à velocidade do próprio material ou do meio no qual ele está sendo transportado; portanto, a diretriz na advecção é a velocidade. Estas velocidades advectivas podem variar de 10^1 a 10^{-2} m/s (correspondentes aos ventos troposféricos da terra) a 10^{-13} m/s (referentes à sedimentação nos lagos e oceanos) (Lerman, 1979).

O fluxo por advecção de um soluto com concentração C (ML^{-3}) na fase líquida e velocidade da água v_a (velocidade de advecção), através dos poros do solo, pode ser expresso por:

$$F = C.v_a \quad [2.3]$$

No caso de fluxo de contaminação através do solo, esta velocidade de advecção, ou velocidade linear média, é a velocidade aparente ou de Darcy dividida pelo teor de umidade volumétrico (θ), que, para solos saturados, apresenta-se igual à porosidade (n).

A dispersão hidrodinâmica se caracteriza pelo espalhamento ou espalhamento do material através do meio. Os mecanismos que governam o processo são a dispersão mecânica e difusão molecular.

A *dispersão mecânica* se caracteriza pelas turbulências ou flutuações microscópicas de velocidade dentro do meio causadas pela dissipação da energia cinética (Lerman, 1979). A água se movimenta no solo em velocidades, variando ponto a ponto, um pouco maiores ou menores do que a velocidade de advecção. Esta flutuação tem origem, basicamente, nos seguintes fatores (Fetter, 1993):

- a) tamanho dos poros: alguns poros são mais largos do que outros, o que permite que o fluido se mova mais rapidamente nos poros mais estreitos;
- b) comprimento da trajetória: algumas partículas do fluido irão percolar por caminhos mais longos;
- c) atrito no poro: quando o fluido se move através dos poros, ele irá mover-se mais rápido no centro do poro.

O espalhamento promovido pela dispersão mecânica, função dos gradientes de velocidade, acarreta a diminuição dos gradientes de concentração. O coeficiente de dispersão mecânica, D_m (L^2T^{-1}), é representado por:

$$D_m = \alpha.v_a \quad [2.4]$$

sendo α a dispersividade (L).

A *difusão molecular* se caracteriza pela difusão de íons, átomos ou moléculas por forças de natureza intermolecular. Este fenômeno pode ocorrer tanto em gases, fluidos como em sólidos (Lerman, 1979). A difusão molecular dos solutos ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, gradiente este que será a sua força diretriz, independente da existência ou não de um movimento do fluido (Fetter, 1993).

O fluxo por difusão molecular em uma dimensão é representado pela primeira lei de Fick:

$$F = D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad [2.5]$$

onde D_0 (L^2T^{-1}) é o coeficiente de difusão em solução livre, e $\partial C/\partial x$ (ML^{-4}) é o gradiente de concentração.

Lerman (1979) apresenta uma tabela de difusão em solução livre D_0 , para diversos íons em diluição infinita na água. Considera-se infinita uma solução quando esta é suficientemente diluída de modo que os solutos não interagem um com o outro (Shackelford e Daniel, 1991a). Eles representam normalmente os valores máximos medidos em qualquer situação de campo ou de laboratório.

O coeficiente de difusão efetivo D_e (L^2T^{-1}) representa a difusão que ocorrerá no solo, que será menor do que em solução livre, pois os caminhos de migração, devido à estrutura do solo, são tortuosos. Shackelford e Daniel (1991a) apresentam alguns efeitos que influenciam a difusão no solo:

- a) reduções na seção transversal de fluxo;
- b) tortuosidade da trajetória;
- c) fluidez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água da superfície das partículas;
- d) fator de interação eletrostática.

Estes efeitos são globalmente representados pelo fator de tortuosidade τ . Alguns autores (Gilham et al, 1984 e Quigley et al, 1987) incluem o teor de umidade volumétrico θ da definição do fator de tortuosidade. Outros autores, no entanto, [(Berner, 1971; Van

Shaik e Kemper, 1966) em Shackelford e Daniel, 1991a] não consideram adequada esta inclusão, pois alegam que o θ pode ser determinado independentemente dos demais fatores. A grande complexidade dos fatores envolvidos leva à necessidade da determinação do coeficiente de difusão efetivo de cada espécie química para cada tipo de solo. O coeficiente de difusão efetivo é definido por:

$$D_e = \tau \cdot D_0 \quad [2.6]$$

Na difusão transiente, não havendo produção ou remoção de espécies químicas dentro do sistema, o princípio da conservação de massa, mais a primeira lei de Fick, fornecem a equação conhecida como segunda lei de Fick, que governa a variação da concentração com o tempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2.7]$$

O fluxo por dispersão hidrodinâmica, na forma unidimensional, englobando os dois mecanismos, pode ser representado por:

$$F = -D_h \frac{\partial C}{\partial x} \quad [2.8]$$

O coeficiente de dispersão hidrodinâmico D_h , globaliza a dispersão mecânica e a difusão molecular e é representado por:

$$D_h = D_m + D_e \quad [2.9]$$

Concluindo, com base nas equações acima, tem-se a equação [2.10] que representa o modelo advectivo-dispersivo para a determinação do transporte de solutos não reativos em solos saturados (Freeze e Cherry, 1976):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} \quad [2.10]$$

2.4 A IMPORTÂNCIA DA DIFUSÃO MOLECULAR

Na figura 2.2, apresenta-se o gráfico em que se relaciona a razão D_h/D_0 versus número de Peclet com base em resultados experimentais publicados por Perkins e Johnson em 1963. Estes resultados permitem visualizar a importância relativa dos processos de dispersão mecânica e de difusão molecular. O número de Peclet, adimensional, é definido como:

$$P_e = \frac{d.v_a}{D_0} \quad [2.11]$$

onde P_e é o número de Peclet, d é o diâmetro médio dos grãos do solo.

Como se verifica na figura 2.2, para baixas velocidades de advecção, a razão D_h/D_0 mostra-se constante e igual a 0,7; a difusão molecular predomina e a dispersão mecânica pode ser negligenciada. Para valores de Peclet entre 0,4 e 6, verifica-se uma zona de transição onde os efeitos da dispersão mecânica e da difusão molecular são equivalentes. Para altos valores de P_e , a dispersão mecânica controla o processo (Fetter, 1993).

Estes resultados (Perkins e Johnson, 1963) levaram à seguinte expressão empírica:

$$D_h = D_e + 1,75.v.d \quad [2.12]$$

onde v é a velocidade de percolação.

Com base nesta equação simplista [2.12], na figura 2.3, mostra-se a variação do coeficiente de dispersão hidrodinâmico D_h com a velocidade, para dois tipos de solos com tamanhos de grãos $d = 2\mu\text{m}$ e $d = 200\mu\text{m}$, e coeficientes de difusão efetivo $D_e=0,05\text{m}^2/\text{ano}$ e $D_e=0,005\text{m}^2/\text{ano}$. Verifica-se que, em termos práticos, o início da dispersão mecânica pode ser considerado definido pelo ponto em que o coeficiente de dispersão hidrodinâmico se afasta do valor correspondente a D_e . Portanto a velocidade crítica depende da granulometria do solo e, em solos finos, o processo de difusão molecular é largamente predominante para uma ampla faixa de velocidades de fluxo. A

partir destas evidências, Rowe (1987) questionou a importância do transporte advectivo, para velocidades baixas ($v_a = 10^{-1}$ m/ano).

Na figura 2.4, apresentam-se resultados de modelagem do transporte de contaminantes através de uma camada de argila (“liner”) com 1,2m de espessura e porosidade $n=0,4$ (Rowe, 1987). O coeficiente de difusão efetivo D_e foi considerado igual a $0,018\text{m}^2/\text{ano}$, correspondente ao coeficiente de difusão efetivo do cloreto, através da barreira de till argiloso de Sarnia. A concentração do chorume foi arbitrada constante na superfície da camada ($C_0 = 1\text{g/l}$) e nula na base.

Foram calculados separadamente os fluxos supondo: difusão pura ($v_a=0$ e $D_e=0,018\text{m}^2/\text{ano}$), advecção pura ($D=0$ e $v_a=0,006\text{m/s}$) e difusão e advecção ($v_a=0,006\text{m/s}$ e $D_e=0,018\text{m}^2/\text{ano}$). Coincidentemente neste exemplo, o fluxo químico máximo de $6\text{g/m}^2/\text{ano}$ é igual para os casos de advecção pura e difusão pura. Verifica-se ainda que cálculos convencionais (negligenciando a difusão) estariam sugerindo que nenhum contaminante iria escapar para o aquífero, até a frente de percolação chegar à base do “liner” após 75 anos. No entanto, a difusão sozinha se mostra importante; um fluxo de saída excedendo 10% do fluxo máximo é esperado após 5 anos e o fluxo máximo, de $6\text{g/m}^2/\text{ano}$, depois de 50 anos. Considerando-se difusão e advecção, ocorre um aumento significativo do fluxo de pico, que se apresenta 55% maior do que se considerando somente difusão ou advecção.

Esta simulação, que representa situações que envolvem “liners” argilosos, onde o coeficiente de permeabilidade do solo é menor do que 10^{-9} m/s e o gradiente hidráulico menor do que 0,2, mostra claramente a importância da difusão molecular no transporte de contaminantes.

2.5 PROCESSOS DE INTERAÇÃO

Durante o transporte de contaminantes através do solo, ocorrem interações entre os solutos e os constituintes do solo. Esta interação inclui processos físicos, químicos e

biológicos. Os mecanismos de interação química dependem da constituição química do soluto, por exemplo, se são reativos ou não, orgânicos ou inorgânicos, e dos constituintes e das características do solo, e do pH do sistema. Os processos de transferência de soluto do fluido intersticial para as partículas sólidas do solo são: sorção, precipitação e complexação. A sorção inclui adsorção e desadsorção (ou dessorção), resultado de reações de trocas iônicas. A precipitação é a acumulação de material (solutos, substâncias) na interface das partículas sólidas insolúveis e a complexação geralmente envolve ligantes (ânions inorgânicos ou orgânicos associados intimamente com cátion metal) (Yong et al, 1992).

Podem ocorrer também biodegradação e decaimento radioativo. Estes dois processos e a precipitação fazem com que ocorra diminuição da concentração do soluto na pluma, causando a atenuação; no entanto, não necessariamente, irão diminuir a velocidade de movimento da pluma. Já no processo de adsorção, alguns solutos, devido à captura pelo solo, passam como se movendo mais lentamente do que a água freática que os transporta; este efeito é chamado retardamento (Fetter, 1993).

Destes vários processos de interação, somente as reações de sorção e decaimento radioativo ou biológico são rotineiramente modelados. A equação advecção-dispersão para um soluto reativo pode ser reescrita como (Fetter, 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t} + \lambda C \quad [2.13]$$

(dispersão) (advecção) (sorção) (decaimento)

onde ρ é a densidade seca do material, n é a porosidade e λ é a constante de decaimento radioativo ou biológico.

O termo $\partial S / \partial t$ é representado por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad [2.14]$$

onde $\partial S/\partial C$ é a relação entre a quantidade da espécie química (soluto) adsorvida pela partícula sólida (S) e a concentração da mesma espécie química num líquido total em equilíbrio (C), e é expressa em termos de isothermas de adsorção. Elas são determinadas através de ensaios de equilíbrio em lote (“batch experiments”), onde a solução contaminada e uma pequena quantidade do solo em estudo são colocadas em contato em frasco de reação por um período que pode variar de horas a dias, até atingir o equilíbrio das reações. Do ensaio, obtêm-se S e C, respectivamente massa do soluto adsorvida pela porção sólida e a concentração do soluto na solução em equilíbrio. Os tipos mais comuns de isothermas de adsorção são (Rowe, 1995):

$$\text{Isotherma Linear} \quad S = K_d \cdot C \quad [2.15]$$

$$\text{Isotherma de Freundlich} \quad S = K_f \cdot C^\epsilon \quad [2.16]$$

$$\text{Isotherma de Langmuir} \quad S = \frac{S_m \cdot bC}{1+bC} \quad [2.17]$$

onde K_d =coeficiente de partição ou distribuição, K_f e ϵ =constantes determinadas experimentalmente, b =constante relacionada com a energia de adsorção, S_m =capacidade máxima de adsorção do soluto, também determinados experimentalmente.

Tanto a isoterma linear quanto a de Freundlich apresentam a desvantagem de não definir um limite superior da quantidade que pode ser sorvida (Fetter,1993). A isoterma de Langmuir procura preencher esta lacuna. Ela parte do conceito que superfícies sólidas possuem um número finito de lugares de sorção, e que se estes tiverem preenchidos, a superfície não sorverá mais soluto, ou seja, foi esgotada toda a capacidade de sorção das partículas sólidas.

A equação unidimensional advecção-dispersão com sorção linear será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\rho K_d}{n} \frac{\partial C}{\partial t} \quad [2.18]$$

No caso da sorção não-linear, o coeficiente de distribuição K_d varia com o tempo, e a cada incremento de tempo será dado por:

$$K_d = \frac{\Delta S}{\Delta C} \quad [2.19]$$

Que será assim representado para Freundlich e Langmuir:

$$K_d = K_f \varepsilon C_R^{\varepsilon-1} \quad [2.20]$$

$$K_d = \frac{S_m b}{(1 + b C_R)^2} \quad [2.21]$$

sendo c_R a concentração no tempo referido. Esta forma está implementada no programa POLLUTE (Rowe e Booker, 1994).

É usual referir-se aos processos de sorção em termos de um fator de retardamento (R_d) do movimento dos contaminantes. A equação advecção-dispersão com retardamento será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_h}{R_d} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v_a}{R_d} \frac{\partial C}{\partial z} \quad [2.22]$$

onde R_d é o fator de retardamento dado por:

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad [2.23]$$

sendo K_d da isoterma linear ou definido pelas expressões [2.20] e [2.21] (isoterma não linear).

Alguns autores definem um coeficiente de difusão aparente D_A^* (Li e Gregory, 1974 citado em Rowe, 1987) ou um coeficiente de difusão efetivo de soluto reativo D_s (Gilham et al, 1984) e uma velocidade de advecção aparente v_a^* , sendo $D_A^* = D_s = D_e / R_d$ e $v_a^* = v_a / R_d$. No entanto, deve-se ter cuidado com a substituição de dois termos

desconhecidos (D_e e R_d) por um terceiro globalizador (D_A^*), pois a utilização de um único parâmetro D_A^* ou D_s pode acarretar em resultados errôneos, já que o fluxo é controlado por D_e e v_a e não por D_A^* e v_a^* (Rowe et al, 1995).

Para se modelar o transporte de um soluto reativo somente por difusão, a equação a ser utilizada é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho K_d}{n} \frac{\partial C}{\partial t} \quad [2.24]$$

2.6 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO MOLECULAR

Os métodos transientes de medida do coeficiente de difusão efetivo das espécies químicas usados normalmente são: 1) método da coluna, podendo ser com concentração constante ou diminuindo; 2) método da meia-célula; 3) método do reservatório: duplo e simples (Shackelford, 1991). Serão descritos, sucintamente, os métodos da coluna e dos reservatórios.

No método da coluna com concentração da fonte constante, cuja montagem está apresentada na figura 2.5, a concentração da(s) espécie(s) química(s) que sairá no reservatório de coleta após um determinado tempo é medida e os resultados plotados na forma da curva “breakthrough”, ou curva de concentração relativa, C/C_0 x tempo ou volume total/volume de vazios. Uma curva típica está mostrada na figura 2.5 para solutos adsorvidos (reativos) e não adsorvidos (não reativos). Observa-se a forma de “S” destas curvas, conseqüência da dispersão do soluto durante o transporte através do solo. Esta faz com que parte do soluto apareça anterior à frente de advecção (representada pela linha pontilhada) e parte posterior. A razão entre a relação de volume total e volume de vazios para os solutos reativos e não reativos na concentração relativa $C/C_0 = 0,5$ é que determina o fator de retardamento (método proposto em Freeze e Cherry, 1976). Na curva mostrada, R_d é igual a dois.

A curva obtida do ensaio pode ser modelada utilizando-se a solução analítica de Ogata, 1970 (em Shackelford, 1991) da equação advecção-dispersão (eq. 2.19):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - v_a t}{2 \sqrt{D_h t / R_d}} \right) + \exp \left(\frac{v_a L}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + v_a t}{2 \sqrt{D_h t / R_d}} \right) \right] \quad [2.26]$$

onde L é o comprimento da coluna de solo e erfc é a função erro complementar, tabelada em, por exemplo, Fetter (1993).

A equação 2.26 é utilizada para retrocalcular o valor de D_h , ou seja, $D_m + D_e$. A dificuldade está no fato de que, para determinação de D_e , faz-se necessário conhecer D_m . Uma forma alternativa seria a de impor velocidades de fluxo tão baixas, que a dispersão pudesse ser negligenciada, assim $D_h = D_e$.

Rowe et al (1988) sugerem um ensaio de coluna modificado, com a grande vantagem operacional de a concentração inicial das espécies químicas no reservatório fonte poder ir diminuindo com o tempo. Os resultados são plotados, concentração versus tempo, e uma solução semi-analítica dada pelo programa de computador POLLUTE (Rowe e Booker, 1994) é utilizada para ajustar a curva teórica aos dados experimentais, com o objetivo de determinar D_h .

Nos ensaios realizados por Rowe et al (1988), em que valores de D_h são determinados para vários íons num “till” argiloso, as velocidades advectivas foram suficientemente baixas de modo a se ter somente difusão, e também a porosidade do solo deu indicação razoável da porosidade efetiva. Com isto, os valores de D_h obtidos representam o parâmetro D_e .

A vantagem em se determinar as características de adsorção através de ensaios de coluna é estar ensaiando uma amostra estruturada. Nesta situação, semelhantemente ao que ocorre nos casos reais, nem toda a superfície das partículas está exposta, ou disponível, para interação com os contaminantes químicos. De toda forma, Rowe et al

(1988) também recomendam que se façam ensaios de equilíbrio em lote, de modo a se ter um melhor conhecimento e acurácia dos valores envolvidos no processo.

Na figura 2.6, são apresentadas as montagens dos métodos do reservatório duplo e simples. São similares ao método da coluna, porém não é permitido o fluxo por advecção, ou seja, ocorre somente o transporte difusivo. O método do reservatório simples pode ser realizado diminuindo-se a concentração do soluto no reservatório. Trata-se do mesmo método denominado modelo de difusão por Barone et al (1988) ou difusão pura por Barbosa (1994). O tratamento matemático é similar ao que já foi visto, e o POLLUTE pode ser utilizado na obtenção dos parâmetros.

Uma proposição mais recente é o equipamento denominado permeâmetro DKS (Difusão, Convecção (advecção) e Sorção) (Jessberger e Onnich, 1993). A proposta básica é considerar os efeitos de sorção ao longo do ensaio, adequando-os às condições de contorno existentes no campo. Os resultados são plotados através de curvas emissão-tempo que podem ser retroanalisadas pelo programa DEPOTRANS, que permite a avaliação dos coeficientes das isothermas de adsorção, assim como a quantidade de contaminantes adsorvidos dentro das partículas de solo e da água dos poros. Outra forma de se retroanalisar os resultados é possível e será vista no capítulo 6.

Medidas de coeficientes de difusão em solos não saturados têm proposições mais recentes e utilizam equipamentos mais elaborados (Cooke e Fong, 1994, Lim et al, 1994 e de Campos et al., 1997).

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existem vários relatos na literatura de medidas de coeficientes de difusão e de sorção em laboratório. Alguns deles que, de alguma forma, contribuíram mais diretamente para a pesquisa, encontram-se resumidas no Apêndice IV. Mais casos podem ser encontrados em Ritter (1995).

É importante enfatizar que as medidas de campo realizadas para coeficientes de difusão molecular têm mostrado uma boa concordância com valores de laboratório.

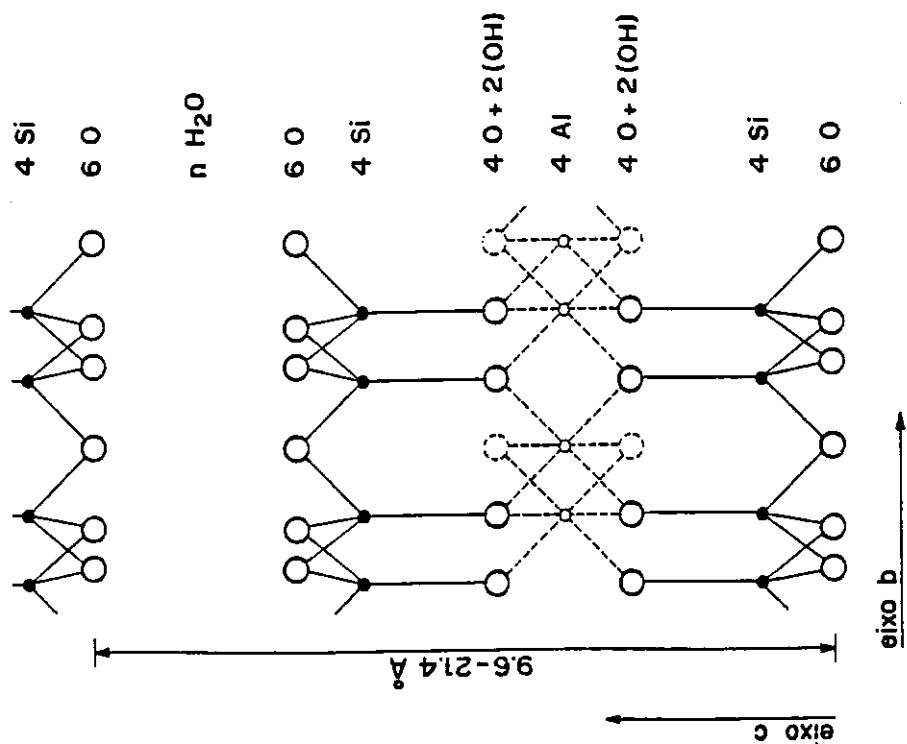
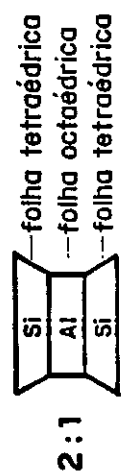
Rowe et al.(1995) comentam que a prática mais comum é a de se medir plumas contaminantes localizadas em materiais granulares, pois a sondagem de barreiras sobrepostas por alguns metros de rejeitos tem um alto custo. No entanto, alguns exemplos da história geológica podem comprovar o processo de difusão molecular num tempo muito longo (cerca de 10000 anos). Ele analisa três casos no Canadá, onde os perfis de salinidade em argilas naturais comprovam muito bem os coeficientes de difusão determinados em laboratório.

Johnson et al. (1989) revelam dados de campo para solutos orgânicos e a migração ocorrida numa distância de aproximadamente 20 cm em 5 anos confirma valores medidos de laboratório.

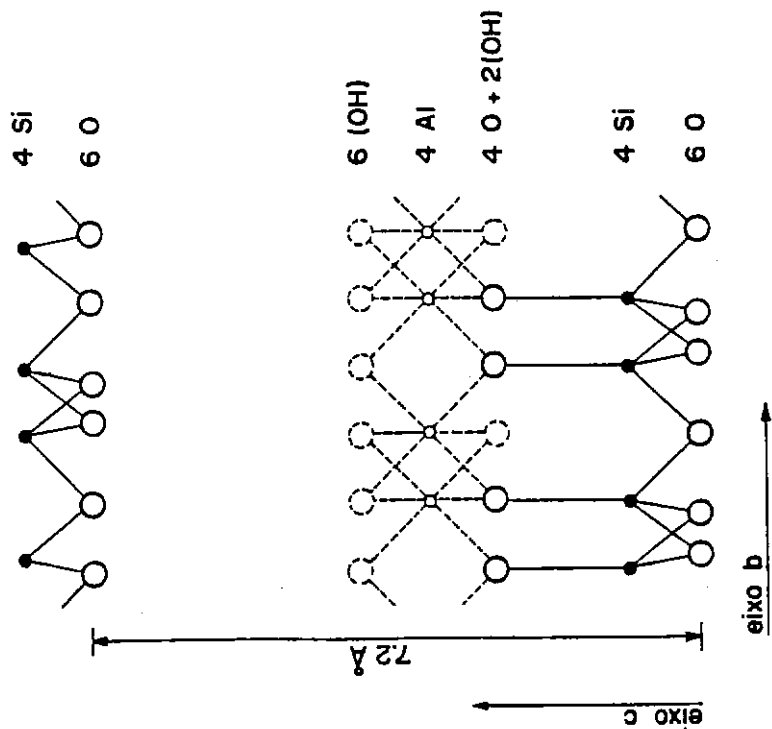
Outros casos também são relatados para um tempo bem mais curto (ver também em Shackelford e Rowe,1997). Um deles é o do Aterro de Sarnia (ver em Crooks e Quigley, 1984, Quigley et al,1987 e Rowe et al.1995). A migração do sal ocorreu em uma distância que varia de 1,5 a 2,0 m em 12 anos, enquanto a frente de advecção estimada é de 3 cm. Esta medida é reveladora da importância da difusão molecular no processo de migração de contaminantes no solo. O D_e inferido deste perfil para o cloreto concorda com o valor medido em laboratório para este mesmo material.

Barbosa (1994) e Castro et al (1994) realizaram medidas de carbono orgânico no substrato de fundação do Aterro de Gramacho, e a frente de contaminação na argila organo-salina estava a 1,5m de profundidade, após 14 anos de operação do aterro.

Rowe et al.(1995) enfatizam ainda que estão envolvidos na exumação de mais quatro aterros sanitários, cujos dados não estão divulgados, mas que confirmam a preponderância da difusão molecular no mecanismo de migração em solos de baixa permeabilidade.

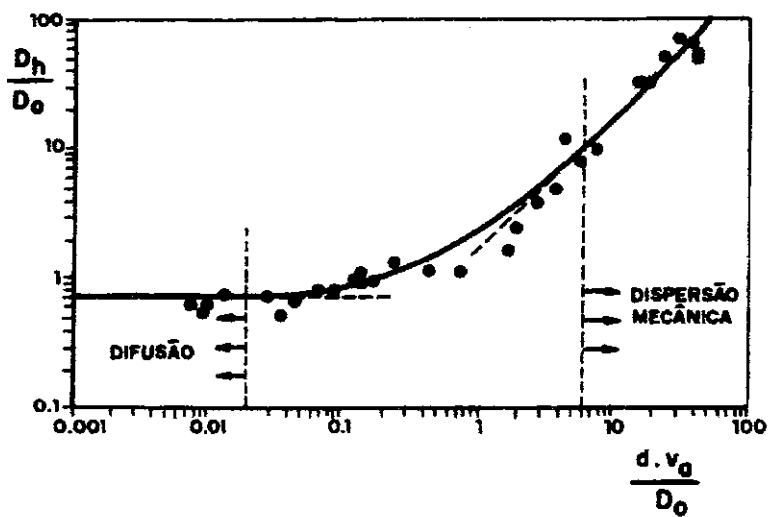


b) MONTMORILONITA (OH)₄ Al₄ Si₈ O₂₀ · nH₂O



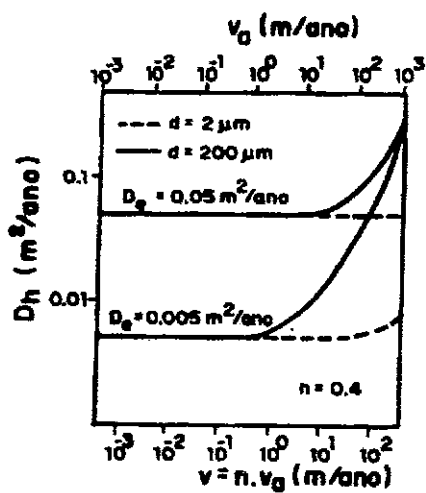
a) CAULINITA (OH)₈ Al₄ Si₄ O₁₀

FIGURA 2.1 - Estrutura cristalina dos argilo-minerais
(modificado de Vargas, 1977)



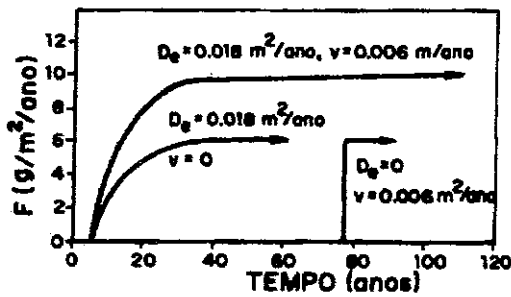
(Apud Fetter, 1993)

FIGURA 2.2 - Gráfico $D_h/D_0 \times P_e$



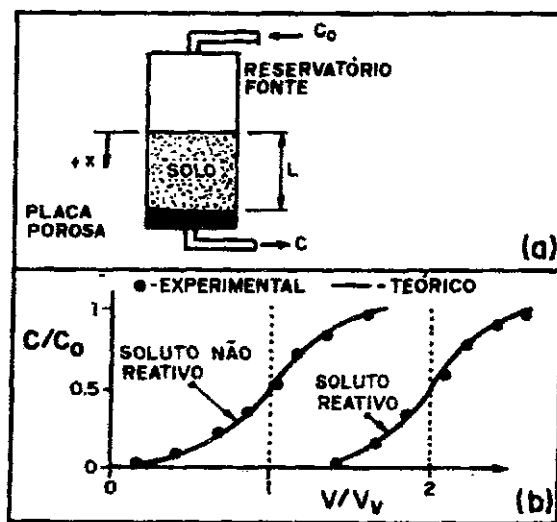
(Apud Rowe, 1987)

FIGURA 2.3 - $D_h \times D_0$



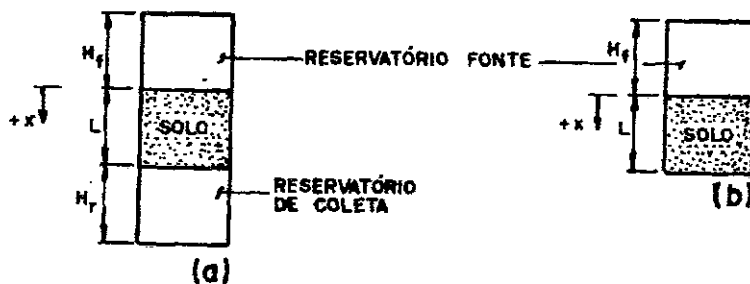
(Apud Rowe, 1987)

FIGURA 2.4 - Modelagem do “liner”



(Apud Shakelford, 1991)

FIGURA 2.5 - Método da coluna com concentração constante: a) montagem; b) curva de concentração



(Modificado de Shakelford, 1991)

FIGURA 2.6 - a) reservatório duplo; b) reservatório simples

CAPÍTULO 3

O ATERRO DE GRAMACHO E A PROGRAMAÇÃO DA PRESENTE PESQUISA

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, é apresentado o Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho, que foi o referencial e fonte de inspiração da presente pesquisa. Após um levantamento dos pontos considerados importantes da situação do aterro, são descritos os objetivos e é delineada a programação da tese.

Barbosa (1994) apresentou uma investigação geoambiental do referido aterro, caracterizando o material de fundação sob aspectos geológicos, geotécnicos e a nível de concentrações químicas. O chorume produzido também foi avaliado. Alguns ensaios de difusão e de compatibilidade entre solo, fluido percolante e chorume foram executados, para uma primeira avaliação da contaminação subterrânea do material de fundação.

Esta pesquisa fez parte de um convênio COPPE/UFRJ e COMLURB para estudar o aterro e o chorume e elaborar um projeto de recuperação para o Aterro de Resíduos. Os resultados obtidos podem ser encontrados no relatório COPPETEC (1992), em Ehrlich et al. (1994), Castro et al (1994) e Barbosa et al. (1996). Os dados resumidos a seguir tiveram como fonte estas referências e a tese de doutorado de Barbosa (1994).

3.2 O ATERRO SANITÁRIO DE JARDIM GRAMACHO

O Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho está localizado no município de Duque de Caxias, operando desde 1978, e deve estar recebendo, hoje em dia, cerca de 7000 toneladas diárias de lixo, sendo aproximadamente 80% contribuição da cidade

do Rio de Janeiro e o restante dos municípios de Duque de Caxias, São João de Meriti, Nilópolis e Nova Iguaçu.

Ele ocupa uma área de mangue junto à Baía de Guanabara com uma superfície em torno de 1,2 km² e altura média em torno de 8,0 m. A figura 3.1 apresenta uma localização do Aterro, onde se observa o canal de Sarapuí, encontrando o rio Iguaçu, que flui por sua vez para a Baía de Guanabara. Os dois rios se encontram extremamente poluídos, pois provêm de região com indústrias, entre elas a REDUC, e altamente povoada, grande parte dela sem saneamento básico.

O Aterro está assente sobre uma argila organo-salina, cuja espessura varia entre 5 e 8 m (dados de 1992). Este solo de fundação se formou dos sedimentos finos, flúvio-marinhos do estuário do rio Iguaçu, que estão sobrepostos a sedimentos fluviais e marinhos, arenosos e areno-argilosos, de espessuras variadas. Este tipo de formação caracteriza os conhecidos depósitos de argila mole da Baixada Fluminense.

Estes solos, que já foram objeto de muito estudo nas instituições de pesquisa do Rio de Janeiro, são classificados em pedologia como solos tiomórficos com cor variando de cinza a azul acinzentado, e contendo muita matéria orgânica. Apresentam o quartzo como mineral primário principal, contendo também feldspatos em diversos graus de alteração e micas. A fração argila compõe cerca de 60% (em peso) do solo, sendo a caulinita o argilo-mineral predominante, contendo também ilita e esmectita.

As sondagens realizadas em Gramacho indicaram argila orgânica mole com baixa consistência ($SPT < 1$) e argila inorgânica de consistência média ($5 < SPT < 9$). São solos bastante compressíveis, que, quando submetidos a carregamentos, podem sofrer significativos processos de adensamento. Outro aspecto, sob o ponto de vista geotécnico, é a baixa resistência ao cisalhamento. Por ser uma área plana antes do início do Aterro, o recalque ocasionado pelo adensamento é considerável. Uma análise do perfil topográfico da época das sondagens (1992) indica recalques do topo da camada de argila variáveis entre 0,8 e 4,5 m.

Até 1992, não havia nenhum sistema de coleta do chorume produzido pelo aterro (cerca de 1000 m³ diários). Estima-se a permeabilidade do aterro em 10⁻³ cm/s e a da argila é da ordem de 10⁻⁸ cm/s. Por isto, grande parte do chorume flui diretamente para a baía e os rios Iguaçu e Sarapuí, que o circundam. Nas condições de operação vigentes até então, o Aterro de Gramacho contribuiu certamente para a poluição da Baía de Guanabara através deste chorume superficial. Uma outra possibilidade de contribuição, que terá uma importância maior na medida que ocorrer a coleta deste chorume superficial, é o transporte de contaminantes através do solo de fundação por difusão molecular. Barbosa (1994), através de análises de “shelby”, estimou em cerca de 1,5 m o avanço da contaminação, após 14 anos de operação do aterro.

3.2.1 Caracterização do solo de fundação

A tabela 3.1 resume as características da argila organo-salina de Gramacho e a figura 3.2 apresenta a curva granulométrica deste solo da fundação.

Trata-se de um solo com cerca de 80% de teor de finos, alta plasticidade (IP≈110%), e com presença de matéria orgânica. Esta confere um teor de umidade também elevado, pois é hidrofílica, causando um aumento da porosidade, que leva também à redução do peso específico do solo. A alta porosidade também decorre do ambiente salino de deposição.

A análise mineralógica indicou a esmectita como mineral argílico preponderante, e o quartzo como mineral primário em maior quantidade. A capacidade de troca catiônica variou entre 49 e 56 meq/100g, onde cerca de metade do complexo catiônico trocável é preenchido por íons Na⁺. Esta CTC pode ser, em parte, creditada à matéria orgânica, pois estes materiais podem apresentar valores entre 150 e 500 meq/100g, sendo que análises efetuadas na matéria orgânica de Gramacho indicaram valores de 400 meq/100g. No entanto, investigações realizadas com as amostras integrais mostraram que o valor da CTC diminui substancialmente quando a matéria orgânica está misturada com a argila. Esta constatação levou Barbosa, 1994, a afirmar: "A

matéria orgânica certamente contribui para as propriedades do solo, mas a sua influência é grandemente superada pela esmectita presente em quantidade significativa na fração argila do solo."

TABELA 3.1 - Caracterização do solo de Gramacho
(Apud Barbosa, 1994)

Teor de matéria orgânica (%)	5-6
fração <2 μ m (%)	73-79
Teor de umidade (%)	139,6-162,6
Grau de saturação (%)	100
Limite de liquidez (%)	105-162,5
Limite de plasticidade(%)	36-55
Porosidade (%)	80-82
Atividade	1,45
Densidade seca (g/cm ³)	0,49-0,55
Densidade dos grãos	2,71
Superfície específica (m ² /g)	215,8
Mineralogia (%)	
carbonatos	2,5
quartzo	32
pirita	1
mica/ilita	13
caulinita	14
esmectita	32
CTC(meq/100g de solo seco)	49-56
Cátions trocáveis:(meq/100g de solo seco)	
Na+	21,11-25,17
K+	5,15-6,66
Mg+	9,45-13,57
Ca+	8,00-16,48

3.2.2 Solução intersticial e o chorume

Os dados de medida de concentração química dos principais íons inorgânicos da solução intersticial do solo de fundação de Gramacho estão apresentados na tabela 3.2. É importante que se ressaltem os elevados índices de concentração química existentes nesta solução intersticial. Para se comparar estes valores com as concentrações da água do mar, transcrevem-se, na mesma tabela, dados sobre constituintes desta água. Estes elementos mais a sílica constituem cerca de 99% das águas do mar e dos rios (Mackenzie e Garrels,1977).

TABELA 3.2 - Concentração química dos solutos de Gramacho e da água do mar
(modificado de Barbosa,1994)

	SOLUÇÃO INTERSTICIAL (apud Barbosa,1994)	ÁGUA DO MAR (apud Mackenzie e Garrels,1977)
	(mg/l)	(mg/l)
Cl ⁻	21700	19000
SO ₄ ⁻	3450	2650
Na ⁺	9700	10500
K ⁺	450	380
Mg ⁺⁺	1550	1300
Ca ⁺	700	400
pH	7,7	-
salinidade (g/l)	34,5	-

Observa-se que a solução intersticial do solo de fundação tem valores de Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺ e Ca⁺⁺ muito próximos às concentrações normais da água do mar. Isto confere um caráter especial em termos de estudo de transporte de contaminantes, pois se trata de um solo altamente salino. O sódio é o cátion mais abundante na solução intersticial, seguido do magnésio. Os cátions cálcio e potássio são minoritários. Cloretos e sulfatos constituem cerca de 98% dos ânions dissolvidos.

A tabela 3.3 resume os valores de concentrações químicas do chorume gerado pelo aterro sanitário em conjunto com dados da EPA sobre faixas de variação das concentrações dos elementos químicos mais encontrados em chorumes. Os valores do chorume de Gramacho se referem às medidas realizadas na Universidade de Western Ontario no chorume esterilizado, que sofreu este processo devido às exigências da agência de controle sanitário canadense para entrada do material no Canadá.

Verifica-se que, para o sódio e o potássio, os dados de Gramacho se encontram na média de chorumes dada pela EPA, enquanto que o cálcio e o magnésio têm baixos níveis de concentração. Não foram realizadas medidas do íon amônio para o soluto de Gramacho. Medidas de nitrogênio total da EPA dão uma indicação de que os valores para este elemento também podem ser elevados.

TABELA 3.3 - Concentração química dos chorumes
(modificado de Barbosa,1994)

	CHORUME ESTERILIZADO (apud Barbosa,1994)	CHORUME (EPA)
	(mg/l)	(mg/l)
Cl ⁻	1000	34 a 2800
SO ₄ ⁻	70	1 a 1826
Na ⁺	4000	0 a 7700
K ⁺	1513	2,8 a 3770
Mg ⁺⁺	53	16,5 a 15600
Ca ⁺	23	5 a 4080
N total (Kjedahl)	-	0 a 1416

3.2.3 Ensaaios realizados

Foram realizados três ensaios de difusão, na Universidade de Western Ontario, London Canadá, utilizando células com modelo semelhante ao de Barone et al,1988. Dois ensaios usaram como soluto água destilada e deionizada, e o terceiro, o chorume previamente esterilizado.Os ensaios duraram cerca de 7 dias. Este tempo foi estipulado, após algumas tentativas, para garantir que o ensaio fosse interrompido antes que ocorresse qualquer variação química na base do corpo de prova. Durante o ensaio, a cada 24 horas, era coletada uma amostra do soluto do reservatório com uma seringa de 4 ml de capacidade e analisada para controle do ensaio. Ao final, a amostra de solo era dividida em discos de 1 cm de espessura. A extração da solução intersticial de cada pequena amostra confinada num cilindro rígido, com drenagem pela base, e recolhido num recipiente plástico de 30 ml, foi executada sob uma tensão de compressão de 25 MPa.

Não foram realizados ensaios de equilíbrio em lote, portanto não se tendo nenhuma medida de sorção executada na pesquisa.

Foram escolhidos para análise os parâmetros de pH e salinidade e os íons Cl^- , SO_4^{--} , Na^+ , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , por estarem presentes na solução intersticial e no chorume, e envolvidos no processo de troca catiônica.

Os perfis obtidos para o ensaio com o chorume integral estão apresentados na figura3.3. Verifica-se que se estabelecem fluxos químicos nos dois sentidos, pois os íons Cl^- , SO_4^{--} , Na^+ , Mg^{++} e Ca^{++} migram do solo para o reservatório, por terem concentrações maiores na solução intersticial, conforme visto anteriormente, e o íon K^+ no sentido inverso.

Os perfis foram analisados pelo programa POLLUTE para determinar os coeficientes de difusão. A tabela 3.4 apresenta valores de coeficiente de difusão efetivo obtidos (foi assumido $\rho K_d=0$).

TABELA 3.4- VALORES DE D_e
(Modificado de Barbosa, 1994)

ÍON	D_e (m^2/ano)	
	ÁGUA PURA NO RESERVATÓRIO	CHORUME ESTERILIZADO
Cl^-	0,011	0,011
SO_4^{--}	0,005-0,007	0,007
Na^+	0,015	0,010
K^+	0,027-0,031	-(1)
Mg^{++}	0,010-0,012	0,005
Ca^{++}	0,016-0,031	-(1)

(1) Não foi possível o ajuste pelo POLLUTE

Observa-se que os ânions Cl^- e SO_4^{--} podem ser considerados espécies conservativas. Os ajustes teóricos para os cátions Na^+ e Mg^{++} , com $\rho K_d=0$, foram excelentes, sugerindo que, possivelmente, a sorção possa ser realmente nula para estes cátions. Para K^+ e Ca^{++} , não foi possível o ajuste pelo POLLUTE para os perfis medidos;

provavelmente, a hipótese de sorção nula não é real para esse íons, e a adoção de um coeficiente de difusão aparente não é representativa da situação real.

Comparando-se os valores de D_e dos cátions Na^+ e Mg^{++} , sob o aspecto dos solutos utilizados, verifica-se que os resultados do ensaio com chorume esterilizado são menores do que os ensaios com água pura. Barbosa salienta que isto possa ser um indício da desadsorção destes dois cátions para a argila orgânica adsorver os íons K^+ e Ca^{++} . Existem indícios de adsorção de outros íons presentes no chorume e não analisados nesta pesquisa (o amônio (NH_4) por exemplo). Além disso, é alertada a possibilidade de a argila orgânica de Gramacho, na condição natural, ter uma preferência na adsorção do cálcio em relação aos demais cátions presentes na solução intersticial. Isto pode significar que, no campo, ocorra a diminuição do efeito de retardamento desejado.

Foram realizados ainda quatro ensaios de permeabilidade ou compatibilidade. Este tipo de ensaio começou a ser realizado na década de 70 e, na década de 80, passou a ser executado mais regularmente (ver por exemplo Mitchell e Madsen, 1987 e Yong et al., 1982). Dois casos são relatados em Barbosa (Griffin e Schrim, 1978 e Quigley et al., 1987) onde foi constatada a redução de permeabilidade, tendo chorume como fluido percolante, devido ao aumento da dupla camada por trocas catiônicas, e também devido à oclusão parcial dos interstícios por precipitação de metais e atividade biológica.

A tabela 3.5 resume os valores da condutividade hidráulica determinados por Barbosa, 1994 a uma tensão de 32 KPa. O ensaio denominado referência foram realizados utilizando como fluido percolante a solução intersticial reconstituída de Gramacho, podendo portanto esta permeabilidade ser considerada representativa da argila orgânica de Gramacho na sua condição natural. Os valores de condutividade hidráulica apresentados correspondem à determinação final do ensaio.

Observou-se, nos ensaios com chorume, uma redução de cerca de 40 a 50 % no valor da permeabilidade. A redução, segundo Barbosa, deve ter ocorrido

predominantemente por conta do adensamento da amostra durante o ensaio, porém as reações físico-químicas devem também estar colaborando para o processo. O ensaio EC-2 não atingiu o equilíbrio físico-químico em nenhuma das fases; houve uma instabilidade de leituras na segunda fase que não permitiu a determinação confiável do valor da permeabilidade.

TABELA 3.5 - Valores de permeabilidade
(apud Barbosa,1994)

ENSAIO	FLUIDO	k (cm/s)
Referência	solução reconstituída	$1,42 \times 10^{-7}$
EC-1	chorume	$7,38 \times 10^{-8}$
EC-2	solução 0,01N CaSO_4	$9,01 \times 10^{-8}$
	chorume	de $6,72 \times 10^{-8}$ a $14,21 \times 10^{-8}$

3.2.4 Resumo dos dados significativos

Das características descritas do solo de Gramacho, se julgou que eram fatores significativos para a atual pesquisa os seguintes aspectos:

- teor de umidade e IP elevados;
- porosidade em torno de 80%, com índice de vazios da ordem de 5;
- capacidade de troca catiônica expressiva ;
- salinidade da solução intersticial.

Quanto ao transporte de contaminantes através da fundação, tem-se a complexidade do processo envolvendo difusão de compostos orgânicos e vários íons inorgânicos nos dois sentidos (solo ↔ aterro), e interação solo-contaminante em um ambiente organo-salino.

3.3 A PROPOSTA DA PRESENTE PESQUISA

Os objetivos da pesquisa são:

- 1) Investigar o efeito da salinidade nas medidas de difusão e sorção para um solo com composição mineralógica semelhante ao de Gramacho;
- 2) Verificar o comportamento do solo quanto à migração de NH_4^+ , íon este sempre presente em aterros sanitários e ainda pouco pesquisado.

Com a migração de elementos do solo para o aterro (dessalinizando o solo), a passagem de outros elementos, como o amônio (NH_4^+), pode ser facilitada num processo físico-químico.

Decidiu-se controlar separadamente as variáveis do problema, para se ter um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos. Para tal, efetuaram-se ensaios utilizando como solutos contaminantes monossoluções dos íons predominantes no chorume, depois um soluto com a presença de todos estes íons, e, por fim, o chorume de Gramacho.

3.3.1) Solo utilizado

Decidiu-se não utilizar a argila local, mas um solo fabricado, possibilitando mais facilmente a repetibilidade de amostras. Das características descritas do solo local, elegeram-se como significativas para a pesquisa a *salinidade, a presença da esmectita e o alto teor de umidade*.

Quanto à matéria orgânica, devido à dificuldade de sua reprodução em laboratório, e considerando a observação de Barbosa de que a presença da esmectita deva ser mais significativa no comportamento do solo, optou-se por não incluí-la no estudo. Além disso, a inclusão da matéria orgânica aumentaria o já elevado número de variáveis a serem analisadas.

O solo fabricado foi uma mistura de caulim com bentonita, para reproduzir a presença da esmectita. Nas amostras salinas, utilizou-se NaCl a níveis de concentração de água do mar, já que é o Na^+ o elemento mais abundante na solução intersticial local. Procurou-se garantir uma boa repetibilidade das amostras, em termos de parâmetros físicos e de concentrações químicas na solução intersticial.

3.3.2) Solutos utilizados

Inicialmente, utilizaram-se monossoluções dos elementos detectados em maior quantidade no chorume de Gramacho: NaCl, KCl, CaCl_2 e MgCl_2 e introduzindo também uma solução com o NH_4^+ , mesmo não se dispondo então de medidas deste íon no chorume. Esta proposta envolvia muitos íons, tornando trabalhosa as análises químicas de acompanhamento dos ensaios. Por isto, se optou, em determinado momento, por eliminar o cálcio e o magnésio, visto tais elementos não se encontrarem em altas concentrações no chorume.

Desta forma, a pesquisa foi conduzida utilizando monossoluções de NaCl, KCl e NH_4Cl , nas concentrações medidas em Gramacho, e uma solução tomando uma mistura destes 3 elementos. Por último, também foram efetuados ensaios utilizando o chorume de Gramacho.

3.3.3 Ensaio efetuado

Adotou-se uma célula, modelo Barone et al.(1988), para realizar os ensaios de difusão.

Ensaio de equilíbrio em lotes convencionais (“batch-tests”) foram conduzidos utilizando as monossoluções, a mistura e chorume.

Um outro ensaio para medir a sorção, que se denominou *equilíbrio em lote estruturado*, foi proposto e executado nesta pesquisa. Trata-se de uma contribuição nova, que utiliza o mesmo princípio do ensaio convencional. Neste ensaio, tem-se o soluto em contato com a amostra estruturada, permitindo que as trocas ocorram, até atingir o equilíbrio.

Conduziram-se também ensaios com o permeâmetro DKS. Este equipamento possibilita medir a difusão e a sorção ao mesmo tempo.

Devido ao longo tempo de execução destes dois últimos grupos de ensaios (sorção com a amostra estruturada e os ensaios com o DKS), somente a amostra não salina e a monossolução de KCl foram estudadas.




Figure 1: Schematic representation of the experimental design. The figure shows two parts. The left part is a vertical rectangle divided into two sections. The top section is labeled 'Pretest' and the bottom section is labeled 'Main test'. The right part is a horizontal rectangle divided into two sections. The top section is labeled 'Pretest' and the bottom section is labeled 'Main test'. The 'Pretest' section of the right part contains a list of items: '1. 1000', '2. 1000', '3. 1000', '4. 1000', '5. 1000', '6. 1000', '7. 1000', '8. 1000', '9. 1000', '10. 1000'. The 'Main test' section of the right part contains a list of items: '1. 1000', '2. 1000', '3. 1000', '4. 1000', '5. 1000', '6. 1000', '7. 1000', '8. 1000', '9. 1000', '10. 1000'.



၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇
၁၄၇၇၇၇



.....

