

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE *LINERS*
ATACADOS POR ÁCIDO SULFÚRICO

Alexandre Knop

TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL
GEOTECNIA E MEIO AMBIENTE

Porto Alegre
Abril de 2007

Alexandre Knop

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE
LINERS ATACADOS POR ÁCIDO SULFÚRICO**

Tese de Doutorado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de **DOUTOR EM ENGENHARIA.**

Porto Alegre
Abril de 2007

Dedico esta tese

*à minha amada sobrinha
Andressa Knop Ferron*

*à meus pais
Verno e Jandira*

à minha irmã

Márcia

*"O Senhor é o meu pastor; nada me faltará.
Deitar-me faz em pastos verdejantes;
guia-me mansamente a águas tranqüilas.
Refrigera a minha alma; guia-me nas veredas da justiça
por amor do seu nome.
Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não
temerei mal algum, porque tu estás comigo;
a tua vara e o teu cajado me consolam.
Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus
inimigos; unges com óleo a minha cabeça,
o meu cálice transborda.
Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão
todos os dias da minha vida,
e habitarei na casa do Senhor por longos dias".*

AGRADECIMENTOS

Durante os quase quatro anos em que esta tese se desenvolveu, muitos foram os que me auxiliaram, me acompanharam, compreenderam, apoiaram, aconselharam... A vocês o meu muito obrigado:

- Inicialmente a Deus, pela saúde, pelas oportunidades, pela força de vontade e pela capacidade de adaptação e aprendizado que plantaste em minha alma;
- à minha mãe Jandira, que sempre rezou por mim, manteve meu quarto de Carazinho sempre esperando meu retorno, pelo amor e dedicação durante estes 27 anos. Amo você mãe;
- à meu pai Verno, que sem dúvidas é meu pilar central, a quem sempre recorro.. Obrigado pai pelo apoio e pela educação que me concedeu, eu não chegaria hoje a ser Doutor em Engenharia sem você. Te amo;
- a minha única irmã Márcia, por ter sido sempre uma irmã presente, amada.
- a meu único irmão André, por ter cuidado da minha irmã durante estes anos todos, pela amizade e companheirismo. O único defeito é que você é colorado...
- à Andressa, minha sobrinha e amor da minha vida, obrigado por ter vindo ao mundo, você ilumina os meus dias, coloca um sorriso no meu rosto quando te vejo, e várias lágrimas quando está longe. Morreria por você;
- aos meus avôs maternos Domingos e Angelina (ambos in memoriam) e paternos Fridholdo e Ilca, por terem sido e ainda serem tudo para mim;
- aos meus amigos do *Environejo UFRGS*, especialmente Rodrigo Caberlon (Cabelão), Lucas Festugato (Festuga), Carlos Emmanuel (Emma), Rosemar Lemos, Michéle Casagrande, Raissa Zortëa, Diego Foppa, entre outros colegas de trabalho;
- a meu bolsista de iniciação científica Ênio Renato, por ter me feito rir milhões de vezes com tuas idéias geniais para ficar rico da noite pro dia,, pelos apoios nos ensaios, e por ter sido o único a me oferecer teto no momento em que eu precisei; à Raissa por ter sido voluntária em me ajudar nos ensaios de percolação e carregamento;
- aos meus amigos da Universidade de Manitoba, de Winnipeg - Canadá, onde estive durante um ano, especialmente German (colombiano), Prof. James Blatz, Prof. Jim Graham, Lukas Novy (tcheco), Stan (chileno), Greg (canadense), Kerry (canadense), Dominika, Magda e Bartek (Polônia), Pedro (Portugal), Shen e Victor (China), bem como meus roommates Ryan, Kyle, Brice, BJ e Melissa;
- a meu orientador, Nilo Consoli, por ter confiado em minha capacidade, pelos incentivos, amizade, companheirismo e conhecimento. Agradeço por ter confiado a mim a complexidade do tema desta tese, espero ter ficado a altura de suas expectativas;
- a meus co-orientadores Karla Heineck pelo conhecimento e amizade; Jamie VanGulck, por ter me recebido em Winnipeg, pelo convívio e troca de idéias que muito acrescentaram ao meu conhecimento, e pela grande amizade que hoje temos;

- amigo João Diniz, com quem aprendi muito, pelas dicas, pelas cervejas, churrascos, borracheiras, conselhos, sábados e domingos no laboratório pensando em algo barato e 100% funcional.
- Aos meus amigos destes 5 anos de UFRGS, especialmente Rodrigo Moraes da Silveira (Juninho), Rodrigo Malysz, Juliana Bernardes, Lilian Perazzolo, Maciel Donato, Uziel Medeiros (Galo), Raimundo Ferreira (Paka), Ana Cecília Librelotto, Diana Azambuja, Danielle Clerman, Eli Antônio da Costa (Terzaghi), Francisco Da La Rosa (Chico), Klaus Theisen, Felipe Gobbi Silveira, Marcelo Rigo, Michele Dal Toé Casagrande, Rodrigo Lovato (Seep), Lilian Perazzolo, Lidiane Ibeiro, entre tantos outros em que convivi nestes 5 anos de pós graduação;
- Amigos da velha guarda, Fábio Albarello, Eduardo Cassen, Alexandre Soldateli, Rafael Piva, Luciano Albarello, Lorival Macedo, Giovanni Fiorese, Jairo Storchi de Souza, entre tantos amigos que a vida me proporcionou;
- Aos professores Washington Pérez Núñez, Adriano Bicca, Luiz Antônio Bressani, Fernando Schnaid, Anna Laura Nunes, Pedro Prietto, Fernando Pugliero Gonçalves e Antônio Thomé, pelos conhecimentos, amizade, exemplos de profissionais que amam o que fazem;
- Ao CNPq pelas bolsas de mestrado e doutorado no Brasil, e à Capes pelo suporte financeiro em meu estágio de doutoramento no exterior;
- Gostaria de aqui deixar registrado que nesta tese, foram realizadas mais de 21.400 horas de ensaio nos equipamentos de coluna, e mais de 2.000 horas de ensaios triaxiais, o que gera um grande conhecimento e experiência, e também um certo tipo de isolamento pessoal por frequentar os laboratórios 7 dias por semana, durante meses; Da mesma forma, gostaria de alguma forma neste espaço, mencionar as dificuldades que tive para adaptação ao inverno canadense, lembrando 3 semanas seguidas de intensas nevascas em janeiro de 2006, bem como dias em que os termômetros registraram -52°C em Fevereiro de 2006.

KNOP, Alexandre

Título: Estudo do Comportamento de *Liners*
Atacados por Ácido Sulfúrico / Alexandre Knop

Local: PPGEC/UFRGS, 2007.

230p.

Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul. Orientador I – Nilo Cesar
Consoli. Orientador II – Karla Salvagni Heineck.
Orientador

Orientador: Nilo Cesar Consoli.

1. Geotecnia

CCAA2

Alexandre Knop

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE *LINERS*

ATACADOS POR ÁCIDO SULFÚRICO

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada pelos orientadores, e aprovado na íntegra pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 10 de Abril de 2007.

Prof. Nilo Cesar Consoli

Ph.D. Concordia University - Canadá

Orientador

Prof. Karla Salvagni Heineck

D.Sc. PPGEC - UFRGS

Co-Orientadora

Prof. Fernando Schnaid

D.Phil, Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Fernando Schnaid (UFRGS)

D.Phil. University of Oxford- UK

Prof. Antônio Thomé

D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEC/UFRGS

Prof. Juan Antônio Altamirano Flores

D.Sc. Université de Poitiers - França

Prof. Alexandra Rodrigues Finotti

D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	1
OBJETIVOS.....	6
ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	7
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 EXTRAÇÃO DA PIRITA E PROBLEMAS AMBIENTAIS GERADOS.....	9
2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS.....	19
Breve Histórico.....	20
Conceitos.....	21
Processos Físicos de Transporte.....	24
Transporte por Advecção.....	24
Transporte por gradiente de concentração ou Difusão Molecular.....	24
Transporte por Dispersão.....	27
Dispersão Hidrodinâmica.....	28
Processos Bio-Físico-Químicos.....	29
Efeitos de Retardamento ou Aceleração.....	29
Adsorção / Dessorção.....	29
Sorção hidrofóbica.....	30
Precipitação / Dissolução.....	32
Co-Solvência.....	32
Complexação.....	32
Ionização.....	33
Filtração.....	33
Efeitos de Degradação ou Decaimento.....	34
Óxido / Redução.....	34
Hidrólise.....	35
Metabolização.....	35
Volatilização.....	36
Sorção.....	37
Equação do Transporte de Massa Unidimensional através de Meios Porosos	
Saturados.....	38
Determinação dos parâmetros.....	41
Determinação do coeficiente de Difusão Molecular Efetiva (D^*).....	42
Método de Regime Permanente.....	42

Método do Time-Lag.....	43
Método de Coluna – Fonte de concentração constante	45
Fator de Retardamento (R).....	48
Coeficiente de Dispersividade (α).....	50
Coeficiente de Distribuição (kd).....	50
2.3 BARREIRAS REATIVAS E DE CONTENÇÃO DE CONTAMINANTES – LINERS	51
2.3.1 Definições e Aplicações.....	51
2.3.2 Influência da mineralogia e fatores que interferem na condutividade hidráulica de barreiras	63
 CAPÍTULO 3 – PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	70
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL	72
3.1.1 Ensaio Edométrico modificado	70
3.1.3 Limites de Atterberg	72
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	72
3.2.1 Solo Residual de Arenito – Formação Botucatu - SRAB	72
3.2.2 Cimento Portland	76
3.2.3 Ácido Sulfúrico	77
3.2.4 Águas	77
3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	78
3.3.1 Edômetro modificado	78
3.3.1.1 Apresentação.....	78
3.3.1.2 Análise das compatibilidades.....	79
3.3.1.3 Concepções	79
Top Cap	79
Tampa.....	80
Base.....	80
Cilindro.....	80
Hastes de fixação	81
Sistema de pré-carregamento	81
Instrumentações	81
Carga hidráulica.....	81
Quantificação do efluente	82
Outros equipamentos.....	83
3.3.2 Equipamento Triaxial – Ensaio Isotrópicos.....	85
3.4 MÉTODOS EMPREGADOS.....	87
3.4.1 Ensaio edométrico modificado.....	87
3.4.1.1 Calibração e instrumentação	87
3.4.1.2 Moldagem e Montagem do corpo de provas.....	87
3.4.1.3 Procedimentos de ensaio.....	88
3.4.1.4 Monitoramento das concentrações	89
3.4.2 Ensaio triaxiais de carregamento isotrópico	90
Procedimento de ensaio	90
 CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES – TRANSPORTE DE CONTAMINANTES... 92	
4.1 AMOSTRAS SEM CIMENTAÇÃO	93
4.2 AMOSTRAS COM 1% DE CIMENTO	106
4.3 AMOSTRAS COM 2% DE CIMENTO	118
4.4 RESULTADOS GLOBAIS DE PARÂMETROS DE TRANSPORTE	134
4.5 COMPARAÇÕES COM PESQUISAS ANTERIORES	150

CAPÍTULO 5 – ANÁLISES E RESULTADOS – ENSAIOS DE COMPRESSIBILIDADE ..	152
5.1 ENSAIOS DE CARREGAMENTO AXIAL.....	152
5.1.1 Amostras sem cimentação	152
5.1.2 Amostras com 1% de cimento.....	160
5.1.3 Amostras com 2% de cimento	166
5.1.4 Resultados globais de compressibilidade	170
5.2 COMPORTAMENTO SOB CARREGAMENTO ISOTRÓPICO	182
5.2.1 Amostras sem cimentação	182
5.2.2 Amostras com 1% de cimento.....	185
5.2.3 Amostras com 3% de cimento.....	189
5.2.4 Amostras percoladas apenas por água destilada	191
5.2.5 Amostras percoladas por solução com 2% ácido sulfúrico.....	194
5.2.6 Amostras percoladas por solução com 6% ácido sulfúrico.....	196
5.2.7 Análises globais dos ensaios triaxiais	199
5.2.8 Tensão de Início de Plastificação.....	201
5.3 LIMITES DE ATTERBERG	203
5.4 RELAÇÃO ENTRE ENSAIOS TRIAXIAIS ISOTRÓPICOS E DE COLUNA EM TERMINOS DE COMPRESSIBILIDADE.....	204
5.5 EFEITOS QUÍMICOS DEVIDO À PERCOLAÇÃO ÁCIDA	207
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	214
6.1 RESUMO DO CONHECIMENTO ADQUIRIDO	214
6.2 COMENTÁRIOS GERAIS	219
6.3 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	221
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	223

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Lago com alto nível de acidez em Manitoba, Canadá (GRP Group, 2006);	3
Figura 2.1 – Segregações rochosas – Ferro Pirita – FeS_2 (Calvete, 2004).....	11
Figura 2.2 – Rejeitos da mineração de carvão em Santa Catarina (Dalotto, 2001)	16
Figura 2.3 – Estocagem de rejeitos piritosos e seu percolado (Milioli et al., 2002).....	16
Figura 2.4 – Região Carnonífera do estado do Rio Grande do Sul (Governo do Estado do Rio Grande do Sul, 2005).	18
Figura 2.5 - Mecanismos associados à migração de contaminantes (Moncada, 2004).....	22
Figura 2.6 – Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações (Moncada, 2004).	27
Figura 2.7 – Tipo de transporte dominante de acordo com o número de Peclet adaptado de Yong (2001).	29
Figura 2.8 – Efeitos de filtração ou processos que limitam a migração de partículas, a) formação de membrana superficial, b) retenção no interior da malha de poros.....	34
Figura 2.9 – Curva Breakthrough (Moncada, 2004).	38
Figura 2.10 – Transporte 1D com fluxo permanente e solo homogêneo saturado (Ogata e Banks, 1961).....	40
Figura 2.11 – Solução gráfica de Ogata e Banks para a equação de advecção-dispersão para um depósito infinitamente profundo e superfície com fonte constante de contaminação (Rowe et al, 1995).	41
Figura 2.12 – Método do Regime Permanente (Shackelford, 1991).	43
Figura 2.13 – Método para obter T_L (Shackelford, 1991)	44
Figura 2.14 – Método de Coluna com concentração constante (Shackelford, 1991).....	44
Figura 2.15 – Curvas de breakthrough, quando $D^* \ll Dh$ (Shackelford, 1991).....	46
Figura 2.16 – Curvas de breakthrough, quando $D^* = Dh$ (Shackelford, 1991).....	46
Figura 2.17 – Variação C/C_0 versus tempo, considerando os fenômenos de transporte.	47
Figura 2.18 – Curvas representativas das linhas de frente, comparando os processos de transporte: advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação (Cordazzo, 2000).	48
Figura 2.19 – Determinação do fator de retardamento (R), para $Pe > 5$	49
Figura 2.20 – Determinação do fator de retardamento R, para $Pe < 5$ (Shackelford, 1994).	49
Figura 2.21 – Relação entre Dh e a velocidade média (Fontoura et al., 1987).	50
Figura 2.22– Variação da solubilidade de metais versus pH (Gazea et al., 1996).	58

Figura 2.23 - Variação da solubilidade de metais com enxofre versus pH (Gazea et al., 1996).....	58
Figura 2.24 – Barreira natural envolvendo transporte por difusão (sem advecção) em depósitos argilosos (Rowe et al., 1995).....	59
Figura 2.25 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).....	59
Figura 2.26 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).....	60
Figura 2.27 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).....	61
Figura 2.28 – Simples liner de contenção com sistema duplo de filtragem (modificado a partir de Rowe et al., 1995).....	61
Figura 2.29 – Duplo sistema de contenção com também duplo sistema de filtragem (modificado a partir de Rowe et al., 1995).....	62
Figura 2.30 – Barreiras verticais do tipo cut-off (a) que desviam o fluxo através do emprego de liners verticais com baixa condutividade hidráulica; (b) que empregam filtros ao invés de liners, a fim de que o fluxo seja filtrado e encaminhado a pontos de descargas, sempre à jusante do aterro (Rowe et al., 1995).	63
Figura 2.31 – Plaquetas de argila Caolinita e Montmorilonita (Mitchell (1993), adaptado por Heineck (2002)).	65
Figura 2.32 – Solubilidade da sílica e alumina com base no pH da solução percolante.	67
Figura 3.1 – Localização da jazida de solo residual de arenito - formação Botucatu.....	73
Figura 3.2 – Curva granulométrica do solo residual de arenito - formação Botucatu.....	75
Figura 3.3 – Curvas de compactação do SRAB – Enegia Proctor normal.	75
Figura 3.4 – Ilustração da câmara de adensamento modificada.....	82
Figura 3.5 – Pórtico para aplicação de carga vertical.....	83
Figura 3.6 – Sistema de aplicação de carga hidráulica e carga vertical axial.	83
Figura 3.7 – Bancada com equipamentos desenvolvidos.	84
Figura 3.8 – Câmara montada e peças usinadas.....	85
Figura 3.9 – Sequência da preparação da amostra para ensaio isotrópico.	86
Figura 3.10 – Camara triaxial. (a) aberta; (b) fechada;.....	86
Figura 4.1 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.	94
Figura 4.2 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.	94
Figura 4.3 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 10% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.	94

Figura 4.4 – Variação do fator R versus % de ácido na solução percolante, sem cimentação.	96
Figura 4.5 – Variação do número de Peclat versus % de ácido na solução percolante (sem cimentação)	97
Figura 4.6 – Variação da velocidade de fluxo das amostras versus acidez, sem cimentação.	98
Figura 4.7 – variação do pH versus V/Vv, com $i=10$, sem cimentação.	99
Figura 4.8– variação do pH versus V/Vv, com $i=20$, sem cimentação.	99
Figura 4.9 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (0% de cimento).	100
Figura 4.10 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo com 1% de cimento.....	107
Figura 4.11 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo com 1% de cimento.....	107
Figura 4.12 – Variação de D_h versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento). ...	109
Figura 4.13 – Variação de R versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).	109
Figura 4.14 – Variação de P_e versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).....	110
Figura 4.15 – Variação da velocidade média de fluxo versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).....	111
Figura 4.16 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 1% de cimento e gradiente hidráulico 10.	111
Figura 4.17 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 1% de cimento e gradiente hidráulico 20.	112
Figura 4.18 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (1% cimento)..	112
Figura 4.19 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo com 2% de cimento.....	119
Figura 4.20 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo com 2% de cimento.....	119
Figura 4.21 – Variação de D_h versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento). ...	121
Figura 4.22 – Variação de R versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).	121
Figura 4.23 – Variação de P_e versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).....	122
Figura 4.24 – Variação da velocidade média de fluxo versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).....	123
Figura 4.25 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 2% de cimento e gradiente hidráulico 10.	123
Figura 4.26 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 2% de cimento e gradiente hidráulico 20.	123

Figura 4.27 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (2% cimento)..	125
Figura 4.28 – Projeção da curva breakthrough para ensaios interrompidos em amostras com 2% de cimento, percoladas por solução com 2% de ácido (a) para gradiente 10; (b) para gradiente 20.....	131
Figura 4.29 – Variação do coeficiente R – comportamento global.....	137
Figura 4.30 – Variação do coeficiente Peclet - Pe – comportamento global.....	137
Figura 4.31 – Variação da Dispersão Hidrodinâmica – Dh – comportamento global.....	138
Figura 4.32 – Variação da coeficiente de distribuição – kd – comportamento global.....	138
Figura 4.33 – Variação do coeficiente de condutividade hidráulica – k – comportamento global.....	139
Figura 4.34 – Variação do velocidade de percolação – v (<i>ground water velocity</i>) – comportamento global.....	140
Figura 4.35 – Tempo total de ensaio de todas as amostras testadas.....	140
Figura 4.36 – Variação da concentração relativa do efluente versus tempo de ensaio.....	141
Figura 4.37 – Variação do pH do efluente versus tempo de ensaio.....	142
Figura 4.38 – Padronização empírica – escala logarítmica.....	148
Figura 4.39 – Padronização empírica – escala normal.....	148
Figura 5.1 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 0% cimento.....	153
Figura 5.2 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 0% cimento.....	153
Figura 5.3 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 0% cimento.....	154
Figura 5.4 – Tensão vs e, para 10% ácido sulfúrico, 0% cimento.....	154
Figura 5.5 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=10$, 0% cimento.....	155
Figura 5.6 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=20$, 0% cimento.....	155
Figura 5.7 – Distribuição granulométrica de três diferentes pontos de uma amostra sem cimentação percolada por uma solução com 6% de ácido sulfúrico.....	159
Figura 5.8 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 1% cimento.....	160
Figura 5.9 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 1% cimento.....	161
Figura 5.10 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 1% cimento.....	161
Figura 5.11 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=10$, 1% cimento.....	163
Figura 5.12 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=20$, 1% cimento.....	163
Figura 5.13 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 2% cimento.....	167
Figura 5.14 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 2% cimento.....	167
Figura 5.15 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 2% cimento.....	167
Figura 5.16 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=10$, 2% cimento.....	169
Figura 5.17 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=20$, 2% cimento.....	169
Figura 5.18 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas com água destilada, para $i=10$	171

Figura 5.19 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas com água destilada, para $i=20$.	171
Figura 5.20 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 2% ácido, $i=10$.	172
Figura 5.21 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 2% ácido, $i=20$.	172
Figura 5.22 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 6% ácido, $i=10$.	173
Figura 5.23 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 6% ácido, $i=20$.	173
Figura 5.24 – Variação e vs p' , amostras com 0% cimento.	183
Figura 5.25 – Variação de volume vs p' , amostras com 0% cimento.	183
Figura 5.26 – Variação e vs p' , amostras com 1% cimento.	186
Figura 5.27 – Variação de volume vs p' , amostras com 1% cimento.	186
Figura 5.28 – Variação e vs p' , amostras com 3% cimento.	191
Figura 5.29 – Variação de volume vs p' , amostras com 3% cimento.	191
Figura 5.30 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 0% ácido.	193
Figura 5.31 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 0% ácido.	193
Figura 5.32 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 2% ácido.	195
Figura 5.33 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 2% ácido.	195
Figura 5.34 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 6% ácido.	198
Figura 5.35 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 6% ácido.	198
Figura 5.36 – Variação dos Limites de Atterberg.	204
Figura 5.37 – e vs tensões efetivas médias de ensaios isotrópicos e de coluna – solo com 0% de cimento adicionado – escala monolog.	205
Figura 5.38 – e vs tensões efetivas médias de ensaios isotrópicos e de coluna – solo com 0% de cimento adicionado – escala normal.	205
Figura 5.39 – Microscopia Eletrônica de Varredura da fração argila do SRAB não contaminado - ampliação de (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes, (Lemos, 2006).	211
Figura 5.40 – Microscopia Eletrônica de Varredura da fração argila do SRAB após percolação de 5% de ácido sulfúrico em solução – ampliação de 3.000 vezes (Lemos, 2006).	212
Figura 5.41 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V <i>in natura</i> , ampliado (a) 200 vezes; (b) 1500 vezes (Lemos, 2006).	212
Figura 5.42 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V hidratado, umidade 30% e fator $a/c=0,3$, ampliado (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006).	212

- Figura 5.43 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V hidratado, umidade 400% e fator a/c=4,0, ampliado (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006). 213
- Figura 5.44 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V contaminado por H₂SO₄, teor de umidade 100%, relação água/cimento=1 ampliada (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006). 213

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Faixa de valores do coeficiente de tortuosidade do solo.....	26
Tabela 2.2 – Valores típicos do coeficiente de Difusão (Do):.....	26
Tabela 2.3 – Faixa de valores do coeficiente de difusão efetivo (D*) do solo.....	27
Tabela 2.4 - Classificação de compostos hidrofóbicos quanto à sua mobilidade no solo (Bewick, 1994).....	31
Tabela 3.1 – Ensaios executados no edômetro modificado.....	71
Tabela 3.2 – Ensaios de carregamento isotrópico.....	72
Tabela 3.3 – Índices Físicos do SRAB.....	74
Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas e mineralógicas do SRAB.....	74
Tabela 3.5 – Teor de componentes do cimento Portland (% massa).....	76
Tabela 3.6 – Características físicas e mecânicas do cimento CP V – ARI.....	76
Tabela 3.7 – Especificações do ácido sulfúrico empregado nos ensaios.....	78
Tabela 4.1 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=10 (0% cimento).....	95
Tabela 4.2 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=20 (0% cimento).....	95
Tabela 4.3 – Velocidade de Fluxo para amostras com 0% de cimento, i=10.....	97
Tabela 4.4 – Velocidade de Fluxo para amostras com 0% de cimento, i=20.....	97
Tabela 4.5 – Coeficiente k_d (sem cimentação).....	100
Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=10 (solo com 1% de cimento).	108
Tabela 4.7 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=20 (solo com 1% de cimento).	108
Tabela 4.8 – Velocidade de Fluxo para amostras com 1% de cimento, i=10.....	110
Tabela 4.9 – Velocidade de Fluxo para amostras com 1% de cimento, i=20.....	110
Tabela 4.10 – Coeficiente k_d (1% de cimento).....	113
Tabela 4.11 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=10 (solo com 2% de cimento).	120
Tabela 4.12 – Resumo dos parâmetros de Transporte para i=20 (solo com 2% de cimento).	120
Tabela 4.13 – Velocidade de Fluxo para amostras com 2% de cimento, i=10.....	122
Tabela 4.14 – Velocidade de Fluxo para amostras com 2% de cimento, i=20.....	122
Tabela 4.15 – Coeficiente k_d (2% de cimento).....	124
Tabela 4.16 – Resumo de todos os coeficientes de transporte.....	136

Tabela 4.17 – Número de poros percolados necessários à anulação da capacidade de retenção do solo.	144
Tabela 5.1 – Índice de vazios final após carregamento axial (0% cimento).....	156
Tabela 5.2 - Índice de vazios final após carregamento axial (1% cimento).....	164
Tabela 5.3 - Índice de vazios final após carregamento axial (2% cimento).....	170
Tabela 5.4 – Resumo dos coeficientes de compressibilidade – ensaios coluna.....	174
Tabela 5.5 – Resumo dos coeficientes de compressibilidade (ensaios isotrópicos, onde todas as amostras foram percoladas sob $i=10$).....	201
Tabela 5.6 – Variação dos Limites de Atterberg após percolação ácida.....	203
Tabela 5.7 – Tensões de início de plastificação do solo em ensaios isotrópicos e de coluna – quadro comparativo.	206

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área transversal da amostra (cm ²);
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland;
AMD	Acid Mine Drainage;
b	Tangente da curva Breakthrough quando C/Co=0,5;
C	Concentração de soluto;
C/Co	Relação entre a concentração de contaminante na saída e a concentração na entrada da amostra;
Ca	Concentração da substância na fase líquida;
CaCO ₃	Formula química de rochas calcárias;
CaO	Formula química da Cal;
Co	Concentração de entrada;
CP	Corpo de prova (amostra);
CP-V ARI	Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial;
CTC	Capacidade de troca catiônica;
CTRAN/W	Software da empresa Geoslope para simulações de transporte;
CuFeS ₂	Calcopirita;
Cc	Declividade da reta correspondente ao trecho normalmente adensado no gráfico índice de vazios vs tensão axial, a partir de ensaios edométricos;
Cd	Declividade do trecho de descarregamento do ensaio edométrico;
Cr	Declividade do trecho pré-adensado do ensaio edométrico;
Cv	Concentração da substância na fase de vapor;
D*	Coefficiente de difusão efetiva (cm ² /s);
D ₅₀	Diâmetro médio dos grãos de solo;
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio;
dC/dx	Gradiente de concentração;
Dh	Coefficiente Dispersão Hidrodinâmica;
Dh _L	Dispersão hidrodinâmica longitudinal;
Dh _T	Dispersão hidrodinâmica transversal;
Do, D	Coefficiente de difusão (cm ² /s);

DQO	Demanda Química de Oxigênio;
e ; e_0 ; e_f ;	Índice de vazios; e inicial da amostra; e_f final da amostra
ENVIRONGEO	Environmental and Geotechnical Laboratory, UFRGS;
erfc	Função erro complementar (valor tabelado) ;
F	Fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo;
$Fe(OH)_3$	Hidróxido férrico;
FeAsS	Arsenopirita;
FeS_2	Sulfeto de ferro (pirita);
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Rozenita;
$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	Siderotila;
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Melanterita;
$FeSO_4 \cdot H_2O$	Szomolnoquita;
GCL	<i>Geosynthetic clay liners</i> ;
GMS	Software de modelagem de transporte de contaminantes;
Gs	Massa específica aparente seca do solo (kN/m^3);
H_2SO_4	Ácido sulfúrico;
Hi	Constante de Henry ($atm / mol / m^3$ de água). $fç$ (t);
i	Gradiente hidráulico;
IP	Índice de Plasticidade;
kd	Coeficiente de distribuição;
K_{oc}	Coeficiente de partição no carbono orgânico;
K_o	Coeficiente que relaciona as tensões verticais e horizontais;
K_{om}	Coeficiente de partição na matéria orgânica do solo;
Kow	Coeficiente de partição octanol-água;
L, d	Unidade de comprimento (cm ou m);
LL	Limite de Liquidez do solo;
LP	Limite de Plasticidade do solo;
LCl	Linha de Compressão Isotrópica;
LVDT	Linear Variable Differential Transformers
<i>o-ring</i>	Anel de borracha para vedação;
p'	Média das tensões principais aplicadas em ensaio triaxial;
Pe	Número (coeficiente) de Peclet;
P_i	Pressão parcial da substância (atm);
Qt	Quantidade total de substância difundida por área de seção em função do tempo;

R	Fator de retardamento (sorção);
SEEP/W	Software da empresa Geoslope para redes de fluxo;
SRAB	Solo residual de arenito da formação Botucatu;
Sw	Grau de solubilidade na água;
T _L	Ajuste linear na relação Qt versus tempo;
V/Vv	Relação entre o volume de efluente e o volume de vazios da amostra;
Vv	Volume de vazios da amostra;
x	Distância ao longo da trajetória de fluxo;
X _i	Fração molar da substância na fase líquida (mol / m ³ de água);
α _L	Coefficiente dispersividade longitudinal;
α _T	Coefficiente dispersividade transversal;
v _x	Velocidade de percolação (cm/s), componente advectivo do fluxo;
v' _x	Velocidade linear aparente média da solução;
n	Porosidade;
t	Tempo (s);
k	Coefficiente de permeabilidade (cm/s);
i	Gradiente hidráulico;
$\frac{-}{v}$	Razão entre a velocidade de fluxo e a porosidade da amostra;
α	coeficiente de dispersividade;
ω	Coefficiente de tortuosidade;
ΔH	Varição de altura ou desnível hidráulico (m);
Δm	Varição de massa das espécies químicas;
ΔV	Varição de volume;
σ' _v m	Tensão de pré-adensamento;

RESUMO

KNOP, A. **Estudo do Comportamento de *liners* atacados por ácido sulfúrico.** 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 230p.

A presente pesquisa teve por objetivo a análise do comportamento de diferentes combinações de *liners* de um determinado solo com e sem cimentação, submetidos à percolação de líquidos ácidos, com o objetivo de simular o comportamento de campo de *liners* de aterros especiais, que recebem resíduos à base de pirita. Tal resíduo em contato com água e oxigênio forma solução de ácido sulfúrico. Assim sendo, as pretensões deste trabalho foram a análise do comportamento compressivo de *liners* formados por um dado tipo de solo compactado, com e sem a adição de cimento, através do emprego de um equipamento de adensamento modificado desenvolvido especialmente para esta pesquisa. Da mesma forma, procedeu-se o estudo dos fenômenos de transporte de contaminantes por meio do liner em estudo, basicamente daqueles que comandam o transporte (difusão, advecção, sorção, retardamento da frente de contaminação e grau de afinidade entre o contaminante e o *liner*). Ensaio isotrópicos a altas tensões de confinamento também foram realizados a fim de se estudar a possível desestruturação dos liners quando percolados por resíduos ácidos. Os resultados obtidos destacam a desestruturação de amostras naturais do solo estudado quando percolado por rejeitos ácidos, em todas as concentrações estudadas, tanto em ensaios triaxiais isotrópicos quanto em ensaios de carregamento axial com deformações laterais nulas. Conclui-se que as águas ácidas quando percoladas por meio de um solo com presença de finos, tende a proporcionar um efeito de carreamento de partículas, aumentando conseqüentemente a porosidade, fator este que poderia proporcionar a falha operacional de um *liner*.

Palavras-chave: Pirita, Carvão Mineral, *liners*, solos cimentados;

ABSTRACT

KNOP, A. **Study of the Behavior of liners attacked by sulphuric acid.** 2007. Thesis (Doctorate – Ph.D.) – Civil Engineering course, Federal University of Rio Grande do Sul. , UFRGS, Porto Alegre, Brazil, 230p.

The objective of this work is to analyse the behavior of a liner formatted by different combinations of soil and cement, percolated by low pH waters under different hydraulic gradients and concentration of acid in the percolant, aiming to simulate in laboratory what would happen in the field to liners in contact with pyrite wastes, from mineral coal mining. Pyrite wastes in contact with water and oxygen result in sulphuric acid, what makes the objective of this research the study of the compressive behavior of the liner submitted to the percolation of acid waters, by means of a special column equipment developed during this research, which allows applying an axial load to the sample under flux. Also, the variation of the transport of contaminants values were investigated, basically diffusion, advection, sorption, retardation coefficient, distribution coefficient, hydrodynamic dispersion, ground water velocity and hydraulic conductivity). Triaxial Isotropic tests were carried out under high confinant pressures in order to verify the volume changes of the samples due to the low-pH contamination. The results show that liners formatted only by soil had rearrange of their structure due to acid percolations, according to both column and isotropic tests. The value of the hydrodynamic dispersion was considered being totally dependent on the diffusion, because the hydraulic conductivity of the different combination was low. The results also show that low-pH percolations make a rearrange of the fine particles into the sample, because after a grain size distribution test, the fine particles from the top of the samples were detected on the bottom of the sample, what increase the porosity on the top of the samples, what could lead the liner to a failure.

Key-words: pyrite, mineral coal, liners, cemented soils.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os principais problemas oriundos da mineração podem ser englobados em quatro categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, e comprometimento do solo. Porém, sabe-se que a mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida das presentes e futuras gerações, visto ser a fonte de matéria-prima necessária à manutenção e aumento da infra-estrutura necessária ao contínuo desenvolvimento e progresso de nossa civilização, sendo também fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equânime, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável.

Quanto à mineração no Brasil, especialmente a do carvão mineral, ainda se fazem necessários estudos para o monitoramento ambiental em bacias carboníferas, mesmo que a problemática da poluição por exploração do carvão já tenha passado pelo seu auge. Como a produção de carvão mineral ainda é bastante significativa em determinados pontos do país, em maior escala na área do município de Criciúma (estado de Santa Catarina), e Candiota e Charqueadas (no estado do Rio Grande do Sul), tais monitoramentos e estudos visando a remediação dos impactos gerados ainda se fazem extremamente necessários, especialmente os relacionados à poluição do solo e das águas subterrâneas.

Um dos maiores problemas encontrados na mineração de carvão são os rejeitos provenientes desta. Estes rejeitos contêm um composto denominado pirita, de fórmula molecular FeS_2 , composto este que gera acidez em exposição ao oxigênio e água, visto a formação de moléculas de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Principalmente no Brasil, os rejeitos xistosos e piritosos produzidos durante a mineração e processamento do carvão mineral foram sendo depositados durante décadas próximos às minas, causando grande impacto ambiental principalmente devido à presença de elementos à base de pirita (Farias, 2002).

A presença de ácido sulfúrico na natureza estimula a solubilidade de outros elementos componentes de solos e rochas, tais como ferro, manganês, cálcio, magnésio e sódio, visto o baixo potencial Hidrogênio do meio. Este fenômeno pode ter como consequência um percolante muito mais nocivo se comparado ao inicial, visto que ocorre a agregação de novos componentes a este percolante ácido, caso dos metais acima descritos.

De acordo com Gaivizzo et al. (2000), as reservas brasileiras de carvão atingem 32 bilhões de toneladas, sendo que 87% destas se encontram em território gaúcho. Apesar de importante recurso energético, a extração, o beneficiamento e a utilização do carvão mineral são atividades potencialmente poluidoras, o que pode representar elevado comprometimento ambiental. As jazidas existentes no Rio Grande do Sul apresentam altos teores de matéria mineral não combustível associados ao carvão, gerando consequentemente um alto montante de resíduos. Durante o beneficiamento, de 30 a 60% do material minerado é rejeitado, resultando na produção de grandes volumes descartados, constituídos basicamente por materiais carbonosos e minerais (entre eles a pirita), basicamente sem valor comercial, que são depositados em áreas próximas ao local de mineração.

Daniels & Stewart (1992) destacam que a oxidação da pirita forma ácido sulfúrico, promovendo desta forma a solubilização dos minerais presentes no rejeito, visto o baixo pH. Em períodos de intensa precipitação pluviométrica, as águas que entram em contato com estes rejeitos passam a ter características ácidas, com altas concentrações de metais dissolvidos, comprometendo a qualidade do solo e da água das camadas adjacentes.

Atualmente, estão sendo propostos pelos órgãos ambientais um correto tratamento, ou simplesmente um armazenamento permanente para os rejeitos da extração de carvão. Uma das formas para tal é a deposição em aterros industriais, com *liner* (barreira horizontal que impede a progressão dos contaminantes às camadas adjacentes) impermeabilizante de fundo e *liner* de cobertura, a fim de se evitar que o percolado ácido entre em contato com as camadas subjacentes ao

aterro, e que as águas das chuvas não venham a aumentar o volume de percolado, ou mesmo não venham a ser fonte de H_2O para as reações de formação de ácido sulfúrico na pirita, juntamente com oxigênio disponível no ar.

No Canadá, por exemplo, há uma grande mobilização para correções de passivos ambientais ocasionados pela atividade mineiradora nos anos 70 e 80. Lagos que circundam as regiões das antigas minas apresentam alto nível de acidez e metais dissolvidos, com pH médio de aproximadamente 2.0. Na Figura 1.1, visuliza-se a presença de óxido de ferro nas margens do Fox Lake, Estado de Manitoba, Canadá, o qual apresenta pH altamente ácido e altas concentrações de metais dissolvidos.



Figura 1.1 – Lago com alto nível de acidez em Manitoba, Canadá (GRP Group, 2006);

Para que os rejeitos com pirita sejam dispostos em aterros industriais, faz-se necessária a previsão do comportamento das camadas de impermeabilização de fundo frente ao contato direto com líquidos agressivos quimicamente, com baixo a baixíssimo pH, neste caso, ácido sulfúrico.

Os *liners* de impermeabilização de fundo de aterros mais tradicionalmente empregados são de argila compactada, visto o baixo custo de execução e abundância de material, muitas vezes solo do próprio local.

As argilas compactadas podem ser utilizadas individualmente ou em conjunto com geossintéticos em barreiras hidráulicas e sistemas de cobertura de aterros. Em ambos os casos, a camada argilosa é o material responsável pela manutenção da integridade da barreira. Para o caso das barreiras hidráulicas de fundo, a camada de argila deve possuir uma condutividade hidráulica inferior a 1×10^{-9} m/s (EPA, 1992; ASTM D 1973, 1991). Para os sistemas de cobertura, existem distinções na condutividade hidráulica máxima requerida em função do tipo de resíduo. No isolamento de resíduos perigosos (caso da pirita), onde um *liner* compósito com geossintéticos é exigido, a camada de argila deverá apresentar uma condutividade hidráulica de no máximo 1×10^{-9} m/s, diferentemente dos sistemas de cobertura de aterros de resíduos não perigosos, como o resíduo sólido municipal, onde é exigida condutividade hidráulica máxima de 1×10^{-7} m/s (Austin, 1992; Daniel e Koerner, 1995).

Um importante comentário de Rowe et al. (1995) é de que já é findo o tempo onde *liners* para contenção de percolado eram projetados apenas em função da condutividade hidráulica da barreira. Hoje, os autores destacam que uma série de fatores devem ser considerados no projeto para que se tenha uma real efetividade do projeto, e que o projetista procure entender os fenômenos que comandam o transporte em cada um dos casos.

No caso da formação de percolado com características altamente ácidas, faz-se necessário que haja um prévio estudo do comportamento hidráulico e compressivo da camada de impermeabilização, visto que até o presente momento não se tem conhecimento de possíveis variações no comportamento compressivo de *liners* quando em contato direto com contaminantes do tipo ácido sulfúrico. Este comportamento se torna ainda mais imprevisível no caso de *liners* formados por mais de um material, os materiais compósitos, no caso de *liners* tratados com cimento ou cal, por exemplo. O contaminante pode alterar as características físico-químicas do *liner*, afetar as reações de cimentação, bem como alterar a condutividade hidráulica deste, o que pode interferir na eficácia da impermeabilização.

Para que a condutividade hidráulica seja baixa, utilizam-se solos altamente plásticos, que possuem características de contração e expansão com mudanças de umidade. A presença de ácido sulfúrico no percolado pode vir a alterar estas características, formando assim um *liner* sem eficiência.

Camadas de argila podem fissurar devido ao ressecamento e também vir a apresentar recalques diferenciais dentro da massa de resíduos. Até então não se tem conhecimento de estudos quanto à variação da compressibilidade de camadas compactadas mediante contato direto com agentes agressivos quimicamente, de baixo pH.

Para que se possa entender o comportamento do *liner* de forma ampla, um importante fator a ser estudado juntamente com as variações de condutividade hidráulica e compressibilidade, é o entendimento de como o percolante ácido migra através do *liner*, ou seja, quais os fenômenos de transporte que comandam este movimento de poluentes.

Vários são os fatores que podem estar envolvidos no transporte de solutos por meios porosos. Difusão e advecção podem ser considerados os fenômenos predominantes do transporte e migração de contaminantes por entre camadas de solos, porém o processo não se resume somente a estes. Não se tem nenhum registro anterior de pesquisas que procuraram entender o processo de transporte de contaminantes ácidos por meio de camadas de impermeabilização juntamente com o estudo das variações na compressibilidade destas barreiras, o que destaca ainda mais a originalidade da presente pesquisa. Por outro lado, destaca-se que o solo não é um agente totalmente passivo no meio; este apresenta uma capacidade de retardamento, ou de atenuação dos impactos gerados pelo contaminante através dos fenômenos de sorção, precipitação e biodegradação, os quais tendem a diminuir a propagação da frente de contaminação.

Assim sendo, esta tese apresenta um relato inédito e de destacada importância, visto que a acidez de efluentes de rejeitos piritosos é um problema que a décadas espera por uma solução definitiva, solução que depende diretamente do correto entendimento dos processos físicos e químicos que tangem a interação entre o solo e as águas ácidas.

Esta pesquisa almeja realmente contribuir no aperfeiçoamento das técnicas atualmente utilizadas em projeto e execução de *liners* em contato direto com

percolados agressivos quimicamente, por meio de um amplo programa experimental que abrange uma investigação da variação da compressibilidade de *liners* a médias e altas tensões de confinamento, estudo do comportamento de *liners* quando a estes é acidionado um material de pH altamente básico (cimento Portland), e então submetido ao fluxo de águas ácidas, bem como estudos dos fenômenos que comandam o transporte dos contaminantes, e investigação da influência destes fenômenos nas percolações citadas no programa experimental.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consiste em investigar o comportamento compressivo de um *liner* formado por um determinado solo com e sem adições de cimento (fonte de alcalinidade) diante do contato direto com um contaminante agressivo quimicamente (ácido sulfúrico), em diferentes concentrações e gradientes hidráulicos. Pretende-se da mesma forma, investigar os fenômenos que tangem o transporte do contaminante em meio a camada de impermeabilização proposta.

Os objetivos específicos a serem alcançados estão descritos a seguir:

1. Projetar, construir e calibrar câmaras de adensamento com características especiais e peculiares, que permitam a realização de ensaios de compressibilidade em corpos de prova sob fluxo de água e soluções ácidas;
2. Percolar ácido sulfúrico sob diferentes concentrações e gradientes hidráulicos em corpos de prova confinados lateralmente, estes formados por solo com e sem cimentação, visando verificar uma possível alteração no comportamento compressivo destes sob fluxo de contaminante químico, através da variação dos fatores Cr (declividade da reta correspondente ao trecho pré-adensado na curva índice de vazios versus tensão) , Cc (declividade da reta correspondente à reta virgem), Cd (declividade do trecho correspondente ao descarregamento) e $\sigma_v'm$ (tensão de pré-adensamento do material);
3. Investigar possíveis alterações dos Limites de Atterberg do solo após percolação do agente ácido;

4. Estimar a condutividade hidráulica do *liner* quando percolado por água e quando percolado por soluções ácidas, em diferentes concentrações e gradientes hidráulicos, na câmara de adensamento modificada;
5. Estudo do comportamento isotrópico a altas tensões confinantes de amostras submetidas à percolação de águas ácidas, a fim de se detectar variações do comportamento compressivo isotrópico devido a tais percolações;
6. Determinar quais são os fenômenos de transporte que comandam a migração dos contaminantes por meio do *liner*, e entender a importância de cada um dos fenômenos no processo, bem como a variação destes para diferentes gradientes e concentrações ácidas;
7. Investigar possíveis variações da linha de compressão isotrópica – LCI a partir de diferentes combinações dos elementos que formam os *liners* (basicamente solo e cimento) percolados por diferentes concentrações de agentes ácidos, em equipamento triaxial que permita altas tensões de confinamento.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está dividida em seis capítulos. Inicialmente, um capítulo introdutório onde é destacada a relevância e justificativa do trabalho, objetivos e a forma com que a tese está segmentada;

A revisão bibliográfica com assuntos essenciais ao entendimento desta pesquisa é apresentada no Capítulo 2.

No Item 2.1, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre extração do carvão mineral e conseqüentemente da pirita, definições sobre os rejeitos piritosos, problemas ambientais gerados e dados gerais sobre este resíduo.

O Item 2.2 traz um amplo conhecimento e conceitos sobre os fenômenos de transporte de solutos em meios porosos, com a definição dos principais fenômenos, citações sobre a importância de cada um em processos de migração de solutos, bem como formas de se determinar estes em laboratório.

O Item 2.3 apresenta um apanhado geral sobre liners, suas formas, disposições, conceitos, tipos e demais informações ditas essenciais ao entendimento desta tese.

Os materiais, métodos, equipamentos empregados e programa experimental são apresentados no Capítulo 3, onde os materiais são caracterizados, os métodos descritos, os equipamentos apresentados e o programa experimental detalhado;

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as devidas análises referentes à primeira etapa dos ensaios de coluna, que se concentram no estudo dos fenômenos de transporte de contaminantes em meios porosos saturados, bem como a busca de comparações dos resultados com pesquisas anteriores.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e análises das investigações da variação da compressibilidade do solo com e sem cimentação após percolações ácidas, através de ensaios de carregamento axial com deformações laterais impedidas e de ensaios triaxiais isotrópicos. Este capítulo ainda busca um entendimento da interação solo-cimento-contaminante, e os produtos destas relações.

As conclusões da tese são apresentadas no Capítulo 6, onde são destacados os principais conhecimentos adquiridos ao longo desta pesquisa, bem como comentários finais e sugestões a pesquisas futuras.

Finalizando a tese, apresentam-se as referências bibliográficas pesquisadas para a elaboração deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXTRAÇÃO DA PIRITA E PROBLEMAS AMBIENTAIS GERADOS

Antes da identificação dos problemas gerados, faz-se necessária uma correta definição e conhecimento do que é a pirita. Assim sendo, os próximos parágrafos serão destinados a este fim. Posteriormente, serão abordados temas quanto a problemas ambientais gerados pelo incorreto manuseio e deposição desta no meio ambiente.

Geologicamente, a pirita (FeS_2) ocorre como segregação magmática direta e como mineral acessório nas rochas ígneas, também em depósitos de filões e metamórficos de contato. Geralmente associa-se à esfalerita, calcopirita e a galena. Cristaliza-se no sistema isométrico, diploédrico. Os cristais são cúbicos com faces estriadas piritoédricos ou octaédricos. Apresenta-se também na forma maciça, granular, globular e estalactítica. O mineral é opaco, tem brilho metálico reluzente e cor amarelo do latão, pálido, podendo ser escuro pelo embaçamento. Possui traço esverdeado ou preto-acastanhado, é quebradiço, tem dureza 6,5 e densidade unitária variando entre 4,95 e 5,10. A pirita contém cerca de 46,4% de Ferro e aproximadamente 53,6% de enxofre. Pode se apresentar juntamente ao arsênio, antimônio e ao níquel (Knop, 2005).

De acordo com Menezes (2004), a pirita, ou sulfeto de ferro, ficou bastante conhecida a algumas décadas popularmente como "ouro dos tolos", por apresentar coloração dourada. É o mais comum dos sulfetos, ocorrendo em todos os tipos de rochas, em segregações magmáticas, em meia a rochas ígneas, metamorfismos de contato, depósitos vulcânicos – sedimentos maciços, hidrotermais de baixa temperatura e, inclusive, em meteoritos, É usado para obtenção de ácido sulfúrico, extração de enxofre e, menos freqüentemente, de ferro.

A enciclopédia eletrônica Wikipedia (2004) destaca que a pirita é freqüentemente confundida com outro mineral, a marcasita, que apresenta características similares, sendo que ambas são formadas pelos mesmos compostos (FeS_2). Embora tenham mesma fórmula química, apresentam estruturas diferentes e, conseqüentemente, diferentes formas de simetria do cristal. Comercialmente, a pirita é muitas vezes empregada como matéria-prima de jóias semipreciosas, de baixo valor comercial, e em grande escala na obtenção de ácido sulfúrico. A marcasita não pode ser usada para este fim porque apresenta uma tendência ao desgaste, e facilmente pulveriza. A relação entre pirita/marcasita é comparada pelos autores como a relação entre diamante/grafite.

Os tipos de pirita encontrados na natureza são três, quais são:

- Ferro Pirita (FeS_2): descrito no parágrafo anterior, e se enquadra como a mais comum forma da pirita, conforme observado na Figura 2.1.
- Arsenopirita (FeAsS): é conhecido como um minério principal da extração do arsênio. Ao contrário dos cristais cúbicos da pirita regular, o cristal típico do arsenopirita tem os ângulos agudos afiados que são um contraste marcado de outros sulfuretos, que têm geralmente somente ângulos obtusos. Nos cristais, semelhanças são comuns, freqüentemente flexionando o cristal e às vezes dando a este, forma de cruces, xis ou estrelas. Os cristais são também tipicamente estriados.
- Calcopirita (CuFeS_2) é também chamado de sulfito férrico de cobre, e é encontrado em sólidos, de forma maciça, em todas as partes do mundo. Quando inicialmente minerado, tende a ter uma cor ouro-amarela, mas quando exposto ao ar, pode perder o dourado e passar a um aspecto brilhante. A calcopirita é empregada em algumas vezes com um ácido para gerar brilho em determinados compostos. A ocorrência de cristais na calcopirita é muito rara.

Os conflitos decorrentes dos impactos ambientais produzidos pelos efluentes da mineração e beneficiamento do carvão mineral comprometem a qualidade e conseqüente uso da água, tanto para as comunidades vizinhas às minas, que

vivenciam os conflitos, como para as bacias hidrográficas dos rios aos redores do ponto de mineração, como por exemplo a bacia do rio Tubarão, em Santa Catarina, já que os problemas de poluição que ocorrem nas nascentes, prejudicam as demais atividades à jusante desenvolvidas na bacia (Bender, 1998).

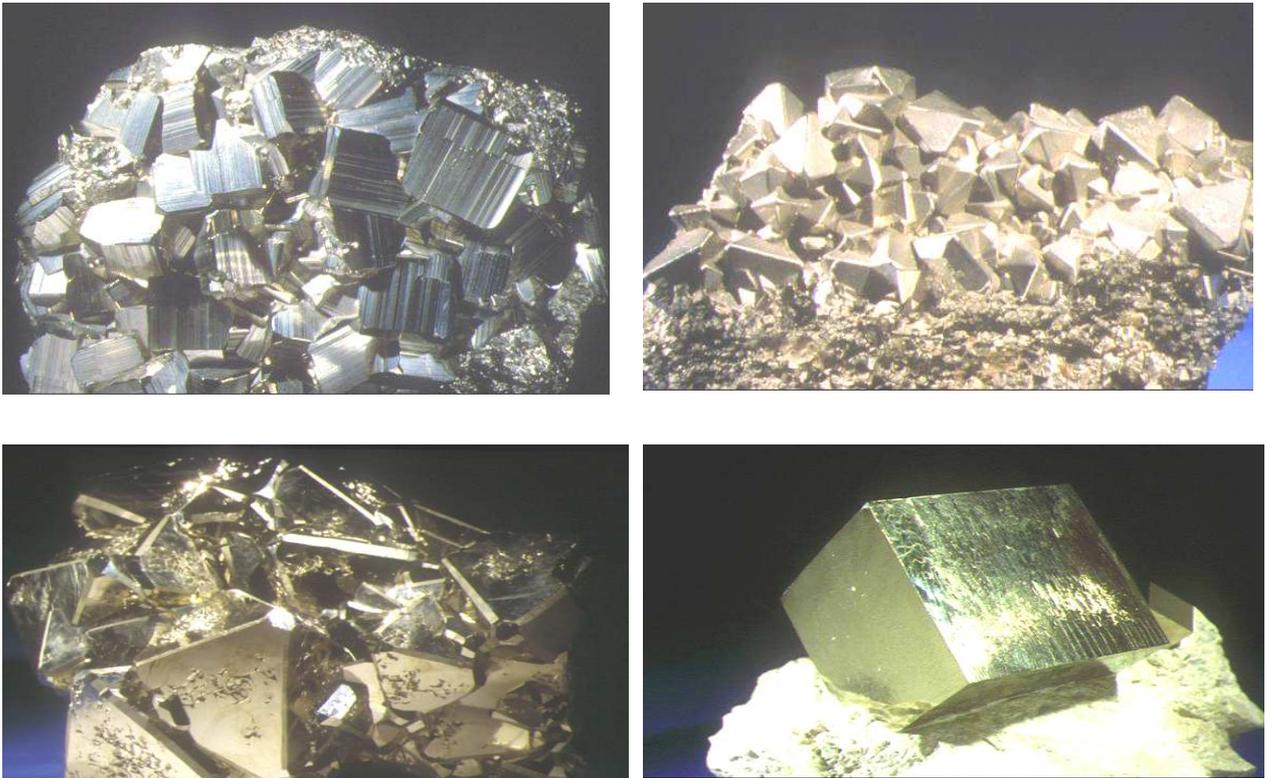


Figura 2.1 – Segregações rochosas – Ferro Pirita – FeS_2 (Calvete, 2004)

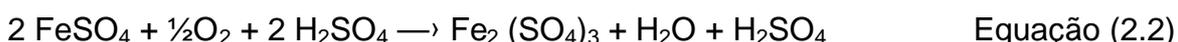
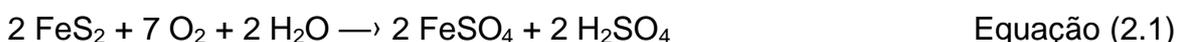
Para uma melhor compreensão das condições ambientais das águas influenciadas pelas atividades de mineração e beneficiamento do carvão mineral, é oportuno comentar a respeito do processo poluidor nas regiões carboníferas, conforme descrito por Bender (1998).