CURVAS GRANULOMÉTRICAS

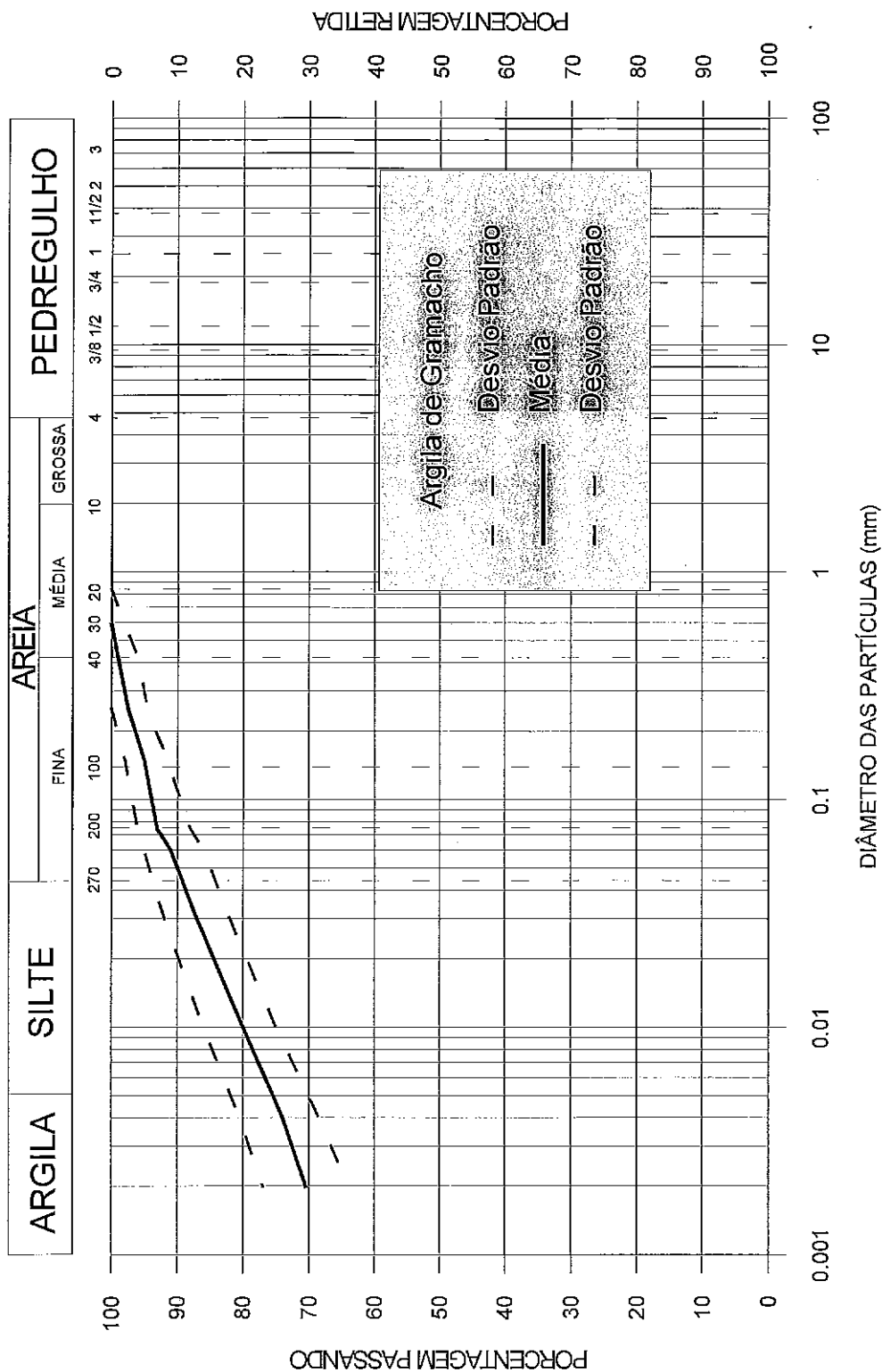


FIGURA 3.2 - Curva Granulométrica da Argila de Gramacho

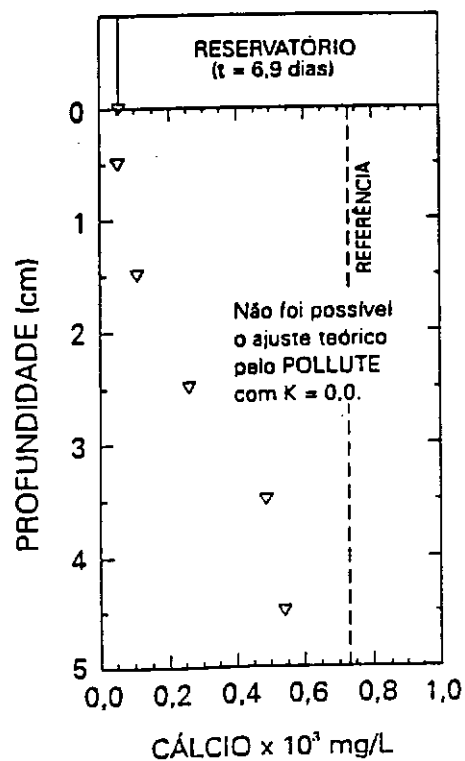
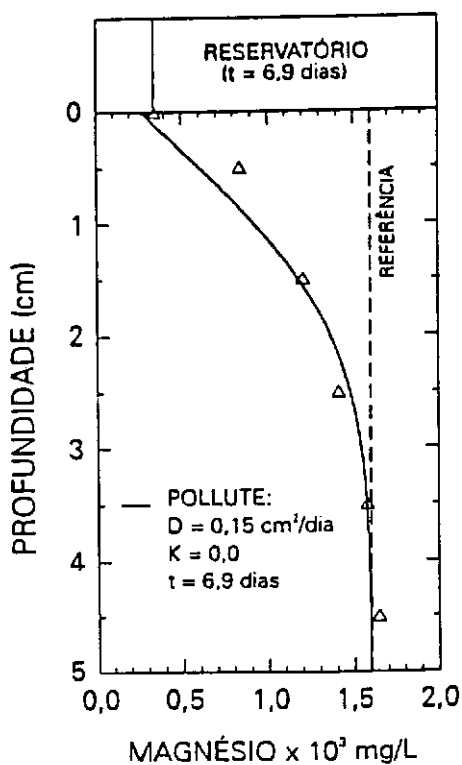
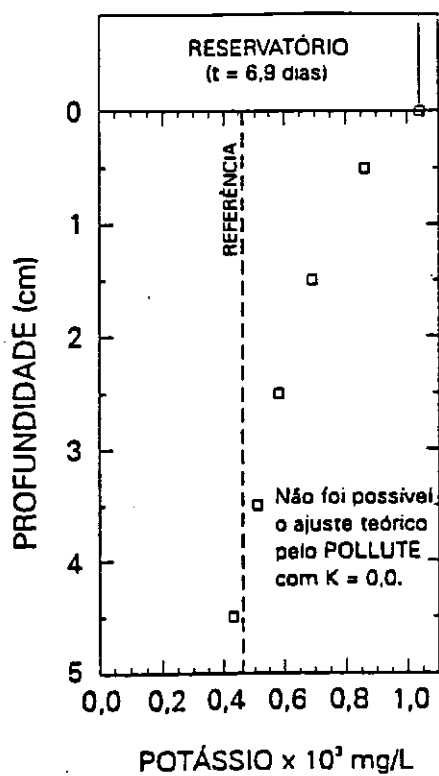
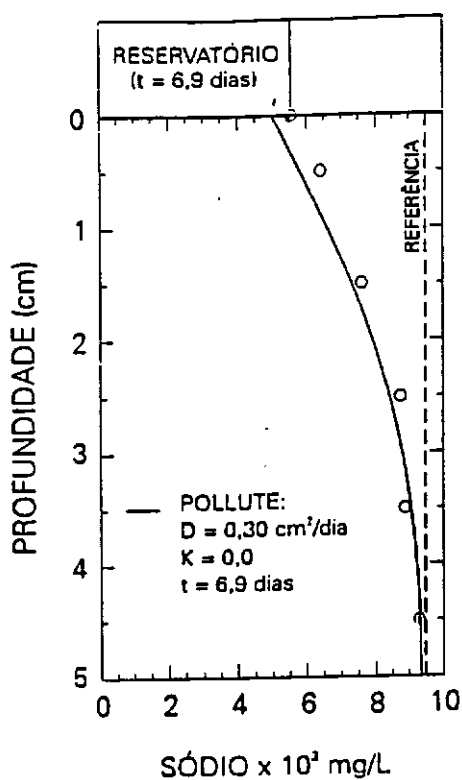


FIGURA 3.3 - Perfis de concentração de cátions na argila de gramacho com chorume no reservatório

(apud Barbosa,1994)

O SOLO FABRICADO E AS SOLUÇÕES UTILIZADAS

4.1 INTRODUÇÃO

A definição do material a ser utilizado e a forma de preparo do mesmo tomaram um considerável tempo da pesquisa. A proposição foi garantir, da melhor forma possível, a repetibilidade das amostras e tentar reproduzir algumas características do solo de fundação do Aterro de Gramacho. Sabia-se que as condições locais de um solo transportado que se depositou em um ambiente marinho, com sua história própria de tensões, seriam impossíveis de se reproduzir.

Descrevem-se, a seguir, os componentes, a forma de preparo, os parâmetros geotécnicos e químicos da mistura fabricada. O processo de salinização também é detalhado.

4.2 MATERIAL UTILIZADO

A mistura básica definida foi de caulim com bentonita.

Caulim é um material argiloso, com pouco ferro e de cor branca ou quase branca. São silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros metais como impurezas. O termo "kaolin", de origem chinesa, é uma corruptela de "kauling", que significa colina alta, e é o nome de um monte perto de Jauchau Fu, hoje República Popular da China (Souza Santos, 1975). O argilo-mineral predominante no caulim é a caulinita.

Bentonita é um material argiloso constituído essencialmente pelo argilo-mineral esmectita, formado de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente cinza vulcânica, a partir de uma desvitrificação e posterior alteração química. O nome

bentonita foi utilizado pela primeira vez por Knight em 1898 em Wyoming (EUA) para uma argila plástica coloidal existente em folhelhos da era cretácea, que inchava de 15 a 20 vezes o seu volume inicial quando umedecida, e formava géis tixotrópicos em concentrações de somente 2% (Souza Santos,1975). Verifica-se que o nome de bentonita está ligado a uma formação geológica da argila e não às suas propriedades físico-químicas pelas quais ela ficou mais popular. Porém uma versão mais atualizada dada por Wright (1968) (em Argyriou,1992) assim define: "qualquer argila que é composta predominantemente pelo argilomineral esmectita, independente da origem e ocorrência".

Diferentes tipos de bentonita podem-se formar dependendo do ambiente: marinho, estuário ou lacustre. A propriedade peculiar observada nas argilas de Wyoming, nos Estados Unidos, se deve à presença do argilomineral montmorilonita sódica, produto das cinzas ácidas depositadas num local úmido e especialmente rico em cloreto de sódio, ocorrendo também cálcio e magnésio; existe também desta bentonita em Saskatchewan (Canadá). As bentonitas sódicas, portanto, têm a propriedade de permitir que as moléculas de água possam-se introduzir entre as camadas estruturais, e pela presença do sódio, que tem um raio hidratado grande, ocorre expansão a distâncias superiores a 22Å. Na região do Mississipi (EUA), existe a bentonita cálcica, tendo o cálcio como cátion predominante, porém estas aumentam seu volume somente até 5 vezes quando umedecidas, não sendo possível com elas se obterem géis tixotrópicos.

As bentonitas sódicas são as que têm maior utilização industrial: borrachas, cerâmicas e esmaltes, papel, fertilizantes, suspensão aquosa para fundição. Especificamente na Engenharia Civil, são usadas como: aditivo para cimentos, concretos e argamassas, fluidos de perfuração, elemento impermeabilizante em barragens e canais. Se um país não tem a bentonita sódica natural como a de Wyoming, um tratamento com carbonato de sódio é possível de ser realizado, aumentando assim o seu poder de expansão. No entanto, o limite de liquidez de uma bentonita ativada será um pouco menor, cerca de 450%, enquanto o das bentonitas

sódicas naturais pode atingir 500% ou mais. A bentonita ativada pode ser mais suscetível à degradação quando exposta a solutos ou chorumes (Argyriou,1992).

Definidos os elementos básicos que seriam utilizados na pesquisa, houve um processo de pesquisa do teor a ser adotado na mistura. O objetivo era conseguir-se uma mistura com o teor de umidade, a porosidade, o IP e o valor da CTC mais próximos dos valores desejados. O processo de definição desta mistura será relatado em seguida.

4.2.1 Pesquisa e Caracterização da Mistura

Pesquisou-se a mistura básica considerando-se porcentagens em peso seco de bentonita: 10, 20 e 30%. Havia uma preocupação com a trabalhabilidade destas misturas quando úmidas com a ocorrência de alguma expansão dentro das células quando entrassem em contato com as soluções.

A princípio, utilizou-se um caulim comercial que, no entanto, após a determinação da composição mineralógica através de difração de raio-X, foi descartado, pois o mineral argílico caulinita apresentava-se inerte. Tal se deve aos processos industriais de beneficiamento dados a esses materiais para uso principalmente na indústria de papel (cerca de 50%), na confecção de cerâmicas e refratários, e, em menor escala, na fabricação de tintas e borrachas (Luz et al.,1994).

Conseguiu-se, através do CETEM/CNPq, um caulim vindo diretamente de um depósito localizado no Rio Capim, no estado do Pará. Trata-se do maior depósito brasileiro, que, conjuntamente com o depósito do Jari, no estado do Amapá, representam cerca de 80% das reservas nacionais. São caulins secundários, formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. Geralmente, estes caulins apresentam teores menores de quartzo e mica, mas têm contaminação de óxido de ferro e titânio, que pode alterar a cor branca original. Eles ainda se caracterizam pela alta porcentagem de caulinita, podendo ser superior a 60 % após o beneficiamento (Luz et al.,1994).

Este material encontrava-se em seu estado bruto, bastante "empedrado" e foi, inicialmente, moído num moinho de bolas e, posteriormente, passado na peneira nº 10. A curva granulométrica está apresentada na figura 4.1. Verifica-se que 92% do material passando é menor do que 0,042 mm e 72% correspondem à fração argila (em termos de dimensões).

Análises através de difração de raio-X foram realizadas no Instituto de Geociências da UFRJ. Foi utilizada a amostra bruta, não tendo sido realizada orientação de lâmina. A figura 4.2 apresenta o difratograma obtido, onde se observam claramente os picos de caulinita presentes.

A bentonita utilizada foi uma bentonita sódica da marca Bentogel, proveniente dos sedimentos montmoriloníticos de Boa Vista, município de Campina Grande, estado da Paraíba. Sua origem possivelmente está relacionada ao vulcanismo de Abrolhos e regiões vizinhas, e posterior sedimentação em lagos ricos em magnésio, cálcio e sódio. São argilas constituídas por misturas montmoriloníticas, podendo também conter argilomineral de camadas mistas illita-montmorilonita. Por isto, o teor do argilo-mineral esmectita varia de 55 a 70%. São argilas policatiônicas tendo o magnésio, cálcio e sódio como cátions trocáveis, sendo que 50 a 85% da capacidade total de troca catiônica são atribuídas ao magnésio e ao cálcio. Sua industrialização ocorreu para uso como agente tixotrópico para fluido de perfuração; com isto, após a secagem à temperatura ambiente e moagem até passar na peneira 200, ela sofre um tratamento com carbonato de sódio (Souza Santos, 1975). Na figura 4.1 apresenta-se também a curva granulométrica da bentonita, em conjunto com a do caulim.

A mistura era realizada com os materiais secos, sendo utilizados 10, 20 e 30% do peso seco total de bentonita. Após a homogeneização do material seco é que se adicionava água para composição do solo reconstituído.

As características das misturas pesquisadas, bem como do caulim e da bentonita, estão resumidas na tabela 4.1 e as curvas granulométricas estão mostradas conjuntamente na figura 4.3.

Observa-se que a variação do teor de umidade natural, isto é, seco ao ar, do caulim para a bentonita, é de aproximadamente 0,5% para 15%. O limite de liquidez da bentonita, no entanto, está aquém dos dados de literatura, conforme comentado anteriormente (LL=450% para bentonitas sódicas). Souza Santos,1975, apresenta limites de variação de LP para caulim: 8,9 a 56,3 e bentonita: 82,9 a 250. O caulim está inserido nestes dados; a bentonita, no entanto, apresenta valor menor. Possivelmente, os valores mais baixos de LL e LP da bentonita estão associados ao tratamento industrial com carbonato de sódio.

Verifica-se ainda que o índice de plasticidade (IP) da mistura com 20% de bentonita é de 104,5%, próximo ao valor de 110% de Gramacho (veja tabela 3.1).

TABELA 4.1 - Caracterização das misturas pesquisadas

MATERIAL	w ⁽¹⁾	LL	LP	G	A _c [#]
	%	%	%	-	-
CAULIM	0,59	31,00	17,00	2,615	0,40
10%	1,73	61,20	35,70	2,636	0,89
20%	3,24	139,00	34,50	2,637	2,09
30%	4,80	172,00	36,70	2,603	2,37
BENTONITA	14,63	331,00	59,30	2,656	2,95

(1) w determinado na mistura seca

A_c= IP/(%<2µm) (Skempton, 1953)

O valor da atividade para as misturas com 20 e 30% é superior ao do solo local (A=1,45). Há de se ressaltar que ocorre um ganho adicional pequeno em termos de atividade da mistura de 30% para a de 20%. Este índice criado por Skempton (1953) dá uma indicação da influência da fração argila nas propriedades do solo, e da sua suscetibilidade à composição da solução intersticial e dos tipos de cátions trocáveis. O material será mais sensível a esses fatores, quanto maior for o valor da atividade. A bentonita comercial americana tem atividade de 5,40 (em Mitchell, 1976), enquanto a utilizada nesta pesquisa apresentou cerca de 50% desse valor.

A escolha definitiva entre as misturas foi realizada com base nos resultados de capacidade de troca catiônica (CTC) e dos testes de moldagem da amostra e posterior adensamento.

A capacidade de troca catiônica do solo é definida como sendo a soma total dos cátions que o solo pode reter na superfície da partícula, sendo um produto da formação estrutural do material, conforme revisto no capítulo 2. A determinação da CTC foi realizada na EMBRAPA. No método utilizado, os cátions adsorvidos são removidos por soluções salinas de amônio, cálcio, bário e soluções de ácidos diluídas e, posteriormente, determinadas por métodos volumétricos, de emissão ou absorção atômica (EMBRAPA, 1997). A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos, incluindo também os valores para caulim e bentonita.

TABELA 4.2 - Capacidade de Troca Catiônica - CTC

MISTURA	pH	Al	H ⁺ + Al ⁺	Ca	Mg	Na	K	CTC
		meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g
CAULIM	4,9	0,4	1,3	0,9*	0,0	0,06	0,0	2,6
10%	9,6	0,0	0,0	2,8	1,7	6,71	0,08	11,3
20%	9,8	0,0	0,0	3,3	2,8	12,54	0,12	18,8
30%	9,8	0,0	0,0	3,8	3,9	16,8	0,15	24,6
BENTONITA	9,9	0,0	0,0	4,2	10,4	51,34	0,26	66,2
GRAMACHO	-	-	-	12,24**	11,51**	23,14**	5,91**	52,8**

* Este resultado é a soma de Ca e Mg

** Valores médios da tabela 3.1

Verifica-se que o caulim e especialmente a bentonita estão com capacidades de troca catiônica menores do que as conhecidas da literatura: caulinita e esmectita com respectivamente 3 a 15 e 80 a 150 meq/100g. A bentonita ativada brasileira nem sempre consegue atingir valores de CTC tidos como clássicos (Souza Santos, 1975). A mistura com maior CTC apresenta a metade do valor de Gramacho (49 a 56 meq/100g), mostrando que reprodução desta propriedade não é possível com os

materiais escolhidos. Isto nos leva a acreditar que a presença da matéria orgânica no solo de fundação do aterro deve ser um fator diferenciador em termos de CTC, sem considerar que a caulinita e a esmectita presentes em Gramacho são naturais, ou seja, podem ter CTC mais elevada do que a do caulim e da bentonita comerciais. Cerca de metade do complexo trocável se deve ao sódio para mistura de 10% e em torno de 70% para as misturas de 20 e 30.

Até aqui, se evidencia que especialmente a mistura de 20% tem IP próximo ao valor de Gramacho, é uma argila ativa, e com uma CTC menor do que a pretendida, tendo, no entanto, a maior parcela de troca creditada ao sódio. Além disso, verifica-se uma semelhança granulométrica entre as misturas e a argila de Gramacho.

4.2.2 Testes de moldagem e adensamento

A forma de preparo das misturas, quanto à adição de água, e sua posterior moldagem, foram o passo seguinte da pesquisa. Observava-se que, à medida que se adicionava água à mistura, até umidades elevadas, em torno de LL, grumos eram criados, que não se homogeneizavam imediatamente. Estes grumos sumiam após alguns dias na câmara úmida. Também se constatou que não seria possível preparar uma quantidade de solo suficiente para toda a pesquisa. A fabricação deveria ocorrer para cada ensaio, de forma artesanal. Por isto, era fundamental a repetibilidade das amostras em termos de homogeneização e moldagem, de modo a se conseguir semelhança entre as amostras quanto às características físicas e composição química da solução intersticial.

No Imperial College, no final da década de 70, utilizaram-se solos reconstituídos para estudos fundamentais da resistência ao cisalhamento dos solos, experiência relatada por Costa F^o (1996). O solo era levado a 1,5 ou até 2 vezes o limite de liquidez, posto dentro de membranas de borracha para formar corpos de prova de 4", e deixado adensar dentro da célula triaxial para atingir consistência suficiente que permitisse que

corpos de prova pudessem ser talhados. Uma adaptação deste método foi testada para a nossa pesquisa.

Primeiro, se testou o preparo da amostra levando a umidade até 1,5LL (limite de liquidez), com as três misturas. As misturas com 10 e 20% de bentonita, preparadas em umidades próximas à 115 e 210%, respectivamente, se comportaram bem durante o preparo. Após a homogeneização durante 7 dias na câmara úmida, se obteve um grau de homogeneização muito bom. A mistura com 30% de bentonita apresentou muita dificuldade no preparo quanto à trabalhabilidade e à homogeneidade, sendo, por isto, descartada apesar de, sob o ponto de vista da CTC, apresentar-se mais interessante. Relembra-se ainda que o ganho de atividade em relação à de 20% era pouco significativo (tabela 4.1).

Com o objetivo de se avaliar o comportamento quanto à compressibilidade das misturas, foram realizados ensaios de adensamento oedométrico, para as misturas de 10 e 20% (M10% e M20%). Os estágios de carregamento foram realizados com as seguintes pressões: 3; 6; 12; 24; 50; 100 KPa.

A tabela 4.3 resume dados iniciais e finais das amostras.

TABELA 4.3- Dados iniciais e finais do adensamento- M10% e M20%

	w		e		S		γ		ρ_d	
	(%)		-		(%)		(g/cm ³)		(g/cm ³)	
	I	F	I	F	I	F	I	F	I	F
M10%	90,47	65,18	2,46	1,47	98,27	100,00	1,47	1,77	0,77	1,07
M20%	208,17	89,80	4,83	2,15	100,00	100,00	1,39	1,59	0,45	0,84

I-inicial; F-final

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas recalque x logaritmo do tempo, para a pressão de carregamento de 50 KPa, respectivamente para as misturas 10 e 20%. As curvas recalque x raiz do tempo correspondentes estão mostradas nas figuras 4.6 e 4.7, também, respectivamente, para as misturas 10 e 20%. Os gráficos que apresentam

a curva índice de vazios x logaritmo de pressão para as mesmas misturas estão indicados na figura 4.8.

Analisando-se os dados iniciais das duas amostras, verifica-se que a mistura de 20% apresenta índice de vazios inicial próximo ao de campo, enquanto que a de 10% tem o seu valor aquém. A mistura de 20% tem uma variação de índice de vazios maior do que a de 10% quando submetida ao mesmo carregamento, ou seja, como se esperava é mais compressível.

A fim de se ter uma noção da eficiência de se realizar o adensamento diretamente na célula de difusão, simulou-se este procedimento primeiramente em cilindros de acrílico com diâmetro de 2,5", menores do que as células de difusão, com um pendural acoplado para fazer o carregamento. O primeiro teste foi realizado com a mistura de 10% na umidade inicial de 113,78% (~1,5 LL). O solo era colocado dentro da célula sendo espalhado com uma espátula a fim de preencher toda a célula. A pressão de 3 KPa foi muito baixa e não vencida o atrito que se criava entre o pistão e a célula. O adensamento da amostra se realizou em duas camadas na pressão de 6 KPa. Em uma hora se estabilizou o adensamento para cada camada. Os dados estão resumidos na tabela 4.4.

TABELA 4.4- Teste de adensamento na célula de 2,5" - M 10%

	w		h		e		S	
	(%)		(cm)				(%)	
	I	F	I	F	I	F	I	F
1ª camada	118,31	-	3,10	3,05	3,83	3,75	81,55	-
2ª camada	115,26	114,68	5,10	4,80	3,57	2,65	-	100,0

I=inicial; F=final

Após o adensamento, o corpo de prova foi deixado na célula, com água no reservatório, durante 24 horas, para se verificar se estava ocorrendo expansão. Tal não ocorreu, e a desmontagem do ensaio mostrou umidades de topo e base, respectivamente de 120,39% e 115,56%, ou seja, variação menor do que 5%, razoável para o que se pretende em termos de homogeneidade da amostra.

O teste com a mistura de 20% foi realizado no mesmo cilindro, mas, de modo a se agilizar o processo, foi realizada a moldagem e adensamento, com a pressão de 6 KPa, em apenas uma camada. A figura 4.9 apresenta a curva recalque x logaritmo do tempo, e se observa que levou aproximadamente 4 dias para estabilizar o adensamento. A tabela 4.5 resume os dados iniciais e finais deste teste.

O mapeamento da umidade ao longo da amostra indicou uma variação de umidade de 174,3% (topo) para 180,5% (base), isto é, cerca de 3%, o que se julgou um bom resultado. Observa-se ainda que, em termos de índice de vazios e teores de umidade finais, os resultados obtidos estão muito próximos dos valores de campo da argila de Gramacho.

TABELA 4.5- Dados de teste de adensamento na célula de difusão - M20%

		INICIAL	FINAL
w	(%)	205,73	176,40
h	(cm)	5,50	4,86
e	-	5,70	4,86
S	(%)	95,16	97,45

4.2.3 Resumo dos parâmetros obtidos

Diante dos resultados obtidos, julgou-se conveniente utilizar-se a mistura com 20% de bentonita. O difratograma desta mistura está apresentado na figura 4.10. A caracterização das condições iniciais estão resumidas na tabela 4.6. Entenda-se por condições iniciais o material fabricado colocado dentro da célula com ajuda de uma espátula, com teor de umidade em torno de 1,5 LL.

TABELA 4.6 - Caracterização da Mistura de 20%

Teor de matéria orgânica (%)	-
fração <2 μ m (%)	50
Teor de umidade (%)	$\cong$ 210
Grau de saturação (%)	100
Limite de liquidez (%)	139
Limite de plasticidade(%)	34,5
Porosidade (%)	84-86
Atividade	2,09
Densidade seca (g/cm ³)	0,37-0,46
Densidade dos grãos	2,64
Mineralogia (%)	
carbonatos	-
quartzo	-
pirita	-
mica/ilita	-
caulinita	$\cong$ 80
esmectita	$\cong$ 20
CTC(meq/100g de solo seco)	18,8
Cátions trocáveis:(meq/100g de solo seco)	
Na+	12,54
K+	0,12
Mg+	2,8
Ca+	3,3

4.3 TESTES DE SALINIZAÇÃO

Definida a mistura básica, com 20% de bentonita, foram realizados testes de salinização deste mesmo solo, em pequena escala, para caracterização e moldagem, que serão descritos a seguir.

Foram apresentadas, na tabela 3.2, as concentrações químicas da solução intersticial da argila natural de Gramacho. Observa-se que o cátion mais abundante é o sódio, estando com cerca de 77% da concentração total referente aos cátions mais significativos, seguido do magnésio, cálcio, e potássio, com aproximadamente 13%, 6% e 4%. De modo a se simplificar a posterior análise de resultados para o preparo das amostras, considerou-se uma monossolução de NaCl com 30g/l, valor este próximo à salinidade medida da solução intersticial. Entretanto, para fins de comparação, outra amostra também foi preparada equivalente à solução intersticial de Gramacho, para realizar a caracterização.

4.3.1 Caracterização

Na tabela 4.7, apresentam-se os valores de limites de Atterberg determinados para o caulim, a bentonita e misturas salinizadas com as duas soluções (30 g/l de NaCl e a solução intersticial reconstituída). De modo a se permitir uma comparação entre os dois solos, reproduzem-se novamente os valores de LL e LP obtidos no material não-salino (dados da tabela 4.1).

Observa-se que, no caulim, a salinização não afeta praticamente seu valor de LL. Isto está de acordo com a estrutura cristalina do caulim, que é fortemente polar, não permitindo a entrada de cátions, conforme visto no capítulo 2.

A bentonita, por ter uma estrutura composta por ligações fracas, permite a entrada de água, causando o aumento da espessura da dupla camada, que irá variar conforme o cátion presente. Com a presença do sódio em alta concentração, houve uma diminuição da espessura da dupla camada, não sendo assim possível a entrada da mesma quantidade de água, comparativamente à bentonita não salina.

O mesmo raciocínio feito para a bentonita é válido para a mistura. A mistura salinizada apresenta um LL menor, devido à contração da dupla camada. Outro dado importante para a pesquisa é que, para mistura com solução reconstituída, os limites não foram significativamente afetados pelos outros íons adicionais presentes na solução, pois o sódio é o elemento predominante. Portanto, utilizar-se no preparo das amostras uma monossolução com 30g/l de NaCl atende aos objetivos.

Efetou-se medida de CTC na amostra salinizada com 30g/l de NaCl, e, posteriormente, seca ao ar. A tabela 4.8 apresenta o valor obtido, junto com a concentração dos íons presentes na amostra e o resultado de pH. Para fins de comparação, também os valores correspondentes à amostra não-salina são apresentadas.

TABELA 4.7- Limites de Atterberg para os solos não-salinos e salinos

MATERIAL	LL %	LP %
Caulim	31,0	17,0
Caulim - 30 g/l NaCl	39,0	21,8
Mistura	139,0	34,5
Mistura -Salina - 30g/l NaCl	58,6	36,5
Mistura -Salina - solução reconstituída	54,6	35,8
Bentonita	331,0	59,3
Bentonita - 30 g/l NaCl	141,9	58,7

TABELA 4.8 - CTC das misturas não-salina e salina

MISTURA	pH	Al	H ⁺ + Al ⁺	Ca	Mg	Na	K	CTC
%		meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g
NÃO SALINA	9,8	0	0	3,3	2,8	12,54	0,12	18,8
SALINA	9,1	0	0	1,0	1,3	46,17	0,04	48,5

Verifica-se que cerca de 95% da capacidade de troca catiônica na mistura salinizada podem ser creditadas ao sódio. No entanto, tendo sido a determinação realizada na amostra seca, boa parte do sódio utilizado no processo de salinização se encontrava precipitado nas partículas do material. Assim, este resultado não revela a capacidade de troca catiônica real do material. A CTC deste material, tanto não-salino quanto salino, será de 18,8 meq/100g. O solo não-salino apresenta uma distribuição semelhante à da argila de Gramacho, mas com solução intersticial de baixa concentração eletrolítica.

4.3.2 - Adensamento

Na tabela 4.9, apresentam-se as características iniciais e finais de amostras salinas e não salinas (reproduzida da tabela 4.3) submetidas a ensaios de adensamento oedométrico, sob estágios de carregamento de 3; 6; 12; 24; 50; 100 KPa.

A figura 4.11 mostra a curva índice de vazios x logaritmo da pressão, em conjunto com a amostra não salina .

TABELA 4.9- Adensamento amostra salina e não salina - características iniciais e finais das amostras

		SALINO		NÃO-SALINO	
		INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL
w	(%)	82,10	66,29	208,17	89,80
e	-	2,07	1,35	4,83	2,15
S	(%)	100	100	100	100
γ	(g/cm³)	1,562	1,861	1,39	1,585
ρ_d	(g/cm³)	0,86	1,12	0,45	0,84

Verifica-se que não é viável a reprodução do índice de vazios correspondente à argila de Gramacho (em torno de 4,8) para a mistura salinizada.

Os valores do coeficiente de adensamento (c_v) determinados para os dois tipos de solos pelo método logaritmo do tempo estão apresentados na tabela 4.10. Observa-se que o coeficiente de adensamento do solo salino é bem maior do que do solo não-salino, demonstrando assim que a saída de água deste material sob carregamento, ou seja, o seu adensamento, se dá mais rapidamente.

Na tabela 4.11, apresentam-se valores do coeficiente de permeabilidade destes solos, estimados com base na seguinte expressão:

$$k = c_v \, m_v \, \gamma_w$$

[4.1]

Foram utilizados os valores de c_v (coeficiente de adensamento) de $2,09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\sigma = 6 \text{ KPa}$) e $0,38 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\sigma = 100 \text{ KPa}$), para os solos salino e não salino respectivamente. Pela figura 4.11 estima-se o valor de a_v , e assim determina-se $m_v [a_v/(1+e_o)]$.

TABELA 4.10- Valores de c_v

TENSÃO	c_v (NS)	c_v (S)
KPa	$\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$
3	0,98	2,79
6	0,34	2,09
12	0,60	1,60
24	0,35	1,73
50	0,45	3,62
100	0,38	3,99

TABELA 4.11- Valores calculados do coeficiente de permeabilidade

k (NS)	k (S)
cm/s	cm/s
$2,50 \times 10^{-7}$	$1,14 \times 10^{-6}$

4.4 - PREPARO DAS AMOSTRAS

Descrevem-se, a seguir, as rotinas adotadas para o preparo das amostras.

4.4.1 Solo não salino

A mistura seca de caulim com 20% de bentonita era preparada com cerca de 500 g. A quantidade de água necessária para atingir a umidade de cerca de 210% (1,5 LL) era de 1100 ml. De modo a se ter uma boa homogeneização, jogavam-se 1000 ml da água num liquidificador industrial, e, aos poucos, a mistura de solo já previamente homogeneizada era adicionada. Cada porção adicionada, com cerca de 70 gramas, ficava homogeneizando com a água por no máximo 5 minutos, com o liquidificador

em funcionamento. No final, se transferia toda a mistura para uma bacia onde era feita uma homogeneização manual final, com ajuda de uma espátula, com os 100 ml de água restantes. Deste modo, não ficavam grumos no solo, como nos primeiros testes, quando a água era adicionada ao solo seco.

A mistura era então guardada em sacos plásticos duplos, e deixada em câmara úmida por 2 dias, para homogeneização físico-química dos componentes. Este tempo foi definido e testado, verificando-se que era suficiente para ocorrer uma estabilização dos valores de índices físicos e concentrações na solução intersticial.

4.4.2 Solo salino

A salinização das amostras foi efetuada no laboratório do Departamento de Tratamento de Minérios do CETEM, devido à infra-estrutura disponível no local. A mistura seca, 800 g, e 4 litros da solução salina (30g/l de NaCl) já eram levados prontos.

Não era possível preparar-se toda a quantidade do material necessário para um ensaio de uma vez. Testes preliminares indicaram que o processo era mais eficiente quando a salinização era efetuada em etapas, numa proporção de 1(solo): 5(solução). Duzentos gramas da mistura seca eram misturados com 1 litro da solução num becher de 2 litros. Este becher era acoplado a uma célula de flotação com rotor de duas hélices de plástico. Deixava-se esta solução homogeneizando por 15 minutos, de modo a garantir um contato íntimo entre a solução e as partículas de solo. A figura 4.12 apresenta uma foto do conjunto.

Em seguida, o líquido era despejado num funil de Büchner, com diâmetro de 23 cm, acoplado a um kitassato de 2 litros. No fundo do funil, era colocado previamente um papel filtro. A figura 4.13 mostra a montagem do aparato. Um vácuo era então aplicado, de modo que o líquido era extraído e caía no kitassato. Com cerca de 10 a 15 minutos, se atingia a umidade desejada, cerca de 85%, que correspondia a 1,5LL do

solo salino. Este processo era repetido por 4 vezes, conseguindo-se assim a quantidade de solo suficiente para um ensaio de difusão. Nos primeiros testes, medidas de salinidade foram realizadas nas águas recolhidas no kitassato. Estes valores mostraram uma excelente repetibilidade com valores de condutividade elétrica variando de 25 a 30 mS/cm, próximos ao valor da condutividade da solução salina que é de 30 mS/cm. Estas medidas limitaram-se aos testes preliminares, não sendo realizadas rotineiramente.

As quatro porções eram colocadas em sacos plásticos, para, em seguida, no laboratório de Geotecnia do PEC/COPPE, serem misturadas e homogeneizadas manualmente da mesma forma que o solo não salino. Igualmente, o material era colocado em sacos plásticos duplos e posto na câmara úmida por dois dias. Testes realizados mostraram que, com dois dias, já havia uma estabilização físico-química da amostra.

4.5 DEFINIÇÃO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS

De forma a se avançar na compreensão de como ocorrem a difusão e a interação solo contaminante, para os solos não-salino e salino, foram definidas soluções simples utilizando os elementos existentes em maior quantidade no chorume do Aterro de Gramacho, uma mistura destes elementos e, por fim, o chorume integral.

A tabela 4.12 reapresenta as concentrações no chorume coletado em Gramacho, em abril de 1996, por um grupo de pesquisa da Escola de Química da UFRJ, que cedeu para esta pesquisa cerca de 1 litro. Este chorume era guardado em geladeira. As medidas dos elementos Cl^- , Na^+ , K^+ foram feitas em setembro de 1996 no laboratório de Química dos Solos do PEC/COPPE, as de Ca^{++} e Mg^{++} no Departamento de Análises Químicas e Meio Ambiente do CETEM/CNPq e as de NH_4^+ na Escola de Química da UFRJ. As análises realizadas no laboratório de Química dos Solos utilizaram os seguintes métodos (EMBRAPA,1995): na determinação de cloreto, titulação potenciométrica com AgNO_3 e, na determinação de Sódio e Potássio, fotometria de chama.

TABELA 4.12 - Concentrações no chorume de Gramacho (setembro de 1996)

ÍON	CONCENTRAÇÃO(mg/l)
Cl ⁻	4124
Na ⁺	2925
K ⁺	1725
Ca ⁺⁺	182
Mg ⁺⁺	55
NH ₄ ⁺	1330

Na tabela 4.13, apresentam-se as concentrações das monossoluções com cloretos de Na⁺, K⁺ e NH₄⁺. Um cálculo estequiométrico foi realizado, definindo assim as concentrações a serem utilizadas nas monossoluções e também na mistura destes três elementos, de forma a aproximar o melhor possível dos níveis do chorume.

Os ensaios com o chorume foram os últimos a serem realizados, no final de maio de 1997. Antes do início do ensaio, foi realizada uma nova medida de concentrações para Cl⁻, Na⁺ e K⁺. Estes resultados dos cátions forneceram valores mais baixos do que os medidos anteriormente (abril de 1996), conforme pode ser verificado na tabela 4.14. Decidiu-se fazer uma pequena correção desses valores. Como o método de determinação do NH₄⁺ só foi implementado em julho de 1997 no laboratório de Química dos Solos, utilizando o método do colorimetria por reagente de Nessler (EMBRAPA,1993), nenhuma correção deste íon foi produzida. As concentrações medidas e corrigidas no chorume estão apresentadas na tabela 4.14, sendo a determinação do amônio referente a julho de 1997.

Os valores obtidos para os cátions, exceto para o amônio, que ficou cerca de 55 % mais baixo, estão próximos dos valores das monossoluções e da mistura.

As concentrações utilizadas para a realização das isotermas serão discutidas no capítulo de apresentação de resultados.

TABELA 4.13 - Concentrações das monossoluções e mistura

	Solução	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
NaCl (1)	7	4247,9	2752,1	-	-
KCl (2)	3,3	1566	-	1725	-
NH ₄ Cl (3)	5,0	3371	-	-	1700
MISTURA	(1) 6,8	8885,3	2700	1500	1700
	(2) 2,8				
	(3) 5,0				

TABELA 4.14 - Concentrações no chorume (maio de 1997)

	MEDIDO	CORRIGIDO
	(mg/l)	(mg/l)
Cl ⁻	3291	4331
Na ⁺	2125	2725
K ⁺	1100	1575
NH ₄ ⁺	1091	-

4.6 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS

De modo a se dar uma noção do conjunto de todas as amostras ensaiadas, apresenta-se, a seguir, um resumo dos índices físicos, composição química da água intersticial e curvas de adensamento obtidas ao final do mesmo. Informações relativas a cada amostra estão apresentadas em folhas individuais no Apêndice I. Para a monossolução de KCl, se encontram resultados indicando 3, 4 dias ou 7 dias, referindo-se ao tempo correspondente de duração do ensaio de difusão. Uma outra amostra foi ensaiada com índice de vazios igual a 5, com o intuito de se verificar a influência do índice de vazios sobre a difusão.

As tabelas 4.15 e 4.16 apresentam um resumo dos índices físicos obtidos após adensamento para amostras não salinas e salinas respectivamente. Para teores de umidade, incluem-se também os valores antes do adensamento. Os valores de desvio-padrão destes índices indicam a boa repetibilidade obtida nos ensaios. Verifica-se que o objetivo de se ter amostras em condições semelhantes pode ser considerado atendido.

As concentrações químicas das soluções intersticiais destes ensaios estão resumidas nas tabelas 4.17 e 4.18 para os solos não-salinos e salinos respectivamente. Nos primeiros ensaios não-salinos, não foi sistematizado determinar pH e condutividade elétrica específica da solução intersticial inicial, por isto não se dispõe destes resultados.

Verifica-se que, em termos gerais, houve uma boa repetibilidade das concentrações dos elementos em estudo. Para o solo não-salino, ensaio KCl e=5, a concentração do potássio é que está um tanto acima, porém num nível que se julga pouco comprometedor na análise de resultados. Nos ensaios salinos, a única amostra que destoa é a do ensaio NaCl; porém, em função de resultados de pH e condutividade elétrica específica, ponderou-se que era uma amostra claramente salinizada. O íon amônio não estava presente na solução intersticial dos dois tipos de amostras.

Um resumo do adensamento a que as amostras foram submetidas através das curvas de recalque versus logaritmo do tempo está apresentado para o solo não-salino e salino nas figuras 4.14 e 4.15 respectivamente. A curva de KCl 3 dias não está apresentada pois, neste ensaio, ocorreram problemas na leitura do defletômetro. Observa-se que a maioria dos ensaios não-salinos não atingiu o adensamento secundário, enquanto que, nos ensaios salinos, tal ocorreu. O tempo do processo de adensamento após a conclusão do carregamento deveria ter sido mais longo para os ensaios não-salinos, de modo a se garantir que o adensamento secundário tivesse sido alcançado. No entanto, pelos índices físicos apresentados na tabela 4.15, não houve comprometimento na repetibilidade e nenhum processo de adensamento ocorreu ao longo do ensaio de difusão.

TABELA 4.15- Índices físicos finais (após adensamento) dos ensaios não salinos

ENSAIO	w_i	w_f	e	n	h	ρ_d
	(%)	(%)	-	-	(cm)	(g/cm ³)
KCl (3 dias)	219,69	87,66	2,33	0,70	4,8	0,79
KCl (7 dias)	209,74	86,55	2,33	0,70	5,03	0,79
KCl e=5	211,89	183,71	4,90	0,83	4,74	0,45
NaCl	210,00	85,57	2,38	0,70	4,97	0,78
NH ₄ Cl	218,20	87,71	2,43	0,71	4,95	0,77
MISTURA	221,00	94,48	2,53	0,72	4,96	0,75
CHORUME	207,00	86,02	2,43	0,70	4,95	0,79
média	214,27	88,00	2,41	0,71	4,97	0,79
desvio padrão	6,03	3,29	0,08	0,01	0,03	0,01

OBS.: 1) w_i = unidade de moldagem do ensaio

w_f = unidade após o adensamento da amostra

2) os valores de média e desvio-padrão excluem o ensaio KCL e=5

TABELA 4.16 - Índices físicos finais (após adensamento) dos ensaios salinos

ENSAIO	w_i	w_f	e	n	h	ρ_d
	(%)	(%)	-	-	(cm)	(g/cm ³)
KCl (4 dias)	78,65	68,64	1,89	0,65	5,28	0,91
KCl (7 dias)	82,23	70,12	1,82	0,65	5,13	0,93
NaCl	83,26	73,47	1,87	0,65	4,95	0,91
NH ₄ Cl	79,30	70,85	1,89	0,65	5,6	0,92
MISTURA	78,68	69,39	1,89	0,64	5,41	0,91
CHORUME	80,56	72,77	2,03	0,67	5,26	0,87
média	80,45	70,87	1,90	0,65	5,27	0,91
desvio padrão	1,94	1,90	0,07	0,01	0,22	0,01

OBS.: 1) w_i = unidade de moldagem do ensaio

w_f = unidade após o adensamento da amostra

TABELA 4.17- Concentrações químicas da solução intersticial
ensaio não salino

ENSAIO	Cl ⁻	Na ⁻	K ⁺	pH	cond. Elétrica
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	-	(mS/cm)
KCl (3 dias)	207,9	395,0	1,7	_*	_*
KCl (7 dias)	207,9	435,0	2,8	_*	_*
KCl e=5	242,5	460,0	10,5	_*	_*
NaCl	225,2	425,0	2,0	_*	_*
NH ₄ Cl	242,4	395,0	_*	8,61	2,26
MISTURA	230,9	415,0	3,1	_*	_*
CHORUME	225,2	425,0	2,6	_*	_*
Média	226,0	421,4	3,8	_*	_*
Desvio padrão	14,3	22,9	3,3	_*	_*

Obs.: * não foi medido

TABELA 4.18- Concentrações químicas da solução intersticial
ensaio salino

ENSAIO	Cl ⁻	Na ⁻	K ⁺	pH	cond. Elétrica
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	-	(mS/cm)
KCl (3 dias)	18595,0	12600,0	6,1	7,88	26,1
KCl (7 dias)	18709,9	12875,0	8,4	8,38	30,5
NaCl	15938,0	10875	7,1	7,85	26,4
NH ₄ Cl	18363,0	12375	7,1	8,0	27,9
MISTURA	18595,0	12600	6,1	7,88	26,1
CHORUME	19633,9	13125	6,6	_*	_*
Média	18305,7	12408,3	6,9	8,00	27,9
Desvio padrão	1241,2	794,6	0,9	0,22	1,89

Obs.: * não foi medido

CURVAS GRANULOMÉTRICAS

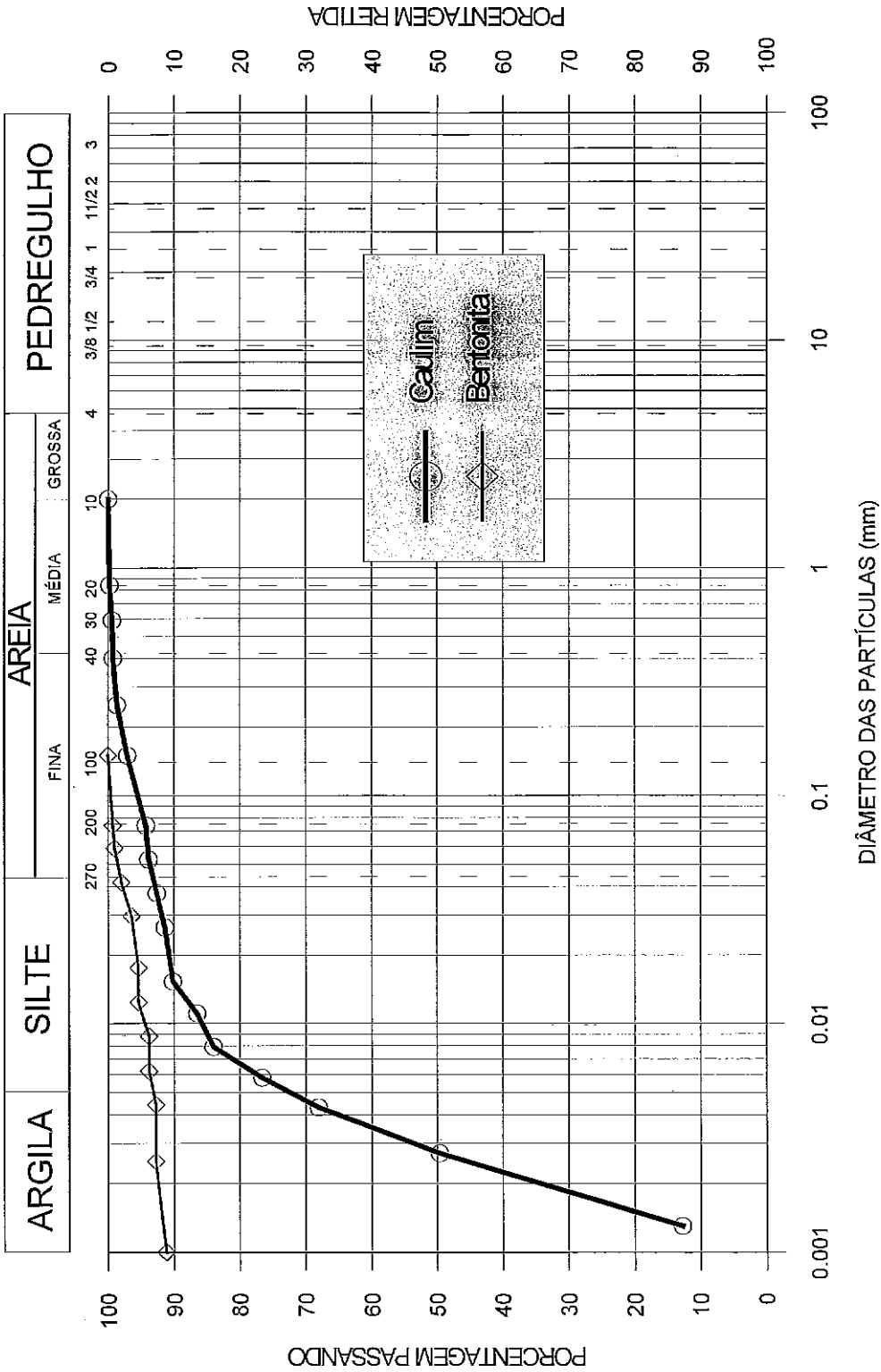


FIGURA 4.1 - Curva Granulométrica do Caulim e da Bentonita

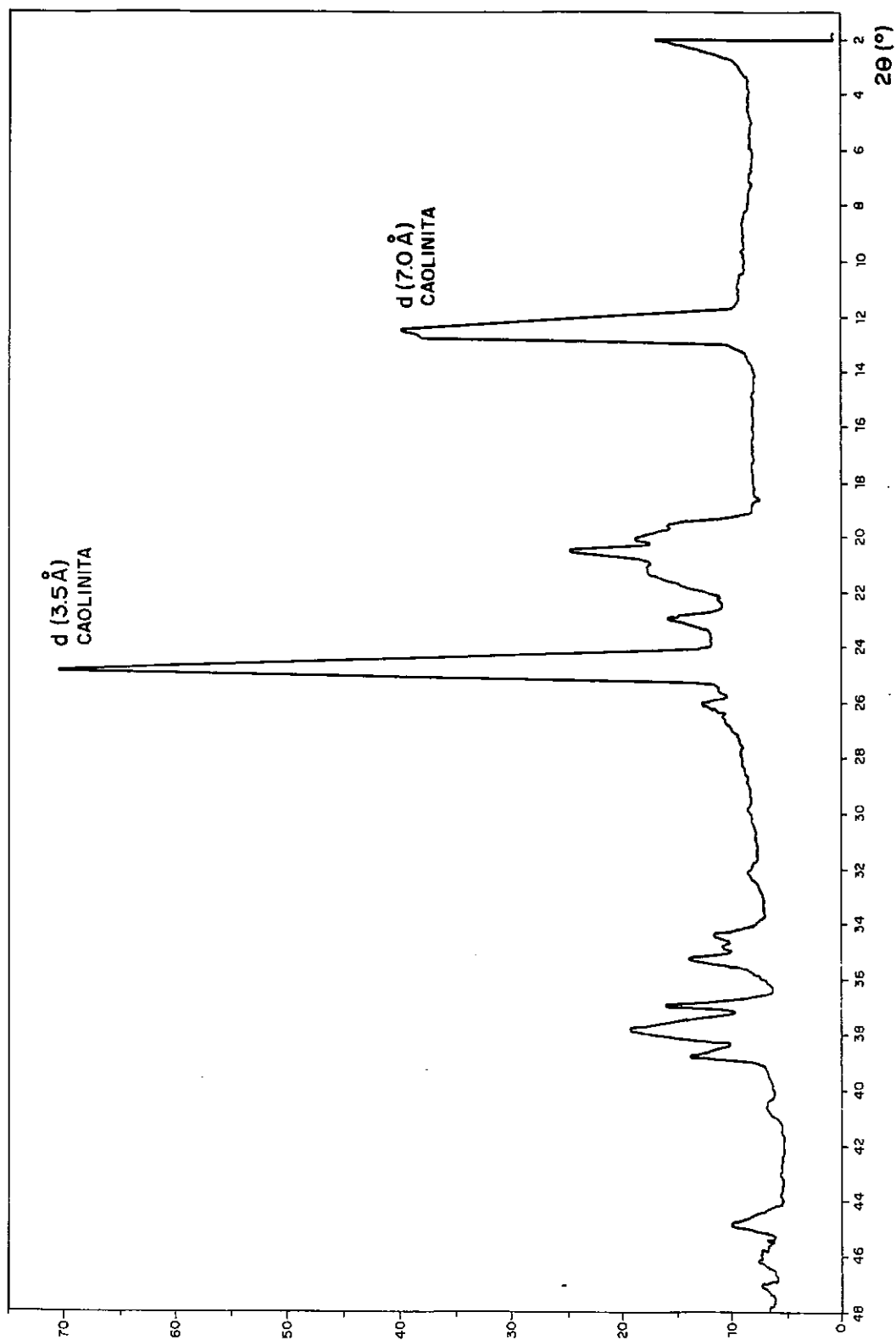


FIGURA 4.2 - Difratoograma do Caulim

CURVAS GRANULOMÉTRICAS

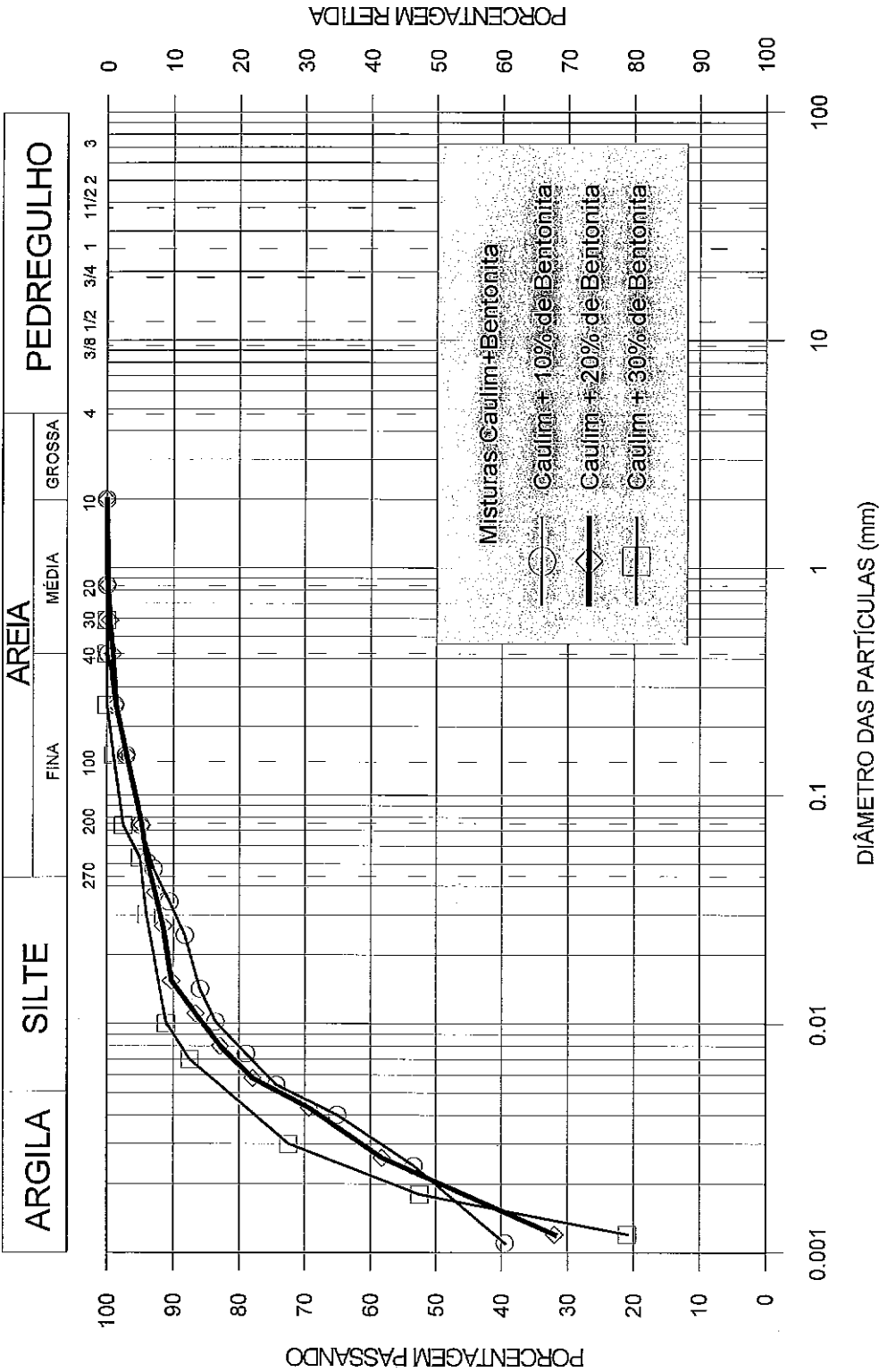


FIGURA 4.3 - Curvas Granulométricas das Misturas

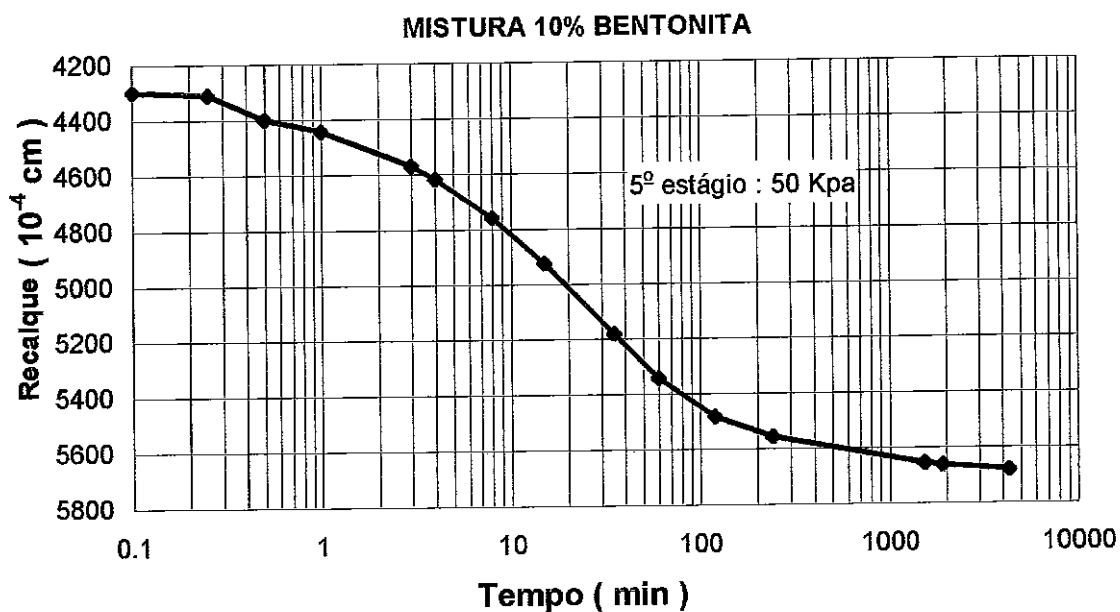


FIGURA 4.4 - Recalque x log t - mistura 10%

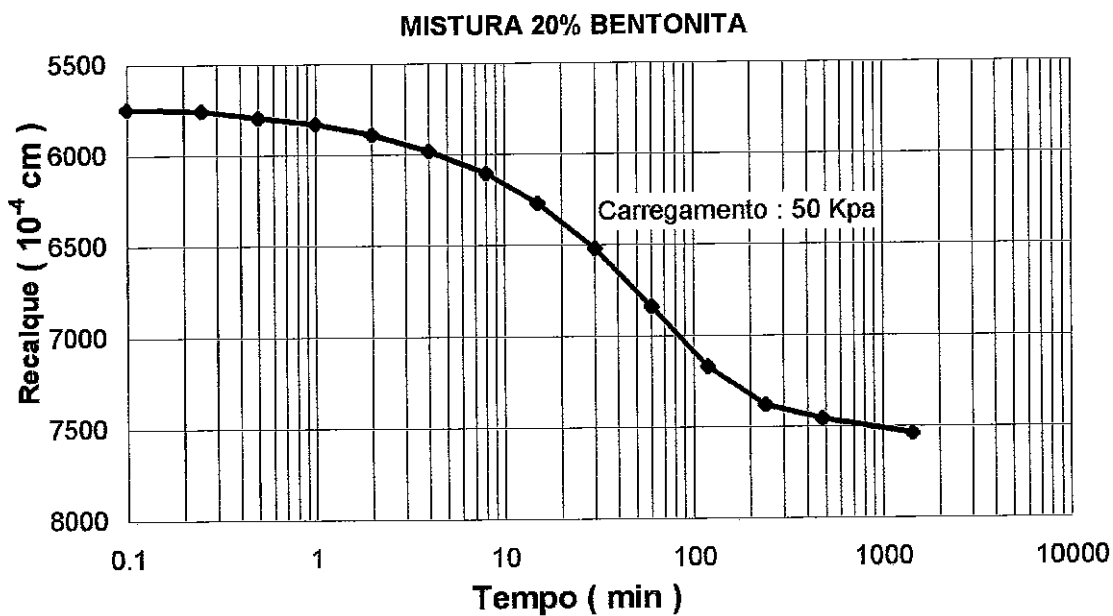


FIGURA 4.5 - Recalque x log t - mistura 20%

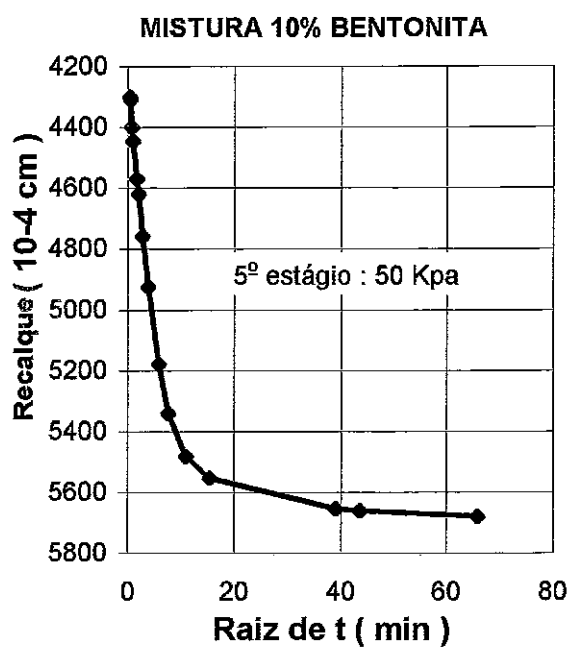


FIGURA 4.6 - Recalque x $\sqrt{t}$ - mistura 10%

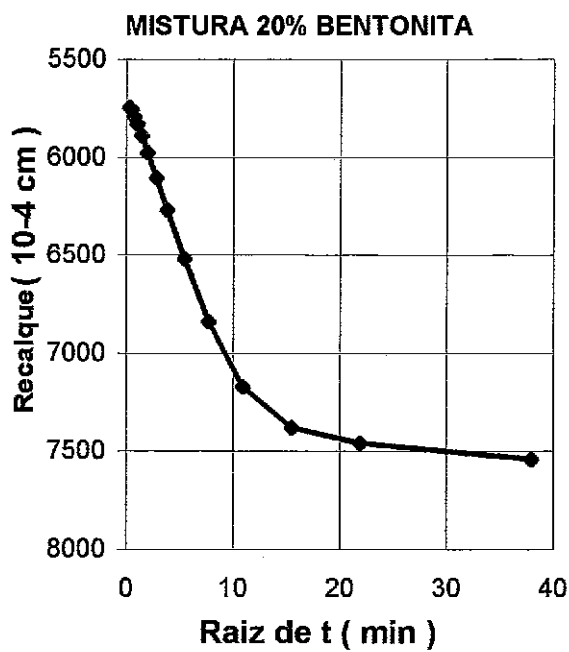


FIGURA 4.7 - Recalque x $\sqrt{t}$ - mistura 20%

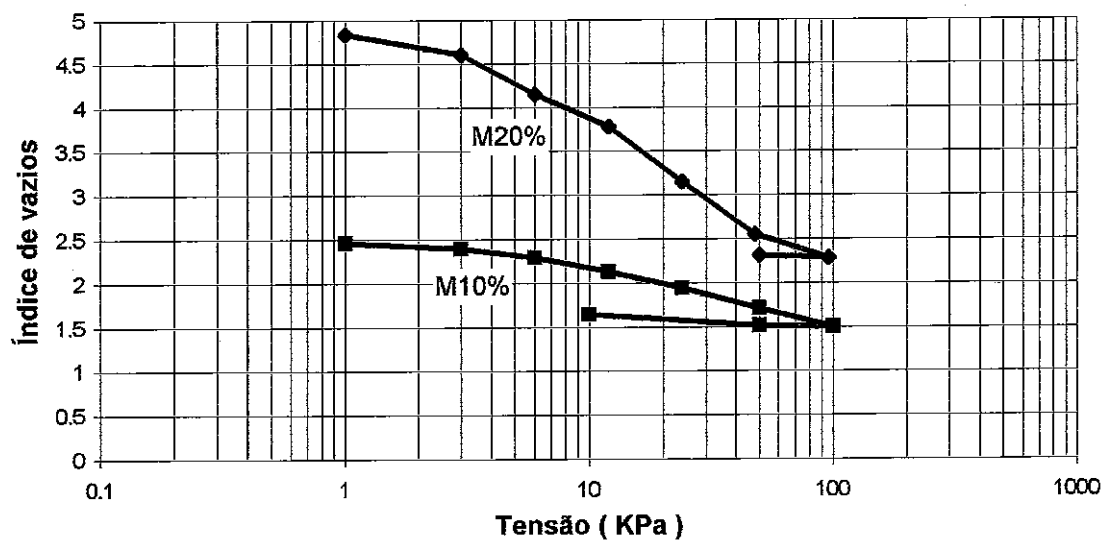


FIGURA 4.8 - e x $\log p$ - mistura 10% e 20%

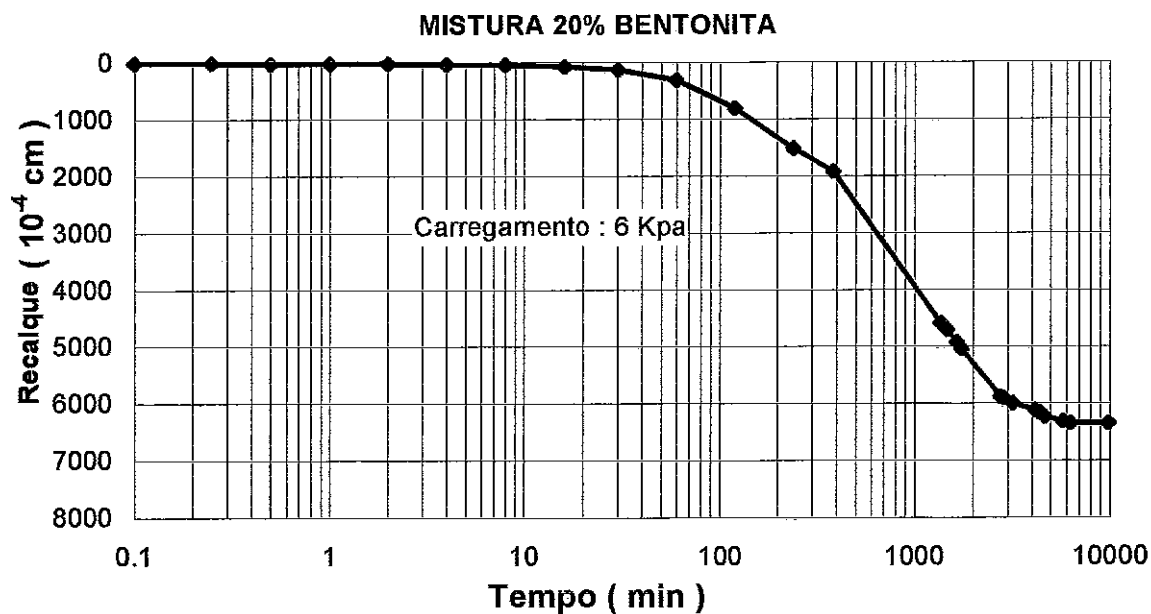


FIGURA 4.9 - Recalque x $\log t$ - teste de adensamento na célula de difusão

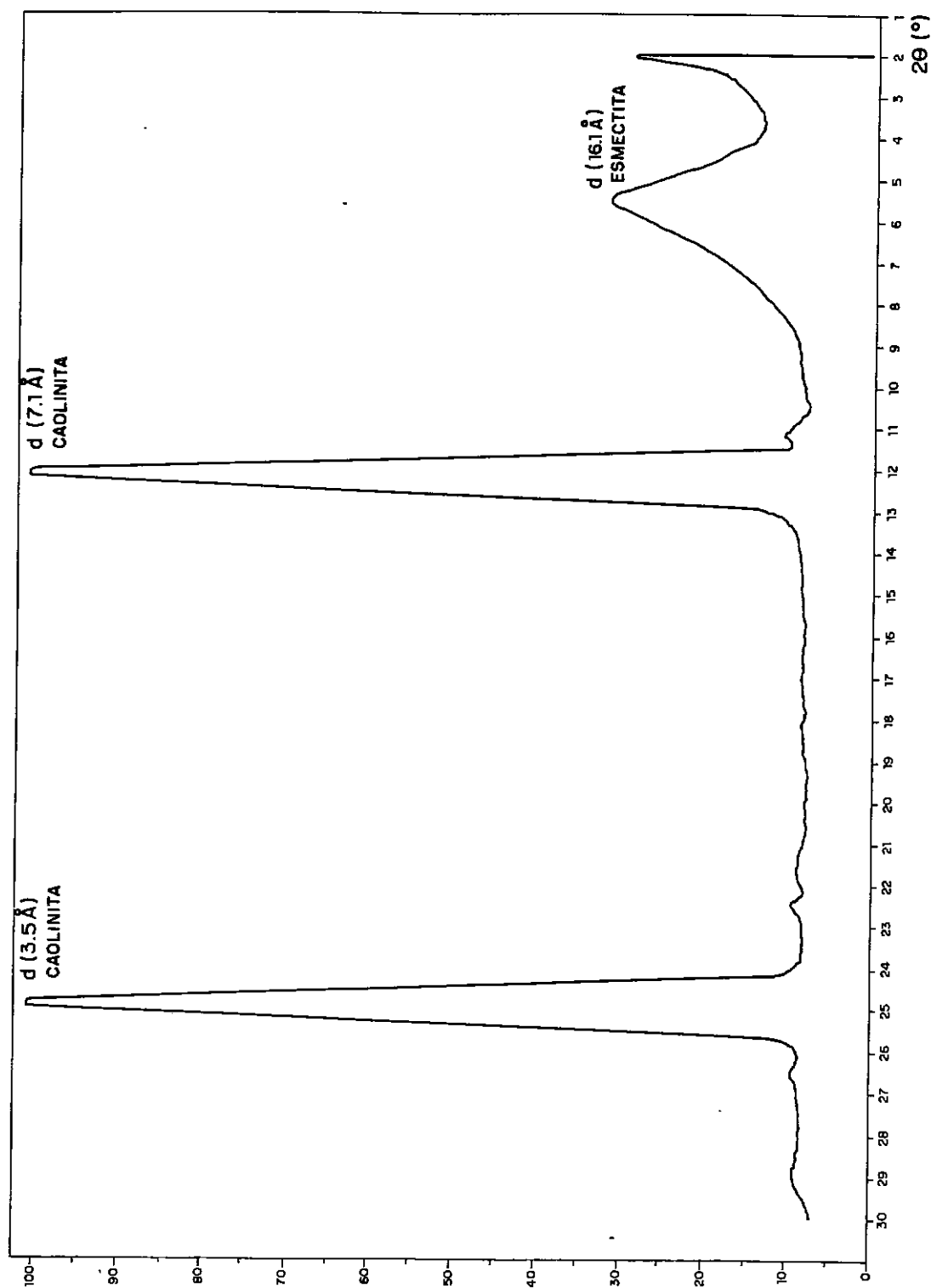


FIGURA 4.10 - Difratoograma da Mistura 20%

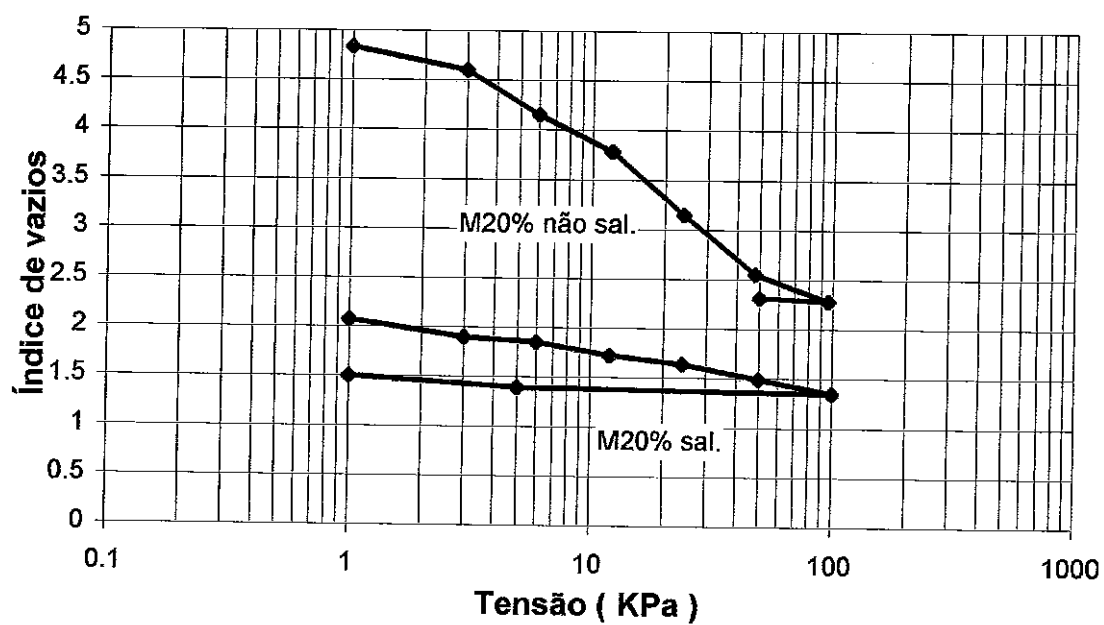


FIGURA 4.11 - e x log p - mistura 20% - salino e não salino

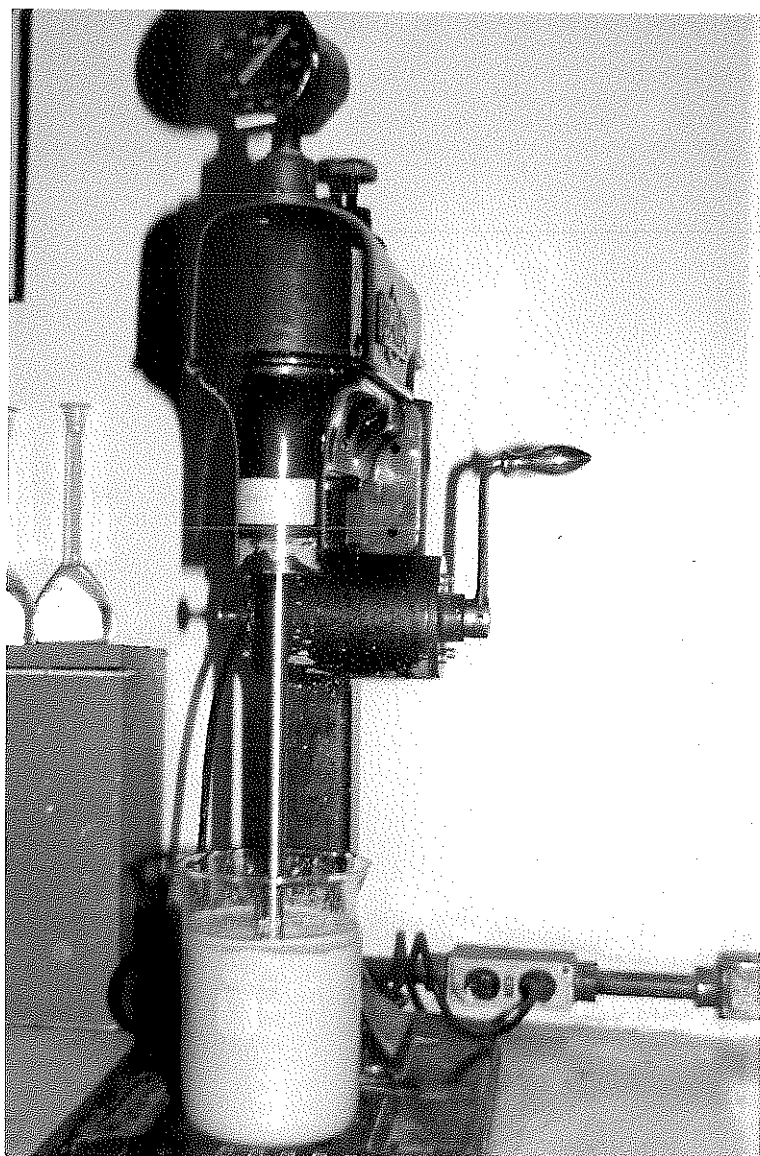


FIGURA 4.12 - Célula de Flotação

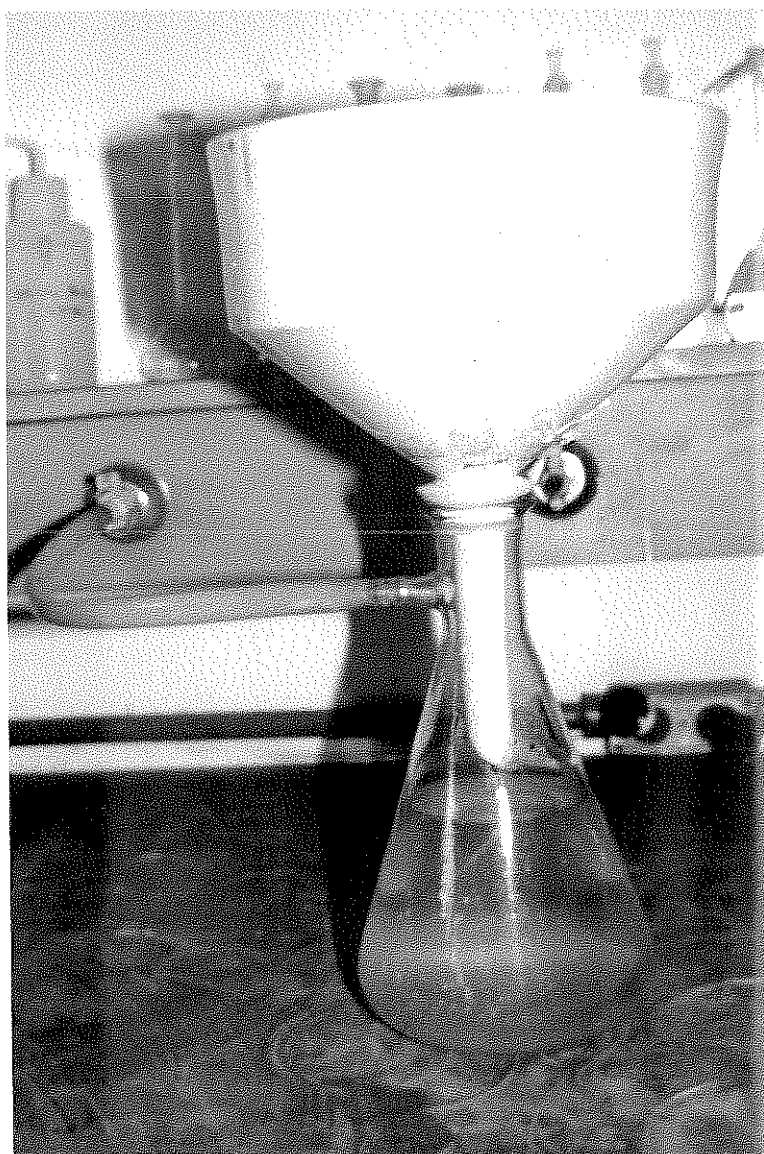


FIGURA 4.13 - Funil de Büchner e Kitassato

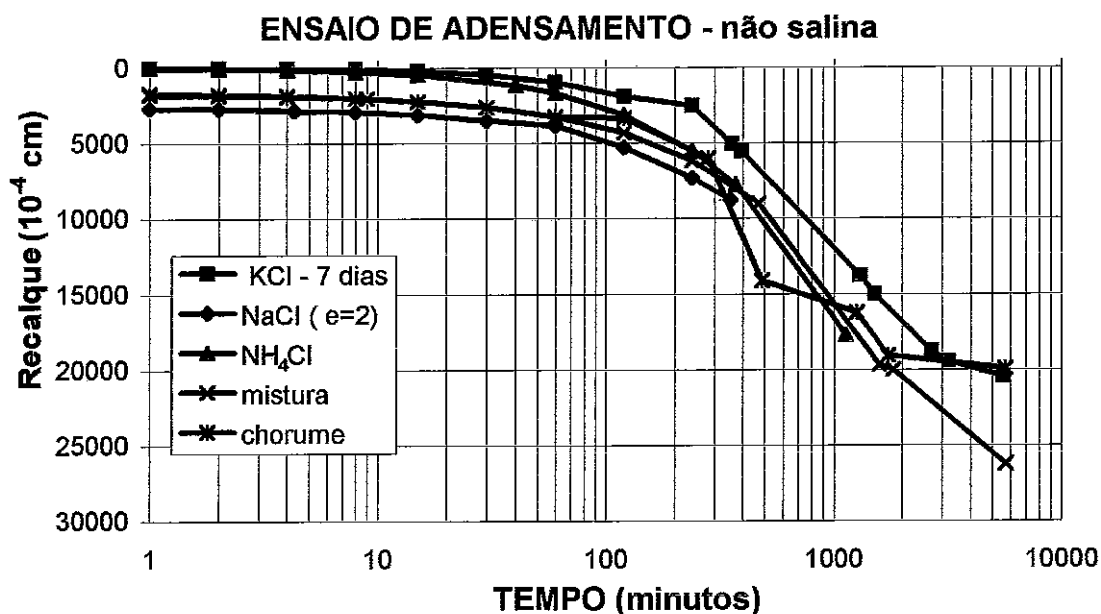


FIGURA 4.14 - Conjunto das curvas de adensamento para o solo não salino

Obs.: a denominação dada corresponde às soluções da difusão; o adensamento das camadas foi realizado com a mesma solução intersticial (não salina e salina)

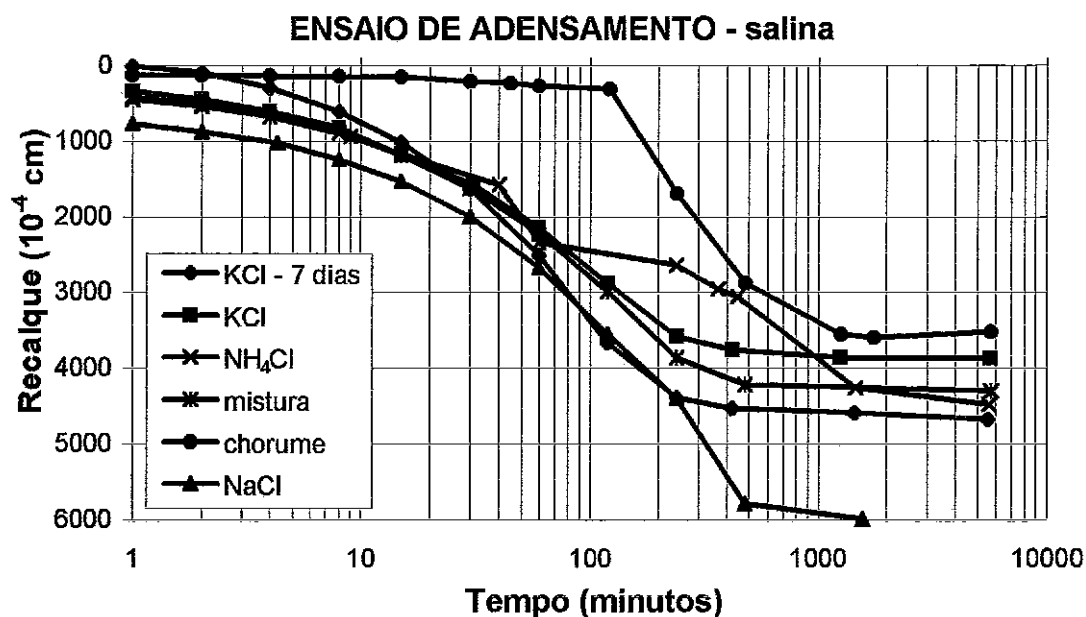


FIGURA 4.15 - Conjunto das curvas de adensamento para o solo salino

CAPÍTULO 5

PROCEDIMENTOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS

5.1 INTRODUÇÃO

Descrevem-se neste capítulo os equipamentos e os procedimentos dos ensaios efetuados na pesquisa.

Ensaio de *equilíbrio em lote* ("batch-tests") para definição dos parâmetros de sorção, e ensaios de *difusão*, para determinação dos parâmetros de transporte, constituem-se no principal suporte experimental da pesquisa.

Alguns ensaios com o equipamento DKS ("Difusion, Konvektion, Sorption"), proveniente da Universidade de Ruhr, Alemanha, também foram conduzidos. Estes ensaios foram realizados como trabalho de fim de curso da engenheira Raquel Velloso (Velloso,1997).

5.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE ("BATCH-TESTS")

Estes ensaios têm o objetivo de medir o quanto uma determinada quantidade de solo, em contato com uma solução contendo um ou mais elementos, é capaz de adsorver ou sorver os íons em questão. Trata-se de um ensaio clássico na Ciência do Solo, pois Thompson em 1848, pela primeira vez, observou a sorção de íons por um solo (Castro, 1997).

5.2.1 Ensaio de equilíbrio em lote convencional

São ensaios simples que podem ser realizados num curto espaço de tempo (dois dias). Uma amostra do solo seco ao ar, pulverizada, é misturada com um volume conhecido da solução, numa determinada concentração inicial, numa proporção mínima de 1(solo): 4(solução) (norma EPA). Este procedimento é repetido para 5 níveis de concentração.

Nesta pesquisa, foi utilizada a proporção 1(solo): 10(solução), 5 gramas de solo pulverizado e 50 ml da solução. Os tubos fechados de teflon, material quimicamente resistente, contendo a mistura eram levados a um agitador de 150 rpm, que permitia a agitação durante 24 horas, a temperatura constante.

Após este tempo, a separação entre solo e líquido era realizada por centrifugação. O líquido era armazenado para determinação da concentração de equilíbrio. Nenhuma medida é efetuada no solo; este, após o processo de centrifugação, é jogado fora. Todas as análises químicas acontecem na solução, e a quantidade sorvida é obtida por diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio no líquido. A seguinte equação determina a quantidade de massa da substância química sorvida pelo solo:

$$x/m = [(C_0 - C) V] / M \quad [5.1]$$

onde: x/m = quantidade de massa sorvida por unidade de massa [M/M]

C_0 = concentração inicial [M/L³]

C = concentração de equilíbrio [M/L³]

V = volume da solução [L³]

M = massa de solo seco [M]

O gráfico plotado é quantidade de massa sorvida x concentração de equilíbrio da solução, para os vários níveis de concentração. Os tipos de modelos existentes para ajustar os gráficos obtidos (isotermas) já foram discutidos no capítulo 2.

5.2.2 Ensaio de equilíbrio em lote estruturado

Este ensaio é uma nova proposição de se medir a sorção na amostra estruturada. A filosofia é a mesma do ensaio convencional, onde se permita que as trocas entre solo e solução ocorram até atingir o equilíbrio. A dificuldade do ensaio está exatamente em se determinar quando este equilíbrio ocorreu.

Foi realizada apenas uma isoterma com o material não salino. O solo foi preparado, moldado e adensado na célula de difusão, conforme será descrito no item 5.3.2. As soluções foram colocadas no reservatório e deixadas por, no mínimo, 4 semanas; era realizado um monitoramento semanal do soluto no reservatório. Quando o gráfico indicava que o equilíbrio havia sido atingido no reservatório, ou seja, a leitura no mesmo se mantendo constante por duas semanas, se encerrava o ensaio. Ao término do ensaio, o solo era seccionado, para retirada do líquido intersticial.

No entanto, como se verá na apresentação de resultados, este término de ensaio só pode ser definido através de tentativa. Isto dificulta muito a realização do ensaio, pois são ensaios longos.

Também devido à demora deste ensaio, foram determinadas quantidades sorvidas somente para três níveis de concentração.

5.3 ENSAIOS DE DIFUSÃO

5.3.1 O equipamento

A célula de difusão utilizada foi o modelo de Western Ontário, com reservatório simples, sem reservatório de coleta, tendo sido monitorada a concentração do soluto no reservatório ao longo do ensaio. Não foi utilizada a haste plástica que permite manter-se uma rotação constante no reservatório visando à homogeneização da solução, pois os ensaios foram de curta duração (3 e 4 dias).

A célula consiste de um cilindro de material inerte fabricado nas seguintes dimensões: diâmetro interno de 10 cm e altura de 12,8cm. Este era acoplado a uma base do mesmo material, com um espaço ranhurado para a pedra porosa de 4 mm de espessura; a vedação do sistema cilindro x base era realizada por um "o-ring". Esta base tem um dreno de saída para a água intersticial da amostra, o que permitiu que o adensamento da

amostra fosse feito dentro da célula. O dreno tinha uma tampa rosqueada que impedia qualquer fluxo, quando assim fosse necessário.

Duas células foram fabricadas em acrílico com paredes de 2 cm. de espessura, material que facilita a visualização da amostra. Mais 3 células foram confeccionadas em resina, que não se mostrou um material muito adequado, pois, além de não permitir uma boa visualização da amostra, "trabalhava", isto é, apresentava variações nas dimensões com oscilações de temperatura. Foi necessário, para se cumprir a programação delineada, que se utilizassem os dois tipos de células.

As células de acrílico tinham um colarinho de 6 cm de altura, que facilitava a moldagem da amostra.

Um pistão confeccionado em nylon, com uma pedra porosa de 5 mm na sua extremidade, tinha a sua haste acoplada a um sistema de carregamento para o adensamento da amostra.

5.3.2 Metodologia do ensaio

O solo preparado, conforme descrito no capítulo 4, era moldado procurando obter-se uma repetibilidade das características físicas da amostra em termos de índice de vazios e densidade.

Moldagem

O procedimento de moldagem para os dois tipos (não salina e salina) de amostra era basicamente o mesmo. Primeiro a amostra, que havia ficado por dois dias na câmara úmida, era colocada com a ajuda de uma espátula na célula de difusão, já previamente pesada. Testes preliminares haviam indicado como 5,5 cm e 10 cm a altura de solo necessária a ser colocada dentro da célula, antes do estágio de adensamento, respectivamente para as amostras salinas e não salinas. Marcas feitas nas células

indicavam estas medidas; porém, sempre eram realizadas medidas com o paquímetro. Nas células de acrílico, que eram utilizadas para os solos não salinos, o colarinho era acoplado para facilitar a moldagem, pois a quantidade de solo colocada era maior.

Adensamento

Após a pesagem do conjunto célula mais solo, a amostra era submetida ao adensamento. Conforme relatado no capítulo 4, de modo a se obter o mesmo índice de vazios para as amostras salina e não salina, em torno de 2, a amostra salina era adensada a baixas pressões (6 KPa), enquanto a não salina era adensada a uma pressão de 100 KPa. O pistão era então colocado na célula, ficando a pedra porosa em contato com o topo da amostra.

Para a amostra salina, um pendural acoplado à haste do pistão permitia a colocação de pesos diametralmente opostos (cerca de 1800 gramas de cada lado). A figura 5.1 mostra uma foto do conjunto. O defletômetro era acoplado na parte superior do pendural. A drenagem era feita pela base da célula de difusão. Eram realizadas medidas convencionais de tempo para o adensamento, de modo que se obtivesse para cada ensaio a sua curva. O adensamento era deixado por 72 horas, para garantir a entrada no trecho secundário da curva. O descarregamento da amostra era feito de uma só vez, controlando-se a medida de expansão, que era mínima.

Para a amostra não-salina, o adensamento não podia ser realizado com o mesmo pendural da salina, pois desejava-se atingir 100 KPa. Um pendural para pesos maiores acoplado a um sistema de reação teve de ser utilizado. O carregamento não podia ser realizado de uma única vez, e dois dias eram necessários para adensamento da amostra. No primeiro dia, a amostra era submetida a três estágios de carregamento: 78, 177 e 373 N. Cada estágio era deixado por pelo menos uma hora, sendo realizadas as leituras convencionais neste período. No segundo dia, 570 e 765 N eram colocados, sendo que, para o último estágio, o ciclo completo de leituras de adensamento era monitorado. Este último estágio de carregamento era mantido por 72 horas. Após este período, o

descarregamento dessas amostras era realizado de forma paulatina, seguindo a ordem inversa do carregamento, controlando-se a expansão.

Difusão

Adensada a amostra, cuja altura final variava em torno de 5 cm, iniciava-se o ensaio de difusão propriamente dito. A drenagem de base da célula era fechada, e aproximadamente 500 ml de solução, cerca de 5 cm de altura no reservatório, eram colocados sobre a amostra. O conjunto era então fechado com uma tampa do mesmo material da célula para evitar a evaporação. Ele era deixado em uma sala isolada cuja temperatura variava de 25 a 28°C. A foto 5.2 mostra uma célula com o chorume no reservatório. No início do ensaio, era coletada uma amostra da solução, para se ter a concentração inicial no reservatório, e diariamente, preferencialmente à mesma hora, nova amostra era colhida. Utilizava-se uma seringa de 3 ml, com um capilar de plástico finíssimo acoplado à agulha, que se introduzia num ponto médio central da tampa. O líquido era guardado em potes etiquetados para posterior análise química.

A duração dos ensaios foi de 3 e 4 dias, respectivamente, para as amostras não salina e salina. Este tempo foi definido em função de testes preliminares, pois o ideal é o ensaio ser interrompido, antes que o perfil no solo indique uma variação muito grande da concentração na base, isto é, o valor medido na base seja quase igual à concentração inicial. Este controle não pode ser realizado pelas leituras no reservatório, mas somente ao final do ensaio, com a determinação das concentrações no líquido intersticial ao longo do comprimento da amostra.

Ao final deste período, se jogava fora a solução. A amostra era seccionada para posterior retirada do líquido intersticial, visando a se determinar o perfil de concentração no solo.

Para a retirada da amostra, a base da célula era desrosqueada liberando o fundo. Um cilindro com o mesmo diâmetro interno da célula era utilizado para extrusão da amostra. Lentamente, empurrava-se a amostra e cerca de 1 a 1,5 cm eram liberados de cada vez

para o seccionamento, com ajuda de um arco de fio. A fatia era pesada, medida, e uma cápsula para determinação de teor de umidade era retirada. O processo se repetia, até o final da amostra, perfazendo um total de quatro fatias.

Retirada dos líquidos intersticiais

O material da fatia era colocado dentro do equipamento de extração, que está mostrado desmontado na foto na figura 5.3. Consiste num cilindro de duralumínio, com diâmetro interno de 6,25 cm, atarrachado a uma base ranhurada com um pequeno orifício central de 6 mm de diâmetro, onde se encaixava a "pedra porosa" e o papel filtro. Esta foi fabricada em acrílico, com orifícios de 1 mm. A utilização de uma pedra porosa convencional saturada causou problemas de diluição dos líquidos intersticiais, pois a sua capacidade de armazenamento era de cerca de 10 ml, volume este muito significativo diante da quantidade retirada. Por isto, a utilização da "pedra porosa" de acrílico foi *vital* para a pesquisa.

Com o conjunto montado, preenchido parcialmente de solo, um tubo de plástico era atarrachado no orifício da base, para recolhimento do líquido. Como suporte deste tubo, havia outro cilindro de duralumínio, vazado, de modo que se pudesse acompanhar a quantidade de líquido que ia sendo extraída.

O conjunto era levado a uma prensa de deformação controlada, com capacidade de 10 toneladas. Um anel dinamométrico foi acoplado, de modo que se pudesse acompanhar a pressão máxima atingida. A velocidade utilizada foi de 0,06 cm/min. Esta velocidade foi definida após alguns testes. O principal requisito era obter-se uma velocidade que permitisse retirar o líquido num tempo não muito longo, porém sem romper a amostra, de modo que o líquido extraído saísse limpo. Com a velocidade utilizada, se extraía cerca de 12 a 15 ml em aproximadamente 2,5 horas, para as amostras não salinas. A tensão máxima atingida na média foi em torno de 8 MPa.

A experiência de Western Ontario relatada em Barbosa (1994) é de extrair a solução até 10 MPa, coletando assim nesta pressão somente a água livre presente nos poros do solo,

e não água absorvida. Salienta-se que o sistema daquela universidade é diferente do utilizado, pois se trata de uma célula de tensão controlada, que chega paulatinamente a 10 MPa e permanece neste valor, até a máquina ser desligada. Este processo era bem mais lento, levando cerca de 8 a 10 horas, até retirar a quantidade de líquido desejada.

Das amostras salinas, se retirava o líquido com a centrífuga de até 4000 rpm do setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia do PEC/COPPE. Este processo foi utilizado, pois era muito eficaz; em cerca de 15 minutos, se extraía a quantidade de líquido desejada. Em poucos casos, não foi possível retirar o líquido nesta centrífuga, pois a amostra ficou dispersa. Então, se utilizou o sistema extrator na prensa, como com as amostras não salinas.

O líquido obtido era recolhido para um tubo plástico e guardado à temperatura ambiente para posterior análise. Todas as análises foram realizadas no setor de Química dos Solos do Laboratório de Geotecnia do PEC/COPPE.

5.4 PERMEÂMETRO DKS

O equipamento DKS ("Diffusion, Konvektion, Sorption") foi desenvolvido na Universidade de Ruhr, Bochum, na Alemanha, em cooperação com a "Dywidag Environmentals", de Munique, por Jessberger e Onnich (1993). O ensaio é conduzido em regime de fluxo estacionário. Além da advecção e difusão, os efeitos da sorção podem ser avaliados na condição de equilíbrio. Pode-se determinar a permeabilidade, antes e depois da contaminação. As grandes vantagens deste equipamento residem no fato de as medidas de sorção ocorrerem na amostra estruturada, numa situação mais próxima da condição de campo, e na simplicidade da determinação do coeficiente de difusão molecular, D_e .

A figura 5.4 apresenta um corte esquemático do permeâmetro DKS. A amostra de solo, cujo procedimento de preparo foi o mesmo do ensaio de difusão convencional, é posicionada no centro do permeâmetro, num espaço que mede 80x80x20 mm. Promove-se o fluxo de uma solução com concentração constante no topo da amostra de solo,

enquanto água destilada flui na extremidade inferior. Desta forma, obtém-se um gradiente de concentração constante, que induz o transporte por difusão.

As partes do permeâmetro que estão em contato com a solução contaminada são feitas de material especial (PE, PVDF ou Viton), que não interagem com a solução. A figura 5.5 apresenta uma foto com o "layout" completo do equipamento. Em um reservatório, está a solução contaminada, enquanto noutro, água limpa, ambos com capacidade para 5 litros. Os reservatórios são conectados por tubos ao permeâmetro. A velocidade de fluxo é controlada por duas bombas peristálticas, uma em cada saída, superior e inferior. Após as bombas, na extremidade de saída do equipamento, ficavam as provetas graduadas para a coleta das amostras das soluções (superior e inferior), que eram recolhidas diariamente e levadas para análise química. No reservatório com água destilada, havia um termômetro para acompanhar a temperatura durante o ensaio. A vazão superior deve ser mantida igual à inferior para o ensaio de difusão pura.