Os problemas de poluição hídrica nas regiões carboníferas são qualitativamente similares em todos os locais de lavra e beneficiamento e se devem, na maior parte, à oxidação da pirita (FeS_2 - sulfeto de ferro) que ocorre associada ao carvão e que, quando exposta ao ar e à umidade, se oxida, gerando ácido sulfúrico e compostos de ferro que acabam sendo, de alguma forma, carregados até os cursos d'água.

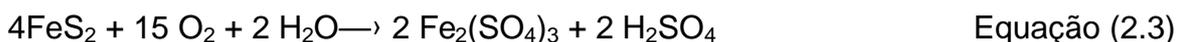
As águas sulfurosas procedem diretamente das minas de subsolo (drenagem), dos processos de beneficiamento e da disposição de rejeitos. A drenagem e a água de infiltração levam combinações de enxofre para as águas superficiais.

Existem dois tipos principais de resíduos, o material estéril e o rejeito do beneficiamento. O material estéril, removido para atingir o minério, é depositado em pilhas localizadas nas proximidades da mina. A principal característica deste material é a heterogeneidade do tamanho das partículas, variando desde frações argilosas até blocos de vários metros. Esta heterogeneidade resulta em alta permeabilidade na pilha de estéril até a base. O outro tipo de resíduo de mina é o rejeito do beneficiamento, resultante do tratamento do minério. Este tipo de material é britado e moído antes do tratamento, resultando em grãos relativamente pequenos, do tamanho silte (Shinobe & Sracek, 1998.). Na mineração, tanto no caso do estéril como no do rejeito, a oxidação da pirita é responsável pela geração de acidez.

Kashir & Yanful (2000) destacam que tão logo a pirita entra em contato com o oxigênio e a água, inicia-se o processo de oxidação. Para tanto, bastará o oxigênio atmosférico e a umidade contida no ar, bem como o oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas ou superficiais. A primeira etapa da oxidação é a transformação em sulfato ferroso e ácido sulfúrico, a qual ocorre em presença de pouco oxigênio (Equação 2.1). O ferro, presente na forma bivalente e hidrosolúvel, revela-se pela sua coloração esverdeada e é, então, oxidado a sua forma trivalente e insolúvel, uma reação relativamente lenta, que pode ser catalisada pela bactéria *Thiobacillus Ferroxidans* (Equação 2.2):



Sob condições especiais, por exemplo durante fases de altas concentrações de oxigênio, principalmente em águas superficiais, a primeira etapa da reação pode conduzir ao sulfato de ferro III.



Quando a concentração de ácido sulfúrico diminui na água, o ferro é hidrolisado, formando-se hidróxido de ferro III (Equação 2.4).



Na dependência do pH, o ferro pode estar presente na forma de hidróxido de ferro III ou de óxido de ferro III. Estas substâncias geram uma cobertura castanho-amarelada na superfície do substrato nas águas superficiais poluídas. A cor amarelada típica dos rios que sofrem os efeitos dos rejeitos ou da lavagem do carvão é decorrência da precipitação do ferro insolúvel.

Se o pH é acima de 3,0, pode haver a precipitação de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por outro lado, se o pH é menor que 3,0 e o ferro trivalente encontra-se em contato com a pirita não oxidada, este ferro trivalente é consumido pela oxidação da pirita, por se tratar de um forte oxidante. Isto significa que o oxigênio é somente necessário para se iniciar a oxidação da pirita. Contudo, se um acúmulo de resíduos de mina apresentar altas quantidades de Fe_3^+ de períodos de oxidação anteriores, então a oxidação da pirita ocorrerá por um longo período de tempo, mesmo se não houver mais oferta de oxigênio (Berder, 1998). Todas as etapas de oxidação da pirita podem se dar tanto em pilhas de estéril como em bacias de rejeito.

De acordo com Gothe (1993), “equações são úteis para ilustrar a produção de acidez pelos materiais piritosos, contudo podem dar a impressão de que apenas compostos de ferro e ácido sulfúrico estejam presentes. Na verdade, reações secundárias ocorrem entre os sulfatos, ácidos e demais compostos presentes nas argilas, calcários, arenitos, siltitos, folhelhos e outros estratos que, em geral, sempre se encontram associados à camada de carvão mineral.” Em contato com o ar e a água, o sulfato de ferro oxida-se e produz ácido sulfúrico, além de outros metais que, liberados, deixam o pH da água mais baixo. Em estudos realizados pelos autores, foram detectados em pontos de amostragem de águas, pH abaixo de 3, quando o pH normal é 7 e o indicado para consumo deve ser entre 6,5 e 9.

Kämpf et al. (2000) destacam que cristais de pirita visíveis na forma de macrocristais estão normalmente presentes nos folhelhos carbonosos e rejeitos de

carvão incluídos nos perfis dos solos, constituindo a principal fonte de acidez. Os sintomas visíveis de sua alteração aparecem inicialmente como eflorescências, na forma de precipitados pulverulentos esbranquiçados. São formadas por migração de soluções com íons SO_4 e Fe^{2+} a locais de dessecação, com a face exposta do perfil e nas arestas de fragmentos de carvão, onde precipitam como rozenita $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,687, 0,406, 0,322 e 0,258nm), szomolnoquita $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,342, 0,337, 0,326, 0,265 e 0,251nm), melanterita $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,492 e 0,379nm) e siderotila $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,563, 0,406, 0,322 e 0,258nm). Os valores apresentados entre parênteses representam ensaios de difratogramas de raios-X realizados pelos autores.

Krebs (2004), em sua tese de doutorado, lembra que algumas empresas mineradoras tentam concentrar os rejeitos em apenas um local mas, uma vez depositado sobre o solo, contamina rios através do contato com o ar e o solo. O processo poluidor continua enquanto houver material piritoso exposto à oxidação. Em Santa Catarina, a exploração do carvão data de 1885. A atividade de extração do carvão também provoca o rebaixamento de terrenos e do lençol freático, além da poluição da atmosfera e o desmatamento local.

A contaminação por pirita abrange áreas incluídas nas bacias hidrográficas dos rios Tubarão, Urussanga e Araranguá. O Comitê da bacia do Rio Tubarão e Complexo Lagunar estão em fases iniciais de funcionamento e o Comitê da Bacia do Rio Araranguá, ainda em fase de estruturação. O principal objetivo dos Comitês é a definição de um programa de metas de despoluição, envolvendo população e instituições.

Percebe-se em determinados locais que as piritas extraídas juntamente ao minério estão sendo depositadas em rejeitos, antigas pedreiras ou dispostas em aterros industriais. Neste último caso, pouco ou nada se sabe qual será o comportamento das camadas de impermeabilização do subsolo destes aterros, visto que o percolado do material disposto no aterro apresenta baixíssimo pH. Enquanto o aterro é ocupado, a pirita é exposta ao contato direto a águas de chuvas e ao ar, fatores que proporcionam as reações necessárias à precipitação do ácido.

Dalotto (2001) pesquisou a área do entorno da região carbonífera de Siderópolis, estado de Santa Catarina. Este destaca o efeito dominó gerado pela

presença de ácido sulfúrico, proveniente de reações do ambiente com a pirita. Afirma que pode haver uma redução ainda maior do pH do meio devido à solubilização de determinados metais até então fixados no solo, tais como ferro, manganês, cálcio, magnésio e sódio, fato pelo qual a solução resultante é ainda muito mais nociva. O autor acima citado ainda disponibiliza uma imagem de rejeitos da exploração de carvão no local na Figura 2.2.

Atualmente o comprometimento do sistema hidrográfico da bacia carbonífera de Santa Catarina é estimado em 2/3 de sua extensão, caso das bacias dos rios Tubarão, Urussanga e Araranguá. Com relação aos padrões de qualidade da água, as concentrações de poluentes ultrapassam em muito os parâmetros estabelecidos na legislação ambiental vigente. Além disso, o constante assoreamento dos rios eleva acentuadamente a turbidez e aumenta os efeitos dos transbordamentos, causando prejuízos incalculáveis ao setor agrícola. Em alguns trechos, o assoreamento é tão grave que já não se consegue mais identificar o leito natural do curso da água. É o caso do rio Sangão, no Município de Criciúma (Milioli et al., 2002).

Milioli et al. (2002) destaca que na bacia do rio Araranguá, da qual são contribuintes os rios Sangão e Mãe Luzia, está localizada uma área de 30 mil hectares de plantio de arroz, uma das atividades essenciais da região. Neste local, está ocorrendo uma queda de produtividade da ordem de 45% em decorrência da utilização de águas ácidas no processo de irrigação. Em épocas de precipitação intensa, os ecossistemas aquáticos do Vale do Araranguá são influenciados pela atividade mineradora. Morrem grandes quantidades de peixes, afetando 5.000 famílias que têm sua subsistência alicerçada na pesca.

A Figura 2.3 apresenta a forma com que são depositados atualmente os perigosos rejeitos piritosos de mineração de carvão, com respectivo percolado, de acordo com Milioli et al. (2002) e Dalotto (2001).

No Rio Grande do Sul, onde se localizam aproximadamente 87% das reservas brasileiras, os problemas com rejeitos de mineração também são de expressão. Gaivizzo et al. (2000) destacam que peculiarmente às demais jazidas, as reservas gaúchas apresentam altos teores de matéria mineral não combustível associados ao carvão. Os autores ainda destacam a impressionante marca de 30 a

60% de refugo dentre o material minerado, refugos estes à base de compostos piritosos e carbonosos, e que são depositados no entorno da área de mineração. Estes dados comprovam a imensidão de resíduos que representam potencial fonte de acidez, dispostos no meio ambiente sem o adequado cuidado ou controle.



Figura 2.2 – Rejeitos da mineração de carvão em Santa Catarina (Dalotto, 2001)



Figura 2.3 – Estocagem de rejeitos piritosos e seu percolado (Milioli et al., 2002).

A região carbonífera no Rio Grande do Sul está situada na porção oriental da formação Rio Bonito, em depósitos localizados em pequenas bacias, cujas camadas de carvão têm espessuras que não ultrapassam, via de regra, dois metros, situadas na Depressão Central ou Periférica Gaúcha e concentram importantes reservas do país (Neves e Chaves, 2000). É formada pelo município de São Jerônimo, Barão do Triunfo, Charqueadas, Arroio dos Ratos, Butiá, Minas do Leão, General Câmara, Triunfo e Eldorado do Sul. O mapa da região carbonífera do estado, fornecido pela Secretaria de Coordenação e Planejamento do estado do Rio Grande do Sul, é apresentado na Figura 2.4.

Geologicamente caracterizando as jazidas de carvão do Rio Grande do Sul, tem-se um carvão mineral formado em turfeiras predominantemente subaquáticas, sendo formada por vegetais pteridofíticos de porte arbustivo e herbáceo associados a gimnospermas arborescentes e a elementos vegetais relacionados a algas. Tal ambiente desenvolveu-se em uma bacia intracratônica (Bacia do Paraná) de lenta subsidência, condicionando a formação de camadas pouco espessas de carvão associadas a rochas sedimentares predominantemente pelíticas.

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Extração de Carvão, a produção gaúcha no ano de 1995 de carvão vendável correspondeu a 3.908.640 toneladas. Levando-se em conta de que o rejeito é da ordem de 30 a 60% do total minerado, tem que para esta produção de carvão, foi descartada uma quantidade de rejeitos de no mínimo 1.675.131 toneladas. A disponibilidade das jazidas de carvão mineral no estado gaúcho pode ser visualizado na Figura 2.4

O problema da correta destinação de rejeitos da mineração do carvão deveria ser motivo de preocupação desde sua extração, e não somente quando estes já estão em processo de formação de águas ácidas. Algumas minas ao redor do mundo controlam estes rejeitos tão logo minerados, e procuram disponibiliza-los em locais em que estejam protegidos da ação da umidade e do oxigênio, elementos essenciais à formação de soluções ácidas. Destaca-se ser muitas vezes menos custoso (tanto financeiramente quanto em termos de danos ambientais) o processo de tratamento prévio dos rejeitos piritosos do que estocá-los e desta forma contaminar o entorno do local de extração.

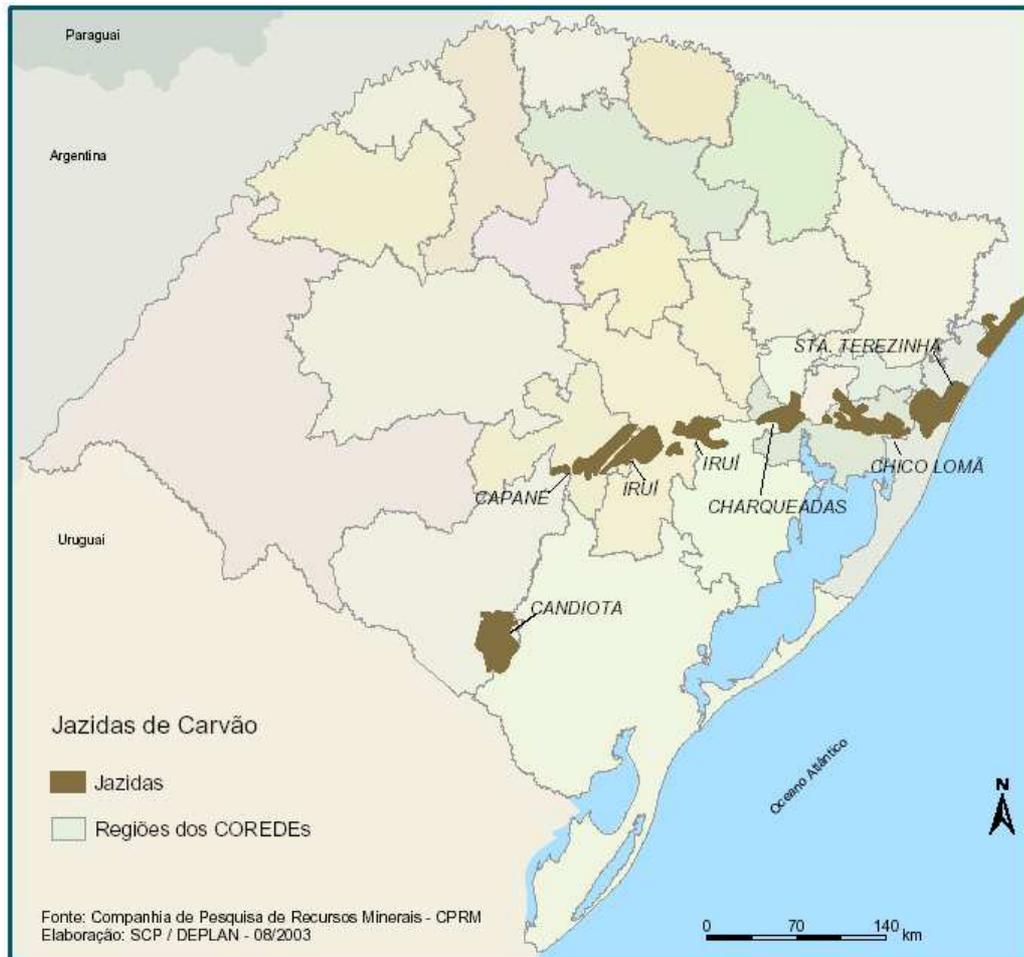


Figura 2.4 – Região Carionífera do estado do Rio Grande do Sul (Governo do Estado do Rio Grande do Sul, 2005).

Conforme Thakur et al. (1992), podem ser adotados eficientes métodos para evitar a formação de águas ácidas em rejeitos de mineração de carvão. Os autores salientam que devem ser evitados em meio a estes rejeitos a presença de umidade e de oxigênio, os quais são os responsáveis diretos pela oxidação de elementos piritosos. Sugere-se a disposição destes rejeitos em aterros especiais, com *liner* de fundo para fins de impermeabilização, evitando desta forma a contaminação das camadas adjacentes em caso de formação de ácido sulfúrico, bem como *liner* de cobertura, o qual objetiva evitar a entrada de água de chuvas em meio aos rejeitos. Assim sendo, destaca-se como necessária a compactação dos rejeitos com argilas, fazendo com que desta forma a impermeabilização inicie já entre as camadas, e não somente no topo e na base do aterro. Tão logo os rejeitos sejam minerados, os autores sugerem que seja realizado o aterro destes, evitando-se desta forma o contato destes materiais com águas de chuvas.

Thakur et al. (1992) destacam que outra forma de neutralizar o potencial ácido de uma camada de rejeitos piritosos é a partir da adição de álcalis e silicatos. Procede-se a adição de cal à camada de rejeito, ou até mesmo o calcário pode ser empregado, dependendo do potencial ácido do descarte minerado. A adição de materiais com fonte de CaCO_3 em quantidades de até 5% em relação à massa de rejeito, mostrou-se ser adequada. No caso de adição de cal, cimento ou calcário, os autores destacam que a compactação da camada não necessita ser de grande controle como nos casos onde o rejeito apenas é misturado e coberto com argila, podendo haver uma maior permeabilidade da camada, já que uma quantidade de água que por ventura tenha acesso ao interior da camada de rejeitos levaria consigo os aditivos a base de CaCO_3 que poderia vir a ser depositado em maior parte no topo da camada, neutralizando assim formações ácidas através do próprio percolado, o qual estaria agregando alcalinidade.

Um importante fato relatado é a capacidade de aditivos à base de CaCO_3 em neutralizar soluções ácidas já formadas. Porém, indica-se que sejam observados aumentos bruscos de temperatura, formação de gases entre outras reações em casos em que são adicionados aditivos como os acima citados.

2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS

Os fenômenos de transporte em solos podem ser definidos como sendo o movimento de determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo, em ambiente saturado ou não. A migração destes compostos é influenciada por vários fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação do composto no solo. O movimento destes compostos não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias se dissolvem, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos aos quais estas substâncias são submetidas. A compreensão desses mecanismos e a análise e modelagem numérica do problema, associadas a programas de monitoramento de campo, permitem a avaliação da migração de determinados compostos no subsolo e águas subterrâneas.

Breve Histórico

Os estudos sobre os fatores que promovem o transporte de compostos em solos foram inicialmente determinados por Slichter (1899), o qual foi o primeiro a reconhecer que o cálculo de transporte advectivo puro, empregando uma velocidade de infiltração média, não permite descrever a totalidade do transporte de solutos. Na década de 30, a teoria do fluxo através de meios porosos foi amplamente desenvolvida na engenharia de petróleo, onde o transporte de solutos era aplicável principalmente no estudo de intrusão de água marinha em aquíferos terrestres (Muskat, 1937). O método de análise consistia geralmente num cálculo advectivo, no qual se supunha que o soluto movia-se com a velocidade média da água subterrânea, sem ser afetada pelos processos de adsorção, reações cinéticas, etc.

Na década de 50, o problema de transporte, em particular em meios porosos, foi tema de extensa pesquisa no campo da engenharia química. Assim foi reconhecido que o transporte advectivo puro não descreve completamente a dinâmica dos solutos. Para entender as características dos novos fenômenos foram desenvolvidas teorias estatísticas e de dispersão hidrodinâmica (Scheidegger, 1954; De Josselin De Jong, 1958; Saffman, 1959), semelhantes a teoria da difusão. Ainda mais, obtiveram-se expressões que descrevem o processo de adsorção a partir de estudos em colunas de intercâmbio iônico. Simultaneamente com estes esforços, iniciou-se o estudo sobre o destino de materiais nucleares no subsolo. Foi então quando o regime do fluxo subterrâneo foi considerado como um sistema hidrodinâmico e físico-químico em conjunto, onde alguns aspectos de qualidade de água se determinam como uma seqüência de processos que ocorrem na trajetória do fluxo. Nas décadas seguintes este conceito foi aplicado ao estudo da evolução da qualidade da água subterrânea natural e a problemas de contaminação devido a materiais não radioativos.

Durante os anos 60, a teoria de advecção-dispersão continuou desenvolvendo-se com as contribuições de Bear (1961) e outros.

Estudos sobre transporte de massa através de meios porosos foram alvo das pesquisas de Bear (1972) e Freeze & Cherry (1979), os quais discutem os diferentes processos envolvidos neste transporte.

Ressalta-se a grande disponibilidade de modelos de cálculo de transporte de contaminantes nos últimos anos para o caso de fluxo saturado. Na atualidade os temas de pesquisa concentram-se no estudo de transporte de solutos em meios fraturados, fluxo em sistemas multifásicos e o transporte de contaminantes em meios não saturados. Por outro lado, a potência atual dos computadores, capazes de realizar elevado número de operações em curtíssimo tempo, conjuntamente com o emprego de técnicas de processamento paralelo, permitem a resolução de problemas de grande porte que incluem modelos altamente sofisticados definidos em geometrias tridimensionais que cobrem grandes áreas territoriais.

Conceitos

O transporte de massa possui três fatores principais, quais são: a substância contaminante, o meio poroso e as condições ambientais.

As características básicas do contaminante que influenciam no transporte são: densidade, concentração, polaridade, solubilidade, co-solvência, volatilidade, pressão de vapor, pH, potencial iônico, DBO, DQO, teor e finura de sólidos em suspensão e a toxidez (Moncada, 2004).

Quanto ao meio poroso por onde ocorrerá o transporte, destacam-se o teor e tipo de matéria orgânica, a distribuição granulométrica, a mineralogia e teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca catiônica e o grau de saturação, como sendo fatores fundamentais no processo de transporte (Moncada, 2004).

Na Figura 2.5 é apresentado um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de substâncias contaminantes através de meios porosos.

As condições ambientais que se destacam como fatores que influenciam no transporte de solutos são as condições climáticas, hidrogeológicas, condições aeróbia / anaeróbia, microorganismos nativos, temperatura, fator tempo, pressão atmosférica e o potencial redox.

O transporte de solutos é comandado por mecanismos físicos, químicos e biológicos, os quais serão abordados a seguir.

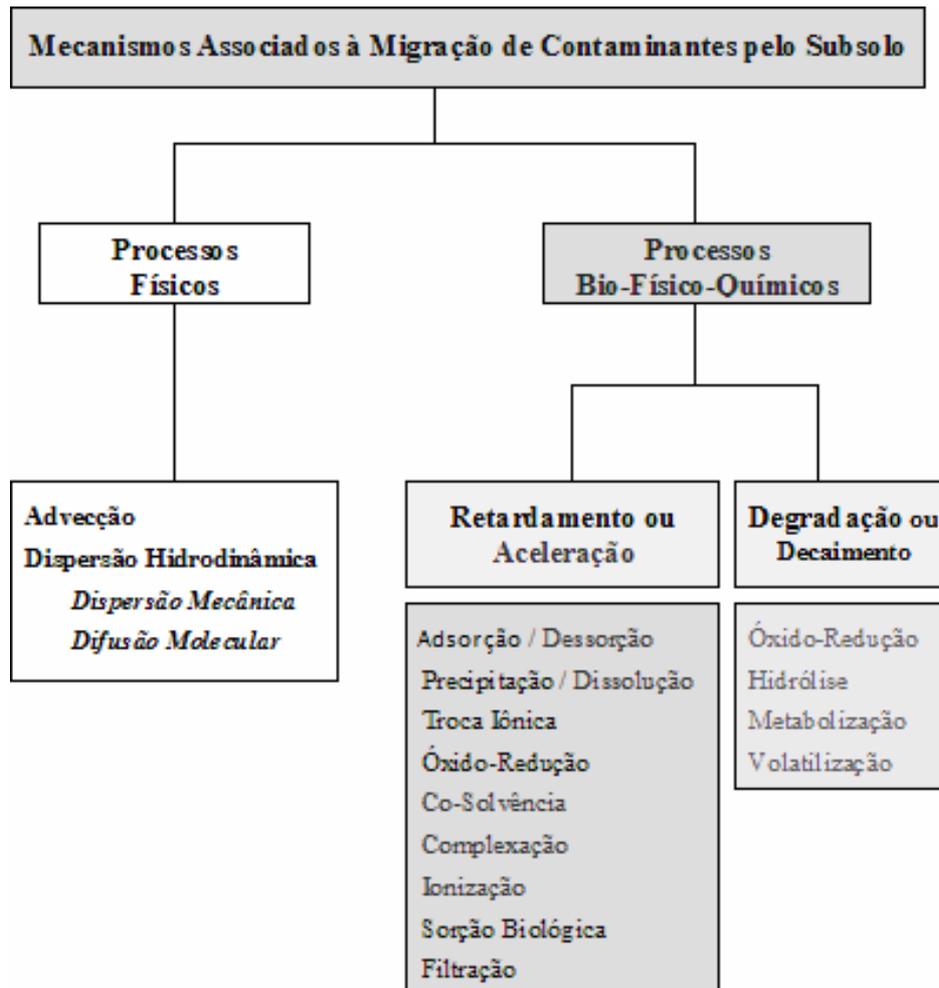


Figura 2.5 - Mecanismos associados à migração de contaminantes (Moncada, 2004).

Segundo Chardon e Schoumans (1999), os processos que causam a retenção ou não de um determinado composto são influenciados por alguns fatores, quais são pH, força iônica / catiônica, ácidos orgânicos, potencial redox e temperatura.

Alterações no pH levam a uma grande influência na fase sólida do solo. Um aumento do pH reduz a carga positiva dos hidróxidos e mobiliza formas aniônicas. Assim, tem-se que um aumento do pH diminui a solubilidade de substâncias como os metais pesados, e propicia a solubilização dos mesmos em casos de ambiente com pH ácido. Um exemplo do contrário é o Fósforo, o qual tem sua solubilização estimulada em casos de pH alcalino.

Uma baixa força iônica do solo em solução pode ser esperada no caso de ocorrência de um fluxo preferencial, característico quando um grande volume de água percola por uma pequena porção do solo (Simard et al., 2000). Fluxo preferencial pode ser causado no caso das águas das chuvas, as quais possuem uma força iônica muito baixa comparada à média das forças iônicas das águas presentes em solução no solo, percolando assim por meio de perfis de solos sem que haja um equilíbrio com o solo em solução. Este fenômeno pode vir a mobilizar o material coloidal contido no solo. Este fluxo preferencial também pode ocorrer por outras causas, como (1) um local com baixa condutividade hidráulica, forçando a água a percolar por caminhos com condutividade mais elevada, ou (2) por solos que tem uma alta condutividade hidráulica, atraindo a água de camadas próximas.

- Uma baixa condutividade hidráulica pode ser causada por um solo com baixa porosidade, ou por matéria orgânica que podem vir a repelir a água do solo em determinados casos.
- Uma alta condutividade hidráulica é caracterizada por macroporos, (> 100 μm), caso de solos granulares. Um fluxo preferencial através destes poros ocorre somente em casos de fortes chuvas, onde a intensidade desta excede a capacidade de infiltração do solo em questão (Simard et al., 2000).

Ácidos orgânicos se relacionam com sorção, em compostos que se encontram na forma aniônica, que por exemplo aumentam a mobilidade do Fósforo no solo. As fontes destes ácidos são raízes de plantas, adubos animais e esgotos orgânicos.

O ácido cítrico, como o produzido por raízes de plantas deficientes de fósforo, dissolvem Fe, Al, por exemplo. Porém, o impacto será concentrado apenas ao redor das raízes das plantas.

Um aumento da temperatura aumenta o número de processos ativos no solo, quais são: cinética de movimento de íons no interior de agregados (reações lentas), absorção e desorção / mobilização, mineralização da matéria orgânica e dissolução e precipitação (Chardon e Schoumans, 1999).

A adsorção dos compostos aumenta ou diminui de acordo com a temperatura. A soma entre a adsorção e a absorção aumentará em muitos dos casos. Genericamente, a temperatura tem muita influência no transporte de compostos em meio a camadas de solos, sendo mais ou menos determinante conforme as características de cada material (Chardon e Schoumans ,1999).

Processos Físicos de Transporte

Transporte por Advecção

Denomina-se de advecção o transporte de contaminantes que ocorre devido ao fluxo de água no solo. Com o deslocamento da água, os solutos dissolvidos na mesma se movimentam com uma velocidade que é igual à velocidade média da água e sem alterar sua concentração na solução. A equação que modela este tipo de transporte é a equação diferencial do transporte por advecção:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação (2.5)}$$

$$v_x = \frac{k}{n} \times i \quad \text{Equação (2.6)}$$

onde, C = concentração do soluto [M/L³], v_x = velocidade de percolação [L/T], k= coeficiente de condutividade hidráulica [L/T], n= porosidade e i= gradiente hidráulico.

Transporte por gradiente de concentração ou Difusão Molecular

O transporte de contaminantes por Difusão Molecular ocorre devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, onde o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Este fenômeno ocorre independentemente da velocidade do fluxo. A difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração, e pode ser expressa pela primeira lei de Fick,

$$F = -D_o \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação (2.7)}$$

onde, F = fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo; D_o = coeficiente de Difusão [cm^2/s]; dC/dx = gradiente de concentração [$\text{g}/\text{cm}^3/\text{cm}$].

O sinal negativo indica que o movimento ocorre das áreas de maior concentração para as de menor concentração. Para sistemas onde a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda lei de Fick,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_o \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação (2.8)}$$

Nos solos, e em geral nos meios porosos, a difusão é menor que em uma solução livre, isso se deve a tortuosidade das trajetórias de fluxo, e a retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Sendo assim, emprega-se um coeficiente de Difusão Efetiva, D^* :

$$D^* = \omega \times D_o \quad \text{Equação (2.9)}$$

onde ω = coeficiente de tortuosidade (Bear, 1972).

O coeficiente de tortuosidade ω pode ser determinado mediante ensaios de laboratório. Estimativas destes valores podem ser obtidos a partir da Tabela 2.1. Valores típicos para D_o são apresentados na Tabela 2.2, e valores típicos para D^* na Tabela 2.3.

Vários estudos a respeito do fenômeno de difusão foram realizados pelo professor *Kerry Rowe*, o qual publicou em 1988 na *Canadian Geotechnical Journal* um artigo denominado *Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil*, que concebe um equipamento desenvolvido com o objetivo de quantificar o fenômeno do transporte de contaminantes no solo por difusão. Nas últimas décadas, vários trabalhos de Rowe têm enriquecido o conhecimento em torno do assunto abordado no presente estudo, principalmente Rowe et al. (1988), Rowe e Booker (1983, 1984, 1985a, 1985b, 1985c, 1986, 1987, 1988), Rowe et al. (1985) e Rowe e Quigley (1986).

Tabela 2.1 – Faixa de valores do coeficiente de tortuosidade do solo.

Solos	Condição de Saturação	Valores ω
Traçador - ^{36}Cl		
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,59 a 0,84
Misturas de areia e bentonita 50%	Saturado	0,08 a 0,12
Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,04 a 0,49
Traçador - Cl^-		
Solo superficial arenoso	Não sat	0,21 a 0,35
Areia	Não sat	0,025 a 0,29
Solo superficial silto-arenoso	Não saturado	0,064 a 0,26
Argila	Não sat	0,091 a 0,28
Solo superficial siltoso	Não sat	0,031 a 0,57
Solo superficial silto-argiloso	Saturado	0,08 a 0,22
Argila siltosa	Saturado	0,13 a 0,30
Argila	Saturado	0,28 a 0,31
Traçador - Br^-		
Solo superficial silto-arenoso	Saturado	0,19 a 0,30
Solo superficial arenoso	Saturado	0,25 a 0,35
Traçador - ^3H		
Mistura de areia e bentonita	Saturado	0,33 a 0,70
Mistura de areia e bentonita	Saturado	0,01 a 0,22

Fonte: Knop (2004).

Tabela 2.2 – Valores típicos do coeficiente de Difusão (D_0):

Substância	D_0 (cm^2/s)	Substância	D_0 (cm^2/s)
HCO_3^-	$11,8 \times 10^{-6}$	OH^-	$52,8 \times 10^{-6}$
CO_4^{-2}	$10,6 \times 10^{-6}$	Cl^-	$20,3 \times 10^{-6}$
SO_3^{-2}	$9,22 \times 10^{-6}$	H^+	$93,1 \times 10^{-6}$

Fonte: Barone et al. (1988).

Tabela 2.3 – Faixa de valores do coeficiente de difusão efetivo (D^*) do solo.

Íon	Solo	D^* ($\times 10^{-10}$ m ² /s)	Referência
Cl ⁻	Argila siltosa	6,0 a 10,0	Crooks & Quigley, 1984
	Tilito argiloso	5,7 a 6,3	Rowe et al., 1988
	Tilito argiloso	5,9 a 7,5	Barone et al., 1988
	Caulinita	4,7 a 10,6	Shackelford & Daniel, 1991a
	Argila esmectítica	4,7	Shackelford & Daniel, 1991a
K ⁺	Tilito argiloso	6,3 a 7,0	Rowe et al., 1988
	Tilito argiloso	6,0 a 7,5	Barone et al., 1988
	Caulinita	11,7 a 17,7	Shackelford & Daniel, 1991a
	Argila esmectítica	19,5 a 19,6	Shackelford & Daniel, 1991a

Fonte: Knop (2004).

Transporte por Dispersão

Segundo Bear (1972), a mistura mecânica é decorrente da dispersão em canais individuais, do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes devido às variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais, conforme ilustrado na Figura 2.6.

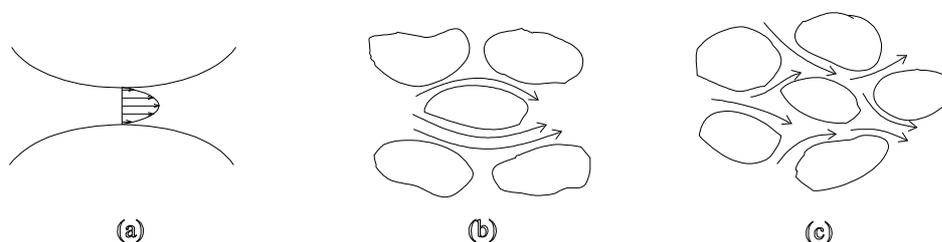


Figura 2.6 – Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações (Moncada, 2004).

O espalhamento do contaminante na direção do fluxo da solução é denominado dispersão longitudinal, já o espalhamento na direção perpendicular ao fluxo da solução, é denominado dispersão transversal. A partir deste fenômeno são definidos dois coeficientes:

- Coeficiente de Dispersão mecânica longitudinal - $\alpha_L \times v_x$
- Coeficiente de Dispersão mecânica transversal - $\alpha_T \times v_x$

onde α_L e α_T , são o coeficiente de dispersividade longitudinal e transversal, respectivamente, e são expressos em unidades de comprimento.

Dispersão Hidrodinâmica

Tratando-se de fluxo em meios porosos, o processo de Difusão Molecular não pode ser separado do processo de Dispersão Mecânica. Os efeitos causados por estes dois processos definem o coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica, D_h ,

$$\begin{aligned} Dh_L &= \alpha_L \times v_x + D^* \\ Dh_T &= \alpha_T \times v_x + D^* \end{aligned} \quad \text{Equação (2.10)}$$

onde Dh_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal, e Dh_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal. Ambos são expressos em unidade de área por tempo [L^2/T].

A influência relativa de cada uma destas parcelas na dispersão hidrodinâmica pode ser obtida a partir do emprego do coeficiente de Peclet, conforme observado na Figura 2.7. A partir deste coeficiente, é possível determinar qual o processo que atua com maior intensidade no processo de transporte por dispersão hidrodinâmica (se a parcela advectiva ou difusiva).

$$Pe = \frac{d \times \bar{v}}{D^*} \quad \text{Equação (2.11)}$$

onde:

d é o diâmetro médio das partículas de solo;

\bar{v} é a velocidade vertical de fluxo;

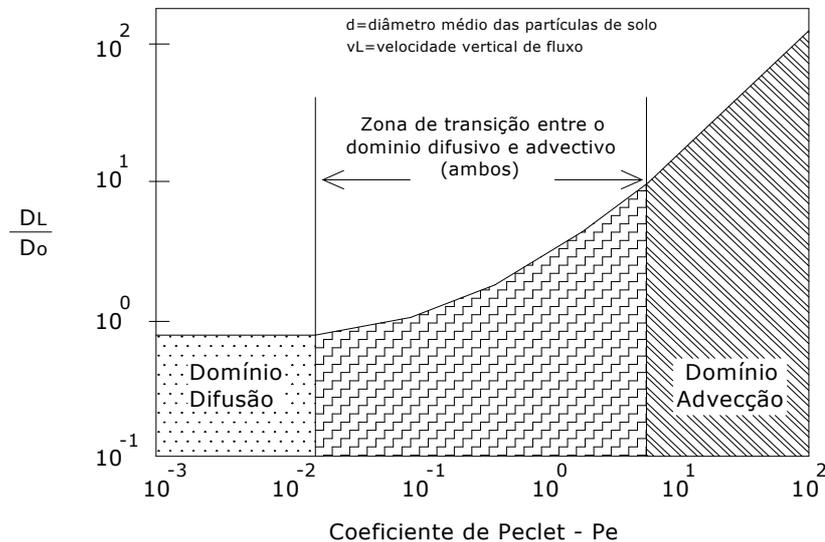


Figura 2.7 – Tipo de transporte dominante de acordo com o número de Peclet adaptado de Yong (2001).

Processos Bio-Físico-Químicos

São processos envolvendo interações bio-físico-químicas, muitas das vezes complexas, de difícil separação em efeitos exclusivos de ordem física, química ou biológica, que podem propiciar tanto o retardamento ou aceleração do movimento de uma determinada substância química através da água subterrânea.

Efeitos de Retardamento ou Aceleração

Adsorção / Dessorção

A adsorção é o processo pelo qual o soluto adere às superfícies dos sólidos devido às forças de atração existentes. Estas forças são decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomórfica) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (e.g. Freeze & Cherry, 1979).

A adsorção constitui o mecanismo de retenção mais importante para moléculas polares e íons. A adsorção por troca iônica é mais lenta que a adsorção molecular (Voyutsky, 1978). De maneira geral, a primeira camada da substância é adsorvida por troca iônica e as demais são atraídas por forças de Van der Waals (Yong et al., 1992).

A adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (LaGrega et al., 1994). Este processo pode ser reversível, implicando na dessorção de cátions e ânions em função, por exemplo, de mudanças de pH.

Sorção hidrofóbica

A sorção hidrofóbica é um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas (especialmente compostos orgânicos apolares) na matéria orgânica do solo. É caracterizada pelo processo de partição, i.e. distribuição da substância entre duas fases (no caso, a solução e a matéria orgânica do solo) por dissolução exclusivamente (Yong et al., 1992; Hasset & Banwart, 1989; LaGrega et al., 1994; Yiacoumi & Tien, 1994; Chiou et al., 1979).

A matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água, e é funcional e conceitualmente análoga a um solvente orgânico como octanol, por exemplo (Chiou et al., 1983). Os compostos orgânicos neutros, por terem mais afinidade com um solvente orgânico, passam da fase aquosa para a fase orgânica (é solubilizado na fase orgânica). Quanto menos polar for o composto, maior será a sua tendência a ser particionado na fase orgânica, também chamada fase hidrofóbica, que é um solvente polar (Mingelgrin & Gerstl, 1983). Equivalentemente, compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica. A partição é diferenciada da adsorção pela distribuição homogênea do material sorvido ao longo do volume total da fase hidrofóbica (Chiou, 1989). A partição é quantificada por meio do coeficiente de partição octanol-água (Kow), que é uma medida da tendência de uma substância a se dissolver preferencialmente na água ou em um solvente orgânico (octanol). É determinado misturando-se a substância com octanol e água, dois líquidos

imiscíveis, em quantidades iguais. O coeficiente é a razão entre as concentrações no octanol e na água, depois de atingido o equilíbrio (Equação 2.12).

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{agua}} \quad \text{Equação (2.12)}$$

Quanto maior for este coeficiente, maior é a tendência da substância a se dissolver no solvente orgânico. Em outras palavras, este coeficiente é uma medida do quanto hidrofóbico é o composto (Fetter, 1993).

O coeficiente Kow é correlacionado com o grau de solubilidade na água (Sw) para muitos compostos orgânicos. Em geral, hidrocarbonetos têm baixa solubilidade em água e apresentam altos valores de Kow. Substâncias que sofrem ionização ou que se associam em solução podem apresentar valores não usuais de Kow.

Da mesma maneira, podem-se definir coeficientes de partição no carbono orgânico (Koc) ou na matéria orgânica do solo (Kom). Como o peso da matéria orgânica é maior do que o peso do carbono orgânico (segundo um fator aproximado de 1,724), o coeficiente Koc é maior do que Kom para uma dada substância. Estes valores são relacionados pela Equação 2.13 (Fetter, 1993). A Tabela 2.4 apresenta a classificação de compostos hidrofóbicos quanto a sua mobilidade no solo.

$$K_{oc} = 1,724 K_{om} \quad \text{Equação (2.13)}$$

Tabela 2.4 - Classificação de compostos hidrofóbicos quanto à sua mobilidade no solo (Bewick, 1994).

K_{oc}	classe
0 - 50	muito alta
50 - 150	alta
150 - 500	média
500 - 2000	baixa
2000 - 5000	muito baixa
> 5000	Imóvel

Precipitação / Dissolução

A precipitação consiste no desprendimento de substâncias inicialmente em solução, que ocorre quando a sua concentração na solução excede o seu grau de solubilidade e o excesso sai de solução (precipita). A precipitação é o processo inverso da dissolução. É um processo reversível, ou seja, se a concentração chegar a valores menores que o grau de solubilidade, pode ocorrer dissolução da substância precipitada. Este processo é fortemente afetado pela temperatura e pH.

Pode ocorrer dissolução na água do produto livre ou de formas sólidas de substâncias, por exemplo, através de lixiviação. Os produtos são mais comumente cátions ou ânions inorgânicos ou moléculas orgânicas polares ou apolares (LaGrega et al., 1994). Uma vez que há aumento da concentração do soluto, o seu transporte é facilitado.

Co-Solvência

Consiste na dissolução de uma substância em mais de um solvente. Ocorre em geral com substâncias orgânicas como resultado da introdução de certa quantidade de um solvente orgânico na subsuperfície. A presença de solventes promove um aumento da interação entre o soluto e o solvente que ocorre juntamente com a água. A mistura resultante pode aumentar significativamente a mobilidade de substâncias em comparação com o caso em que o solvente é a água pura. Em particular, a solubilidade de uma substância orgânica pode aumentar e a capacidade de sorção do solo pode diminuir.

A introdução de solventes na água na faixa de 20% ou mais em termos de volume pode aumentar a solubilidade de compostos hidrofóbicos em mais de uma ordem de grandeza, conforme (LaGrega et al., 1994).

Complexação

A formação de complexos (também denominada complexação ou quelação) consiste na formação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ânion ou molécula polar, chamado ligante. O arranjo metal-ligante é neutro e é denominado complexo, no qual os ligantes envolvem o metal (LaGrega et al., 1994;

Fetter, 1993). A ligação formada pode ser covalente ou eletrostática (Fetter, 1993). Em geral, os complexos formados com ligantes inorgânicos são mais fracos que os formados com ligantes orgânicos (Yong et al., 1992).

A complexação aumenta a mobilidade potencial de um metal, pois o complexo formado é mais solúvel que o cátion metálico, além de o complexo envolver o que seriam íons metálicos livres, diminuindo assim as oportunidades de adsorção e precipitação destes íons (LaGrega et al., 1994).

Ionização

Ácidos orgânicos podem doar elétrons em soluções aquosas, tornando-se ânions, o que aumenta significativamente a sua mobilidade na água (LaGrega et al., 1994).

Ácidos e bases fracas, muitas vezes, têm constantes de dissociação que afetam profundamente o seu grau de ionização dentro da faixa normal de variação do pH dos solos, fazendo necessário considerar as características de sorção das formas ionizada e não ionizada (Bewick, 1994).

Filtração

Além de substâncias dissolvidas, a água subterrânea contaminada muitas vezes contém partículas em suspensão, que podem ser o próprio poluente, como bactérias ou pó pouco solúvel, ou conter substâncias poluentes sorvidas, como no caso de metais ou compostos orgânicos sorvidos em grãos de argila ou matéria orgânica coloidal (Domenico & Schwartz, 1991).

As partículas de maior interesse para o estudo do transporte são as que estão na faixa de dimensões de colóides (diâmetros equivalentes entre 10^{-9} e 10^{-6} m), por possuírem maior mobilidade através da malha de poros do solo. As dimensões das partículas em soluções coloidais são consideravelmente maiores que as dimensões de moléculas em soluções verdadeiras (Voyutsky, 1978).

Quando a água, ao se infiltrar no solo, já contém partículas em suspensão, parte do material suspenso fica retido na superfície, pois as partículas maiores que a abertura dos poros não conseguem penetrar no solo (Domenico & Schwartz, 1991).

Forma-se assim uma membrana de alta resistividade, que dificulta tanto a percolação quanto a entrada de partículas finas no solo (Kovács et al., 1981). Este fenômeno está esquematizado na Figura 2.8a.

As partículas que conseguem penetrar transportadas pela água infiltrante podem ser retidas ao longo da trajetória de fluxo no interior do meio poroso, como está ilustrado na Figura 2.8b.

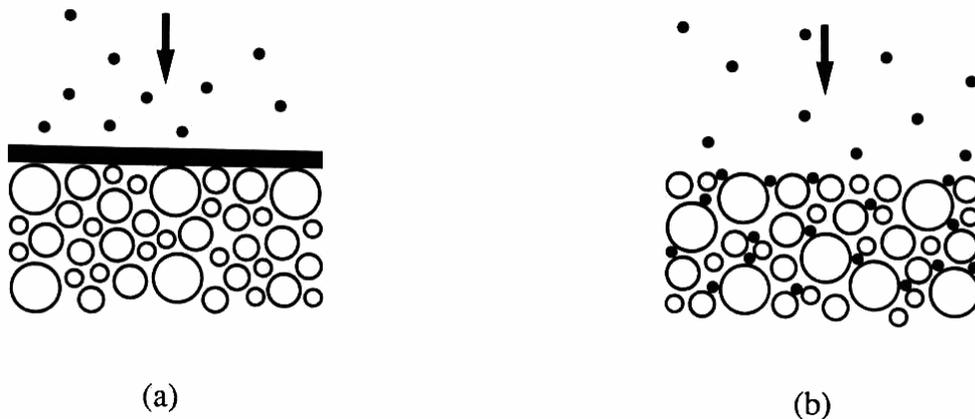


Figura 2.8 – Efeitos de filtração ou processos que limitam a migração de partículas, a) formação de membrana superficial, b) retenção no interior da malha de poros

Efeitos de Degradação ou Decaimento

Óxido / Redução

As reações de oxidação e redução (ou reações redox) resultam na mudança da valência dos elementos envolvidos através de ganho ou perda de elétrons. A reação que resulta na perda de elétrons é chamada oxidação; o ganho de elétrons é definido como redução. Toda oxidação é acompanhada de uma redução e vice-versa, de maneira que o equilíbrio é sempre mantido.

No meio ambiente, tais reações podem ser controladas por microorganismos que não participam da reação, mas agem como catalisadores. Estes microorganismos obtêm energia através da oxidação de compostos orgânicos, hidrogênio ou formas reduzidas inorgânicas de ferro, nitrogênio e enxofre. Para que

estas reações ocorram, são necessários receptores de elétrons, que em condições aeróbias pode ser o oxigênio, enquanto que, em condições anaeróbias, são nitratos, sulfatos e dióxido de carbono (Fetter, 1993; Freeze & Cherry, 1979).

Hidrólise

A hidrólise é definida como a reação da substância com moléculas de água. É freqüentemente descrita como sendo uma troca de um grupo aniônico X da substância por uma hidroxila (OH⁻), resultando na decomposição da substância. Esta reação é representada da seguinte maneira (Equação 2.14):



Para a maioria das substâncias, a hidrólise tem um efeito relativamente insignificante em comparação com outros que transformam substâncias orgânicas. Porém, para substâncias orgânicas cloradas, que não são prontamente transformadas pela biodegradação, a hidrólise pode ter importância. A hidrólise de substâncias orgânicas cloradas envolve a troca de um grupo aniônico X pela hidroxila em um átomo de carbono.

Metabolização

A metabolização decorre da degradação biológica (ou biodegradação), que consiste na transformação de moléculas orgânicas em outras menores, como conseqüência da atividade metabólica de microorganismos presentes no solo. A energia necessária para o seu metabolismo é suprida pela degradação de substâncias ricas em energia, transformando-as em metabolitos de menor energia e, por fim, em CO₂ e H₂O (Matthess, 1994). As reações envolvidas no processo incluem oxidação, redução, desalogenação, hidrólise e clivagem de anel, entre outras (Fetter, 1993; Kuhn & Suflita, 1989; LaGrega et al., 1994).

Quando os microorganismos requerem oxigênio para o seu metabolismo, a biodegradação é dita aeróbia; do contrário, é chamada anaeróbia. No subsolo, é de se esperar que os processos anaeróbios sejam predominantes, pois a água subterrânea está isolada da atmosfera, de maneira que o oxigênio consumido em

reações hidroquímicas e bioquímicas é repostas de forma muito lenta (Freeze & Cherry, 1979; LaGrega et al., 1994).

Volatilização

A volatilização é um processo de difusão pelo qual uma substância passa da sua fase líquida ou sólida para a gasosa, onde sua concentração é inicialmente baixa. Entretanto, ao contrário da difusão em uma única fase, onde a concentração tende a se uniformizar ao longo de toda a fase, no solo, que consiste de pelo menos três fases (sólida, líquida e gasosa), o equilíbrio é usualmente alcançado com concentrações diferentes em cada fase.

A quantidade da substância que passa para a fase gasosa depende da sua pressão de vapor, que é uma propriedade física característica. A volatilização ocorre continuamente até que a pressão parcial da mesma nesta fase seja igual à sua pressão de vapor. A pressão de vapor de uma substância pura é uma propriedade intrínseca relacionada com as forças coesivas entre as suas moléculas, sendo então função apenas da temperatura.

A volatilização de uma substância a partir da água ou do solo pode ser estimada com base na lei de Henry, que determina que, na condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial da mesma na fase gasosa imediatamente acima do líquido e a sua fração molar dissolvida no líquido, dada pela Equação 2.15 (Yong et al., 1992; Fetter, 1993).

$$H_i = \frac{P_i}{X_i} \quad \text{Equação (2.15)}$$

onde,

P_i = pressão parcial da substância (geralmente expressa em atm);

X_i = fração molar da substância na fase líquida (mol / m³ de água);

H_i = constante de Henry (atm / mol / m³ de água).

A lei de Henry é válida quando a substância é pouco solúvel, a fase gasosa pode ser considerada ideal, a substância não reage com o solvente ou com outras substâncias dissolvidas. A constante de proporcionalidade da lei de Henry pode também ser expressa como um coeficiente de partição ar-água (Yong et al., 1992; Fetter, 1993), descrita na Equação 2.16.

$$H_i = \frac{C_v}{C_a} \quad \text{Equação (2.16)}$$

onde:

C_v = concentração da substância na fase de vapor;

C_a = concentração da substância na fase líquida.

A constante de Henry é função da temperatura.

Sorção

Os processos de interação entre solo e o contaminante que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação deste no solo, pela sua transferência do fluido para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção, termo que não leva em consideração a natureza do processo (Hasset & Banwart, 1989).

Naturalmente, a habilidade do solo em reter substâncias é limitada. Assim sendo, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, diz-se que o solo atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (Yong et al., 1992).

A transferência da substância para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando em um fenômeno denominado retardamento da frente de contaminação. Isto é ilustrado simplificadaamente na curva breakthrough da Figura 2.9.

A grandeza que quantifica este fenômeno é o fator de retardamento, R , que é a razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação. O fator de retardamento pode ser obtido a partir de Ensaio de Coluna.

O fator de retardamento é usado para avaliar a capacidade de retenção do solo; é uma característica do solo em relação a uma determinada substância e depende da atividade do solo, da concentração inicial da substância na solução contaminada, do pH da solução, da temperatura e da velocidade de percolação, entre outros fatores.

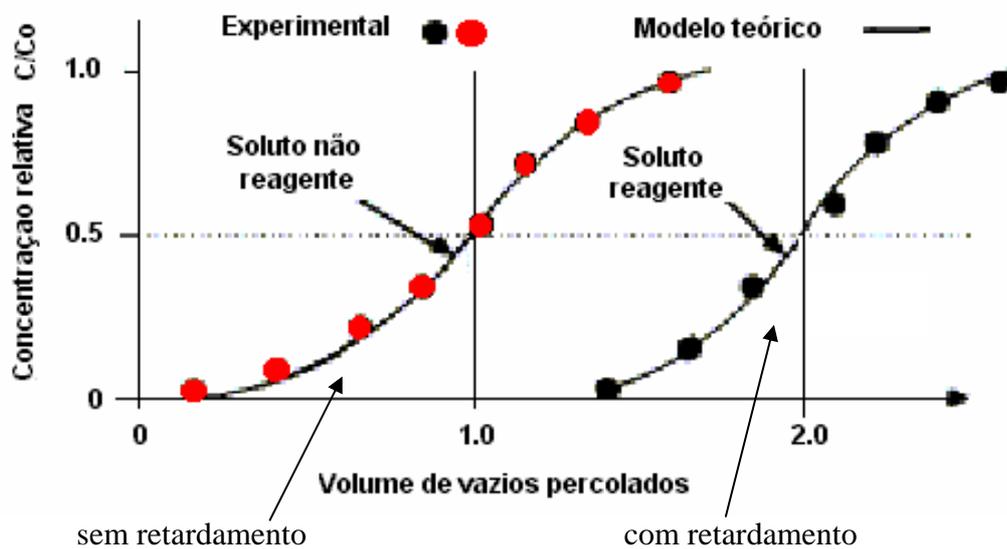


Figura 2.9 – Curva Breakthrough (Moncada, 2004).

Equação do Transporte de Massa Unidimensional através de Meios Porosos Saturados

Adotando-se o modelo da advecção – dispersão hidrodinâmica, sem considerar os fenômenos bioquímicos e de decaimento, a equação que descreve o transporte de substâncias dissolvidas no meio poroso é a equação de advecção/dispersão hidrodinâmica incluindo os efeitos dos processos de retardamento. A Equação 2.17

se aplica para o transporte em solo saturado, homogêneo, em condição de fluxo permanente, para o caso unidimensional.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D'_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v'_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação (2.17)

com

$$D'_h = \frac{D}{R}, v'_x = \frac{v_x}{R}$$

onde R é o fator de retardamento; v'_x é apresentado na Equação 2.6. Na obtenção da Equação 2.17 foram assumidas as seguintes hipóteses,

- o a lei de Darcy é válida,
- o meio poroso homogêneo, isotrópico e saturado,
- o a porosidade e a condutividade hidráulica são constantes com o tempo,
- o fluxo permanente,
- o contaminantes solúveis em água,
- o a densidade e a viscosidade da solução permanecem constantes ao longo do tempo.

A solução da Equação 2.17 depende das condições iniciais e de contorno. Para as condições mostradas na Figura 2.10, a solução foi apresentada por Ogata e Banks em 1961.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\left(\operatorname{erfc} \left(\frac{(x - v'_x t)}{2\sqrt{D'_h t}} \right) \right) + \exp \left(\frac{v'_x x}{D'_h} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{(x + v'_x t)}{2\sqrt{D'_h t}} \right) \right)$$

Equação (2.18)

onde que *erfc* representa a função erro complementar (valor tabelado em Freeze & Cherry, 1979); x é a distância ao longo da trajetória de fluxo; e v'_x é a velocidade linear aparente média da solução.

A partir de VanGulck (2006), destaca-se alguns comentários sobre a solução de Ogata-Banks:

- Não considera os fenômenos biológicos do tipo biodegradação;
- É um das soluções mais empregadas e consistentes na determinação dos valores referentes a transporte difusivo e advectivo em perfis 1-D;
- Ogata-Banks propiciam uma solução analítica para a Equação 2.18, onde *erfc* é uma função de erro facilmente programada no Excel, ficando a equação facilmente determinada a partir de uma planilha eletrônica;

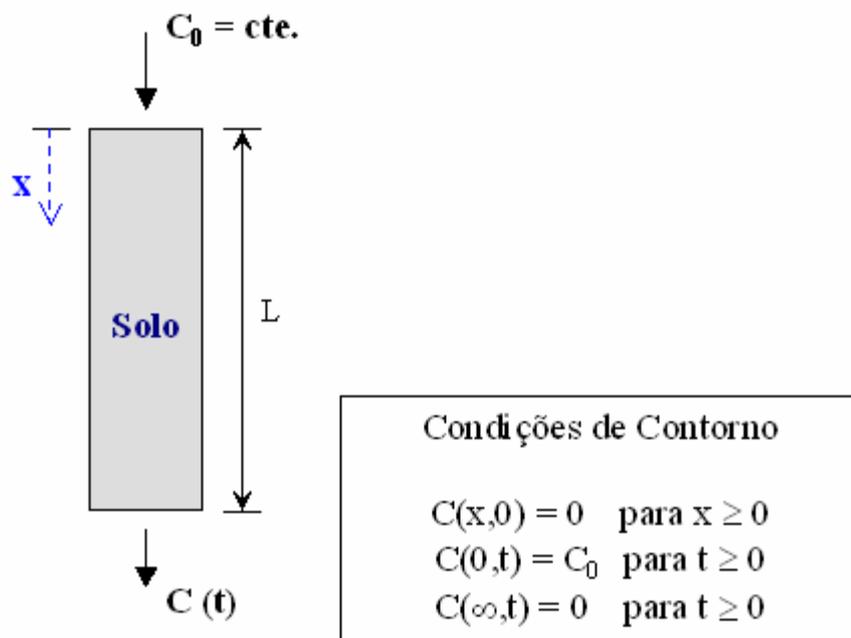


Figura 2.10 – Transporte 1D com fluxo permanente e solo homogêneo saturado (Ogata e Banks, 1961).

Na Figura 2.11 é apresentada a solução gráfica de Ogata e Banks para a equação diferencial de advecção-dispersão, considerando uma profundidade infinita e uma fonte constante de contaminação na superfície; onde:

C/C_0 : concentração relativa de contaminação [adimensional];

D: Coeficiente de difusão [m^2/ano];

v: *ground water velocity* – velocidade de fluxo; $v = v_a/n$;

v_a : velocidade de fluxo vertical (Darcy) [m/ano];

n: porosidade [adimensional];

z: profundidade de interesse [m];

t: tempo de interesse [anos];

Rowe et al. (1995) destacam que a solução de Ogata e Banks é a melhor solução analítica encontrada na literatura, e destacam as considerações e premissas assumidas pela solução, conforme já citado anteriormente por VanGulck (2006).

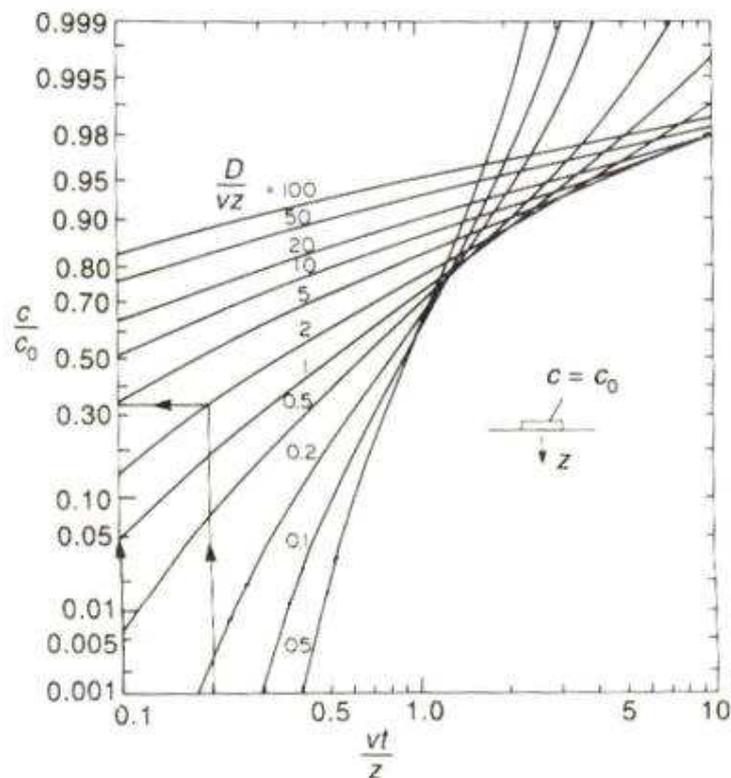


Figura 2.11 – Solução gráfica de Ogata e Banks para a equação de advecção-dispersão para um depósito infinitamente profundo e superfície com fonte constante de contaminação (Rowe et al, 1995).

Determinação dos parâmetros

Para poder aplicar a equação de transporte apresentada, é necessário definir os parâmetros necessários.

Determinação do coeficiente de Difusão Molecular Efetiva (D^*)

Em geral, os métodos utilizados para medir o coeficiente de Difusão Efetiva podem ser agrupados em duas categorias, os que utilizam o regime permanente e os que utilizam o regime transiente, correspondendo esta classificação ao tipo de equação de transporte utilizada na análise dos dados para determinar D^* . A seguir, são apresentadas algumas das metodologias existentes, indicando para cada uma, o procedimento utilizado, as vantagens e desvantagens.

Método de Regime Permanente

Procedimento

A amostra de solo é colocada entre dois reservatórios (um reservatório fonte, com a solução contaminada, e um reservatório de coleta), gerando um gradiente de concentração através da amostra (ΔC) (Figura 2.12);

- Medir o comprimento (L), a área transversal (A) e a porosidade (n) da amostra;
- Medir a variação de massa das espécies químicas, em ambos reservatórios, com o tempo. Δm e Δt ;

Calcular D^* como,

$$D^* = -\left(\frac{L}{n \times A \times \Delta C}\right) \times \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Equação (2.19)}$$

Vantagens

- D^* pode ser determinado sem conhecer o fator de retardamento R .

Desvantagens

- O tempo requerido para estabelecer a condição de regime permanente pode ser excessivo;
- Para manter constante o gradiente de concentração (ΔC), a massa das espécies químicas deve ser reabastecida no reservatório fonte, e continuamente removida no reservatório de coleta.

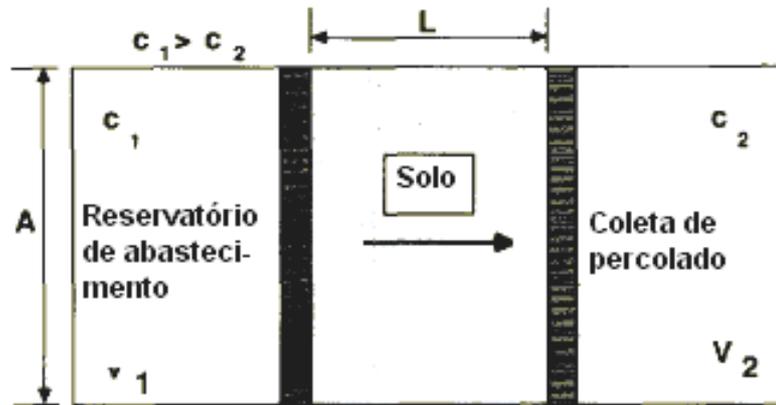


Figura 2.12 – Método do Regime Permanente (Shackelford, 1991).

Método do Time-Lag

Procedimento

- A amostra de solo é colocada entre dois reservatórios.
- Manter a concentração C_1 constante e a C_2 igual a zero (ver Figura 2.12)
- Medir Q_t , ou seja, a quantidade total de substância difundida por área de seção em função do tempo.
- Plotar Q_t em função do tempo para obter T_L (Figura 2.13)
- Calcular D^* como,

$$D^* = \frac{R \times L^2}{6 \times T_L} \quad \text{Equação (2.20)}$$

Vantagens

- É necessário um controle menor das condições de ensaio que no método do regime permanente. O regime permanente deve ser atingido, mas não mantido.

Desvantagens

- Precisa conhecer o fator de retardamento R .
- O tempo requerido para obter a condição de regime permanente pode ser excessivo.

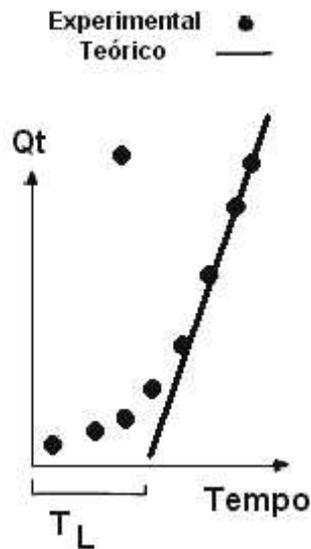


Figura 2.13 – Método para obter T_L (Shackelford, 1991)

Vários métodos transientes têm sido utilizados para determinar o coeficiente de difusão efetiva D^* . Estes métodos podem ser divididos em três categorias: 1) Método da Coluna, 2) Método da Meia Célula (*Half-cell Method*) e 3) Método do Reservatório. A seguir será descrito o Método da Coluna com fonte de concentração constante (Figura 2.14), que será o método empregado nesta tese, podendo os outros ser consultados em Shackelford (1991).

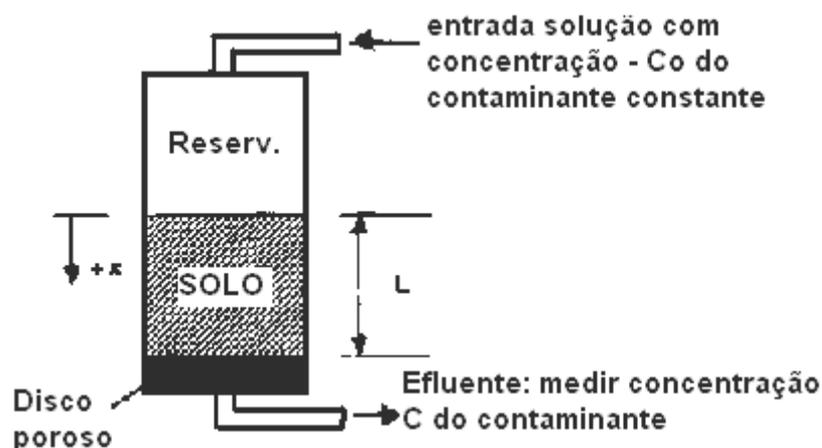


Figura 2.14 – Método de Coluna com concentração constante (Shackelford, 1991)

Método de Coluna – Fonte de concentração constante

Procedimento

- Medir o comprimento (L), a área transversal (A) e a porosidade (n) da amostra;
- A condição de fluxo em regime permanente deve ser estabelecida;
- Depois de atingida a condição de regime permanente, a solução no reservatório de entrada (em geral, água) deve ser trocada pela solução de interesse;
- A concentração e o volume percolado são medidos no decorrer do ensaio;
- Plotar os valores de concentração relativa (C/Co) versus volume de poros percolado (V/Vv) ou a curva breakthrough;
- Calcular Dh ajustando a solução teórica de Ogata (1970) aos dados experimentais, e:

$$D^* = Dh - \alpha \times v_x \quad \text{Equação (2.21)}$$

Vantagens

- O método é aplicável quando existe um componente advectivo do fluxo (v_x), situação similar à existente em campo.
- É um método que vem sendo usado há bastante tempo.

Desvantagens

- Se a velocidade de percolação não é pequena, o coeficiente D* deve ser separado do coeficiente Dh.
- Se a velocidade de percolação é baixa, a duração do ensaio pode ser excessiva.

Uma variante para calcular o coeficiente Dh, no Ensaio de Coluna é apresentada por Azevedo et al. (2002), quando o segundo membro da solução de Ogata & Banks pode ser desprezado, ficando a solução simplificada,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - v'_x t)}{2\sqrt{D't}} \right] \quad \text{Equação (2.22)}$$

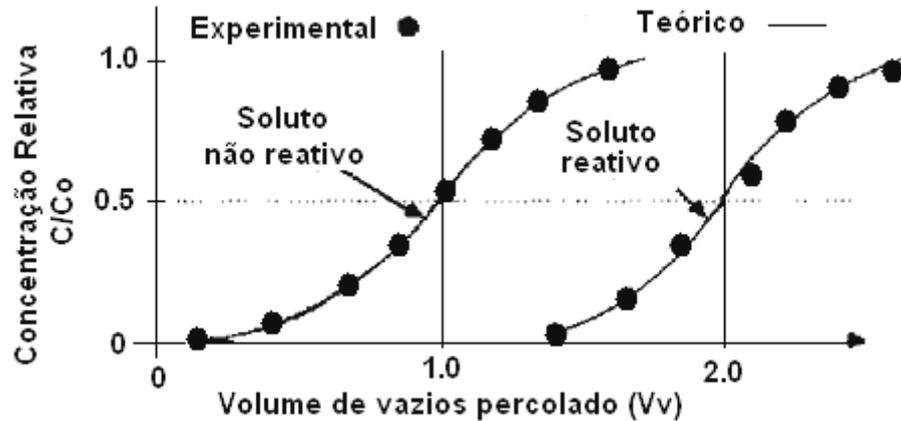


Figura 2.15 – Curvas de breakthrough, quando $D^* \ll Dh$ (Shackelford, 1991)

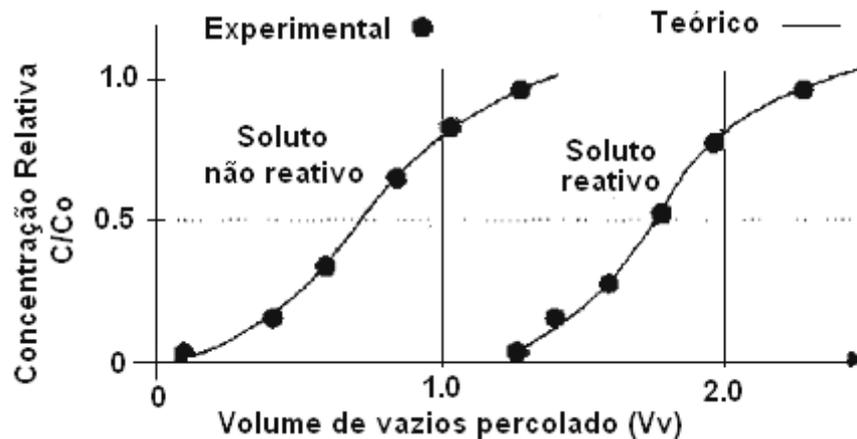


Figura 2.16 – Curvas de breakthrough, quando $D^* = Dh$ (Shackelford, 1991)

De acordo com Ogata e Banks, o segundo termo pode ser desprezado com um erro menor que 5 % quando v_x/Dh for maior que 135 e com erro menor que 3% quando v_x/Dh for maior que 500.

Em outras palavras, o segundo termo pode ser desprezado quando o transporte é predominantemente advectivo.

Para esta situação de transporte advectivo, é possível obter o valor de Dh da curva característica de transporte ou curva de breakthrough, se a tangente, b , da curva experimental C/Co vs V/Vv no ponto $C/Co=0,5$ é conhecida usando a equação 2.23.

$$Dh = \frac{v_x \times L}{4 \times \pi \times R^2 \times b^2} \quad \text{Equação (2.23)}$$

Quando não é possível desprezar o segundo termo da solução de Ogata, ou seja, quando o transporte não é puramente advectivo, é possível calcular o valor de D^* pela seguinte equação sugerida por Shackelford (1994),

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{R \times L}{2\sqrt{D^* \times R \times t}}\right) \quad \text{Equação (2.24)}$$

considerando que para $x=L$, $v'x=0$.

Shackelford & Daniel (1991) concluíram ser desprezível o efeito do teor de umidade, grau de compactação e mineralogia sobre o valor de D^* calculado para contaminantes inorgânicos. O valor de D^* depende muito mais dos fatores físico-químicos da solução.

Pode-se vislumbrar a partir do formato da curva breakthrough quais os mecanismos de transporte de contaminantes mais significantes, conforme Figuras 2.17 e 2.18.

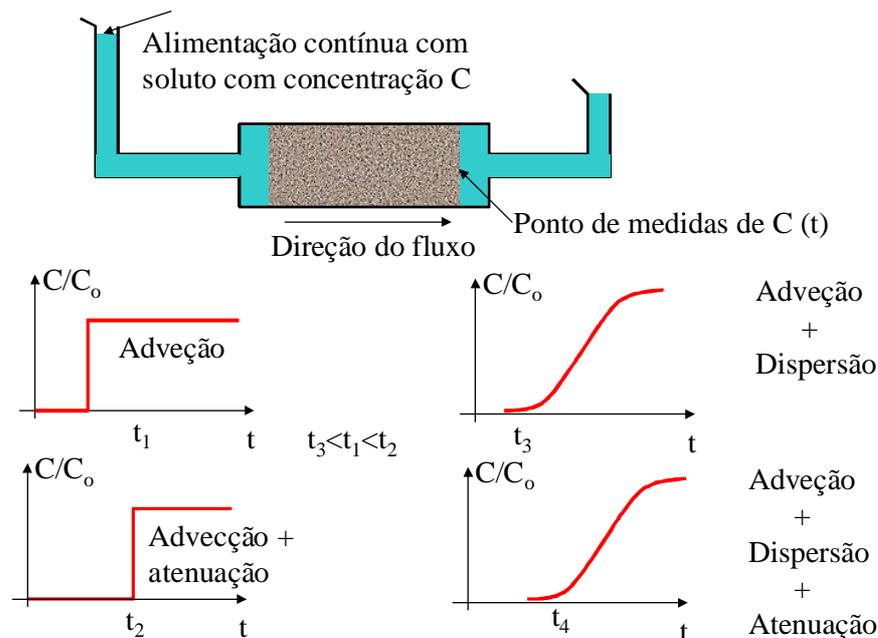


Figura 2.17 – Variação C/C_0 versus tempo, considerando os fenômenos de transporte.

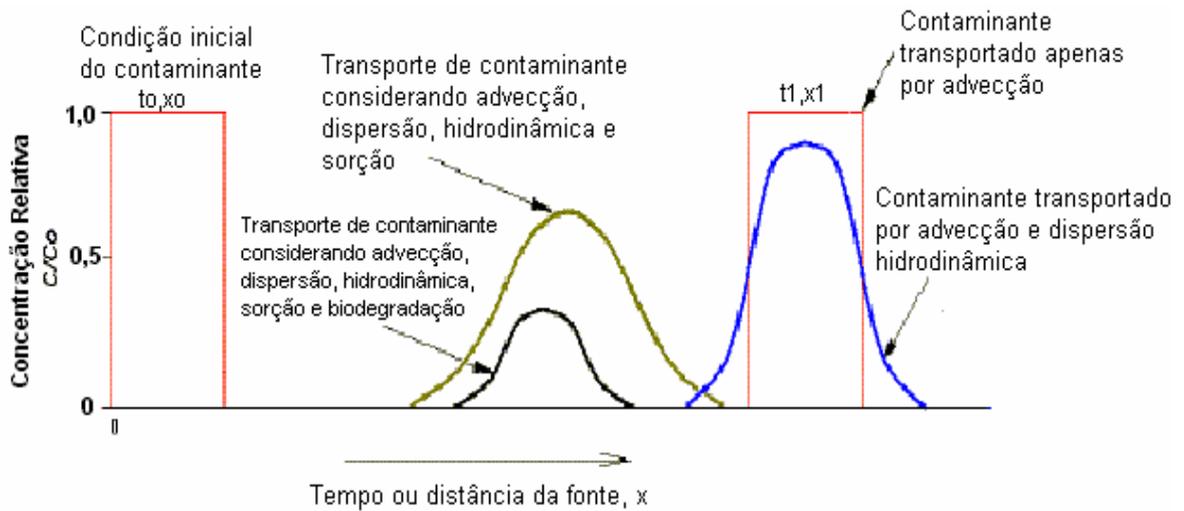


Figura 2.18 – Curvas representativas das linhas de frente, comparando os processos de transporte: advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação (Cordazzo, 2000).

Fator de Retardamento (R)

Este coeficiente pode ser determinado por Ensaio de Coluna ou mediante Ensaio de Equilíbrio em Lote. Em geral é preferível o ensaio de Coluna, porque permite ter condições similares de densidade e de porosidade do solo mais similares às condições de campo.

A determinação do valor de R pode ser feita diretamente a partir da curva característica de transporte ou Curva breakthrough. Segundo Shackelford (1994) de acordo com o tipo de transporte predominante, varia o procedimento para obter R.

Um parâmetro que ajuda na determinação do tipo de transporte predominante é o número de Peclet (Pe), definido para o ensaio de coluna como,

$$Pe = \frac{v_x L}{Dh} \quad \text{Equação (2.25)}$$

onde L é a altura ou comprimento da coluna de solo.

Para números de Peclet maiores ou iguais a 5, ou seja, fluxo predominantemente advectivo, o fator de retardamento é dado pela seguinte Equação 2.26.

$$R = \frac{V(C = 0,5C_0)}{V_v} \quad \text{Equação (2.26)}$$

ou seja, o valor de R será igual ao valor de V_v quando C/C_0 for igual a 0,5 (Figura 2.19).

Com velocidades baixas de fluxo, ou domínio do transporte por difusão, R não é igual a V/V_v para $C/C_0=0,5$, como mostra Shackelford (1994). Nestes casos o fator de retardamento é igual à área sobre a curva característica de transporte, entre $C/C_0=0$ a $C/C_0=1$, como está indicado na Figura 2.20.

O primeiro método eqüivale a calcular o fator de retardamento considerando só o primeiro termo da solução de Ogata & Banks. O segundo método eqüivale a calculá-lo considerando a solução completa.

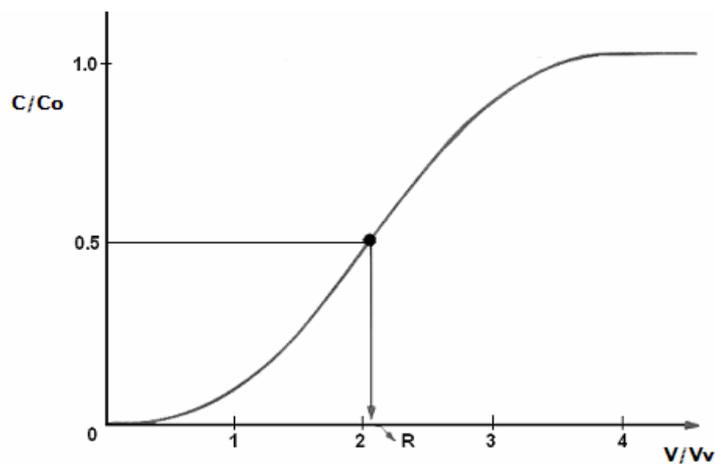


Figura 2.19 – Determinação do fator de retardamento (R), para $Pe > 5$.

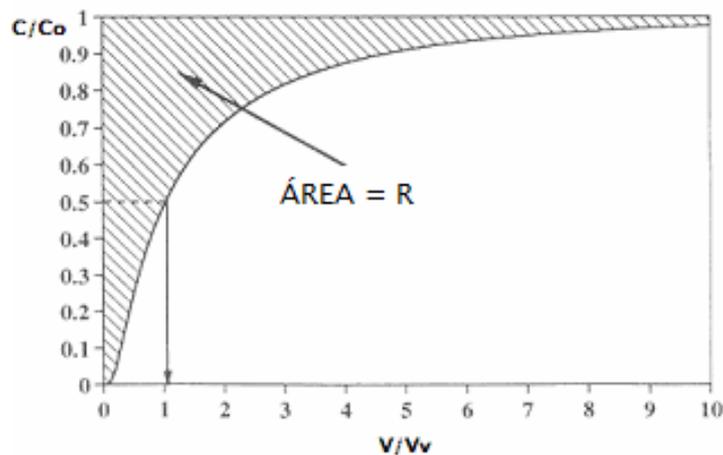


Figura 2.20 – Determinação do fator de retardamento R, para $Pe < 5$ (Shackelford, 1994).

Coeficiente de Dispersividade (α)

Utilizando a relação entre a difusão, e a dispersão mecânica,

$$Dh = \alpha \times v_x + D^* \quad \text{Equação (2.27)}$$

é possível obter os valores do coeficiente de dispersividade (α) e de Difusão molecular (D^*), a partir de ensaios de Coluna.

Segundo Fontoura et al. (1987), para isto é necessário executar ensaios com diferentes valores de gradientes hidráulicos e, por regressão linear, determinar os coeficientes (Figura 2.21).

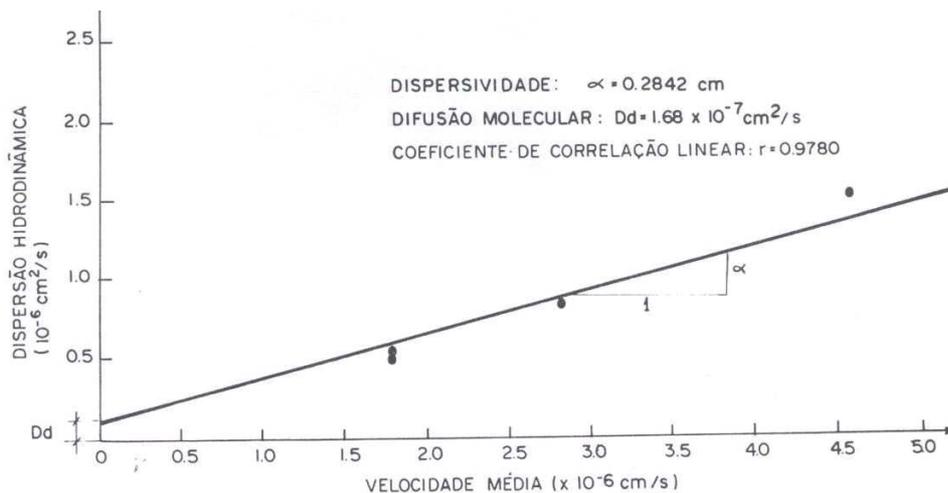


Figura 2.21 – Relação entre Dh e a velocidade média (Fontoura et al., 1987).

Coeficiente de Distribuição (k_d)

O coeficiente de distribuição (k_d) pode ser definido como sendo uma medida da afinidade do contaminante com um determinado solo. Considerando-se uma relação linear entre a massa absorvida por unidade de massa de sólidos e a concentração da substância que permanece em solução em casos de fonte não constante de contaminação, depois de atingido o equilíbrio, estando o solo saturado, tem-se (Equação 2.28):

$$kd = \frac{R-1}{G_s} n$$

Equação (2.28)

onde:

R = fator de retardamento;

G_s = massa específica aparente seca do solo;

n = porosidade;

2.3 BARREIRAS REATIVAS E DE CONTENÇÃO DE CONTAMINANTES – *LINERS*

2.3.1 Definições e Aplicações

Neste item da tese, pretende-se reunir um número considerável de informações sobre barreiras de contenção de percolados, ou *liners*, fator este necessário ao entendimento do comportamento destes quando em contato direto com o líquido percolante em estudo nesta tese.

No Brasil, já há algum tempo existem leis e órgãos responsáveis pela regulamentação do uso e construção de aterros, os quais podem ser do tipo industrial, para resíduos perigosos ou inertes, e os sanitários, também denominados de municipais, para a contenção de resíduos sólidos domiciliares.

A execução destes aterros necessita que a camada de base proteja o subsolo da ação dos líquidos percolados provenientes do interior da massa de resíduos. O nível de eficiência desta camada de impermeabilização deve ser tanto maior quanto maior for a periculosidade ambiental do resíduo a ser disposto.

Este fato faz com que seja de grande importância um correto projeto e entendimento do comportamento desta camada de impermeabilização frente ao contato direto com o contaminante em questão.

Um *liner* pode ser definido como sendo uma camada de um determinado material ou materiais que servem como barreira horizontal impermeável, utilizado com o objetivo de minimizar a infiltração de água para dentro de resíduos

previamente dispostos (*liners* de cobertura ou *cover liners*) ou para controlar a liberação de efluente líquido do resíduo (*liners* de fundo ou *bottom liners*). Para que seja alcançada a eficiência, o *liner* deverá apresentar baixa condutividade hidráulica por longos períodos de tempo. Esta condutividade hidráulica deverá ser suficientemente baixa, fato este que muitas vezes se torna um problema. Além disso, espera-se que o *liner* reduza a movimentação do efluente líquido gerado, agindo como um filtro químico, absorvendo ou atenuando certos compostos, e que também atenda a outras funções a que for solicitado (Kalteziotis et al, 1994).

Segundo Daniel (1993), existem três tipos de *liners*, quais são: *liners* naturais de argila, *liners* de argila compactada e *liners* de argila com geossintéticos, os GCL (*Geosynthetic clay liners*).

Os *liners* naturais de argila são formações naturais de baixa condutividade hidráulica de solos com grande parcela de argila, onde o resíduo pode ser enterrado ou disposto sobre a camada. O maior problema deste tipo de *liner* é a condutividade hidráulica, que deve ser entre 1×10^{-8} e 1×10^{-9} m/s. Para que funcionem efetivamente, a camada de solo deverá ser contínua e sem imperfeições como fissuras e buracos. A condutividade hidráulica destas camadas deverá ser estudada através da combinação de testes de campo e de laboratório em amostras indeformadas (Daniel et al, 1984). Normalmente, recomenda-se a utilização de outros tipos de *liners* em função da dificuldade de avaliação da uniformidade da condutividade hidráulica em toda a camada de solo argiloso.

Os *liners* de argila compactada são construídos inicialmente com solo natural, apesar de haver relatos na literatura da combinação deste com vários outros materiais, tais como rejeitos da mineração de carvão, cinzas de carvão, cimento, cal e até mesmo adição de fibras. Por último, os GCLs, ou *liners* com geossintéticos consistem em uma fina camada de argila expansiva entre dois geotêxteis ou colada a uma geomembrana. Existem vários tipos de GCLs que podem ser encontrados comercialmente, e outros que podem vir a ser construídos em campo, utilizando-se geossintéticos alternados com camadas de argila compactada (Heineck, 2002).

Deve-se destacar que existem ainda os *liners* de cobertura, ou *cover liners*, ou como parte dos chamados *cover systems* (vários elementos que formam um

sistema de contenção) que servem para confinar o material contaminado do ambiente superficial e controlar o movimento de líquidos e gases.

Os *liners* de cobertura devem ter seus princípios básicos corretamente entendidos pelo projetista deste, segundo Daniel & Koerner (1993), pois os mesmos não podem ser generalizados para todos os tipos de resíduos e aterros. Estes sistemas de cobertura deverão cumprir pelo menos uma das funções a seguir:

- separar os resíduos de plantas e animais;
- limitar a infiltração da precipitação para o interior do aterro;
- controlar a emissão de gases do aterro.

O projeto do sistema de cobertura é fortemente influenciado por fatores ambientais, que segundo Daniel & Koerner (1993), incluem:

- exposição a temperaturas extremas, inclusive a grandes profundidades;
- ciclos de molhagem e secagem;
- penetração de raízes de plantas, vermes, insetos e animais;
- recalques diferenciais causados pelo adensamento do resíduo ou do solo de fundação do aterro;
- carregamentos temporários ou permanentes (ex: armazenamento de materiais ou de solo);
- escorregamento dos taludes do sistema de cobertura;
- movimento de veículos;
- erosão causada pela chuva e pelo vento;
- permanentes mudanças de umidade causadas pela movimentação da água para dentro ou para fora da massa de resíduos;
- alterações causadas pela volatilização do gás emitido pela massa de resíduos.

A maioria dos sistemas de cobertura é composta por múltiplos componentes, que podem ser agrupados em cinco categorias: camada superficial, camada de proteção, camada de drenagem, barreira impermeável e camada coletora de gases, sendo que um sistema de cobertura poderá não utilizar todos os componentes listados anteriormente, dependendo do tipo de resíduo.

O projeto dos liners de cobertura, bem como a utilização ou não de todos os componentes de um sistema de cobertura depende do tipo de resíduo a ser isolado. Para resíduos perigosos, a EPA (1992) preconiza a utilização de um liner compósito com geossintéticos, onde a camada compactada deve ter uma condutividade hidráulica de no máximo 10^{-9} m/s. Para materiais não perigosos, como os resíduos sólidos municipais, as normas especificam somente uma barreira à infiltração, não especificando o uso obrigatório de geossintéticos associados à camada de argila. Além disso, neste caso a camada de argila poderá apresentar uma condutividade hidráulica de até 10^{-7} m/s (Austin, 1992; Daniel & Koerner, 1995; Heineck, 2002).

Segundo Landreth (1990), o resíduo e o local em que o mesmo será depositado, devem ser caracterizados visto que o recalque da cobertura e da camada de base dependem de como a massa de resíduo consolida ou colapsa e de seu peso respectivamente, podendo ser de maneira uniforme ou não. Este fato vem a corroborar a intenção desta tese em analisar a compressibilidade de liners submetidos ao contato direto com agentes quimicamente agressivos, fato este que pode majorar os recalques do *liner* de fundo, sendo o recalque final a soma entre o recalque devido ao peso do resíduo e os recalques devido às reações químicas entre o *liner* e o líquido percolado do resíduo.

Conforme USACE (1995), reações químicas entre os materiais que compõem o liner e os resíduos dispostos neste, devem ser previamente analisadas. As incompatibilidades químicas entre os compostos do liner e do resíduo já foram motivos de estudos anteriores, principalmente pela possível formação de gases, e hoje em dia, cuidados especiais a respeito disso já passam a ser tomados.

Alguns antigos aterros, os quais receberam deposição resíduos ditos perigosos no passado, ou mesmo os aterros municipais, que recebem rejeitos domésticos, são exemplos da importância da verificação da compatibilidade química entre os compostos. Exemplos fornecidos pelo autor destacam a incompatibilidade

constatada entre solventes a base de alifáticos clorados e o alumínio, já que este contato forma gás clorídrico hidrogenado, o que gera risco de contaminação do ar no entorno do aterro ou até mesmo explosão em caso de falta de drenos específicos (USACE, 1995).

Um importante fator destacado pelo USACE (1995) é quanto a presença de água no interior da massa de resíduos, já que muitas das reações químicas são estimuladas pela presença da água. Outros fatores que devem ser considerados são fatores biológicos, que podem acelerar ou até mesmo estimular reações químicas em meio à camada de resíduos, reações estas muitas vezes não consideradas no projeto do *liner* de fundo. Os autores ainda destacam que os fatores que podem estimular as reações são basicamente o pH, temperatura, umidade, condições atmosféricas, características dos resíduos e sua idade, presença de água e a disponibilidade de nutrientes, os quais vão estimular as reações biológicas.

O material sólido disposto em um aterro pode variar seu pH com o tempo, dependendo das suas características e do meio. Resíduos urbanos possuem um pH médio entre 5 e 9, os quais são função principalmente das reações biológicas que ocorrem com a degradação destes (USACE, 1995).

Em casos onde há formação de gases, o pH também sofre variação. As águas que percolam por este resíduo conseqüentemente incorporam esta variação de pH, o que pode vir a comprometer as camadas subjacentes.

Durante as primeiras fases da vida do aterro de resíduos, decréscimos do pH por reações biológicas podem vir a comprometer a eficácia do *liner* de fundo, já que uma redução do pH gera um ambiente que estimula a solubilização de metais pesados (USACE, 1995).

Segundo Kashir & Yanful (2000), as águas ácidas provenientes de percolados de rejeitos de minas são em muito prejudiciais aos humanos e a qualquer tipo de plantas, e devem ser contidas, evitadas ou se possível, tratadas. Para a contenção ou controle da propagação destas águas em meio ao solo, os autores destacam que o emprego de barreiras verticais de contenção do tipo *slurry walls* podem vir a ser utilizados.

A remediação de locais contaminados por águas ácidas através do emprego de barreiras reativas foi primeiramente documentado no início dos anos 80, com o objetivo de diminuir o impacto ambiental a jusante das minas. Durante a última década, muitas pesquisas e grupos ambientalistas tiveram a possibilidade de avaliar os impactos gerados pelas mineradoras, principalmente de carvão mineral. Muitas das pesquisas em desenvolvimento nos nossos dias têm buscado um tratamento adequado às águas ácidas provenientes de minas, por meio da extração superficial de percolado ou por barreiras reativas (Gazea et al., 1996).

Uma das alternativas para diminuir o impacto ambiental a jusante do ponto de contaminação por águas ácidas é prover mudanças químicas na água, visto que a acidez estimula a solubilidade de metais. Mesmo não havendo uma contaminação por metais, apenas acidez, os níveis de ferro por exemplo, podem causar morte de certos organismos, isso tanto de forma aguda quanto crônica (Gazea et al., 1996).

Um dos interessantes meios pesquisados para neutralizar a acidez das águas das minas foi o emprego de barreiras de contenção reativas, que empregam cal na sua composição, visto a alcalinidade desta. Desta forma, é possível estabilizar o pH das águas e diminuir desta forma a solubilidade de metais, porém deve haver o monitoramento da concentração de CaO a jusante (Gazea et al., 1996).

A importância do pH na mobilidade de contaminantes em meio a camadas de solo é observada na Figura 2.22, onde percebe-se a grande faixa de variação da solubilidade de metais frente a variação do pH. Na Figura 2.23, é apresentada a variação da solubilidade de sulfatos de metais versus pH, onde se observa a diminuição da solubilidade de metais com o aumento do pH. É considerada importante tal figura porque a percolação de águas ácidas com presença de enxofre pode desencadear reações com os metais presentes no solo, formando os sulfatos.

A efetividade do tratamento de águas ácidas com barreiras reativas com incorporação de cal é reduzida nos casos onde o influente contém quantidades consideráveis de ferro. Isso porque a cal é rapidamente envolvida por precipitados de hidróxido de ferro, cessando desta forma a fonte potencial de alcalinidade (Gazea et al., 1996).

A intenção de gerar alcalinidade no meio através de tratamentos com sistemas anaeróbios com cal teve recentemente adquirido a atenção de pesquisadores ligados à área mineradora. Estão sendo desenvolvidos sistemas de

barreiras e de drenagem destinadas ao pré-tratamento de águas ácidas de minas, por meio do emprego da cal aos materiais componentes.

Partindo para uma visão mais direcionada aos fenômenos de transporte, os parágrafos a seguir fazem um resumo do conhecimento de alguns autores, principalmente Rowe et al. (1995).

As mais tradicionais e antigas formas de se conter os percolados provenientes de resíduo consiste na disposição destes no interior de depósitos argilosos, visto a baixa condutividade hidráulica do meio. Assim, a camada argilosa passa a ser uma espessa barreira entre o resíduo, seus percolados e o entorno, sejam aquíferos ou outros tipos de solo mais permeáveis. A partir desta metodologia, adotando-se depósitos de argila como liners naturais, diferentes modelos podem ser formados a partir das condições hidrogeológicas do local. Na Figura 2.24, apresenta-se um dos modelos possíveis de se ocorrer em depósitos naturais de argilas, onde percebe-se que o nível d'água e piezométrico estão próximos ao nível do terreno, com o rejeito submerso. Neste caso, destaca-se que os efeitos do transporte por advecção são teoricamente nulos, e o transporte dos contaminantes da massa de resíduo para o solo se dá apenas por diferença de concentração, ou seja, por difusão. Destaca-se não ser um tipo muito comum de disposição de resíduos atualmente, mas que foi muito empregado em décadas passadas (Rowe et al., 1995).

Um segundo modelo de disposição de resíduos em meio a depósitos argilosos naturais é apresentado na Figura 2.25. Neste caso, tem-se o filtro de fundo de coleta de percolado da massa de rejeitos abaixo do nível d'água, porém acima da superfície piezométrica, disposição esta que faz com que o transporte de contaminantes ocorra não apenas por difusão, mas também por advecção, visto que o percolado migra na direção vertical de cima para baixo, salvo nos casos onde haja fluxo horizontal. Assim, o transporte se dá pela soma de ambos os fatores.

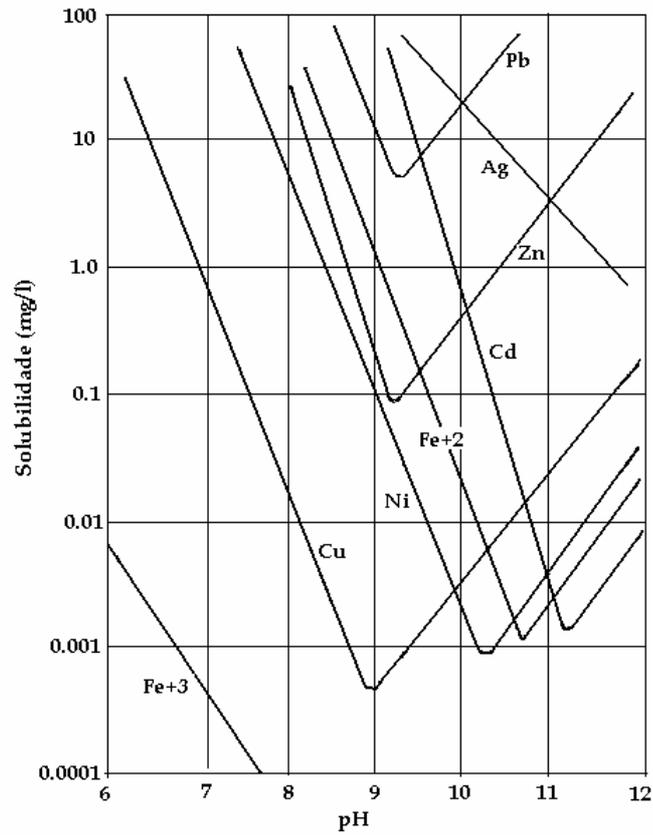


Figura 2.22– Variação da solubilidade de metais versus pH (Gazea et al., 1996).

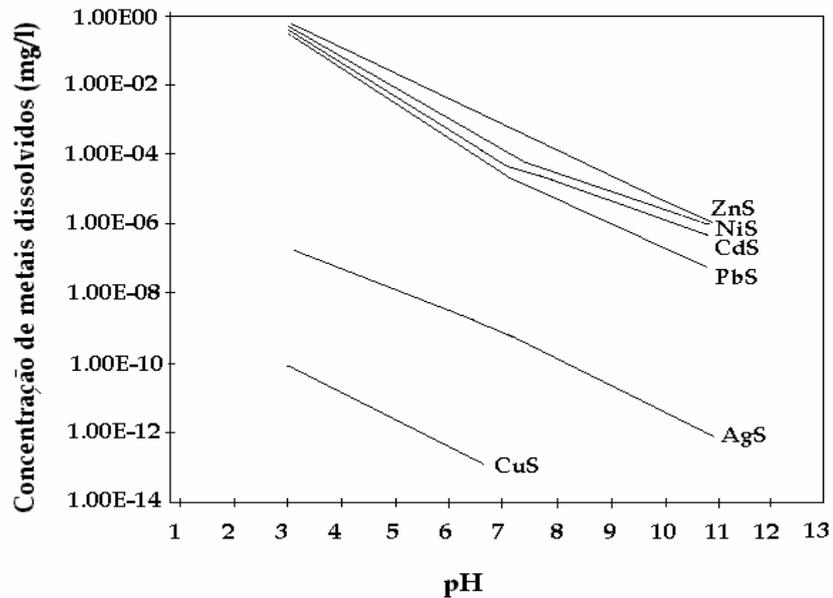


Figura 2.23 - Variação da solubilidade de metais com enxofre versus pH (Gazea et al., 1996).

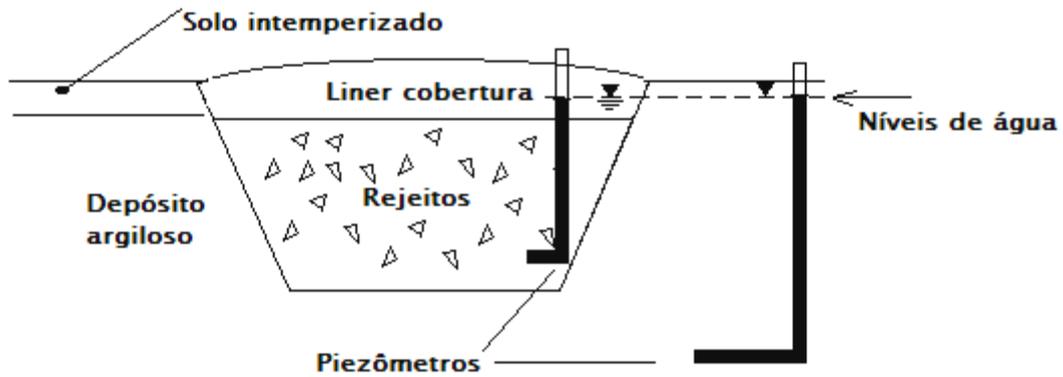


Figura 2.24 – Barreira natural envolvendo transporte por difusão (sem advecção) em depósitos argilosos (Rowe et al., 1995).

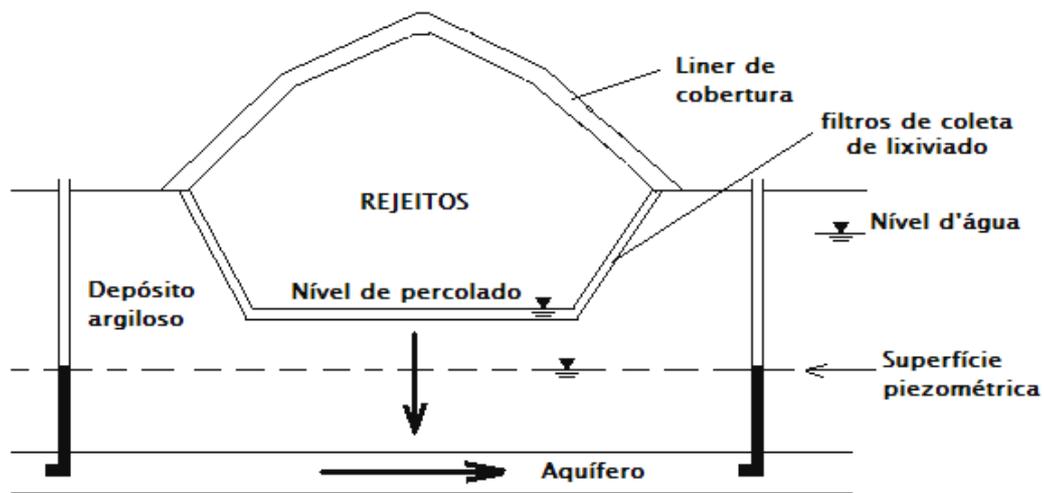


Figura 2.25 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).

Um caso que merece especial atenção e compreensão é o apresentado na Figura 2.26. Neste caso, percebe-se a presença do filtro de coleta de percolado abaixo do nível d'água e piezométrico. Neste caso, tem-se agindo de forma vertical descendente o transporte por difusão, e em sentido contrário, o transporte por advecção, visto que a condição apresentada caracteriza fluxo ascendente, o que faz com que o valor de transporte seja a diferença entre difusão e a advecção. Este modelo é encontrado na literatura sob o termo "*hydraulic trap*", e é considerada uma forma inteligente de dispor o resíduo por parte de muitos autores, porém deve-se assumir ou garantir que possíveis variações do nível piezométrico em diferentes estações do ano não acarretem em falha do processo de retenção dos contaminantes por advecção ascendente.

Passando a tratar de liners formados não por camadas naturais de argilas, mas por solos compactados artificialmente, também diferentes modelos podem ser empregados. O primeiro e mais simplista é o de uma camada simples de solo compactado, e um filtro de fundo para coleta de percolado, o chamado “*single liner*”, conforme ilustrado na Figura 2.27. O autor destaca que uma simples camada de *liner* e filtro deve ser adotado em duas situações; a primeira onde o solo natural apresenta uma condutividade hidráulica acima do desejado, o que o faz incapaz de ser empregado como “isolante hidráulico” do percolado contaminado. A segunda razão é quando o solo natural apresente adequada condutividade hidráulica, porém a presença de fissuras na camada natural faz com que ocorram caminhos preferenciais dos contaminantes por meio da barreira, havendo migração basicamente por difusão. Nestes casos, são indicados perfis com um *liner* simples. Espessuras desta camada simples de solo compactado são das mais variadas, ficando em torno de 1.20m em média.

Um segundo modelo de contenção por *liners* é o que apresenta ainda uma simples camada de solo compactado, porém dois sistemas de coleta de percolado por filtros, um acima e outro abaixo da camada isolante, conforme Figura 2.28. Essa opção pode ser adotada por vários motivos, como poropressões elevadas na base do *liner*, para remoção do volume percolado por entre a barreira quando é realmente importante que o percolado não alcance o aquífero, ou como o autor mesmo diz, por ser um resguardo do projetista em caso de vazamentos ou fissuras que podem a vir ocorrer na barreira.

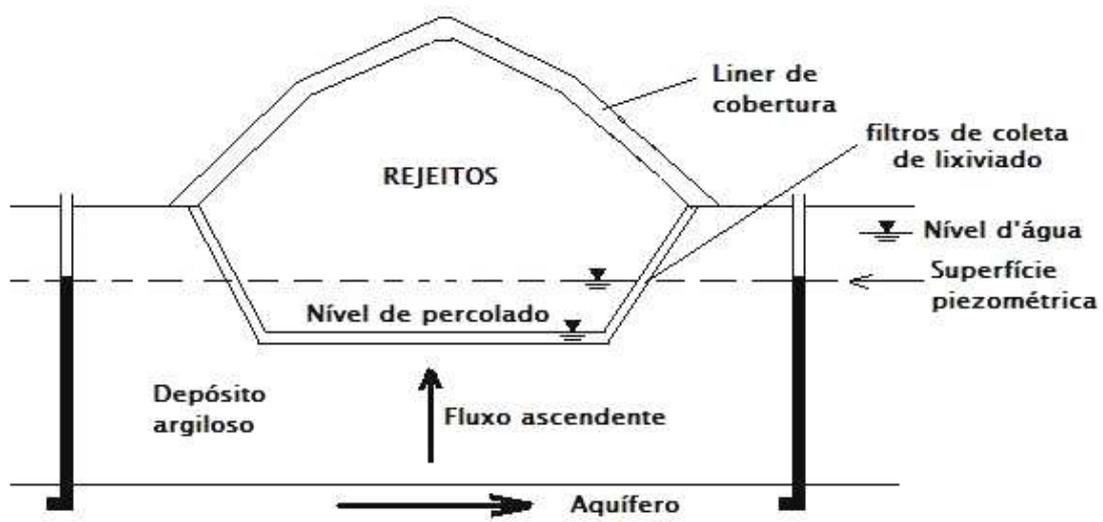


Figura 2.26 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).

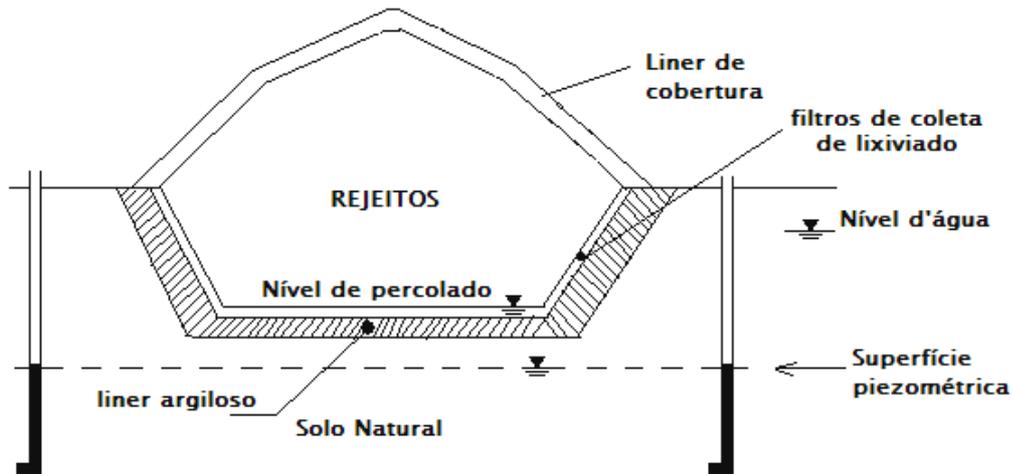


Figura 2.27 – Barreira envolvendo filtro para coleta de lixiviado com transporte por advecção e difusão (Rowe et al., 1995).

Outra forma ainda possível é a adoção de uma segunda barreira logo abaixo da segunda camada de filtragem. Esta forma é indicada para *liners* muito espessos, ou mesmo para casos onde não se tem grande conhecimento entre a interação solo-contaminante, prevendo desta forma dupla camada de proteção, conforme ilustrado pela Figura 2.29. Da mesma forma, somando-se ao sistema de dupla barreira, podem ser dispostos geossintéticos a fim de redução da camada de solo, ou apenas como fator de segurança.