FIGURA 5.1 - Adensamento da amostra salina

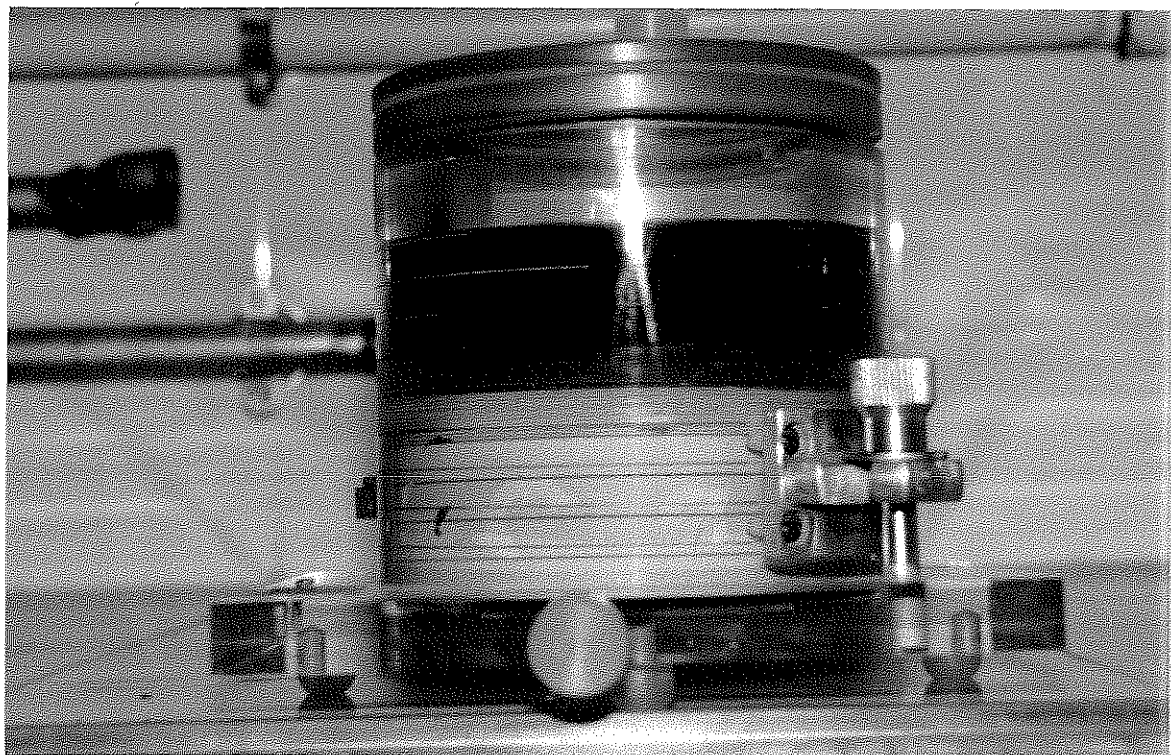


FIGURA 5.2 - Célula de difusão

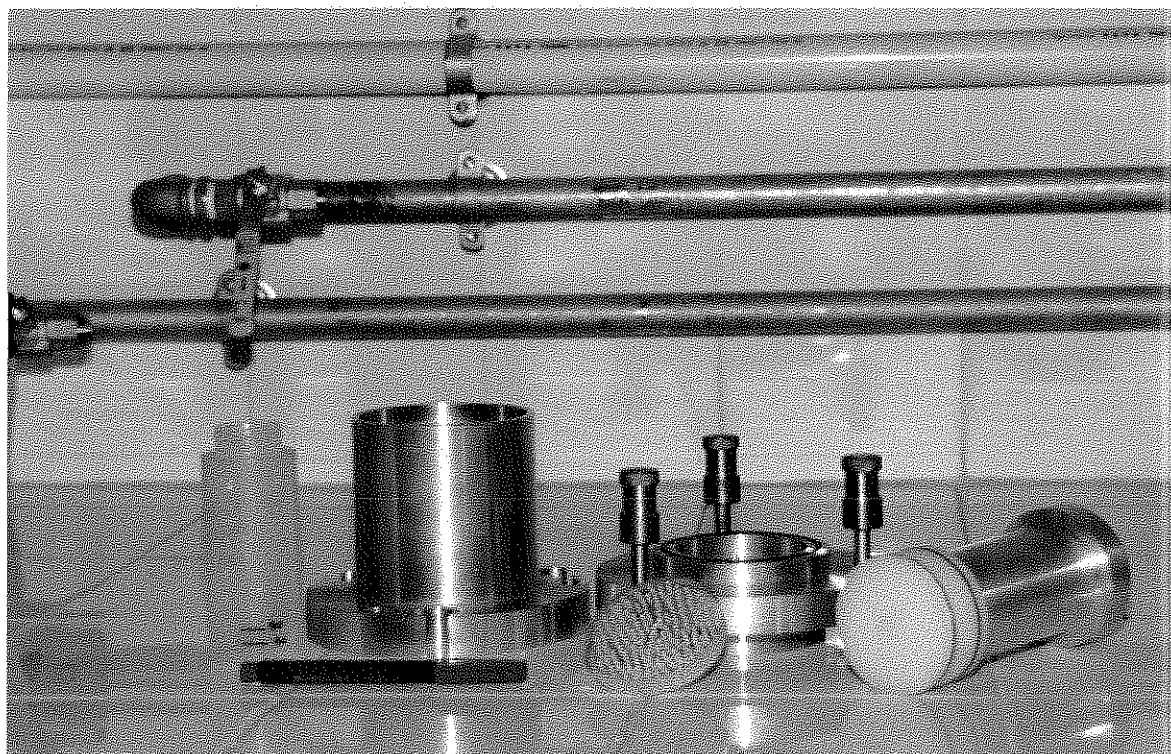
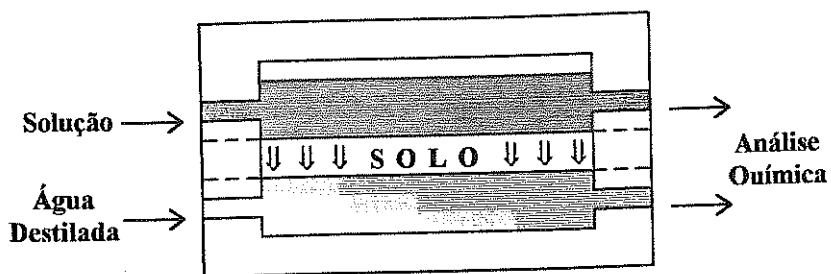


FIGURA 5.3- Extrator do líquido intersticial



**FIGURA 5.4 - Corte esquemático do permeômetro DKS
(modificado de Jesseberger e Onnich, 1993)**

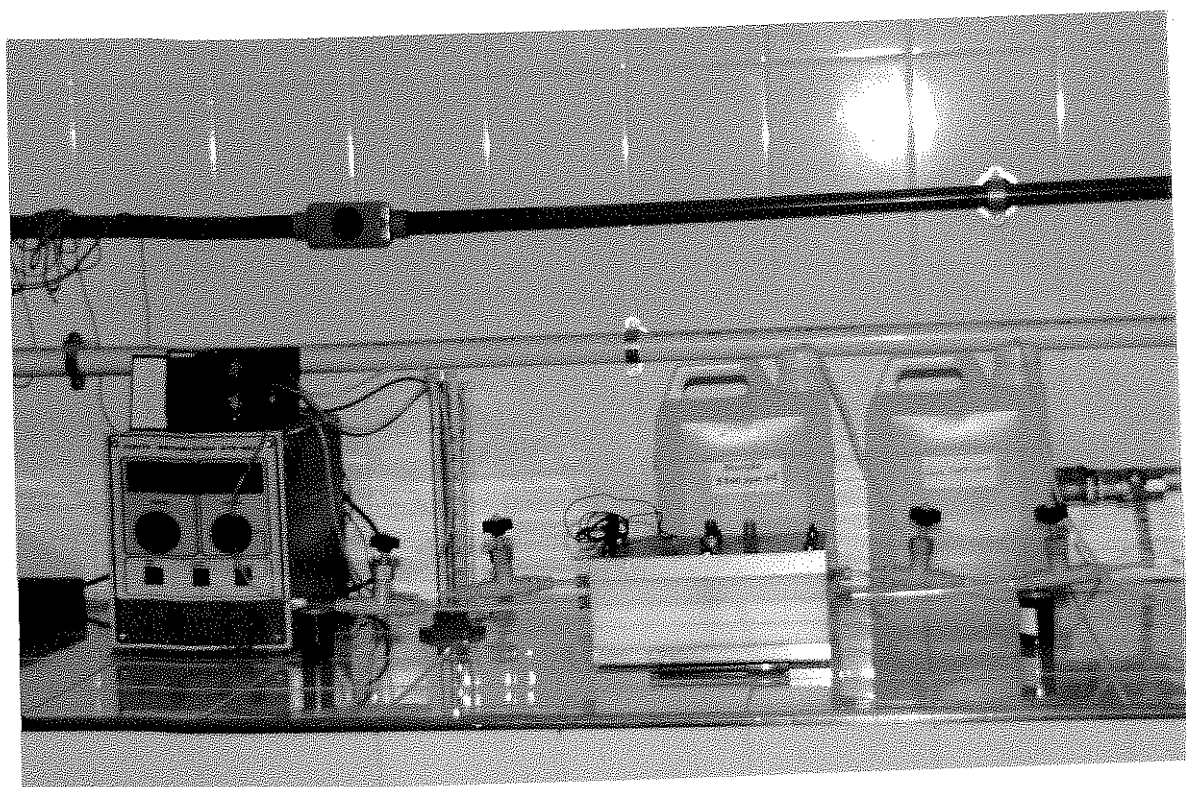


FIGURA 5.5 - "Layout" do DKS

CAPÍTULO 6

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE PRELIMINAR DOS ENSAIOS DE SORÇÃO E DIFUSÃO

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são mostrados os resultados dos ensaios e os parâmetros de *sorção* e de *difusão* para os diferentes solutos empregados. Inicialmente, apresentam-se os resultados dos ensaios com o permeâmetro DKS (Velloso,1997), pois seus resultados de sorção serão analisados conjuntamente com os do ensaio de equilíbrio em lote estruturado. A sorção com a sua modelagem é mostrada a seguir; estes resultados são utilizados nas análises dos perfis de concentração no solo obtidos através dos ensaios de difusão.

6.2 ENSAIOS COM O PERMEÂMETRO DKS

Foram realizados dois ensaios com o solo não salino (Velloso,1997), sendo o primeiro ensaio com cerca de 3300 mg/l de cloreto de potássio no reservatório superior, e o segundo com cerca de 2000 mg/l de KCl, denominados KCl 3300 e KCl 2000, respectivamente. As folhas de ensaio estão apresentadas nas tabelas I.1 e I.2 do apêndice I.1. Nelas, se lêem, entre outros dados, as medidas de concentração de Cl^- e K^+ no reservatório inferior ao longo do tempo. Estas medidas de concentração são transformadas em medidas de massa acumulada, e por fim, em taxa de emissão dos elementos, isto é, o quanto de potássio e cloreto passou para o reservatório inferior por hora. As taxas de emissão são plotadas em função do tempo de ensaio. Foram 12 dias de ensaio para o primeiro ensaio e 32 dias para o segundo. A figura 6.1 apresenta estes gráficos conjuntamente para os dois ensaios. Foi considerada fase estacionária quando a taxa de emissão se torna constante.

Determinação do coeficiente de difusão efetivo

A taxa de emissão é uma medida do fluxo químico na condição de regime permanente e, conforme já relatado no capítulo 2, a 1ª lei de Fick pode ser aplicada. Ela é assim expressa para solos saturados:

$$D_e = - \frac{\Delta x}{n \Delta C} \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad [6.1]$$

onde D_e = coeficiente de difusão efetivo [$L T^{-2}$]

$\Delta m / \Delta t$ = taxa de emissão [MT^{-1}]

Δx = espessura da amostra [L]

A = seção transversal da amostra [L^2]

n = porosidade

$\Delta C = C_0 - C_{est}$

C_0 = concentração da espécie química na solução fonte (superior) [ML^{-3}]

C_{est} = concentração da espécie química na solução inferior (base) na fase estacionária [ML^{-3}]

As tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores utilizados na determinação do coeficiente de difusão efetivo para os dois ensaios. Verifica-se que se obtiveram valores muito próximos de D_e para Cl^- e K^+ , e os dois ensaios forneceram praticamente os mesmos resultados. Aparentemente, D_e independe do nível de concentração, ou pelo menos varia muito pouco.

TABELA 6.1 - ENSAIO KCl - 3300

		Cl^-	K^+
C_0	(mg/l)	1559	1525
C_{est}	(mg/l)	284	273
ΔC	(mg/l)	1275	1252
$\Delta m / \Delta t^*$	(mg/h)	0,96	0,90
D_e	(m^2 /ano)	0,025	0,024

*taxa de emissão média na fase estacionária

TABELA 6.2 - ENSAIO KCl - 2000

		Cl ⁻	K ⁺
C _o	(mg/l)	1040	980
C _{est}	(mg/l)	225	216
ΔC	(mg/l)	815	764
Δm/Δt *	(mg/h)	0,65	0,61
D _e	(m ² /ano)	0,027	0,027

*taxa de emissão média na fase estacionária

Determinação dos parâmetros de sorção

A determinação dos parâmetros de sorção através do ensaio DKS passa pela definição da quantidade total de contaminantes (em massa) adsorvida até atingir-se a fase estacionária do ensaio, isto é, quando é esgotada a capacidade de sorção da amostra.

Esta quantidade é determinada com o auxílio do gráfico massa acumulada x tempo. Foi traçada neste gráfico, que está apresentado na figura 6.2, com o auxílio da equação 6.1, a reta correspondente aos coeficientes de difusão efetivos (D_e), definidos nas tabelas 6.1 e 6.2, porém com sorção nula. Os resultados dos ensaios DKS também são plotados, e, na fase final, estacionária, há um paralelismo entre as curvas (vide figura 6.2), podendo-se determinar a quantidade de massa total (em mg) de contaminante que ficou retida no solo, isto é, adsorvida, denominada S_{pk}. Conhecido o peso de sólidos do corpo de prova (em g), é possível determinar-se a quantidade de K⁺ adsorvida por peso de solo seco. A concentração de equilíbrio na solução intersticial da amostra será a média das concentrações no topo (reservatório com a solução fonte) e na base da amostra (reservatório inicialmente só com água). A tabela 6.3 apresenta os valores determinados. Eles serão utilizados posteriormente nas isothermas definidas na pesquisa. Os valores obtidos de taxa máxima de sorção são muito próximos, e sugerem que, para este solo, esta taxa seja independente de δC/δx na fase estacionária. Por outro lado, resultados obtidos por Jessberger et al. 1995, mostrados na figura IV.8 (apêndice IV), e

também determinados a partir do DKS, indicam que a quantidade sorvida aumentou com o crescimento do valor da concentração.

TABELA 6.3 - MEDIDAS DE SORÇÃO NO ENSAIO DKS

		ENSAIO 3300	ENSAIO 2000
S_{pk}	mg	65,0	70,0
P_s	g	50,3	54,5
taxa de K adsorvido	mg/g	1,29	1,28
C_{eq}	mg/l	899	598

6.3 ISOTERMAS

Os ensaios de equilíbrio em lotes convencionais (EL) foram realizados para os solos não salino (NS) e salino (S) com as monossoluções de NaCl, KCl e NH_4Cl . Posteriormente, em função das primeiras análises dos resultados, e devido ao já conhecido comportamento diferenciado quando ocorre a presença de mais íons na solução, se realizaram isotermas com a mistura dos três elementos e com o chorume de Gramacho, pois os perfis ao longo da amostra, obtidos com o ensaio de difusão para estes solutos (com mais íons) não ajustavam com os resultados determinados através das isotermas das monossoluções.

A proposição de uma tentativa de se medir a sorção na amostra estruturada, denominado equilíbrio em lote estruturado (ELE), foi realizada somente com o solo não salino para a monossolução de KCl, pois conforme já relatado no capítulo 5, estes (ELE) são ensaios muito longos. Pelo mesmo motivo, este ensaio foi realizado somente para três níveis de concentração. Seu resultado está apresentado no item da monossolução de KCl, para facilitar a comparação.

Os resultados dos ensaios convencionais (EL) estão apresentados sob forma de tabelas contendo os valores de concentrações iniciais e de equilíbrio dos íons envolvidos, e a quantidade sorvida do cátion (x/m) no apêndice I.2.1.

Os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote estruturado (ELE) estão apresentados no apêndice I.2.2.

6.3.1 Monossolução de NaCl

Ensaio, em amostras salinas e não salinas, foram efetuados para as seguintes concentrações de NaCl: 1000, 2000, 3000, 5000, 7000, 10000, 15000, 20000 e 30000 mg/l. Estes níveis elevados, pouco usuais, de concentração foram adotados objetivando avaliar-se o comportamento do material até níveis correspondentes ao preparo da amostra salina (30000 mg/l).

A figura 6.3 apresenta os valores de concentração de equilíbrio de Na^+ em solução e quantidade sorvida de Na^+ para ambos os solos. Para a amostra não salina o solo praticamente não sorveu nada, exceto, destoando da tendência geral, para a maior concentração de equilíbrio de sódio (12000 mg/l). A aparente dessorção indicada, cerca de 1 mg/g, está de acordo com a quantidade inicial de sódio presente na amostra. Consultando-se a tabela 4.8, obtém-se um valor de troca para o sódio de 12,54 meq/100g. Um miliequivalente de Na^+ contém 23 mg de sódio. Com uma simples regra de três se obtém que a concentração de sódio no solo não salino é de 2,88 mg/g. Portanto, a aparente quantidade dessorvida indicada na isoterma representa parte do sódio presente inicialmente na amostra.

No solo salino ocorre uma dessorção maior. Porém, como o solo foi salinizado com uma alta concentração de NaCl, na condição seco ao ar, estes sais ficam precipitados, e se redissolvem quando entram em contato com a solução. Isto fica bem caracterizado pelo valor de sódio presente na capacidade de troca catiônica do solo salino. Novamente consultando-se a tabela 4.8, obtém-se um valor de troca para o sódio de 46,17

meq/100g. Este valor irá corresponder à concentração de 10,62 mg/g do sódio no solo salino, que é a quantidade aparentemente desorvida indicada na isoterma.

Por este motivo, foi razoável adotar-se para modelagem dos ensaios de difusão, o parâmetro K_d igual a zero, tanto para o solo salino como para o não salino.

6.3.2 Monossolução de KCl

6.3.2.1 Equilíbrio em Lote convencional (EL)

Os ensaios foram realizados nas seguintes concentrações 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg/l de KCl, pois a concentração de KCl utilizada no reservatório dos ensaios de difusão foi de 3300 mg/l. Estes valores de KCl correspondem respectivamente às seguintes concentrações iniciais de K^+ : 440, 860, 1400, 1840, 2300 mg/l (vide tabela I.5 do apêndice I). No entanto, as medidas nos líquidos intersticiais dos perfis da amostra, nos ensaios de difusão com monossoluções (item 6.4), indicaram baixos valores para o K^+ , tanto para o solo salino quanto para o não salino, variando de 0 a 700 mg/l. Por este motivo, mais alguns ensaios foram efetuados com baixas concentrações (100, 300, 500, 1000, 1500 mg/l de concentração inicial de KCl), para complementar a parte inicial da isoterma (vide tabela I.6 do Apêndice I.2.1).

A figura 6.4 apresenta o gráfico quantidade sorvida de K^+ versus concentração de equilíbrio no líquido de K^+ para os dois solos. Observa-se que a isoterma é não linear. O ajuste, com todas as medidas, foi pelo modelo de Langmuir. Pode-se observar que:

- a) há uma tendência de definição de um patamar a partir da concentração de equilíbrio de 1500 mg/l de K^+ ;
- b) o solo não salino adsorve maior quantidade de potássio do que o solo salino.

Considerando-se que as medidas de K^+ nos perfis da amostra indicaram valores até 700 mg/l, outros ajustes são possíveis na parte inicial da curva até 700 mg/l. A figura 6.5 mostra as curvas para ambos os solos utilizando o modelo não linear de Freundlich. Para

o solo salino este ajuste por Freundlich foi razoável. Uma isoterma linear está apresentada na figura 6.6, tendo sido definida com as concentrações de equilíbrio somente até 400 mg/l. Há que se ressaltar que, no ajuste linear, a reta sempre tem que passar pela origem.

6.3.2.2 Equilíbrio em Lote Estruturado (ELE)

Estes ensaios foram efetuados somente no solo não salino e com a monossolução de KCl.

Os valores de concentração inicial de KCl definidos para esta isoterma foram: 1000, 2000 e 3300 mg/l. Nas tabelas I.11 a I.13 (apêndice I, item I.2.2), apresentam-se as concentrações de contaminante ao longo do comprimento das amostras ao final do ensaio. O tempo de execução dos mesmos variou de 30 a 40 dias.

Observando-se estas tabelas, verifica-se que, após cerca de um mês de ensaio, as concentrações de topo e base ainda não haviam chegado ao equilíbrio; um gradiente químico persistia, mesmo tendo ocorrido uma aparente estabilização das concentrações no reservatório. Um tempo muito maior de ensaio deveria ser necessário para se chegar ao equilíbrio. Considerou-se uma concentração média ao longo da amostra como representativa da quantidade sorvida. A memória de cálculo mostrando como foram determinados os valores de quantidade sorvida se encontra no apêndice II. A tabela 6.4 resume os valores de concentração inicial de K^+ no reservatório (C_o), concentração de equilíbrio média de K^+ no líquido intersticial (C_{em}), e quantidade sorvida pelo solo (x/m) nos três ensaios. Ao contrário dos resultados do DKS, a sorção varia com o nível de concentração.

TABELA 6.4 - Resumo dos resultados da isoterma estruturada

Solução de KCL (mg/l)	$C_o (K^+)$ (reservatório) (mg/l)	$C_{em} (K^+)$ (líquido intersticial) (mg/l)	$x/m (K^+)$ (solo) (mg/g)
1000	473	21	0,47
2000	890	50	0,74
3000	1440	172,5	1,01

Na figura 6.7, apresentam-se os valores de sorção obtidos neste ensaio estruturado (ELE) junto com os correspondentes aos dois ensaios realizados com o permeâmetro DKS. Para comparação, também são mostrados os resultados do EL para o solo pulverizado não salino, com o ajuste por Langmuir.

Tem que se ter presente que as condições em que se dão os dois ensaios (ELE e DKS) nas amostras estruturadas são diferentes. O ELE deu-se em regime transiente quando ainda persistia um gradiente químico na amostra e, possivelmente, a capacidade máxima de sorção da amostra não havia sido atingida. A concentração de equilíbrio foi medida na solução intersticial da amostra.

No permeâmetro DKS, a determinação foi realizada na fase estacionária. A concentração de equilíbrio é a medida nos reservatórios que estão em contato com o topo e a base da amostra, e não a da solução intersticial. Além disso, o reservatório com a solução contaminada é mantido sempre com a mesma concentração, diferentemente do ELE, onde a concentração no reservatório é variável com o tempo, para uma massa constante do íon no sistema.

No entanto, se forem relevadas as questões postas anteriormente e revistos os pontos ELE e DKS, se verificará que uma isoterma não linear é sugerida, e o ajuste do modelo de Langmuir mostra-se adequado.

Comparando-se ELE com o EL convencional, verifica-se que os resultados, de maneira geral, não se afastam da tendência representada pela modelagem de Langmuir.

Na figura 6.8, se apresenta o ajuste dado por Freundlich somente para os pontos do ELE, e se comparam os valores dados pelo estruturado com o convencional.

A figura 6.9 apresenta um ajuste linear incluindo resultados da isoterma convencional conjuntamente com medidas do ELE. Verifica-se que, na isoterma linear, com $K_d=8,4$, o estruturado se insere muito bem com o conjunto de dados da isoterma convencional.

6.3.3 Monossolução de NH_4Cl

A solução de cloreto de amônio utilizada no reservatório do ensaio de difusão foi de 5000 mg/l. Foi realizada primeiro uma série a baixas concentrações (200, 500, 1000, 1500 e 2000 mg/l de NH_4Cl), aproveitando-se a experiência com o potássio. No entanto, a máxima concentração de equilíbrio atingida para o amônio nos ensaios de sorção (em torno de 450 mg/l, conforme pode ser observado no apêndice I, item I.2.1), ficou aquém das concentrações resultantes nos perfis dos dois solos (em torno de 600 mg/l de NH_4) nos ensaios de difusão. Então, se expandiu a isoterma para 2500, 3000, 4000 e 5000 mg/l de NH_4Cl .

A figura 6.10 apresenta o gráfico quantidade sorvida de NH_4^+ versus concentração de equilíbrio de NH_4 na fase líquida para os dois solos. Um dos pontos apresentou uma quantidade sorvida evidentemente discrepante em relação ao conjunto dos resultados, e foi, portanto, descartado. A isoterma é não linear e o modelo de Langmuir ajusta bem os pontos medidos. Constata-se que:

- a) há uma tendência de definição de um patamar a partir da concentração de equilíbrio do íon amônio de 750 mg/l;

- b) o solo salino adsorve um pouco mais amônio do que o solo não salino, sendo porém uma diferença muito pequena entre os resultados para os dois tipos de solos;
- c) a quantidade sorvida de amônio é menor do que com potássio (vide figura 6.7).

Considerando-se que as concentrações de NH_4^+ atingidas no ensaio foram no máximo de 600 mg/l, outros ajustes também são possíveis nesta parte inicial da curva. O ajuste por Freundlich pode ser observado na figura 6.11. A isoterma linear, apresentada na figura 6.12, mostrou um ajuste sofrível dos pontos, tanto para o solo salino quanto para o não salino. Concluindo, verifica-se que, praticamente, não há diferenças significativas na capacidade de sorção entre os dois solos para o íon amônio.

6.3.4 Mistura

A solução de mistura utilizada no ensaio de difusão foi de 6800, 2800 e 5000 mg/l para os cloretos de sódio, potássio e amônio respectivamente, conforme já apresentado na tabela 4.13. Como o sódio é o elemento de maior concentração nesta mistura, foi ele que regulou a diluição a ser dada para definição dos outros níveis de concentração do ensaio de EL. As concentrações utilizadas foram: 1000, 2000, 3000, 5000 e 6870 mg/l de NaCl. As concentrações de cada íon estão mostradas na tabela I.9 do apêndice I.

A isoterma para o sódio, mostrada na figura 6.13, mostrou comportamento similar ao das monossoluções: uma aparente dessorção ligeiramente maior, em torno de 2 mg/g, para o solo NS e, entre 10 e 14 mg/g, para o solo salino. A aparente dessorção no solo não salino está de acordo com o valor presente de sódio na condição inicial da amostra, que é de 2,88 mg/g. Este valor se obtém da mesma forma já relatada para a monossolução de NaCl, recorrendo à tabela 4.8. Analogamente, para o solo salino (S), a aparente dessorção também se explica pela redissolução dos sais presentes na amostra, tal como foi discutido para a monossolução de NaCl (item 6.3.1). Deve-se observar que, para o solo salino, a máxima concentração de equilíbrio do Na^+ na isoterma da mistura (4000 mg/l) é inferior ao nível de concentração obtido ao longo da amostra no ensaio de difusão correspondente, 14000 mg/l (item 6.4 e figura III.12 do apêndice III).

Entretanto, em termos de parâmetro de sorção para as retroanálises dos perfis de difusão, adotou-se K_d nulo, em todos os casos.

A isoterma para o potássio está apresentada na figura 6.14 e é não linear. Observa-se que o melhor ajuste para os dois solos foi o modelo de Freundlich, e as quantidades sorvidas variaram pouco de um solo para outro. O nível de concentração dos perfis da difusão foi em torno de 600 mg/l de K^+ , que ficou bem inserido nos resultados medidos de concentração de equilíbrio de potássio do ensaio de sorção.

A figura 6.15 mostra a isoterma não linear para o amônio e o ajuste possível é pelo modelo de Langmuir. Os valores baixos de quantidade sorvida e muito próximos para ambos os solos podem ser conferidos na tabela I.9 do apêndice I, item I.2.1. O nível de concentração atingido nos perfis de difusão foi próximo a 600 mg/l de NH_4^+ , e portanto compatível com os resultados obtidos na isoterma.

6.3.5 Chorume

Quando foi decidido fazer-se ensaio de EL com o chorume, não havia mais amostra disponível do chorume utilizado nos ensaios de difusão. Obteve-se com a Escola de Química da UFRJ uma nova amostra de chorume, coletada em abril de 1997. Nesta, as concentrações diferiram um pouco da anterior, na qual foram realizadas as análises em setembro de 1996. No entanto, as diferenças detectadas podem ser consideradas pouco significativas.

As concentrações medidas foram de 2525 e 1650 mg/l para o Na^+ e K^+ respectivamente. Considerando-se que os outros resultados já haviam indicado o sódio como um elemento pouco ativo para o material em estudo, optou-se em diluir o chorume tomando-se como base o potássio. A concentração referida anteriormente para o potássio corresponde a cerca de 4000 mg/l de KCl. Os demais pontos da isoterma foram definidos para 3000, 2000, 1000 e 500 mg/l de KCl. Neste ensaio, não foi determinada a concentração de cloreto (vide tabela I.10 do apêndice I.2.1) por erro de comunicação (os

líquidos pós-ensaio foram descartados, achando-se que todas as determinações já haviam sido realizadas).

A isoterma para o sódio presente no chorume, mostrada na figura 6.16, mostrou a mesma tendência das monossoluções e da mistura: leve aparente dessorção para o solo NS, que está de acordo com o valor inicial de sódio na amostra, conforme já comentado nos outros ensaios (monossolução de NaCl e mistura). A aparente dessorção para o solo salino se explica, igualmente, pela redissolução dos sais presentes na amostra

Igualmente à mistura, deve-se observar que, para o solo salino, a máxima concentração de equilíbrio do Na^+ na isoterma do chorume (4000 mg/l) é inferior ao nível de concentração obtido ao longo da amostra no ensaio de difusão correspondente, 12000 mg/l (item 6.4 e figura III.13 do apêndice III). Entretanto, em termos de parâmetro para as análises do ensaio de difusão se adotou K_d nulo.

A isoterma para o potássio no chorume está apresentada na figura 6.17 com o ajuste para os dois solos dado pelo modelo de Freundlich. O nível de concentração dos perfis da difusão utilizando o chorume foi em torno de 700 mg/l, que ficou bem inserido nos resultados de concentração de equilíbrio da isoterma. A definição por Langmuir foi realizada, porém o patamar não ficou bem definido. Parâmetro linear K_d também foi possível de ser determinado. Estes dois últimos ajustes não são apresentados em forma de gráfico.

A isoterma para o amônio presente no chorume está apresentada na figura 6.18, pelo melhor ajuste considerado, que foi pelo modelo de Langmuir. A quantidade sorvida pelo solo não salino é um pouco maior do que para o solo salino, mas os valores são muito próximos, como também pode ser observado nas tabelas do apêndice I. O nível de concentração atingido nos perfis de difusão foi próximo a 400 mg/l de NH_4^+ , portanto compatível com os resultados obtidos na isoterma.

A tabela 6.5 resume os parâmetros de sorção definidos para os íons K^+ e NH_4^+ para os dois solos, utilizando os ajustes pelos modelos de Langmuir e Freundlich e também o

ajuste Linear, quando assim foi possível, e o coeficiente de correlação r^2 deste último ajuste.

TABELA 6.5 – Valores dos parâmetros de sorção

ÍON	SOLO	LANGMUIR		FREUNDLICH		LINEAR	
		S_m^*	b^*	K_f^*	ε^*	K_d	r^2
		(mg/g)	(cm ³ /g)			cm ³ /g	
K ⁺	NS	4,40 **	4,5 **	290,00	0,38	8,4	0,86
	S	3,25 **	3,4 **	52,1	0,62	6,0	0,97
	NS estru.	1,36	21,8	161,8 **	0,36 **	8,4	0,86
	NS mist.	-	-	11,8 **	0,70 **	1,3	0,96
	S mist.	-	-	73,9 **	0,41 **	1,2	0,87
	NS cho.	2,10	3,60	155,0 **	0,33 **	1,7	0,91
	S cho.	3,00	1,60	24,5 **	0,63 **	2,6	0,99
NH ₄ ⁺	NS	2,18 **	5,10 **	51,3	0,55	3,7	0,93
	S	2,60 **	4,70 **	57,5	0,56	4,0	0,95
	NS mist.	1,06 **	3,69 **	-	-	-	-
	S mist.	0,79 **	53,20 **	-	-	-	-
	NS cho.	1,45 **	6,20 **	-	-	-	-
	S cho.	0,75 **	33,00 **	-	-	-	-

* - nomenclatura adotada por Rowe et al,1995

** - valores adotados no POLLUTE

6.4 ENSAIOS DE DIFUSÃO

Foram realizados sete ensaios de difusão com o solo não salino e seis com o solo salino. Para o solo não salino, com a monossolução de potássio, se fez uma pesquisa adicional, para tentar verificar se a variação de índice de vazios geraria alguma mudança em termos de parâmetros de difusão. A amostra foi adensada somente com 6 KPa , pressão adotada no preparo das amostras para o ensaio salino, ficando assim o índice de vazios inicial em torno de 5. Este ensaio é referido KCl - não salino - e=5. A tabela 6.6 resume

os ensaios realizados. As folhas individuais dos ensaios, com dados e resultados, estão apresentadas no apêndice I.3.

TABELA 6.6 – Ensaios de difusão realizados

ENSAIO	SOLO
NaCl	NS e S
KCl (3-4 dias)	NS e S
KCl (7 dias)	NS e S
KCl e=5	NS
NH ₄ Cl	NS e S
MISTURA	NS e S
CHORUME	NS e S

As medidas de concentração realizadas no final do ensaio, ao longo da amostra, formam um perfil. Através do programa POLLUTE , para as condições de ensaio da amostra, é feita uma pesquisa de qual *par: valor de coeficiente de difusão e valor de sorção* melhor se aproxima do perfil medido. Esta pesquisa tem de ser realizada com muito critério, pois, conforme se verá adiante, em algumas situações, mais de um par ajusta bem o perfil medido.

Quando ocorre difusão do reservatório para a amostra, ou vice-versa, a condição de eletroneutralidade deverá ocorrer, ou seja um equilíbrio localizado acontece. O coeficiente de difusão efetivo está relacionado ao de difusão livre através do fator de tortuosidade. Por isto, a difusão em solução livre pode ser um referencial em termos de relação de valores entre os coeficientes de difusão para o cátion e o ânion presentes nas monossoluções. A tabela 6.7 apresenta os valores do coeficiente de difusão livre (D_o) e as relações entre o coeficiente de difusão em solução livre do cátion (K^+ , NH_4^+ e Na^+) e do ânion (Cl^-), para a água pura e a água do mar. Observa-se que os valores do coeficiente de difusão livre do potássio e amônio são praticamente iguais e muito próximos do valor do cloreto, ficando a relação próxima da unidade, para a água pura . Para a água do mar, a relação se mantém próxima da unidade para o íon K^+ . Já o sódio

apresenta um valor de difusão em solução livre menor do que o cloreto, ficando a relação em torno de 65% e 71% para água pura e água do mar respectivamente.

TABELA 6.7 - RELAÇÃO $D_o(\text{cátion})/D_o(\text{Cl}^-)$
(modificado de Lerman,1979 e Mackenzie e Garrels,1977)

ION	D_o (25° C) água pura	D_o (cátion) / D_o (Cl ⁻)	D_o (25° C) água do mar	D_o (cátion) / D_o (Cl ⁻)
	m ² /ano		m ² /ano	
Cl ⁻	0,064	-	0,059	-
K ⁺	0,0618	0,9688	0,056	0,949
NH ₄ ⁺	0,062	0,9656	-	-
Na ⁺	0,042	0,6547	0,042	0,712

Os perfis ajustados pelo POLLUTE de todos os ensaios realizados, em conjunto com os resultados medidos, estão apresentados em forma de gráficos no apêndice III . As leituras das concentrações no reservatório durante o período do ensaio de difusão serão apresentadas numa análise comparativa no capítulo 7; não foi possível ajustar pelo POLLUTE as medidas de concentração no reservatório.

Em linhas gerais, se adotou como parâmetros de sorção: K_d nulo para o sódio em todos os ensaios; valores fornecidos pelos modelos de Langmuir para o potássio e amônio em geral, e Freundlich para o potássio nos ensaios com mistura e chorume. A tabela 6.5 registra esses valores.

As tabelas 6.8 e 6.9 apresentam os valores de coeficiente de difusão efetivo definidos para estes perfis, respectivamente para os solos não salino e salino. De modo a não ficar muito cansativo se comentarem os perfis individualmente, far-se-ão alguns registros do que se evidencia nos resultados. A discussão global comparativa desses resultados será efetivada no capítulo 7.

TABELA 6.8 - Valores de D_e - solo não salino

ENSAIO	$D_e(\text{Cl}^-)$	$D_e(\text{Na}^+)$	$D_e(\text{K}^+)$	$D_e(\text{NH}_4^+)$
	m^2/ano	m^2/ano	m^2/ano	m^2/ano
NaCl	0,030	0,020	-	-
KCl (3 dias)	0,030	-	0,030	-
KCl (7 dias)	0,030	-	0,030	-
KCl e=5	0,030	-	0,030	-
NH_4Cl	0,030	-	-	0,020
MISTURA	0,030	0,050	0,020	0,020
CHORUME	0,030	0,030	0,030	0,050

TABELA 6.9 - Valores de D_e - solo salino

ENSAIO	$D_e(\text{Cl}^-)$	$D_e(\text{Na}^+)$	$D_e(\text{K}^+)$	$D_e(\text{NH}_4^+)$
	m^2/ano	m^2/ano	m^2/ano	m^2/ano
NaCl	0,020	0,013	-	-
KCl (3 dias)	0,030	0,030	0,030	-
KCl (7 dias)	0,030	0,020	0,030	-
NH_4Cl	0,020	0,025	-	0,065
MISTURA	0,030	0,020	0,040	0,020
CHORUME	0,030	0,020	0,050	0,040

6.4.1 Comentários gerais

1) Os ajustes fornecidos pelo POLLUTE em geral estão bons, sendo que alguns apresentam-se excelentes, como a monossolução NaCl para o solo não salino, e os ensaios com chorume para ambos os solos.

2) Duas tabelas foram montadas, 6.10 para solo não salino e 6.11 para solo salino, onde se explicita a relação $[D_e(\text{cátion})/D_e(\text{cloreto})]$ obtida com os coeficientes de difusão efetivos apresentados nas tabelas 6.8 e 6.9.

Nos ensaios com solo não salino, para as monossoluções KCl e NaCl, as relações obtidas estão próximas aos valores teóricos apresentados na tabela 6.7. Entretanto, para os ensaios com soluções múltiplas (mistura e chorume), as proporções teóricas não se aplicaram aos resultados experimentais.

Nos solos salinos, a condição do sódio estava intimamente ligada ao cloreto, pois estes dois íons, devido à alta concentração na solução intersticial, migravam do solo para o reservatório. A relação de D_e entre íons, para o Na^+ , em todos os ensaios com o solo salino, ficou em torno de 0,67, *exceto* para os ensaios com NH_4Cl e chorume, que apresentou relação igual a 1,25 e 1, respectivamente. Esses valores podem ser considerados concordantes com o valor teórico apresentado na tabela 6.7. O potássio comportou-se bem nas monossoluções e apresentou valores altos (1,33 e 1,67) nas soluções mistas.

O íon amônio não atendeu, quer nas amostras salinas quer nas não salinas, à relação teórica.

Quando ocorre a presença de mais de um íon (mistura e chorume), para K^+ , Na^+ e NH_4^+ , conforme esperado, as relações teóricas das monossoluções não podem mais servir como referência.

3) Verifica-se, nas figuras III.3 e III.10 do apêndice III, que, para os ensaios com KCl-7dias (para NS e S), o perfil de Cl^- se mostrou muito afetado na base, com valores de concentração diferentes da referência. Estes dois ensaios foram indicadores de que o tempo de ensaio deveria ser menor. Seus resultados serviram, portanto, mais como referência, e não serão computados numa análise global.

TABELA 6.10 - RESUMO ENSAIOS NÃO SALINOS

SOLUTO	ÍON	$D_e(^+)/D_e(Cl^-)$
NaCl	Na^+	0,50
KCl (3d)	K^+	1
KCl (7d)	K^+	1
KCl e=5	K^+	1
NH_4Cl	NH_4^+	0,67
MISTURA	Na^+	1,67
	K^+	0,67
	NH_4^+	0,67
CHORUME	Na^+	1
	K^+	0,5
	NH_4^+	1,67

TABELA 6.11 - RESUMO ENSAIOS SALINOS

SOLUTO	ÍON	$D_e(^+)/D_e(Cl^-)$
NaCl	Na^+	0,65
KCl (4d)	Na^+	1
	K^+	1,0
KCl (7d)	Na^+	0,67
	K^+	1
NH_4Cl	Na^+	1,25
	NH_4^+	3,25
MISTURA	Na^+	0,67
	K^+	1,33
	NH_4^+	0,67
CHORUME	Na^+	1
	K^+	1,67
	NH_4^+	1,33

6.4.2 Observações sobre os solutos “não reativos”

Considera-se, em função dos resultados obtidos, o sódio com um íon não reativo, embora nos ensaios com a amostra salina, verifica-se uma aparente dessorção. Esta dessorção, conforme já analisado, é devida à alta concentração de Na^+ presente na amostra seca que se ressolubiliza ao contato com a solução.

Quanto aos valores de D_e definidos para os solutos não reativos, pode-se dizer:

Cloreto

- 1) O valor de D_e para o cloreto definido para o solo *não salino* foi efetivamente repetitivo, com $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$ (vide tabela 6.8); com este valor pode-se calcular um fator de tortuosidade [$\tau=D_e/D_o$] para este solo de 0,47.
- 2) Para o valor de D_e do cloreto obtido com o solo *salino* houve uma pequena variação, mas se fizer uma média dos valores, obter-se-á $D_e=0,027 \text{ m}^2/\text{ano}$ (desvio padrão de 0,005); a tortuosidade em função do coeficiente de difusão em solução livre para a água do mar (tabela 5.3) será 0,46, praticamente o mesmo do solo não salino.
- 3) Pode-se considerar para o cloreto, independente do solo ser salino ou não salino, o valor de $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$.

Sódio

- 1) No solo não salino, para a monossolução e chorume se observam os valores do coeficiente de difusão efetivo, D_e de 0,02 e 0,03 m^2/ano , respectivamente. No ensaio com a mistura, o valor de D_e para o sódio está alto ($D_e=0,05 \text{ m}^2/\text{ano}$); no entanto, como o ajuste da curva pelo POLLUTE não foi bom, este valor torna-se questionável;
- 2) No solo salino, os valores do coeficiente de difusão efetivo para o Na^+ variaram, em geral, entre 0,02 e 0,03 m^2/ano , à exceção do ensaio com a monossolução ($D_e=0,013 \text{ m}^2/\text{ano}$).

3) No solo não-salino a relação $[D_e(\text{Na}^+)/D_e(\text{Cl}^-)]$ é concordante com o valor teórico apenas para a monossolução, enquanto no caso do solo salino a proporção teórica é satisfeita nos ensaios com NaCl, KCl (7dias) e mistura.

6.4.3 Observações sobre o Potássio (K^+)

Solo não salino

O perfil medido com a *monossolução* foi o de mais difícil ajuste, pois a metade inferior da amostra apresenta valores de concentrações quase nulos, homogeneizando os resultados. Utilizando-se para a sorção o modelo de Langmuir, o valor definido de D_e para a monossolução é igual a $0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$, que atende à relação teórica $[D_e(\text{K}^+)/D_e(\text{Cl}^-)]$ igual a 1.

A figura 6.19 apresenta, comparativamente, para o coeficiente de difusão $0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$, os perfis de concentração de K^+ , utilizando os seguintes modelos de sorção: Langmuir convencional, Freundlich estruturado e os valores de Langmuir juntando ELE e DKS. Verifica-se que Freundlich estruturado ajusta muito bem, em concordância com Langmuir convencional. A tentativa de se modelar a sorção com valores do ELE mais DKS subestima a capacidade real de sorção do solo, pois o perfil ficou muito aquém do medido; esses parâmetros de sorção só ajustam com $D_e = 0,01 \text{ m}^2/\text{ano}$.

Na figura 6.20, apresentam-se os ajustes resultantes da utilização de $D_e = 0,045 \text{ m}^2/\text{ano}$ com os parâmetros de sorção pelo modelo Freundlich e linear. Observa-se que estes valores também permitem um bom ajuste. No entanto, para este valor, a relação teórica $[D_e(\text{K}^+)/D_e(\text{Cl}^-)]$ igual à 1 (tabela 6.7), não é obedecida. Decidiu-se pelo valor de D_e igual a $0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$. Portanto, atenção quanto aos modelos de sorção utilizados e um senso crítico aos resultados obtidos na resolução da equação é fundamental, pois parâmetros errôneos podem ser definidos.

Como observado anteriormente (ítems 6.3.4 e 6.3.5), os melhores ajustes das isotermas, tanto para a mistura quanto para o chorume, foram obtidos com o modelo de Freundlich.

Adotando-se este ajuste, obteve-se $D_e=0,02\text{m}^2/\text{ano}$ para o K^+ no ensaio com a mistura, e $D_e=0,03\text{m}^2/\text{ano}$ no ensaio com o chorume.

O coeficiente de difusão efetivo obtido nos ensaios com a amostra de solo apresentando maior índice de vazios (ensaio $e=5$) não apresentou variação em relação ao valor determinado no ensaio com $e=2$, ou seja, $D_e=0,03\text{ m}^2/\text{ano}$, para os mesmos parâmetros de sorção. Verifica-se, nos perfis apresentados na figura 6.21, que a amostra com $e=2$ apresentou maior retardamento. A densidade seca das amostras com índice de vazios 2 e 5 apresentou-se igual à 1,13 e 0,54, respectivamente. Considerando-se a influência desta no fator de retardamento, era de se esperar que tal se verificasse, tal qual já observado por Gilham et al,1984 (vide apêndice IV).

Solo salino

As medidas de concentração para o K^+ obtidas dos perfis resultantes dos ensaios de difusão na amostra salina têm valores semelhantes às do solo não salino. Mantendo-se o mesmo modelo de sorção, Langmuir, o perfil ajusta com $D_e=0,03\text{ m}^2/\text{ano}$ para a monossolução. Langmuir representa melhor os resultados experimentais, conforme apresentado nas figuras 6.4 e 6.5.

No caso do ensaio com a *mistura*, verificou-se um bom ajuste para $D_e=0,04\text{ m}^2/\text{ano}$ tomando-se Freundlich (isoterma com a mistura, figura 6.14) para modelagem de sorção. Já com o *chorume*, qualquer que seja a modelagem adotada (Freundlich, linear ou Langmuir) tem-se um bom ajuste para $D_e=0,05\text{ m}^2/\text{ano}$.

6.4.4 Observações sobre o amônio (NH_4^+)

A sorção no caso do amônio foi possível ser modelada por Langmuir, Freundlich e linear no caso das isotermas com monossolução, para ambos os solos (NS e S). Para a mistura e o chorume, somente a modelagem por Langmuir forneceu bom ajuste (figuras 6.15 e 6.18).

Solo não salino

O ajuste do ensaio de difusão obtido utilizando a modelagem de Langmuir para a *monossolução* foi bom, e definiu-se um valor de $D_e = 0,02 \text{ m}^2/\text{ano}$. No entanto, a relação $D_e(\text{NH}_4^+)/D_e(\text{Cl}^-)$ apresentou-se igual a 0,67, divergindo do valor teórico igual a 0,97 (tabela 6.7). Reexecutou-se o ensaio, e o mesmo resultado se repetiu. De modo diferente do que foi verificado para o potássio, utilizando como modelagem de sorção Freundlich ou linear, continuou-se a obter um bom ajuste para o amônio chegando-se ao valor $D_e = 0,015 \text{ m}^2/\text{ano}$.

Solo salino

Um ótimo ajuste do ensaio com a monossolução foi obtido por Langmuir com $D_e = 0,065 \text{ m}^2/\text{ano}$. Como este valor estava acima do esperado, o mesmo podendo ser dito para a relação $(D_e(\text{NH}_4^+)/D_e(\text{Cl}^-) = 3,25$, repetiu-se o ensaio e este mesmo valor foi novamente obtido. Porém, em se tratando de um solo salino, o cloreto está atrelado ao sódio e a relação para este elemento apresentou-se igual a 1,25, maior do que o valor de referência 0,71 (vide tabela 6.7). Utilizando-se para a sorção a modelagem de Freundlich e linear, verifica-se que somente com $D_e = 0,10 \text{ m}^2/\text{ano}$ é possível obter um ajuste.

O ensaio correspondente à mistura apresentou um valor menor ($D_e = 0,020 \text{ m}^2/\text{ano}$). No caso do chorume, considerando a modelagem de Langmuir, que foi o modelo de sorção adotado, chegou-se a $D_e = 0,040 \text{ m}^2/\text{ano}$.

6.5 CONCLUSÕES

6.5.1 Quanto à sorção

Algumas isotermas obtidas nesta pesquisa apresentaram comportamentos pouco usuais como no caso do sódio, enquanto outras permitiram o ajuste por mais de um modelo.

O ensaio de equilíbrio em lote estruturado parece interessante, porém o período para se atingir o equilíbrio em toda a amostra deve idealmente durar pelo menos 2 a 3 meses, no

caso do solo em estudo. Os resultados indicaram valores de sorção menores do que utilizando o procedimento convencional, porém deve-se observar que os ensaios realizados (ELE) não chegaram a atingir o equilíbrio ao longo de toda a amostra. É possível ajustarem-se conjuntamente os resultados dos ensaios de sorção estruturados e pulverizados para níveis baixos de concentração, por qualquer uma das modelagens Langmuir, Freundlich ou linear (vide figuras 6.7 a 6.9).

Os valores de sorção obtidos através do ensaio DKS correspondem à condição estacionária na qual a capacidade de sorção limite foi atingida. Desta forma, a princípio, estes valores limites devem ser questionados para a análise dos perfis de concentração de ensaios de difusão, nos quais se tem um regime transiente. No ajuste dos ensaios de difusão utilizando-se os valores de sorção obtidos no DKS não se verifica um bom resultado (figura 6.19).

Analisando-se especificamente os cátions envolvidos na pesquisa, pode-se dizer:

1) os resultados com monossolução, mistura e chorume indicaram sorção nula para o sódio no solo não salino, e praticamente nula para o solo salino; para modelagem, adotou-se $K_d=0$ para ambos os solos.

2) os resultados com monossolução KCl indicaram valores de sorção para o K^+ pelos modelos de Langmuir, Freundlich e linear; se constatou uma diferença entre os coeficientes de difusão obtidos utilizando as diferentes modelagens.

3) a quantidade sorvida de NH_4^+ é menor do que a do potássio; praticamente não se verificou diferença de capacidade de sorção para o íon amônio entre os dois solos (NS e S).

6.5.2 Quanto à difusão

1) o cloreto, no solo *não salino*, foi taxativamente repetitivo, com $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$ e um fator de tortuosidade $[W=D_e/D_o]$ igual a 0,47; para o solo *salino* o valor médio de D_e para o cloreto foi de $D_e=0,027 \text{ m}^2/\text{ano}$, e o valor do fator de tortuosidade igual a 0,46.

2) o coeficiente de difusão efetivo, para o íon Na^+ , varia entre 0,02 e 0,03 m^2/ano para ambos os solos, e a relação $D_e(\text{Na}^+)/D_e(\text{Cl}^-)$ igual a 0,67, valor este compatível com a relação teórica.

3) considerando-se a modelagem da sorção por Langmuir, obteve-se valor $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$ para o K^+ para ambos os solos; com base neste valor tem-se a relação $D_o(\text{K}^+)/D_o(\text{Cl}^-)=1$, que apresenta-se compatível com o esperado teoricamente, igual a 0,97; o mesmo não ocorre quando se adota Freundlich ou linear.

4) para o amônio, as diferentes modelagens ajustam adequadamente os perfis obtidos nos ensaios com as amostras não salinas e salinas, para as monossoluções, fornecendo valores de D_e iguais ou próximos para as diferentes modelagens; a exceção foi a monossolução com o solo salino, em que o ajuste adotado por Langmuir deu um valor menor do que por Freundlich e linear; no entanto, as relações $D_e(\text{NH}_4^+)/D_e(\text{Cl}^-)$ obtidas não reproduziram a relação teórica em solução livre.

5) verificou-se para o K^+ e NH_4^+ na maioria dos ensaios com a mistura e o chorume, uma tendência a um aumento de valores de D_e , quando comparados com as monossoluções, exceto para o amônio na condição salina; este comportamento não foi observado por Barone et al, 1988 (vide apêndice IV); no entanto, nos resultados obtidos por Jessberger et al, 1995 (vide apêndice IV), verifica-se um ligeiro aumento do coeficiente de difusão efetivo do K^+ na presença de outros íons.

6) os resultados obtidos com o equipamento DKS mostraram-se equivalentes aos obtidos com a célula de difusão, definindo valores de D_e para Cl^- e K^+ muito próximos [DKS: $D_e(\text{Cl}^- \text{ e } \text{K}^+)=0,027 \text{ m}^2/\text{ano}$; célula de difusão $D_e(\text{Cl}^- \text{ e } \text{K}^+)=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$].

7) a grande vantagem do equipamento DKS é permitir, em um único ensaio, a medição de sorção e difusão; a desvantagem principal deste é o longo período necessário para a realização do mesmo (um mês para o DKS e 3 a 4 dias para o ensaio na célula de difusão).