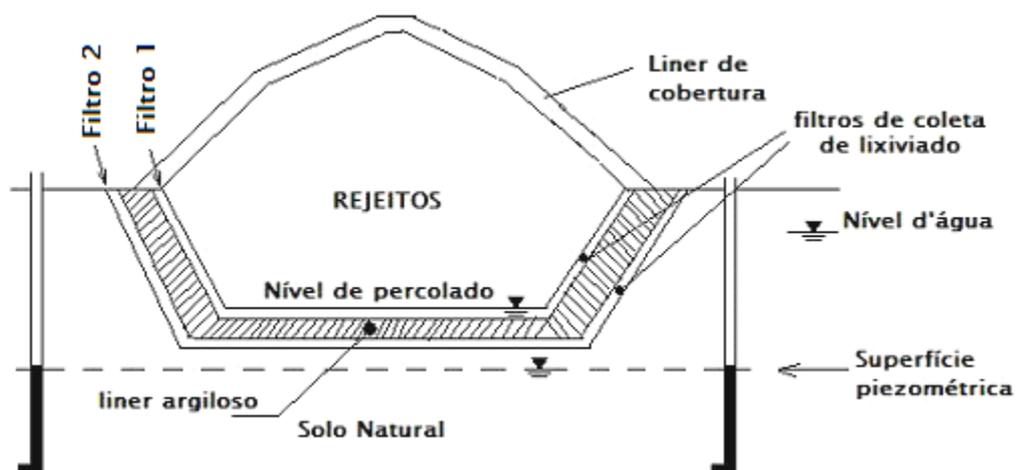


Figura 2.28 – Simples liner de contenção com sistema duplo de filtragem (modificado a partir de Rowe et al., 1995).

Os *liners* não se resumem apenas em barreiras impermeáveis horizontais, muitas vezes fazem-se necessárias barreiras verticais, basicamente onde o problema envolvendo o movimento dos contaminantes se dá pelo fluxo horizontal das águas subterrâneas. Destacam-se nestes casos os *cut-off walls* (barreiras verticais) e também os sistemas denominados *permeable surrounds* (barreiras hidráulicas permeáveis).

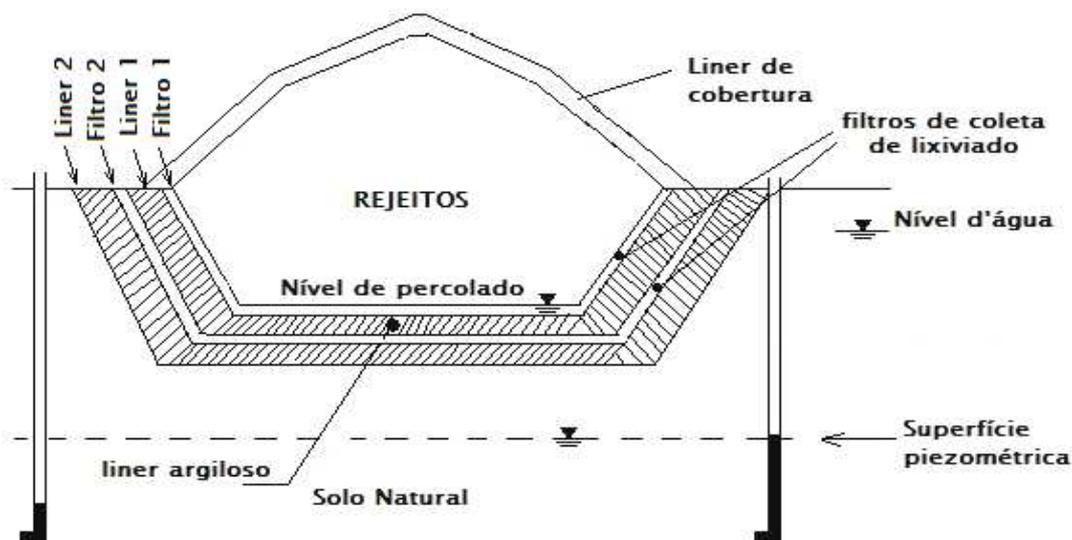


Figura 2.29 – Duplo sistema de contenção com também duplo sistema de filtragem (modificado a partir de Rowe et al., 1995).

Cut-off walls são geralmente empregados para limitar a movimentação de contaminantes de aterros já prontos, porém ineficientes. Destaca-se que também existem casos onde estas barreiras verticais fazem parte do projeto inicial de aterros, onde o problema com fluxo horizontal é mais acentuado. Rowe (2005) ainda salienta que estas barreiras são efetivas para contenção do transporte por advecção, nunca devendo se esquecer do transporte difusivo nestes casos. Ilustrações de barreiras verticais são apresentadas na Figura 2.30.

Outras formas de *liners* ainda poderiam ser destacadas, como o emprego de geossintéticos (geotubos, geomantas entre outros), emprego de rochas sãs como barreiras entre outros, porém salienta-se que essas informações não são ditas essenciais para a compreensão desta tese.

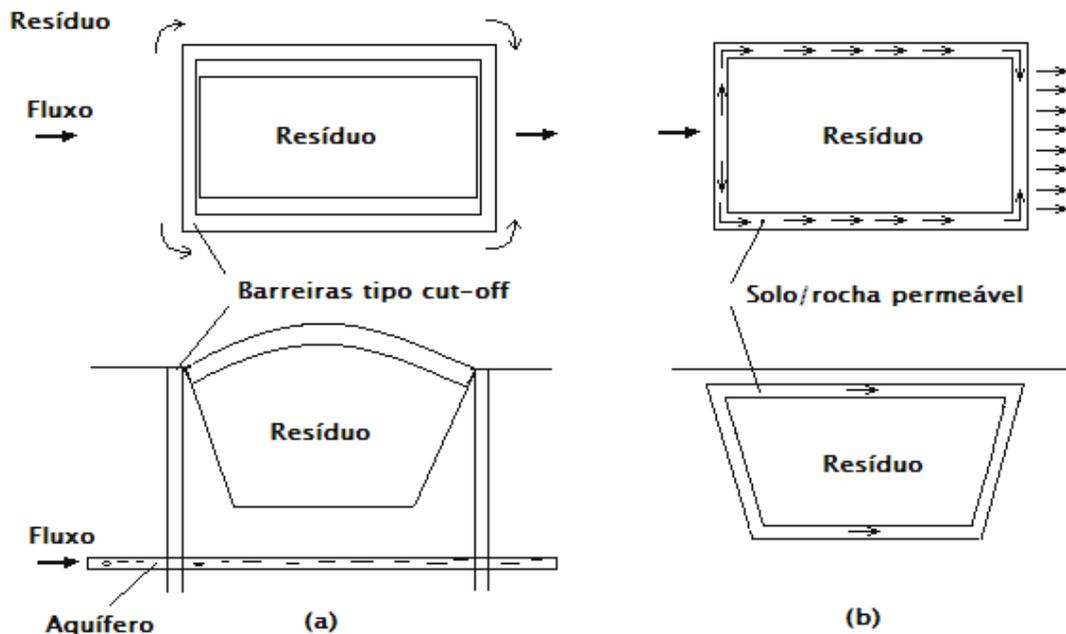


Figura 2.30 – Barreiras verticais do tipo cut-off (a) que desviam o fluxo através do emprego de liners verticais com baixa condutividade hidráulica; (b) que empregam filtros ao invés de liners, a fim de que o fluxo seja filtrado e encaminhado a pontos de descargas, sempre à jusante do aterro (Rowe et al., 1995).

2.3.2 Influência da mineralogia e fatores que interferem na condutividade hidráulica de barreiras

Um breve resumo dos principais itens que envolvem o conhecimento sobre a influência da mineralogia da estrutura, bem como os fatores que comandam a condutividade hidráulica de barreiras será abordado nos próximos parágrafos. Sugere-se para o estudo aprofundado de mineralogia: Proceedings of the International Mineralogical Association de 1980, Van Olphen (1977) e Grim (1953). Demais publicações relevantes e livros-texto os quais sugere-se são: Mitchell (1993), Yong e Warkentin (1975), Lambe e Whitman (1979) e Grim (1962).

A condutividade hidráulica de uma barreira impermeabilizante é afetada por fatores como o grau de saturação, o método empregado para compactação, esforço de compactação, gradiente hidráulico, tamanho dos aglomerados de partículas de solo, a distribuição dos tamanhos dos poros, a composição química do líquido permeante, índice de vazios, entre outros (Boynton & Daniel, 1985).

Rowe et al. (1995) destacam que um dos fatores que comandam a condutividade hidráulica de um solo para barreiras são os minerais que compõem a fração argila. Os principais grupos de minerais de argila são as caolinitas, ilitas, cloritas, esmectitas (montmorilonita) e vermiculitas.

Velde (1992) destaca que no estudo de argilas, é evidente que o conhecimento de suas propriedades leva a um melhor entendimento das interações químicas entre os contaminantes e o solo. O autor destaca que a retenção ou liberação de compostos químicos em meio ao solo é comandado pela fração argila. Salaria ainda que existe um vasto conhecimento sobre a formação e comportamento das argilas, porém este conhecimento torna-se ainda dito pequeno no que se refere ao comportamento destas em termos ambientais, ou seja, quando interagem com contaminantes químicos.

Os diferentes minerais de argila são compostos de diferentes combinações entre os tetraedros de sílica e os octaedros de Al e Mg. A dimensão quase idêntica dos tetraedros e octaedros ocasiona o compartilhamento dos átomos de oxigênio entre os mesmos, dando origem aos minerais 1:1. Quando os octaedros compartilham o oxigênio com dois tetraedros de sílica, originam-se os minerais 2:1.

De acordo com Velde (1992), os argilo-minerais são classificados em expansivos e não expansivos. Entre os expansivos, destacam-se a montmorilonita (à base em maior escala de Al, e em menor escala de Mg e Fe^{+2}) e a vermiculita (em maior escala, dominada pelos elementos Mg, Fe^{+2} e Al, e em menor escala por Fe^{+3}). Entre os não expansivos, destacam-se a ilita (dominada por K e Al em maior parte, e por Fe e Mg em menor escala) e a Caulinita (Al).

A caulinita possui carga elétrica negativa e fraco poder de retenção para a água, em comparação com os minerais dos outros grupos; praticamente não apresenta expansibilidade e torna-se plástica em teores de umidade relativamente baixos. As esmectitas ou montmorilonitas são caracterizadas pelo seu poder de retenção de água, expansibilidade elevada e por se tornar plástica em um teor de umidade superior ao correspondente ao da caulinita. As propriedades da ilita são intermediárias entre a caulinita e a esmectita (Maciel Filho, 1997).

O autor ainda destaca que a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_6$) apresenta uma estrutura simples com uma camada única de íons com coordenadas tetraédricas interligadas através de oxigênios a uma camada octaédrica de Alumínio.

A vermiculita, segundo Velde (1992), pertence a um grupo ainda com poucos estudos aplicados ao meio ambiente. Solos a base de vermiculita apresentam uma grande variedade de composições e estruturas.

A Figura 2.31 mostra uma representação esquemática de dois dos mais importantes tipos de argilo-minerais.

As caulinitas são argilo-minerais 1:1 e não apresentam cátions entre as camadas. A não existência de cátions e espaço para as moléculas de água entrarem entre as camadas fazem com que estas argilas não expandam. As illitas são argilo-minerais 2:1 que tem o potássio como cátion entre as camadas. Este cátion satisfaz a deficiência de cargas, diminuindo o potencial de expansão destas argilas. Por outro lado, os íons de sódio e cálcio presentes nos argilo-minerais 2:1 movem-se da superfície da argila na presença de água, ocasionando a entrada de água entre as camadas e conferindo alto poder de expansão ao argilo-mineral. O poder de expansão está relacionado à proporção de cátions trocáveis em tais argilas. As argilas montmorilonita são os argilo-minerais 2:1 que exibem maior poder de expansão (Mitchell, 1993).

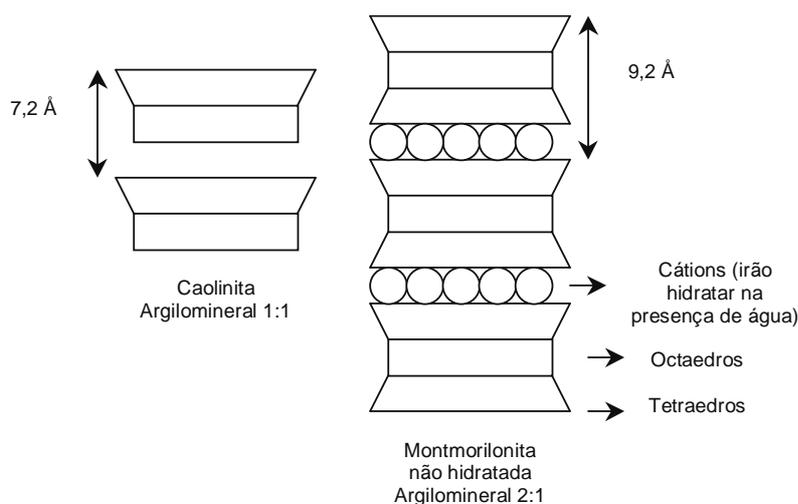


Figura 2.31 – Plaquetas de argila Caolinita e Montmorilonita (Mitchell (1993), adaptado por Heineck (2002)).

Kalteziotis et al (1994) observaram a tendência dos solos alcançarem um estado totalmente saturado com o aumento do esforço de compactação quando o solo encontrava-se com teores de umidade logo acima da umidade ótima, entre 2 a 4%. O mesmo foi observado por Daniel & Benson (1990) e Benson et al (1994). De acordo com Daniel (1993), os parâmetros de compactação típicos requeridos para um liner estariam dentro da mesma faixa de umidade citada acima (0 a 4% acima da umidade ótima) e a densidade deveria ser entre 100 a 95% da densidade máxima obtida em ensaio de compactação com energia Proctor Normal.

A percolação com agentes químicos também pode afetar a estrutura do solo, resultando no aumento da condutividade hidráulica em função da floculação das partículas ou do encolhimento do esqueleto do solo. De acordo com Broderick & Daniel (1990), se for possível prevenir as mudanças na estrutura do solo durante a percolação com um agente químico, poderemos manter a baixa condutividade hidráulica inicial do solo. Esta prevenção pode ser feita através da estabilização química, adicionando cimento ou cal para aumentar a resistência mecânica e tampar parcialmente os poros, ou através da estabilização mecânica, densificando a massa de solo. Este procedimento pode não ser eficiente caso o contaminante ataque a cimentação do *liner*. Os autores observaram que as partículas são mais resistentes à alteração (floculação ou orientação) quando estão em uma configuração mais densa, mostrando que o aumento do esforço de compactação possui um potencial enorme para a estabilização da argila contra ataque químico.

A compatibilidade dos solos com o líquido permeante também deve ser considerada quando os mesmos são utilizados em barreiras hidráulicas para aplicações ambientais. Compatibilidade significa que a permeabilidade da barreira não é alterada pelo líquido permeante, que pode provocar várias alterações químicas, discutidas a seguir.

Segundo Broderick & Daniel (1990), muitos compostos químicos orgânicos tendem a encolher a dupla camada de íons que está ao redor das partículas de argila, causando a floculação das mesmas. Esta floculação resulta em um encolhimento no esqueleto do solo e no aparecimento de fissuras. Os compostos orgânicos podem também desidratar as zonas entre as camadas de argilas expansivas. A combinação de floculação, fissuração e redução da espessura da dupla camada de íons leva ao aumento da condutividade hidráulica. Os líquidos

inorgânicos também podem ocasionar aumento na condutividade hidráulica. Mudanças na valência dos cátions ou concentração de eletrólitos da água são fatores responsáveis por alguns destes aumentos. Ácidos e bases também podem atacar solos argilosos dissolvendo os minerais do solo.

A dissolução dos argilo-minerais pode ocorrer sob condições adversas de pH, onde permeantes cáusticos tendem a degradar o tetraedro de sílica e os fluídos ácidos causam a dissolução da camada octaédrica (Favaretti et al, 1994).

A Figura 2.32 apresenta o comportamento de dois dos principais argilo-minerais em termos de solubilidade sob diferentes pH. Sob condições ácidas, a alumina permanece em seu estado sólido junto ao solo, enquanto que a sílica passa a compor o permeante na forma dissolvida, visto haver um grande aumento da solubilidade deste sob baixo pH. Ocorrendo um pH neutro, o autor destaca que estes argilo-minerais são praticamente insolúveis. Sob pH alcalino, tanto a sílica quanto a alumina apresentam um grande crescimento de suas solubilidades, de forma até similar. Porém, destaca-se que sob condições fortemente ácidas (pH entre 0 e 2), a alumina passa a apresentar-se novamente com alta solubilidade, de forma até mais acentuada do que a sílica, a qual já se solubiliza a um pH de aproximadamente 3 unidades, sendo este comportamento não provido na Figura 2.32, visto que o autor salienta serem casos raríssimos pH inferior a 3 unidades.

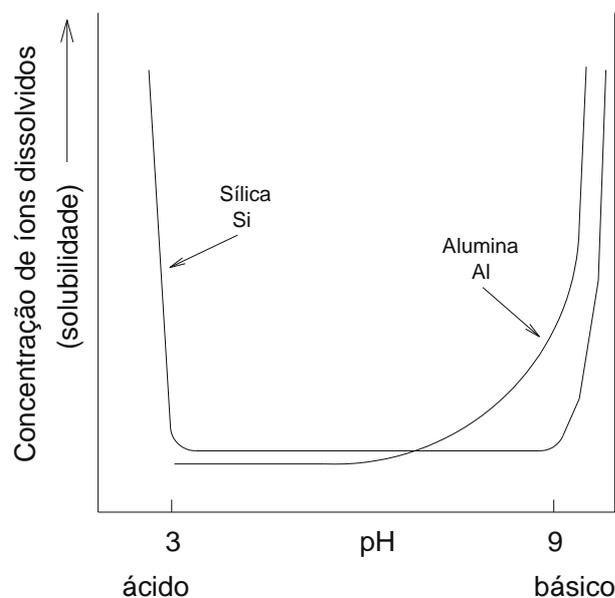


Figura 2.32 – Solubilidade da sílica e alumina com base no pH da solução percolante.

Bowders & Daniel (1987) desenvolveram um estudo cujo objetivo foi determinar qual a concentração de um composto orgânico que poderia alterar significativamente a condutividade hidráulica de uma argila compactada. Os líquidos permeantes utilizados foram metanol, ácido acético, heptano, tricloroetileno e água. Ao final, os autores confirmaram a hipótese de que se um líquido orgânico não afeta as características de sedimentação ou os Limites de Atterberg, o líquido não irá afetar a condutividade hidráulica da argila. Se o líquido afetar as características de sedimentação ou os Limites de Atterberg, ele poderá ou não afetar a condutividade hidráulica. Os autores indicam que seria necessária a realização de testes de condutividade hidráulica para detectar a influência do líquido permeante nessas condições.

Kämpf et al. (2000) destinam algumas linhas de sua publicação para destacar a influência do argilo-mineral presente no solo no processo de acidificação. Destacam ser a caulinita o argilo-mineral mais estável, e menos afetado pela acidificação, ao contrário da esmectita, que apresentou uma acelerada intemperização devido à acidez gerada pela oxidação da pirita, o que conseqüentemente aumentou os níveis de Al nestes casos.

Hueckel et al (1997) desenvolveram modelos baseados em porosimetria de mercúrio e testes de condutividade hidráulica. Os ensaios de laboratório mostraram que as argilas podem aumentar a condutividade hidráulica em até 4 ordens de magnitude quando permeadas com compostos químicos orgânicos sob tensões muito baixas. As causas do aumento da condutividade hidráulica seriam a evolução da distribuição do tamanho dos poros, mudanças na constante dielétrica, mudança da espessura da dupla camada de íons e floculação da argila.

Gradientes hidráulicos elevados tendem a carrear as partículas finas do solo, ocasionando problemas como retenção das partículas finas na parte final do corpo de prova, reduzindo a condutividade hidráulica e também ocasionando que as partículas finas possam ser totalmente carregadas dos solos mais granulares, aumentando a condutividade hidráulica. Em geral, devem ser utilizados gradientes hidráulicos que se aproximem aos valores encontrados em campo, como foi empregado nesta tese.

A condutividade hidráulica do solo varia com a temperatura em função da variação da viscosidade do líquido permeante com a temperatura. Com água, a condutividade hidráulica varia aproximadamente 3% para cada 1°C de mudança na temperatura (ver norma ASTM D 5084). As correções para os efeitos da temperatura são facilmente feitas. Entretanto, para ensaios de longa duração pode ser necessário o controle de temperatura para evitar os efeitos da variação da viscosidade na condutividade hidráulica do material (Heineck, 2002).

CAPÍTULO 3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo objetiva descrever os materiais empregados na pesquisa, os métodos e metodologias empregados, bem como descrever os equipamentos utilizados ou mesmo desenvolvidos neste estudo.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste item é descrito o programa experimental da tese, o qual objetivou a investigação do comportamento de um solo com e sem cimentação quando submetido ao ataque químico por substância ácidas. Para tal, foi desenvolvido um programa de ensaios que visa analisar fatores como compressibilidade e resistência ao cisalhamento das amostras, bem como modelar o transporte de contaminantes em meios porosos.

Todas as amostras, tanto para ensaios de coluna quanto para ensaios triaxiais, foram moldadas com uma umidade de 14,2% (ótima) e peso específico seco máximo de 17,6 kN/m³, dados estes obtidos a partir de um ensaio de compactação realizado com energia Proctor normal.

3.1.1 Ensaios Edométricos modificados

Os ensaios edométricos modificados tiveram como variáveis os seguintes fatores:

- Gradiente hidráulico;
- Nível de cimentação;
- Concentração de ácido percolado;

Os ensaios edométricos realizados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Ensaios executados no edômetro modificado.

CP	% cimento	% ácido no percolante	Gradiente Hidráulico	Densidade (kN/m ³)	Índice de vazios	Umidade moldagem (%)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)
1	0	0	10	17,6	0,506	14,2	10,00	7,00
2			20					
3		2	10					
4			20					
5		6	10					
6			20					
7		10	10					
8			20					
9	1	0	10	17,6	0,506	14,2	10,00	7,00
10			20					
11		2	10					
12			20					
13		6	10					
14			20					
15	2	0	10	17,6	0,506	14,2	10,00	7,00
16			20					
17		2	10					
18			20					
19		6	10					
20			20					

3.1.2 Ensaios triaxiais de carregamento isotrópico

O programa experimental almejou investigar da mesma forma o comportamento isotrópico das diferentes formações propostas como *liners* em contato com efluentes ácidos. Os corpos de prova passaram inicialmente pela fase de percolação de efluentes ácidos no laboratório ENVIRONGEO da UFRGS, e foram ensaiados posteriormente no Laboratório de Mecânica de Solos da Universidade de Manitoba.

A Tabela 3.2 apresenta as diferentes combinações de *liners* analisados sob carregamento isotrópico a altas tensões de confinamento.

Tabela 3.2 – Ensaio de carregamento isotrópico.

CP número	% cimento	% ácido no percolante	Gradiente Hidráulico	Índice de vazios	Peso Específico Seco (kN/m ³)	Umidade (%)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)
1	0	0	10	0,498	18,0	15,0	9,88	5,12
2		2	10	0,491	18,1	14,8	10,15	4,96
3		6	10	0,539	17,6	15,2	10,15	4,88
4	1	0	10	0,562	17,3	13,6	10,19	5,18
5		2	10	0,600	16,9	14,7	9,95	4,85
6		6	10	0,455	18,6	14,6	10,02	4,82
7*		6	10	0,534	17,6	12,2	10,12	5,10
8	3	0	10	0,566	17,2	13,7	10,03	5,10
9		2	10	0,587	17,0	15,0	10,05	5,00
10		6	10	0,580	17,1	14,8	9,98	4,96

* repetição;

** as densidades, índices de vazios, altura e diâmetro das amostras foram determinados no momento da desmoldagem das amostras, e devido a prováveis reações ocorridas durante a cura e ao emprego de moldes distintos para as amostras, estas não puderam ser ensaiadas a partir de um mesmo índice de vazios.

3.1.3 Limites de Atterberg

Foram investigadas as influências da percolação de diferentes concentrações de ácido sulfúrico nos limites de plasticidade e liquidez do solo, em amostras que provém dos ensaios no edômetro, após secagem. Estes ensaios foram realizados em amostras não cimentadas, após o término do ensaio de coluna.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1 Solo Residual de Arenito – Formação Botucatu - SRAB

O solo utilizado como base dos experimentos é um solo residual de arenito, da formação Botucatu (SRAB), proveniente de um bairro da cidade de São Leopoldo, região metropolitana de Porto Alegre (Figura 3.1). Um grande número de pesquisas utilizando este solo foram realizadas nos últimos anos neste programa de Pós-Graduação: Núñez (1991), Prietto (1996), Thomé (1999), Ulbrich (1997), Heineck (2002), Knop (2003), Azambuja (2004), Cruz (2004), Foppa (2005) entre outros.

Ensaio de caracterização do SRAB foram realizados nesta pesquisa, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.3. Na Tabela 3.4, são apresentadas propriedades físico-químicas e mineralógicas obtidas por Núñez (1991). Na Figura 3.2, é apresentada a curva granulométrica representativa do solo empregado nos ensaios. Na Figura 3.3, são apresentadas curvas de compactação do solo determinadas por diferentes autores.

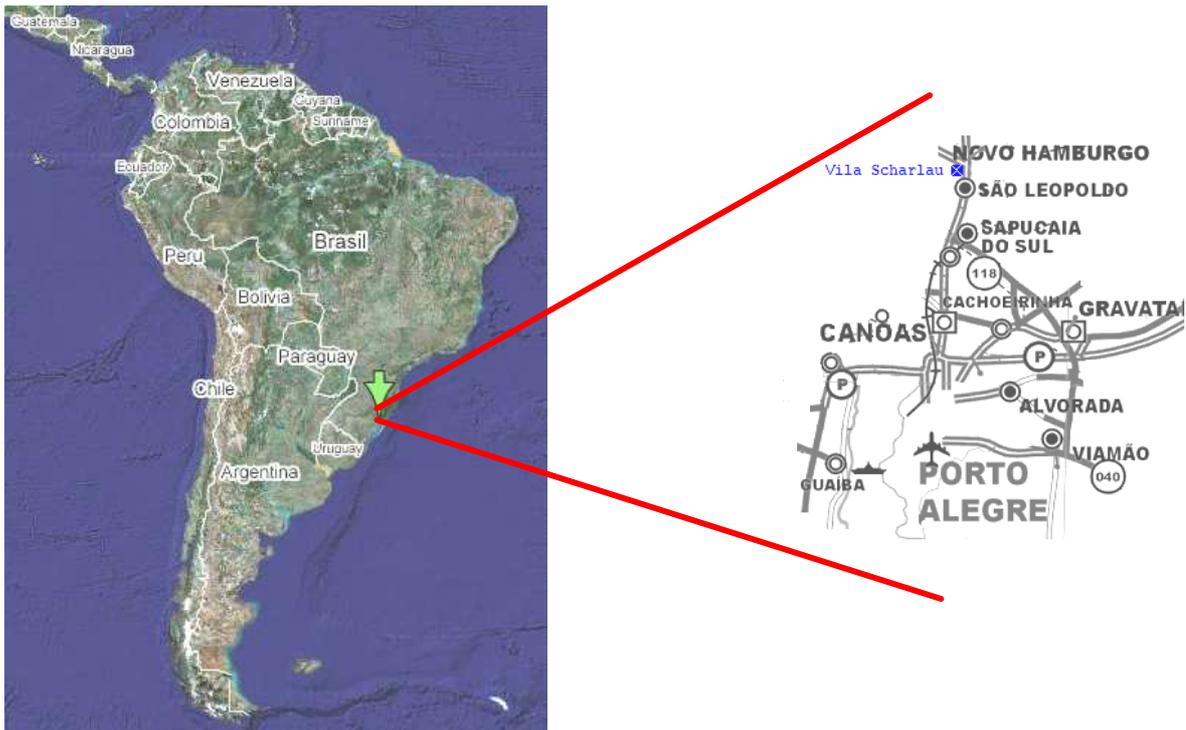


Figura 3.1 – Localização da jazida de solo residual de arenito - formação Botucatu.

Núñez (1991) determinou as principais propriedades físico-químicas do solo residual, com ênfase na mineralogia e na composição química da fração argila. Todas as análises realizadas indicaram a predominância do argilo-mineral caulinita. Thomé (1999) confirmou a predominância do argilo-mineral caulinita através da

análise de fotomicrografias do SRAB, onde observou-se a predominância de partículas na forma de placas hexagonais, características deste argilo-mineral.

Tabela 3.3 – Índices Físicos do SRAB.

Peso específico real dos grãos	26,4 kN/m ³
Diâmetro médio, D ₅₀	0,09 mm
Limite de liquidez, LL	22 %
Limite de plasticidade, LP	19 %

Fonte: Núñez (1991).

Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas e mineralógicas do SRAB.

	Modo de preparação da amostra	Minerais	Fonte
Difratograma de raio X	Pó – Mineralogia total	Quartzo, Caulinita e traços de Hematita	Martins (2001)
	Natural	Caulinita e traços de Muscovita	
	Calcinada, Glicolada e Formamida	Quartzo e traços de Muscovita	
Análise química da fração argila	SiO ₂	9,70%	Núñez (1991)
	Al ₂ O ₃	6,69%	
	FeO ₃	1,21%	
Análise físico-química do solo	pH	4,7	
	Matéria orgânica	0,0%	
	CTC	3,01 mequiv/100g	

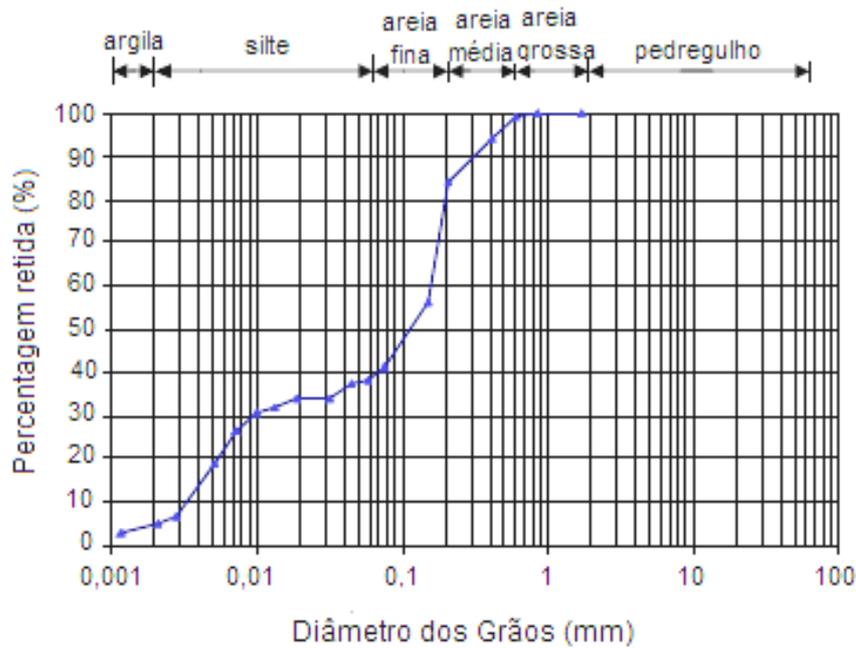


Figura 3.2 – Curva granulométrica do solo residual de arenito - formação Botucatu.

Verifica-se que o material é composto por aproximadamente 5,0% de argila (< 0,002mm), 36,4% de silte (0,002 a 0,074mm) e 58,6% de areia, sendo que desta percentagem 52,6% é de areia fina (0,074 a 0,42mm) e 6,0% de areia média (0,42-2,0mm). Assim sendo, o solo pode ser geotecnicamente classificado como sendo uma areia silto-argilosa, e como SM (areia siltosa), segundo a classificação unificada (ASTM D 2487, 1993).

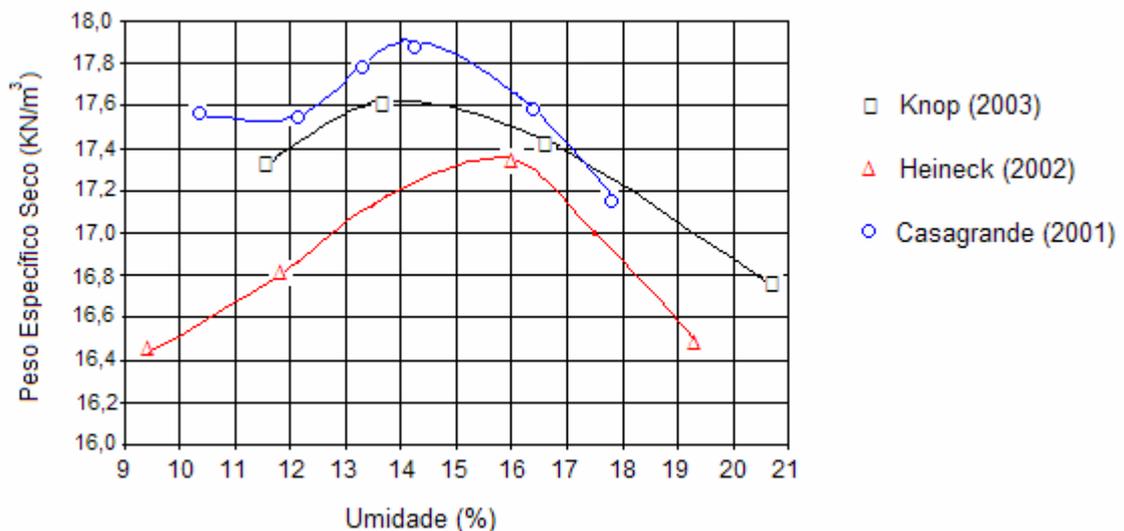


Figura 3.3 – Curvas de compactação do SRAB – Energia Proctor normal.

3.2.2 Cimento Portland

Adotou-se cimento do tipo Portland, de alta resistência inicial (CP-V ARI) para o melhoramento das condições mecânicas do solo em estudo. Este cimento foi adquirido junto ao comércio da cidade de Porto Alegre. A composição do cimento CP-V, segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), está apresentado na Tabela 3.5. Ainda de acordo com a ABCP, a alta resistência inicial do cimento Portland CP V – ARI deve-se a uma diferente composição do clínquer, em termos de quantidade dos componentes. A Tabela 3.6 fornece informações quanto a tempo de pega e resistência.

Tabela 3.5 – Teor de componentes do cimento Portland (% massa).

Sigla	Clínquer + sulfatos de cálcio	Material carbonático
CP V - ARI	95 – 100%	0 – 5%

Fonte: ABCP (2003)

Tabela 3.6 – Características físicas e mecânicas do cimento CP V – ARI.

	Finura	Tempo de pega		Resistência à compressão			
	Massa específica (kg / m ³)	Início (min)	Fim (min)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
Média	3,11	195	296	23,5	39,2	45,2	53,3
Mínimo	3,11	165	258	22,1	37,8	41,6	51,4
Máximo	3,11	218	365	25,2	41,8	47,2	53,6
Desvio Padrão	0,00	14	27	0,9	0,9	1,2	1,3

Fonte: ABCP (2003).

3.2.3 Ácido Sulfúrico

O líquido agressivo que foi empregado na pesquisa é o ácido sulfúrico, em baixas e médias concentrações. O uso deste material se justifica pelo objetivo de simulação do comportamento de campo de *liners* de aterros de resíduos provenientes da extração de carvão, onde há presença de pirita, que em contato com água, forma o ácido sulfúrico.

Foi empregado ácido sulfúrico – H_2SO_4 industrial 95-98% para as simulações em laboratório. As especificações do ácido sulfúrico empregado são apresentadas na Tabela 3.7. O ácido caracteriza-se por ser um líquido denso, oleoso, incolor, inodoro e altamente corrosivo, ponto de congelamento de $10,5^\circ C$. É não inflamável, sendo miscível em todas proporções com H_2O , com grande desprendimento de calor.

O ácido sulfúrico reage com a maioria dos metais, em uma reação de deslocamento simples, com a formação de gás hidrogênio e o sulfato do metal correspondente. O ácido sulfúrico diluído ataca o ferro, o alumínio, o zinco, o manganês e o níquel; o estanho e o cobre já precisam de ácido quente concentrado. O chumbo e o tungstênio são inertes ao ácido sulfúrico.

De acordo com os órgãos ambientais, o ácido sulfúrico se enquadra no índice 3 quanto a saúde (severo), 0 em inflamabilidade, reatividade 3 (severo), e perigo extremo em caso de contato, nível máximo (4).

O ácido sulfúrico não se enquadra como inflamável, porém seu contato com meios que contenham metais pesados forma gás hidrogênio, que por sua vez é altamente suscetível à explosão.

3.2.4 Águas

Para a percolação dos corpos de prova, foi empregada água destilada. A limpeza dos equipamentos se deu com água proveniente da rede pública de abastecimento junto a reagentes, visando neutralizar o efeito e possível contaminação com ácido.

Tabela 3.7 – Especificações do ácido sulfúrico empregado nos ensaios

Teor de H ₂ SO ₄	95 a 98%
Máximo de Impurezas	
Amônia – NH ₄	2 mg/kg
Arsênico - As	0,01 mg/kg
Cloretos – Cl	0,2 mg/kg
Cor – APHA	10
Ferro – Fe	0,2 mg/kg
Mercúrio – Hg	5 mg/kg
Metais pesados (com Pb)	1 mg/kg
Nitrato – NO ₃	0,5 mg/kg
Resíduo após ignição	5 mg/kg
Substâncias que reduzem permanganato	2 mg/kg
Densidade a 20/4 °C	1,820 g/cm ³ mín
Teor de Ferro	30,0 mg/kg máx.

Fonte: Fabricante Quimex

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Neste item serão abordados e especificados os equipamentos utilizados nesta pesquisa.

3.3.1 Edômetro modificado

3.3.1.1 Apresentação

Foi desenvolvido uma câmara edométrica modificada, a fim de se investigar diferentes comportamentos a partir do mesmo ensaio. Na fase inicial, o equipamento permite analisar o transporte de contaminantes pelo método da advecção e dispersão hidrodinâmica. Na fase final, é possível analisar o comportamento tensão versus deformabilidade do material.

Entre os objetivos para com o novo equipamento, pretendeu-se projetar um dispositivo que permitisse:

- monitorar a variação de altura do corpo de prova nas diferentes etapas do ensaio;
- aplicar pressões verticais passíveis de serem integralmente transmitidas ao longo de toda a altura do corpo de provas, entre 50 e 4000 kPa;
- aplicar e controlar as cargas hidráulicas aplicadas ao corpo de prova;
- percolar pelo corpo de prova um material agressivo, e garantir a compatibilidade química entre o equipamento e os contaminantes;
- quantificar o volume de líquido percolado através do corpo de prova;

3.3.1.2 Análise das compatibilidades

A fim de se obter um equipamento que não sofresse ataque químico do ácido sulfúrico, foi realizado um estudo prévio dos possíveis materiais passíveis de serem empregados na fabricação dos componentes do equipamento. A literatura pesquisada recomenda o emprego de matéria-prima da câmara e da tubulação à base de PVC ou teflon. O emprego de aço inox é condicionado à concentração em que o ácido sulfúrico será empregado, não sendo recomendado para contato direto para com o ácido, devido a formação de gases muitas vezes explosivos quando do contato entre o ácido sulfúrico e metais pesados.

Foi empregado aço inoxidável V316L como da matéria-prima dos anéis de adensamento, tampas, bases, *top caps*, pistões de aplicação de carregamento, bem como as válvulas (segundo ISO 6431). As tubulações empregadas foram de teflon, quimicamente indicada ao contato com o agente agressivo em estudo.

3.3.1.3 Concepções

Top Cap

Peça de seção circular, com diâmetro igual ao diâmetro interno do anel de adensamento, com várias perfurações verticais que possibilitam a passagem do percolante. O mesmo tem funções acumuladas de disco poroso e de transmissão de

cargas de forma uniforme ao corpo de prova. Na face superior deste, foi disposta uma reentrância circular para acoplagem do pistão. Na face inferior, tem-se uma superfície horizontal com várias perfurações, que ligam a face inferior à superior, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Tampa

A tampa da câmara possui 3 entradas, sendo duas verticais e uma horizontal. Verticalmente, uma perfuração que permite a inserção do pistão, o qual tem por função a transferência das cargas ao *top cap*, e conseqüentemente ao corpo de prova. Esta perfuração vertical possui um rasgo interno circular para colocação de *o-ring* de vedação. Outra perfuração vertical possibilita a saída do ar que possa estar no interior do sistema, sendo após fechada através de um tampão. Horizontalmente, uma entrada permite a entrada do líquido percolante oriundo do reservatório.

A tampa tem na face inferior um rasgo anelar para alojar *o-ring* de vedação e outro rasgo circular onde há a entrada do líquido percolante e onde o *o-ring* é pré-disposto, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Base

A base tem formato circular com mesmo diâmetro da tampa. Possui lateralmente uma perfuração que permite a saída do percolado. É provida de um rasgo circular concêntrico para alojar uma pedra porosa. Possui também rasgo anelar para alojamento do *o-ring* de vedação. Abaixo, a tampa possui um rasgo circular para a acoplagem desta à prensa de adensamento existente, a qual possui uma saliência circular na posição onde a câmara é disposta.

Cilindro

Trata-se de um cilindro vazado com espessura de parede projetado de maneira a absorver sem deformações os esforços que serão aplicados. Possui 70mm de diâmetro e 100mm de altura, com base na experiência anterior de Moncada (2004) e de Rowe et. al (1988).

Hastes de fixação

A estanqueidade foi garantida pela vedação por meio de *o-rings*, os quais foram comprimidos pela ação de hastes metálicas de amarração, que conectam a tampa à base.

Sistema de pré-carregamento

Foi construída um sistema que possibilita a aplicação do pré-carregamento ao corpo de prova dito de bancada, ou seja, que foi submetido à percolação ácida sem que a prensa de adensamento seja ocupada. Desta forma, enquanto uma câmara encontra-se na fase de percolação, uma segunda já se encontra na fase de carregamento, otimizando o tempo de ensaio, visto que somente se dispôs de uma única prensa nesta pesquisa. Este sistema consta em um pórtico metálico ligado ao pistão, conforme ilustrado na Figura 3.5.

Este pórtico foi projetado através do emprego de barras vazadas de alumínio e perfis metálicos, buscando uma resistência adequada bem como baixo peso próprio. O pré-carregamento do pistão devido ao peso próprio do pórtico, bem como perdas por atrito entre o pistão e o *o-ring* de vedação foram considerados no momento da calibração do equipamento.

Instrumentações

A medição da variação da altura da amostra foi monitorada por meio de extensômetros digitais, colocados em contato com a extremidade superior do pistão, que penetra na tampa da célula de adensamento. Os extensômetros empregados são da marca *Mitutoyo Corporation, Digimatic Indicator*, Modelo ID-U1025, faixa de curso de 0,01 – 25,4mm.

Carga hidráulica

A aplicação de carga hidráulica nas câmaras é assegurada por diferença de cota entre a superfície de líquido percolante armazenado em um reservatório fixado em uma altura definida, de maneira a propiciar o gradiente hidráulico desejado.

A carga hidráulica é assegurada mantendo-se um ΔH de 100cm (gradiente 10) e ΔH de 200cm (gradiente 20). O mecanismo de aplicação das cargas hidráulicas é apresentado na Figura 3.6.

O reservatório possui uma saída por meio de engate rápido, fazendo a ligação por meio de tubos de teflon à câmara de adensamento. Possui lateralmente uma cavidade por onde são realizadas as leituras de condutividade elétrica e pH.

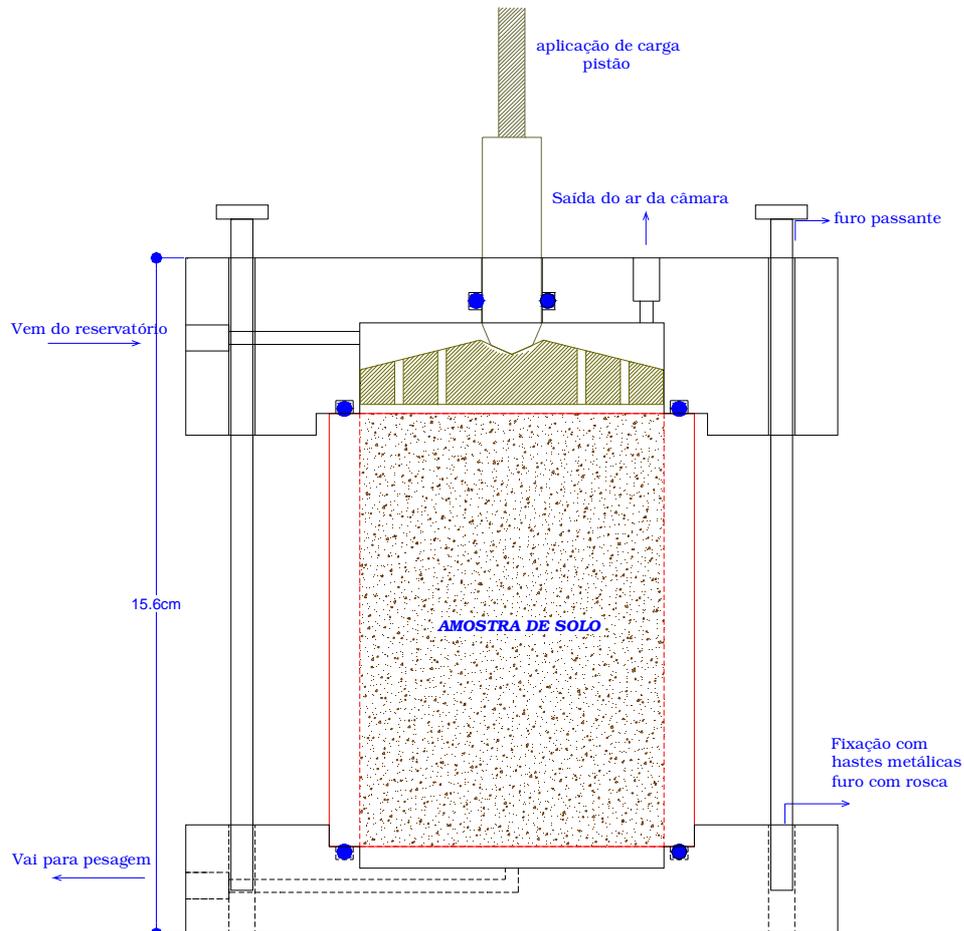


Figura 3.4 – Ilustração da câmara de adensamento modificada.

Quantificação do efluente

O percolado foi quantificado em termos de volume e concentração. O volume foi determinado através do conhecimento do peso específico do percolado, bem como de sua massa. O volume também foi monitorado em termos de escala graduada no frasco de armazenamento. A concentração de contaminante foi monitorada através de correlação direta da condutividade elétrica para com a concentração do agente agressivo quimicamente. O percolado foi coletado em frascos de vidro, inertes quimicamente ao ácido sulfúrico.

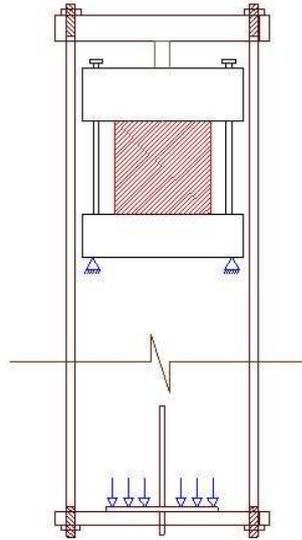


Figura 3.5 – Pórtico para aplicação de carga vertical.

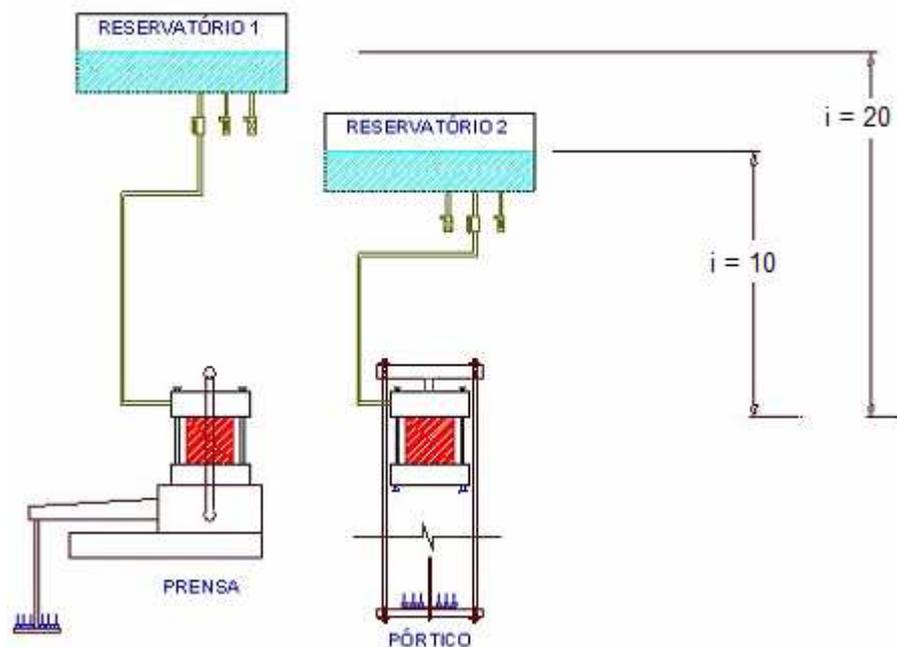


Figura 3.6 – Sistema de aplicação de carga hidráulica e carga vertical axial.

Outros equipamentos

As câmaras desenvolvidas nesta tese foram acopladas a uma prensa de adensamento padrão, com braço de alavanca que majora os carregamentos em 11 vezes, conforme apresentado na Figura 3.7. A percolação ácida de uma das câmaras ocorreu sobre a bancada, sem a necessidade do uso da prensa nesta fase. Para os carregamentos axiais, a câmara de bancada foi adaptada à prensa.

Para a verificação da condutividade elétrica do efluente, que foi comparada à condutividade do líquido presente no reservatório superior, foi empregado um condutímetro marca Analion, modelo C-701.

O monitoramento da massa de percolado se fez possível através do emprego de uma balança digital com precisão de 0,01 gramas.

O pHmetro empregado foi da marca Analion modelo PM-608.

A compactação do material no interior do cilindro foi realizado com auxílio de uma prensa marca *Wykeham Farrance*.

Resumidamente, cada célula é composta por uma tampa, uma base, um cilindro vazado para acondicionamento da amostra, um *top cap*, um sistema de medição da variação de altura do corpo de prova por meio de extensômetros digitais, por um sistema de aplicação da carga hidráulica (reservatórios), por um pórtico de metal para a aplicação da carga vertical (para a câmara de bancada), uma prensa de adensamento convencional, conexões e válvulas. Na Figura 3.8 é possível observar as peças usinadas, bem como a câmara montada.



Figura 3.7 – Bancada com equipamentos desenvolvidos.

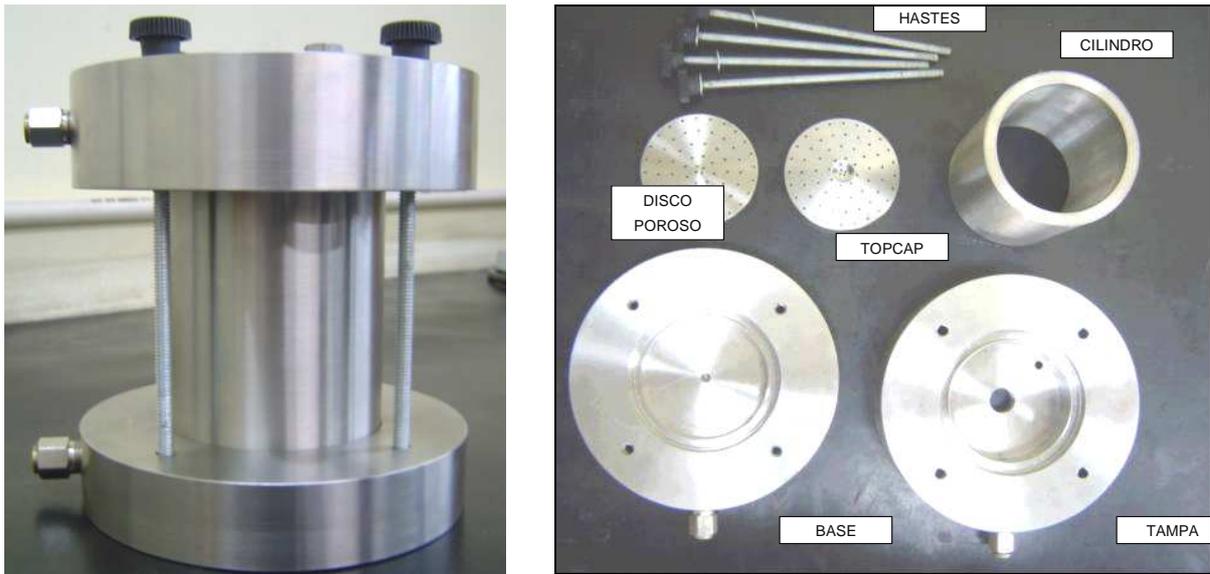


Figura 3.8 – Câmara montada e peças usinadas.

3.3.2 Equipamento Triaxial – Ensaios Isotrópicos

O equipamento utilizado para compressão isotrópica das amostras foi o da Universidade de Manitoba, Winnipeg, Canadá. O equipamento consiste de uma câmara triaxial que permite a aplicação de altas tensões confinantes ao corpo de prova, da ordem de 8 MPa, um conjunto de transdutores de deslocamento linear para a medição da variação volumétrica diretamente no corpo de prova, um sistema composto por duas buretas (uma conectada ao topo e outra à base do corpo de prova) para a medição externa da variação volumétrica, um sistema de interface ar/óleo para a aplicação da tensão confinante, três transdutores de pressão com capacidade de 10 MPa, sendo um conectado ao interior da câmara triaxial para medição da tensão confinante, um segundo conectado à base e um terceiro ao topo do corpo de prova para a medição das poro-pressões, sistema todo interligado a um microcomputador dotado de um conversor analógico/digital para a aquisição dos dados.

A aplicação das tensões confinantes se deu pelo emprego de óleo siliconado como fluido dentro da câmara. O emprego de óleo ao invés de água se deve a este possuir uma maior viscosidade, minorando o número de possíveis vazamentos da câmara quando em altas tensões de confinamento, bem como por possuir baixa condutividade elétrica, o que permite o emprego de transdutores de deslocamento linear dentro da câmara triaxial sob alta pressão.

A medição das deformações diretamente no corpo de prova se deram através do emprego de quatro LVDT's com curso máximo de 24mm dispostos de forma radial, monitorando variações no diâmetro da amostra, e um LVDT com curso de 50mm, posicionado no topo da amostra, juntamente ao *topcap*.

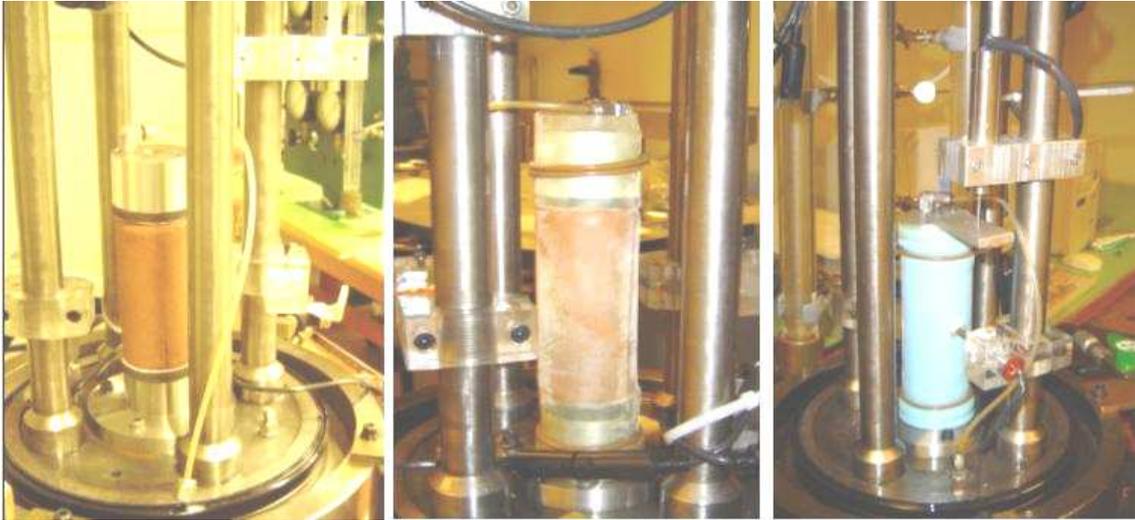


Figura 3.9 – Sequência da preparação da amostra para ensaio isotrópico.



(a)



(b)

Figura 3.10 – Camara triaxial. (a) aberta; (b) fechada;

Devido à presença de óleo no interior da câmara triaxial, fez-se necessária a instalação de uma segunda membrana sobre a amostra, de forma a proteger a membrana de látex comumente utilizada em ensaios triaxiais.

Para o fechamento da câmara triaxial, fez-se necessário o emprego de um pórtico de aço, visto que a massa do cilindro supera os 100 kg. Após o fechamento, o sistema eletrônico era conectado ao *datalogger*, e por fim, procedia-se a configuração do software com detalhes do ensaio.

A pressurização do óleo se dava através do emprego de nitrogênio, cujo torpedo era conectado a um sistema de interface nitrogênio/óleo.

3.4 MÉTODOS EMPREGADOS

Para a realização dos ensaios no edômetro modificado, foi adotada metodologia similar adotada por Moncada (2004), descrito nos próximos parágrafos.

3.4.1 Ensaios edométricos modificados

3.4.1.1 Calibração e instrumentação

Para a realização dos ensaios, procedeu-se inicialmente a calibração do equipamento de medição de recalques, através de um medidor de deslocamentos mecânico.

3.4.1.2 Moldagem e Montagem do corpo de provas

A preparação da amostra a ser ensaiada se deu mediante porte de equipamentos de proteção individual, visto a periculosidade do material. Para tal, todos os artefatos empregados na fase de moldagem e montagem dos corpos de prova estão sendo exclusivos para este ensaio.

Inicialmente, procedeu-se a pesagem dos materiais constituintes, seguido da mistura destes. As densidades dos corpos de prova a ensaiados foram determinadas a partir do peso específico aparente seco máximo determinado em ensaio de compactação, com respectiva umidade ótima.

A forma adotada para a moldagem dos corpos de prova foi a estática, em 3 camadas iguais.

Procede-se na seqüência a pesagem do corpo de prova, visando investigar a massa de solo no interior do cilindro, podendo-se desta forma constatar a eficiência da compactação, a partir do conhecimento do volume e massa da amostra.

A colocação do cilindro moldado no equipamento edométrico era precedida pela colocação de filtros de polietileno nas extremidades, evitando desta forma a perda de finos da amostra, fato este constatado na fase de teste do equipamento.

O *top cap* era disposto na face superior do corpo de prova. Procedeu-se a partir deste ponto o fechamento da câmara edométrica, com a colocação de uma tampa e uma base nas extremidades do corpo de prova. A tampa e a base eram interligadas por 4 hastes de amarração, visando a estanqueidade do sistema.

Estando o corpo de prova pronto para o início do ensaio, procedeu-se a preparação do fluido de percolação. Inicialmente a todos os ensaios, percolou-se água destilada, visando desta forma a remoção dos íons livres no solo por meio de fluxo, íons estes que poderiam vir a interferir na medição da condutividade elétrica na fase posterior do ensaio (percolações ácidas).

Procedeu-se a remoção de ar do interior da tubulação e da câmara, através de uma reentrância no topo da câmara, a qual era vedada logo após este procedimento.

Previamente à fase de percolação, era instalado no topo do pistão de transferência de cargas um medidor de deslocamentos, a fim de investigar possíveis recalques devido ao fluxo. A seguir era disposto um pré-carregamento no corpo de prova de 50 kPa, objetivando-se simular ao CP uma carga, que em campo vem a ser o peso da camada de resíduo, bem como evitar reações de expansão das amostras.

3.4.1.3 Procedimentos de ensaio

A fase de percolação com água teve duração de aproximadamente 4 dias para corpos de prova sem agentes cimentantes, e aproximadamente 15 dias para os cimentados. Esta fase era considerada encerrada quando a condutividade elétrica do percolado chegasse ao mesmo nível da condutividade do líquido do reservatório.

A segunda fase do ensaio constou em modificar o líquido percolante, de água destilada para soluções ácidas, em concentrações de ácido sulfúrico pré-estipuladas no programa experimental.

O percolado foi monitorado a pequenos intervalos de tempo, através da condutividade elétrica, pH e massa percolada.

A fase com percolação de solução ácida teve tempo de duração conforme a concentração de ácido, em média de 5 dias para os corpos de prova sem cimentação, chegando a vários meses em amostras cimentadas.

A terceira fase do ensaio, após o equilíbrio entre as concentrações de entrada e saída do corpo de prova, objetivou-se analisar o comportamento compressivo do material após percolado com a solução ácida.

Procedeu-se o carregamento da prensa com amostra ainda sob fluxo. O nível de carregamento dos corpos de prova passaram dos 4 MPa, com o objetivo de analisar o comportamento do material a baixos e altos níveis de carregamentos. O descarregamento também foi investigado.

Como resultado dos ensaios, tem-se as curvas *breakthrough*, que são a razão entre a concentração de contaminante na saída (percolado) e a concentração de entrada (reservatório), (C/Co) , versus a razão entre o volume percolado e o volume de vazios da amostra, (V/Vv) , bem como o comportamento carga versus recalque da amostra.

3.4.1.4 Monitoramento das concentrações

Para o monitoramento das concentrações de contaminantes na entrada e na saída do corpo de prova, foi empregado o método da variação da condutividade elétrica.

Segundo Rodriguez et al. (2000), a condutividade elétrica constitui uma das variáveis mais importantes no estudo de ecossistemas hídricos, visto que pode fornecer importantes informações quanto ao comportamento do sistema, como fenômenos importantes do tipo contaminações. Pode indicar a magnitude da concentração iônica e ajudar na detecção de fontes poluidoras.

3.4.2 Ensaios triaxiais de carregamento isotrópico

Procedimento de ensaio

As amostras submetidas à ensaios triaxiais isotrópicos foram moldadas e previamente percoladas por agentes ácidos no laboratório Environgeo da UFRGS, e submetidos ao ensaio no laboratório de mecânica dos solos da Universidade de Manitoba, Canadá.

Após procedimento de abertura dos moldes onde as amostras foram transportadas até o local de ensaio, procede-se medidas de altura, diâmetro e massa das amostras. As mesmas foram transportadas com o devido cuidado para que não houvessem variações de umidade.

O procedimento de montagem do ensaio iniciou-se pela instalação da amostra sobre o pedestral central do equipamento, com disposição de uma pedra porosa e um papel-filtro, ambos do mesmo diâmetro da amostra, em cada uma das extremidades desta. Então, procedeu-se a colocação da primeira membrana (látex) e do *topcap* na amostra, membrana esta fixada através da disposição de quatro o-rings (dois em cada extremidade). Devidamente fixada a primeira membrana, procedeu-se a colocação de uma segunda membrana, a fim de proteger a primeira. Esta segunda membrana foi produzida no próprio laboratório da universidade, com materiais acrílicos. Esta era fixada ao *topcap* e à base com o auxílio de outros seis *o-rings*, três em cada extremidade.

O próximo passo consistiu em posicionar os LVDT's (*Linear Variable Differential Transformers*) junto ao corpo de prova. Eram dispostos quatro LVDT's de forma radial, a fim de medir as variações do diâmetro, bem como um quinto sensor disposto de forma vertical, conectado ao *topcap*, a fim de se determinar as variações de altura da amostra.

Na seqüência, a câmara triaxial era fechada através da colocação de um cilindro com larga espessura, vedado através de sistemas plásticos de pressão, e então procedia-se o enchimento da câmara com óleo siliconado, empregado para a aplicação das pressões confinantes à amostra.

Os ensaios isotrópicos foram totalmente comandados através de um software conectado a um datalogger, o qual procedia os incrementos de pressão confinante e contrapressão nas amostras, a fim de saturação das mesmas. Após o processo de saturação resultar em leituras de parâmetro B aceitáveis, a contrapressão era regulada em 250 kPa e a pressão confinante em 265 kPa, situação esta dita de tensão efetiva nula. Destaca-se a necessidade de se manter no mínimo 15 kPa de diferença de tensão entre confinante e contrapressão a fim de se manter as membranas corretamente aderidas na amostra, segundo especificações do fabricante.

Eram aplicados acréscimos de tensão confinante a determinados intervalos de tempo, tempo este geralmente fixado pelo software de gerenciamento do ensaio, que procedia novo acréscimo de tensão assim que a variação de volume da amostra era dita insignificante, bem como a total dissipação das poropressões geradas pelo acréscimo de carga.

O software empregado para automação dos ensaios fornecia automaticamente a variação de volume da amostra, valores estes confirmados e corroborados através da leitura da variação de volume no interior das buretas. Cada incremento de tensão confinante era pré-determinado pelo operador do ensaio, geralmente estipulado no aumento de 50% da pressão da câmara para cada novo acréscimo.

No processo de descarregamento das amostras, um novo decréscimo de tensão era realizado assim que a variação de volume devido ao decréscimo anterior fosse considerado desprezível.

Realizado o descarregamento, o óleo do interior da amostra era removido por pressão de ar para um reservatório, procedendo-se então a limpeza do interior do equipamento, a fim deste receber uma nova amostra.

O tempo de ensaio das amostras foi variável, ficando entre 3 e 5 dias, desde a montagem até o fim do descarregamento.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E ANÁLISES TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à primeira fase dos ensaios de coluna, na qual os fenômenos de transporte de contaminantes foram determinados.

A primeira fase dos ensaios de coluna, como já citado anteriormente, é baseada na teoria de transporte de contaminantes por solos porosos saturados, com fonte de contaminação constante. Obteve-se especial cuidado quanto a real saturação da amostra com água previamente ao início da percolação com ácido sulfúrico, o que nos permite o emprego das formulações para ambientes saturados, teoricamente simplista frente àquela com ambiente não saturado. Tal fato não pode ser assegurado devido à impossibilidade da aplicação de pressões confinantes radiais e contrapressões, mas admite-se tal fato e corrobora-se o mesmo através da medição das umidades das amostras ao fim dos ensaios.

A fase de percolação com águas ácidas teve tempo variado entre todas as amostras ensaiadas, variando entre o mínimo de 76 horas para a amostra sem cimentação, percolada por ácido sulfúrico na concentração de 10% sob gradiente hidráulico 10, até o oposto de mais de 7800 horas para a amostra de solo com 2% de cimento, percolada por ácido sulfúrico na concentração de 2% sob gradiente hidráulico 10. A fase de percolação era dita encerrada quando a concentração de contaminantes no lixiviado fosse igual a concentração de contaminantes na entrada da amostra, ou seja, quando C/C_0 fosse igual a 1. Tais concentrações foram determinadas a partir do emprego da condutividade elétrica das águas no percolado e na entrada da amostra. A condição de $C/C_0=1$ não foi alcançada em dois dos casos estudados, que serão apresentados posteriormente.

Inicia-se a apresentação dos resultados a partir das amostras ensaiadas sem cimentação.

4.1 AMOSTRAS SEM CIMENTAÇÃO

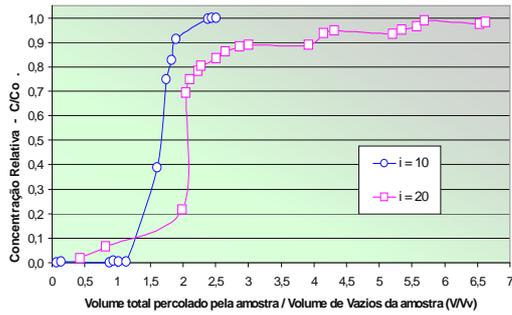
As curvas breakthrough (variação da relação C/C_0 versus V/V_v) obtidas nos ensaios edométricos modificados são apresentadas nas Figura 4.1, 4.2 e 4.3, para concentrações de ácido no líquido percolante de 2, 6 e 10% respectivamente, para gradientes hidráulicos de 10 e 20, juntamente ao comportamento da concentração relativa (C/C_0) versus tempo de ensaio.

A partir das curvas breakthrough se faz possível o cálculo do fator de retardamento R , descrito no Capítulo 2 desta tese. A partir de R , é possível a determinação do número de Peclet (Pe), do coeficiente de afinidade (k_d) e conseqüentemente do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h). Lembra-se que nesta tese, o valor de D_h é atribuído em sua totalidade ao coeficiente de difusão, visto que considera-se não haver dispersão hidrodinâmica por advecção, visto o baixo índice de vazios das amostras ensaiadas.

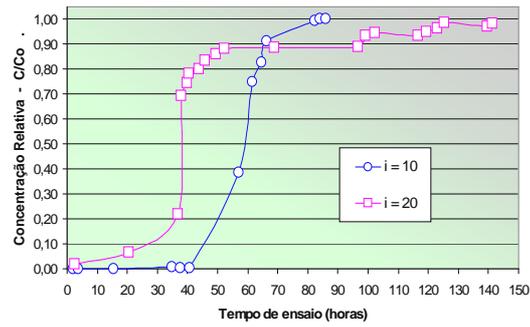
Percebe-se a partir das curvas breakthrough (Figura 4.1) a ascensão da curva para gradiente hidráulico 10 apenas após V/V_v superior a uma unidade, diferentemente à curva correspondente ao gradiente 20, onde se nota uma tendência de ascendência da curva anteriormente à percolação de uma vez o volume de poros da amostra (para 2, 6 e 10% de ácido sulfúrico na solução).

Em termos de concentração relativa versus tempo (Figura 4.1 (b)), observa-se um crescimento mais precoce da razão C/C_0 para gradiente 20 do que para gradiente 10 para amostras percoladas por 2 e 6% de ácido dissolvido no percolante, o que não foi observado de forma expressiva no caso de percolação por 10% de acidez.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados obtidos para o número de Peclet, fator de retardamento R e dispersão hidrodinâmica (adotado como sendo devido essencialmente à Difusão molecular), para gradientes de 10 e 20 unidades respectivamente, em corpos de prova formados apenas por arenito Botucatu sem cimentação.

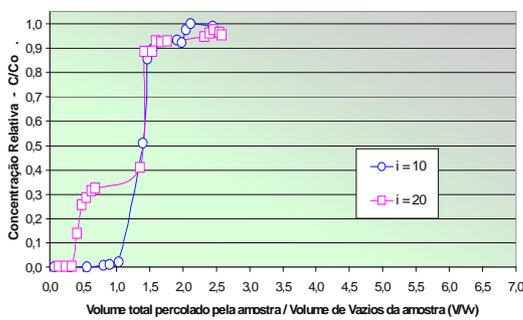


(a)

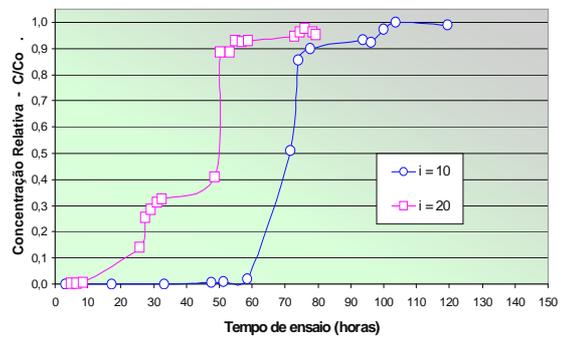


(b)

Figura 4.1 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.

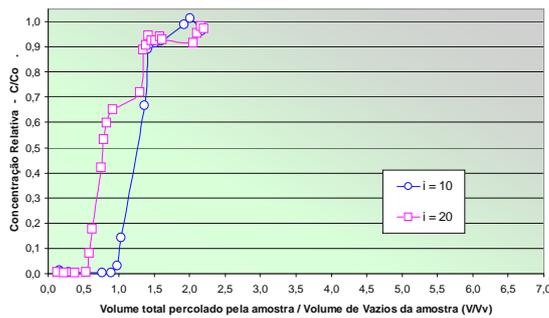


(a)

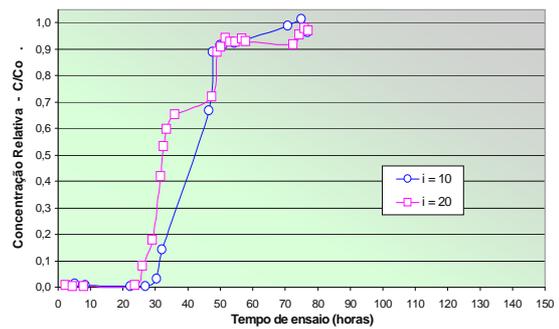


(b)

Figura 4.2 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.



(a)



(b)

Figura 4.3 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 10% ácido sulfúrico, solo sem cimentação.

Tabela 4.1 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=10$ (0% cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$9,61 \times 10^{-4}$	1,644	1,481
6%	$3,734 \times 10^{-3}$	1,574	0,133
10%	$2,189 \times 10^{-3}$	1,289	0,084

Tabela 4.2 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=20$ (0% cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$1,345 \times 10^{-3}$	1,868	1,239
6%	$4,523 \times 10^{-3}$	1,127	0,262
10%	$6,072 \times 10^{-3}$	0,959	0,150

O fator de retardamento R foi calculado para todas as amostras segundo metodologia apresentada no Capítulo 2, para casos onde tem-se $Pe \ll 5$. A variação do fator de retardamento R versus a percentagem de ácido adicionado ao percolante é apresentada na Figura 4.4.

O fator de retardamento do solo apresentou diminuição para maiores níveis de ácido no percolante, fato este teoricamente esperado. Esta tendência foi observado em ambos os gradientes estudados.

Os valores de Peclet (Pe) obtidos demonstram, segundo a Figura 4.5, que o transporte por dispersão hidrodinâmica se dá por ambos advecção e difusão, em uma zona de transição entre estes, visto que valores entre $0,01 < Pe < 5$ caracterizam a fase de transição entre migração puramente por difusão e por advecção. Porém é correto admitir que os valores de Peclet são relativamente baixos, o que nos leva a considerar como correta a consideração que a dispersão hidrodinâmica se dá essencialmente por difusão molecular.

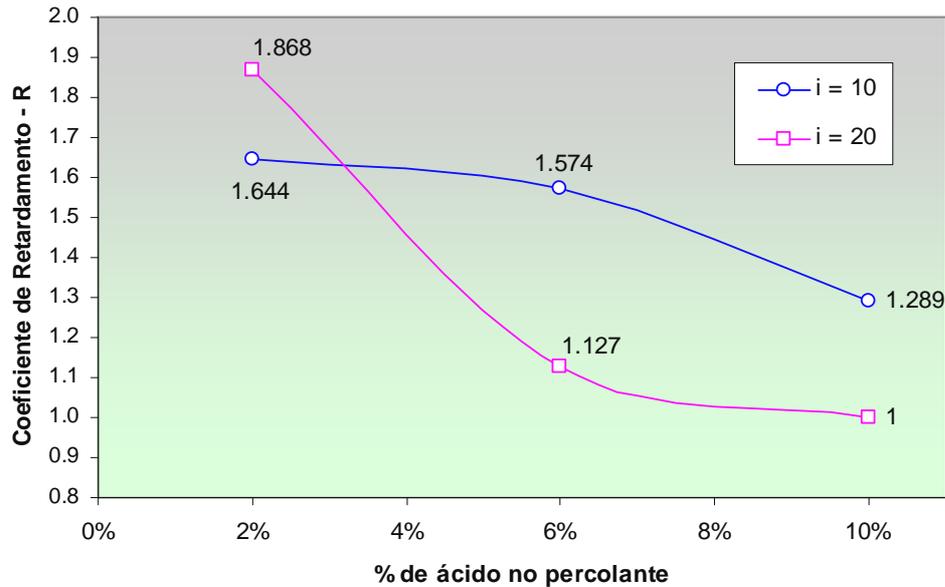


Figura 4.4 – Variação do fator R versus % de ácido na solução percolante, sem cimentação.

Ocorre um aumento da dispersão hidrodinâmica conforme aumenta o nível de ácido no percolante, exceto para o ensaio com 10% de ácido na solução, e gradiente hidráulico 10, cujo D_h decresceu. Observa-se uma variação muito pequena nos valores de D_h nos corpos de prova submetidos à mesma concentração de ácido no percolante, porém com gradientes distintos, mostrando que o gradiente pouco influenciou nos valores de dispersão hidrodinâmica, lembrando-se mais uma vez a exceção citada. Este comportamento fica dentro do esperado com base na hipótese assumida inicialmente, de que D_h seria integralmente dependente da difusão, e assim sendo, tal variação do gradiente não traria mudanças significativas no valor final de D_h .

A partir do conhecimento da dispersão hidrodinâmica (D_h) para cada gradiente, bem como da velocidade média de fluxo (v) durante o ensaio, é possível aplicar a equação simplificada de Ogata-Banks, para a determinação do parâmetro de difusão molecular (D^*) e do coeficiente de dispersividade (α). Porém, de acordo com Shackelford (1991), visto o predomínio do transporte por difusão (ver valores de Pe), deve-se considerar $D_h = D^*$, mesma hipótese adotada nesta tese.

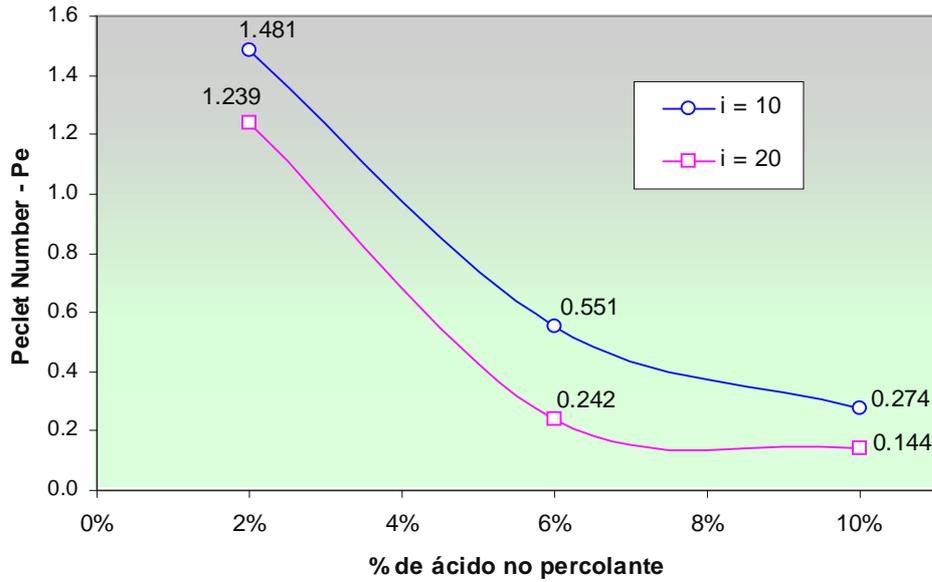


Figura 4.5 – Variação do número de Peclat versus % de ácido na solução percolante (sem cimentação)

Tabela 4.3 – Velocidade de Fluxo para amostras com 0% de cimento, i=10.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s) *	Tempo total de ensaio	V/Vv** final
2%	$1,210 \times 10^{-4}$	86 horas	2,520
6%	$5,289 \times 10^{-5}$	119,4 horas	2,445
10%	$5,724 \times 10^{-5}$	76,9 horas	2,164

* v = razão entre (vazão / área transversal) e a porosidade da amostra;

** V/Vv – razão entre o volume total percolado pelo corpo de prova e o volume de vazios da amostra, onde Vv = 126,56 cm³.

Tabela 4.4 – Velocidade de Fluxo para amostras com 0% de cimento, i=20.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s) *	Tempo total de ensaio	V/Vv** final
2%	$1,890 \times 10^{-4}$	124,2 horas	6,23
6%	$1,137 \times 10^{-4}$	79,3 horas	2,58
10%	$9,09 \times 10^{-5}$	77,12 horas	2,20

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentados valores de velocidade média de fluxo, tempo total de cada ensaio bem como a razão final entre volume total percolado e volume de vazios da amostra, para gradientes de 10 e 20 respectivamente. Nestas, é possível observar maiores velocidades médias de fluxo para maiores gradientes, fato este esperado. A variação da velocidade de fluxo para diferentes condições é apresentada na Figura 4.6

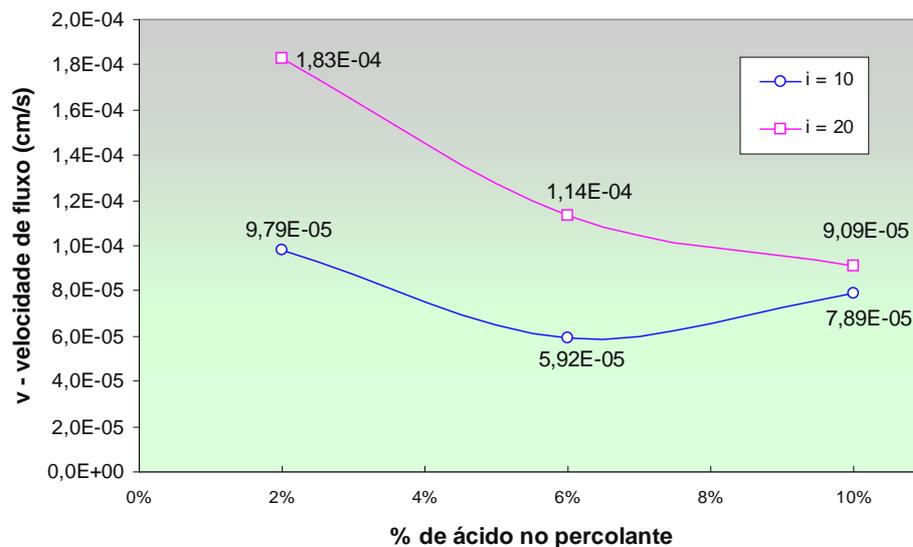


Figura 4.6 – Variação da velocidade de fluxo das amostras versus acidez, sem cimentação.

Valores do pH no decorrer dos ensaios tiveram variações bruscas após a troca do percolante de água para soluções ácidas. Os efeitos da acidez do percolante no pH na saída da amostra foram observados quando o volume total percolado se aproxima do volume de vazios da amostra. Em alguns casos, anteriormente ao $V/V_v = 1$, já era possível detectar alterações do pH, principalmente em gradientes hidráulicos de 20 unidades.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 são apresentadas as variações do pH versus a razão entre volume de percolado e volume de vazios da amostra, respectivamente para gradientes hidráulicos iguais a 10 e 20. Percebe-se claramente que as amostras percoladas sob gradiente 10 apenas apresentam quedas dos valores de pH após ser percolado pela amostra uma vez o volume de vazios desta, ao contrário do percebido em amostras percoladas por gradiente 20, as quais apresentaram uma queda precoce do pH se comparadas às percoladas por gradiente 10.

Foi determinado o coeficiente de distribuição (k_d) do solo para os ensaios realizados, sendo os valores apresentados na Tabelas 4.5 para concentrações de ácido de 2, 6 e 10%. Este fator pode ser definido como sendo uma medida da afinidade do contaminante com um determinado solo.

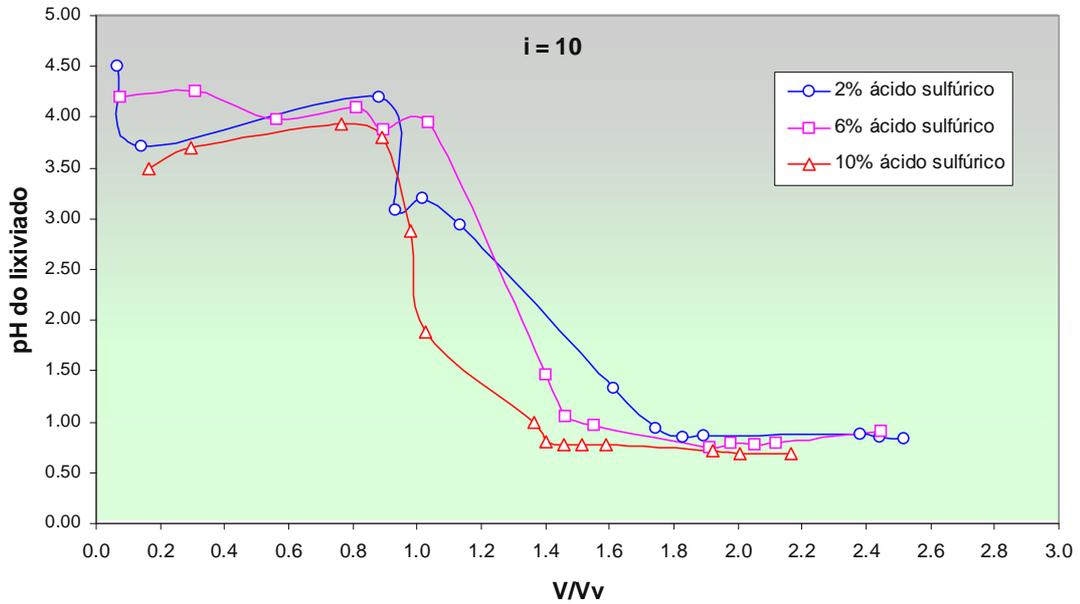


Figura 4.7 – variação do pH versus V/Vv, com $i=10$, sem cimentação.

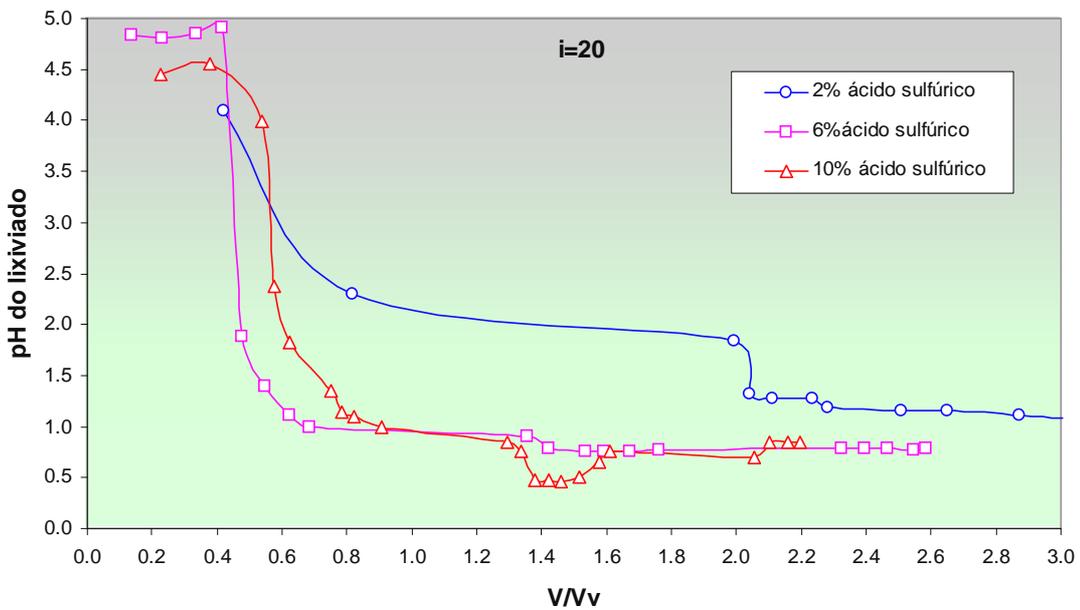


Figura 4.8– variação do pH versus V/Vv, com $i=20$, sem cimentação.

Observa-se uma diminuição da afinidade entre o solo e o contaminante quando o gradiente passa de 10 para 20, exceto no caso de 2% de ácido na solução, onde houve um aumento desta afinidade. Um fato de destaque que pode ser observado na Tabela 4.5 é o coeficiente k_d para gradiente 20, e 10% de ácido na solução, onde foi obtido um valor ligeiramente negativo do coeficiente, mostrando que o solo teoricamente não apresenta qualquer afinidade de contato para com uma solução a este nível de acidez, neste gradiente. Este comportamento pode ser observado da mesma forma na Figura 4.9.

Tabela 4.5 – Coeficiente k_d (sem cimentação).

Concentração ácida	Gradiente	R	Coeficiente k_d (cm ³ /g)
2%	10	1,644	0,0799
	20	1,868	0,1077
6%	10	1,574	0,0712
	20	1,127	0,0157
10%	10	1,289	0,0360
	20	0,958	0,0000

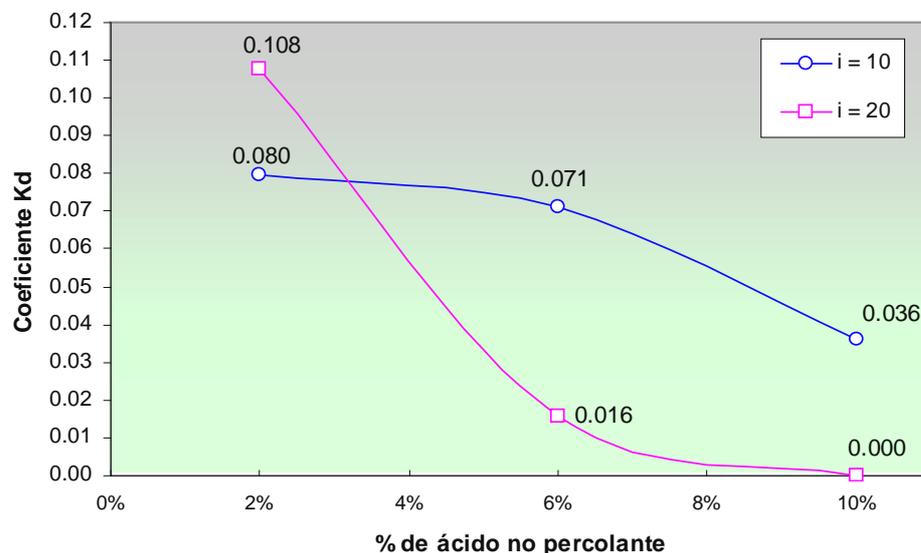


Figura 4.9 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (0% de cimento).

Analisando-se os resultados obtidos a partir dos ensaios sob percolação de soluções ácidas com 2% de ácido sulfúrico dissolvido, percebe-se que as curvas breakthrough não sofreram variações significativas quando o gradiente na qual a percolação passou de 10 para 20, conforme Figura 4.1 (a). A partir do pressuposto que o contaminante apenas pode vir a migrar devido à advecção e por dispersão hidrodinâmica devido às condições impostas, apenas o primeiro poderia vir a variar, já que o segundo (D_h) é considerado como sendo 100% devido à difusão (lembrando-se que a difusão não é influenciada pelo gradiente, fato este corroborado a partir dos resultados de D_h das Tabelas 4.1 e 4.2, onde percebe-se uma variação insignificante na passagem de gradiente 10 para 20). Relembrando os valores de “*ground water velocity*” (velocidade de percolação da solução pela amostra), v , percebe-se um aumento de algo em torno de 55% deste na passagem do gradiente 10 para o gradiente 20. A partir do conhecimento de que maiores gradientes hidráulicos “estimulam” a formação de caminhos preferencias de fluxo pela amostra, acredita-se que por esta razão, ocorreu uma ascensão da curva breakthrough para gradiente 20 antes de percolado uma vez o volume de vazios da amostra.

Ainda sobre amostras percoladas por solução 2% ácida, em termos de tempo de ensaio, verifica-se que o ensaio executado sob gradiente 20 foi mais rápido do que o executado sob gradiente 10 em termos de tempo de ensaio, porém o primeiro exigiu um maior volume percolado para que a concentração relativa (C/C_0) alcançasse o valor 1,00. A partir do pressuposto de que o contaminante passou a percolar através de caminhos preferenciais de fluxo na amostra quando este foi submetido a gradiente 20, sabe-se que este demanda de um maior volume de líquido a ser percolado, a fim de que aos poucos, este complete todos os poros da amostra (os que não fazem parte do caminho preferencial de fluxo), através de uma dispersão transversal. Esta teoria é a considerada a mais aceitável para que se possa explicar a necessidade de um maior volume a ser percolado para a amostra submetida a um maior gradiente hidráulico.

Observa-se que as curvas breakthrough para percolações com soluções 6% ácidas (Figura 4.2-a) se sobrepuseram a partir da segunda metade do ensaio. Nota-se um aumento precoce da concentração relativa para gradiente 20, com aproximadamente 0,3 vezes o volume de vazios da amostra percolado. Após um rápido aumento, a curva estabilizou, passando a acompanhar a curva do ensaio

executado sob gradiente 10. Seguindo-se com o assumido da formação de caminhos preferenciais de fluxo por meio da amostra quando esta é submetida a gradiente 20, acredita-se que este ensaio apresentou uma rede de ligação de poros muito pequena, de maneira a fazer com que parte do contaminante alcançasse rapidamente a base da amostra, estabilizando sua concentração no percolado. A partir de aproximadamente 1,2 vezes o volume de poros sendo percolado pelo contaminante, verifica-se que o eixo transversal da frente de contaminação realmente chega à base da amostra (ponto de leitura), havendo então o crescimento da concentração relativa até o limite $C/C_0=1$. Passando a análise para o tempo necessário de ensaio para que a concentração relativa 1,00 fosse alcançado, percebe-se um deslocamento da curva correspondente a gradiente 20 para a direita da curva do gradiente 10, conforme já observado nos ensaios executados com soluções 2% ácidas, caracterizando um ensaio que demanda de menos horas de teste. O número de poros percolados necessários à obtenção de $C/C_0=1$ foi ligeiramente maior para a percolação sob gradiente 20, visto que se acredita que o caminho preferencial formado neste ensaio é realmente muito pequeno, não se fazendo uma percolação exagerada de volume de poros conforme observado na amostra ensaiada com 2% de ácido, fato já abordado anteriormente.

Nas curvas breakthrough das amostras percoladas por uma solução 10% ácida, percebe-se pela primeira vez até o momento, que a projeção de um ponto $C/C_0=0.5$ no eixo V/V_v retorna um valor inferior a 1,00. Amostras anteriores apresentaram para gradiente 20 um aumento de C/C_0 para valores inferiores a 1 V/V_v , porém sempre o eixo correspondente à 50% da concentração relativa ficando além do ponto $V/V_v=1$. Tem-se segundo a literatura que na maioria dos casos onde a projeção do ponto $C/C_0=0.5$ no eixo x retorna um valor inferior a uma unidade, assim também há de ser o valor do fator de retardamento (R) da amostra, mostrando que o solo teoricamente não possui qualquer ação contra tamanha contaminação. Observa-se a seguir como ocorreu a variação dos coeficientes característicos de transporte de contaminantes devido à passagem do gradiente de 10 para 20 unidades:

- Dispersão Hidrodinâmica aumentou 3 vezes (maior aumento de D_h observado para todos os ensaios realizados);

- Coeficiente de Peclet dobrou seu valor (indica aumento da parcela advectiva dentro da dispersão hidrodinâmica);
- Velocidade média de fluxo ficou próxima de dobrar seu valor;

A partir destas considerações, admite-se que neste caso em particular, a premissa de que a dispersão hidrodinâmica é totalmente atribuída à difusão molecular como sendo falsa, visto que se verdadeira fosse, não poderia ser observada tamanha diferença entre os valores de D_h apenas devido à troca de gradiente de 10 para 20.

Relembrando-se a Equação 2.27, e sabendo-se que D^* não sofre variação devido à troca de gradiente, α é uma constante, o fator que pode vir a variar significativamente o valor de D_h é atribuído à velocidade de fluxo v , a qual segundo os resultados, ficou próxima a dobrar de valor devido ao aumento do gradiente. Um aumento da parcela advectiva da dispersão hidrodinâmica também é corroborado a partir da duplicação do valor do coeficiente de Peclet.:

$$D_h = D^* + \alpha \times v_x \quad \text{Equação (2.27)}$$

Os valores de D_h para todos os ensaios analisados apresentaram ligeiro aumento quando o percolante ácido passou a ser percolado a um gradiente hidráulico 20, ao invés de 10, corroborando o pressuposto de que a não consideração da segunda parcela da equação 2.27 não retornaria erros significativos. Um caso que merece destaque realmente é o ensaio submetido à maior contaminação (10%) e gradiente (20), sendo que neste caso, a segunda parcela da Equação 2.27 passa a ser significativa dentro da determinação do valor de D_h .

Analisando-se os valores do fator de Retardamento R para os ensaios com amostras não cimentadas, observam-se valores característicos de R para solos ditos “não reativos”, ou seja, solos que apresentam um pH da mesma característica do contaminante. Neste caso, destaca-se que o arenito Botucatu empregado nesta pesquisa apresenta um pH~4,7, ou seja, ácido, assim como o contaminante. Os valores ditos característicos de solos não reativos são próximos a uma unidade de

retardamento ($R \sim 1$). No caso que já mereceu destaque anteriormente (percolação com 10% de ácido sob gradiente 20) apresentou um valor negativo de R , conforme esperado, visto que a projeção do ponto $C/C_0=0,5$ na curva, retorna um valor de V/V_v também inferior a 1, indicando uma baixíssima ou nula capacidade do solo em reter, ao menos em partes, a propagação da frente de contaminação, como visto em casos de percolações de menores quantidades de ácido no percolante.

Os valores dos coeficientes de Peclet decresceram gradativamente para maiores quantidades de ácido dissolvido no percolante. Lembrando-se que Pe indica o tipo de transporte que comanda a dispersão hidrodinâmica (difusão molecular ou advecção), observa-se que maiores níveis de contaminação retornam maiores parcelas de D_h devido à difusão do que devido à parcela advectiva. Tais variações nos valores de Pe foram da ordem de até 100% na troca de gradiente, porém salienta-se que é uma variação considerada praticamente insignificativa, visto que os valores permanecem na mesma ordem de grandeza, já que segundo a teoria, os valores de Peclet variam de um mínimo 0,001 (fortemente difusivo) a 100 (totalmente advectivo), fazendo que uma variação do fator de 0,1 para 0,2 por exemplo, não seja significativa, ou seja, não indique a troca do fenômeno comandante da dispersão hidrodinâmica.

Em termos de velocidade média de fluxo, observa-se um acréscimo desta quando o gradiente hidráulico na qual a solução foi percolada pela amostra passou de 10 para 20 unidades, conforme esperado, visto que maiores gradientes normalmente retornam maiores velocidades de percolação. Não foram observadas variações significativas da velocidade média de fluxo para ensaios realizados sob mesmo gradiente, onde apenas a quantidade de ácido no percolante variou. Acredita-se que houve uma reorganização da amostra em termos de porosidade, fato que será argumentado no item 5.2, fazendo com que houvessem variações da velocidade de fluxo do topo até a base, porém sem que a média das velocidades fossem alteradas.

A partir das Figuras 4.7 e 4.8 (variação do pH do efluente versus V/V_v , para gradientes 10 e 20 respectivamente), percebe-se um comportamento similar entre todas as amostras percoladas sob gradiente hidráulico 10, sendo que em todos os casos, as diminuições do pH do efluente se deram apenas após $V/V_v > 1$, ou seja, após a substituição teórica da água destilada presente na amostra, pela solução

ácida em questão. Estas reduções de pH versus o volume de poros percolados corroboram o comportamento já visualizado nas curvas breakthrough, sendo que as reduções de pH e o aumento da concentração relativa (C/C_0) foram percebidas sob o mesmo valor de poros percolados (V/V_v). A segunda figura, diferentemente da primeira, aponta a quedas do valor de pH do efluente das amostras a partir de valores inferiores de poros percolados, comparados aos casos de percolações sob gradiente 10. As fortes quedas do pH se deram a valores de poros percolados de entre 0,5 e 0,6, resultado este que só pode ser explicado pela formação de caminhos preferenciais (por menores que fossem) dentro da amostra, visto que o único fator que sofreu variação foi o gradiente hidráulico.

Procedeu-se uma verificação da quantidade necessária de uma solução de água destilada com 2% de ácido sulfúrico dissolvido para que variasse significativamente o pH de um litro de água destilada, com o objetivo de se verificar a sensibilidade do percolado para com o contaminante, buscando-se verificar se um caminho preferencial de fluxo dentro da amostra, mesmo muito pequeno, pudesse variar de tal forma o pH do percolado. O resultado desta rápida verificação retornou um importante e significativa resposta, sendo que apenas uma gota (~1.2ml) da solução com 2% de ácido foi suficiente para promover a queda do pH de um litro da água empregada de um valor de 7.0 para 3.2. Assim sendo, com base teórica e nos indícios apresentados, acredita-se na formação de um caminho preferencial de fluxo realmente muito pequeno porém decisivo em termos de propagação da contaminação, em amostras percoladas sob gradiente 20.

Analisando-se os valores encontrados para o coeficiente de distribuição – k_d para as amostras sem cimentação, percebe-se um valor médio em torno de 0,06, sendo que em um dos casos, encontrou-se um valor negativo (para $i=20$ e percolante com 10% de ácido dissolvido). Valores desta ordem são considerados baixíssimos, o que são indicativos de uma afinidade igualmente baixíssima entre o solo ensaiado e o contaminante em questão. Lembrando-se que o arenito Botucatu empregado como solo matriz das amostras, possui um pH de aproximadamente 4,7, ou seja, ácido tal como ao percolante, percebe-se o motivo de tal baixa afinidade. A partir da formulação que retorna o valor de k_d , percebe-se que este é obtido em função do fator de retardamento R (variável) e de outras duas constantes (porosidade e da massa específica aparente seca do solo), o que faz que o coeficiente k_d apresente uma variação da mesma natureza do coeficiente R .

4.2 AMOSTRAS COM 1% DE CIMENTO

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentadas as curvas breakthrough para amostras com 1% de cimento, percoladas por soluções de 2 e 6% de ácido sulfúrico, sob gradientes hidráulicos de 10 e 20. Diferentemente das amostras sem cimentação apresentadas no item anterior, é possível visualizar o deslocamento das curvas breakthrough (ambos gradientes) para a direita, o que é indicado no Capítulo 2 como característica da presença de um elemento retardante da propagação da frente de contaminação na composição da amostra. Na Figura 4.10 (a) não percebe-se em grande escala os efeitos da variação do gradiente hidráulico de 10 para 20, visto que as curvas breakthrough sobrepõem-se em alguns pontos. Na Figura 4.10 (b), diferentemente da 4.10 (a), percebe-se os efeitos do gradiente na concentração relativa do percolado, visto que a ascensão da concentração relativa para gradiente 20 é aproximadamente 5 vezes mais rápida do que para gradiente 10. A literatura explica que para materiais homogêneos, os efeitos do gradiente hidráulico apenas sejam percebidos quando a concentração relativa é plotada em função de tempo, não sendo percebidos os efeitos do mesmo em curvas concentração relativa versus volume de poros percolados, comportamento este obtido para as amostras com 1% de cimento e 2% de acidez do percolante.

Para uma acidez do percolante de 6% de ácido sulfúrico, os efeitos do gradiente hidráulico foram também visualizados na Figura 4.11 (b), porém o aumento da acidez do percolante interferiu no comportamento breakthrough (o que não ocorreu para 2% de acidez), fazendo com que o número de poros percolados necessários ao crescimento da concentração relativa fosse 2.5 vezes menor para gradiente 20 do que para gradiente 10.

Comparando-se as Figuras 4.10 (a) e 4.11 (a), percebe-se que um aumento da acidez do percolante de 2% para 6% resulta em um deslocamento das curvas breakthrough para a esquerda, o que é característico do aumento do potencial contaminante do percolante ou da redução da capacidade de retardamento do solo. Neste caso, o deslocamento é explicado pelo aumento do potencial ácido do percolante.

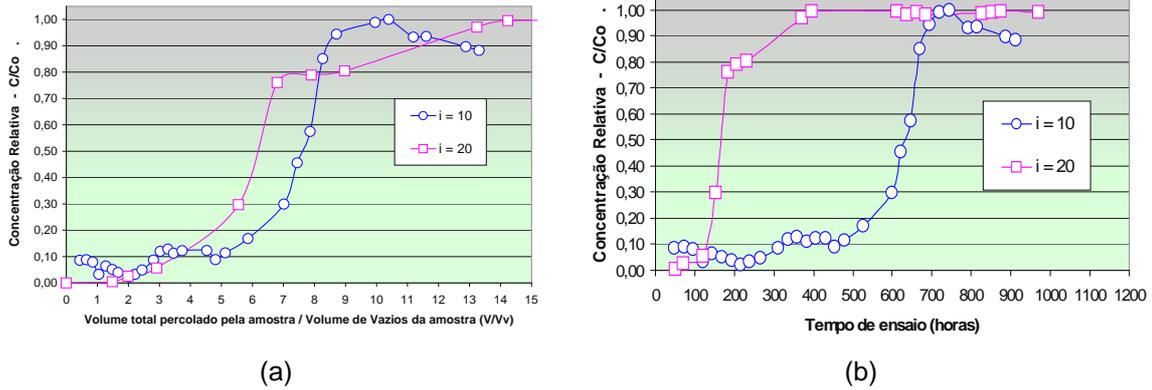


Figura 4.10 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo com 1% de cimento.

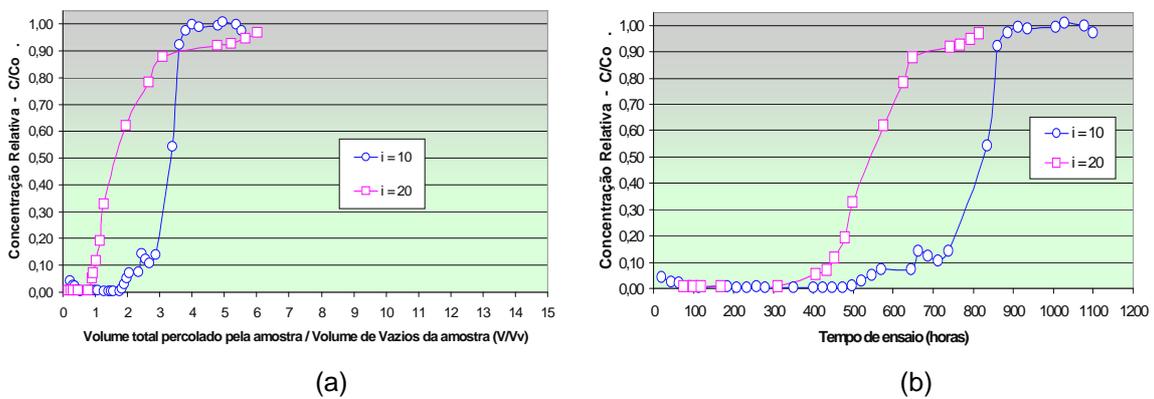


Figura 4.11 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo com 1% de cimento.

Em termos de tempo, percebe-se um aumento significativo do tempo necessário de ensaio para o crescimento da concentração relativa do efluente, quando o percolante passou a ser percolado de um gradiente 10 para 20, conforme Figuras 4.10 (b) e 4.11 (b), de forma mais significativa em ensaios com gradiente 20, quando a acidez do percolante passou de 2 para 6%.

Se os gráficos das amostras não cimentadas e das amostras com 1% de cimento fossem comparados, perceberia-se o grande aumento do tempo necessário de ensaio para a ascensão da concentração relativa, de valores entre 10 e 40 horas para valores entre 100 e 700 horas.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentados os resultados obtidos de Dispersão Hidrodinâmica (Dh), coeficiente de Retardamento R e Peclet para as amostras com 1% de cimento percoladas por 2 e 6% de ácido sulfúrico, sob gradientes 10 e 20 respectivamente.

Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=10$ (solo com 1% de cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$1,54 \times 10^{-3}$	7.04	0.269
6%	$3,84 \times 10^{-4}$	3.18	0.303

Tabela 4.7 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=20$ (solo com 1% de cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$1,11 \times 10^{-3}$	6.69	1.119
6%	$1,34 \times 10^{-4}$	2.13	1.727

Os valores de dispersão hidrodinâmica para amostras percoladas sob gradiente 20 foram inferiores àquelas amostras percoladas sob gradiente 10, porém na mesma escala de grandeza. Para amostras percoladas sob mesmo gradiente, o aumento da acidez do percolante de 2% para 6% proporcionou a diminuição dos valores de Dh em uma ordem de grandeza.

Valores dos coeficientes de retardamento foram superiores àqueles verificados para amostras sem cimentação. O solo apresentou valores de retardamento superiores de R para percolantes com 2% de ácido sulfúrico do que para percolantes com 6% de ácido, demonstrando uma maior capacidade do solo em reter contaminantes menos agressivos. O valor máximo de R para amostras sem cimentação foi de 1,868, muito inferior ao máximo de 7,04 verificado para uma das amostras com 1% de cimento.

Os valores de Peclet foram inferiores para amostras com 1%, se comparadas a amostras sem cimentação, para 2% de acidez do percolante. De forma contrária, os valores de Peclet foram maiores para amostras superiores para amostras com 1% de cimento, comparadas a amostras sem cimento.

Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 são apresentadas as variações dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica, Fator de Retardamento e Peclet respectivamente, para amostras com 1% de cimento.

A variação da velocidade de fluxo do percolante para diferentes condições em amostras com 1% de cimento é apresentada na Figura 4.15. As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam a variação da velocidade média de fluxo, tempo total de ensaio, bem como volume total de poros percolados (V/V_v), para gradientes hidráulicos de 10 e 20 unidades respectivamente.