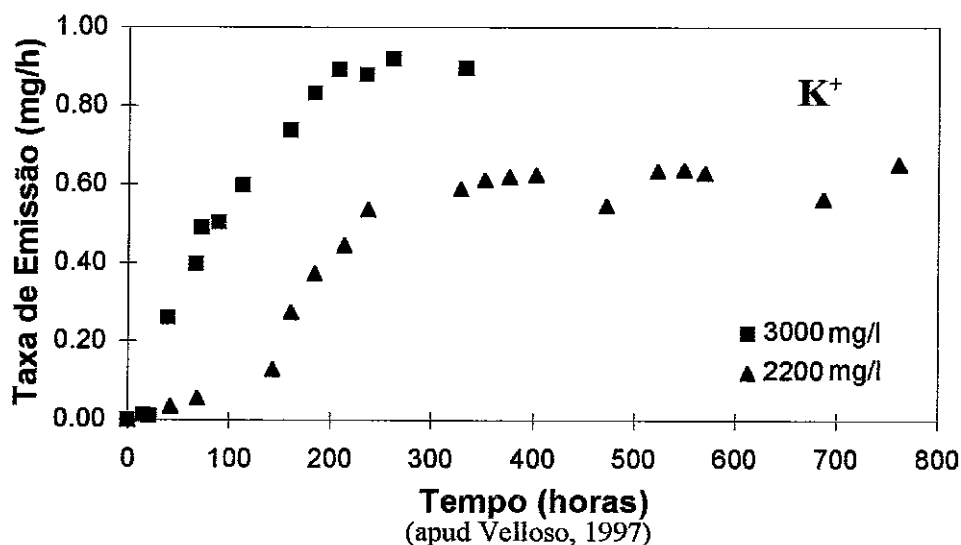


FIGURA 6.1 - DKS - taxa de emissão x tempo

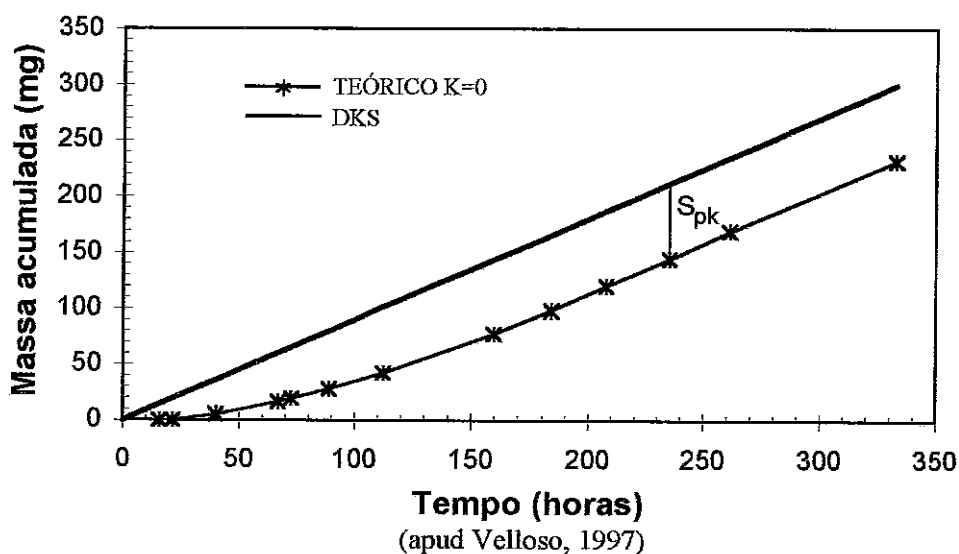


FIGURA 6.2 - DKS - medida de sorção

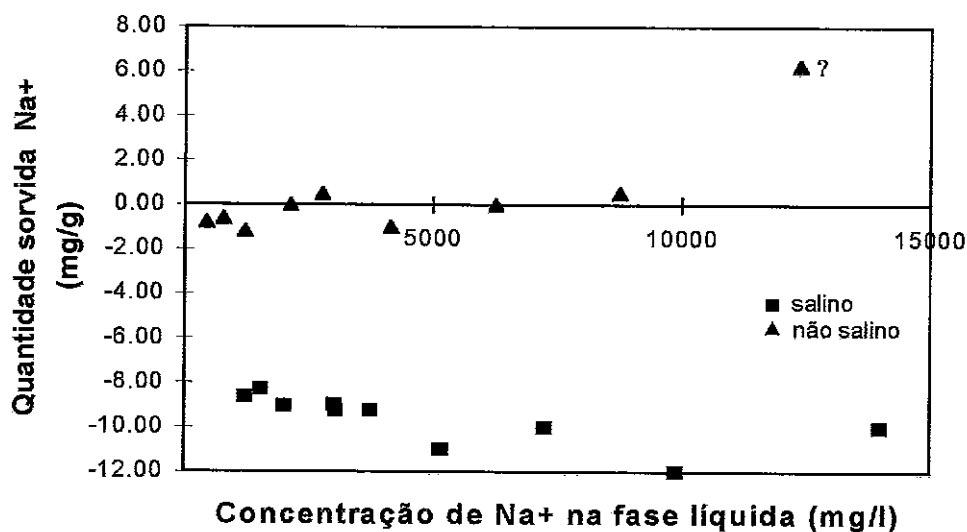


FIGURA 6.3 - Isotermas de sorção para o Na^+ - ensaio de equilíbrio em lote convencional (EL)

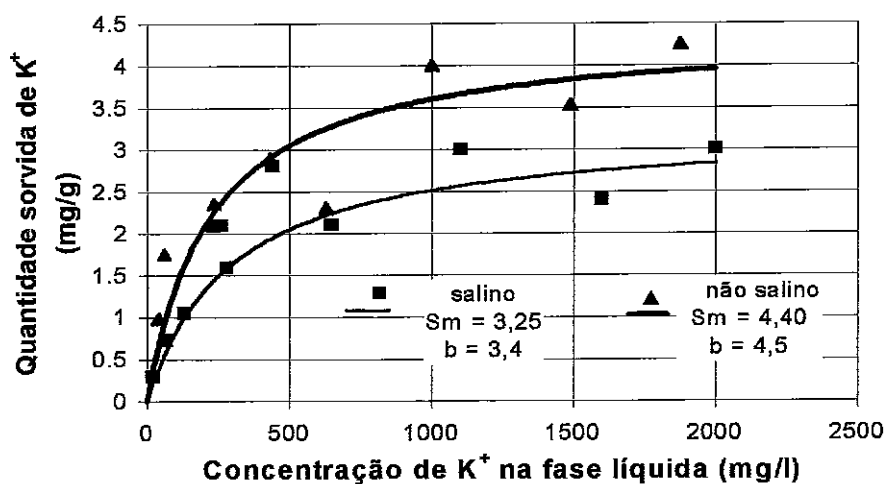


FIGURA 6.4 - Isoterma KCl - Langmuir

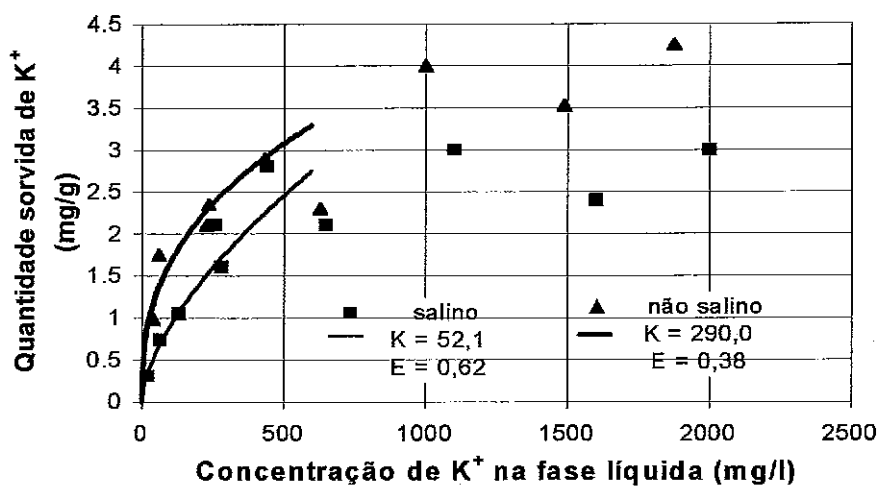


FIGURA 6.5 - Isoterma KCl - Freundlich

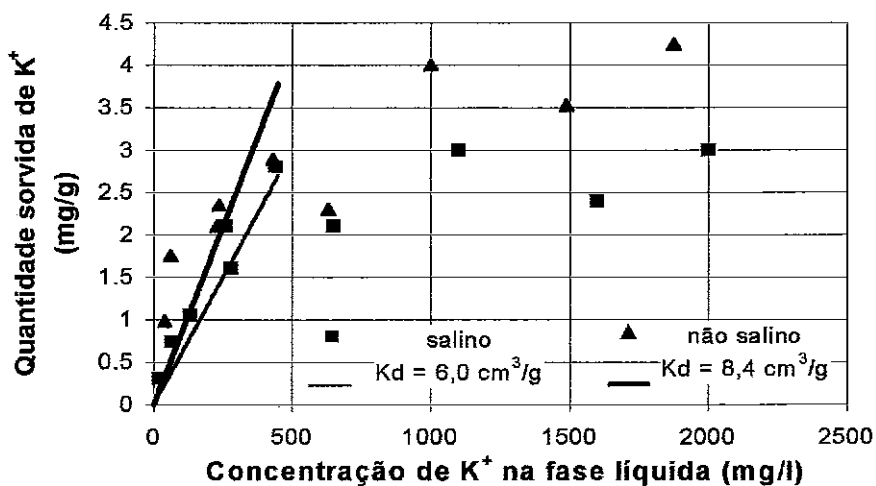
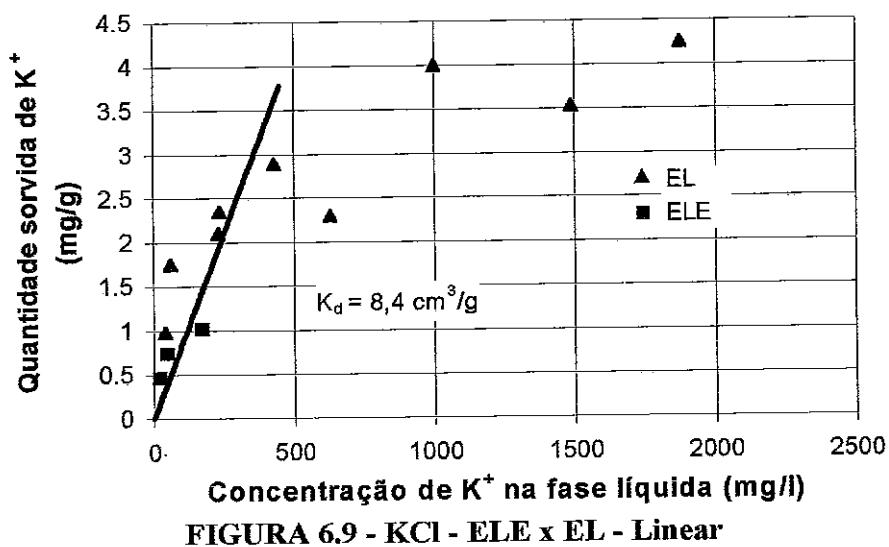
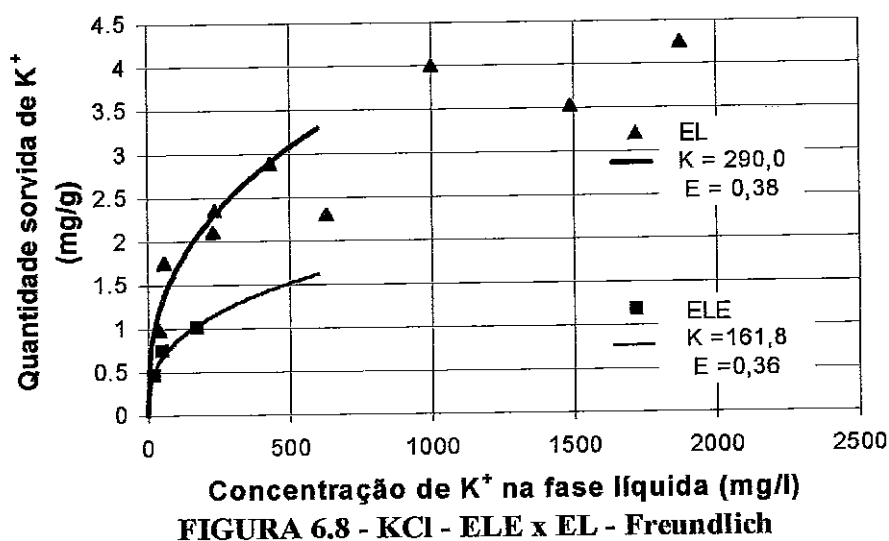
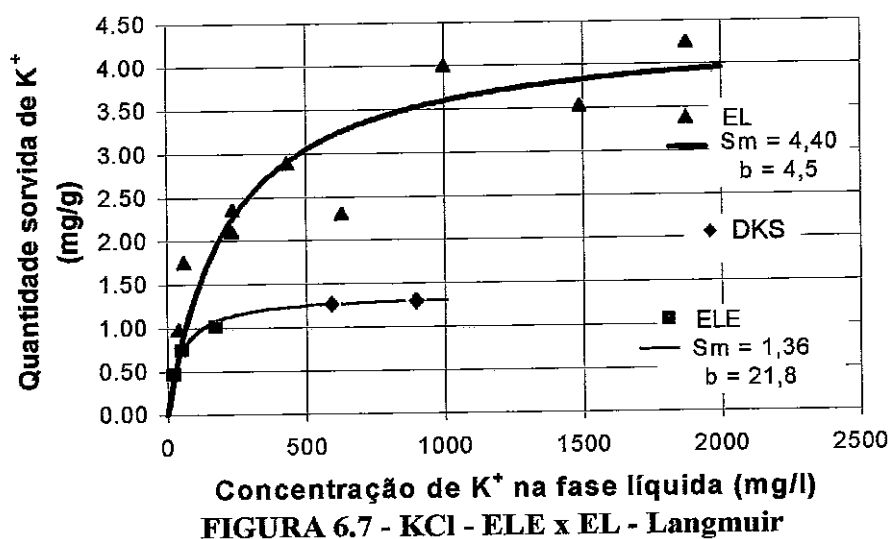


FIGURA 6.6 - Isoterma de KCl - Linear



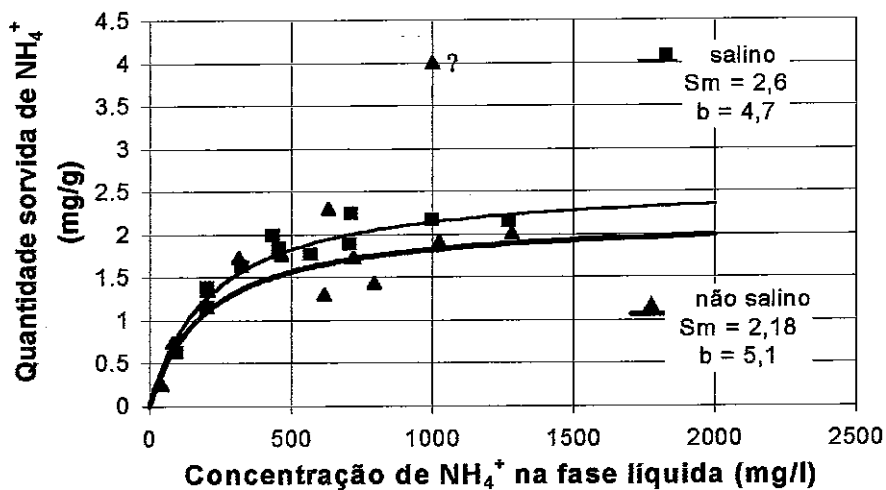


FIGURA 6.10 - NH_4Cl - Langmuir

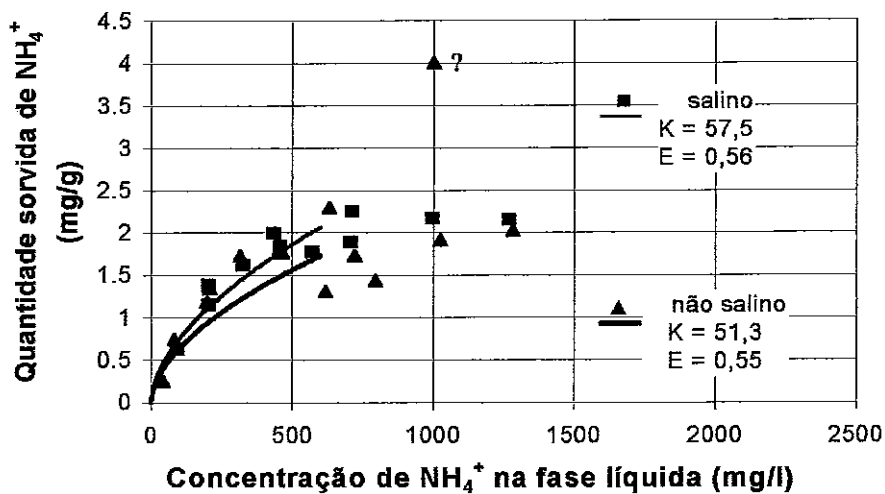


FIGURA 6.11 - NH_4Cl - Freundlich

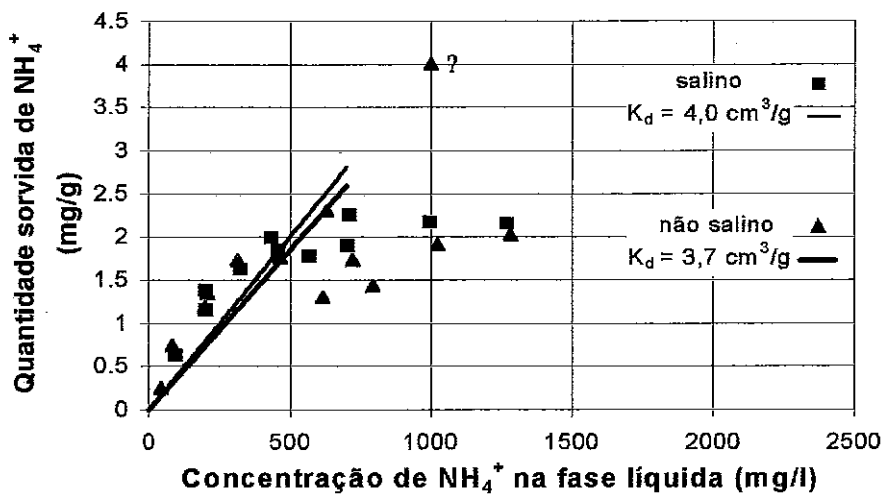


FIGURA 6.12 - NH_4Cl - Linear

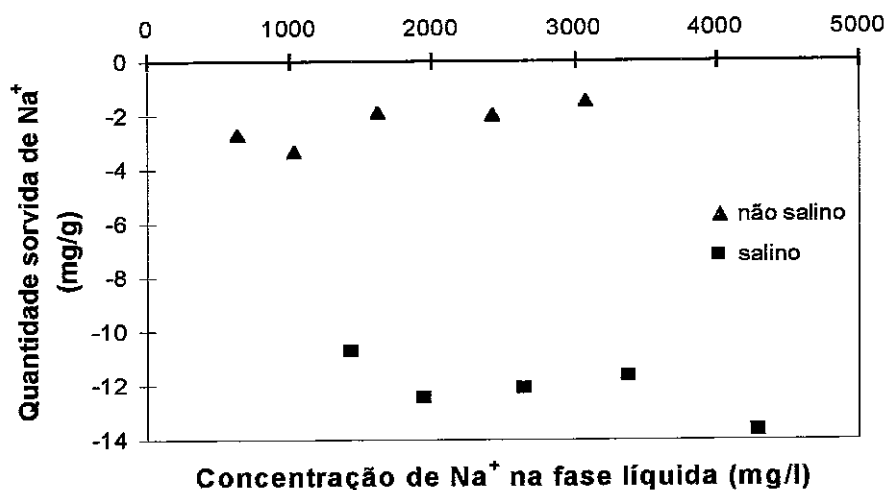


FIGURA 6.13 - Isoterma de sorção para o Na^+ - ensaio de equilíbrio em lote convencional (EL)

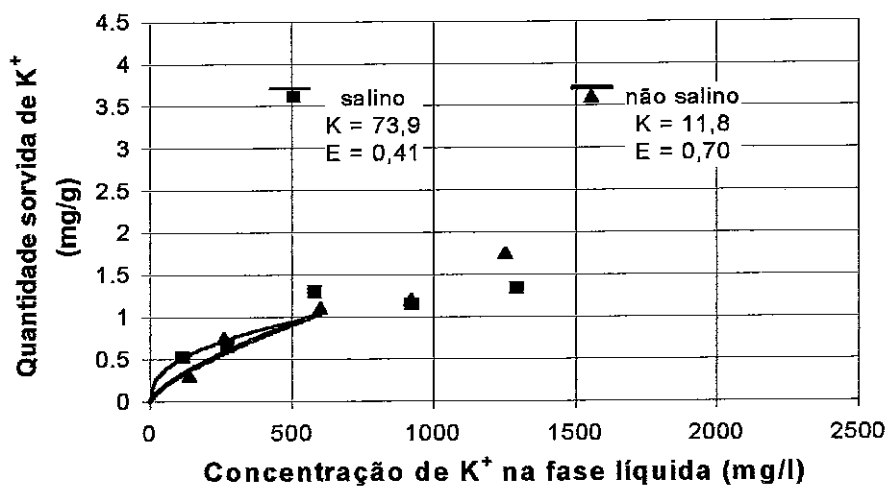


FIGURA 6.14 - Mistura K^+

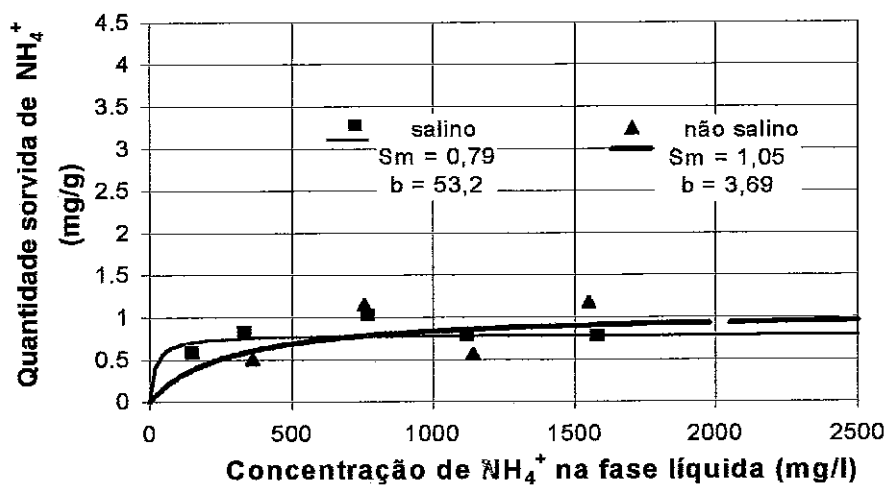


FIGURA 6.15 - Mistura NH_4^+

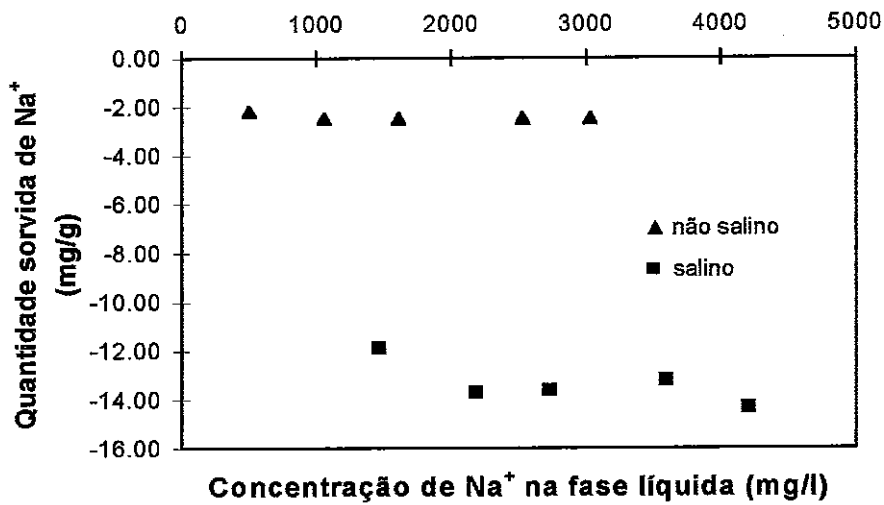


FIGURA 6.16 - Chorume Na^+

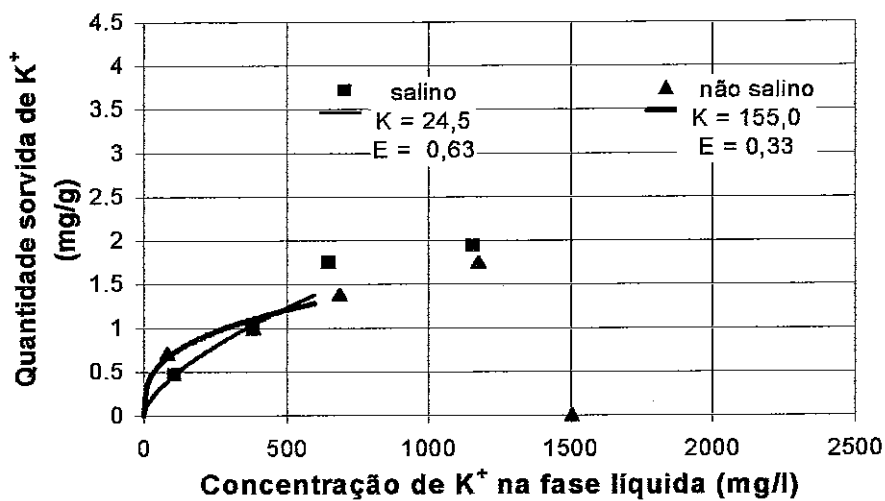


FIGURA 6.17 - Chorume K^+

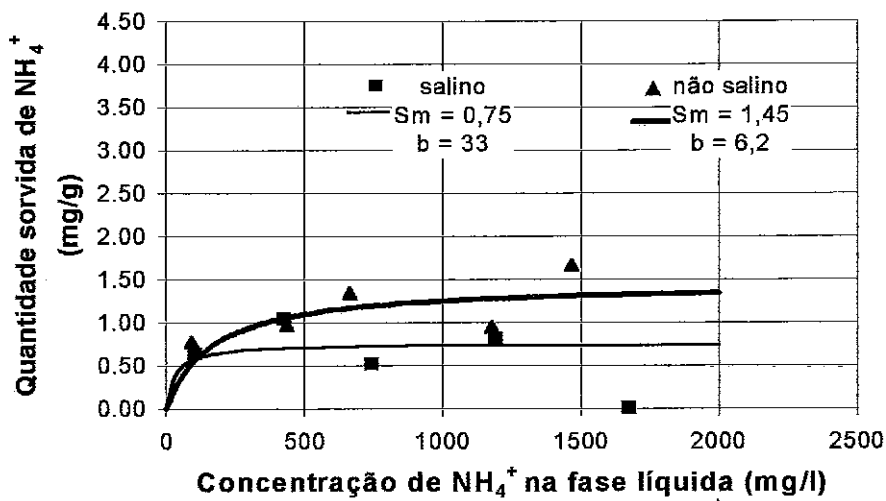


FIGURA 6.18 - Chorume NH_4^+

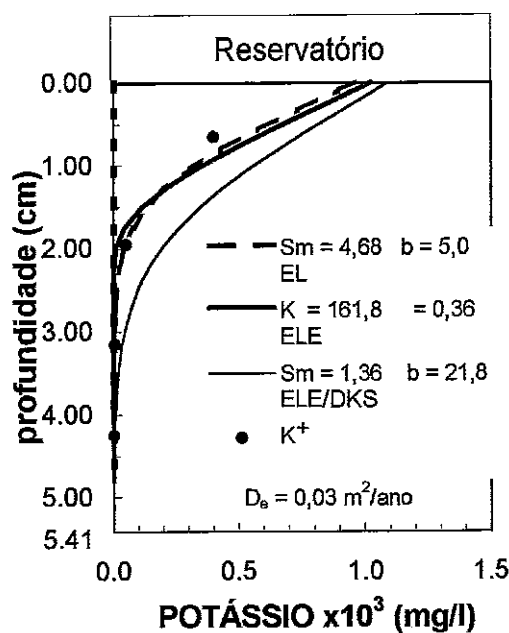


FIGURA 6.19 - Ajuste do perfil de KCl - não salino - com Langmuir, Freundlich (ELE) e Langmuir (ELE + DKS)

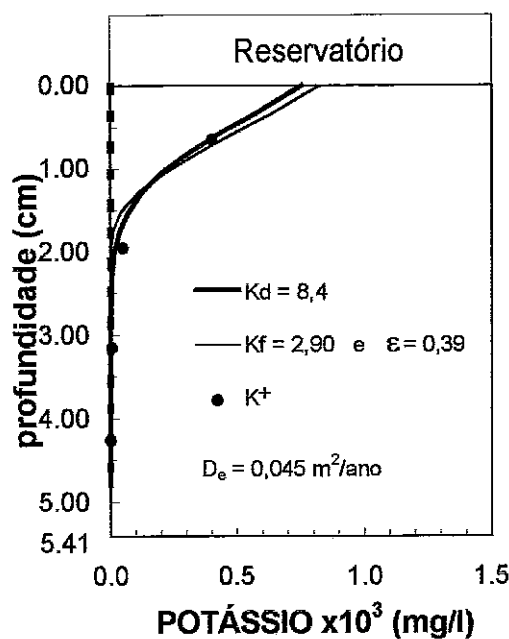


FIGURA 6.20 - Ajuste do perfil de KCl - não salino - com Freundlich e Linear

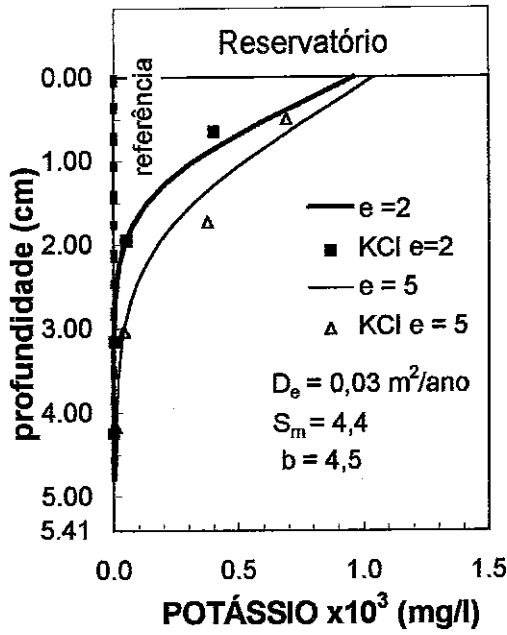


FIGURA 6.21 - Comparação entre os perfis obtidos para solo não salino (KC) com índice de vazios diferentes

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA SORÇÃO E DIFUSÃO

7.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, analisa-se o efeito da salinidade no comportamento do solo quanto à sorção e à difusão nas amostras e condições de estudo. Empregando estes resultados, efetuou-se uma simulação numérica objetivando avaliar a importância destes fatores num caso com bases reais. Reanalisou-se, também, o caso de Gramacho, considerando como representativos resultados de sorção obtidos na presente pesquisa.

7.2 EFEITO DA SALINIDADE NA SORÇÃO

Para se discutir a capacidade de um solo, salinizado ou não, sorver um íon mais do que o outro, é importante que se tenha o entendimento de como um íon pode deslocar o outro. A facilidade com que um íon pode trocar o outro nos sítios disponíveis da argila irá depender da valência dos íons envolvidos na disputa, do tamanho do íon e da abundância relativa dos diferentes tipos de íons na solução (Mitchell, 1993).

Cátions trivalentes são adsorvidos mais fortemente do que divalentes, e estes mais do que monovalentes e quanto maior a valência mais difícil de ser deslocado, quando já está presente no solo. Na presente pesquisa, todos os íons são monovalentes, excluindo, portanto, a primeira variável.

Na tabela 7.1, apresentam-se os raios iônicos hidratados para os íons objeto da pesquisa.

Cátions menores tendem a deslocar cátions maiores. Verifica-se que o potássio tem tamanho de íon menor do que o sódio, enquanto que o amônio tem valor mais próximo do sódio. Isto significa que o potássio tem mais poder de deslocar o sódio, enquanto para o amônio esta substituição pode ser mais difícil.

TABELA 7.1 - Raio iônico hidratado dos íons
(apud Grim,1968)

Íon	Raio iônico hidratado
	(Å)
Na ⁺	5,6-7,9
NH ₄ ⁺	5,4
K ⁺	3,8-5,3

A abundância relativa de íons em solução deve ser analisada em termos de mol/litro (ou milimoles/litro), devido às diferenças de pesos moleculares entre os diversos íons.

Na tabela 7.2 resumem-se as concentrações dos cátions nas monossoluções utilizadas nos ensaios de equilíbrio em lote (estes valores estão nas tabelas I.5 a I.8 do apêndice I).

TABELA 7.2 - Concentração dos cátions nas monossoluções iniciais das isotermas

C _o (KCl e NH ₄ Cl)	C _o (K ⁺)		C _o (NH ₄ ⁺)	
	(monossoluções)		(monossoluções)	
(mg/l)	(mg/l)	(mmol/l)	(mg/l)	(mmol/l)
500	235	6,0	156	8,7
1000	440	11,3	316	17,6
2000	860	22,1	632	35,1
3000	1400	35,9	894	49,7
4000	1840	47,2	1214	67,4
5000	2300	59,0	1482	82,3

Potássio e amônio têm pesos moleculares diferentes, sendo o amônio mais leve. Por isto, quando se coloca o mesmo peso de cada sal (KCl, NH₄Cl) diluído em quantidades iguais de água, a concentração de cada cátion será diferente em peso e em quantidade.

Os valores da Tabela 7.2 mostram este aspecto: para uma mesma concentração em peso do sal (mg/l) a concentração em peso do potássio em solução (mg/l) é maior do que a

concentração do amônio na solução correspondente (mg/l). No entanto, o íon amônio estará presente em maior quantidade em termos de (mmoles/l) por ser mais leve do que o potássio.

A tabela 7.3 resume os valores das concentrações iniciais de sódio e potássio nas soluções intersticiais para os solos salinos e não salinos. O amônio não se encontra presente na solução intersticial original das amostras.

TABELA 7.3 - Concentração inicial dos íons na solução intersticial

	C _o (NS) (solução intersticial)	C _o (S) (solução intersticial)
	mg/l	mg/l
Na ⁺	421	12408
K ⁺	3,8	6,9

Verifica-se que o sódio existe também numa quantidade significativa no solo não salino, por conter bentonita sódica, e em altíssima quantidade no solo salinizado. Já o potássio se apresenta em quantidades reduzidas e similares para os dois solos.

Do ponto de vista da sorção, a salinidade influencia a composição química e o nível de concentração da solução intersticial e, conseqüentemente, a composição inicial do complexo trocável e a abundância relativa dos íons em solução.

No caso das amostras utilizadas nesta pesquisa, a composição inicial do complexo trocável é dominada pelo íon Na⁺ tanto na condição não salina quanto na condição salina. Portanto, a discussão do efeito observado experimentalmente da salinidade sobre a sorção diz respeito, basicamente, aos fatores do poder diferenciado de cada cátion no deslocamento do Na⁺ presente no solo na condição inicial, e da diferença da abundância relativa dos cátions em solução nas condições salina e não salina.

A seguir, discutem-se os resultados dos ensaios de sorção de cada cátion (sódio, potássio e amônio). Faz-se uma análise comparativa entre monossolução, mistura e chorume, considerando-se as amostras salinas e não salinas.

Sódio

Na figura 7.1 evidenciam-se, independentemente em se tratar da monossolução, mistura ou chorume, dois grupos perfeitamente distintos. Nas amostras não salinas verifica-se uma aparente dessorção muito pequena ou nula. Já para as amostras salinas a magnitude desta aparente dessorção foi significativa em virtude da elevada salinidade inicial da amostra.

Conforme já discutido anteriormente, estas concentrações representam na verdade íons Na^+ redissolvidos após a mistura das soluções de ensaios com o solo seco ao ar. O comportamento observado experimentalmente é consistente com a composição inicial do complexo trocável do solo em ambas as condições.

Potássio e amônio

Na figura 7.2, obtida através dos ensaios com as monossoluções, verifica-se:

- 1) uma clara distinção de comportamento entre as curvas correspondentes às amostras salina e não-salina, para o potássio;
- 2) ambos os solos sorvem mais potássio do que amônio;
- 3) as quantidade sorvidas de amônio pelos dois solos diferem muito pouco.

No solo não salino, o potássio, em função do seu menor raio hidratado, tem a capacidade de deslocar o sódio, ocupando a sua vaga. No solo salino, porém, como os sítios disponíveis para troca estão praticamente saturados em Na^+ , é mais difícil tal deslocamento.

Quanto ao amônio, seu raio hidratado tem valor muito próximo ao do sódio, ficando, desta forma, mais difícil a troca. Porém, mesmo assim, verifica-se que alguma

quantidade é ainda sorvida pelas amostras. O valor adsorvido é praticamente o mesmo, independente da salinidade.

Os estudos relatados por Jessberger et al. (1995) quanto à menor capacidade de sorção do amônio relativamente ao potássio, também mostraram a mesma tendência (veja tabelas IV.11 e IV.12 no apêndice IV).

Nas figuras 7.3 e 7.4 verifica-se, em geral, resultados similares para a mistura e o chorume, independentemente da salinidade da amostra. Alguma diferença se verificou apenas para o amônio no caso do chorume, que apresentou maior sorção para a condição não-salina.

Os resultados da mistura e do chorume apresentaram-se significativamente menores do que as monossoluções, o amônio apresentando, coerentemente com o verificado nas monossoluções, em ambas situações, uma menor sorção. A competição entre os íons pode explicar a menor sorção nos ensaios com soluções múltiplas.

Pelo conjunto dos resultados obtidos com o K^+ e o NH_4^+ , e para as condições iniciais do solo utilizado, conclui-se que a influência do tamanho do raio hidratado e, conseqüentemente, do poder de deslocamento do íon Na^+ presente no solo é preponderante sobre a abundância relativa dos íons em solução.

7.3 EFEITO DA SALINIDADE NA DIFUSÃO

Nas figuras 7.5 a 7.8, grupam-se para as monossoluções, mistura e chorume, os perfis de avanço da frente de contaminação, nos solos salino e não salino, e as medidas de concentração no reservatório para o cloreto e o sódio.

Verifica-se que os valores de D_e , tanto para o Cl^- como para o Na^+ , praticamente não são influenciados pela salinidade da amostra. Qualquer que seja a solução no reservatório (monossolução, mistura e chorume), e independente do nível de concentração do

cloreto, tem-se $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$. No caso do sódio, alguma variação ocorre; no entanto, a maioria dos valores situa-se entre 0,02 a $0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$.

Com relação ao potássio, os ensaios com monossoluções apresentaram valores idênticos de $D_e=0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$ [figura 7.9 (a)]. Já os ensaios com soluções múltiplas (mistura e chorume) apresentaram um aumento de D_e com a salinidade [figuras 7.9 (b) e (c)].

Para o amônio, observa-se um comportamento inverso: aumento substancial de D_e com a salinidade na monossolução (figura 7.10 (a)) e variação quase nula com a salinidade para os ensaios com soluções múltiplas (figuras 7.10 (b) e (c)).

Observa-se nas figuras 7.5 a 7.10, no entanto, que mesmo ocorrendo alguma semelhança dos parâmetros de difusão, os perfis de avanço da frente de contaminação podem sofrer significativa variação. Tal se dá para os íons reativos K^+ e NH_4^+ em vista, principalmente, das diferenças de comportamento quanto à sorção, já discutido no subitem anterior.

Para melhor avaliar o efeito global da salinidade sobre o avanço da frente de contaminação através do solo, foi procedida uma simulação numérica, bastante simplificada, utilizando o programa POLLUTE e os parâmetros definidos nesta pesquisa.

Nesta simulação foi considerada uma altura de 1,0m de chorume no interior de um aterro sobre um estrato homogêneo de 5,0m de espessura, mantendo as mesmas condições de contorno adotadas para os ensaios de difusão. As concentrações iniciais de Cl^- , Na^+ , K^+ e NH_4^+ do exemplo correspondem a valores típicos destes elementos em chorumes em geral, 1500mg/l de NH_4^+ , 2000mg/l de K^+ , 4000 mg/l de Na^+ e 1000 mg/l de Cl^- .

Nas figuras 7.11 e 7.12 apresentam-se os resultados correspondentes ao cloreto e ao sódio. Para o solo salino a migração de Cl^- e Na^+ ocorre da fundação para o aterro, diminuindo as concentrações originalmente presentes no solo, mas permanecendo,

mesmo após 50 anos, à níveis que ainda caracterizam o solo como salino. No caso do solo não salino, o avanço ocorre do aterro para a fundação. As concentrações iniciais de Cl^- e Na^+ no solo e no aterro são diferentes (figura 7.11a e 7.12a) o que leva à diferenças na concentração dos dois íons na franja de contaminação. No entanto, como os dois íons apresentam o mesmo coeficiente de difusão, a profundidade atingida pela migração é praticamente a mesma, ao longo do tempo. Após 50 anos, a franja situa-se em torno de 4,9 m.

Nas figuras 7.13 e 7.14 apresentam-se as curvas correspondentes ao avanço do NH_4^+ e do K^+ . Verifica-se um avanço significativo, principalmente do NH_4^+ para as duas condições, não-salina e salina, chegando a atingir 4,9 m e 4,0 m de profundidade, respectivamente, para o período de 50 anos. No caso do potássio, tem-se um avanço de 2,10 m para o solo não salino e 3,5 m para o salino.

Comparando-se, neste exemplo, os perfis de migração dos íons reativos e não reativos, verifica-se a significativa importância da sorção. Considerando os casos do Cl^- , Na^+ (NS) e K^+ (NS), que apresentam um mesmo coeficiente de difusão efetivo ($D_e = 0,03 \text{ m}^2/\text{ano}$), a profundidade de avanço para 50 anos, dos dois primeiros íons não reativos, situa-se em torno de 4,90 m, enquanto do último íon reativo (K^+) limita-se a somente 2,10 m.

7.4 REANÁLISE DO CASO DE GRAMACHO

Na tabela 7.6, comparam-se os valores de D_e , para Cl^- , Na^+ e K^+ , obtidos na presente pesquisa, para os ensaios com o chorume de Gramacho, com os obtidos por Barbosa (1994), também utilizando o chorume, para a argila salina da fundação do Aterro de Gramacho.

Na pesquisa de Barbosa (1994) não foi possível ajustar a curva de avanço do potássio. Tal se deu em vista da hipótese considerada então de K_d igual a zero. Reanalisou-se este caso, tomando-se o valor de sorção (modelagem por Freundlich) e o mesmo procedimento adotado na presente pesquisa para o caso do chorume e amostra salina.

Desta forma, obteve-se para o K^+ , $D_e = 0,015 \text{ m}^2/\text{ano}$, valor este bastante aceitável quando comparado com os coeficientes determinados para os demais íons no solo de Gramacho.

TABELA 7.6- Valores de D_e

	D_e (Gramacho)	$D_e(K^+)/D_e(Cl^-)$	D_e (solo salino)*	$D_e(K^+)/D_e(Cl^-)$
	(m^2/ano)		(m^2/ano)	
Cl^-	0,011	-	0,030	-
Na^+	0,010	0,91	0,020	0,67
K^+	0,015 *	1,36	0,050	1,67

* definido na presente pesquisa

Na Figura 7.15 apresenta-se o resultado do ajuste, através do POLLUTE, do perfil de Gramacho, que pode ser considerado bom, juntamente com o perfil obtido na amostra salina da presente pesquisa. Há uma semelhança entre as duas curvas, porém o fator diferenciador dos dois solos é a concentração inicial, que implica em um gradiente químico muito maior para o solo salino.

7.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sumarizando as análises apresentadas no presente capítulo tem-se que, para os solos e soluções empregadas, a salinidade da amostra afeta de maneira diferente a sorção e difusão dos íons reativos.

A sorção, de maneira geral, para as monossoluções, diminui com o aumento da salinidade, tendo sido este decréscimo mais expressivo para o potássio. A presença de mais íons na solução diminui a sorção, não ocorrendo diferenças acentuadas em função da salinidade.

Um padrão de comportamento definido não foi observado nos parâmetros de difusão dos íons reativos. O D_e do potássio para a monossolução não foi afetado pela salinidade,

enquanto que, com soluções múltiplas, o coeficiente de difusão efetivo aumentou. Para o amônio ocorreu o inverso: o aumento de D_e com a salinidade, para a monossolução, e uma variação muito pequena ou nula, na presença de mais íons.

No entanto, mesmo nos casos onde se manteve o mesmo valor de coeficiente de difusão efetivo, para os íons reativos, mudanças ocorreram no avanço da frente de contaminação e estas foram basicamente devido à sorção. Portanto, a análise do transporte de contaminantes, para solutos reativos, tem que ser realizada verificando, em conjunto, difusão e sorção.

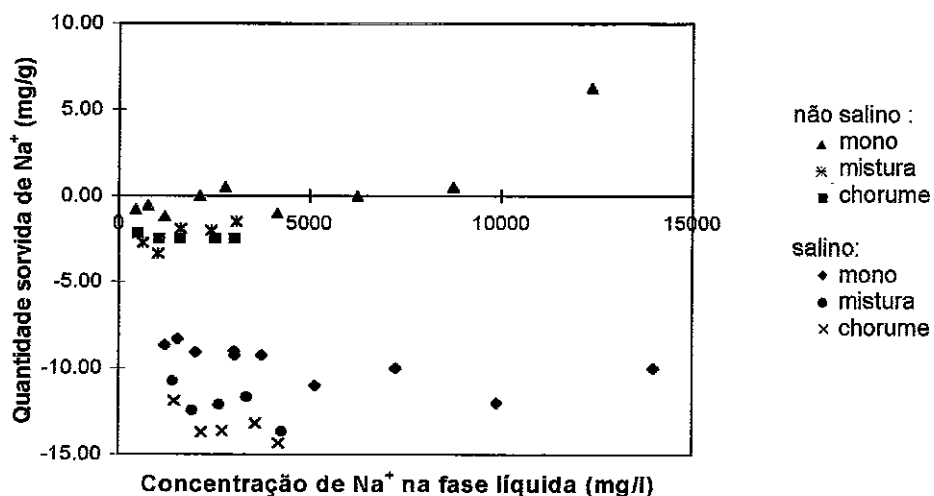


FIGURA 7.1 - Sorção para Na^+ com monossoluções, mistura chorume

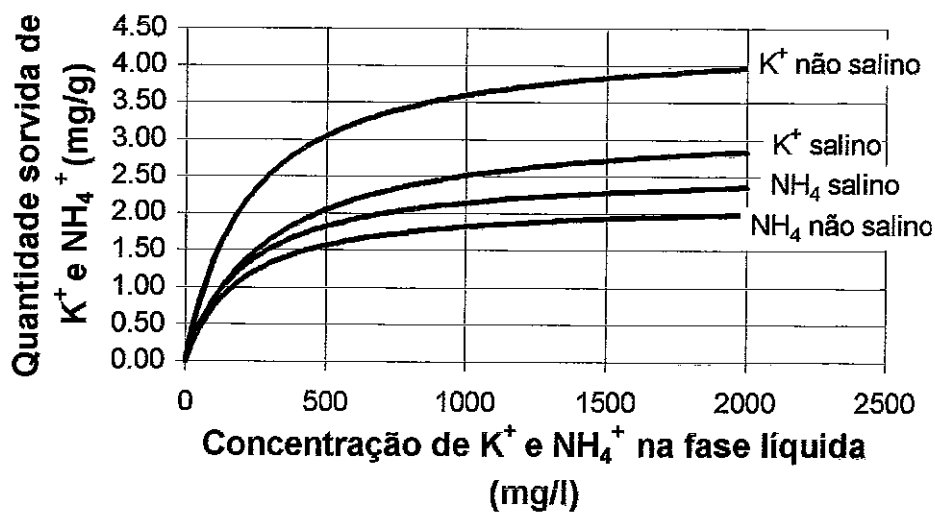


FIGURA 7.2 - Comparação entre as quantidades sorvidas de K^+ e NH_4^+

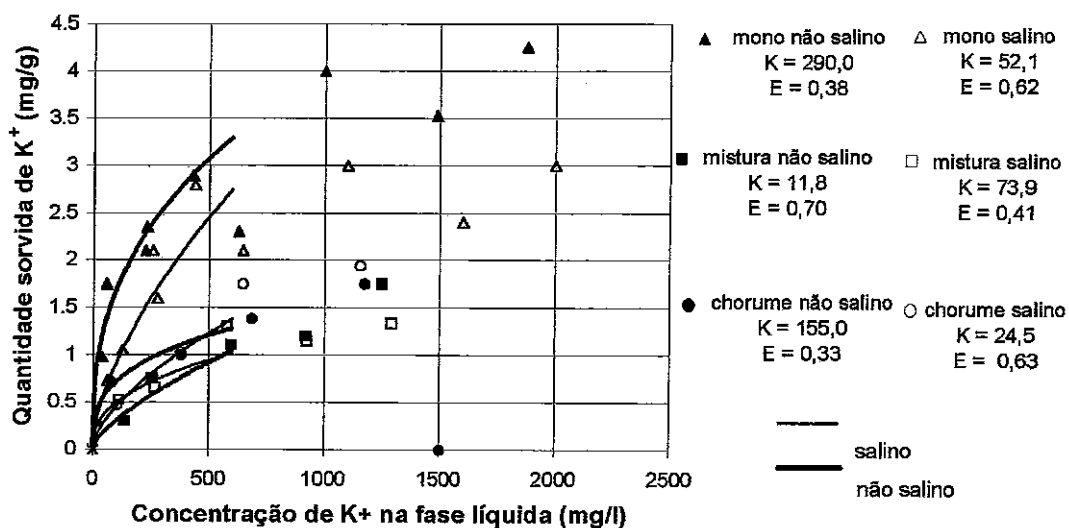


FIGURA 7.3 - Isoterma (Freundlich) para K^+ com monossoluções, mistura e chorume

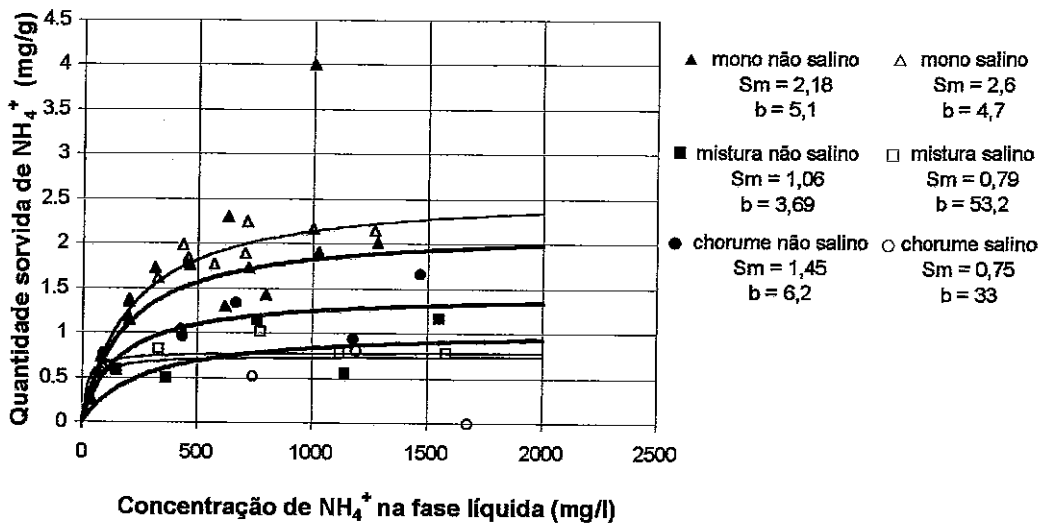


FIGURA 7.4 - Isoterma (Langmuir) para NH_4^+ com monossoluções, mistura e chorume

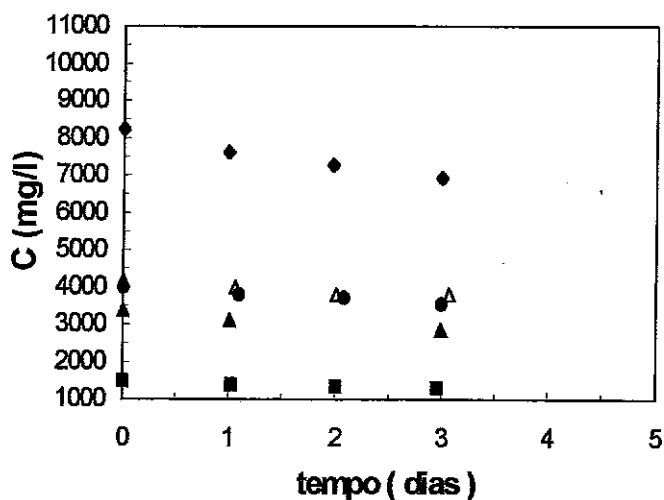
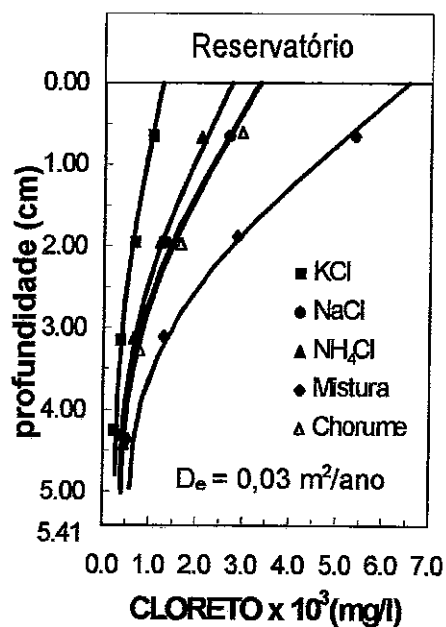


FIGURA 7.5 - Conjunto dos perfis de concentração no solo e no reservatório - cloreto - não salino

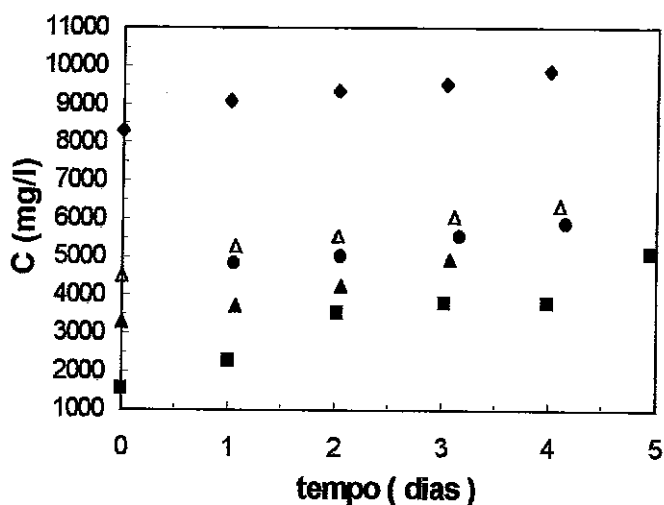
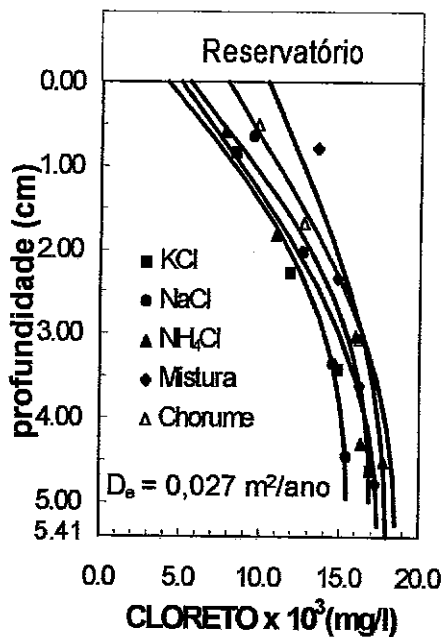


FIGURA 7.6 - Conjunto dos perfis de concentração no solo e no reservatório - cloreto - salino

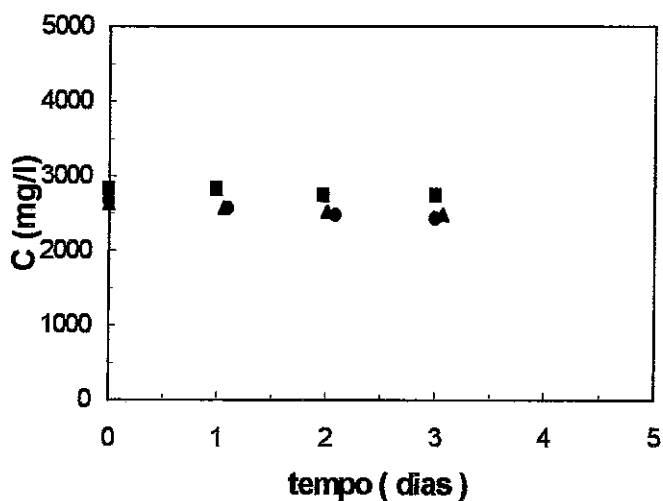
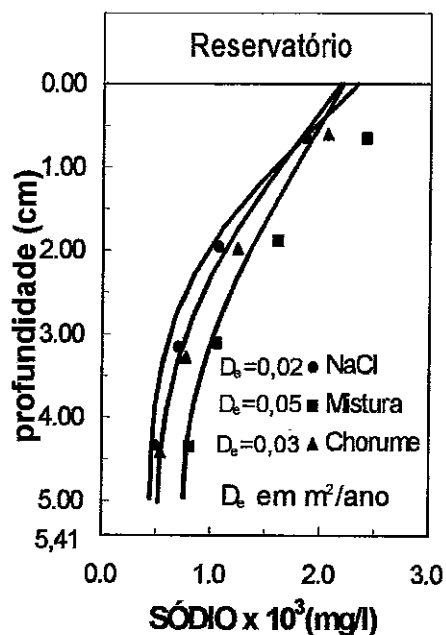


FIGURA 7.7 - Conjunto dos perfis de concentração no solo e no reservatório - sódio - não salino

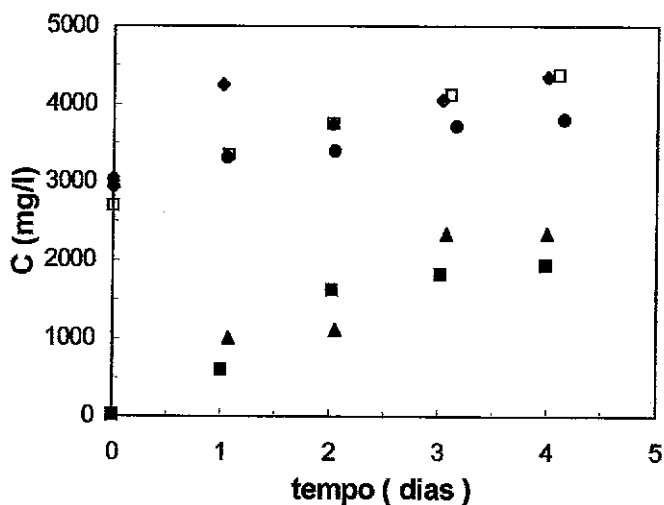
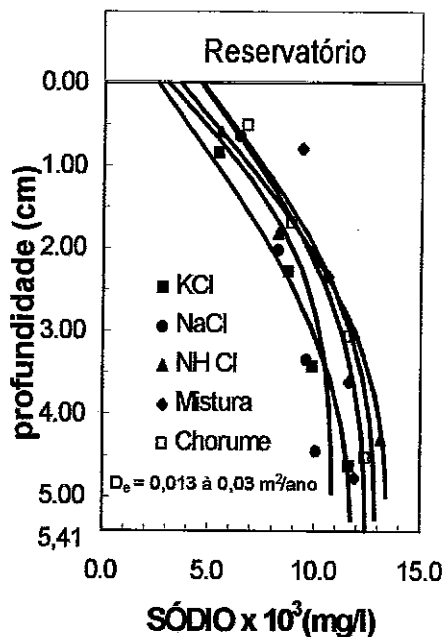


FIGURA 7.8 - Conjunto dos perfis de concentração no solo e no reservatório - sódio - salino

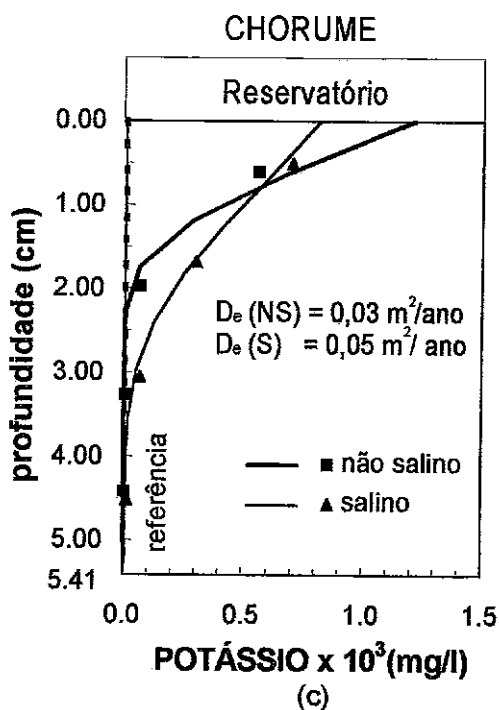
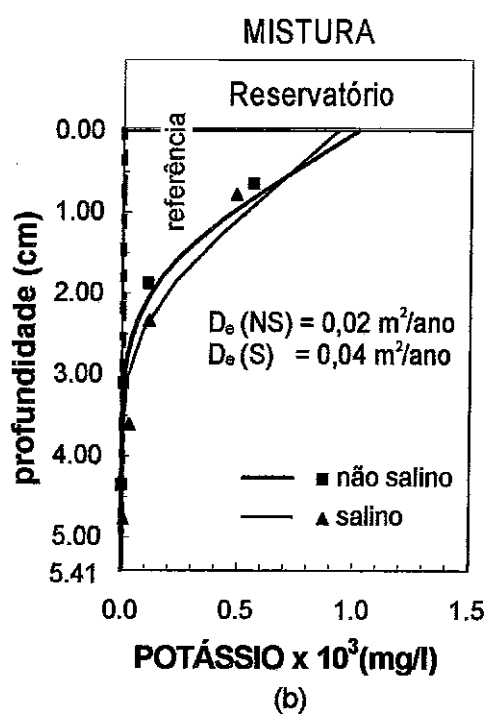
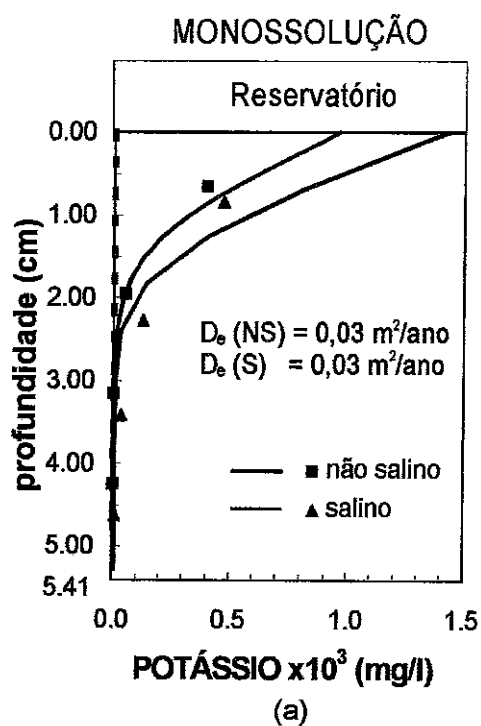


FIGURA 7.9 - Comparação entre solo não salino e salino para íon potássio

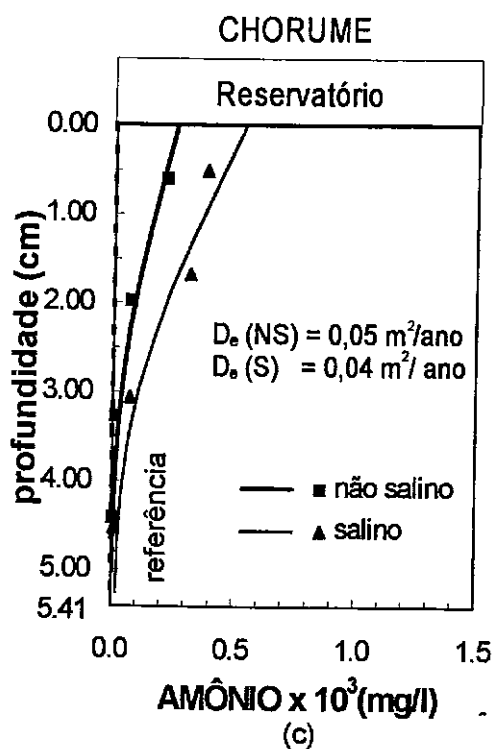
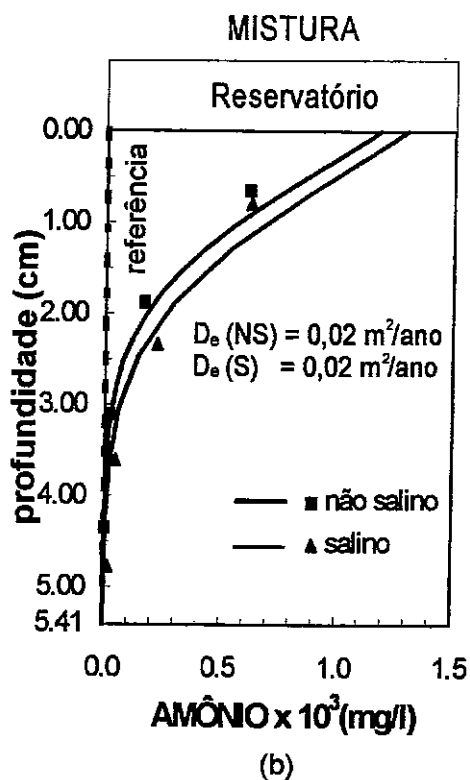
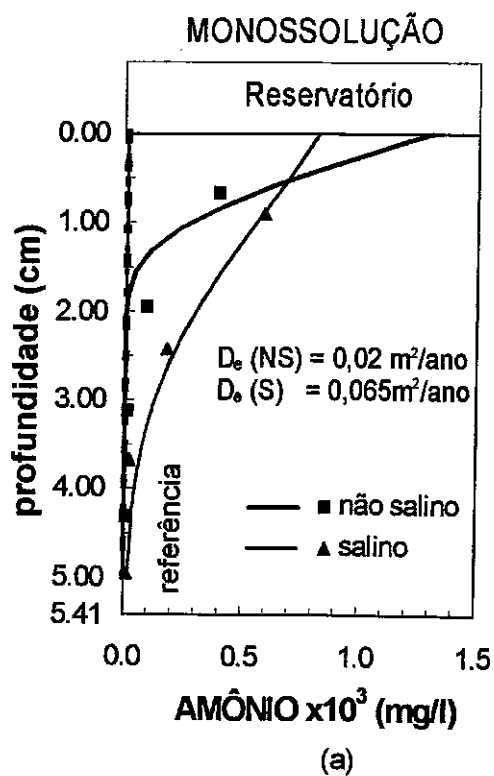


FIGURA 7.10 - Comparação entre solo não salino e salino para íon amônio

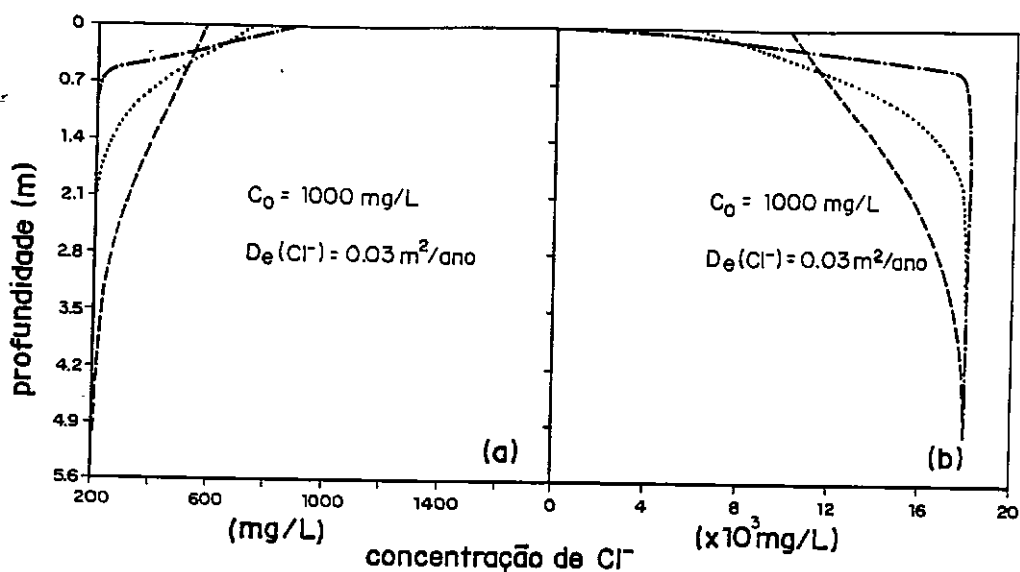


FIGURA 7.11 - Simulação de um caso - Cl^-

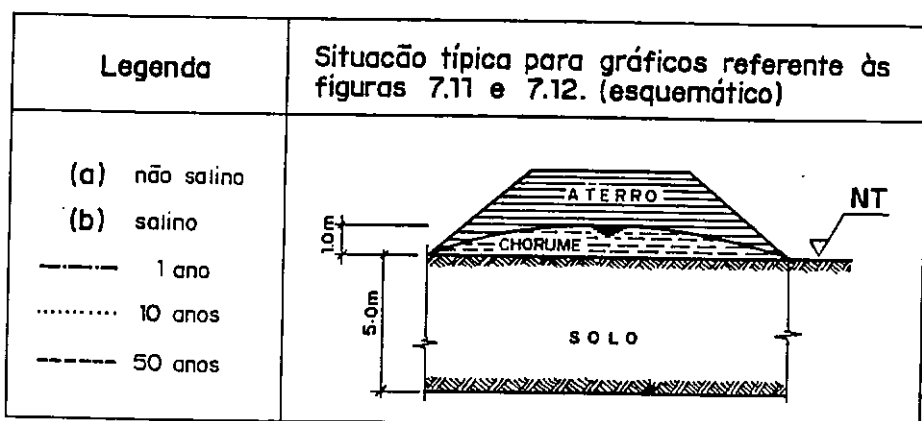
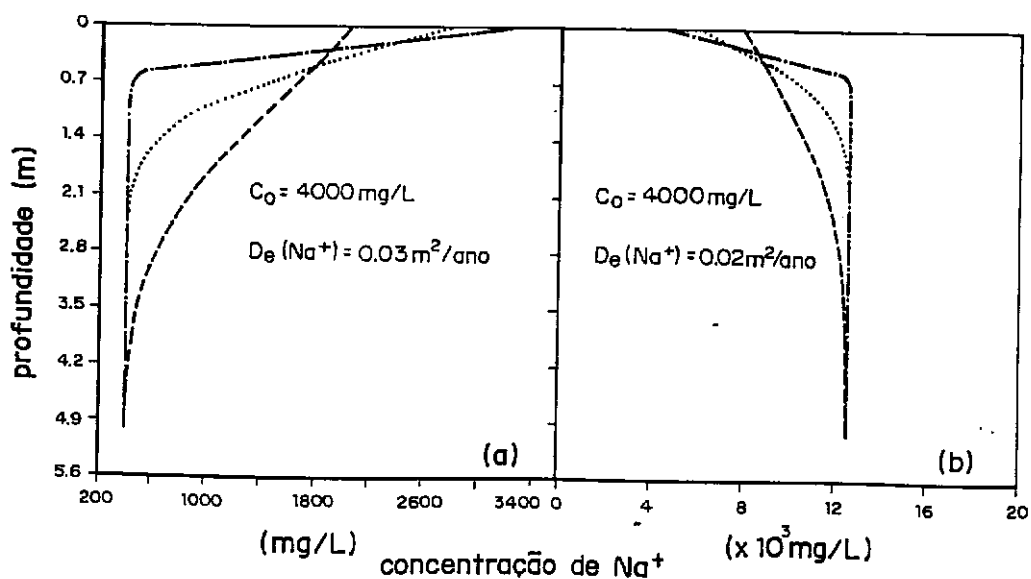


FIGURA 7.12 - Simulação de um caso - Na^+



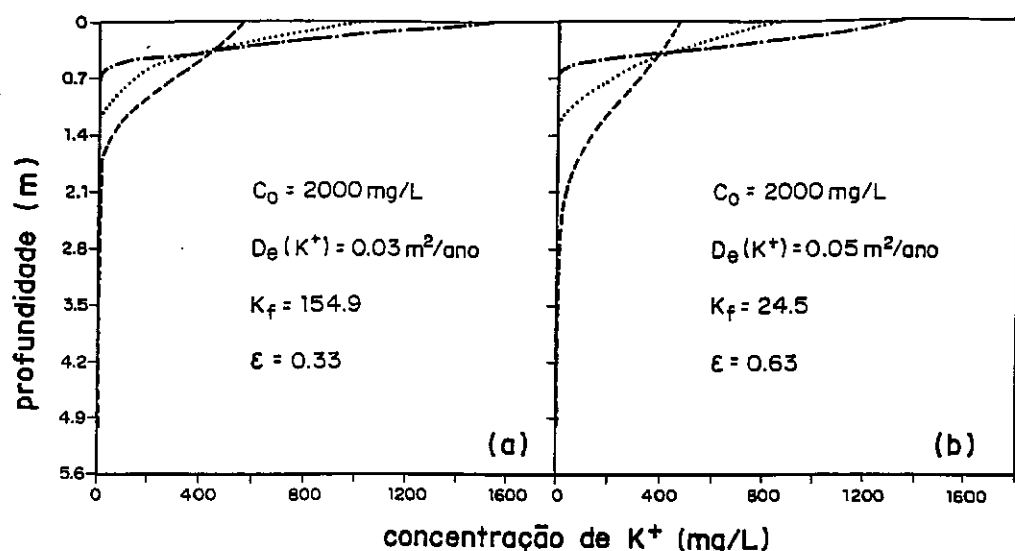


FIGURA 7.13 - Simulação de um caso - K^+

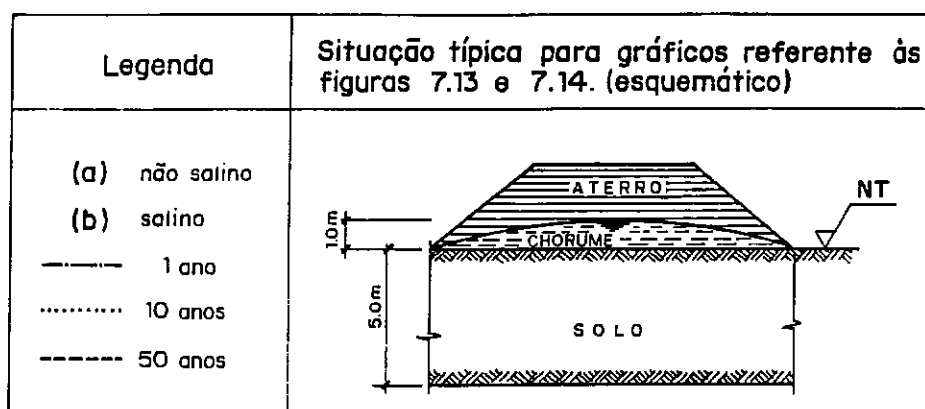
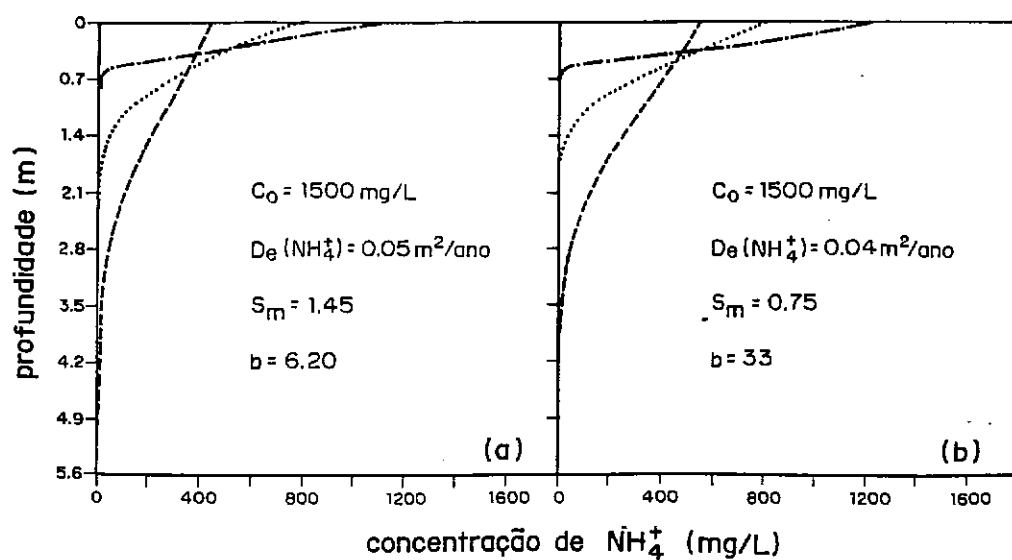


FIGURA 7.14 - Simulação de um caso - NH_4^+



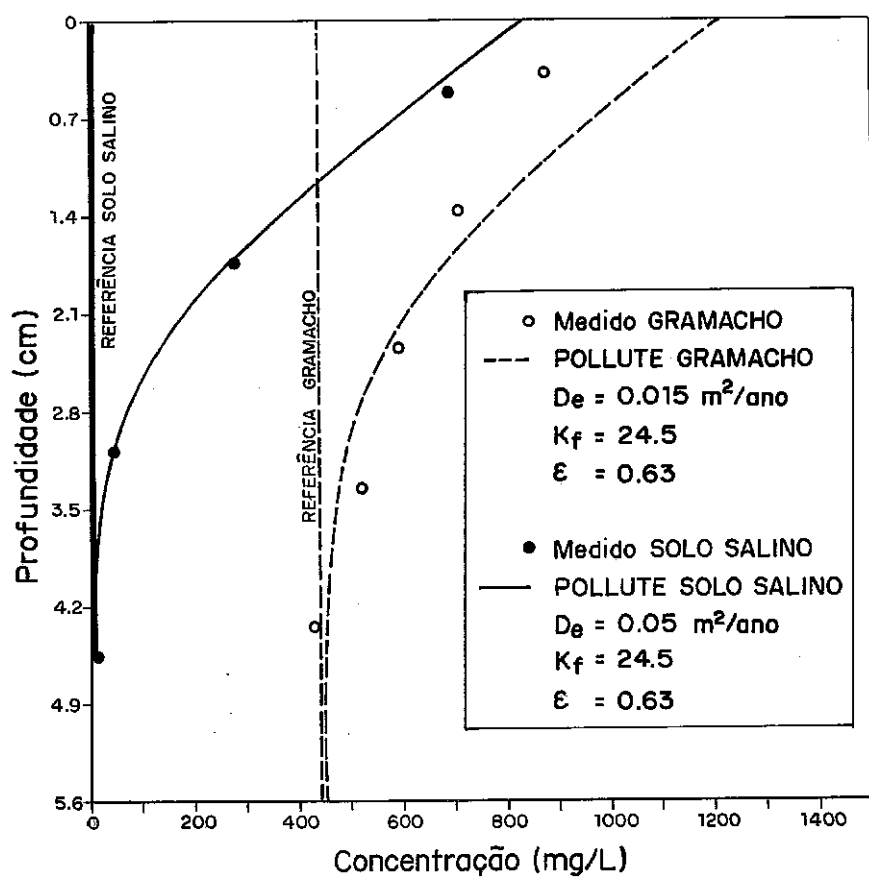


FIGURA 7.15 - Comparação dos perfis no solo salino e na argila organo-salina de Gramacho

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esta pesquisa foi conduzida num solo argiloso saturado, reconstituído, não salino e salinizado com uma solução de NaCl a 30 g/l. Na preparação das amostras procurou-se reproduzir, de certa forma, as condições encontradas no solo de fundação do Aterro de Gramacho. Como contaminantes utilizaram-se monossoluções de cloreto de sódio, potássio e amônio, uma mistura dos três elementos e o chorume de Gramacho. Com base neste estudo foi possível verificar a importância da salinização no comportamento quanto à difusão e à sorção.

O solo reconstituído é composto de uma mistura de caulim com 20 % de bentonita em peso seco, e a preparação das amostras mostrou uma excelente repetibilidade. Algumas das características da argila organo-salina sobre a qual está assente o Aterro de Gramacho puderam ser reproduzidas como o índice de plasticidade, o teor de umidade e a composição percentual da capacidade de troca catiônica, sendo o íon sódio responsável pela maior parte do complexo trocável.

8.1 QUANTO À SORÇÃO

Um dos fatores de importância no processo da sorção é a maior ou menor facilidade com que um íon da solução pode vir a deslocar um outro presente no solo. Esta capacidade de deslocamento é dada pelo tamanho do cátion hidratado, pela abundância relativa dos diferentes tipos de íons na solução e pela valência dos íons envolvidos.

Para o sódio, nas amostras não salinas, verifica-se uma aparente dessorção muito pequena ou nula, independente se é monossolução, mistura ou chorume. Nas amostras salinas, a magnitude desta aparente dessorção foi maior em virtude da elevada salinidade inicial da amostra.

O potássio e o amônio apresentaram-se reativos. O sódio presente na amostra deve ter comandado o processo de sorção. O deslocamento do sódio deve ocorrer, principalmente, em função do menor raio hidratado do K^+ e NH_4^+ .

O potássio teve capacidade de sorção maior no solo não salino do que no solo salino, para as monossoluções. Na presença de mais íons, a capacidade de sorção não fica afetada pela salinidade. A salinização não alterou significativamente a capacidade de sorção do amônio pelo solo. Nas duas situações, a quantidade sorvida foi muito próxima. O potássio apresentou maior capacidade de sorção do que o amônio, devido ao seu menor raio hidratado, quando das monossoluções, e as diferenças diminuíram significativamente na presença de outros íons. A presença de mais íons na solução mostrou-se, como esperado, num redutor da capacidade de sorção do solo.

De maneira geral, não se verifica uma tendência diversa na curva da modelagem da sorção (Langmuir e linear), quando se grupam os resultados dos ensaios estruturados e não estruturados.

8.2 QUANTO À DIFUSÃO

O programa POLLUTE, adotado na análise dos perfis de concentração dos ensaios de difusão, mostrou-se uma excelente ferramenta. Talvez a única dificuldade que ocorra é que o ajuste dos perfis não pode ser efetuado automaticamente. Análise paramétrica deve ser conduzida, de forma a se ter o par de parâmetros de difusão e sorção representativo do ensaio.

A difusão no caso dos solos salinos ocorreu do solo para o reservatório para os íons sódio e cloreto, o oposto se verificando para o solo não salino. O fluxo químico foi induzido pelo significativo gradiente de concentração de NaCl estabelecido entre a solução intersticial e as soluções no reservatório.

Os coeficientes de difusão efetivos obtidos para o cloreto e o sódio praticamente não são influenciados pela salinidade da amostra. Para o cloreto o D_e foi taxativamente conservativo. Para o sódio verificam-se pequenas variações.

Os íons potássio e amônio, que difundiram da solução do reservatório para o solo, tiveram coeficientes de difusão diferenciados, dependendo da situação. No caso da monossolução, o potássio apresentou valores idênticos, sem sofrer influência da salinidade. Na presença de mais íons na solução, o valor de D_e apresentou um aumento pequeno com a salinidade. Para o amônio o comportamento foi inverso; aumentou substancialmente com a salinização no caso da monossolução e, praticamente, permaneceu inalterado quando na presença de mais íons.

Uma simulação numérica da frente de contaminação ao longo do tempo indicou para os íons não reativos cloreto e sódio um avanço de 4,90 m nas duas condições. O amônio teve um avanço significativo, da ordem dos íons não reativos, sendo que na condição não salina este avanço apresenta-se maior. Para 50 anos, a frente de contaminação atingiu 4,0 e 4,9 metros de profundidade, na condição salina e não salina, respectivamente. Tais resultados salientam a preocupação que se deve ter com este íon. No caso do potássio, o avanço foi menor (1,7 m e 2,8 m no solo não salino e salino, respectivamente, para 50 anos). Ressalta-se que as diferenças de comportamento dos dois contaminantes deve-se principalmente à sorção que varia caso a caso.

Os ensaios realizados com o equipamento DKS tiveram resultados coincidentes com os da célula de difusão. O equipamento se mostrou interessante principalmente pela possibilidade de se medir a sorção na amostra estruturada em conjunto com a difusão. No entanto, os ensaios são longos, levando muito mais tempo do que o necessário para um ensaio com a célula de difusão.

A análise do transporte de contaminantes, para solutos reativos, tem que ser realizada verificando-se, em conjunto, difusão e sorção.

8.3 COMPARAÇÃO COM GRAMACHO

O exercício de reanalisar Gramacho, com base em valores de sorção obtidos no presente estudo, apresentou resultados consistentes. O ajuste do perfil de potássio, que não havia sido possível em Barbosa (1994), por não se dispor de parâmetros de sorção, aparenta ter tido sucesso. No entanto, a CTC de Gramacho apresenta-se muito maior do que a verificada na amostra reconstituída. É possível que em Gramacho a sorção do potássio apresente-se ainda maior do que o valor adotado.

8.4 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Prosseguir este estudo incluindo também cálcio e magnésio na solução de salinização. As mesmas monossoluções e o chorume poderiam continuar sendo analisados, de modo a verificar-se a influência de um maior número de íons no comportamento. O destaque a ser dado ao amônio é por este estar presente nos aterros sanitários, e os resultados obtidos demonstram que é esperado um forte avanço deste íon em direção ao solo, independente da salinidade da amostra.

Rever o estudo com amostras reconstituídas na condição não-salina, que não estejam saturadas em Na^+ , já que os solos não salinos naturais apresentam um complexo trocável com porcentagem de sódio bem inferior à que foi obtida nesta pesquisa. Os resultados desta tese mostram que a composição inicial do complexo trocável é determinante para o comportamento do solo quanto à sorção.

Aprofundar a investigação experimental sobre sorção em solos estruturados, já que os resultados do ensaio DKS são afetados pelo gradiente de concentração gerado no ensaio (condição de regime permanente), e os ensaios de difusão à longo prazo não chegaram a estabilizar na pesquisa.

Efetuar ensaios de difusão e sorção do íon amônio na argila de Gramacho, de forma a cotejar-se os resultados obtidos nesta pesquisa.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARGYRIOU,M.,1992, *Seminar: bentonite barriers*, Geotechnical Research Centre, University of Western Ontario.
- BARBOSA,M.C.,1994, *Investigação Geoambiental do Depósito de Argila sob o Aterro de Resíduos Urbanos de Gramacho - RJ*, Tese de DSc., COPPE/UFRJ.
- BARBOSA,M.C., ALMEIDA,M.S.S. E EHRLICH,M.,1996, "Ions diffusion through na organic clay soil" in *Proceedings of the second International Congress on Environmental Geotechnics*, pp Osaka, Japan, november.
- BARONE,F.S., YANFUL,E.K., QUIGLEY,R.M. e ROWE,R.K.,1989, "Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil" in *Canadian Geotechnical Journal*,26 , pp.189-198.
- BORMA,L.S., 1995, *Pesquisa sobre a deposição de metais pesados na Baía de Guanabara-Rio de Janeiro*, 1º Seminário de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ.
- CAMPOS,T.M.P., CARVALHO,A,C,M,G e VARGAS JR.,E., 1997, "Determinação do Coeficiente de Difusão em Solos não Saturados: Proposta de uma Metodologia Experimental", *Anais do 3º Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados - ÑSAT'97*, pp.231-241, Rio de Janeiro, abril.
- CASTRO,F.C.º, EHRLICH,M. BARBOSA,M.C. e ALMEIDA,M.S.,1994, "Site investigation for rehabilitation of a municipal landfill" in *First International Congress on Environmental Geotechnics*, Edmonton, Canada, pp. 637-642, julho.
- CASTRO,F.C.º, 1997, *Comunicação pessoal- resenha sobre isotermas de adsorção*.
- CHEUNG, S.C.H.,1989, "Methods to measure apparent diffusion coefficients in compacted bentonite clays and data interpretation", in *Canadian Journal Civil Engineering*, 16, pp.434-443
- CIDE,1998, Centro de Informação de dados do Rio de Janeiro.
- COOKE, B. e FONG,J., 1994, "Apparatus for measurement of molecular diffusion coefficient in partially saturated soils", in *First International Congress on Environmental Geotechnics*, Edmonton, Canada, julho.
- COPPETEC,1992, *Projeto de controle ambiental da área de disposição de resíduos urbanos de Jardim Gramacho- Duque de Caxias,RJ*, Relatório ET-150470, COPPETEC-COPPE/UFRJ, novembro.
- COSTA FILHO, L.M., 1997, *Comunicação Pessoal*.

CRANK,J.,1975, *The mathematics of diffusion*, 2ª ed, Oxford, Clarendon Press.

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

EHRlich,M., ALMEIDA,M.S.S E BARBOSA,M.C., 1994, "Pollution Control of Gramacho Municipal Landfill" em *First International Congress on Environmental Geotechnics*, Edmonton, Canada, julho.

EMBRAPA, 1997, *Manual de Métodos de Análise de Solos*, 2ª ed. EMBRAPA Impressão e Divulgação

EPA, 1992, *Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*, in Technical Resource Document.

FETTER,C.W. 1993. "Contaminant Hydrogeology", 1ª ed., Nova York, Mc Millan Publishing Company.

FREEZE,R.A. and CHERRY,J.A.(1979). "Groundwater", 1ª ed, Nova Jersey, Prentice-Hall, Inc.

GILLHAM,R.W., ROBIN,MLJ, DYTNYSHYN, D.J. and JOHNSTON,H.M.,1984, "Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials". In *Canadian Geotechnical Journal*,21- pp. 541-550.

GOODALL,D.C. and QUIGLEY,R.M.,1977,. "Pollutant migration for two sanitary landfill site near Sarnia, Ontario" in *Canadian Geotechnical Journal*,14 - pp.223-236.

GRIM,R.E.,1968, *Clay Mineralogy*, 2ª ed., Nova York, Mc. Graw-Hill Book Company

GRIFFIN,R. e SCHRIMP,N.F., 1978, *Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals*, Relatório USEPA nºEPA-600/2-78-157, Washington

JESSBERGER,H.L and ONNICH,K.,1993,. "Calculations of pollutants emissions through mineral liners based on laboratory tests" in *10th Int. Clay Conference* - Adelaide, Australia.

JESSBERGER,H.L and ONNICH,K.,1994,. "Determination of pollutant transport parameters by laboratory testing" in *XIII ICSMFE* , Nova Delhi, India.

JESSBERGER,H.L., ONNICH,K., FINSTERWALDER,K. et al.,1995, *Versuche und Berechnungen zum Schadstofftransport durch Mineralische Abdichtungen und daraus resultierende Materialentwicklungen*, Rhur- Universität-Bochum und Dywidag Umweltschutztechnik.

- JOHNSON,R.L., CHERRY,J.A. e PANKOV,J.F.,1989, "Diffusive contaminant transport in natural clay: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites", *Environmental Science Technology* 23,pp.340-349.
- LERMAN,A. (1979), *Geochemical Processes in Water and Sediments Environments*,1ª ed., Nova York, John Wiley & Sons.
- LI,Y. e GREGORY,S.,1974, "Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38- pp. 702-714.
- LIM,P.C., BARBOUR,S.L. e FREDLUND,D.G., 1994, "Laboratory determination of diffusion and adsorption coefficients of inorganic chemicals for saturated soils", em *First International Congress on Environmental Geotechnics*, Edmonton, Canada, pp. 319-324, julho.
- LUZ, B.e DAMASCENO E.C.(1994), "Caulim: um mineral industrial importante" in *Serie Tecnologia Mineral n° 65*, CETEM/CNPq.
- MACKENZIE,F. e GARRELS,R.M., 1977, "Chemicals mass balance between rivers and oceans" in *Sea Water - Cycles of the major elements*, ed.James I. Drever, pp. 97-115, Stroudsborg, Pennsylvania, Dowden, Hutchinson & Ross, INC.
- MANASERO,M., 1997, *Controlled landfill design*, in Report of the ISSMFE Technical Committee TC-5 on Environmental geotechnics, Bochum.
- DE MELLO,L.G.F.S. E VAL,E.C.,1994, *Considerações sobre o revestimento de fundo de áreas de disposição de resíduos à luz das recomendações Internacionais atuais*. Geoambiental'94, Seminário sobre Geotecnia de Aterro para Disposição de Resíduos, Pp. 3.1 a 3.13. Rio de Janeiro.
- MITCHELL, J.K.,1976, *Fundamentals of soil behaviour*, 1ª ed., Nova York, John Wiley & Sons,INC.
- MITCHELL, J.K.,1993, *Fundamentals of soil behaviour*, 2ª ed., Nova York, John Wiley & Sons,INC.
- MITCHELL,J.K. (1994). "Physical Barriers for waste containment", *First International Congress on Environmental Geotechnics*, pp. 951-961, Canada.
- MITCHELL, J.K. e MADSEN, T., 1987, "Chemical effects on clay hydraulic conductivity", *Proceedings Geotechnical Practice for Waste Disposal'87, ASCE Conference Ann Arbor*, EUA, pp. 87-116.
- PERKINS,J.K. e JOHNSTON,D.C., 1963, "A review of diffusion in porous media", *Society of Petroleum Engineering Journal* , 3(1), 70-84.
- QUIGLEY,R.M., YANFULL,E.K. and FERNANDEZ,F.,1987, "Ion transfer by diffusion through clay barriers", *ASCE Geotechnical Special Publication*,nº 13, EUA.

QUIGLEY,R.M.,1994, "Municipal Solid Waste Landfilling", *First International Congress on Environmental Geotechnics*, pp. 951-961, Canada.

RITTER,E., 1994, *Transporte de contaminantes no solo*, 1º Seminário de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ.

RITTER,E., 1995, *A difusão molecular no transporte de contaminantes através de solos argilosos: uma proposta de tese*, 2º Seminário de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ.

RITTER,E., EHRLICH,M. E BARBOSA,M.C., 1995, "A difusão molecular no transporte de contaminantes através dos solos", *III Simpósio sobre barragens de Rejeitos e disposição de Resíduos - REGEO'95*, pp.409-425, Ouro Preto, agosto.

ROWE,R.K., CAERS,C.J. e CROOKS,V.E.,1985,. "Pollutant Migration Through Clay Soils" in *11º International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, San Francisco,EUA, agosto.

ROWE,R.K., 1987, "Pollutant transport through barriers" in *Geotechnical Practice for Waste Disposal '87. ASCE Specialty Conf.* Michigan,EUA.

ROWE, R.K., CAERS, C.J. e BARONE,F.,1988, "Laboratory Determination of Diffusion and Distribution Coefficients of Contaminants using Undisturbed Clayey Soil", *Canadian Geotechnical Journal*,25, pp. 108-118.

ROWE,R,K, e BOOKER,J.R.,1994, *Program POLLUTE-1D Pollutant Migration Analysis Program*, Geotechnical research Centre, Faculty of Engineering Science, UWO, London, Canada.

ROWE,R,K, QUIGLEY, R.M. e BOOKER,J.R.,1995, *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*, 1ª ed., London, E & FN Spon.

SHACKELFORD,C., and DANIEL,D., 1991a, "Diffusion in saturated soil I: Background", *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 117, nº3, pp. 467- 484.

SHACKELFORD,C. and DANIELD., 1991b, "Diffusion in soil II: Results for compacted clay", *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 117, nº 3- pp. 485-506.

SHACKELFORD,C.,1991, "Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review". *Journal of Contaminant Hydrology*, 7, pp. 177-217.

SHACKELFORD,C., 1994, "Report of technical committee on environmental control (TC5)", *First International Congress on Environmental Geotechnics*, pp.981-1005, Canada.

SHACKELFORD,C. and REDMOND,P.,1995, "Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates", *Journal of Geotechnical Engineering*, 121 (1), pp.17-32.

SOUZA SANTOS, P., 1975, *Tecnologia de Argilas*, 1ª ed., São Paulo, Ed. Da Universidade de São Paulo.

VARGAS,M. (1977), *Introdução à Mecânica dos Solos*, 1ª ed., São Paulo, Ed. McGraw-Hill do Brasil Ltda..

VELLOSO,R. Q. ,1997, *Ensaio de difusão e sorção em solos com o permeâmetro DKS*, Projeto de final de curso, Escola de Engenharia,UFRJ, Rio de Janeiro.

YONG,R., MOHAMED,A.M.O. and WARKENTIN,B.P.,1992, *Principles of contaminant transport in soils*, 1ª ed., Amsterdam, Elsevier.

APÊNDICE I
FOLHAS DE ENSAIOS

I.1 - PERMEÂMETRO DKS

Data	Hora	Δt [h]	tempo [h]	Volume [ml]		Vazão [ml/h]		Conc. Inf. [mg/L]		Massa Inf. [mg]		Massa Ac. [mg]		Taxa de Emissão [mg/h]	
				Inferior	Superior	Inferior	Superior	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.
24/03	15:40	0.00	0.00					0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25/03	07:20	15.67	15.67	47	48	3.00	3.06	4.6	87	0.22	4.18	0.22	4.18	0.01	0.27
25/03	13:00	5.67	21.33	20	19	3.53	3.35	2.8	156	0.06	2.96	0.27	7.14	0.01	0.52
26/03	07:30	18.50	39.83	55	57	2.97	3.08	87.5	433	4.81	24.68	5.08	31.82	0.26	1.33
27/03	10:30	27.00	66.83	65	67	2.41	2.48	165	399	10.73	26.73	15.81	58.55	0.40	0.99
27/03	16:03	5.55	72.38	18	20.5	3.24	3.69	151	346	2.72	7.09	18.53	65.65	0.49	1.28
28/03	08:25	16.37	88.75	52	56	3.18	3.42	158	312	8.22	17.47	26.74	83.12	0.50	1.07
29/03	07:56	23.52	112.27	78	82	3.32	3.49	180	277	14.04	22.71	40.78	105.83	0.60	0.97
31/03	07:10	47.23	159.50	156	163	3.30	3.45	223	277	34.79	45.15	75.57	150.98	0.74	0.96
01/04	07:40	24.50	184.00	82	86	3.35	3.51	248	277	20.34	23.82	95.91	174.81	0.83	0.97
02/04	07:35	23.92	207.92	81	83	3.39	3.47	263	277	21.30	22.99	117.21	197.80	0.89	0.96
03/04	10:50	27.25	235.17	92	92	3.38	3.38	260	294	23.92	27.05	141.13	224.85	0.88	0.99
04/04	12:55	26.08	261.25	84	86	3.22	3.30	285	294	23.94	25.28	165.07	250.13	0.92	0.97
07/04	12:40	71.75	333.00	225	225	3.14	3.14	285	294	64.13	66.15	229.20	316.28	0.89	0.92
				3.24				273	284					0.90	0.96

TABELA I.1 - DKS - KCl 3300

Data	Hora	Δt [h]	tempo [h]	Volume [ml]		Vazão [ml/h]		Conc. Inf. [mg/L]		Massa Inf. [mg]		Massa Ac. [mg]		Taxa de Emissão [mg/h]	
				Inferior	Superior	Inferior	Superior	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.	K ⁺ Inf.	Cl ⁻ Inf.
03/06	15:30	0	0					0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
05/06	10:00	43	43	130	132	3,06	3,11	10,7	173	1,4	22,8	1,4	22,8	0,03	0,54
06/06	12:25	26	69	81	82	3,07	3,10	17,3	199	1,4	16,3	2,8	39,2	0,05	0,62
09/06	14:35	74	143	227	228	3,06	3,07	41,5	208	9,4	47,4	12,2	86,6	0,13	0,64
10/06	08:35	18	161	53	54	2,94	3,00	92,5	217	4,9	11,7	17,1	98,3	0,27	0,65
11/06	08:00	23	185	71	70	3,03	2,99	122,5	217	8,7	15,2	25,8	113,5	0,37	0,65
12/06	13:15	29	214	85	87	2,91	2,97	152,5	225	13,0	19,6	38,8	133,1	0,44	0,67
13/06	12:50	24	237	71	70	3,01	2,97	177,5	217	12,6	15,2	51,4	148,3	0,53	0,64
17/06	07:45	91	328	264	265	2,90	2,91	202,5	217	53,5	57,5	104,8	205,8	0,59	0,63
18/06	07:45	24	352	66	69	2,75	2,88	222	225	14,7	15,5	119,5	221,3	0,61	0,65
19/06	07:45	24	376	69	70	2,88	2,92	215	217	14,8	15,2	134,3	236,5	0,62	0,63
20/06	09:15	26	402	74	75	2,90	2,94	215	217	15,9	16,3	150,2	252,7	0,62	0,64
23/06	07:20	70	472	204	200	2,91	2,85	187	191	38,1	38,2	188,4	290,9	0,54	0,55
25/06	10:00	51	523	149	147	2,94	2,90	215	208	32,0	30,6	220,4	321,5	0,63	0,60
26/06	14:10	26	549	74	75	2,83	2,87	225	234	16,7	17,6	237,1	339,1	0,64	0,67
27/06	10:50	21	569	59	59	2,85	2,85	220	243	13,0	14,3	250,0	353,4	0,63	0,69
02/07	07:50	117	686	276	275	2,36	2,35	238	324	65,7	89,1	315,7	442,5	0,56	0,76
05/07	10:15	74	761	233	231	3,13	3,10	208	208	48,5	48,0	364,2	490,6	0,65	0,65
				2,92				216	225					0,61	0,65

TABELA I.2 - DKS - KCl 2000

1.2 - EQUILÍBRIO EM LOTE

I.2.1 - EQUILÍBRIO EM LOTE CONVENCIONAL

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO NaCl (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		Na ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	519.7	5414	-	-	355	435	-0.80
2000	1039.4	1039.4	-	-	710	770	-0.60
3000	1501.4	1559.2	-	-	1080	1200	-1.20
5000	3031.7	2945.1	-	-	2125	2125	-
7000	3984.5	3897.9	-	-	2825	2775	0.49

SOLO SALINO

SOLUÇÃO NaCl (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		Na ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	519.7	1689.1	-	-	355	1220	-8.65
2000	1039.4	2165.5	-	-	710	1540	-8.30
3000	1501.4	2815.2	-	-	1080	2025	-9.07
5000	3031.7	4207.3	-	-	2125	3050	-9.25
7000	3984.5	5197.2	-	-	2825	3750	-9.25

TABELA I.3 - Isoterma NaCl - 1000 a 7000 mg/l

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO NaCl (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		Na ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
5000	3204.9	3031.7	-	-	2125	2125	-
10000	5630.3	7276.1	-	-	4050	4150	-1.00
15000	8835.2	10394.4	-	-	6250	6250	-
20000	12415.5	141479.9	-	-	8700	8750	0.50
30000	17901.5	19056.4	-	-	13000	12375	6.25

SOLO SALINO

SOLUÇÃO NaCl (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		Na ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
5000	3204.9	4454.7	-	-	2125	3025	-9.00
10000	5630.3	7276.0	-	-	4050	5150	-11.00
15000	8835.2	10394.4	-	-	6250	7250	-10.00
20000	12415.5	14147.9	-	-	8700	9900	-12.00
30000	17901.5	19056.4	-	-	13000	14000	-10.00

TABELA I.4 - Isoterma NaCl - 5000 a 30000 mg/l

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO KCl (mg/l)	Cl ⁻		Na ⁺		K ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	433.1	476.4	-	270	440	230.0	2.10
2000	848.8	931.2	-	280	860	630.0	2.30
3000	1299.3	1414.8	-	200	1400	1000.0	4.00
4000	1703.5	1905.6	-	300	1840	1487.5	3.53
5000	2078.9	2338.7	-	150	2300	1875.0	4.25

SOLO SALINO

SOLUÇÃO KCl (mg/l)	Cl ⁻		Na ⁺		K ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	433.1	1819.0	-	1080	440	280	1.60
2000	848.8	2252.2	-	1150	860	650	2.10
3000	1299.3	2771.8	-	1150	1400	1100	3.00
4000	1703.5	3291.6	-	1250	1840	1600	2.40
5000	2078.9	3724.7	-	1120	2300	2000	3.00

TABELA I.5 - Isoterma KCl - 1000 a 5000 mg/l

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO KCl (mg/l)	Cl ⁻		Na ⁺		K ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
100	47.6	-	-	-	49.0	-	-
300	138.6	190.6	-	190.0	137.5	40.0	0.98
500	242.5	281.5	-	227.5	235.0	60.0	1.75
1000	485.1	498.1	-	270.0	470.0	235.0	2.35
1500	693.0	736.3	-	287.5	720.0	431.3	2.89

SOLO SALINO

SOLUÇÃO KCl (mg/l)	Cl ⁻		Na ⁺		K ⁺		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
100	47.6	1316.6	-	930	49.0	19	0.30
300	138.6	1407.6	-	950	137.5	65	0.73
500	242.5	1576.5	-	1030	235.0	130	1.05
1000	485.1	1905.6	-	1050	470.0	260	2.10
1500	693.0	1992.3	-	1090	720.0	440	2.80

TABELA I.6 - Isoterma KCl - 100 a 1500 mg/l

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO NH ₄ (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		NH ₄		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
200	-	-	-	-	67.6	43	0.25
500	-	-	-	-	155.6	81.9	0.74
1000	-	-	-	-	339.3	204.6	1.35
1500	-	-	-	-	487.4	314.3	1.73
2000	-	-	-	-	641.2	465.3	1.76
2500	-	-	-	-	746.7	616.4	1.30
3000	-	-	-	-	936.6	793.3	1.43

SOLO SALINO

SOLUÇÃO NH ₄ (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		NH ₄		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
200	-	-	-	-	67.6	-	0.09
500	-	-	-	-	155.6	92.5	0.63
1000	-	-	-	-	339.3	201.7	1.38
1500	-	-	-	-	487.4	325	1.62
2000	-	-	-	-	641.2	457.5	1.84
2500	-	-	-	-	746.7	569.5	1.77
3000	-	-	-	-	936.6	711.9	2.25

TABELA I.7 - Isoterma NH₄ - 200 a 3000 mg/l

SOLO NÃO SALINO

SOLUÇÃO NH ₄ (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		NH ₄		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	-	-	-	-	316.4	197.1	1.19
2000	-	-	-	-	632.0	452.6	1.79
3000	-	-	-	-	894.3	721.7	1.73
4000	-	-	-	-	1214.1	1023.0	1.91
5000	-	-	-	-	1482.4	1280.0	2.02

SOLO SALINO

SOLUÇÃO NH ₄ (mg/l)	Cl ⁻		K ⁺		NH ₄		
	(mg/l)		(mg/l)		(mg/l)		(mg/g)
	C ₀	C	C ₀	C	C ₀	C	x/m
1000	-	-	-	-	316.4	201.7	1.15
2000	-	-	-	-	632.0	433.5	1.99
3000	-	-	-	-	894.3	705.4	1.89
4000	-	-	-	-	1214.1	997.0	2.17
5000	-	-	-	-	1482.4	1267.4	2.15