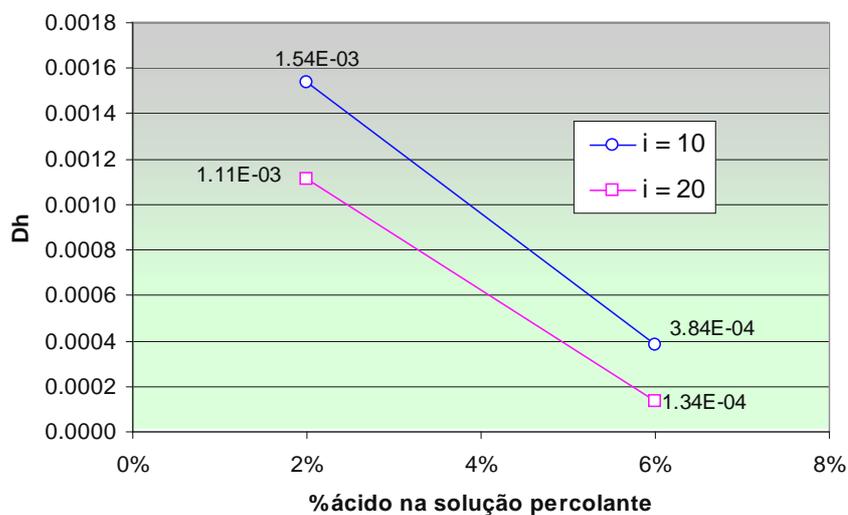


Figura 4.12 – Variação de D_h versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).

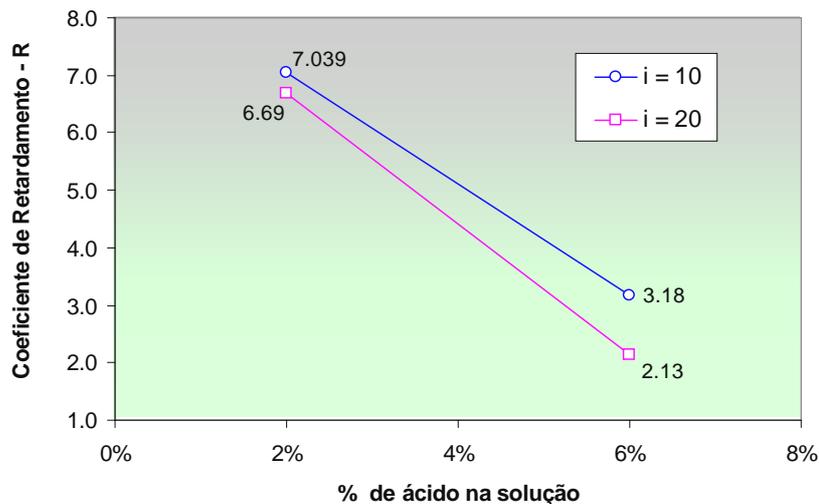


Figura 4.13 – Variação de R versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).

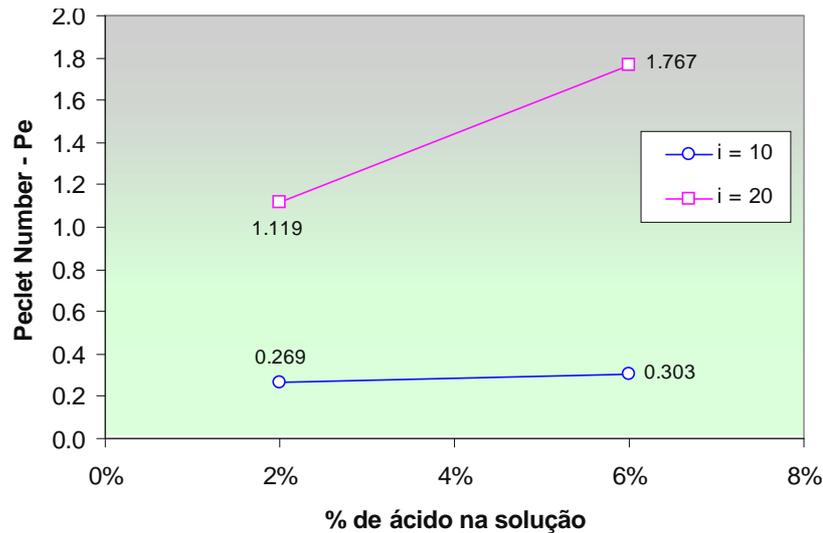


Figura 4.14 – Variação de Pe versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).

Tabela 4.8 – Velocidade de Fluxo para amostras com 1% de cimento, $i=10$.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s)	Tempo total de ensaio	V/Vv final
2%	$4,14 \times 10^{-5}$	1055 horas	15.03
6%	$1,16 \times 10^{-5}$	1100 horas	5.52

Tabela 4.9 – Velocidade de Fluxo para amostras com 1% de cimento, $i=20$.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s)	Tempo total de ensaio	V/Vv final
2%	$1,24 \times 10^{-4}$	971 horas	42.90
6%	$2,37 \times 10^{-5}$	814 horas	6.00

Os valores da velocidade média de fluxo (v) foram na maioria dos casos, inferiores em uma ordem de grandeza para amostras com 1% de cimento do que para amostras sem cimentação, conforme visualizado nas Tabelas 4.3, 4.4, 4.8 e 4.9. Para amostras com 1% de cimento, o aumento do gradiente de 10 para 20 proporcionou um aumento da velocidade média de fluxo. Em termos de tempo de ensaio, a adição de 1% de cimento fez com que os tempos médios de ensaios ficassem entre 800 e 1100 horas.

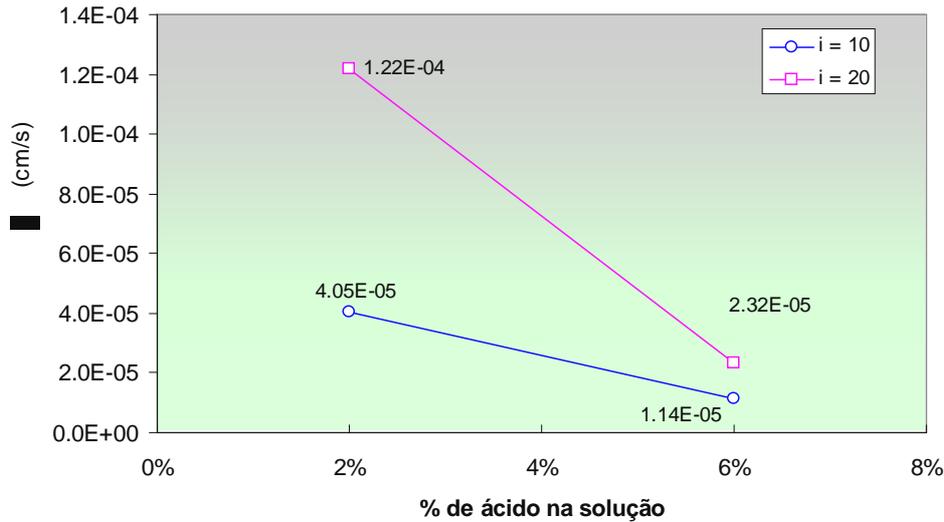


Figura 4.15 – Variação da velocidade média de fluxo versus acidez do percolante (solo com 1% de cimento).

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a variação do pH do lixiviado versus a razão entre volume total percolado e o volume de vazios da amostra, para gradientes 10 e 20 respectivamente. Nestas, percebe-se em termos de pH um comportamento similar do observado nas curvas breakthrough, ou seja, conforme aumenta o valor da concentração relativa (C/C_0), diminui o valor de pH, para um mesmo V/V_0 . Na Figura 4.17, percebe-se um deslocamento das curvas para a esquerda, se comparadas às curvas da Figura 4.16, fator este que se deve ao aumento do gradiente hidráulico imposto ao percolante.

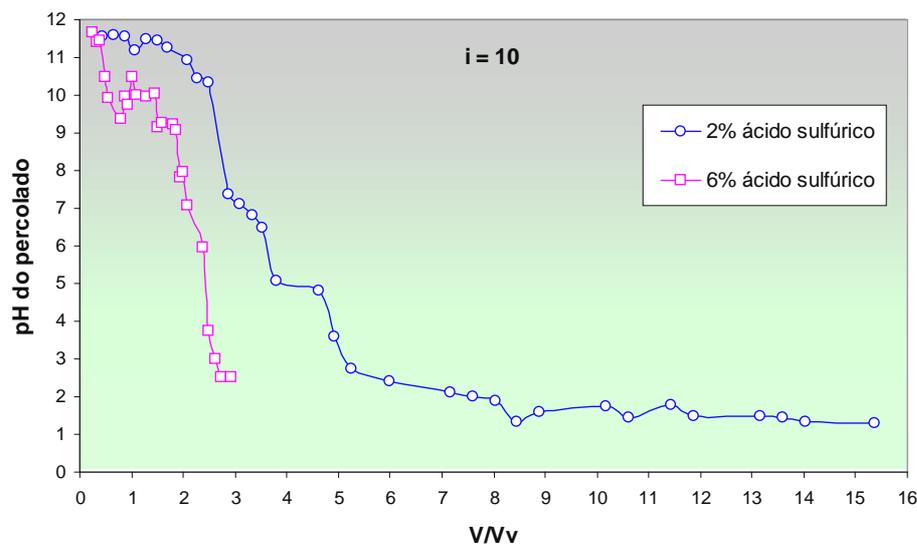


Figura 4.16 – Variação do pH do percolado versus V/V_v para amostras com 1% de cimento e gradiente hidráulico 10.

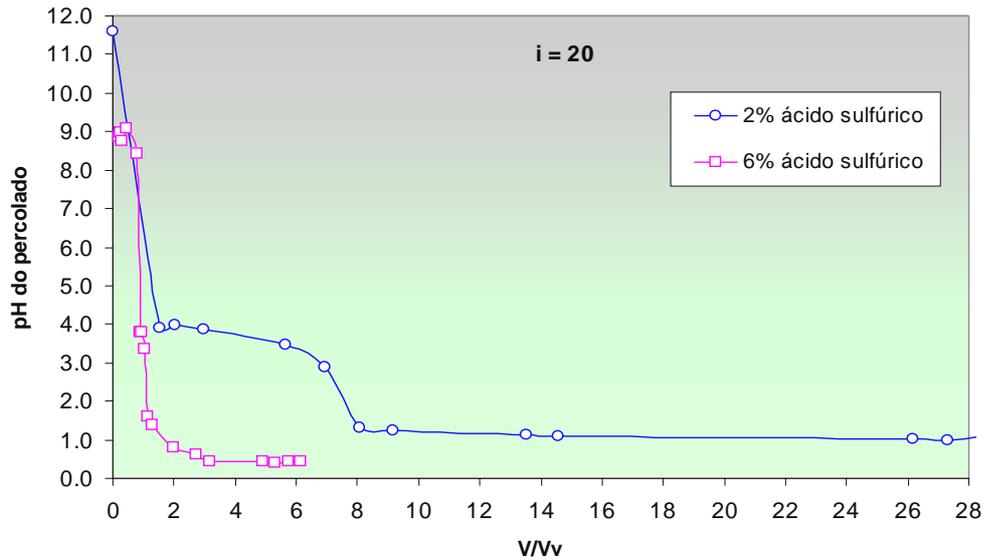


Figura 4.17 – Variação do pH do percolato versus V/Vv para amostras com 1% de cimento e gradiente hidráulico 20.

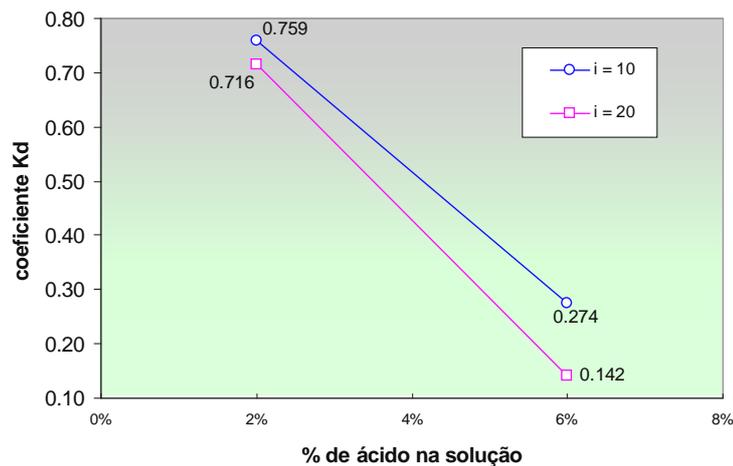


Figura 4.18 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (1% cimento).

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores do coeficiente k_d para as diferentes combinações ensaiadas com 1% de cimento. Tal variação pode ser da mesma forma observada na Figura 4.18, onde percebe-se o aumento do valor de k_d para amostras com 1% de cimento, em comparação à amostras sem cimento.

Em amostras com 1% de cimento (Tabela 4.10), percebe-se uma maior afinidade entre solo e contaminante para baixos níveis de contaminação e baixos gradientes, aumentando para maiores gradientes e níveis de ácido no percolante.

Tabela 4.10 – Coeficiente k_d (1% de cimento)

Concentração ácida	Gradiente	R	Coeficiente k_d (cm ³ /g)
2%	10	7.039	0.759
	20	6.690	0.716
6%	10	3.18	0.274
	20	2.13	0.142

Analisando a adição de 1% de cimento nas amostras, observa-se uma significativa mudança do perfil do meio, visto que este passou de um pH ácido para outro fortemente alcalino (mesmo com apenas 1% de cimento adicionado). Os primeiros reflexos desta adição alcalina são percebidos a partir da plotagem das curvas breakthrough, visto que a amostra parte de um pH inicial em torno de 10 unidades maior do que o percolante, o que cresce em muito, segundo a teoria, a capacidade de retardamento do meio.

A partir então das curvas breakthrough (Figuras 4.10 e 4.11), percebe-se um deslocamento para a direita da projeção do ponto $C/C_0=0.5$ em ambas as curvas (para diferentes gradientes), o que retorna a um acréscimo da capacidade de retardamento da propagação da frente de contaminação por parte do meio.

Na Figura 4.10 (percolação com 2% de ácido na solução), ocorre uma sobreposição média entre as curvas breakthrough para ambos os gradientes, com ligeiro posicionamento à esquerda da curva correspondente a gradiente 20, no ponto $C/C_0=0.5$ (considerado o eixo da curva, e limite para determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica – D_h). Tal variação demonstra que o aumento do gradiente faz com que seja necessária a percolação de aproximadamente 6 vezes o volume de vazios para que 50% do potencial total de contaminação seja percebido no percolado (acima dos 50%, seria a fase dita irreversível, ou seja, com prejuízos permanentes e não recuperáveis da amostra), inferior ao caso de percolação sob gradiente 10, onde tal ponto é alcançado apenas nas proximidades de 8 vezes percolado os volumes de poros da amostra.

Na segunda figura (4.11), correspondente à percolação com 6% de ácido, percebe-se o deslocamento para a esquerda da curva correspondente à percolação

sob gradiente 20 em maiores proporções se comparado ao caso anterior (com 2% de ácido). Este deslocamento não foi apenas do ponto médio, e sim de praticamente toda a curva, havendo apenas uma sobreposição final. Este movimento da curva para a esquerda indica claramente que o solo perde em partes a capacidade de retardamento provida pela adição de cimento, perda essa devido ao contaminante ser imposto à amostra em condições mais desfavoráveis, ou seja, sob um maior gradiente hidráulico. Ainda nesta figura, visualiza-se que mesmo antes que a relação V/V_v fosse igual a uma unidade, já existe uma ascensão da curva breakthrough para $i=20$, caso semelhante à amostra também percolada sob gradiente 20 e solução com 6% de ácido, porém sem cimento. No caso da amostra percolada sob gradiente 10 e 1% de cimento, o ganho devido à adição de cimento foi obtido para ambas as quantidades de ácido no percolante (2 e 6%), em termos aumento do número de poros necessários à degradação teórica da amostra ($C/C_0=0,50$). Resumindo, os ganhos em termos de retardamento da propagação da frente de contaminação são muito mais acentuados em amostras percoladas sob gradiente 10 comparadas à gradiente 20.

Resultados que corroboram a grande contribuição proveniente da adição de cimento às amostras são apresentados nas Figuras 4.10 (b) e 4.11 (b). Nestas, seguindo a tendência observada a partir das curvas breakthrough, visualiza-se um aumento significativo do tempo necessário de exposição da amostra ao percolante ácido para que ocorra o equilíbrio das concentrações de entrada e saída da amostra ($C/C_0=1$), devido a inserção de 1% de cimento. Tal acréscimo de tempo de exposição se deve basicamente à redução da condutividade hidráulica do meio, e conseqüentemente da velocidade de percolação (advecção). Salieta-se porém que os ganhos são muito mais expressivos para amostras percoladas sob gradiente 10 do que sob gradiente 20, não somente por prolongar o eixo $C/C_0=0,5$ mais à direita, mas por também reduzir de forma mais significativa a velocidade média de percolação e por aumentar a durabilidade do meio, não só em termos de tempo de exposição da amostra ao percolante, mas também em termos de número de poros percolados.

A partir dos valores dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7, percebe-se que os valores variam de uma forma muito pouco expressiva para ensaios conduzidos sob mesma concentração de contaminantes, porém a diferentes gradientes hidráulicos, indicando uma teórica predominância do

transporte por difusão, visto que o aumento do gradiente não retorna variações no coeficiente, destacando-se que por menores que foram as tais variações, sempre apresentaram redução dos valores para o maior gradiente.

Para amostras percoladas por uma solução com 2% de ácido sulfúrico dissolvido, a adição de 1% de cimento não proporcionou variações significativas no valor de D_h para 2 casos, e a manutenção de praticamente os mesmos valores para outros 2 casos. A não variação deste coeficiente se deve a dois fatores:

- variações do coeficiente de difusão molecular D^* ;
- variações na velocidade média de fluxo - v ;

A partir dos valores de v das Tabelas 4.3, 4.4, 4.8 e 4.9, percebe-se que para todos os casos, ocorreu uma diminuição dos valores de v devido à inserção de 1% de cimento. Com um menor valor de v , considerando os mesmos valores de difusão, teríamos menores valores de D_h . Como em dois dos casos não foram registradas variações, e em outros dois houve aumento de D_h , então afirma-se este ser em função do aumento da parcela difusiva de transporte devido à adição de cimento, porém um aumento de pouca expressão, tal qual foi a redução de v , de forma que os valores médios de D_h ficaram praticamente inalterados, mesmo com a variação das parcelas que somadas, quantificam D_h .

Para amostras percoladas por solução com 6% de ácido, têm-se reduções em uma ordem de grandeza dos valores correspondentes à dispersão hidrodinâmica (D_h), a partir da adição de 1% de cimento. A partir dos valores dos coeficientes de condutividade hidráulica dos ensaios, percebe-se um decréscimo também de uma ordem de grandeza destes quando da adição de 1% de cimento. Como sabe-se também que há um decréscimo da parcela difusiva devido à adição alcalina, nos resta decifrar qual das parcelas (difusiva ou advectiva) que está comandando a maior parte da redução de D_h . Neste ponto é que o coeficiente de Peclet se faz importante, visto que este aponta ao transporte de maior influência dentro da dispersão hidrodinâmica. Os valores de Pe apontam para uma variação não padronizada dos resultados, visto que tal fator decresceu para percolações com 2% de ácido, e aumentou para percolações com 6% de ácido. De forma geral, nota-se

uma manutenção da contribuição do transporte por difusão, e um ligeiro aumento da parcela correspondente à advecção, visto que Pe aumentou em uma ordem de grandeza para o caso extremo de ataque ($i=20$, 6% ácido).

Um dos principais efeitos da adição de um elemento alcalino na massa de solo que sofre percolação de um fluido ácido é o aumento da capacidade do material em interagir contra a propagação do contaminante, ou seja, retardar seu avanço. Este aumento do poderio defensivo do solo provido pela presença de cimento é percebido a partir do grande aumento do fator de retardamento – R , o qual “mede” a capacidade do meio em conter o contaminante. Este fator R apresentou significativo aumento para amostras percoladas por soluções com 2% de ácido, em ambos gradientes empregados, onde os coeficientes passaram de valores em torno de 1,6 unidades a aproximadamente 7,0. A alcalinidade do meio é que confere tal aumento deste fator, visto que um maior número de poros deve ser percolado para que se esgote a capacidade do solo em conter, ou retardar a propagação da frente de contaminação.

Para ensaios percolados por solução com 6% de ácido, o acréscimo do coeficiente R foi considerável, porém muito menos expressivo do que para amostras percoladas por apenas 2% de ácido. Os valores variaram na ordem de 100%, praticamente dobrando sua capacidade de retardamento. Este crescimento de R de forma menos expressiva para um maior nível de contaminação pode ser associado à grande severidade do ataque ácido nestas condições (concentração e gradiente), lembrando-se que para o mesmo caso em amostras sem cimento, o fator R encontrado foi pouco superior a 1,0, considerado um valor baixíssimo para R . Valores encontrados para 1% de cimento e 6% de ácido no percolante ficaram entre 2 e 3 unidades, já considerados satisfatórios devido à severidade do meio.

A respeito de valores de Peclet, destaca-se que estes ficaram dentro de uma faixa de variação de valores correspondente a uma contribuição mútua entre difusão e advecção dentro do fenômeno de transporte por dispersão hidrodinâmica.

Os valores dos coeficientes de condutividade hidráulica não sofreram variações significativas devido à adição de 1% de cimento, ficando os valores médios em torno de 10^{-7} cm/s. Em termos de velocidade média de fluxo do contaminante no

solo, verifica-se uma diminuição destes em basicamente uma ordem de grandeza devido à adição alcalina, sendo os valores na ordem de 10^{-5} cm/s. Conforme já argumentado, o retardamento da propagação da frente de contaminação ácida causa efeitos também na advecção, visto que o meio passa a impedir a passagem do fluido ácido, diminuindo conseqüentemente a velocidade de percolação destes.

Um fato não previsto no programa experimental, e verificado no decorrer dos ensaios, foi o tempo necessário à execução de uma amostra com presença de cimento. Os ensaios que inicialmente necessitavam 120 horas no máximo para serem realizados, passaram a demandar tempos de até 1100 horas devido à presença de apenas 1% de cimento. Lembra-se que este tempo é contado a partir do início da percolação ácida através da amostra, encerrando-se quando a concentração relativa máxima fosse alcançada de forma satisfatória.

A variação do pH do efluente versus a razão entre volume total percolado e o volume de vazios da amostra apresentou resultados distintos para os diferentes gradientes impostos às amostras. Corpos de prova percolados sob gradientes hidráulicos iguais a 10 apresentaram um importante e significativo aumento do número de poros percolados até que a acidez do pH do percolante fosse detectado no efluente. Como já visto e argumentado anteriormente, percebe-se uma melhor “resposta” do solo percolado por solução com 2% de ácido do que por 6%, em termos de aumento do número de poros percolados necessários para que o contaminante gerasse a total degradação das defesas da amostra, ou seja, até que a frente de contaminação chegue de forma irreversível à base da amostra. Diferentemente, as amostras percoladas sob gradiente 20 demonstram nos gráficos de pH que mesmo a presença de 1% de cimento não é suficiente pra proporcionar um aumento do volume de efluente necessário para que a alta acidez do contaminante seja registrado na saída da amostra.

A amostra ensaiada sob gradiente 20 e 2% de ácido apresentou a tendência de formação de um pequeno patamar na variação do pH do percolado (evitando a manutenção da queda brusca de pH) logo após $V/V_v=1$, ponto este na qual a acidez foi primeiramente notada no percolado. Esta menor declividade da curva de variação de pH versus V/V_v se iniciou a partir de $V/V_v=1$ foi notada até um ponto próximo a $V/V_v=8$, onde enfim nota-se um teórico esgotamento do meio, havendo uma igualdade entre o baixíssimo pH da solução de entrada e do percolado da amostra.

Os resultados do ensaio realizado sob percolação de 6% de ácido e $i=20$ seguiram a tendência do ensaio realizado sob as mesmas condições, porém sem cimento, ou seja, uma redução aguda do valor de pH sem que o solo mostrasse alguma capacidade ou tendência de reação, logo após o volume total de percolado se igualar ao volume de vazios da amostra ($V/V_v=1$).

O coeficiente de distribuição k_d , considerado como um “termômetro” da afinidade entre o meio e o percolante, apresentou uma grande variação de seus valores, se comparado às amostras sem cimentação, fator este que indica um grande acréscimo da capacidade do solo em conduzir tal percolante. Para amostras percoladas por soluções com 2% de ácido, os aumentos deste fator foram entre 7 e 10 vezes (gradientes 10 e 20 respectivamente). Para 6% de ácido, o aumento do fator para uma das amostras foi de 9 vezes, e em outro caso o valor de k_d passou de um valor ligeiramente negativo para um valor positivo considerado característico de solos sem cimentação percolados por contaminantes em baixas concentrações.

4.3 AMOSTRAS COM 2% DE CIMENTO

Apresentam-se nas Figuras 4.19 e 4.20 as curvas breakthrough para amostras com 2% de cimento, percoladas por soluções de 2 e 6% de ácido sulfúrico, sob gradientes hidráulicos de 10 e 20. Nestas amostras, diferentemente às anteriores, percebe-se uma significativa variação dos resultados parciais, ou seja, valores apresentam uma tendência de comportamento com uma considerável dispersão dos pontos.

Para amostras com 2% de cimento, percoladas por solução com 2% de ácido sulfúrico, as curvas breakthrough apresentaram uma sobreposição dos resultados médios (esperado, segundo a literatura), sendo os efeitos da variação de gradiente hidráulico apenas percebidos quando a concentração relativa é plotada em função do tempo (Figura 4.19-b).

Seguindo a apresentação dos resultados obtidos para as amostras com 2% de cimento na sua formação, destaca-se nas Tabelas 4.11 e 4.12 as variações de D_h , R e P_e para gradientes hidráulicos de 10 e 20 unidades, respectivamente.

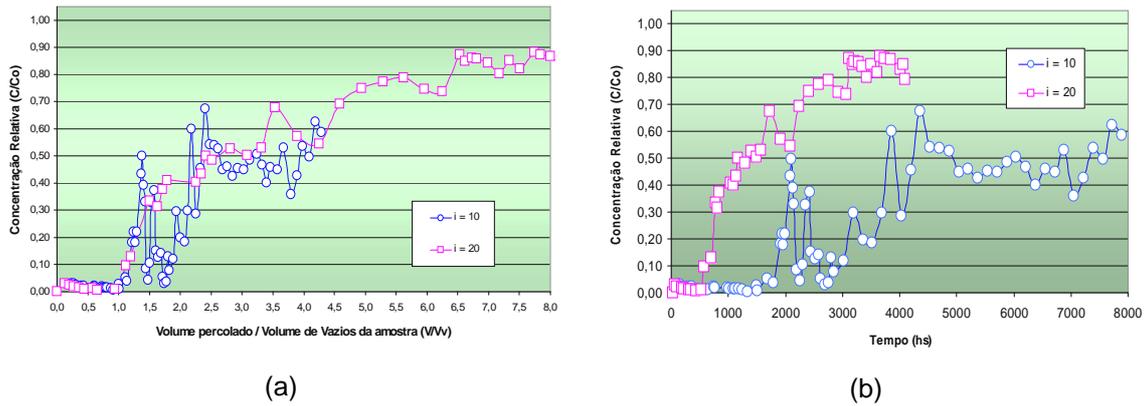


Figura 4.19 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 2% ácido sulfúrico, solo com 2% de cimento.

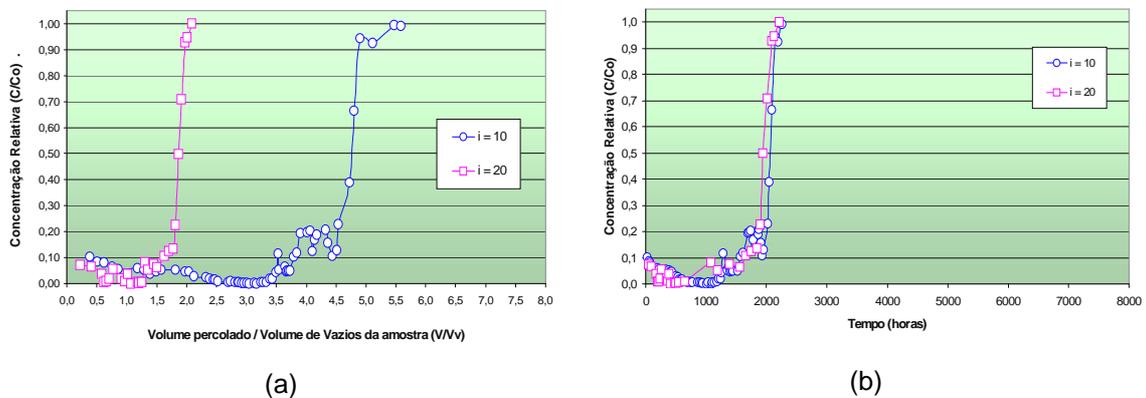


Figura 4.20 – (a) Curva Breakthrough; (b) Concentração Relativa versus tempo, para solução percolante com 6% ácido sulfúrico, solo com 2% de cimento.

Todos os valores obtidos de Dispersão Hidrodinâmica – D_h , para amostras com 2% de cimento, foram de mesma grandeza, apresentando pequenas variações apenas com a variação da acidez do percolante. Variações um pouco mais significativas foram observadas no aumento do gradiente de 10 para 20 unidades.

Os valores dos coeficientes de retardamento – R decresceram quando o gradiente passou de 10 para 20 unidades, bem como quando a quantidade de ácido no percolante passou de 2 para 6%.

Os valores calculados dos coeficientes de Peclet variaram de um mínimo de 0.022 (difusivo) para um máximo de 0.25 (difusivo e advectivo). Destaca-se que os valores de Peclet ficaram um pouco a baixo dos valores médios de Pe obtidos para amostras sem cimentação e com 1% de cimento, o que teóricamente indica um aumento da parcela difusiva de transporte.

Uma melhor visão da variação dos coeficientes apresentados nas tabelas 4.11 e 4.12 podem ser visualizados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

Tabela 4.11 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=10$ (solo com 2% de cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$7,71 \times 10^{-4}$	5.00	0.022
6%	$6,46 \times 10^{-4}$	4.41	0.135

Tabela 4.12 – Resumo dos parâmetros de Transporte para $i=20$ (solo com 2% de cimento).

% ácido no percolado	Dh (cm ² /s)	R	Pe
2%	$2,39 \times 10^{-4}$	3.85	0.250
6%	$1,91 \times 10^{-4}$	1.76	0.214

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 são apresentadas as variações da velocidade média de fluxo, tempo total de ensaio e volume total de poros percolados, para gradientes de 10 e 20 respectivamente. A variação da velocidade média de fluxo versus gradiente hidráulico e percentagem de acidez do percolante para amostras com 2% de cimento é apresentada na Figura 4.24.

Os valores da velocidade média de fluxo (v) foram inferiores aos obtidos para amostras sem cimentação e com apenas 1% de cimento, ficando na ordem de grandeza de 10^{-6} cm/s.

Um fato que é merecedor de atenção é o tempo de ensaio realizado em amostras com 2% de cimento, sendo que chegaram ao extremo de quase 7.900 horas.

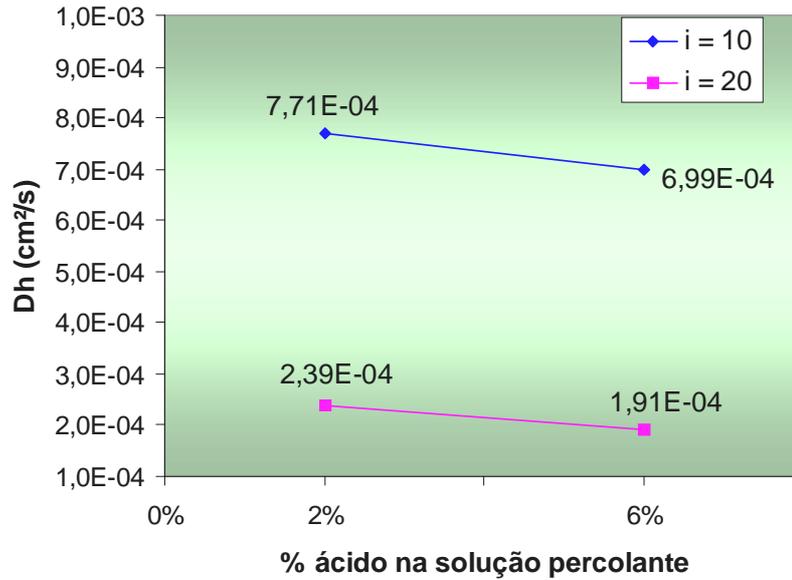


Figura 4.21 – Variação de Dh versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).

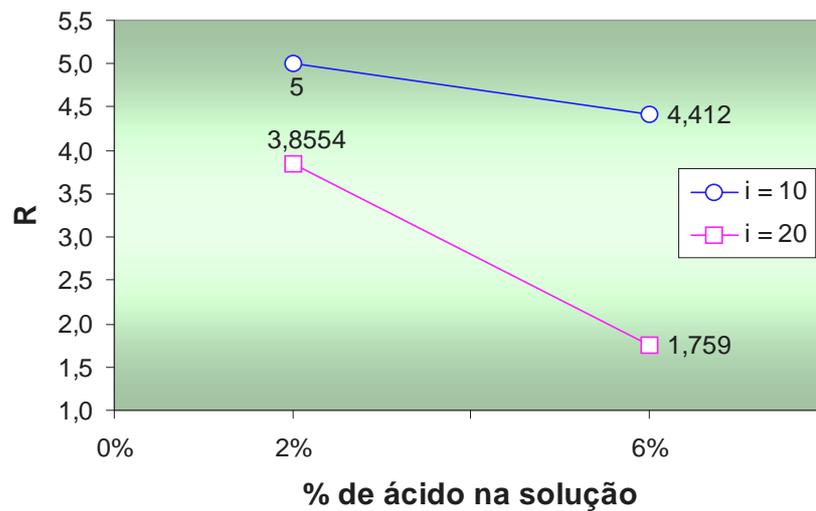


Figura 4.22 – Variação de R versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).

O comportamento do pH do percolado para as amostras com 2% de cimento em sua composição, percoladas por soluções ácidas de 2 e 6%, sob gradientes hidráulicos 10 e 20 é apresentado nas Figuras 4.25 e 4.26.

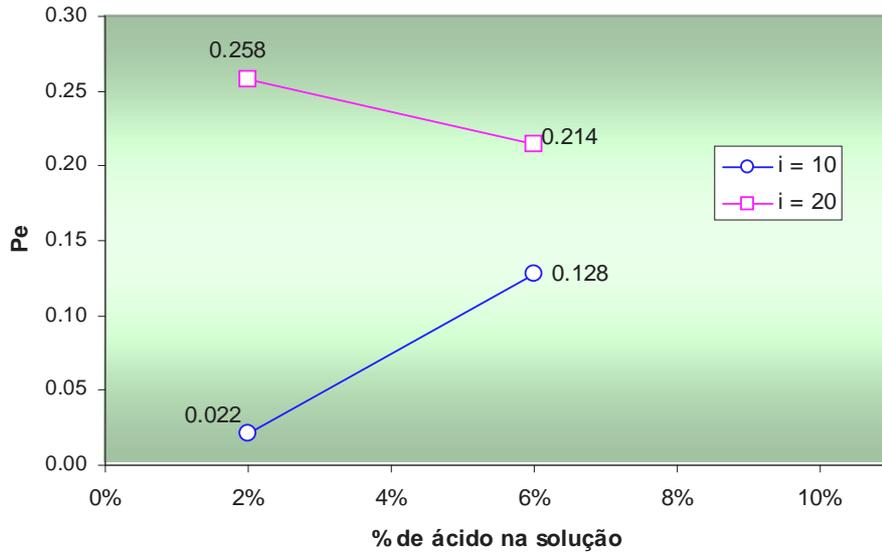


Figura 4.23 – Variação de Pe versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).

Tabela 4.13 – Velocidade de Fluxo para amostras com 2% de cimento, $i=10$.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s)	Tempo total de ensaio (h)	V/Vv final
2%	1.71×10^{-6}	7892	4.28
6%	8.75×10^{-6}	2264	5.59

Tabela 4.14 – Velocidade de Fluxo para amostras com 2% de cimento, $i=20$.

% ácido no percolado	Velocidade média de fluxo - v (cm/s)	Tempo total de ensaio	V/Vv final
2%	5.98×10^{-6}	4086	8.75
6%	4.09×10^{-6}	2218	2.08

Em termos de volume total de poros percolados em cada ensaio, os valores variaram de um extremo mínimo de 2,08 poros percolados para a situação mais agressiva (6% de ácido no percolante e gradiente 20) ao extremo máximo de 8.75 poros percolados, para 2% de ácido no percolante e gradiente também 20.

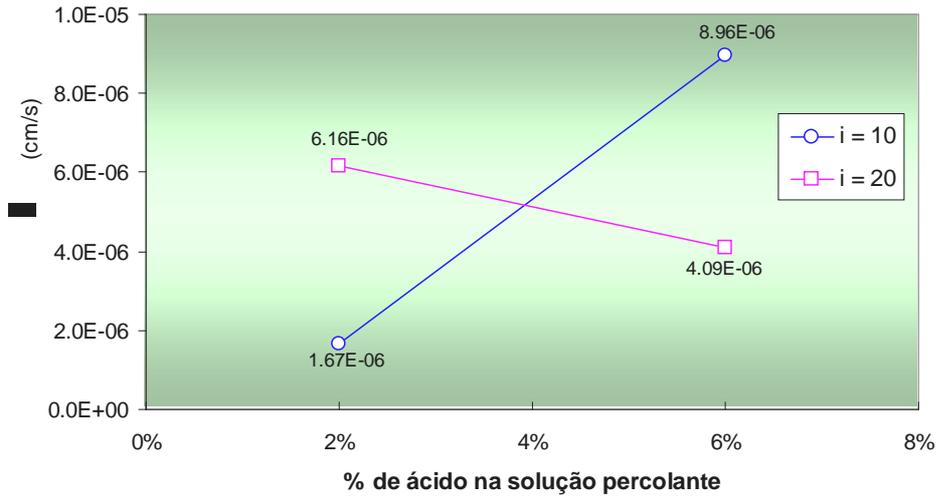


Figura 4.24 – Variação da velocidade média de fluxo versus acidez do percolante (solo com 2% de cimento).

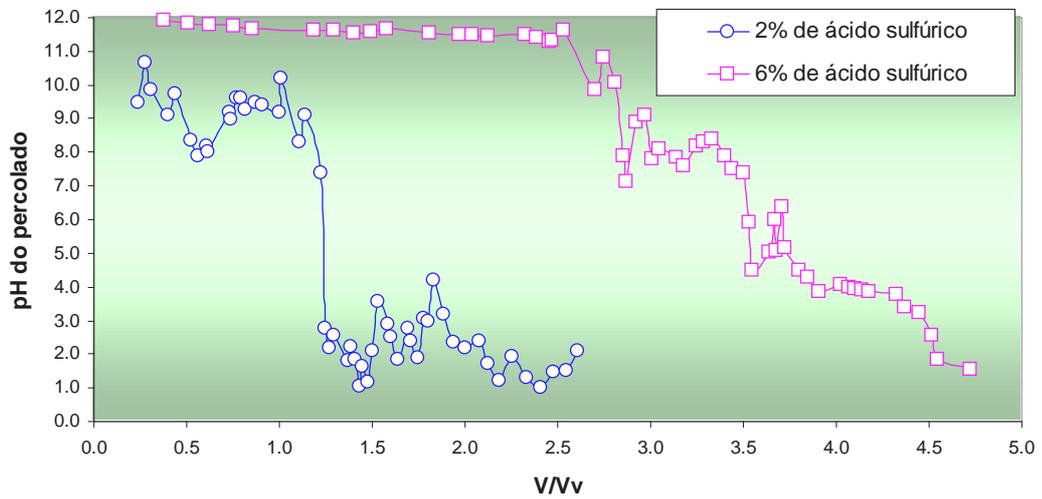


Figura 4.25 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 2% de cimento e gradiente hidráulico 10.

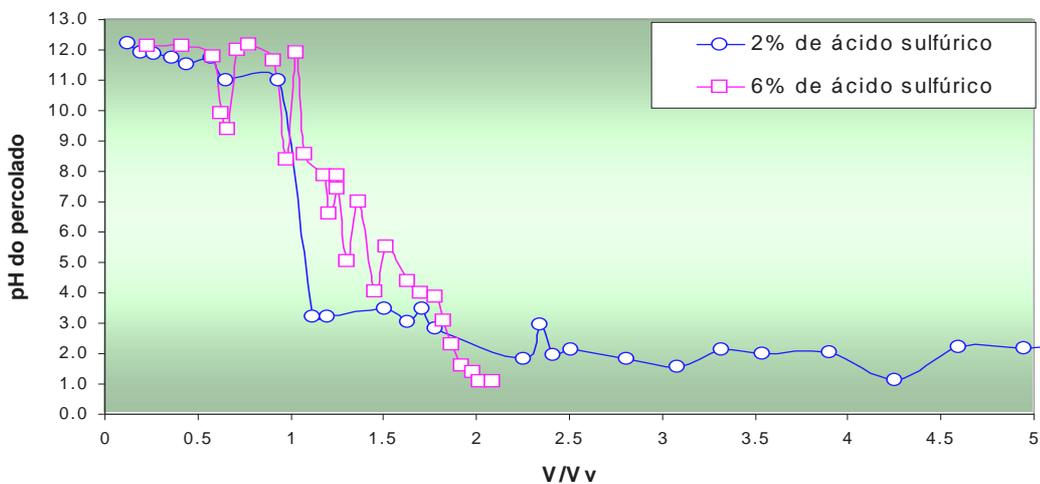


Figura 4.26 – Variação do pH do percolado versus V/Vv para amostras com 2% de cimento e gradiente hidráulico 20.

O decréscimo de pH com o tempo decorrido de ensaio apresentou resultados distintos para gradientes 10 e 20, sendo que para o segundo caso houve uma tendência à sobreposição das curvas, ou seja, sem grande influência da quantidade de ácido no percolante no decréscimo do pH. Para gradiente 10 (Figura 4.25), a amostra percolada por solução com 2% de ácido sofreu uma redução do pH muito precoce em relação à amostra percolada por solução com 6% de ácido.

Na Tabela 4.15 e na Figura 4.27 são apresentados os valores do coeficiente k_d para as amostras ensaiadas com 2% de cimento.

Tabela 4.15 – Coeficiente k_d (2% de cimento).

Concentração ácida	Gradiente	R	Coeficiente k_d (cm ³ /g)
2%	10	5.00	0.503
	20	3.855	0.359
6%	10	4.412	0.429
	20	1.759	0.095

Os valores do coeficiente k_d para amostras com 2% de cimento apresentaram valores inferiores aos encontrados para amostras com 1% de cimento, bem como uma maior redução da afinidade entre o solo e o contaminante com o aumento do gradiente hidráulico na qual se aplicou o fluxo. O valor máximo de 0.503 (2% de ácido sob gradiente 10) indica uma afinidade razoável entre o solo e o contaminante, afinidade esta fortemente reduzida com o aumento do gradiente (de 10 para 20) e da acidez do percolante (de 2% para 6%).

Analisando-se as amostras com 2% de cimento, percebe-se que as curvas breakthrough foram significativamente distintas para diferentes níveis de acidez do percolante. Inicialmente, sobre as amostras percoladas por solução com 2% de ácido, percebeu-se uma tendência a ocorrência de uma sobreposição entre as curvas correspondentes aos dois diferentes gradientes hidráulicos empregados (10 e 20), o que significa uma não influência do gradiente quando amostras com alta fonte de alcalinidade são percoladas por soluções pouco ácidas.

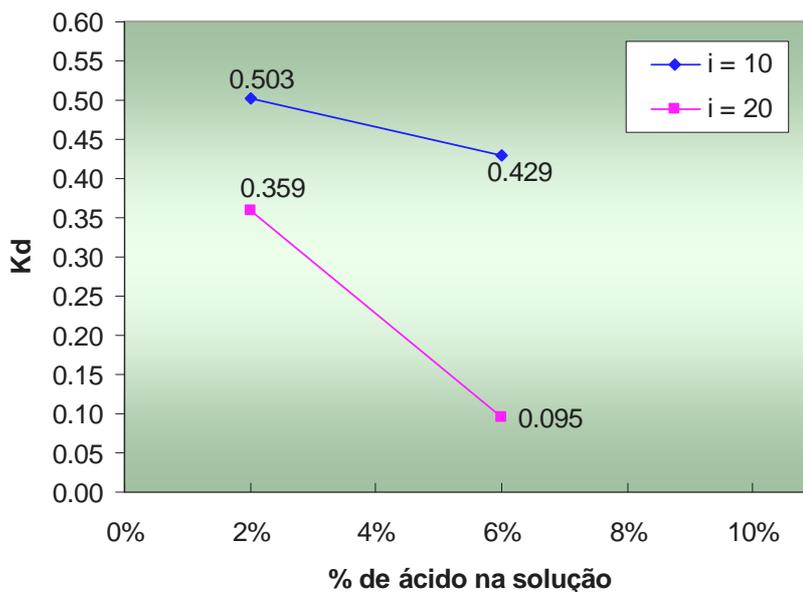


Figura 4.27 – Variação do coeficiente k_d versus % de ácido no percolante (2% cimento).

Nota-se ainda em amostras percoladas por solução com 2% de ácido, que a curva correspondente a gradiente 10 não alcançou o valor esperado de concentração relativa do efluente igual a 1, ou seja, $C/C_0 = 1$, mesmo com um tempo de ensaio de aproximadamente 8.000 horas. A partir deste tempo de ensaio, fez-se necessária a interrupção do mesmo devido a degradação sofrida pelos elementos que formam o equipamento, devido à exposição tão prolongada à agressores químicos. Um resultado esperado para o ensaio, caso o mesmo pudesse ter sido terminado, seria a permanência da sobreposição notada até o momento de interrupção, já que acredita-se haver pouca influência do gradiente hidráulico em amostras fortemente alcalinas, percoladas por uma solução pouco ácida em termos de comportamento breakthrough.

A partir da curva correspondente a gradiente 10, na Figura 4.19 (a), visualiza-se uma dispersão entre os pontos, porém sem que a tendência de progressão da curva seja afetada. Acredita-se que tal dispersão ocorra devido à grande fonte de alcalinidade do meio, fazendo com que o percolante ácido seja constantemente retardado pelo cimento. Os pontos de crescimento agudo na curva e posterior queda devem ser devidos a algum caminho preferencial de fluxo formado no interior da amostra, fazendo com que a concentração de contaminante no lixiviado seja elevada, porém com o avanço da frente média de contaminação, tal concentração

reduz seu valor médio. Observa-se na curva duas ascensões verticais agudas, havendo uma estabilização na sequência, com um maior número de poros percolados.

A partir de comparações para com os resultados obtidos com ensaios com 1% de cimento, tem-se que a concentração relativa de contaminantes percolados sob gradiente 10 sofre um aumento mais precoce (necessita um menor número de poros percolados) para amostras com 2% de cimento do que para outras com 1% para que se dê tal ascensão vertical, contrariando as premissas iniciais, as quais imaginavam que uma maior fonte de alcalinidade traria conseqüentemente um aumento do volume de poros percolados para que ocorresse um aumento da concentração relativa. Porém, apesar de um início desfavorável da amostra com 2%, esta apresenta uma razoável estabilização dos valores de concentração relativa em aproximadamente $C/Co=0,5$, ponto este no qual o ensaio teve de ser interrompido conforme argumentado anteriormente. Para a amostra com 1% de cimento, a relação C/Co apresentou crescimento irreversível, ou seja, sem a formação de patamares intermediários. Assim sendo, acredita-se que para que ocorra $C/Co=1$ na curva breakthrough, sejam necessários volumes de percolados superiores para amostras com 2% de cimento do que para amostras com 1%, visto que a amostra com 2% possui uma maior fonte de alcalinidade. Um menor coeficiente R para amostras com 2% de cimento do que para 1% será argumentado à frente.

Ainda para 2% de ácido, porém com percolação sob gradiente 20, percebe-se que a curva breakthrough também não alcançou seu limite vertical (concentração relativa igual a 1), havendo uma estabilização a aproximadamente 90% de concentração relativa. Como não se faz possível tecnicamente a execução de ensaios além deste ponto, também não se faz possível a afirmação dos reais ganhos em termos breakthrough devido à adição de 2% de cimento, se comparado às adições de apenas 1% de cimento. O que é possível observar é que em ambos os gradientes, a partir de um ponto muito próximo a $V/V_v=1$, a concentração relativa começa a aumentar. Para $i=20$, percebe-se que após 8 volumes de poros percolados, a curva ainda não apresenta indícios de que vá ao encontro da projeção horizontal do ponto equivalente a concentração relativa de 100%, já que acredita-se que o solo ainda possua razoável fonte de alcalinidade.

A real variação de resultados percebida pelo aumento do gradiente hidráulico é percebida a partir da Figura 4.19 (b), onde percebe-se que um maior gradiente retorna a um menor tempo necessário de ensaio, ou seja, o maior gradiente faz com que o contaminante seja percolado pela amostra de forma mais rápida, porém fazendo-se necessária a percolação de um mesmo número de poros para que tal concentração de contaminantes seja detectada no percolado, comparando-se os gradientes 10 e 20.

Os tempos totais de ensaio foram os fatores de maior impacto devido a inserção de 2% de cimento nas amostras, ao invés de 1%. Os tempos passaram de valores inferiores a 100 horas para amostras não cimentadas (ambos os gradientes hidráulicos testados), passando a valores em torno de 1,000 horas a partir da adição de 1% de cimento, chegando a 8,000 horas em amostras com 2% de cimento. Destaca-se porém que este tempo haveria de ser maior, lembrando-se que o ensaio foi encerrado antes que a concentração relativa de 100% fosse alcançada, não se fazendo possíveis sequer projeções de quanto poderia ser o tempo total de ensaio caso o mesmo pudesse ser finalizado.

A brusca variação de tempo de ensaio entre amostras com 1 e 2% de cimento se deve basicamente pela presença em maior quantidade do elemento retardante, que sabidamente provoca o deslocamento das curvas breakthrough (em função do tempo ao invés de ser em função do número de poros percolados), somados ao fator relacionado com a diminuição considerável da condutividade hidráulica do meio devido a uma maior cimentação do solo, fazendo com que o solo possa retardar a migração ácida com maior intensidade, mesmo que não fossem encontradas variações positivas dos fatores de retardamento R, como será discutido à frente.

Percebe-se que apesar de uma tendência à sobreposição das curvas breakthrough das amostras com 2% de cimento percoladas sob diferentes gradientes (Figura 4.19, a), o ensaio realizado sob gradiente 20 se deu de forma mais rápida em termos de horas necessárias ao alcance do valor máximo possível de concentração relativa (Figura 4.19, b), conforme padrões já observados em ensaios realizados com 1% de cimento, porém sem a intensidade observada para amostras com 2%.

Para estas amostras com 2% de cimento, percoladas por solução com 6% de ácido dissolvido, as curvas breakthrough (Figura 4.20, a) apresentam grande

variação de comportamento devido ao aumento do gradiente hidráulico de 10 para 20 unidades (variação esta já observada para amostras percoladas por solução 2% ácida). Sob gradiente 10, a amostra apresentou grande capacidade de retardamento, sendo que até aproximadamente 4,5 volume de vazios percolados, não são observadas significativas ascensões da curva. Apenas a partir de então, detecta-se um aumento agudo da concentração de contaminantes no efluente, sendo este considerado como sendo irreversível visto a contaminação ter fonte constante, visto que tal crescimento caracteriza a degradação total do elemento retardante. Procedendo uma comparação das curvas correspondentes às amostras percoladas sob mesmo gradiente, variando-se apenas a acidez da solução, percebe-se que o solo apresentou melhor resposta inicial à percolação quando submetido a uma solução 6% ácida, havendo um crescimento agudo após um determinado ponto da percolação, caso distinto do observado para a amostra percolada por solução 2%, onde a concentração relativa apresentou um crescimento gradativo, não agudo, para crescentes volumes percolados. Antes que a curva correspondente a 2% de ácido alcançasse o volume de percolado equipavalente a 4,5 vezes o volume de vazios da amostra (onde se deu $C/C_0=1$ para 6% de ácido), o ensaio foi finalizado, o que retorna uma incerteza sobre o ponto em que a curva alcançaria a concentração relativa máxima. Assim sendo, não se pode afirmar quais as reais variações decorrentes do aumento da acidez do percolante das amostras com 2% de cimento, embora acredita-se que a amostra percolada por 2% de ácido necessitasse um maior volume de percolado para que a concentração relativa máxima fosse alcançada ($V/V_v > 4,5$).

Acredita-se que um bom ponto de comparação para o entendimento dos efeitos do aumento da quantidade de ácido no percolante em amostras com 2% de cimento sejam as curvas referentes a ensaios realizados sob gradiente hidráulico 20, conforme apresentado nas Figuras 4.19(a) e 4.20(a). Sob gradiente 20 e 2% de ácido no percolado, alcançou-se uma concentração relativa final de aproximadamente 90%; para 6% de ácido no percolante, alcançou-se a concentração relativa máxima. Nestes casos, percebe-se que após um volume de percolado superior ao volume de vazios da amostra é que se dá o aumento da concentração relativa do efluente. A partir de então, o ensaio conduzido sob maior acidez apresenta um crescimento agudo da concentração de contaminantes no

percolado, chegando a $C/Co=1$, diferentemente do ensaio realizado sob menor potencial ácido do percolante (2%), onde percebe-se que o solo ainda apresenta efeitos retardantes da propagação da frente de contaminação, a qual mostra-se dar por fenômenos dispersivos somados a advectivos, visto que a curva breakthrough apresenta crescimento gradativo ao invés de agudo, conforme ilustrado na Figura 2.17. Verificando os valores dos coeficientes de transporte na Tabela 4.11, não verificam-se variações que justifiquem este comportamento; o único fator que apresentou variação significativa foi o coeficiente k_d , porém lembra-se que este é determinado basicamente a partir do coeficiente R , obtido graficamente.

Os tempos totais de ensaio para as amostras com 2% de cimento, percoladas por uma solução com 6% de ácido, foram bastante similares para os dois gradientes hidráulicos estudados, conforme Figura 4.20.