TABELA L8 - Isoterma NH₄ - 1000 a 5000 mg/l

SOLO NÃO SALINO

Cl ⁻		K ⁺			NH ₄			Na ⁺		
(mg/l)		(mg/l)			(mg/l)			(mg/l)		
C ₀	C	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m
8225.5	8831.6	1425.0	1250.0	1.75	1658.3	1541.0	1.17	2925.0	3075.0	-1.50
6320.7	6580.4	1040.0	920.0	1.20	1196.7	1140.3	0.56	2220.0	2420.0	-2.00
4156.1	4156.1	710.0	600.0	1.10	871.8	757.1	1.15	1430.0	1620.0	-1.90
2164.6	2164.6	335.0	260.0	0.75	412.9	362.7	0.50	695.0	1030.0	-3.35
1082.3	1168.9	166.7	136.7	0.30	207.0	148.8	0.58	356.7	630.0	-2.73

SOLO SALINO

Cl ⁻		K ⁺			NH ₄			Na ⁺		
(mg/l)		(mg/l)			(mg/l)			(mg/l)		
C ₀	C	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m
8225.5	10043.8	1425.0	1291.7	1.33	1658.3	1580.1	0.78	2925.0	4291.7	-13.67
6320.7	7792.6	1040.0	925.0	1.15	1196.7	1118.6	0.78	2220.0	3375.0	-11.55
4156.1	5454.8	710.0	580.0	1.30	871.8	770.2	1.02	1430.0	2640.0	-12.10
2164.6	5290.2	335.0	270.0	0.65	412.9	330.9	0.82	695.0	1940.0	-12.45
1082.3	2251.2	166.7	115.0	0.52	207.0	147.8	0.59	356.7	1430.0	-10.73

TABELA I.9 - Isoterma mistura

SOLO NÃO SALINO

Cl ⁻		K ⁺			NH ₄			Na ⁺		
(mg/l)		(mg/l)			(mg/l)			(mg/l)		
C ₀	C	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m
		1600.0	1500.0	-	1632.2	1466.1	1.66	2775.0	3025.0	-2.50
		1350.0	1175.0	1.75	1270.7	1177.2	0.94	2275.0	2525.0	-2.50
		825.0	687.5	1.38	798.4	664.7	1.34	1362.5	1612.5	-2.50
		483.3	383.3	1.00	531.7	435.2	0.97	808.3	1058.3	-2.50
		154.2	83.3	0.71	168.0	91.2	0.77	275.0	495.8	-2.21

SOLO SALINO

Cl ⁻		K ⁺			NH ₄			Na ⁺		
(mg/l)		(mg/l)			(mg/l)			(mg/l)		
C ₀	C	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m	C ₀	C	x/m
		1600.0	-	-	1632.2	1674.6	-	2775.0	4208.3	-14.33
		1350.0	1156.3	1.94	1270.7	1190.2	0.81	2275.0	3593.8	-13.19
		825.0	650.0	1.75	798.4	742.9	0.52	1362.5	2725.0	-13.63
		483.3	380.0	1.03	531.7	427.4	1.04	808.3	2180.0	-13.72
		154.2	107.5	0.47	168.0	103.8	0.64	275.0	1465.0	-11.90

TABELA L.10 - Isoterma chorume

I.2.2 - EQUILÍBRIO EM LOTE ESTRUTURADO

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: KCl ISO - 1000 mg/l

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	81.28
n	0.68
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.79
h(cm)	4.79

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	202.11
K^+	1.90
Na^+	395.0
pH	-
sal	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6,29	1.47	462.0	473.3	386.7	-
7.00	7,96	1.34	418.7	113.0	200.0	-
14.05	8,46	1.32	415.8	68.0	260.0	-
21.02	8,47	1.35	415.8	54.0	280.0	-
27.98	8.42	1.34	418.7	42.5	337.5	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.10	107.98	8.66	1.26	346.5	28.5	330.0	-
meio topo	1.45	107.59	8.22	1.54	317.6	30.5	415.0	-
meio base	1.20	103.66	8,16	1.57	303.2	18.5	455.0	-
base	1.50	102.07	8.71	1.29	288.7	6.6	360.0	-

TABELA I.11 - Isoterma estruturada - KCl - 1000 mg/l

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: KCl ISO - 2000 mg/l

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	84.30
n	0.70
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.78
h(cm)	5.16

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	231.0
K^+	3.3
Na^+	425.0
pH	-
sal	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.82	2.73	924.0	890.0	8.5	-
6.97	8.28	2.23	808.5	465.0	350.0	-
14.00	8.45	2.12	721.8	207.5	385.0	-
20.99	7.96	2.07	693.0	156.7	444.0	-
28.01	8.51	2.09	721.8	133.3	463.3	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.14	98.96	8.55	1.80	577.5	87.5	395.0	-
meio topo	1.64	98.44	8.85	2.09	589.0	77.5	525.0	-
meio base	1.27	98.35	8.04	1.92	571.7	40.0	495.0	-
base	1.11	96.25	8.32	1.94	554.4	23.0	515.0	-

TABELA L12 - Isotherma estruturada - KCl - 2000 mg/l

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: KCl ISO - 3300 mg/l

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	86.45
n	0.72
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.79
h(cm)	5.20

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	205.7
K^+	2.3
Na^+	415.0
pH	-
sal	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	7.16	4.15	1515.00	1440.0	16.0	-
6.99	8.09	3.29	1256.00	640.0	420.0	-
14.01	8.37	3.61	1169.40	460.0	520.0	-
21.02	7.92	2.99	1126.10	350.0	560.0	-
28.58	8.16	2.96	1068.30	340.0	670.0	-
35.45	8.42	2.82	1068.30	260.0	640.0	-
41.94	8.37	2.94	1097.20	250.0	660.0	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.24	93.33	8.32	3.17	1154.9	230.0	730.0	-
meio topo	1.42	93.50	8.37	2.74	952.8	175.0	615.0	-
meio base	1.22	92.82	8.63	2.77	981.7	155.0	645.0	-
base	1.32	91.06	8.55	2.72	952.8	130.0	645.0	-

TABELA I.13 - Isoterma estruturada - KCl - 3300 mg/l

I.3 - ENSAIOS DE DIFUSÃO

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: KCl - 3 dias

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	83.3
n	0.70
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.79
h(cm)	4.80

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl^-	207.9
K^+	1.7
Na^+	395.0
-	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.55	4.38	1472.5	1460.0	-	-
1.02	7.93	4.10	1385.9	1140.0	-	-
2.01	8.00	3.75	1342.6	1020.0	-	-
2.96	8.20	3.97	1299.3	940.0	-	-
-	-	-	-	-	-	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.30	93.98	8.64	3.15	1039.4	400.0	540.0	-
meio topo	1.30	95.51	8.25	2.37	671.3	50.0	610.0	-
meio base	1.10	96.37	9.18	1.82	368.1	5.3	520.0	-
base	1.10	95.86	-	-	238.2	2.5	315.8	-

TABELA I.14 - Difusão - não salino - KCl (3 dias)

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA-e=5

SOLUTO: KCl

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	183.7
n	0.83
$\rho_d(g/cm^3)$	0.37
h(cm)	4.74

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl ⁻	242.5
K ⁺	10.5
Na ⁺	460.0
-	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
-	5.86	4.24	1472.5	1550.0	-	-
1.10	7.92	4.73	1328.7	1140.0	-	-
2.08	7.95	3.62	1270.4	1020.0	-	-
3.21	8.17	3.85	1256.0	880.0	-	-
-	-	-	-	-	-	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
topo	1.00	173.33	8.27	3.22	1082.8	690.0	380.0	-
meio topo	1.46	176.31	-	-	866.2	375.0	690.0	-
meio base	1.14	176.42	8.38	2.16	563.0	43.0	585.0	-
base	1.14	173.22	8.26	1.82	363.8	9.3	495.0	-

TABELA I.15 - Difusão - não salino - KCl e=5

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: KCl - 7 dias

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	86.55
n	0.70
$\rho_d(g/cm^3)$	0.79
h(cm)	5.03

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	207.9
K^+	2.8
Na^+	435.0
-	

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	-	-	1472.5	1560.0	-	-
1.02	-	-	1385.9	1140.0	-	-
2.05	-	-	1299.3	1040.0	-	-
3.00	-	-	1212.7	920.0	200	-
4.03	-	-	1183.8	800.0	-	-
5.01	-	-	1082.8	670.0	420	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.20	93.55	-	-	1010.6	380.0	500.0	-
meio topo	1.20	93.23	-	-	822.9	145.0	610.0	-
meio base	1.50	95.70	-	-	606.3	20.0	580.0	-
base	1.10	92.71	-	-	519.7	3.7	610.0	-

TABELA I.16 - Difusão - não salino - KCl (7 dias)

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: NaCl

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	85.57
n	0.70
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.78
h(cm)	4.97

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl^-	225.2
K^+	2.0
Na^+	425.0
-	-

ANÁLISES QUÍMICAS

tempo (dias)	SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO					
	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.45	7.97	3984.5	-	2675.0	-
1.10	8.10	7.56	3811.3	-	2575.0	-
2.08	7.18	7.36	3724.7	-	2475.0	-
2.99	7.61	7.19	3551.4	-	2425.0	-
-	-	-	-	-	-	-

amostra	SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)							
	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.30	91.76	4.88	9.12	2685.2	-	1860.0	-
meio topo	1.30	91.60	5.11	5.90	1342.6	-	1070.0	-
meio base	1.10	92.73	5.38	3.91	736.3	-	705.0	-
base	1.27	92.74	5.43	2.92	433.1	-	495.0	-

TABELA L17 - Difusão - não salino - NaCl

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: NH_4Cl

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	87.71
n	0.71
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.77
h(cm)	4.95

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl^-	242.4
Na^+	395.0
NH_4	-
pH	8.61
sal.	2.26

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.11	7.79	3376.8	-	10.9	1596.4
1.01	6.91	7.44	3117.0	-	106.3	1446.6
-	-	-	-	-	-	-
2.99	7.23	6.85	2857.3	-	218.8	1361.9
-	-	-	-	-	-	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.34	94.95	8.12	5.07	2078.0	-	830.0	395.30
meio topo	1.22	94.94	8.35	3.42	1212.2	-	870.0	85.48
meio base	1.12	95.64	8.46	2.32	649.4	-	640.0	7.52
base	1.27	94.29	-	-	381.0	-	481.3	4.39

TABELA L18 - Difusão - não salino - NH_4Cl

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: MISTURA

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	94.48
n	0.72
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.75
h(cm)	4.96

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl^-	231.0
K^+	3.1
Na^+	415.0
-	-

ANÁLISES QUÍMICAS

tempo (dias)	SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO					
	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.17	14.27	8228.9	1325.0	2825.0	1541.0
0.99	7.76	13.63	7622.6	1100.0	2825.0	1290.5
1.97	7.88	13.31	7276.1	1040.0	2740.0	1120.8
2.99	7.95	13.25	6929.6	980.0	2740.0	1062.2
-	-	-	-	-	-	-

amostra	SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)							
	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.30	92.49	8.06	10.53	5370.4	560.0	2420.0	621.30
meio topo	1.16	95.43	8.23	6.18	2858.5	110.0	1610.0	166.02
meio base	1.29	98.36	8.41	3.58	1299.3	9.5	1050.0	19.88
base	1.21	96.59	8.68	2.14	519.7	2.8	810.0	4.66

TABELA L.19 - Difusão - não salino - mistura

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: NÃO SALINA

SOLUTO: CHORUME

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	86.02
n	0.70
$\rho_d(g/cm^3)$	0.79
h(cm)	5.02

SOL. INTERSTICIAL	
Ion	C_0 (mg/l)
Cl^-	225.2
K^+	2.6
Na^+	425.0
-	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	8.58	12.74	4157.8	1525.0	2625.0	357.06
1.06	8.46	11.84	3984.0	1225.0	2575.0	260.65
2.01	8.32	11.26	3811.3	1150.0	2525.0	251.53
3.07	8.25	10.88	3811.3	1050.0	2475.0	363.58
-	-	-	-	-	-	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.21	91.45	8.53	8.26	2945.1	560.0	2060.0	215.07
meio topo	1.53	92.56	8.35	4.61	1645.8	65.0	1240.0	71.93
meio base	1.07	95.49	8.51	2.69	779.6	5.7	770.0	9.97
base	1.22	95.57	8.32	1.86	433.1	3.7	540.0	2.77

TABELA I.20 - Difusão - não salino - chorume

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: NaCl

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	73.47
n	0.65
$\rho_d(g/cm^3)$	0.91
h(cm)	4.95

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C ₀ (mg/l)
Cl ⁻	15938
K ⁺	7.1
Na ⁺	10875
pH	7.85
sal	26.4

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
-	6.31	8.26	4157.8	-	3040	-
1.05	7.64	8.99	4850.7	-	3320	-
2.05	7.32	9.22	5024.0	-	3400	-
3.16	-	-	5543.7	-	3720	-
4.15	7.43	10.25	5890.2	-	3800	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
topo	1.29	83.25	8.22	13.824	9528.2	-	6437.0	-
meio topo	1.46	77.89	-	-	12646.5	-	8250.0	-
meio base	1.20	76.57	-	-	14552.0	-	9625.0	-
base	1.00	77.72	8.25	16.896	15418.4	-	10083.0	-

TABELA I.21 - Difusão - salino - NaCl

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: KCl - 3 dias

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	68.64
n	0.65
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.91
h(cm)	5.28

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	18595
K^+	6.1
Na^+	12600.0
pH	
sal	

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.83	4.54	1558.5	1440.0	26.0	-
1.00	6.71	5.95	2294.5	1320.0	600.0	-
2.02	7.19	8.00	3550.0	1140.0	1620.0	-
3.02	7.26	8.38	3809.7	1080.0	1820.0	-
3.99	7.28	8.51	3809.7	1080.0	1940.0	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.68	75.26	7.97	12.99	8452.6	470.0	5450.0	-
meio topo	1.19	70.57	8.55	15.62	11833.6	128.0	8750.0	-
meio base	1.10	71.80	7.96	16.13	14876.5	35.0	9875.0	-
base	1.31	71.00	8.46	17.98	16905.1	8.6	11625.0	-

TABELA I.22 - Difusão - salino - KCl

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: KCl - 7 dias

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	70.12
n	0.65
$\rho_d(g/cm^3)$	0.93
h(cm)	5.13

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C ₀ (mg/l)
Cl ⁻	18709.9
K ⁺	8.4
Na ⁺	12875.0
pH	8.38
sal	30.5

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
-	6.44	5.61	1645.8	1500.0	24.25	-
1.07	6.32	4.42	2078.9	1500.0	600	-
2.02	7.37	6.84	2728.5	1300.0	1090	-
3.06	7.56	7.90	3291.6	1225.0	1650	-
4.15	8.07	8.81	4331.0	1100.0	2325	-
4.94	8.12	9.88	5110.6	950.0	3025	-

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)
topo	1.90	87.61	8.48	13.82	9008.5	600.0	5850.0	-
meio topo	1.07	75.42	8.34	16.70	14205.7	207.5	9583.3	-
meio base	1.16	74.45	-	-	14032.4	65.0	9750.0	-
base	1.00	75.88	8.58	17.6	15418.4	26.0	10666.7	-

TABELA I.23 - Difusão - salino - KCl (7 dias)

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: NH_4Cl

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	72.8
n	0.65
$\rho_0(\text{g/cm}^3)$	0.92
h(cm)	4.99

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	17348.7
K^+	-
Na^+	14125
pH	8.16
sal	26.9

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	5.08	8.3	3117.0	-	-	1519.9
1.07	7.47	9.4	3953.9	-	1010	1337.4
2.06	7.42	9.8	4196.0	-	1110	1287.0
3.07	7.71	10.9	5164.3	-	2340	1144.6
4.00	7.72	11.1	5164.3	-	2340	1135.9

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.18	84.46	8.18	13.89	7746.4	-	5500.0	739.50
meio topo	1.27	74.38	8.52	15.49	10974.0	-	8250.0	364.80
meio base	1.15	72.93	8.23	17.41	15976.9	-	11875.0	150.80
base	1.39	72.36	8.16	16.83	16340.0	-	13125.0	21.64

TABELA I.24 - Difusão - salino - NH_4Cl

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: MISTURA

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	69.39
n	0.65
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.91
h(cm)	5.41

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	18595
K^+	6.1
Na^+	12600
pH	-
sal	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	6.32	14.3	8312.1	1420	2950	1687.6
1.01	7.59	15.2	9091.4	1140	4250	1446.4
2.02	7.36	14.8	9351.1	1220	3750	1570.3
3.03	7.50	15.0	9524.3	1170	4050	1440.1
4.00	7.61	15.1	9870.6	1110	4350	1414.0

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.58	71.63	8.14	16.96	13524.1	490.0	9375.0	627.80
meio topo	1.51	69.15	8.38	17.22	14876.5	115.0	10625.0	223.10
meio base	1.04	67.28	8.36	17.15	16228.9	32.0	11625.0	47.18
base	1.28	69.92	8.38	18.05	17243.2	8.7	11875.0	14.95

TABELA I.25 - Difusão - salino - mistura

ENSAIO DE DIFUSÃO

AMOSTRA: SALINA

SOLUTO: CHORUME

DADOS INICIAIS

ÍNDICES FÍSICOS	
w(%)	72.77
n	0.67
$\rho_d(\text{g/cm}^3)$	0.87
h(cm)	5.26

SOL. INTERSTICIAL	
Íon	C_0 (mg/l)
Cl^-	19633.9
K^+	6.6
Na^+	13125
pH	-
sal	-

ANÁLISES QUÍMICAS

SOLUÇÃO NO RESERVATÓRIO						
tempo (dias)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
-	8.33	12.8	4504.2	1450.0	2700	543.5
1.03	8.30	13.4	5283.8	1300.0	3350	309.6
2.02	8.15	13.7	5543.7	1250.0	3750	674.4
3.06	8.12	13.7	6063.4	1208.0	4125	249.5
4.08	8.50	13.8	6352.0	1166.7	4375	198.1

SOLUÇÃO INTERSTICIAL DA AMOSTRA (final do ensaio)								
amostra	h (cm)	w (%)	pH	sal. (g/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)
topo	1.02	85.47	6.97	15.17	9816.9	700.0	6750.0	383.60
meio topo	1.32	76.23	8.65	17.73	12704.3	300.0	8875.0	314.60
meio base	1.44	74.74	8.45	18.30	16169.1	65.5	11625.0	69.60
base	1.48	76.82	8.58	18.30	17757.1	14.0	12375.0	9.54

TABELA I.26 - Difusão - salino - chorume

MEMÓRIA DE CÁLCULO DO EQUILÍBRIO EM LOTE ESTRUTURADO

II.1 INTRODUÇÃO

O objetivo é determinar, analogamente ao equilíbrio em lote convencional, a quantidade adsorvida de potássio pelo solo, na suposta condição de equilíbrio, ao final do ensaio.

A determinação da quantidade adsorvida de potássio pelo solo é realizada através de um cálculo de transferência de massa, isto é, o quanto de contaminante saiu do reservatório e foi adsorvido pelo solo.

A quantidade que saiu do reservatório, ou massa transferida (M_T), será determinada pelo produto da variação da concentração no reservatório (C_T^*), ao longo do ensaio, pelo volume do mesmo.

A massa de contaminante (M_C) que ficou no solo ao final do ensaio será: massa transferida menos a massa que está no líquido intersticial (M_L), sendo esta igual ao produto da concentração do contaminante na amostra (ΣC) pelo volume do líquido intersticial na amostra (ΣV_L). A quantidade adsorvida (x/m) será: massa de contaminante (M_C) dividido pelo peso seco total da amostra (P_s).

As tabelas, apresentadas nos itens seguintes, resumem os valores obtidos em cada ensaio.

II.2 ISOTERMA 1000 mg/l

$$C_o = 473 \text{ mg/l}$$

$$C_{128 \text{ dias}} = 42,5 \text{ mg/l}$$

$$C_T^* = 430,50 \text{ mg/l}$$

Amostra	C	P _w	w	p _s	V _L
	(mg/l)	(g)	(%)	(g)	x10 ⁻³ (l)
Topo	28,5	147,45	107,98	70,90	76,55
meio topo	30,5	162,57	107,59	78,31	84,26
meio base	18,5	147,70	103,66	72,52	75,18
base	6,6	171,75	102,07	85,00	86,76
Σ	84,1	629,47	-	306,57	322,90

onde: C= concentração do contaminante na fatia

P_w= peso úmido da fatia

w=teor de umidade na fatia

p_s= peso seco na fatia

V_L=volume do líquido intersticial na fatia

M _T	M _L	M _c	x/m
(mg)	(mg)	(mg)	(mg/g)
167,90	26,9	141,0	0,47

II.2 ISOTERMA 2000 mg/l

C_o= 890 mg/l

C_{t 28 dias}= 133,0 mg/l

C_T^{*}= 757,00 mg/l

Amostra	C	P _w	w	P _s	V _{água}
	mg/l	(g)	(%)	(g)	x10 ⁻³ (l)
Topo	87,5	145,23	98,96	72,99	72,24
meio topo	52 [*]	195,86	98,44	98,70	97,16
meio base	40,0	160,62	98,35	80,98	79,64
base	23,0	133,85	96,25	68,20	65,65
Σ	202,5	635,56	-	320,87	302,42

^{*} adotado

M_T	M_L	M_c	x/m
(mg)	(mg)	(mg)	(mg/g)
302,80	63,72	239,1	0,74

II.3 ISOTERMA 3300 mg/l

$$C_o = 1440 \text{ mg/l}$$

$$C_{t \text{ 42 dias}} = 255,0 \text{ mg/l}$$

$$C_T^* = 1190,00 \text{ mg/l}$$

Amostra	C	P_w	w	P_s	$V_{\text{água}}$
	mg/l	(g)	(%)	(g)	$\times 10^{-3}(\text{l})$
Topo	230,0	148,6	93,3	76,9	71,7
meio topo	175,0	172,1	93,5	88,9	83,2
meio base	155,0	124,1	92,8	64,4	59,7
base	130,0	151,4	91,1	79,20	72,2
Σ	690,0	596,20	-	309,4	286,8

M_T	M_L	M_c	x/m
(mg)	(mg)	(mg)	(mg/g)
511,7	197,9	313,8	1,01

APÊNDICE III

PERFIS DE CONCENTRAÇÃO MEDIDOS E TEÓRICOS (POLLUTE)