Passando a uma análise dos coeficientes de transporte, passa-se a uma análise da variação do coeficiente de retardamento para as amostras com 2% de cimento. Inicialmente, lembra-se que a teórica determinação do coeficiente R se dá a partir de uma curva breakthrough finalizada, ou seja, pela área formada pela curva e uma linha horizontal que corta o ponto $C/Co=1$. Porém, conforme já destacado, este ponto final de concentração relativa igual a 1 não foi alcançado para as amostras percoladas por uma solução com apenas 2% de ácido sulfúrico dissolvido. Para que se fizesse possível a determinação dos coeficientes R para ambos os gradientes, projetou-se o prolongamento da curva breakthrough de forma a seguir a tendência formada até o ponto em que o ensaio foi interrompido. Não é possível afirmar que a curva breakthrough, principalmente sob gradiente 10 (Figura 4.28, a), realmente fosse acompanhar a linha de tendência projetada para que se fizesse possível a determinação de R , visto que não existem ensaios anteriores que apontassem a uma tendência mais realista, bem mesmo porque o ensaio alcançou apenas uma concentração relativa de aproximadamente 50% apenas, diferentemente do caso da curva para gradiente 20, a qual alcançou durante o ensaio uma concentração relativa de quase 90%, fazendo com que uma projeção da continuação da curva seja mais realista, com maiores níveis de que o real valor de R seja arbitrado.

Assim sendo, destaca-se que os coeficientes R para as amostras com 2% de cimento percoladas pela solução com 2% de ácido sulfúrico foram apenas previstos, conforme analogia apresentada no parágrafo anterior. Os coeficientes destas

amostras foram arbitrados em 5,00 e 4,41 pela metodologia adotada, respectivamente para ensaios realizados sob gradiente 10 e 20, sendo estes inferiores aos coeficientes obtidos para amostras com apenas 1% de cimento, fato este inesperado, visto que uma maior quantidade de cimento teoricamente retornaria a uma maior capacidade de retardamento da frente de contaminação por parte do meio. Como estes fatores foram apenas arbitrados e não determinados, não se faz possível uma análise mais profunda desta variação negativa de R com o aumento da quantidade de cimento.

Analisando-se as amostras percoladas por uma solução 2% ácida, sob gradiente 20, percebe-se numa rápida comparação, que na passagem da quantidade de cimento das amostras de 1 para 2%, o coeficiente R apresentou um discreto aumento no seu valor. Lembra-se que o ensaio com 2% de cimento teve seu fator R semi-arbitrado, porém sendo muito mais realístico do que o coeficiente R da percolação sob gradiente 10, visto que o primeiro foi arbitrado apenas após uma concentração relativa de 90%, e o primeiro sendo arbitrado em sua total segunda metade. Voltando à questão do discreto aumento de R com o aumento da quantidade de cimento da amostra, destaca-se que este vem a ser o comportamento esperado do coeficiente, visto que uma maior quantidade de cimento retorna teoricamente a uma maior capacidade do meio em retardar o contaminante ácido.

Em amostras percoladas por solução com 6% de ácido, o formato das curvas breakthrough surpreendem de certo modo, visto que estas (para ambos os gradientes) crescem de forma aguda, comportamento este característico de transporte de contaminantes que ocorrem essencialmente por advecção. Sabe-se que não é o caso, pois para que o transporte fosse realmente puramente por advecção, esta deveria se dar logo após $V/V_v=1$, o que não ocorre. Isto porquê não existe um transporte teórico essencialmente advectivo quando existe um agente retardador no solo, havendo sempre uma parcela dispersiva-difusiva. A partir de uma verificação dos coeficientes de transporte que possam explicar tal comportamento, observa-se uma diminuição dos coeficientes de condutividade hidráulica e velocidade de fluxo nestas amostras, porém sem a intensidade necessária à explicação do fato. Acredita-se que toda a capacidade de retardamento do contaminante tenha sido neutralizado pelo contaminante, e apenas a partir deste momento que este se fez presente no lixiviado, então de forma crescente aguda, até

o limite máximo de concentração relativa. Em ensaios anteriores, este comportamento não foi observado (não com tal verticalidade), nem mesmo em ensaios sem adição de cimento. Nestes ensaios, visualiza-se um crescimento gradativo da concentração de contaminantes no percolado, ou seja, um aumento da relação C/C_0 com o aumento do nível de degradação da alcalinidade do meio.

Passando a uma análise dos coeficientes de Peclet, verifica-se que estes ficaram num mesmo intervalo de variação dos ensaios anteriores (com 0 e 1% de cimento). Os coeficientes para ensaios com 2% de cimento, para percolações com soluções 2 e 6% ácidas, aumentaram em uma ordem de grandeza no aumento do gradiente hidráulico de percolação de 10 para 20 unidades, o que indica a um aumento da parcela advectiva dentro da dispersão hidrodinâmica do transporte, conforme esperado, visto que teoricamente, maiores gradientes retornam em aumentos das parcelas ligadas diretamente com transportes advectivos.

No ensaio realizado sob gradiente hidráulico 10, percolado por uma solução com 2% de ácido sulfúrico (o qual foi encerrado a uma concentração relativa de aproximadamente 50%), percebe-se o menor valor de Pe entre os ensaios realizados, o que indica conforme a Figura 2.7 que a dispersão hidrodinâmica passa a ser controlada totalmente pela difusão, visto que $Pe=10^{-2}$, sendo $Dh = D^*$, sem erros associados à não consideração da parcela advectiva. A partir dos valores dos coeficientes apresentados na Tabela 4.11, percebe-se uma diminuição da condutividade hidráulica do meio neste caso, em uma ordem de grandeza, sendo os valores de k na ordem de 10^{-8} cm/s.

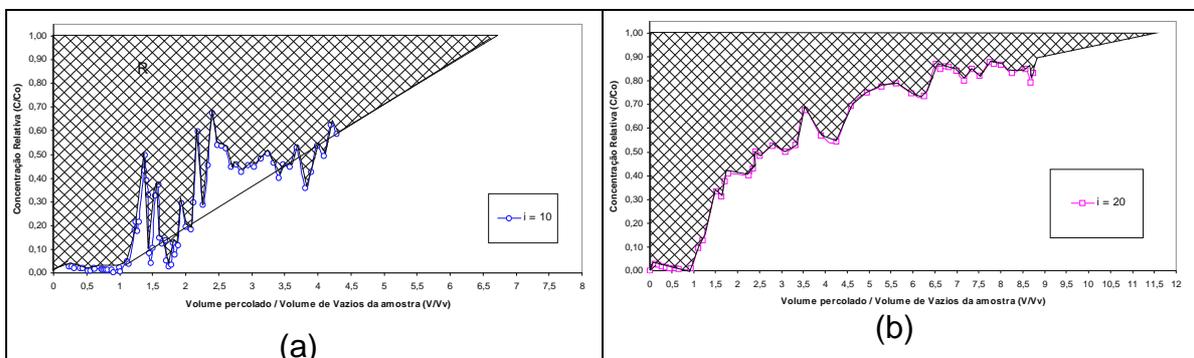


Figura 4.28 – Projeção da curva breakthrough para ensaios interrompidos em amostras com 2% de cimento, percoladas por solução com 2% de ácido (a) para gradiente 10; (b) para gradiente 20.

Os coeficientes de dispersão não sofreram variações significativas em seus valores absolutos, mesmo que tenha havido uma readequação dos seus fatores (variações das parcelas que retornam no valor de Dh), para ensaios realizados sob mesmo gradiente, e com diferentes percentagens de ácido no percolante, tanto para gradiente hidráulico 10 quanto para 20.

Para uma mesma acidez do percolante, o aumento do gradiente hidráulico de 10 para 20 promoveu uma diminuição do valor de Dh . Tal fato se deve a uma redução da parcela difusiva, visto o aumento da advectiva, e como o transporte se deve praticamente à parcela difusiva, ocorreu tal redução de Dh . Tal afirmação é corroborada a partir dos valores dos coeficientes de Peclet, os quais praticamente dobraram com o aumento do gradiente de 10 para 20 (conforme Figura 4.23), indicando então uma diminuição da difusão, e conseqüentemente da dispersão hidrodinâmica neste caso.

A variação da velocidade de fluxo - v não foi padronizada para os ensaios realizados em amostras com 2% de cimento. A velocidade aumentou nos casos em que o gradiente passou de 10 para 20 unidades em ensaios realizados sob percolação com 2% de ácido sulfúrico dissolvido em solução, em aproximadamente 4 vezes; sendo o aumento da velocidade com o aumento do gradiente é um resultado esperado. Sob percolação de uma solução 6% ácida, a velocidade de percolação decresceu aproximadamente em 50% com o aumento do gradiente, resultado que pode ser considerado atípico, visto que um maior gradiente retorna a uma maior vazão teoricamente, e conseqüentemente a uma maior velocidade de fluxo.

Analisando-se os resultados das amostras percoladas sob gradiente hidráulico 10, tem-se que a percolação da solução com 6% de ácido fez com que o coeficiente v aumentasse aproximadamente 5 vezes se comparado ao coeficiente v obtido a partir do ensaio percolado com apenas 2% de ácido. Sob gradiente 20, o aumento do potencial ácido do percolante fez com que a velocidade de fluxo sofresse uma discreta redução, dentro de uma faixa considerada no intervalo de variabilidade do ensaio, deixando assim indícios de que sob um alto gradiente, um provável aumento do potencial ácido do percolante não viria a afetar significativamente a velocidade de fluxo, diferentemente do observado em ensaios realizados sob $i=10$.

A variação do pH do efluente nos ensaios realizados em amostras com 2% de cimento são considerados importantes fontes de análises dos resultados, principalmente por contradizerem em parte as curvas breakthrough. O comportamento observado em amostras com 1% de cimento, e em amostras não cimentadas, diz que a concentração relativa de contaminantes no efluente cresce ao mesmo passo que o pH deste decresce, a um valor muito aproximado de número de poros percolados. Iniciando-se uma análise da amostra percolada por uma solução com 2% de ácido, sob gradiente 10, percebe-se a partir da curva breakthrough (Figura 4.19-a) que a concentração relativa tem seu crescimento irreversível iniciado a partir de um V/Vv de aproximadamente 1,50, o que deveria ter sido detectado igualmente na curva da Figura 4.25, que mostra a variação do pH para o mesmo número de poros percolados. Nesta, percebe-se uma queda brusca do pH para um V/VV de 1,25, sendo considerado razoavelmente próximo do indicado pela curva breakthrough. A contradição na qual a primeira frase deste parágrafo se refere é encontrada na percolação pela também solução com 2% de ácido, porém sob gradiente 20. Neste caso, a curva breakthrough aponta a um início de crescimento progressivo da concentração relativa imediatamente após o ponto V/Vv=1, o que não foi observado em termos de redução do pH do percolado, fato que só ocorreu após V/Vv>2,50, sendo que até então, o pH manteve-se estável (fortemente alcalino). Neste ponto equivalente a V/Vv=2,50 na curva breakthrough, a concentração relativa já se encontrava em aproximadamente 50%, o que gerou a referida contradição. A partir de uma inspeção do percolado em todas as fases da percolação, percebeu-se que este apresentou até tal ponto um cheiro característico de cimento, bem como a presença de uma finíssima película de cimento sobre o percolado, o que era percebido durante as leituras. Acredita-se que as oscilações que foram detectadas nas curvas breakthrough se devam a um tipo de expulsão de uma fração do cimento presente na amostra, gerando o conseqüente aumento da condutividade elétrica do percolado (método empregado para correlacionar a concentração de contaminantes na entrada e saída da amostra), e a manutenção do pH alcalino. A forma do percolado passou a partir de certo ponto das características anteriormente descritas para um fluido com coloração verde (característico de águas ácidas após degradação do elemento retardante), havendo então uma redução aguda do pH deste a um nível de extrema acidez, muito próximo ao pH do contaminante na entrada da amostra.

Em amostras percoladas por uma solução com 6% de ácido dissolvido, as curvas breakthrough foram satisfatoriamente corroboradas a partir das curvas correspondentes à variação do pH do efluente, sendo observadas variações na concentração relativa de contaminantes no efluente das amostras a um volume de poros percolados muito próximo do V/Vv em que ocorrem quedas bruscas do pH do percolado, ou seja, a um mesmo volume de poros percolados ocorre um aumento da concentração relativa de contaminantes e conseqüente acidificação do efluente;

Diferentemente para as amostras percoladas por solução 2% ácidas onde a contradição dos resultados ocorreu sob gradiente 20, sob percolação de 6% de ácido a distorção ocorreu para gradiente 10. Sob gradiente 20, a um mesmo volume de poros percolados ocorreu tanto o crescimento da concentração relativa na curva breakthrough quanto a redução do pH do efluente, comportamento que era o esperado para todos os demais casos.

Em termos de afinidade entre o meio e os percolantes ácidos, percebe-se um ganho devido à presença de 2% de cimento na amostra, a partir da verificação dos coeficientes de distribuição - kd. Tomando-se uma combinação entre todas as testadas (6% de ácido no percolante sob gradiente 10), o coeficiente passou de 0,0712 para uma amostra sem cimento, para 0,274 na adição de 1% de cimento, e então para 0,290 na presença de 2% de cimento na amostra.

Conforme um padrão já percebido a partir dos ensaios apresentados anteriormente, tem-se uma redução do valor do coeficiente kd quando um mesmo percolante é submetido a um gradiente 20 ao invés de 10, havendo uma maior queda em amostras percoladas por soluções com 6% de ácido dissolvido, conforme apresentado na Figura 4.27. Para amostras submetidas a um mesmo gradiente, uma maior acidez retornou a um menor coeficiente de distribuição, conforme esperado, já que este coeficiente é a considerada afinidade entre o meio e o percolante.

4.2 RESULTADOS GLOBAIS DE PARÂMETROS DE TRANSPORTE

Este item objetiva apresentar os resultados dos coeficientes de transporte de contaminantes de forma global, comparando as amostras não cimentadas à aquelas com 1 e 2% de cimento em sua estrutura. Da mesma forma, antecipa-se neste item algumas das análises dos comportamentos observados, os quais serão destacadas de forma mais completa no Capítulo 5.

Assim sendo, inicia-se o item apresentando-se na Tabela 4.11 todos os valores obtidos para os coeficientes de retardamento (R), Peclet (Pe), dispersão hidrodinâmica (Dh), coeficiente de distribuição (kd), condutividade hidráulica (k), velocidade de fluxo (v), e tempo total de ensaio, para todas as amostras ensaiadas, sob gradientes hidráulicos 10 e 20, com 0%, 1% e 2% de cimentação.

O primeiro fator apresentado, o coeficiente de Retardamento - R da frente de contaminação, apresentou comportamento que demonstra a influência do montante de contaminante no percolado e da presença de um elemento alcalino na estrutura do solo (cimentação). As amostras não cimentadas apresentaram uma redução da capacidade do solo em retardar, ou conter o avanço do contaminante, para crescentes níveis de acidez do percolante. Da mesma forma, os resultados mostram que maiores gradientes hidráulicos tendem a um decréscimo do coeficiente R, visto que maiores gradientes proporcionam um ambiente mais agressivo na interação solo – contaminante.

Nas amostras que sofreram cimentação, tanto por 1 quanto por 2% de cimento Portland, o fator R decresceu para todos os casos onde o gradiente hidráulico passou de 10 para 20 unidades. De forma similar, o mesmo decresceu conforme aumentava a quantidade de ácido dissolvido no percolante. Os valores de R variaram entre o mínimo de 1.00 ao máximo de 7.04, o que teoricamente indica uma capacidade muitíssimo maior do segundo caso em conter a progressão do contaminante do segundo caso em comparação ao primeiro, o qual apresenta um valor que demonstra a agressividade do contaminante, ou mesmo a fragilidade do meio. Por se tratar de uma amostra sem cimentação e um percolante com 10% de ácido sulfúrico dissolvido, acredita-se ambas as premissas serem válidas para que tal valor do coeficiente R tenha sido observado. A Figura 4.29 apresenta a variação do coeficiente R para todas as combinações analisadas.

Um fato que merece destaque é que em 3 das 4 combinações testadas, quando a cimentação da amostra passou de 1% para 2%, os valores de R decresceram, fato este que vai contra qualquer expectativa, já que acreditava-se que maiores níveis de cimentação fariam que conseqüentemente houvessem aumentos gradativos do fator R. Tal comportamento é apresentado na Figura 4.29.

Os valores do coeficiente de Peclet variaram de um mínimo de 0.022 a um máximo de 1.727. O primeiro valor indica uma dispersão hidrodinâmica totalmente dependente da difusão, visto o baixo valor de Peclet, conforme a hipótese adotada nesta tese, como sendo $D_h = D^*$. O segundo valor apresenta uma parcela advectiva na dispersão hidrodinâmica, visto que Peclet nesta faixa de valores indica que D_h se deve a parcelas tanto advectivas, quanto difusivas. Porém, destaca-se que o maior valor de Peclet (1.727) ainda é considerado baixo, ou seja, a contribuição advectiva na dispersão hidrodinâmica para estes casos é muito pequena. A variação dos valores de Peclet para todas as amostras ensaiadas é apresentada na Figura 4.30.

Tabela 4.16 – Resumo de todos os coeficientes de transporte.

% cimento na amostra	% ácido no percolante	Gradiente hidráulico	R	Pe	D_h (cm ² /s)	k_d (cm ³ /g)	k (cm/s)	v (cm/s)	Tempo total ensaio (horas)
0%	0%	10	-	-	-	-	2.05×10^{-5}	6.21×10^{-4}	24.0
		20	-	-	-	-	2.31×10^{-5}	7.00×10^{-4}	24.0
	2%	10	1.644	1.481	9.61×10^{-4}	0.0800	4.45×10^{-6}	9.79×10^{-5}	85.9
		20	1.868	1.239	1.35×10^{-3}	0.1077	3.11×10^{-6}	1.89×10^{-4}	124.2
	6%	10	1.574	0.551	8.98×10^{-4}	0.0712	1.95×10^{-6}	5.92×10^{-5}	119.4
		20	1.127	0.242	4.91×10^{-3}	0.0157	1.89×10^{-6}	1.14×10^{-4}	79.4
	10%	10	1.289	0.274	2.13×10^{-3}	0.0359	2.59×10^{-6}	7.89×10^{-5}	76.9
		20	1.000	0.144	6.32×10^{-3}	0.0000	1.49×10^{-6}	9.09×10^{-5}	77.1
1%	0%	10	-	-	-	-	2.65×10^{-5}	8.03×10^{-4}	120.0
		20	-	-	-	-	2.76×10^{-5}	8.36×10^{-4}	120.0
	2%	10	7.039	0.269	1.54×10^{-3}	0.7594	4.33×10^{-6}	4.14×10^{-5}	1055.0
		20	6.690	1.119	1.11×10^{-3}	0.7156	2.40×10^{-6}	1.24×10^{-4}	971.0
	6%	10	3.180	0.303	3.84×10^{-4}	0.274	3.83×10^{-7}	1.16×10^{-5}	1100.0
		20	2.130	1.727	1.34×10^{-4}	0.142	3.90×10^{-7}	2.37×10^{-5}	814.5
2%	0%	10	-	-	-	-	4.11×10^{-5}	1.25×10^{-3}	120.0
		20	-	-	-	-	4.00×10^{-5}	1.21×10^{-3}	120.0
	2%	10	5.000	0.022	7.71×10^{-4}	0.503	5.62×10^{-8}	1.71×10^{-6}	7892.5
		20	3.855	0.250	2.39×10^{-4}	0.359	1.01×10^{-7}	5.98×10^{-6}	4085.6
	6%	10	4.412	0.135	6.46×10^{-4}	0.429	2.88×10^{-7}	8.75×10^{-6}	2264.0
		20	1.759	0.214	1.91×10^{-4}	0.095	6.72×10^{-8}	4.09×10^{-6}	2218.0

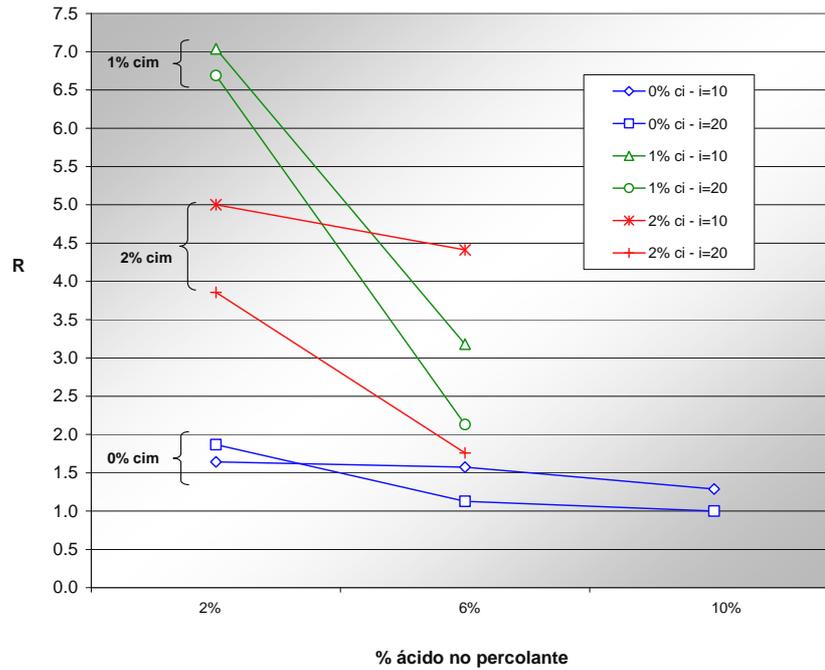


Figura 4.29 – Variação do coeficiente R – comportamento global.

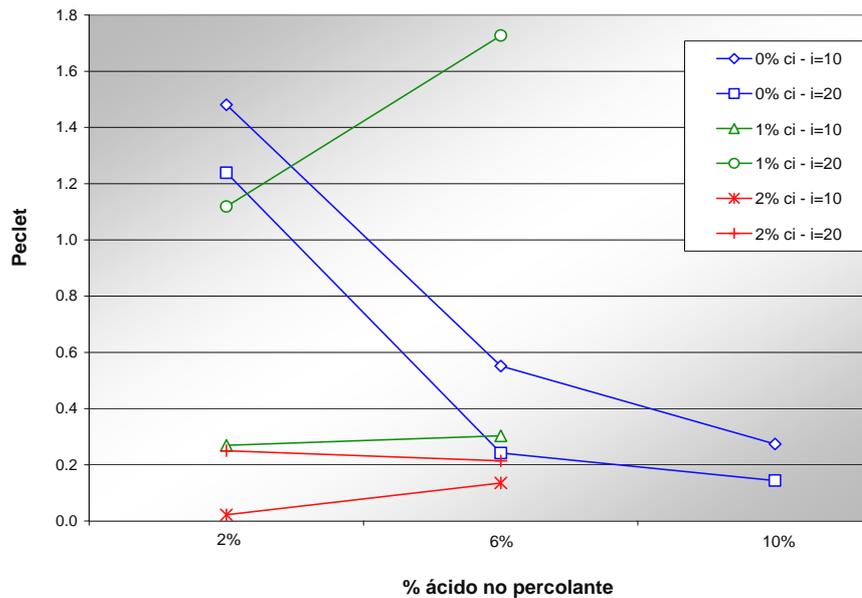


Figura 4.30 – Variação do coeficiente Peclet - Pe – comportamento global.

Na Figura 4.31 é apresentada a variação dos valores de Dispersão Hidrodinâmica para todas as combinações testadas. Percebe-se um aumento dos valores de D_h para amostras sem cimentação, conforme aumenta o nível de acidez do percolante, para ambos os gradientes. Para amostras com 1% de cimento, observa-se o comportamento inverso, ou seja, uma diminuição dos valores de D_h

conforme aumenta a quantidade de ácido no percolante. As amostras com 2% de cimento não apresentaram variações significativas nos valores de Dh para maiores volumes de ácido no percolante.

Os valores do coeficiente de distribuição (k_d) foram maiores para gradientes 10 do que para gradientes 20, para uma mesma quantidade de ácido sulfúrico no percolante. Em todos os casos, observou-se uma diminuição de k_d para crescentes quantidades de ácido no percolante. As quedas mais expressivas dos valores de k_d foram observadas para amostras com 1% de cimento em sua composição. Tais comportamentos podem ser observados na Figura 4.32.

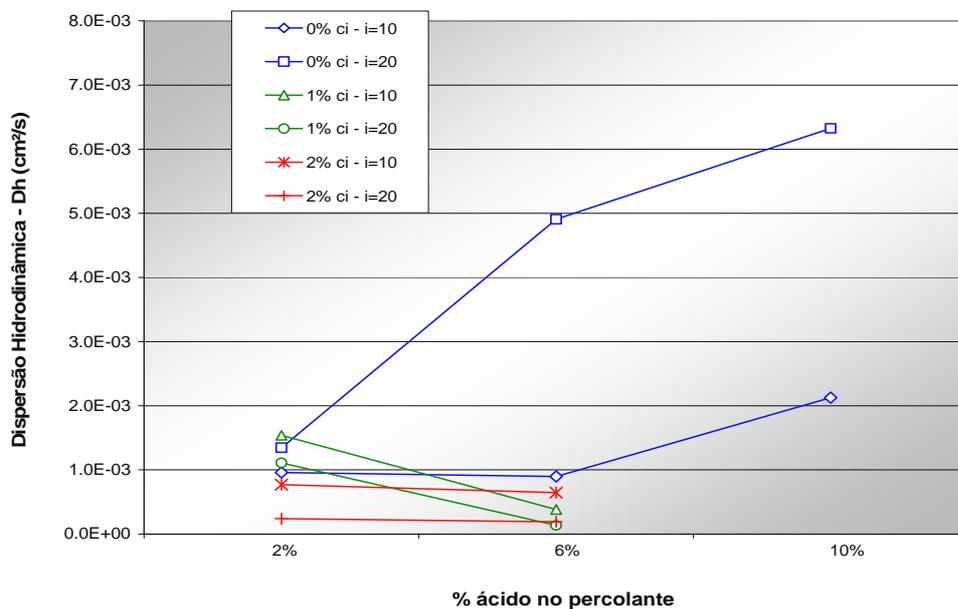


Figura 4.31 – Variação da Dispersão Hidrodinâmica – D_h – comportamento global.

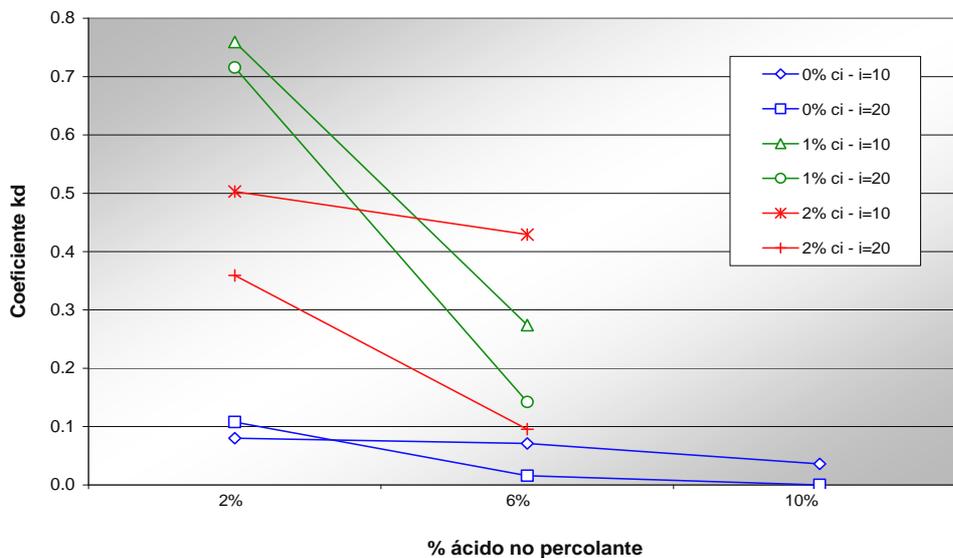


Figura 4.32 – Variação da coeficiente de distribuição – k_d – comportamento global.

Na Figura 4.33 são ilustrados graficamente os valores dos coeficientes de condutividade hidráulica já apresentados anteriormente na Tabela 4.16 de todas as combinações testadas. Percebe-se um decréscimo gradativo dos valores de k para maiores níveis de acidez dos percolantes, e também uma influência considerada pequena do gradiente hidráulico. Destaca-se que a maior diminuição de k foi observada para amostras com 2% de cimentação, quando a acidez do percolante passou de 0% para 2%. A diminuição de k quando a acidez passou de 2% para 6% foi pequena em todos os casos, inclusive havendo casos em que tal coeficiente apresentou ligeiro aumento (amostras com 2% de cimento). Estes comportamentos são observados da mesma forma a partir da Figura 4.34, em termos de velocidade de fluxo - v .

Apresenta-se na Figura 4.35 o tempo total de ensaio em escala log para todas as amostras ensaiadas, versus o grau de acidez do percolante. Percebe-se a influência da presença ou não de cimento nas amostras, visto que maiores quantidades de cimento conduzem a maiores tempos de ensaio. Em termos de gradiente hidráulico, percebe-se que este influencia de forma desordenada as amostras sem cimentação, de forma muito discreta as amostras com 1% de cimento, e de forma expressiva em apenas um dos casos as amostras com 2% de cimento.

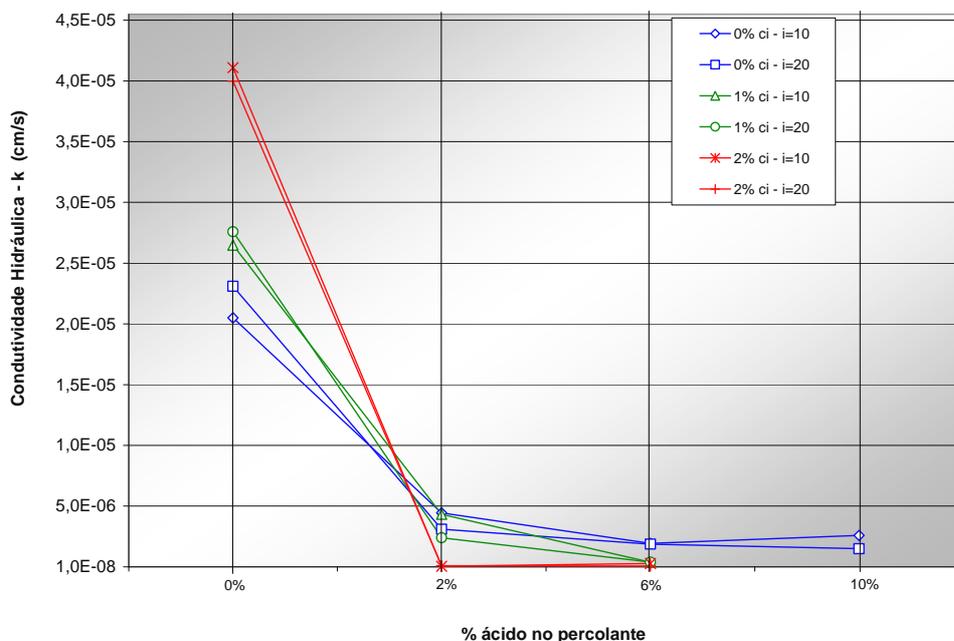


Figura 4.33 – Variação do coeficiente de condutividade hidráulica – k – comportamento global.

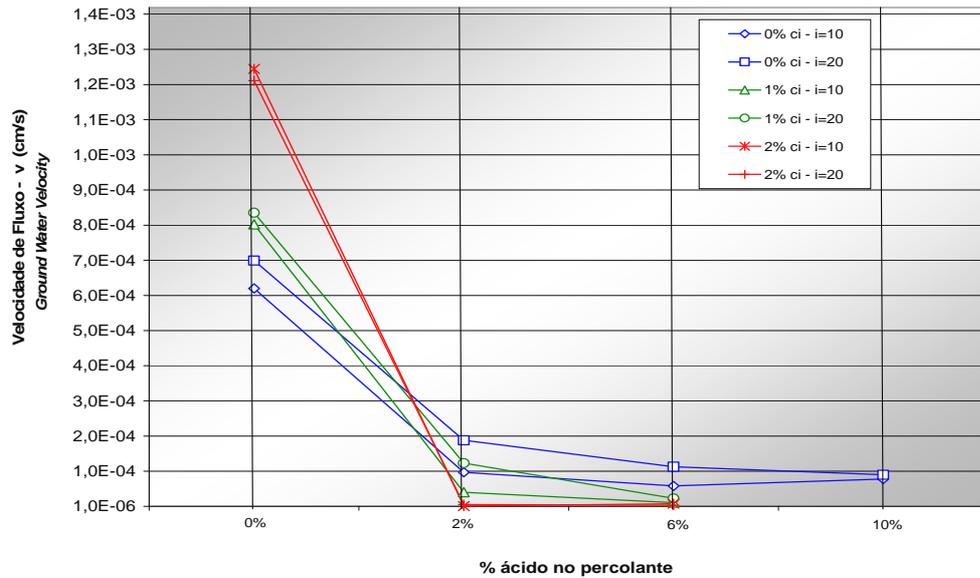


Figura 4.34 – Variação do velocidade de percolação – v (ground water velocity) – comportamento global.

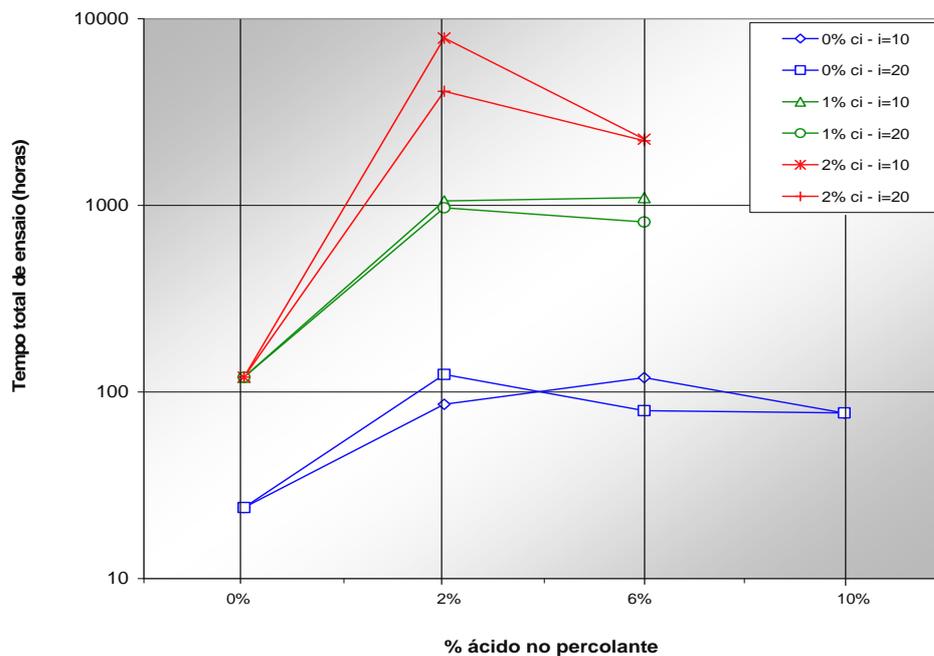


Figura 4.35 – Tempo total de ensaio de todas as amostras testadas.

A Figura 4.36 apresenta a variação da concentração relativa de contaminantes versus o tempo de ensaio, para amostras com 0, 1 e 2% de cimento, percoladas sob gradientes hidráulicos 10 e 20, soluções com 2 e 6% de ácido sulfúrico dissolvido. Ainda seguindo a apresentação de resultados com base no tempo total de ensaio, a

Figura 4.37 apresenta a variação do pH do efluente das amostras versus tempo de ensaio. Nesta é possível visualizar a influência da inserção de agente cimentante como elemento de retardamento, visto que há um deslocamento das curvas para a direita, ou seja, a presença de cimento aumenta gradativamente o tempo necessário para que o contaminante proporcione um mesmo nível de degradação da capacidade de retardamento do solo, se comparado a amostras sem ou com menor cimentação. Para amostras sem cimento, percebe-se uma ascensão das curvas em tempos entre o intervalo de 20 e 80 horas de ensaio. Amostras com 1% de cimento, este tempo apresentou um significativo crescimento para um intervalo entre 500 e 800 horas; para 2% de cimentação, a amostra mostrou seu potencial retardante da propagação da frente de contaminação para tempos não inferiores a 2.000 horas.

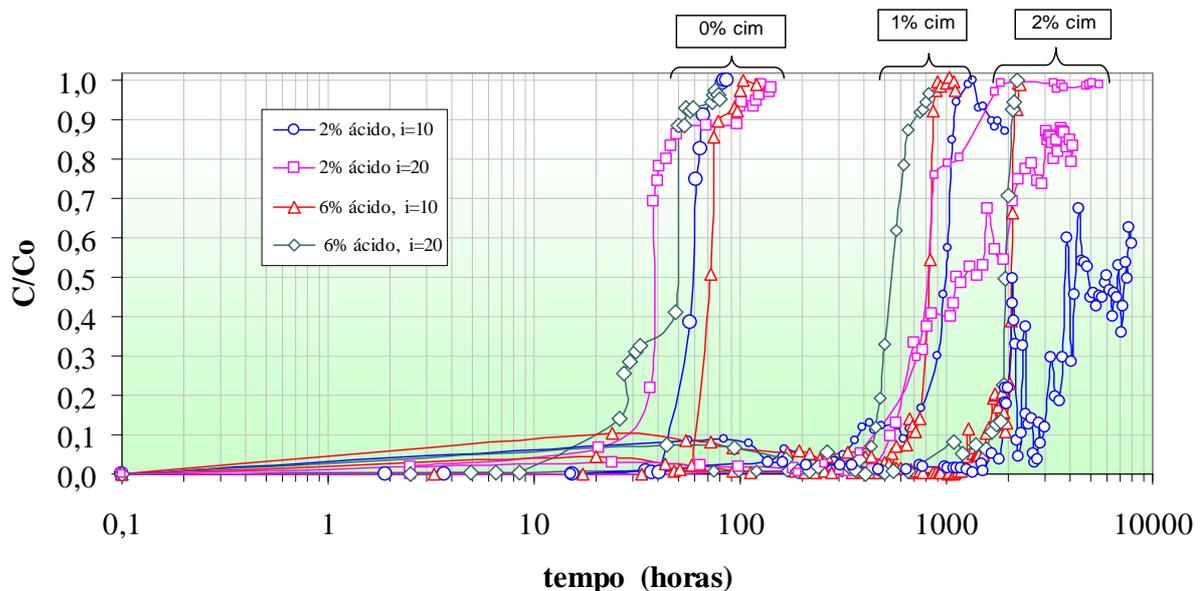


Figura 4.36 – Variação da concentração relativa do efluente versus tempo de ensaio.

A presença de um elemento retardante da propagação da frente de contaminação também pode ser percebida em termos de variação de pH, conforme apresentado na Figura 4.37. Inicialmente, percebe-se a queda brusca do pH do efluente para amostras não cimentadas também no intervalo entre 20 e 80 horas, conforma já citado no parágrafo anterior, a partir de um pH inicial de aproximadamente 5. Amostras com 1% de cimento na sua composição inicial apresentam decréscimo dos valores de pH também no intervalo entre 500 e 800

horas, corroborando o comportamento obtido a partir da Figura 4.36. Amostras com 2% de cimentação apresentaram um comportamento com mais pontos desordenados, porém demonstrando a mesma tendência de acréscimo da capacidade da amostra em reter, ou retardar a propagação e migração do contaminante por meio da amostra.

Na Tabela 4.12 apresenta-se os valores correspondentes aos números de poros percolados (V/V_0) em que se deu o salto de crescimento da concentração relativa, ou seja, valores de poros necessários de serem percolados para que o solo perca sua capacidade de reter ou retardar a propagação do contaminante.

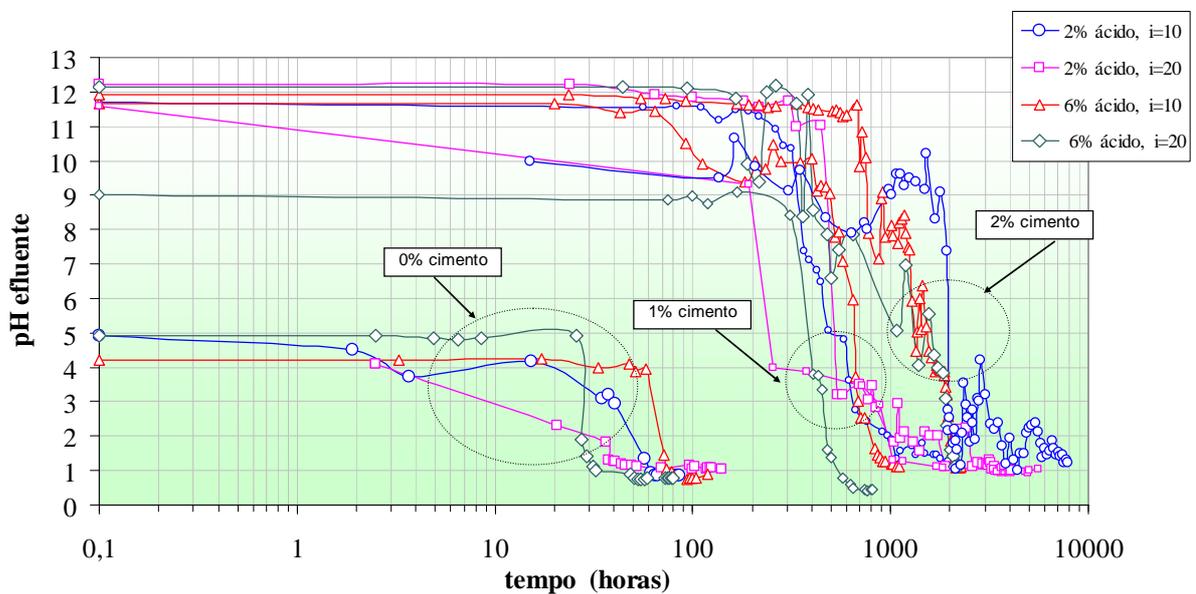


Figura 4.37 – Variação do pH do efluente versus tempo de ensaio.

Apresenta-se na Figura 4.38 a variação da relação entre o volume de efluente e o volume de vazios da amostra (V/V_0) versus o tempo de ensaio. Da mesma forma às Figuras anteriores, percebe-se a influência do nível de cimentação no volume de percolado por tempo. As curvas, conforme já observado nas curvas breakthrough, deslocam-se para a direita com a adição de elemento alcalino, gradativamente. A variação do gradiente hidráulico para um mesmo nível de acidez do percolante não interfere de forma uniforme, ou seja, não apresenta um padrão de comportamento, ficando apenas evidente a variação das curvas no que se diz respeito à quantidade de cimento adicionado ao solo.

Na tabela 4.17 percebe-se que ocorre um significativo aumento do número de poros percolados necessários à degradação da capacidade de retardamento que o solo possui com a inserção de cimento na amostra. Isto indica que o solo, conforme se adiciona cimento na amostra, aumenta sua capacidade de reter, ou retardar a migração dos contaminantes.

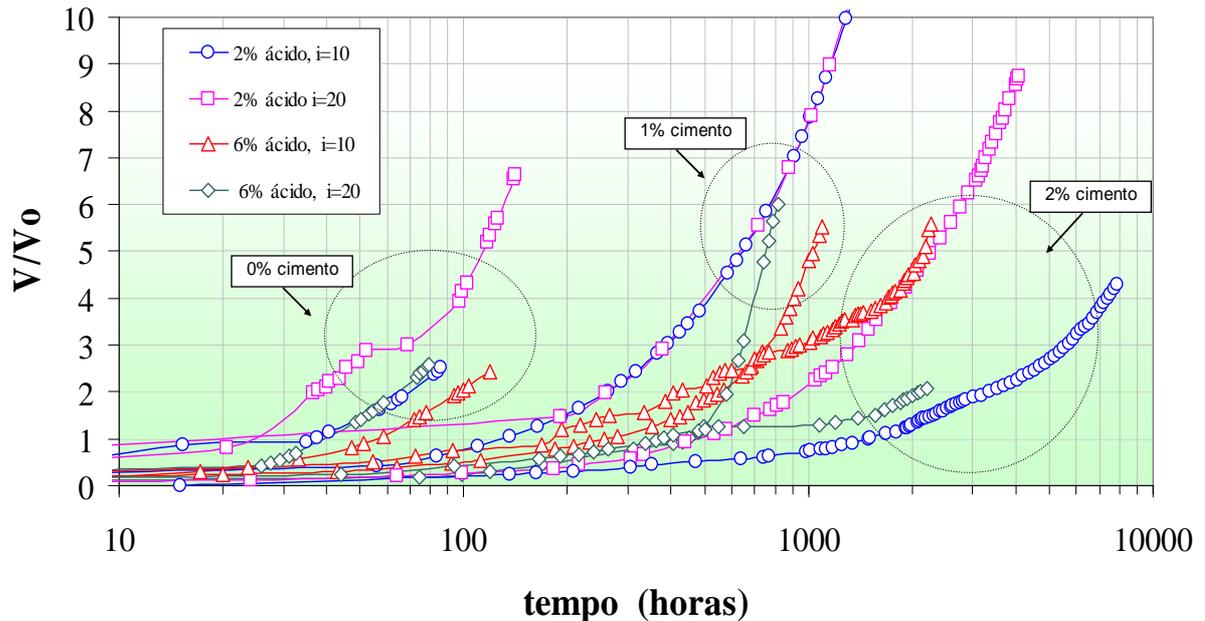


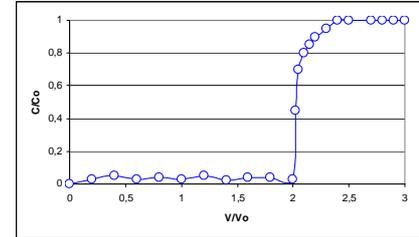
Figura 4.38 – V/V_0 versus tempo, para todas as amostras ensaiadas.

Os próximos parágrafos objetivam análises mais direcionadas ao entendimento do comportamento individual de cada fenômeno de transporte, bem como suas variações para diferentes concentrações ácidas do percolante, gradiente hidráulico de percolação e da quantidade de cimento adicionado às amostras.

O coeficiente de retardamento – R apresentou uma variação de um mínimo de 1,000 - amostra sem cimentação, 10% de ácido no percolante submetido a gradiente 20, a um máximo de 7,039 – 1% de cimento, 2% de ácido no percolante, gradiente 10. Curiosamente o ensaio que resultou no maior coeficiente de retardamento não foi o de maior quantidade de cimento, porém destaca-se que o ensaio na amostra com 2% de cimento não foi finalizado, sendo o coeficiente R apenas estimado.

Tabela 4.17 – Número de poros percolados necessários à anulação da capacidade de retenção do solo.

% cimento na amostra	% de ácido no percolado	Gradiente Hidráulico	V/Vo no momento na ascensão de C/Co
0	2	10	1,20
		20	entre 0,50 e 2,00
	6	10	1,00
		20	entre 0,30 e 1,30
1	2	10	5,00
		20	1,40
	6	10	2,70
		20	0,90
2	2	10	1,75
		20	1,00
	6	10	4,50
		20	1,70



Neste exemplo, o valor de V/Vo de ascensão de C/Co seria 2,00, ou seja, após a percolação de um volume correspondente a duas vezes o volume de poros da amostra é que seria a degradação teórica da capacidade de retenção ou retardamento do solo, sob um determinado gradiente hidráulico e nível de acidez do percolante.

O coeficiente de Peclet ficou dentro de uma faixa variação entre 0,022 – amostra com 2% cimento, 2% de ácido na solução percolante aplicado a um gradiente 10, e 1,727 para a amostra com 1% de cimento, solução 6% ácida sob gradiente 20. O primeiro valor corresponde a uma dispersão hidrodinâmica completamente dependente do transporte por difusão, diferentemente do segundo valor, que é característico de dispersões hidrodinâmicas dependentes tanto do transporte difusivo quanto o advectivo. Para as amostras cimentadas, maiores gradientes hidráulicos retornaram maiores coeficientes de Peclet para uma mesma solução, diferentemente das amostras sem cimento. Para um mesmo gradiente hidráulico, maiores níveis de ácido no percolante retornaram a maiores coeficientes de Peclet para as amostras cimentadas e menores Pe para as amostras sem cimento.

Os valores dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica – Dh para amostras não cimentadas foram da ordem de 10^{-3} cm²/s, com indicativos a partir dos coeficientes de Peclet que tal transporte se dá tanto por difusão quanto por advecção. A partir da inserção de cimento nas amostras, os valores de Dh decresceram em uma ordem de grandeza em média, ficando em torno de $7,9 \times 10^{-4}$

cm²/s para amostras com 1% de cimento e de $4,6 \times 10^{-4}$ cm² para as amostras com 2%, mostrando que maiores quantidades de cimento retornam a menores valores médios do coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

O coeficiente de distribuição – kd foi o coeficiente considerado essencial para o entendimento de como a interação meio-percolante foi afetada por diferentes gradientes hidráulicos, níveis de acidez e presença ou não de cimento. Considerado o grande termômetro da interação solo-contaminante, o fator kd apresentou um valor médio de 0,052 cm³/g para amostras não cimentadas, 0,473 cm³/g após 1% de cimento adicionado à amostra, e 0,346 cm³/g após 2%. Percebe-se um grande aumento do volume de solução ácida na qual cada grama de solo é passível de interagir, aumento este superior a 9 vezes em termos de valores médios após a adição de 1% de cimento.

O coeficiente de condutividade hidráulica foi fortemente afetado devido à percolação de águas ácidas, principalmente em amostras cimentadas. As amostras sem cimento tiveram variações decrescentes em uma ordem de grandeza em média a partir de uma amostra percolada apenas por água destilada. A variação de k para amostras com 1% de cimento chegou a duas ordens de grandeza, comparando-se uma amostra percolada apenas por água e outras por soluções tanto de 2, 6 quanto 10% de ácido, visto que a crescente quantidade de ácido no percolante não influenciou de forma significativa o coeficiente k. Para amostras com 2% de cimento, a variação foi mais acentuada, visto que a condutividade hidráulica passou de valores na casa dos 10⁻⁵ cm/s para 10⁻⁸ cm/s, em casos de percolação tanto com 2 quanto com 6% de ácido na solução percolante.

A velocidade de fluxo - v, variou com a mesma intensidade da condutividade hidráulica. Em amostras sem cimento, a variação da velocidade de fluxo a partir de uma amostra percolada apenas por água destilada e as amostras percoladas por soluções ácidas ficou na mesma ordem de grandeza, porém havendo uma redução. As variações significativas foram mesmo das amostras cimentadas, onde a presença de cimento proporcionou uma redução da velocidade de fluxo em uma ordem de grandeza quando adicionado 1%, e em 3 ordens quando adicionado 2%. Tal variação da velocidade é atribuída ao grande retardo da progressão da frente de contaminação proporcionado pela adição de cimento, visto o baixíssimo pH do percolante e o alto pH do meio após a inserção alcalina.

Os tempos totais de ensaio, que foram os necessários para que a concentração relativa de contaminantes no percolado fosse 100%, simbolizaram os efeitos da cimentação nas amostras, de forma crescente conforme a quantidade de agente alcalino adicionado. Os tempos de ensaios em amostras submetidas à percolações ácidas em amostras sem adição alcalina foram de 94 horas em média, passando esta média a 985 horas após a adição de 1% de cimento, e a 4115 horas após 2% de cimento serem adicionados ao solo. Tal crescimento pode ser atribuído à diminuição da velocidade de fluxo e condutividade hidráulica, visto que estes coeficientes decresceram numa proporção de grandeza semelhante ao aumento do tempo de ensaio, para um mesmo valor aproximado de efluente.

Um interessante efeito do tempo e da percentagem de cimento presente na solo pode ser visualizado na Figura 4.36, onde percebe-se que diferentes gradientes e quantidades de ácido no percolante não afetam de forma significativa o tempo de ensaio, sendo a quantidade de cimento no solo o fator determinante para uma previsão do tempo em que a concentração relativa será máxima.

A Figura 4.37 apresenta a variação do pH do percolado versus tempo, o que vem a corroborar o argumentado no parágrafo anterior. Percebe-se, apesar da sobreposição dos pontos durante algum tempo, que as curvas estabelecem um padrão de comportamento médio conforme a quantidade de cimento que foi adicionado ao solo, ou seja, se agrupam conforme o grau de cimentação, não havendo ação padronizada ou significativa do gradiente hidráulico e do potencial ácido. Percebe-se que os ensaios em solos sem cimento partem de um pH já ácido, visto o arenito Botucatu ter esta característica, diferentemente das amostras que sofreram cimentação, as quais partem de um pH fortemente alcalino, havendo então a redução gradativa do pH com a percolação ácida.

O mesmo padrão de agrupamento é observado em relação ao número de poros percolados (V/Vv) versus tempo. Na Figura 4.38, é possível acompanhar o efeito da redução do GWV no volume de efluente, para um mesmo tempo de ensaio. As curvas se agrupam conforme a quantidade de cimento presente no solo, e dentro deste padrão, sobrepõem-se as curvas das diferentes combinações de gradiente hidráulico e quantidade de ácido no percolante.

Objetivou-se a partir da Tabela 4.12 buscar determinar o número de poros percolados na qual a curva correspondente à concentração relativa de contaminante no percolado sofre seu ápice de verticalidade. O problema encontrado na busca de tal objetivo foi que em alguns casos, principalmente em amostras com 1% de cimento, não ocorre um crescimento agudo da concentração relativa, e sim gradativo. Assim sendo, o valor indicado em tal tabela é o correspondente ao ponto de início do crescimento de C/C_c . Levando-se em conta tal fato, o que se percebe é um aumento do valor de V/V_v em que se dá a verticalidade da curva a partir da adição de cimento no solo, passando de valores entre $0,3 < V/V_v < 2$ para solos não cimentados a valores numa transição entre $0,9 < V/V_v < 5$ para solos com cimento, o que corrobora o indicativo de deslocamento para a direita da projeção na curva do ponto $C/C_o=0,5$ observado anteriormente nas curvas breakthrough.

A partir do princípio de que devemos sempre buscar correlações por mais empíricas que sejam entre os resultados obtidos a partir de diferentes combinações, dezenas de correlações foram testadas, a fim de procurar uma equação que apontasse a uma padronização dos resultados, mesmo a diferentes condições de gradiente hidráulico e nível de acidez impostos às amostras. Conforme citado pelo Prof. VanGulck, devemos nos ater no empirismo quando não possuímos total conhecimento dos fatores científicos que comandam um determinado fenômeno, num processo chamado “experiência acumulada”. Assim sendo, sugere-se as Figuras 4.38 e 4.39 aos pesquisadores que venham a conduzir estudos do processo de percolações de águas contaminadas por ácido sulfúrico em solos, para que possam ser ou corroboradas ou discutidas. Nestas figuras, buscou-se correlacionar o maior número de fenômenos e fatores possíveis na busca de uma padronização, sendo esta considerada como mais uma contribuição desta pesquisa ao processo de entendimento da variação dos fenômenos de transporte de contaminantes, quando estudados a partir de diferentes combinações de situações.