NaCl - NÃO SALINO

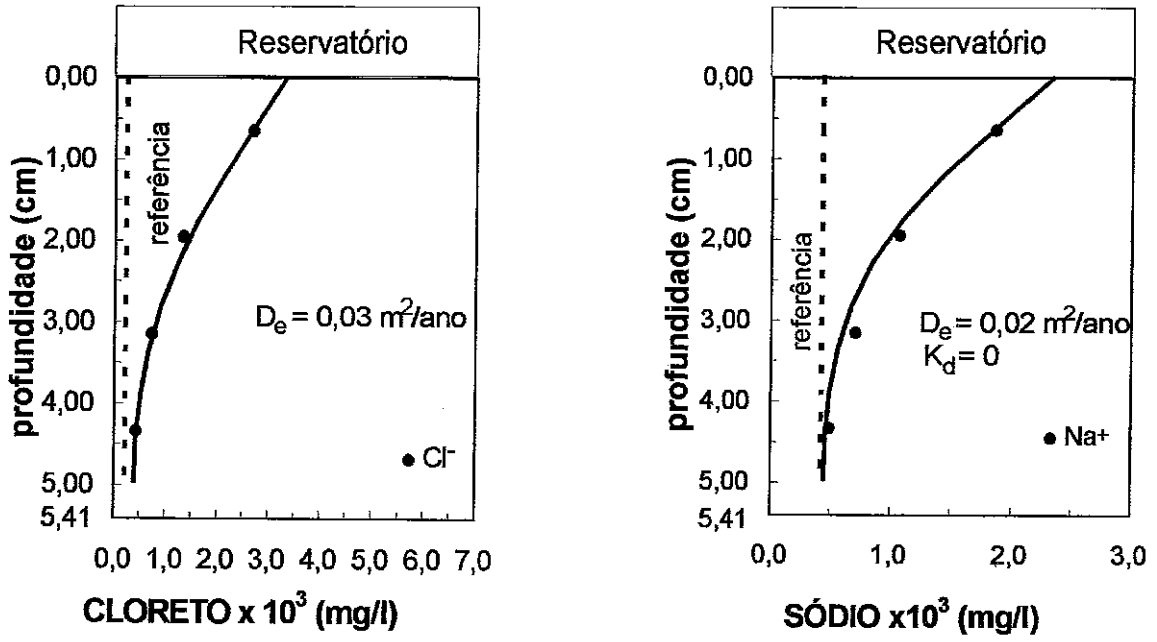


FIGURA III.1 - NaCl - não salino

KCl - NÃO SALINO

KCl 3 dias

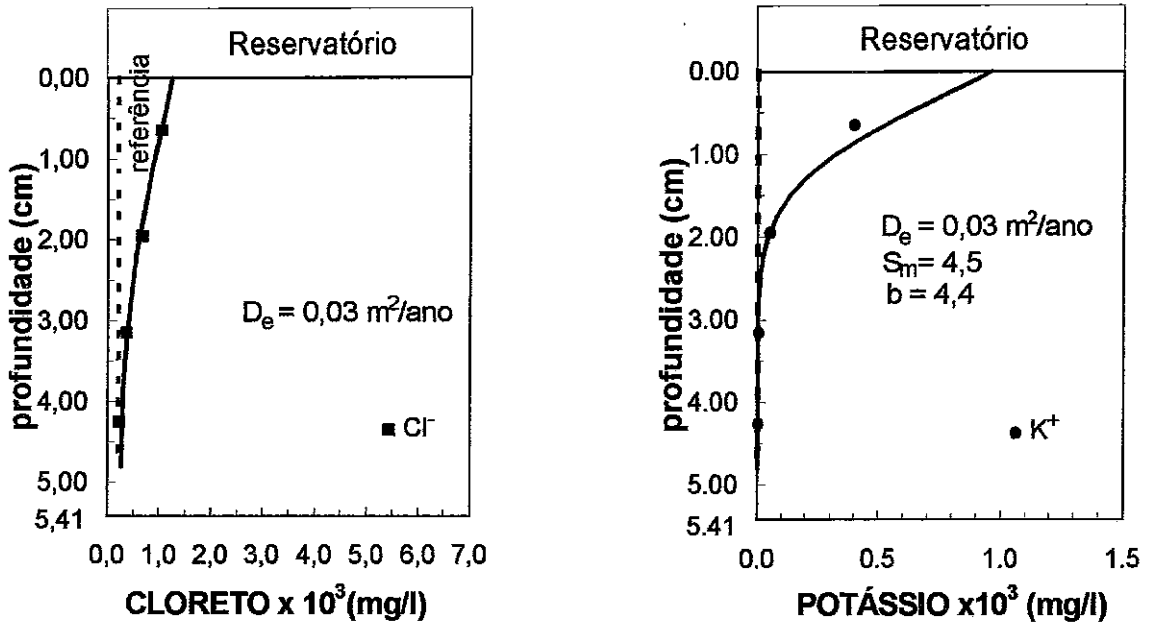


FIGURA III.2 - KCl - não salino - 3 dias

KCl 7 dias

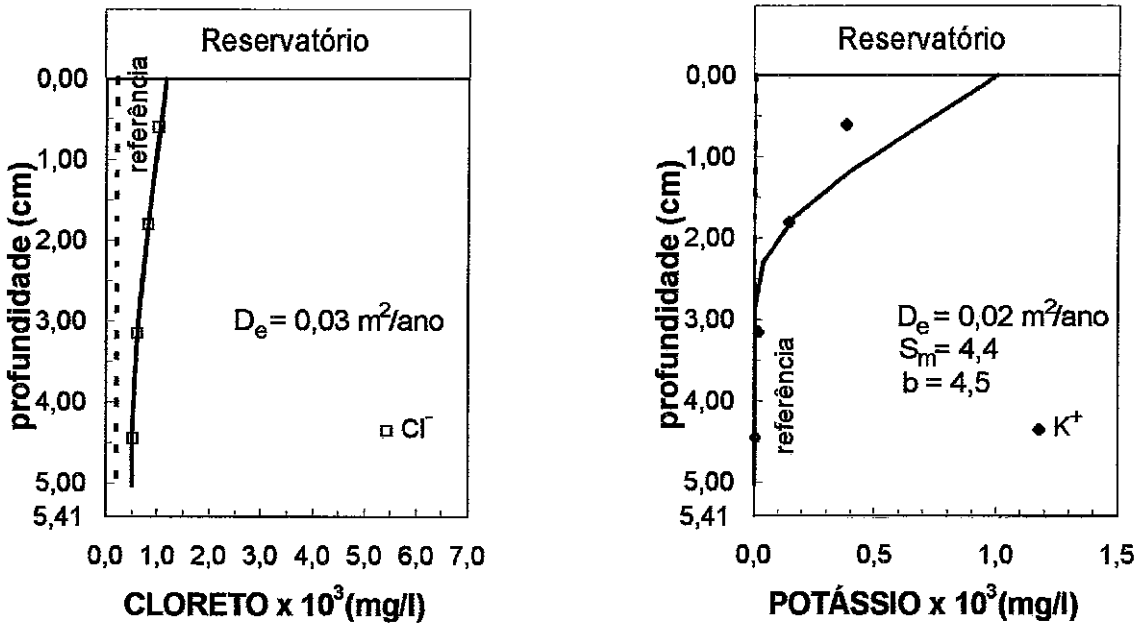


FIGURA III.3 - KCl - não salino - 7 dias

KCl - NÃO SALINO

KCl e=5

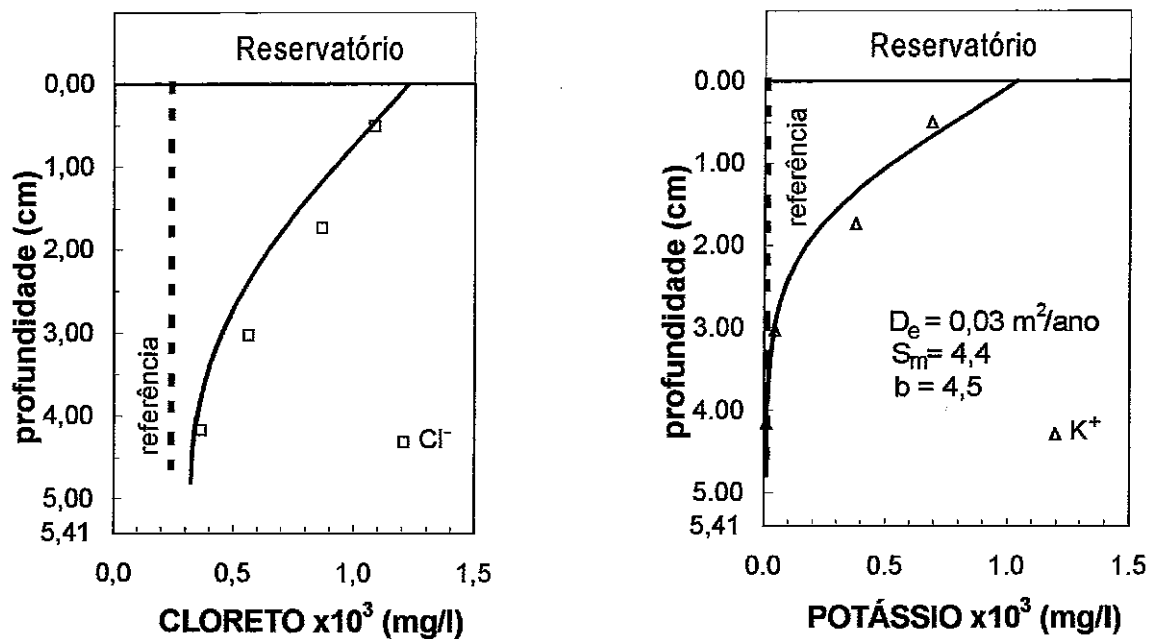


FIGURA III.4 - KCl - não salino

NH_4Cl - NÃO SALINO

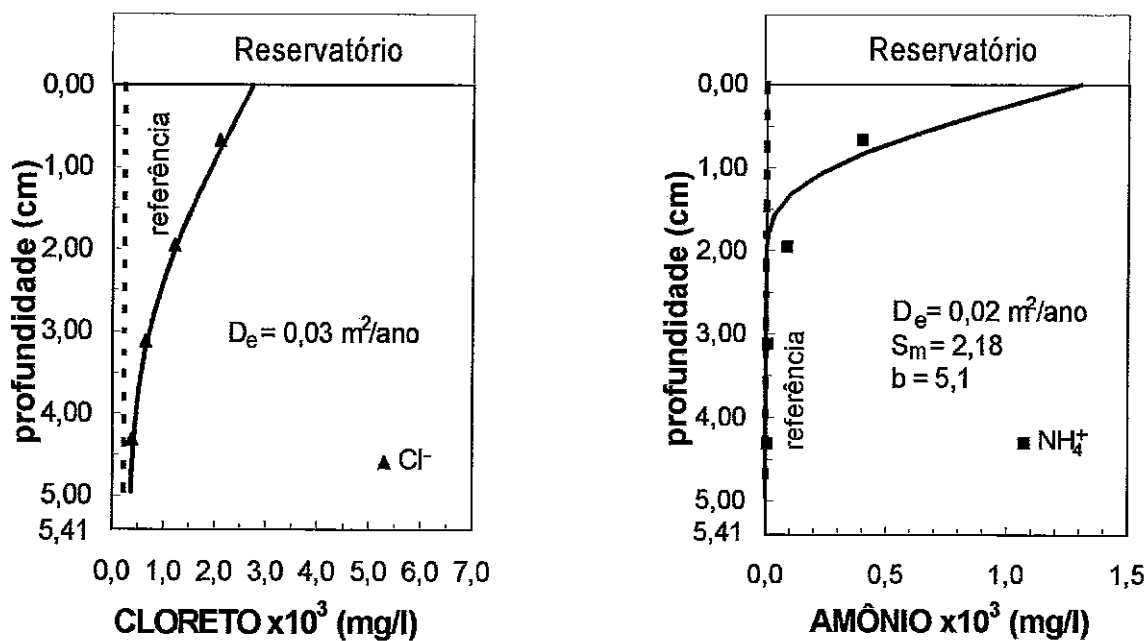


FIGURA III.5 - NH_4Cl - não salino

MISTURA - NÃO SALINO

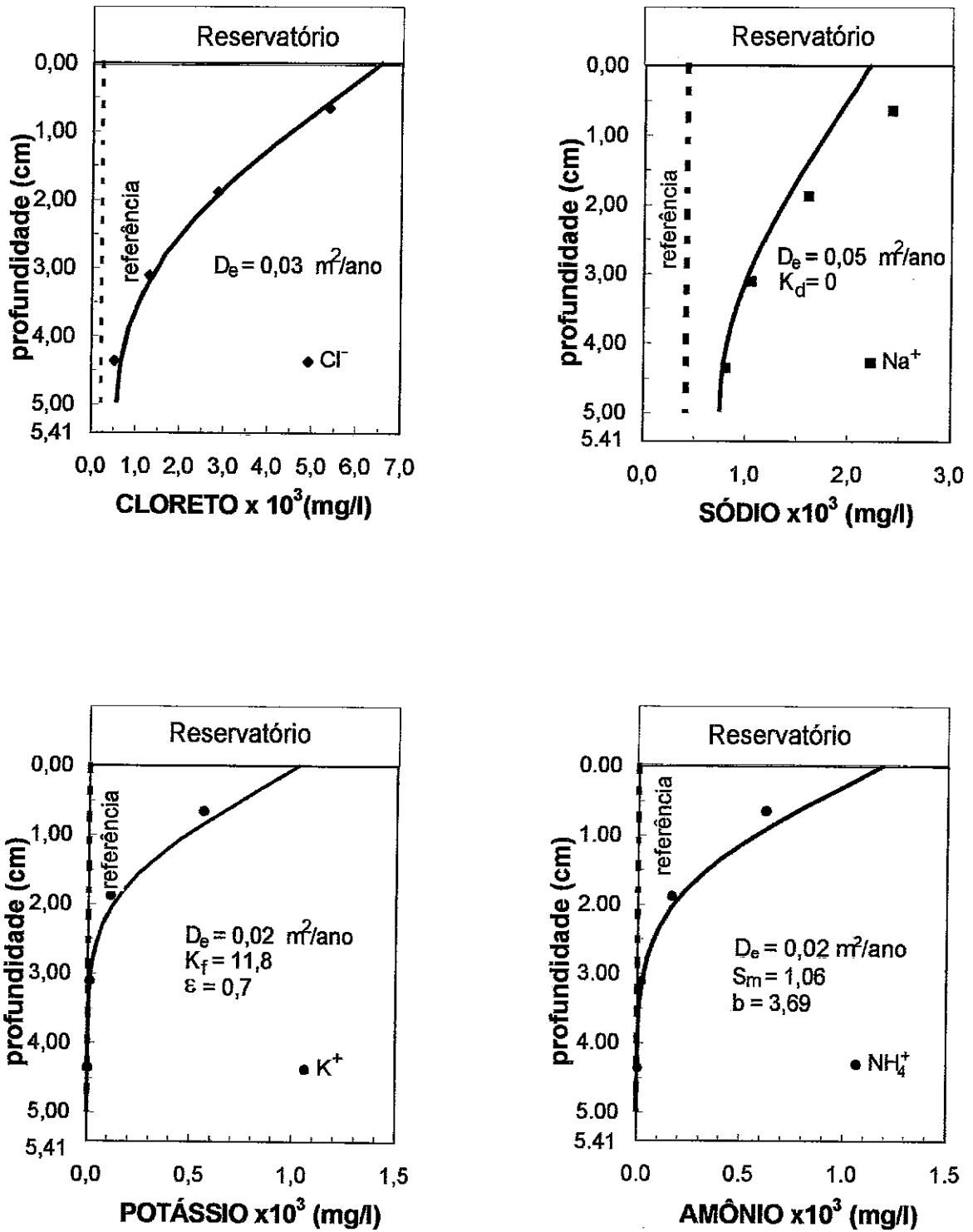


FIGURA III.6 - Mistura - não salino

CHORUME - NÃO SALINO

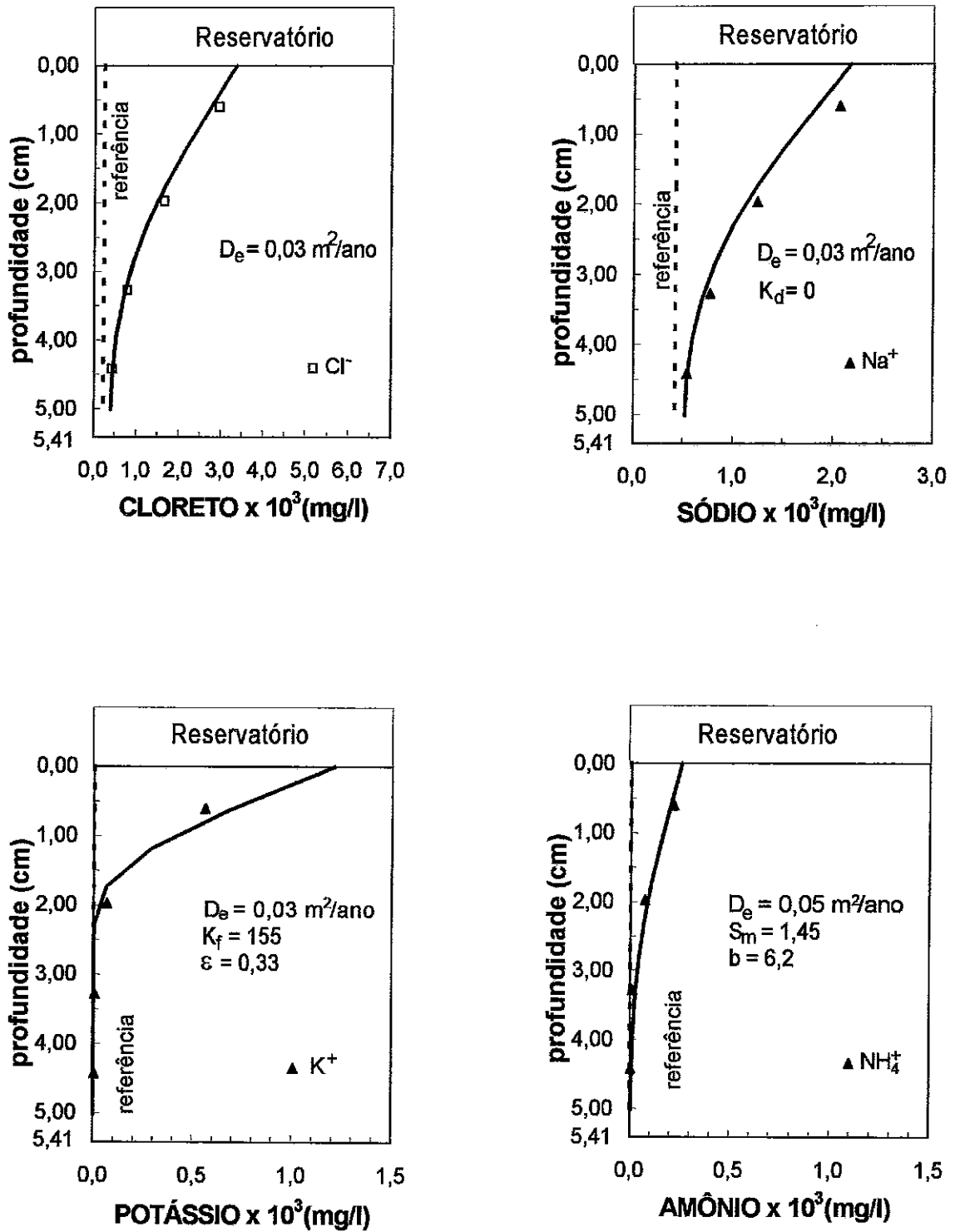


FIGURA III.7 - Chorume - não salino

NaCl - SALINO

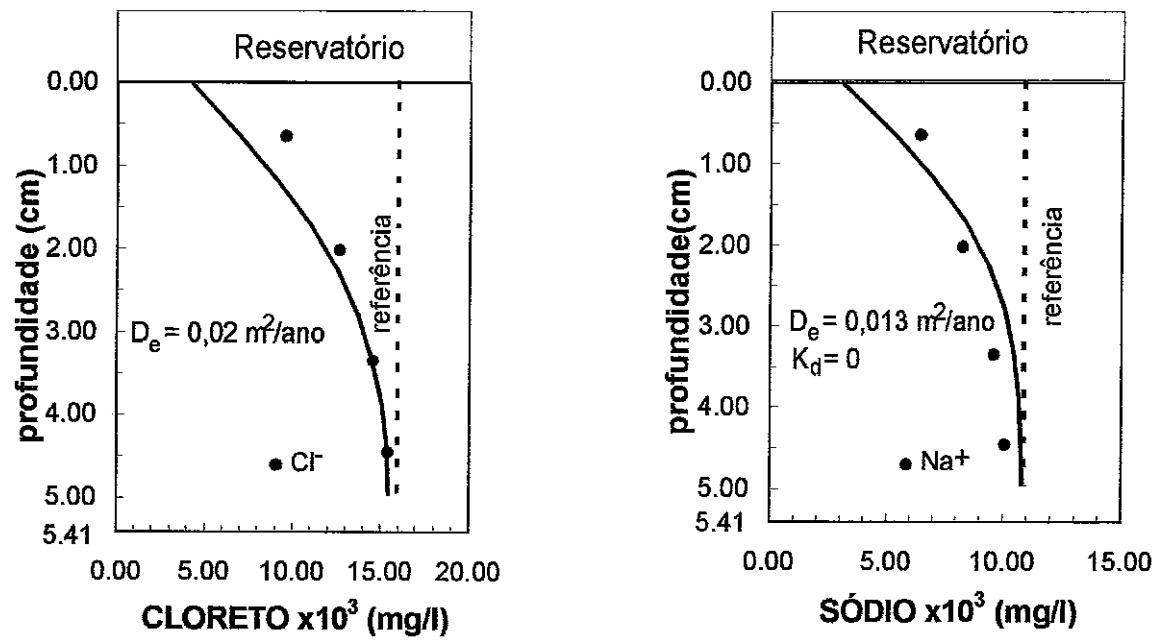


FIGURA III.8 - NaCl - salino

KCl - SALINO

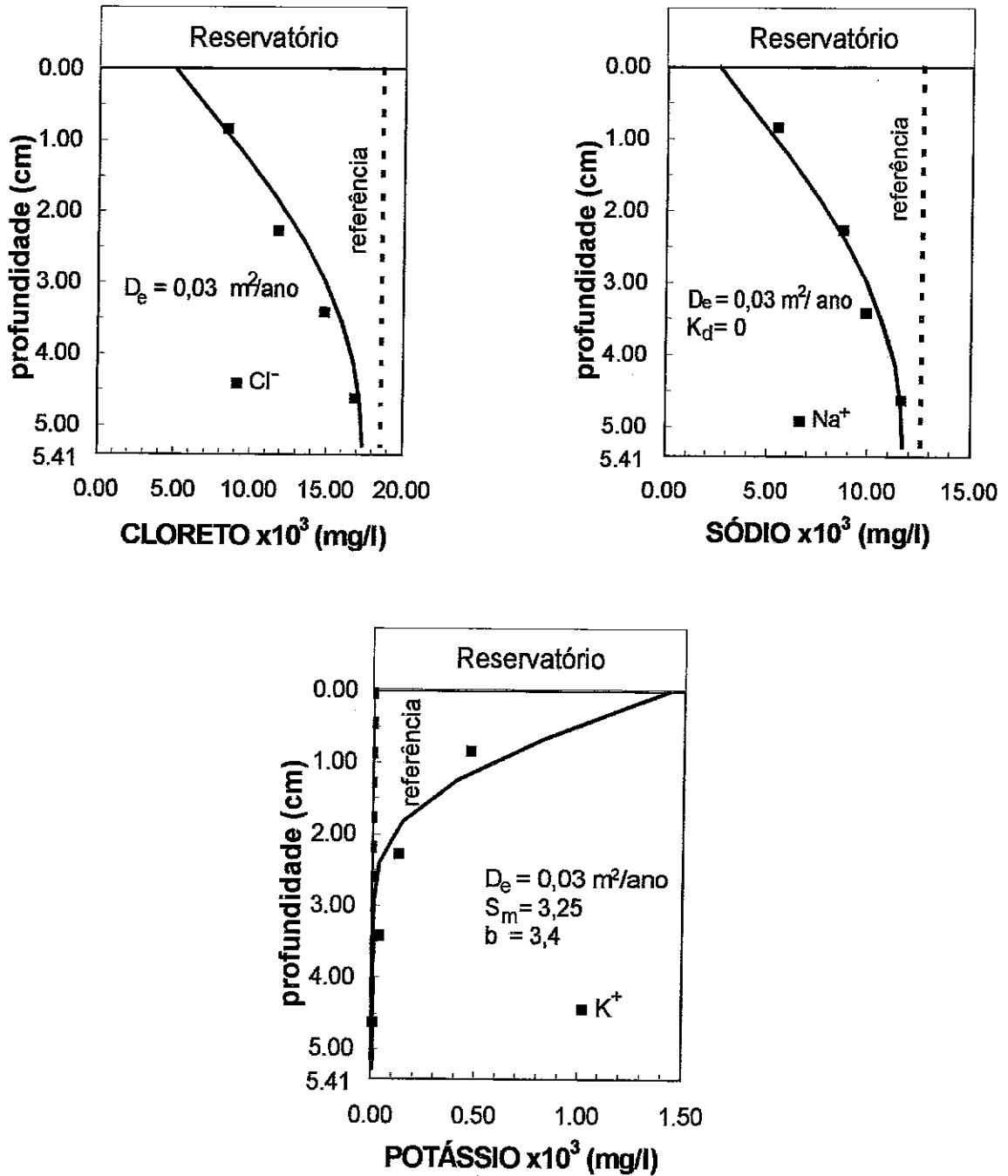


FIGURA III.9 - KCl - salino

KCl - SALINO - 7 dias

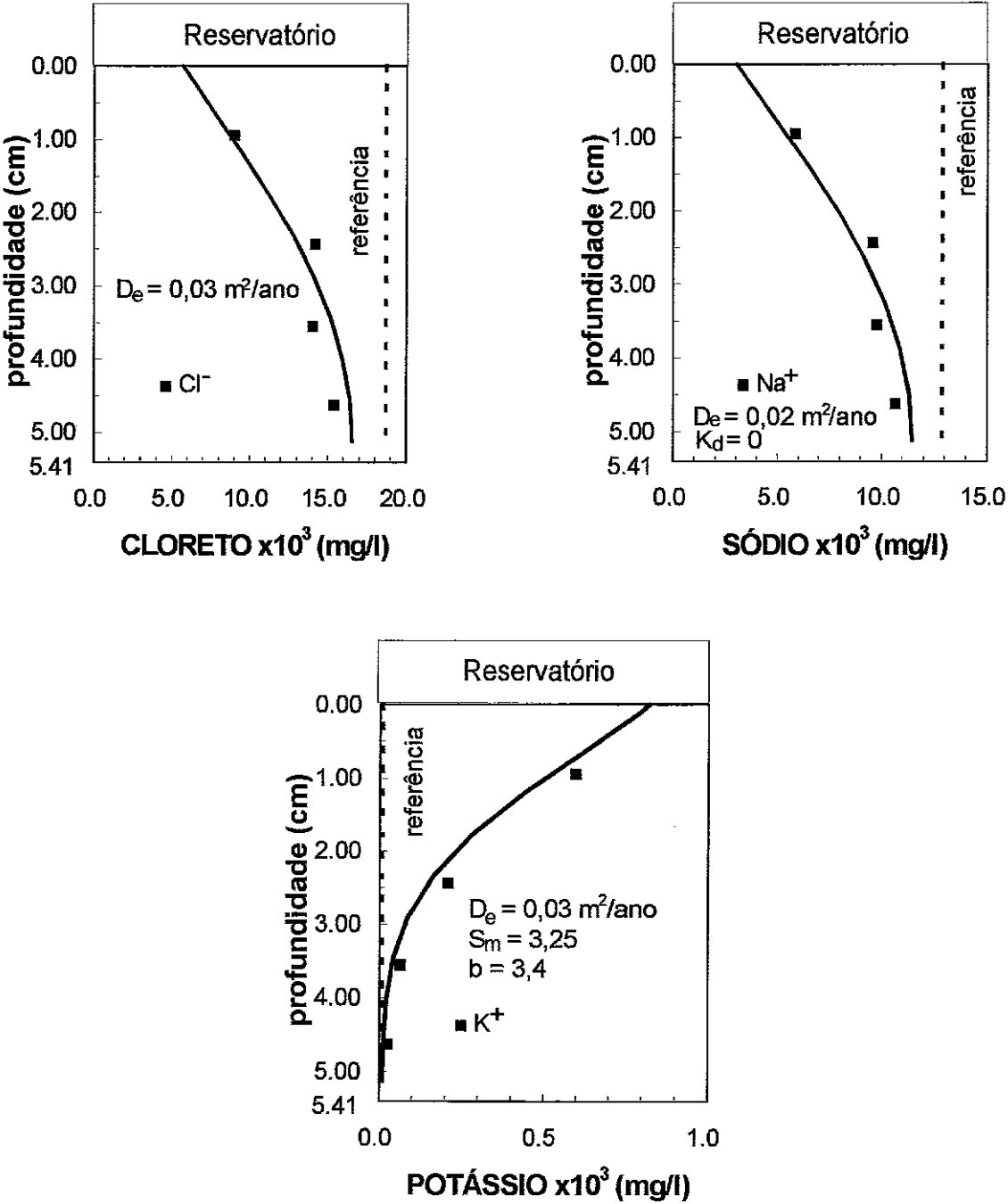


FIGURA III.10 - KCl - salino - 7 dias

NH_4Cl - SALINO

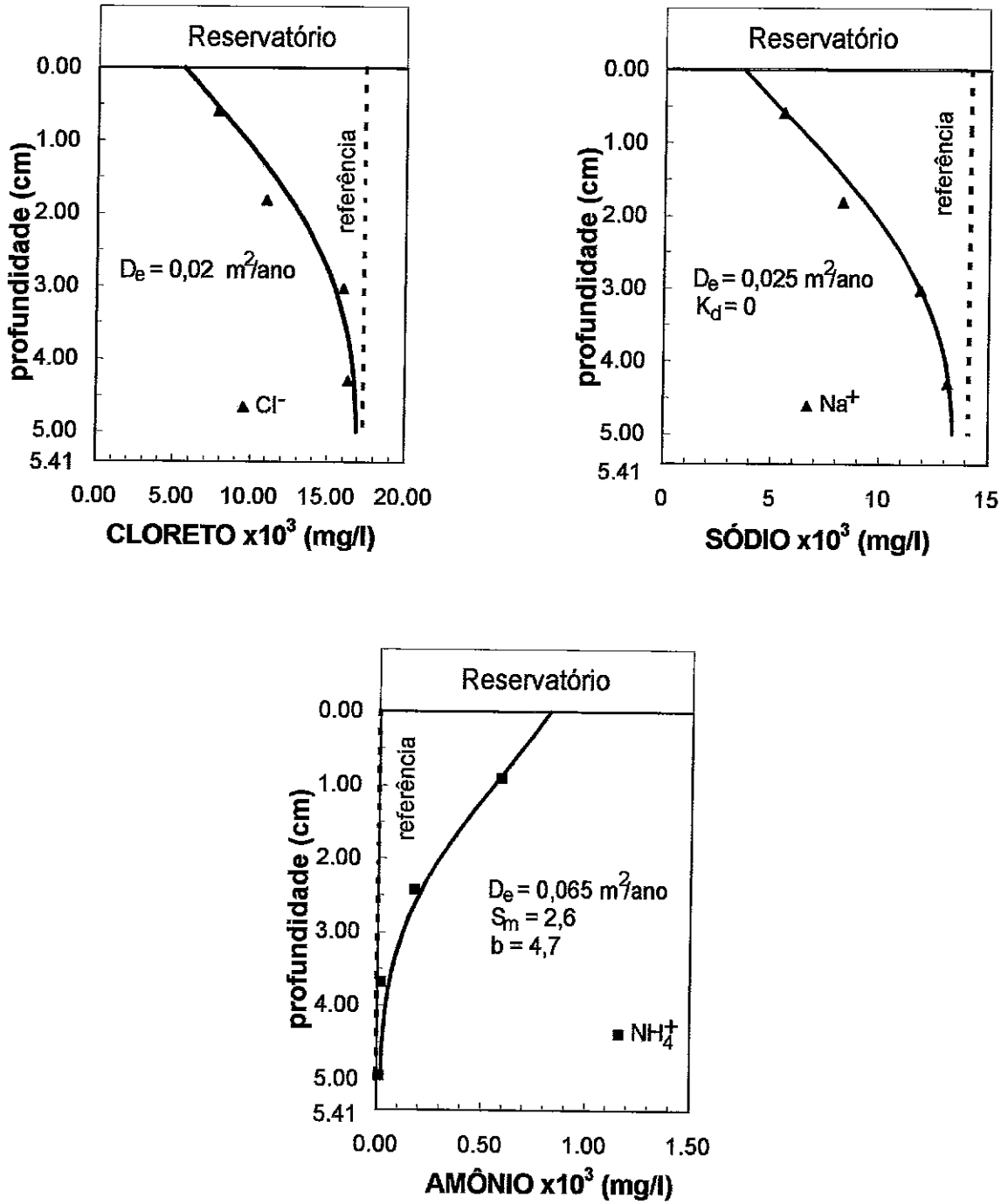


FIGURA III.11 - NH_4Cl - Salino

MISTURA - SALINO

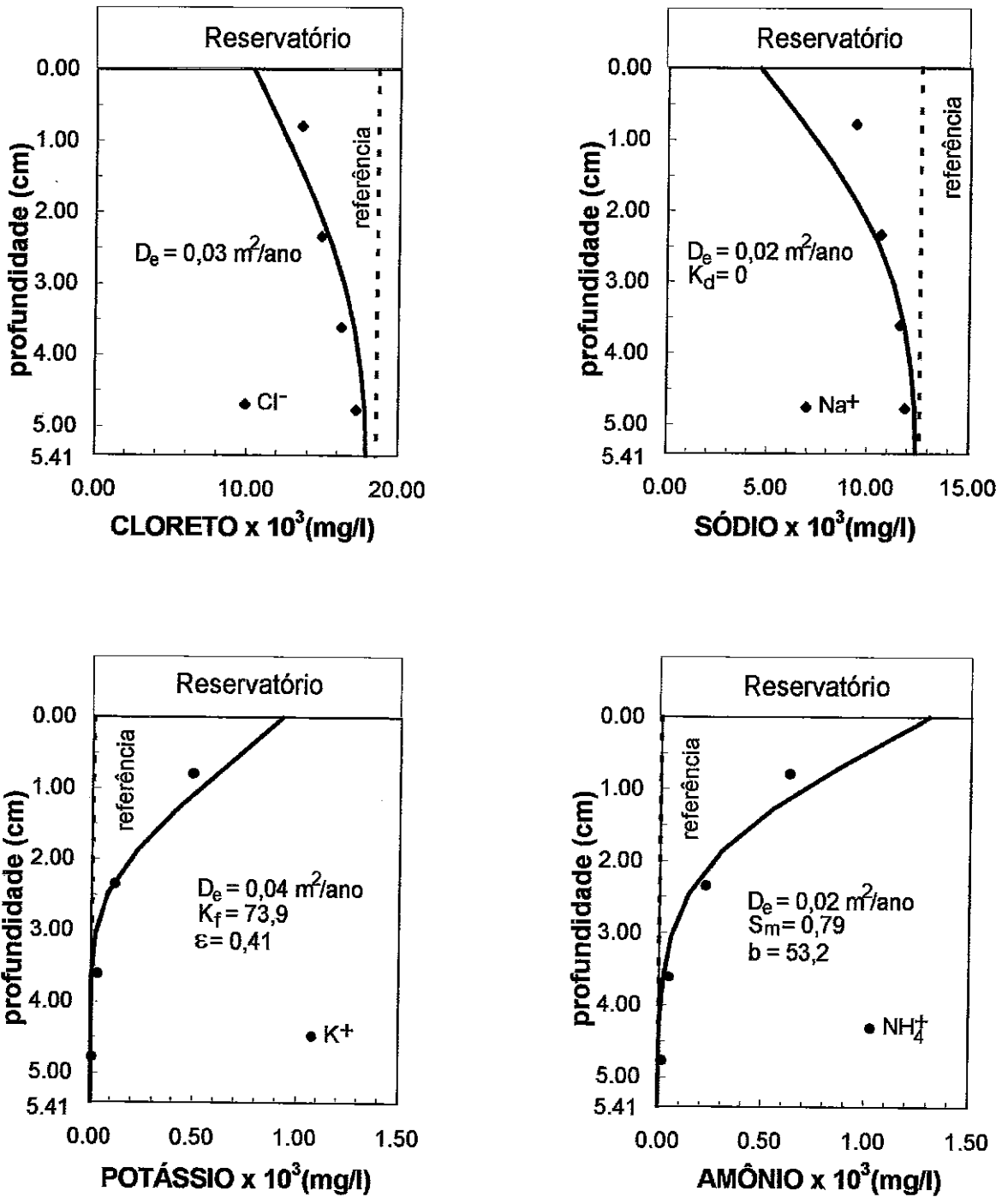


FIGURA III.12 - Mistura - Salino

CHORUME - SALINO

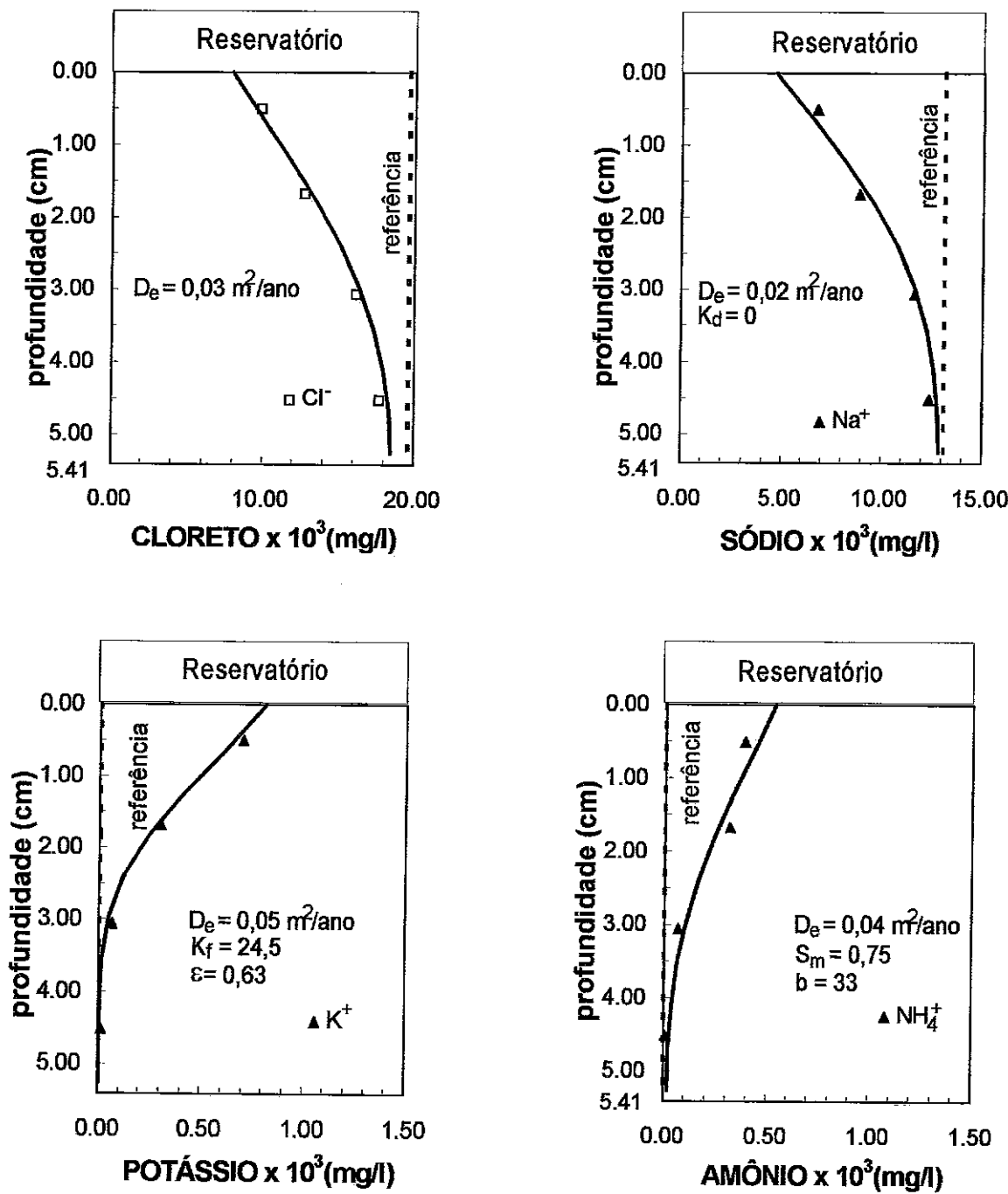


FIGURA III.13 - Chorume - salino

RELATO DE ESTUDOS ENVOLVENDO DIFUSÃO E SORÇÃO

Apresentam-se alguns relatos envolvendo estudos de difusão em solos, que de alguma forma contribuíram para a pesquisa desenvolvida. Mais casos podem ser encontrados em Ritter (1995). São descritos três casos que envolvem a determinação de coeficientes de difusão e parâmetros de sorção em laboratório, onde os materiais são pesquisados como "liners", e dois em que o substrato de fundação de um Aterro Sanitário é avaliado. Dos casos relatados, extraíram-se os seguintes dados: material ensaiado, solutos utilizados, equipamento empregado, formas de medida de sorção e alguns resultados obtidos. Por fim, medidas de campo, que evidenciam a importância da difusão molecular em solos de baixa permeabilidade, são comparadas com ensaios de laboratório mostrando uma boa concordância entre as duas determinações.

IV.1) Difusão de solutos reativos e não reativos de uma mistura de bentonita e areia (Gilham R.W., Robin M.J.L., Dytynyshyn D.J. e Johnston H.M., 1984)

Nesta pesquisa realizada na Universidade de Waterloo, Canadá a idéia foi verificar a influência de adição de bentonita à materiais granulares nas características de migração, visto que muitas vezes os materiais disponíveis não são adequados para utilização como "liners", e misturas devem ser realizadas; neste caso, a quantidade de bentonita adicionada representa um fator de economia expressiva. Além disto, o objetivo foi pesquisar a aplicabilidade da teoria de difusão existente (Lei de Fick) para prever as características de migração.

Foram realizadas misturas de areia-bentonita contendo 0,5, 10, 15, 25, 50 e 100% em peso seco (em estufa) de bentonita. Os solutos utilizados foram: a) não reativos: isótopos de cloro (^{36}Cl) e trítio (^3H); b) reativos: estrôncio (^{85}Sr).

Os ensaios de difusão foram executados num equipamento tipo meia-célula em amostras saturadas com água deionizada e com soluções de Cl, H e Sr. Ensaios de equilíbrio em lote foram realizados para determinar K_d para o estrôncio.

A figura IV.1 apresenta os resultados obtidos para R_d , em função do teor de bentonita, incluindo também a relação (ρ/n) e o coeficiente de distribuição K_d . Este, conforme seria de se esperar, aumenta proporcionalmente com o aumento do teor de bentonita, isto é, quanto mais bentonita maior a capacidade de sorção. No entanto, o que se observa de interessante e pode-se dizer até inesperado, é que a relação (ρ/n) afeta o fator de retardamento de maneira mais acentuada do que K_d , visto que a mesma tendência de pouca variação nos valores de R_d e (ρ/n) com o aumento do teor de bentonita é observada.

Vários perfis de concentração foram calculadas através da 2ª lei de Fick e sobrepostos ao medido de modo a determinar, visualmente, o que melhor ajustasse a curva medida. O coeficiente assim determinado foi denominado coeficiente de difusão experimental (D). O fator de tortuosidade foi determinado através da relação entre o coeficiente de difusão experimental (D) e o coeficiente de difusão livre (D_0). A tabela IV.1 resume os valores dos coeficientes de difusão e do fator de tortuosidade para os solutos não reativos ^3H e ^{36}Cl , para areia pura e algumas das misturas com bentonita.

Uma diferença significativa, para uma mesma mistura, é detectada entre os valores de tortuosidade (relação $\tau^{36}\text{Cl}/\tau^3\text{H}$) com a variação do soluto: na maior parte é de 60% - 70% e pode chegar até a 100%, na mistura de 5%. No solo puro é que a variação do soluto acarreta numa variação menor do fator de tortuosidade: 20%. Estes dados contribuem para o entendimento que a tortuosidade não seria um fator puramente geométrico; os outros efeitos: fator de fluidez ou mobilidade α e o fator de interação eletrostática γ , devem ser uma parcela importante neste fator.

TABELA IV.1 - Valores do coeficiente de difusão experimental e da tortuosidade
(modificado de Gilham et al., 1984)

SOLO	Cl ³⁶		³ H	
	D _e (m²/ano)	w	D _e (m²/ano)	w
0%*	0,032	0,84	0,054	0,70
10%	0,022	0,59	0,028	0,36
25%	0,025	0,67	0,032	0,41
50%	0,028	0,76	0,035	0,45
100%	0,032	0,84	0,038	0,49

* porcentagem de bentonita na mistura

Os valores do fator de tortuosidade obtidos dos solutos não reativos foram utilizados para determinação de D_e^{*} (D₀w/R_d) do estrôncio, para cada mistura. Também foram calculados os valores de D_e^{*} experimentais, da mesma forma do que para os solutos não reativos, ou seja, ajustando-se valores visualmente às curvas obtidas. A figura IV.2 apresenta os valores dos coeficientes de difusão calculados usando-se a tortuosidade de ³H e ³⁶Cl e os D_e experimentais, em função do teor de bentonita. Verifica-se que o coeficiente de difusão experimental apresenta-se mais ou menos na média dos coeficientes calculados e que os calculados diferem-se razoavelmente variando as tortuosidades. O que se observa também é que tanto o coeficiente de difusão experimental quanto o calculado comportam-se de maneira similar quanto ao conteúdo de bentonita.

Além disso, há pouca variação nos valores de coeficiente de difusão com as misturas a partir de 20% de bentonita, mostrando uma certa tendência à estabilização do valor do coeficiente de difusão independente da quantidade de bentonita adicionada.

IV.2) Determinação dos coeficientes de difusão e de distribuição em laboratório (Rowe, R.K., Caers, C.J. e Barone, F., 1988)

Este artigo e o seguinte a ser relatado mostram os resultados de uma pesquisa realizada na Universidade de Western Ontario, Canadá, sobre o Aterro da “Confederation Road”, próximo à Sarnia, Ontario (ver outras publicações: Goodall e Quigley, 1977, Crooks e Quigley, 1984, Quigley, Yanfull e Fernandez, 1987 também resumidos em Ritter, 1995).

Nesta pesquisa foi apresentada uma técnica de ensaio, nomeado ensaio de coluna modificado, e modelo, denominado POLLUTE, que permitem que a determinação do coeficiente de difusão e de distribuição seja possível a partir de um simples teste.

O material é a argila siltosa subjacente ao aterro sanitário de Sarnia, que foi utilizada intacta, estando as amostras saturadas. A tabela IV.2 resume os parâmetros do material.

Foram realizados 6 ensaios de coluna com diminuição da concentração. As soluções utilizadas no reservatório foram cloreto de cálcio, cloreto de sódio e cloreto de potássio, com concentrações igual a 975 mg/l para todos os cátions e variando de 885 a 2609 mg/l para o cloreto. A velocidade advectiva durante o ensaio variou em torno de 0,030 m/ano e a permeabilidade do material era de aproximadamente $2,7 \times 10^{-8}$ cm/s. Os ensaios duraram de 3 a 4 meses.

Ensaio de equilíbrio em lote foram realizados somente com este íon, e foi obtida isoterma linear com $\rho K_d = 7,1$, que pode ser visualizada na figura IV.3.

TABELA IV.2 - Descrição do solo de fundação de Sarnia
(apud Rowe et al.,1988 e Barone et al., 1989)

Densidade específica	2,73
Teor de umidade (%)	23
Grau de saturação (%)	100
LL	39
LP	12
Porosidade (%)	39
Densidade seca (g/cm ³)	1,68
Mineralogia (%)	
calcita e dolomita	34
quartzo e feldspato	15
clorita	24
ilita	25
esmetita	2
CTC(meq/100g de solo seco)	9,11-11,13
Cátions trocáveis:(meq/100g de solo seco)	
Na ⁺	0,48-0,90
K ⁺	0,38-0,43
Mg ⁺⁺	2,65-2,90
Ca ⁺⁺	5,60-5,90

Como exemplo dos perfis obtidos, a figura IV.4 apresenta os perfis de concentração para o íon cloreto e potássio. Verifica-se uma boa concordância entre os valores medidos e os calculados pelo POLLUTE. A tabela IV.3 resume os valores dos coeficientes de dispersão - difusão, os parâmetros pK_d obtidos e os fatores de retardamento R_d .

TABELA IV.3 - Valores de D_e , pK_d e R_d para as monossoluções
(modificado de Rowe et al.)

ÍON	D_e (m ² /ano) ; pK_d (R_d)				
	NaCl	CaCl ₂	CaCl ₂	KCl	KCl
Cl ⁻	0,018; 0	0,018; 0	0,019; 0	0,020; 0	0,020; 0
Na ⁺	0,015; 0,18 (1,46)	-	-	-	-
Ca ⁺⁺	-	0,012; 2,0 (6,1)	0,012; 2,0 (6,1)	-	-
K ⁺	-	-	-	0,022; 7 (18,9)	0,022; 7 (18,9)

Observa-se que uma boa repetibilidade de resultados foi obtida para os íons cloreto, cálcio e potássio. Um ensaio simulando difusão pura foi conduzido e os resultados demonstraram que nas velocidades advectivas de 0,025 a 0,035 m/a, empregadas nesta pesquisa, a dispersão passa ser insignificante, e os valores da tabela IV.3 podem ser tomados como coeficientes de difusão.

As tortuosidades obtidas dos valores de D obtidos dos ensaios, à temperatura de 18°C, foram: a) cloreto (não reativo): 0,32; b) sódio e potássio (reativos): 0,38 e 0,36; c) cálcio (reativo): 0,52.

A espécie mais afetada pela sorção, estimada pela retro-análise, foi o potássio, conforme se verifica na tabela IV.3. O resultado de K_d forneceu um valor surpreendentemente igual ao da retro-análise.

IV.3) Efeito da migração de contaminante múltiplo na difusão e adsorção de poluentes de aterro sanitário em um solo argiloso natural

(Barone,F.S., Yanful,E.K., Quigley,R.M. e Rowe, R.K., 1989)

Nesta pesquisa, também realizada na Universidade de Western Ontario, Canadá, o objetivo foi examinar, em modelos de laboratório, a influência da utilização do chorume integral como percolante nos ensaios de difusão. Para isto ensaios de difusão, similar ao método do reservatório simples descrito no item 2.6, foram realizados com o chorume integral, determinando assim os parâmetros D_e e ρK , e comparando estes resultados com os obtidos de ensaios em que o soluto utilizado foi um sal simples.

O solo utilizado é a mesma argila siltosa já comentada, cuja descrição está mostrada na tabela IV.2. Características químicas determinadas na solução intersticial do solo e no chorume utilizado, vindo do campo e armazenado com cuidado no laboratório, estão sumarizadas na tabela IV.4.

TABELA IV.4 - Concentrações químicas na solução intersticial e no chorume
(Modificado de Barone et al,1989)

	SOLUÇÃO INTERSTICIAL	CHORUME
	(mg/l)	(mg/l)
Cl ⁻	50-55	1000
Na ⁺	150-155	955
K ⁺	10	400
Mg ⁺⁺	66-120	293
Ca ⁺	85-232	250
NH ₄ ⁺	-	1260
pH	-	7,0

O equipamento utilizado foi o reservatório simples e foi utilizada uma espécie de pá, conectada a um motor de 6 rpm, para agitar o líquido do reservatório de modo a mantê-lo homogêneo. O conjunto foi mantido numa câmara com temperatura controlada à 10°C. Durante o período do ensaio, amostras de 0,1 ml foram retiradas do reservatório a cada 2 dias, para monitorar a concentração do soluto. O período de migração foi de 15 dias, após o qual o procedimento de seccionamento do solo foi realizado para determinação do perfil de distribuição vertical dos constituintes químicos selecionados.

Foram realizados 6 ensaios, sendo 2 com chorume integral e os demais com solutos simples: NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, dissolvidos em água destilada. Para cada modelo de sal simples as concentrações iniciais eram as mesmas contidas no chorume integral.

Não foram realizados ensaios de equilíbrio em lote para medida dos parâmetros de sorção.

Na figura IV.5 estão apresentados, como exemplo, os perfis comparando o chorume integral e a solução simples para o elemento potássio. A tabela IV.5 resume os resultados de coeficientes de difusão, dos termos de sorção e do fator de retardamento.

TABELA IV.5 - Valores de difusão e sorção
(apud Barone et al.,1989)

ÍONS	D _e (m ² /ano)		ρK _d ; R _d	
	CHORUME	SAL SIMPLES	CHORUME	SAL SIMPLES
Cl ⁻	0,024	0,019	0; 0	0; 0
Na ⁺	0,015	0,018	0,25; 1,6	0,75; 2,9
K ⁺	0,019	0,024	1,7; 5,4	4,5; 12,5
Ca ⁺⁺	- *	0,012	- *	5,0; 13,8
Mg ⁺⁺	- *	0,013	- *	4,0; 11,3

* não foi possível o ajuste pelo POLLUTE

Comparando os resultados obtidos entre os dois modelos (chorume integral e solução simples) verifica-se, para os elementos sódio e potássio, que o coeficiente de difusão e o fator de retardamento tem valores maiores no modelo de sal simples, ou seja a migração se dá mais rapidamente do que estaria acontecendo com o chorume integral. Os valores medidos para Na⁺, K⁺ e Ca⁺⁺ na solução simples reproduziram os valores obtidos na pesquisa anterior (item IV. 2), no mesmo material, mesmo tendo sido realizados à níveis de concentração diferentes. Os parâmetros de sorção, que podem ser comparados através fator de retardamento, estão um pouco diferentes. No entanto, é importante ressaltar que estes parâmetros de sorção foram obtidos da retroanálise e não de ensaios (“batch-tests”).

Para os cátions magnésio e cálcio, os ensaios com soluções simples mostraram a adsorção destes elementos, enquanto que nos ensaios com o chorume integral ocorreu a desadsorção deles do solo para água dos poros.

Portanto, neste solo fica caracterizado que os parâmetros ficam influenciados pelo tipo e quantidade das espécies que estão sofrendo difusão paralelamente. Isto indica que é importante que os ensaios de laboratório sejam realizados com o chorume integral, ou pelo menos um chorume reconstituído com mais espécies presentes, para que os resultados de um elemento reflitam a presença dos demais contaminantes.

IV.4) Resultados de difusão de solutos inorgânicos para uma argila compactada (Shackelford,C.D. e Daniel, D., 1991)

Esta pesquisa realizada na Universidade do Texas, teve como objetivo verificar o comportamento de 2 solos argilosos, uma caulinita e uma argila esmectítica, compactados à energias e umidades diferentes e submetidos a ensaios de difusão. Considerando que a umidade de moldagem e energia de compactação tem uma influência significativa sobre as características de permeabilidade de uma argila compactada, a intenção neste trabalho era verificar a importância destes fatores na difusão. Além disto, como a mineralogia das argilas afeta as características de adsorção dos solos argilosos, se esperaria uma influência da mesma sobre o transporte difusivo de solutos reativos em solos argilosos compactados.

O material ensaiado foi uma caulinita e a argila Lufkin, esmectítica, com capacidade de troca catiônica 5 vezes maior do que a caulinita. As propriedades físicas e químicas dos materiais estão apresentadas na tabela IV.6.

Um chorume simulado foi utilizado neste estudo. Cloreto (Cl^-) foi selecionado como principal traçador não reativo, e cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) como elementos reativos, que estão sujeitos à sorção com superfícies das partículas de argila carregadas negativamente. Os ânions brometo (Br^-) e iodeto (I^-) foram adicionados ao chorume para servir de referência, enquanto o potássio (K^+) foi incluído para servir de contrapartida monovalente para os cátions divalentes cádmio e zinco. As concentrações químicas do chorume simulado estão apresentadas na tabela IV.7. Os valores se referem aos valores desejados, que estão aproximadamente na média dos valores medidos.

TABELA IV.6 -Propriedades físicas e químicas dos solos
(modificado de Shakelford e Daniel,1991)

	CAULINITA	ESMECTITA
Densidade específica	2,64	2,69
Teor de umidade ótimo(%)	32	20
Densidade seca máxima (KN/m ³)	13,03	16,01
LL (%)	54	56
IP	23	42
CTC(meq/100g de solo seco)	5	25
Cátions trocáveis:(meq/100g de solo seco)		
Na	3,8	6,4
K	0,8	2,7
Ca	1,0	19,1
Mg	< 0,1	< 0,1
Cd	< 0,1	< 0,1
Zn	< 0,1	< 0,1

TABELA IV.7 - Concentração da solução intersticial e do chorume simulado
(modificado de Shakelford e Daniel,1991)

	CHORUME SIMULADO	SOLUÇÃO INTERSTICIAL	
		CAULINITA	ARGILA LUFKIN
Cl ⁻	355	7,1	179
SO ₄ ⁻	480	-	-
K ⁺	391	3,2	4,7
Ca ⁺⁺	200	-	-
Zn ⁺⁺	327	< 0,1	< 0,1
Cd ⁺⁺	562	< 0,1	< 0,1
Br ⁻	799	4,7	5,6
I ⁻	1269	< 0,1	< 0,1
Ph	37-6,7	-	-

A tabela IV.8 resume a programação das amostras para os ensaios de difusão. No mínimo duas réplicas eram utilizadas para cada série de ensaio conduzido. Cinco séries de ensaios de difusão utilizando caulinita foram realizadas para determinar o efeito do teor de umidade no coeficiente de difusão efetivo. Duas séries diferentes usando ainda amostras de caulinita, porém com compactação estática e por amassamento, também foram executadas de modo a verificar os efeitos do método de compactação no coeficiente de difusão. Uma série foi realizada na argila Lufkin, utilizando Proctor Normal. Os teores de umidade foram sempre um pouco acima da ótima.

TABELA IV.8 - Programação de moldagem das amostras
(modificado de Shakelford e Daniel,1991)

SÉRIE DE ENSAIOS	SOLO	MÉTODO DE COMPACTAÇÃO	TEOR DE UMIDADE DE MOLDAGEM
1	caulinita	Proctor Normal	24
2	caulinita	Proctor Normal	27
3	caulinita	Proctor Normal	30
4	caulinita	Proctor Normal	33
5	caulinita	Proctor Normal	36
6	caulinita	Amassamento	33
7	caulinita	estático	33
8	argila Lufkin	Proctor Normal	22

Ensaio de equilíbrio em lote foram realizados , e para considerar a competição entre íons nas trocas de posições dos solos, foi utilizado um chorume simulado em vez das soluções iônicas individuais.

Antes do início da difusão, as amostras foram saturadas com a água padrão, para minimizar o transporte de massa por sucção dentro do solo. Todo o procedimento de saturação durou entre 17 e 160 dias, dependendo basicamente do tamanho do molde

empregado. Os ensaios de difusão duraram entre 30 a 109 dias, à temperatura entre 21°C e 25°C.

As isotermas de sorção para os cátions K^+ , Cd^{++} e Zn^{++} apresentados na figura IV.6 são não lineares, tendo sido possível um ajuste por Freundlich.

Os resultados obtidos para R_d usando [2.21] e utilizados na análise dos dados dos ensaios de difusão estão sumarizados na tabela IV.9. Como era de se esperar, para a argila esmectítica o fator de retardamento é significativamente maior, especialmente para o K^+ . Surpreendentemente tal não aconteceu para o zinco que apresentou praticamente o mesmo valor de retardamento para os dois solos.

TABELA IV.9 - Valores do fator de retardamento

SOLO	FATOR DE RETARDAMENTO		
	Cd^{++}	K^+	Zn^{++}
CAULINITA	1,8-2,1	3,2-3,9	2,6-3,2
ARGILA LUFKIN	11,0	23,0	2,2

Os valores de coeficiente de difusão efetivo foram determinados, variando D_e até que o perfil previsto pelo POLLUTE ajustasse os dados. Os melhores valores determinados para o perfil estão sumarizados na tabela IV.10. O perfil de concentração do brometo na argila Lufkin não pode ser ajustado. Se observa que os valores de D_e para Cd^{2+} e Zn^{2+} na argila Lufkin foram muito pouco menores do que na caulinita. O valor de D_e para o cloreto diminuiu mais significativamente. Não foi apresentado resultado para o potássio no perfil.

Outra conclusão interessante do trabalho é que o coeficiente de difusão efetivo é relativamente insensível ao teor de umidade e ao método de compactação.

TABELA IV.10 - D_e calculados do perfil de concentração do solo
(modificado de Shakelford e Daniel,1991)

SÉRIE DE ENSAIOS	D_e (m ² /ano)			
	Cl ⁻	Br ⁻	Cd ⁺⁺	Zn ⁺⁺
1	0,020	0,020	0,013	0,013
2	0,017	0,019	0,011	0,014
3	0,017	0,018	0,010	0,014
4	0,014	0,019	0,011	0,011
5	0,014	0,015	0,010	0,011
8	0,006	-	0,013	0,009
8	0,005	-	0,009	0,005

IV.5) Cálculos de emissão de poluentes através de "liners" minerais baseados em ensaios de laboratório

(Jessberger, K.L., e Onnich,H., 1993 et Jessberger et al. 1995)

Estes resultados fazem parte de uma ampla pesquisa realizada na Universidade de Ruhr, Alemanha com o equipamento DKS com o objetivo de pesquisar a eficiência de vários tipos de “liners” utilizando soluções diversas.

Foram pesquisados nove tipos de materiais, sendo que destes seis foram misturas, basicamente compostas de areia (cerca de 55 a 65%), pó fino de quartzo (15%), argila (variando de 15 a 25%) e um componente adicional, como por exemplo cinza volante. A diferenciação maior entre os materiais se deu pelo tipo de argila empregada, que foram algumas bentonitas comerciais, ativadas ou cálcicas, e caulim. Além destas seis misturas foram pesquisadas três tipos de argilas naturais de jazidas locais. Destes materiais selecionamos apenas dois para apresentar alguns resultados: a mistura com uma bentonita ativada da marca Montigel (DMG) e uma argila denominada Diaton de uma jazida localizada perto de Hannover. O primeiro apresentou uma capacidade de troca catiônica de 9,9 meq/100g enquanto a argila “Diaton” 18,1 meq/100g.

Os solutos utilizados foram inorgânicos: nitrato de chumbo, zinco, potássio e amônio, sulfato de zinco e potássio e cloreto de potássio e amônio e orgânicos: anilina e tricloroeteno, entre outros. Destes apresentaremos alguns resultados para potássio e amônio, que são uns dos cátions utilizados na presente pesquisa. As concentrações usadas para estes dois elementos foram: 0,2 e 0,05 mol. Também foram utilizadas misturas destes cátions para verificar a variação dos parâmetros na presença de outros íons.

O solo seco foi compactado por vibração até atingir porosidade de 0,32, e então umedecido com água limpa durante 48 horas para as misturas de modo que a bentonita pudesse se expandir e ocupar os vazios entre as partículas de quartzo.

Os experimentos foram realizados com amostras saturadas. Durante a fase de saturação um gradiente hidráulico de 200 foi induzido, durante 14 dias, e a permeabilidade pode ser determinada. Esta é da ordem de $0,3 \times 10^{-10}$ m/s e $0,75 \times 10^{-10}$ m/s para os materiais DMG e “Diaton”. Quando a saturação estava concluída, a difusão propriamente foi iniciada e este ensaio durou de 50 a 200 dias (intervalo para todos os solutos utilizados). Durante este tempo a temperatura foi mantida constante à 20 ° C. A permeabilidade então medida aumentou para $0,6 \times 10^{-10}$ m/s, para o material DMG, utilizando o soluto com todos elementos, enquanto que para a “Diaton” permaneceu praticamente o mesmo.

A figura IV.7 mostra taxa de emissão dos elementos utilizando nitrato de potássio e nitrato de amônio na concentração 0,05 M, para a argila “Diaton”. As taxas de emissão, isto é, o quanto de potássio e amônio passou pelo reservatório inferior por dia, são plotadas em função do tempo de ensaio. Se observa que em torno de 28 dias os ensaios atingiram a fase estacionária, ou seja a capacidade de sorção limite foi alcançada. Em ambos experimentos a primeira aparição do potássio e amônio foi notada após cerca de 3 dias. Nota-se ainda que a taxa de emissão para o amônio é bem menor do que para o potássio. Gráficos mostrando os resultados para quando mais de um contaminante está presente na solução para os íons K^+ e NH_4^+ não são mostrados no trabalho.

As quantidades sorvidas de potássio e amônio para DMG estão mostradas nas tabelas IV.11 e IV.12 respectivamente.

TABELA IV.11 Quantidade sorvida de K^+ - material DMG
(modificado de Jessberger et al.,1995)

QUANTIDADE SORVIDA DE K^+ (g/kg)			
MOLARIDADE(mol)	MONOSSOLUÇÃO	MISTURA COM NH_4^+	MISTURA COM Pb, Zn e NH_4^+
0,5	-	-	0,92-1,12
0,4	1,4-1,55	-	-
0,2	1,08-1,24	0,55-0,62	0,89-0,95
0,1	0,51-0,62	-	-
0,05	0,21-0,32	0,08-0,11	0,07

TABELA IV.12- Quantidade sorvida de NH_4^+ - material DMG
(modificado de Jessberger et al., 1995)

QUANTIDADE SORVIDA DE NH_4^+ (g/kg)			
MOLARIDADE(mol)	MONOSSOLUÇÃO	MISTURA COM K^+	MISTURA COM Pb, Zn e NH_4^+
0,5	-	-	0,42-0,46
0,2	0,32	0,23-0,28	0,44-0,48
0,05	0,08-0,11	0,03-0,04	0,02-0,04

Dos valores apresentados se verifica que a quantidade sorvida de amônio na monossolução foi menor do que a do potássio, e que esta quantidade não varia muito na presença de outros íons. O mesmo foi apresentado para a argila diaton e a quantidade sorvida foi a mesma do que em DMG.

O potássio apresenta a sorção um pouco menor na presença de outros cátions. A quantidade sorvida de K^+ , para o material diaton, é cerca de 70 % maior.

A figura IV.8 mostra um resultado muito interessante, comparando as isotermas determinadas através de ensaios de equilíbrio em lote e a do DKS para o material DMG. Claramente se percebe uma sorção bem menor na amostra estruturada do DKS, conforme esperado, e há uma tendência desta diferença diminuir a medida que o nível de concentração do potássio na solução aumenta, ou seja indicando uma capacidade de sorção limite do material.

Os resultados de coeficientes de difusão obtidos estão apresentados nas tabelas IV.13 e IV.14 para o material DMG e a argila “Diaton”, utilizando as monossoluções e misturas. São utilizadas duas unidades, pois os valores são baixos e não dariam noção da diferença obtida entre valores.

Verifica-se que o coeficiente de difusão do amônio é ligeiramente maior, mas que para ambos cátions, o D_e varia pouquíssimo na presença de outros íons para os dois materiais.

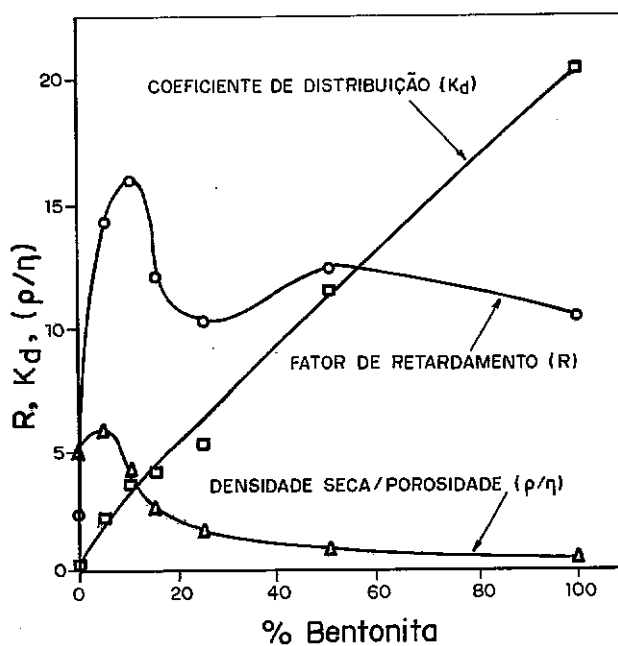
Os autores do trabalho observaram que o tempo dos íons se mostrarem presentes e atingirem a fase estacionária irá depender de atributos geoquímicos como valência, peso e tamanho dos íons. Ressaltam ainda que, cada situação merece um estudo, e se correlacionar parâmetros obtidos em outros estudos é uma temeridade nesta área.

TABELA IV.13 Valores de coeficiente de difusão- Material DMG
(modificado de Jessberger et al.)

D_e	MONOSSOLUÇÃO	MISTURA COM K^+ ou NH_4^+	MISTURA COM Pb, Zn e NH_4^+
$K^+ (x 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	1,01	0,838	1,06
$K^+ (\text{m}^2/\text{ano})$	0,003	0,003	0,003
$NH_4^+ (x 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	1,36	1,18	1,27
$NH_4^+ (\text{m}^2/\text{ano})$	0,004	0,004	0,004

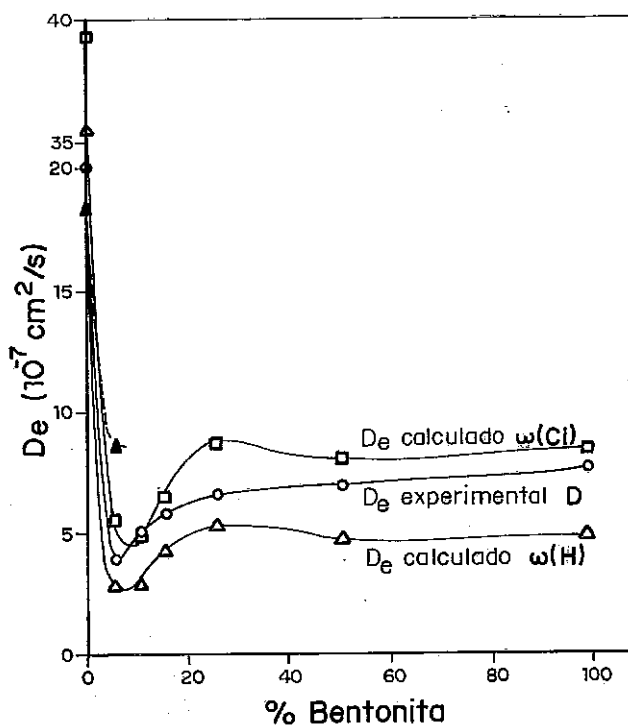
TABELA IV.14 Valores de coeficiente de difusão- Material “Diaton”
(modificado de Jessberger et al.)

D_e	MONOSSOLUÇÃO	MISTURA COM K^+ ou NH_4^+	MISTURA COM Pb, Zn e NH_4^+
$K^+ (x 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	1,54	2,14	2,00
$K^+ (\text{m}^2/\text{ano})$	0,005	0,007	0,006
$NH_4^+ (x 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s})$	2,82	2,95	2,13
$NH_4^+ (\text{m}^2/\text{ano})$	0,009	0,009	0,007



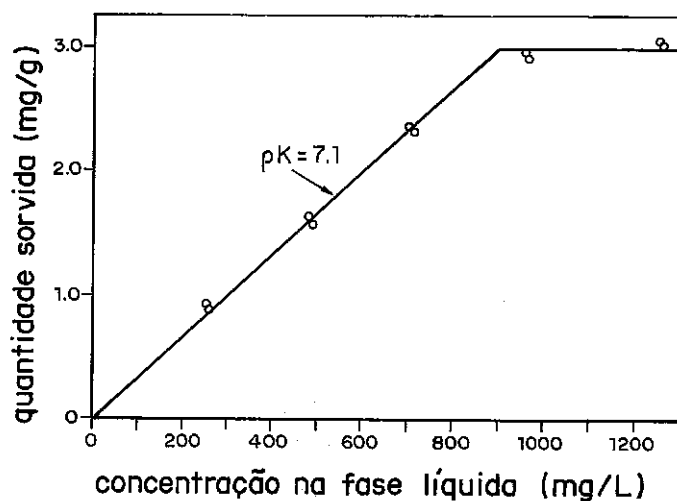
(Apud Rowe et al., 1988)

FIGURA IV.1 - Valores de R , K_d e (ρ/n) x % bentonita



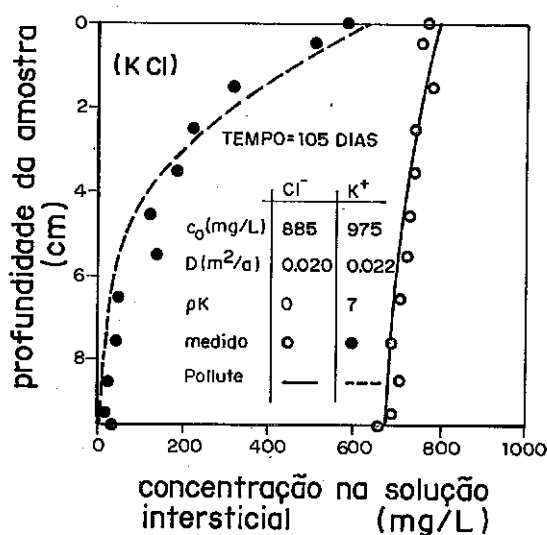
(Apud Rowe et al., 1988)

FIGURA IV.2 - Valores de D_e experimental e calculado para S_r



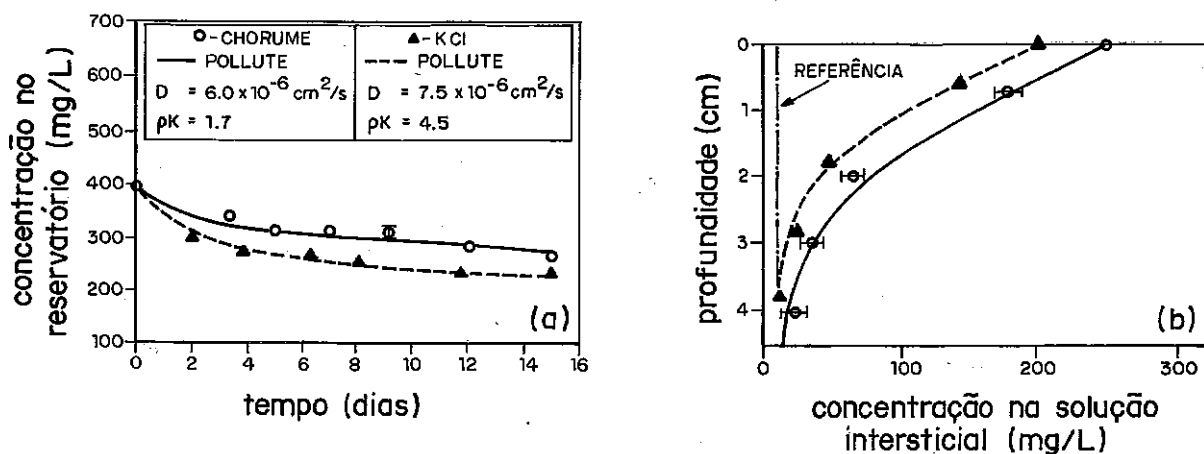
(Apud Rowe et al., 1988)

FIGURA IV.3 - Isoterma para o K^+



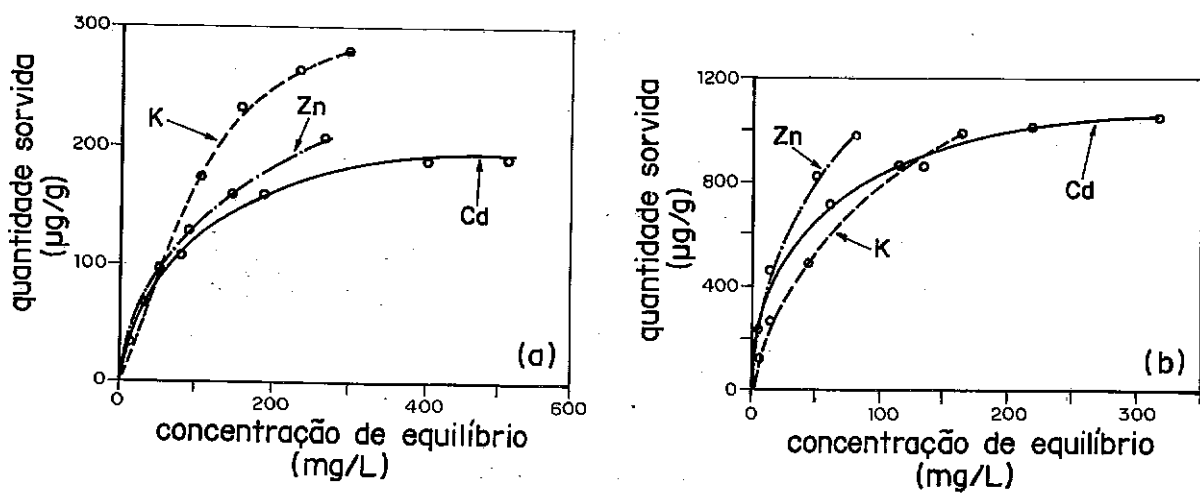
(Apud Rowe et al., 1988)

FIGURA IV.4 - Concentração de Cl^- e K^+ x profundidade da amostra



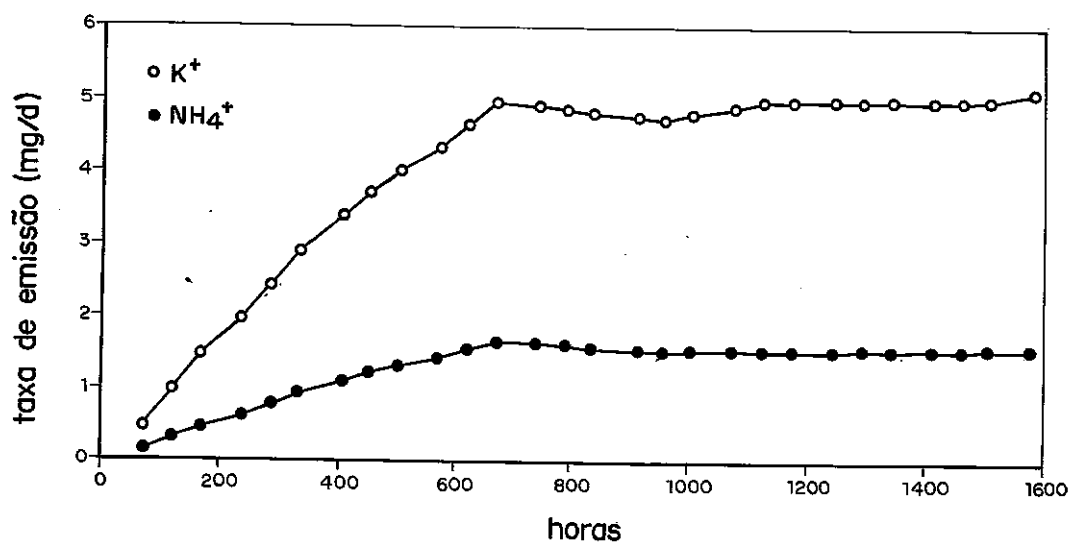
(Apud Barone et al., 1988)

FIGURA IV.5 - K^+ : a) Perfil de concentração x tempo; b) Concentração da solução intersticial x profundidade



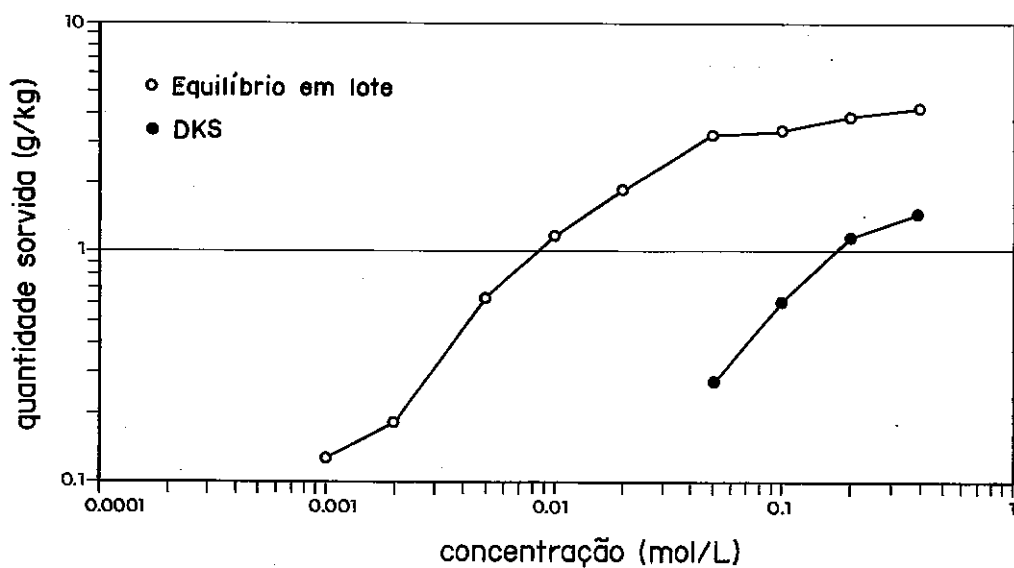
(Apud Shakelford, 1991)

FIGURA IV.6 - Isoterma de adsorção : a) caulinita; b) argila Lufkin



(Apud Jessberger et al., 1995)

FIGURA IV.7 - Taxa de emissão x tempo para K⁺ e NH₄⁺ - material: "Diaton"



(Apud Jessberger et al., 1995)

FIGURA IV.8 - Isoterma de adsorção para K⁺ - material Mistura DMG