Nas Figuras 4.38 e 4.39, o eixo vertical corresponde a valores obtidos para o coeficiente distribuição (k_d), numa escala entre 0 e 1 unidade. Na escala horizontal, apresenta-se uma razão entre a multiplicação do coeficiente de retardamento (R), Número de Peclet (Pe), o próprio coeficiente de distribuição (k_d), dispersão hidrodinâmica (D_h) e a multiplicação da velocidade de percolação do fluido pelo meio (“*ground water velocity*” - v) e a altura da amostra, sendo esta relação adimensional.

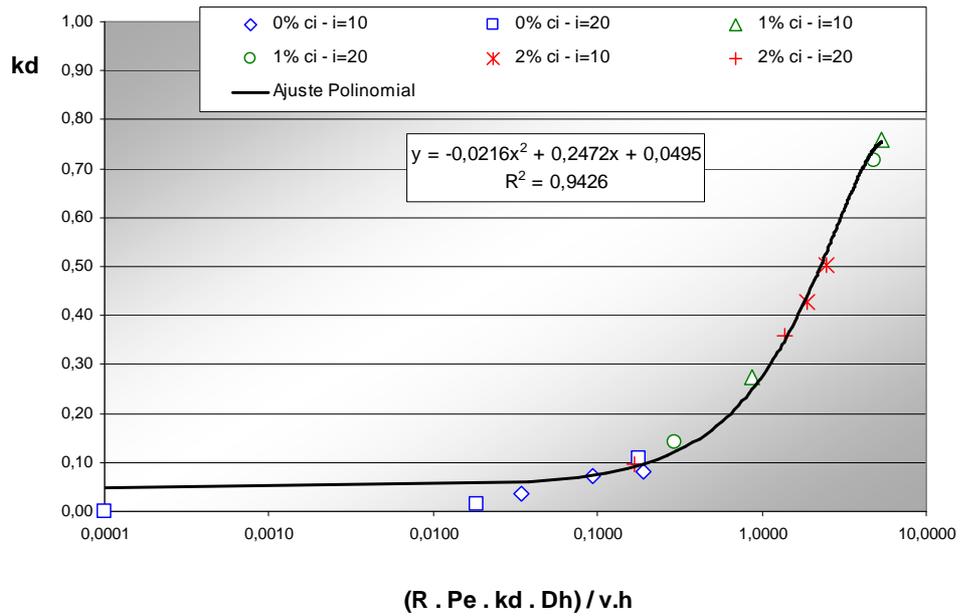


Figura 4.38 – Padronização empírica – escala logarítmica.

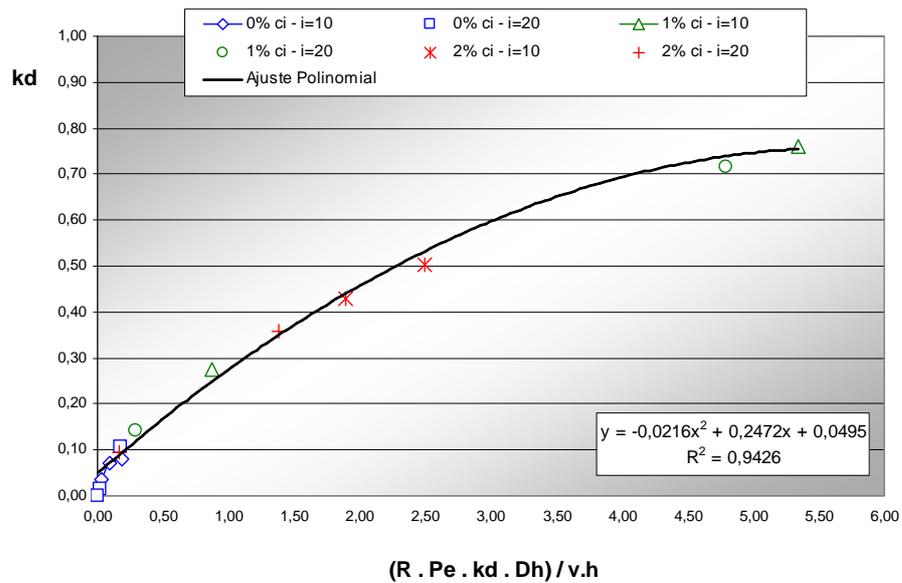


Figura 4.39 – Padronização empírica – escala normal.

Observa-se que esta correlação proposta retorna um fator de precisão R^2 bastante aceitável para este tipo de correlação empírica.

A partir da equação da curva de ajuste dos resultados:

$$y = -0,0216x^2 + 0,2472x + 0,0495 \quad \text{(Equação 5.1)}$$

procede-se a substituição:

$$y = kd \quad \text{e} \quad x = \frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v \times h}$$

assim, tem-se:

$$kd = -0,0216 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v \times h} \right)^2 + 0,2472 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v \times h} \right) + 0,0495$$

(Equação 5.2)

sabendo-se que $h=10\text{cm}$:

$$kd = -0,0216 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v \times 10\text{cm}} \right)^2 + 0,2472 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v \times 10\text{cm}} \right) + 0,0495$$

(Equação 5.3)

então:

$$kd = -0,000216 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v} \right)^2 + 0,002472 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v} \right) + 0,0301$$

(Equação 5.4)

Readequando os fatores:

$$0,000216 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v} \right)^2 - 0,002472 \times \left(\frac{R \times Pe \times kd \times Dh}{v} \right) + kd = 0,0301$$

(Equação 5.5)

Assim sendo, tem-se na Equação 5.5 um resumo empírico observado a partir da tendência de resultados obtidos, os quais foram determinados em 14 ensaios, realizados sob 2 diferentes gradientes hidráulicos, e 3 diferentes níveis de acidez para as amostras não cimentadas e 2 níveis para as amostras com cimento, somando mais de 21.000 horas de ensaio. Destaca-se da mesma forma a necessidade de uma correta determinação do coeficiente kd , visto que a determinação dos demais fatores a partir do gráfico são dependentes deste.

4.5 COMPARAÇÕES COM PESQUISAS ANTERIORES

Broderic & Daniel (1990) pesquisaram as variações da condutividade hidráulica de solos devido a percolações de contaminantes orgânicos, entre eles, o ácido acético, onde busca-se algum tipo de comparação para com esta tese, visto ambos (o ácido empregado pelo autores e o sulfúrico empregado nesta tese) apresentarem baixo pH.

Quanto às dosagens empregadas, os autores procederam investigações dos efeitos da percolação de ácido acético em um solo 100% argiloso (entre outros estudados) com 7% de cal hidratado, 7% de cimento Portland, e ainda cal com silicato de sódio. Destaca-se que estes valores são significativamente superiores aos empregados nesta tese, os quais foram de 1 e 2% de cimento Portlando. Os autores não procederam as análises de transporte de contaminantes durante as percolações, o que não gera a necessidade de haver uma concentração relativa de contaminantes no efluente da ordem de 100%, o que demandaria um tempo de ensaio relativamente alto, visto a alta adição de aditivos.

Em termos de gradiente hidráulico de percolação das águas ácidas, os citados autores empregaram gradientes entre 50 e 200, chegando um caso a 300, valores estes altíssimos, se comparados aos adotados nesta tese, de 10 e 20. Os gradientes empregados pelos autores foram os necessários para que se obtivesse um mínimo volume de percolado, não havendo preocupações quanto ao transporte de contaminantes, apenas da condutividade hidráulica.

Um fato interessante em termos de comparação entre as pesquisas é quanto ao número de poros percolados em cada ensaio. A amostra em que 7% de cimento Portlando foram adicionados, foi percolado apenas uma vez o número de poros da amostra, o que segundo a experiência acumulada nesta tese, é muito pequeno em termos de transporte de contaminantes, onde acredita-se que a concentração relativa de contaminantes no efluente ainda seja muito baixa.

Em termo de variações da condutividade hidráulica do solo devido às percolações ácidas, Broderic & Daniel (1990) observaram sensíveis reduções da condutividade hidráulica do solo percolado por ácido acético, a partir da inserção de cal e cimento. Os autores destacam que o solo puro, quando percolado por ácido acético, apresentou $k = 1 \times 10^{-6}$ cm/s, valor esque que decresceu em uma ordem de

grandeza a partir da inserção de 7% de cal ao solo, e em quatro ordens de grandeza quando da adição de 7% de cimento, sendo a condutividade hidráulica média em torno de $k = 1 \times 10^{-10}$ cm/s. Em termos de comparação para com esta tese, a inserção de 2% cimento Portland nas amostras de solo proporcionou um decréscimo de três ordens de grandeza na condutividade hidráulica deste (de 10^{-5} cm/s para 10^{-8} cm/s). Acredita-se que o decréscimo de quatro ordens de grandeza verificado pelos autores possa ser alcançado a partir da adição de maiores quantidades de cimento ao solo, porém destacando-se um certo tipo de inviabilidade destes ensaios caso estes forem analisados em termos de transporte de contaminantes, sendo que apenas 2% de cimento já fez com que 11 meses fossem necessários para a realização de um dos ensaios. A alternativa seria a adoção de gradientes hidráulicos superiores, caso aos dos adotados pelos autores, chegando a 300, onde acredita-se que ocorra um total comprometimento da interação meio – contaminante.

CAPÍTULO 5

ANÁLISES E RESULTADOS ENSAIOS DE COMPRESSIBILIDADE

Apresenta-se neste Capítulo os resultados e análises referentes aos ensaios de compressibilidade em amostras previamente e após percolações ácidas. Inicialmente, são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de carregamento axial (segunda fase do ensaio de coluna), seguida pela apresentação e análises dos dados provenientes de ensaios triaxiais isotrópicos. Finalizando este Capítulo, apresentam-se análises complementares ao entendimento dos comportamentos obtidos.

5.1 ENSAIOS DE CARREGAMENTO AXIAL

5.1.1 Amostras sem cimentação

Nos ensaios realizados em amostras de SRAB sem cimentação sob percolação de soluções ácidas em diferentes concentrações, percebeu-se uma variação gradativa dos parâmetros de compressibilidade das mesmas. Nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 são apresentados o comportamento carga versus recalque para corpos de prova de solo submetidos à percolação de 0, 2, 6 e 10% de ácido sulfúrico, respectivamente, para os gradientes 10 e 20, em amostras sem adição de cimento. Nas Figuras 5.5 e 5.6 apresenta-se um comparativo tensão vertical vs índice de vazios para todos os ensaios, também para os gradientes 10 e 20. É possível visualizar que há uma pequena distinção das curvas tensão vs índice de vazios para solos submetidos às mesmas concentrações de contaminante, porém a gradientes diferentes.

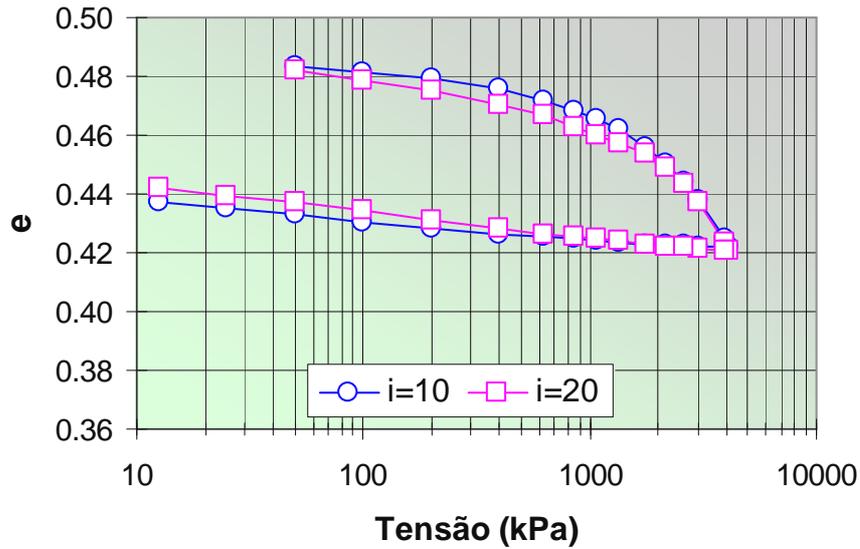


Figura 5.1 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 0% cimento.

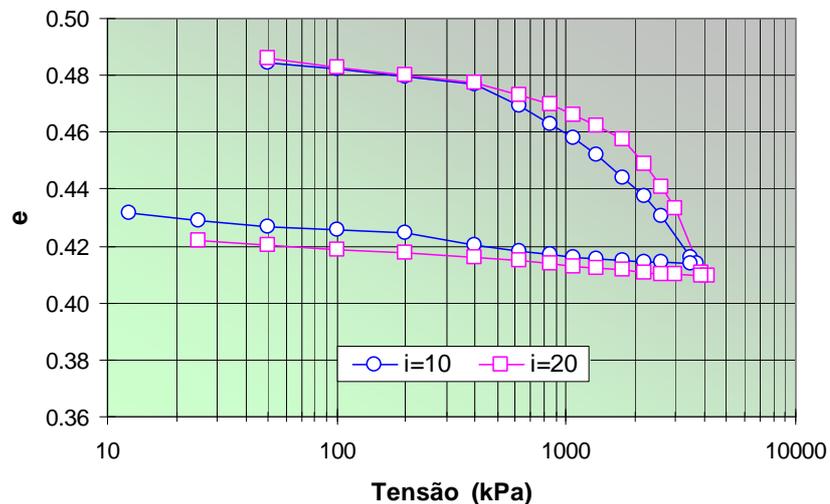


Figura 5.2 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 0% cimento.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os índices de vazios finais após percolação de águas ácidas, sob diferentes concentrações e gradientes hidráulicos. Percebe-se maiores índices de vazios finais das amostras com maiores presenças de cimento, bem como em amostras percoladas por menores quantidades de ácido no percolante.

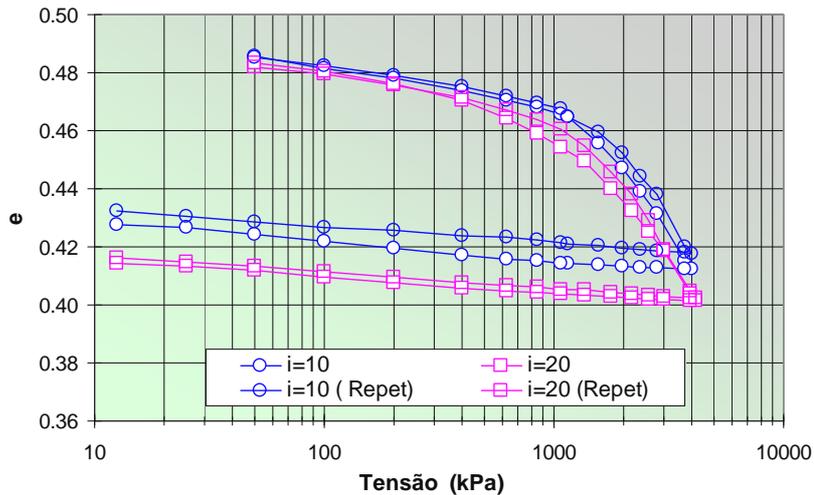


Figura 5.3 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 0% cimento.

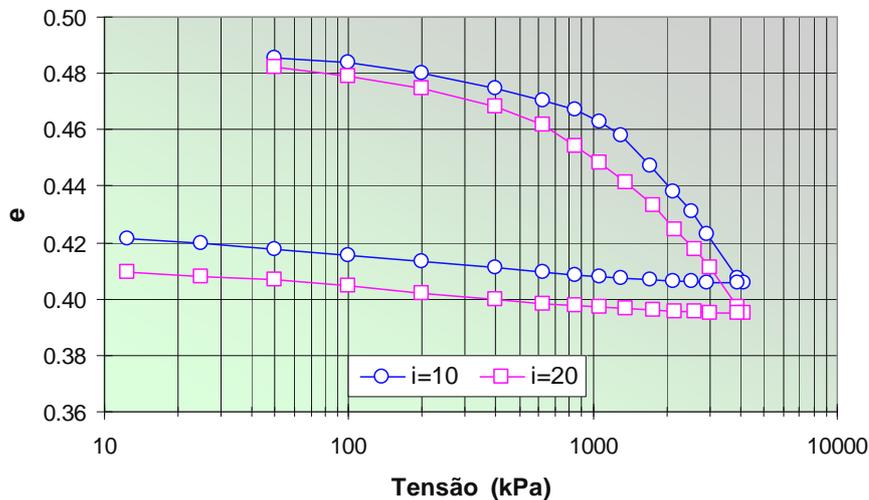


Figura 5.4 – Tensão vs e, para 10% ácido sulfúrico, 0% cimento.

Observa-se que a compressibilidade do solo é diretamente afetada pela concentração de ácido sulfúrico no percolado. Tem-se para maiores concentrações do ácido no percolante, maiores níveis de recalques do corpo de prova no carregamento. Tomando um mesmo nível de tensões, como por exemplo a tensão máxima aplicada aos corpos de prova, na casa dos 4 MPa, tem-se um aumento dos níveis dos recalques em 2,5% para percolação de uma solução com 2% de ácido sulfúrico, 37,5% de aumento para 6% de ácido e de 50% para o caso onde houve percolação com 10% de ácido no percolante.

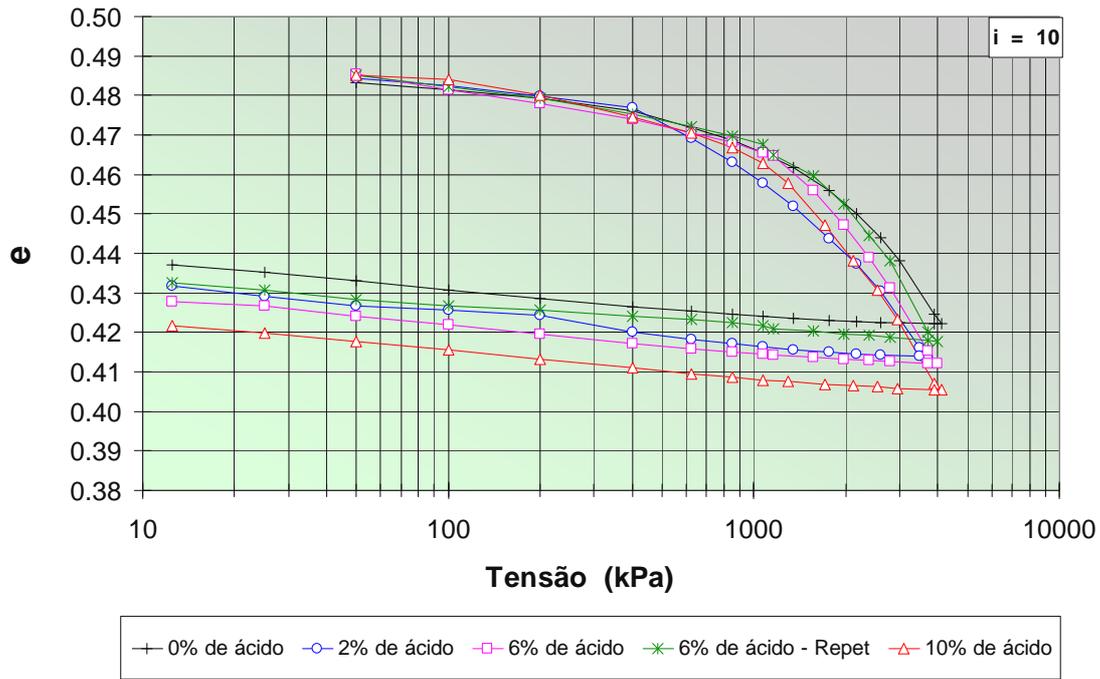


Figura 5.5 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=10$, 0% cimento.

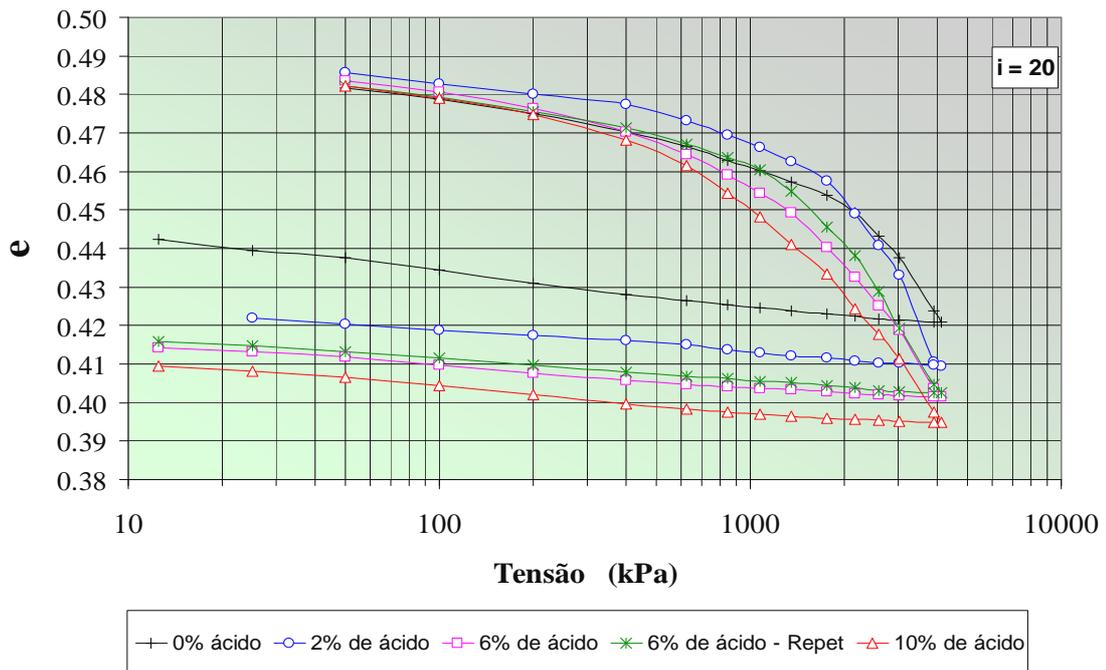


Figura 5.6 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=20$, 0% cimento.

Uma maior compressibilidade de amostras que foram submetidas ao fluxo de líquidos com maior quantidade de ácido na solução pode ser explicada pela ausência mais acentuada de finos na face superior da amostra, já que estes migraram com

maior intensidade ao fundo da amostra. Desta forma, o índice de vazios na face superior da amostra, onde é instalado o *top cap* e o pistão, seria maior do que o mesmo índice de amostras percoladas por menores concentrações de ácido na solução, fazendo com que conseqüentemente os recalques sejam maiores.

Tabela 5.1 – Índice de vazios final após carregamento axial (0% cimento).

% cimento na amostra	% ácido no percolante	Gradiente hidráulico	Índice de Vazios inicial – e_0	Índice de Vazios final – e_f
0%	0%	10	0,486	0,422
	0%	20		0,421
	2%	10		0,414
	2%	20		0,410
	6%	10		0,412 e 0,418
	6%	20		0,401 e 0,402
	10%	10		0,406
	10%	20		0,395

A fins de comparação, objetivando determinar as variações absolutas na compressibilidade das amostras devido às percolações ácidas, inicialmente procedeu-se ensaios em amostras percoladas apenas com água destilada, sem a presença de ácido sulfúrico (Figura 5.1), sob 2 gradientes hidráulicos. Percebe-se que o aumento do gradiente não retorna a uma variação no índice de vazios final da amostra após o carregamento de pouco mais de 4 MPa, em torno de 0,422, a partir de um mesmo índice de vazios inicial de 0,486. Destaca-se que este resultado esta dentro do esperado, visto que um aumento do gradiente neste caso não causa um dano teórico à amostra de maneira a influenciar a compressibilidade a altas tensões.

A partir da Figura 5.2, que apresenta os resultados da variação do índice de vazios versus tensão axial para amostras percoladas por uma solução com a incorporação de 2% de ácido sulfúrico, percebe-se inicialmente que um maior gradiente de percolação retorna a uma discreta maior compressibilidade da amostra, ou seja, a um menor índice de vazios final, a partir de um mesmo inicial, porém considera-se esta diferença dentro de uma faixa de variabilidade do próprio ensaio, não se podendo afirmar que tal variação seja devida ao aumento do gradiente para

este caso. O que se pode perceber é que o valor médio do índice de vazios final após o carregamento axial para estas amostras percoladas por solução 2% ácida é inferior à media de e dos ensaios realizados sem a presença de ácido no percolante, ficando esta em 0,412, o que indica um início de uma possível degradação da amostra devido à percolação química.

Seguindo o incremento de acidez no percolante, a adição de 6% de ácido sulfúrico no percolante gerou um aumento ainda maior na compressibilidade das amostras, conforme visto na Figura 5.3. Percebe-se que os ensaios realizados sob um maior gradiente geram uma maior compressibilidade da amostra, conforme visualizado de forma apenas discreta nos ensaios sob percolação 2% ácida, porém de uma forma pouco mais expressiva. Nestas percolações com 6% de ácido, procedeu-se a duplicidade dos ensaios almejando-se estabelecer uma faixa de variabilidade dos resultados, ou mesmo a repetibilidade dos mesmos. Conforme destacado no parágrafo anterior, visualiza-se que existe uma faixa de dispersão dos resultados entre os ensaios, o que acredita-se ser normal, dentro de uma variabilidade esperada, visto que as amostras já passaram por toda uma etapa de contaminação. Nesta repetibilidade, observa-se que os ensaios conduzidos sob gradiente 10 retornaram em uma maior diferença das curvas. Comparando-se os valores dos índices de vazios finais após o carregamento axial, percebe-se uma diminuição gradativa destes conforme procede-se o aumento do potencial ácido do percolante, mostrando que a amostra esta sofrendo não apenas uma contaminação conforme analisado na primeira etapa do ensaio de coluna, mas também sofrendo variações estruturais devido à percolação ácida.

O extremo de contaminação na qual as amostras foram submetidas foi de 10% de ácido no percolante em amostras sem cimento, conforme apresentado na Figura 5.4. O padrão referente ao aumento da compressibilidade das amostras para crescentes potenciais ácidos do percolante foi mais uma vez visualizado nestas amostras, em maior intensidade para percolação sob gradiente 20. O valor mínimo de índice de vazios obtido para as amostras sem cimentação foi observado para 10% de ácido no percolante e gradiente 20, sendo este 0,395. Para o mesmo gradiente hidráulico de 20, porém sem ácido na solução, o valor de e foi de 0,421, sendo ambos ensaiados a partir do mesmo índice de vazios inicial. Após a realização dos ensaios, procedeu-se a exumação visual das amostras a fim de constatar alguma alteração aparente destas, que explicasse tamanho aumento da compressibilidade, porém não foram constatadas variações aparentes tanto na coloração quanto na textura.

Os efeitos da percolação ácida são observados nas Figuras 5.5 e 5.6, para os gradientes 10 e 20 respectivamente. Em ambas, maiores potenciais ácidos do percolante retornam menores índices de vazios finais após o carregamento, mostrando haver um aumento progressivo da degradação da amostra para crescentes quantidades de ácido dissolvido na solução. As maiores variações devido às percolações químicas foram obtidas para percolações sob gradiente 20, visto que desta forma, o contaminante é submetido a uma forma mais “intensa” à amostra.

Procurou-se determinar a real causa do aumento da compressibilidade das amostras para crescentes níveis de ácido no percolante. A teoria nos diz que percolações de águas com baixo pH em solos são os casos mais favoráveis para que ocorra a solubilização de metais presentes no solo, tanto na estrutura deste quanto em forma de contaminação. A primeira hipótese analisada foi quanto ao desprendimento de metais do solo na solução ácida, fazendo com que estes fossem carregados pelo percolante na forma dissolvida, ocorrendo a perda de massa do solo e conseqüente aumento da compressibilidade. Para que esta hipótese fosse corroborada, o esperado é que fossem detectadas variações inicialmente inexplicáveis da condutividade elétrica do percolado, fazendo com que em determinado ponto do ensaio (fase final), a condutividade do percolado fosse superior ao da solução na entrada da amostra, visto que este teria incorporado metais, os quais possuem elevada condutividade elétrica. Porém, tais variações não foram observadas, não havendo em momento algum a superioridade numérica da condutividade do percolado em relação à solução presente no reservatório de entrada.

A partir ainda da hipótese de que a solução ácida estaria solubilizando, ou basicamente “deslocando” partículas dentro da amostra, procedeu-se a realização de ensaios sem a presença de filtros na base da amostra, a fim de detectar alguma perda de massa, ou possível carregamento das partículas finas do solo devido ao aumento da solubilidade promovido pela presença ácida. Nestes ensaios, percebeu-se que o percolado estava exercendo uma função do tipo defloculante na amostra, visto que este havia incorporado finos. A partir de tal ensaio-teste, passou-se a considerar que as amostras estariam sendo reorganizadas pelo percolado, de forma que os finos do solo estariam teoricamente migrando para a base da amostra, gerando um aumento da porosidade no topo da amostra, aumentando conseqüentemente a compressibilidade da amostra, visto ser o carregamento aplicado na face superior.

Objetivando constatar tal hipótese de migração de finos do topo para a base da amostra devido à percolação ácida, procedeu-se um ensaio simples de granulometria da amostra, tomando-se amostras do topo, meio e base desta. Os resultados desta investigação são apresentados na Figura 5.7, onde a premissa de migração de finos da amostra foi corroborada. Na figura, tem-se ao meio a curva correspondente à faixa mediana da amostra, com um deslocamento à direita desta do testemunho do topo, o que indica uma diminuição da fração fina, sendo esta fração percebida como componente da base da amostra. Destaca-se que esta análise granulométrica se deu para uma amostra formada de solo sem cimento, percolada por uma solução com 6% de ácido sulfúrico dissolvido.

O comportamento das amostras no descarregamento foi ligeiramente diferenciada para as percolações submetidas a diferentes gradientes hidráulicos. Conforme apresentado na Figura 5.5, para percolações sob gradiente 10, percebe-se que a fase de descarregamento axial das amostras são praticamente paralelos, ou seja, a presença ou não do contaminante não influencia o de forma significativa o coeficiente C_d (inclinação da reta de descarregamento) dos ensaios. Para percolações sob gradiente 20 (Figura 5.6), a recuperação das deformações no processo de descarregamento foi mais acentuada para a amostra que não sofreu contaminação, mesmo esta ter sofrido deformações muito inferiores às demais, as quais foram contaminadas por soluções com 2, 6 e 10% de ácido.

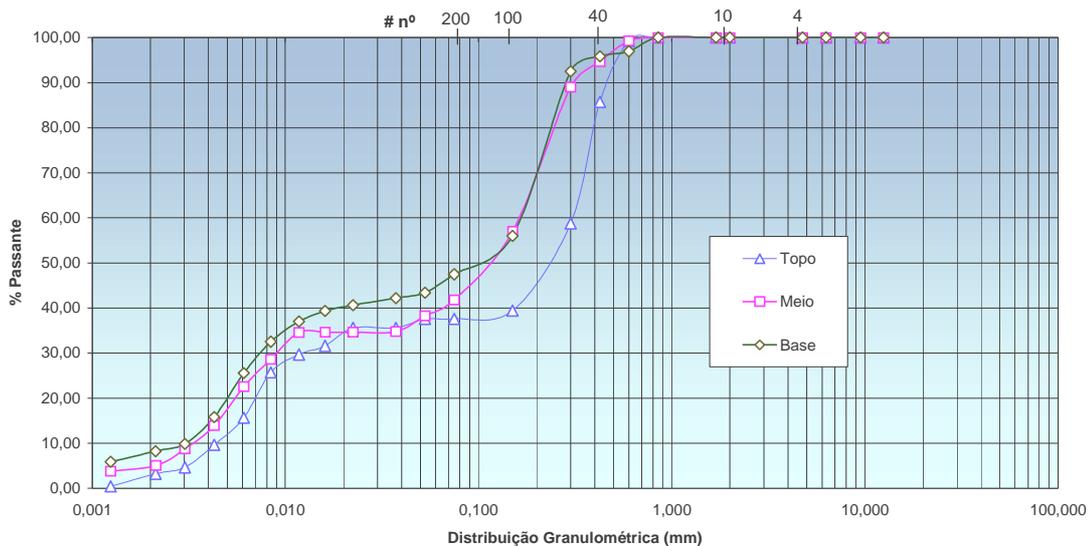


Figura 5.7 – Distribuição granulométrica de três diferentes pontos de uma amostra sem cimentação percolada por uma solução com 6% de ácido sulfúrico.

5.1.2 Amostras com 1% de cimento

Nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 são apresentados os comportamentos tensão vs índice de vazios para amostras percoladas por soluções com 0, 2% e 6% de ácido sulfúrico, respectivamente, sob gradientes hidráulicos 10 e 20. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os comportamentos para os gradientes de 10 e 20 respectivamente.

A partir da inserção de de 1% de cimento nas amostras, os efeitos foram observados não apenas em termos de retardamento da frente de contaminação, mas também em termos de compressibilidade das amostras. Seguindo o comportamento obtido para amostras não cimentadas, as amostras com 1% de cimento obtiveram praticamente o mesmo recalque para percolações de água destilada porém para diferentes gradientes hidráulicos, conforme observado na Figura 5.8. O índice de vazios ao final do carregamento axial alcançou valores na faixa de 0,481, superiores aos 0,422 obtidos para amostras não cimentadas.

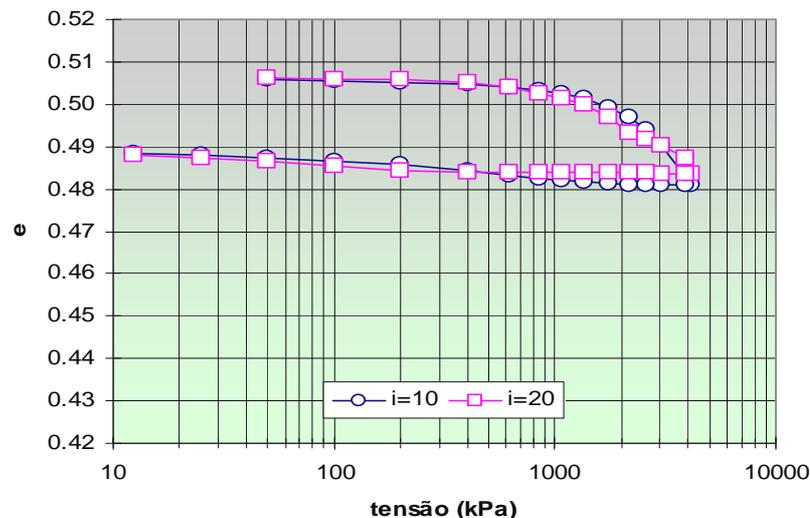


Figura 5.8 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 1% cimento.

As amostras com 1% de cimento carregadas após a percolação de solução com 2% de ácido sulfúrico dissolvido apresentou significativa discrepância dos valores finais de índice de vazios, quando o gradiente em que a solução foi percolada passou de 10 para 20 unidades (Figura 5.9). Tal comportamento já foi observado em amostras sem cimentação, porém em menor escala.

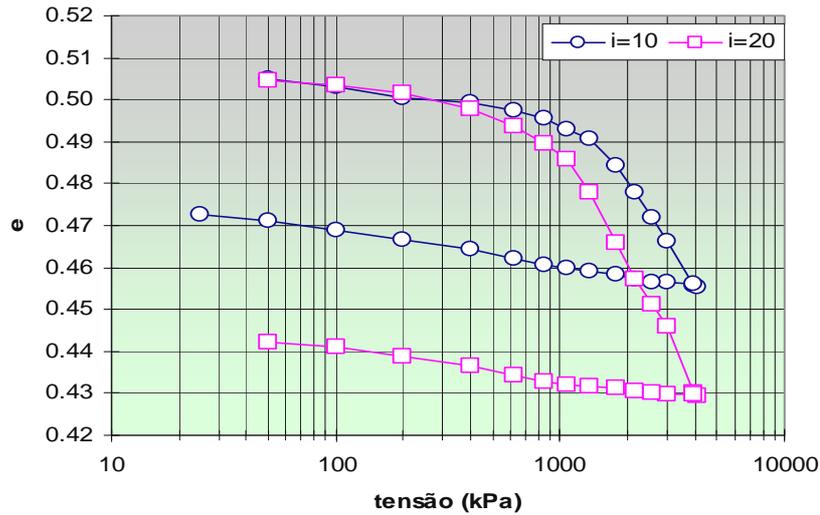


Figura 5.9 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 1% cimento.

Para percolações ácidas 6%, da mesma forma para 2%, observa-se maiores variações do índice de vazios para amostras percoladas sob gradiente 20 (Figura 5.10).

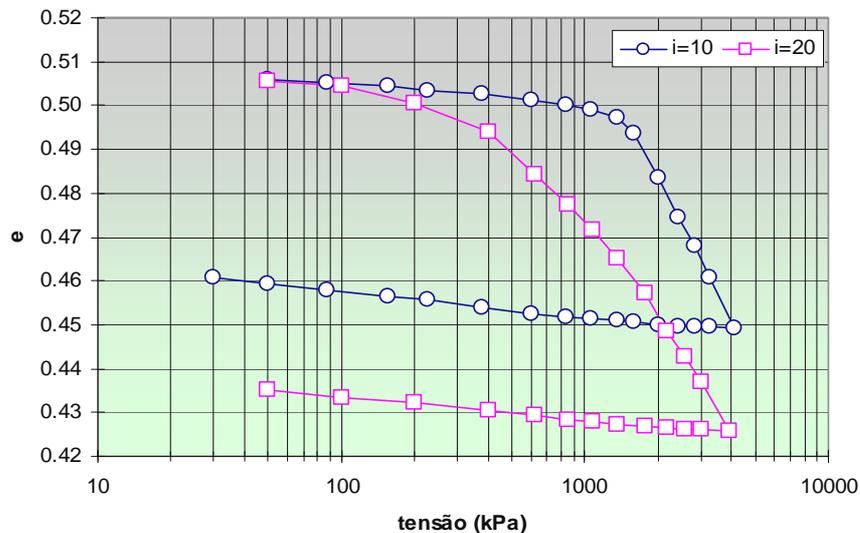


Figura 5.10 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 1% cimento.

Conforme já observado na Figura 5.1, a Figura 5.8 destaca a não influência do gradiente hidráulico imposto à água destilada percolada à amostra antes do carregamento axial. Já a partir de 2% de ácido sulfúrico no percolante, o gradiente hidráulico passou a ser uma variável a mais no processo, sendo que os índices de vazios finais para gradiente 20 foram menores do que para gradientes 10.

A partir dos comportamentos tensão versus índice de vazios para ambos os gradientes hidráulicos (Figuras 5.11 e 5.12) é possível visualizar a influência da quantidade de ácido dissolvido no percolante, sendo que maiores concentrações de ácido retornam menores índices de vazios finais, ou seja, maior compressibilidade da amostra.

Na Tabela 5.2, apresenta-se os resultados dos índices de vazios finais de amostras com 1% de cimento, após percolação por diferentes concentrações de percolantes, sob carregamento axial, onde percebe-se maiores índices de vazios para amostras sem contato com percolantes ácidos, e o aumento da compressibilidade para maiores quantidades de ácido dissolvido no percolante.

Inicialmente tratando-se de amostras percoladas apenas por água destilada e então carregadas axialmente (Figura 5.8), percebe-se que a variação do índice de vazios ao final do processo de carregamento é significativamente inferior da variação obtida para amostras sem cimento, fato este esperado visto o acréscimo de resistência sempre provido pela adição deste. Conforme percebido em ensaios sem cimentação, o aumento do gradiente hidráulico na qual a amostra foi submetida durante os 3 dias de cura do cimento não gerou variações significativas na compressibilidade, sendo a pequena diferença entre as curvas dentro da considerada variabilidade do ensaio. A partir de um índice de vazios de 0,506, após um carregamento de pouco mais de 4 MPa, a amostra chegou a um mínimo de $e=0,481$ sob gradiente 10, demonstrando o grande acréscimo de resistência à compressibilidade obtido a partir da adição de 1% de cimento.

Passando-se a adicionar apenas 2% de ácido sulfúrico no percolante, grandes aumentos da compressibilidade das amostras podem ser visualizados, conforme apresentado na Figura 5.9. As amostras apresentaram um comportamento compressivo similar àquelas sem cimento, mostrando que a percolação ácida degradou a matriz cimentante. Quando sob gradiente 20, a solução ácida mostrou-se ser mais impactante, causando um maior dano à amostra, conforme comportamento já visualizado em amostras sem cimento. A partir de um $e_0=0,506$, sob gradiente 20, a presença de 2% de ácido gerou um $e_f=0,429$, muito inferior ao $e_f=0,484$ para o caso sem a presença de ácido no percolante.

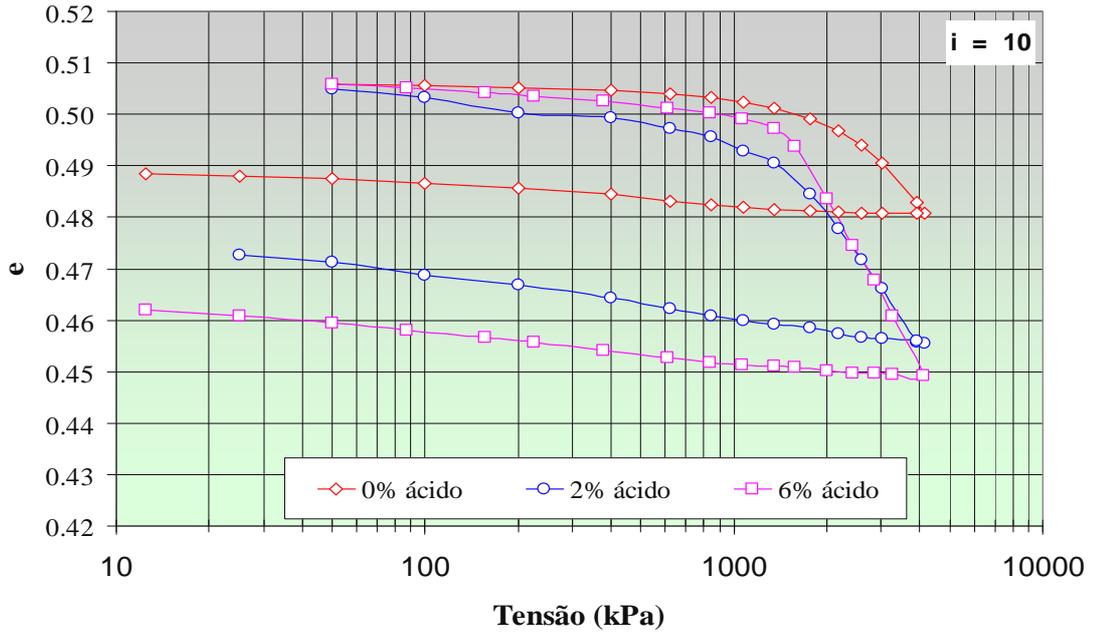


Figura 5.11 – Variação do índice de vazios vs tensão, para i=10, 1% cimento.

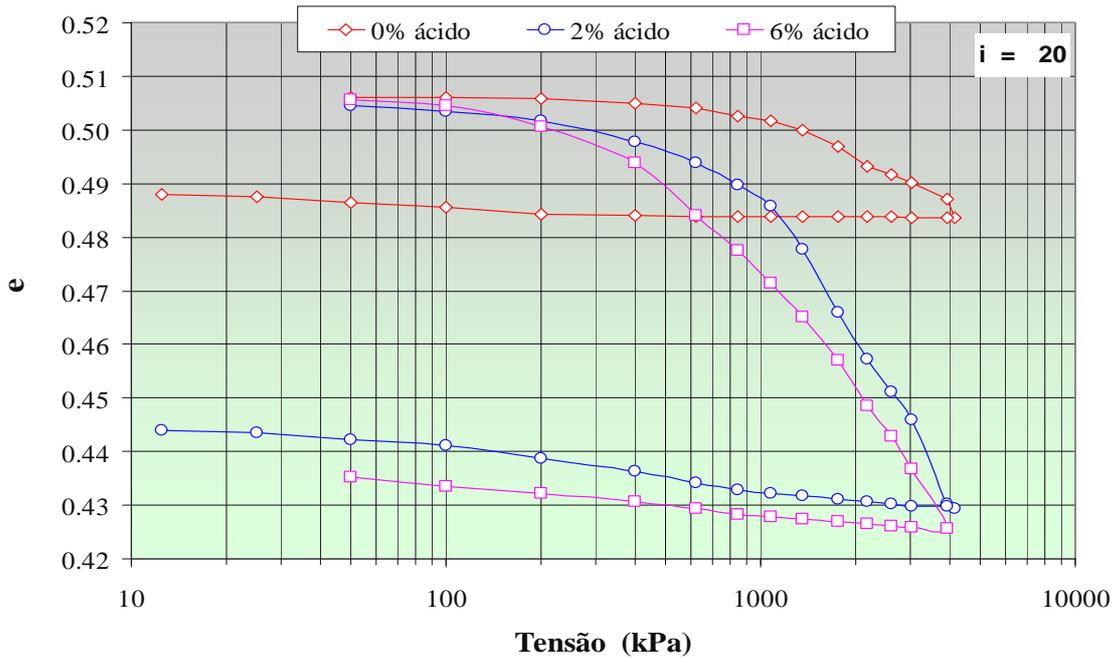


Figura 5.12 – Variação do índice de vazios vs tensão, para i=20, 1% cimento.

Inserindo 6% de ácido na solução percolante (Figura 5.10), as curvas e vs tensão axial para ambos gradientes empregados demonstram a intensificação da degradação da matriz cimentante, ou seja, de forma mais expressiva do que para

percolações com soluções com apenas 2% de ácido, em termos de índice de vazios mínimo após o carregamento axial. A amostra percolada sob gradiente hidráulico 10 apresentou uma reta de recompressão mais longa, ou seja, uma menor compressibilidade à baixas tensões, diferentemente da amostra percolada sob $i=20$, a qual já apresenta passar a um trecho virgem da reta de adensamento já a partir de baixas tensões, mostrando estar mais “degradada” do que para o caso de menor gradiente. Em termos de índice de vazios mínimo após a aplicação do carregamento, houve uma diminuição apenas discreta quando o percolante passou a incorporar 6% de ácido, ao invés de 2%, principalmente em ensaios conduzidos sob $i=20$.

Tabela 5.2 - Índice de vazios final após carregamento axial (1% cimento).

% cimento na amostra	% ácido no percolante	Gradiente hidráulico	Índice de Vazios inicial – e_0	Índice de Vazios final – e_f
1%	0%	10	0,506	0,481
	0%	20		0,484
	2%	10		0,456
	2%	20		0,429
	6%	10		0,449
	6%	20		0,426

Analisando-se inicialmente a Figura 5.11 (e vs tensão para $i=10$), percebe-se o significativo aumento da compressibilidade das amostras atacadas quimicamente, acredita-se que se deva tanto pelo fato de que finos da amostra estejam migrando do topo para a base devido ao efeito defloculante da percolação ácida, quanto por haver uma degradação das ligações cimentantes, visto que as amostras que sofreram percolações ácidas, ao final do ensaio, não apresentaram qualquer indício da presença de cimento (resistência ao desmolde), conforme visualizado nas amostras percoladas apenas por água destilada, as quais apresentavam alta resistência ao desmolde. Um fato merecedor de destaque na figura acima citada é que a curva correspondente à percolação com solução 2% ácida apresentou maiores deformações a baixas tensões do que a amostra percolada por 6% de ácido, mostrando que em baixas tensões, neste caso, a quantidade de ácido no percolante (2 ou 6%) não é significativa, sendo apenas determinante a altas tensões.

Passando a análise aos ensaios conduzidos sob $i=20$ (Figura 5.12) é que se percebe um maior impacto devido às percolações ácidas, em maior intensidade do que para as amostras ensaiadas a $i=10$. Neste caso (sob $i=20$), inicialmente percebe-se a pequena compressibilidade da amostra percolada apenas por água destilada, se comparada às demais contaminadas. As demais, que sofreram contato com as soluções de baixo pH, apresentaram altas compressibilidades, sem grandes variações entre elas (para diferentes níveis de acidez), sendo que nestes casos, a matriz cimentante foi altamente degradada pela ação química (percebido tanto pelo grande aumento da compressibilidade quanto pela exumação posterior da amostra, a qual mostrou-se frágil, como se o cimento não tivesse sido incorporado). Todas as amostras foram ensaiadas a partir de um $e= 0,506$ e foram carregadas axialmente até uma mesma tensão, sendo os índices de vazios finais de 0,481, 0,456 e 0,449 para 0, 2 e 6% de ácido respectivamente no percolante sob gradiente 10, e 0,484, 0,429 e 0,426 para a mesma seqüência de contaminação, porém gradiente 20. A partir destes valores, percebe-se uma degradação crescente da cimentação, e conseqüente aumento da compressibilidade, para crescentes quantidades de ácido sulfúrico na solução.

O resultado do descarregamento das amostras foi distinto entre as amostras com e sem contaminação. Os ensaios que foram conduzidos com alguma acidez (2 ou 6%) apresentaram uma maior recuperação das deformações sofridas durante o carregamento em termos absolutos, se comparados aos ensaios não contaminados. Destaca-se porém que as amostras contaminadas sofreram deformações muito superiores àquela percolada apenas por água, sendo a percentagem de recuperação das deformações com base na deformação sofrida similar entre as amostras submetidas a um mesmo gradiente. Para as amostras submetidas a um gradiente de percolação igual a 10, a taxa média de recuperação das deformações axiais sofridas durante o carregamento foi de 29% após total descarregamento, valor este significativamente superior aos 17% de recuperação das amostras submetidas à gradiente 20.

5.1.3 Amostras com 2% de cimento

Nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 são apresentados os comportamentos tensão vs índice de vazios para amostras percoladas por soluções com 0, 2% e 6% de ácido sulfúrico, respectivamente, sob gradientes hidráulicos 10 e 20. As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os comportamentos para os gradientes de 10 e 20 respectivamente.

Conforme o padrão de comportamento já observado em amostras não cimentadas e amostras com adição de 1% de cimento, as amostras com 2% de cimentação percoladas apenas por água destilada e carregadas axialmente apresentaram curvas sobrepostas para gradientes hidráulicos 10 e 20. Seguindo o comportamento já visualizado anteriormente, nota-se uma significativa variação entre as curvas e versus tensão para amostras percoladas com soluções 2% e 6% ácidas, sempre maiores gradientes retornando maior compressibilidade do material (conforme Figuras 5.13 e 5.14).

Nas Figuras 5.16 e 5.17 são apresentados os resultados da variação do índice de vazios versus tensão axial, de amostras com 2% de cimento, percoladas por soluções com 0%, 2% e 6% de ácido sulfúrico, sob gradientes 10 e 20, respectivamente. Nestas, percebe-se a influência da presença do contaminante na variação do índice de vazios, havendo uma brusca variação quando a acidez do percolante passa de 0% para 2%, e uma discreta variação de e quando o percolante passou a conter 6% de ácido sulfúrico ao invés de 2%. Este comportamento foi obtido para ambos os gradientes hidráulicos.

Na Tabela 5.3 destaca-se os valores de índice de vazios no final do carregamento axial, para amostras com 2% de cimento. A partir de $e_o=0,506$, percebe-se uma variação de e na ordem de 3,5 a 3,7% para percolações não ácidas, 8,8 a 10,2% para percolação com soluções 2% ácidas, e 10,00 e 13,71% para os casos em que o percolante possui 6% de ácido sulfúrico dissolvido (gradientes 10 e 20 respectivamente).

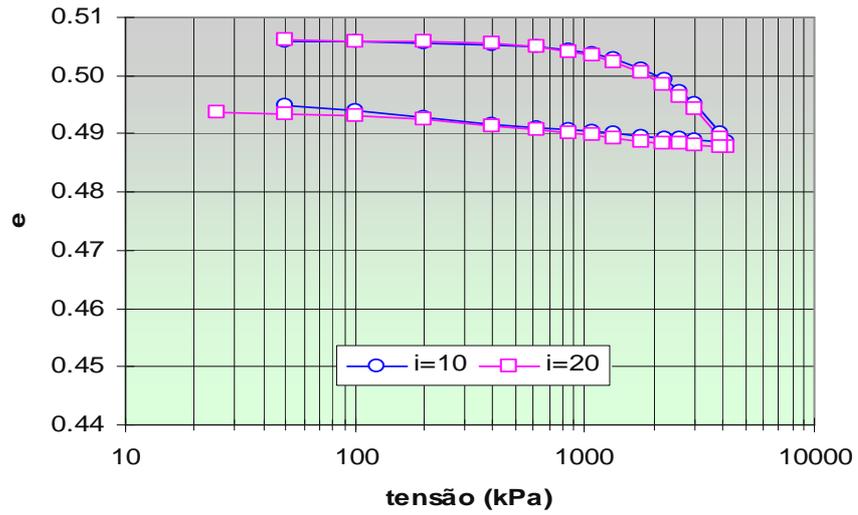


Figura 5.13 – Tensão vs e, para 0% ácido sulfúrico, 2% cimento.

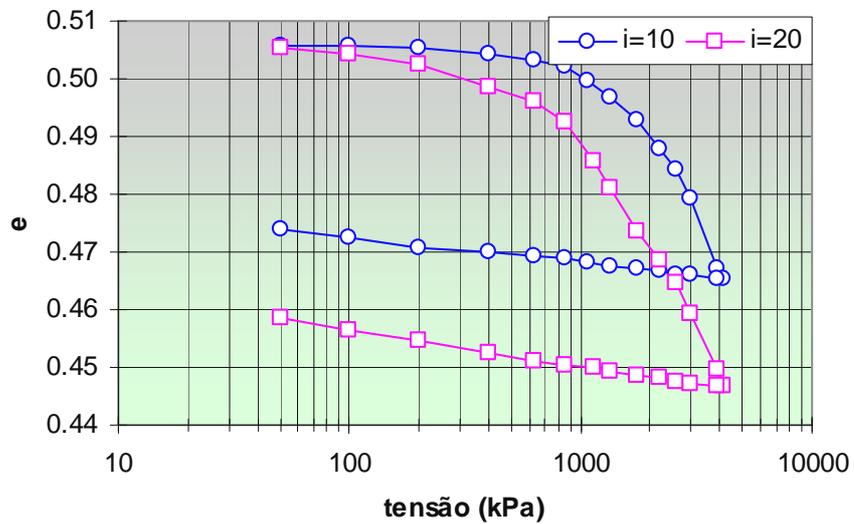


Figura 5.14 – Tensão vs e, para 2% ácido sulfúrico, 2% cimento.

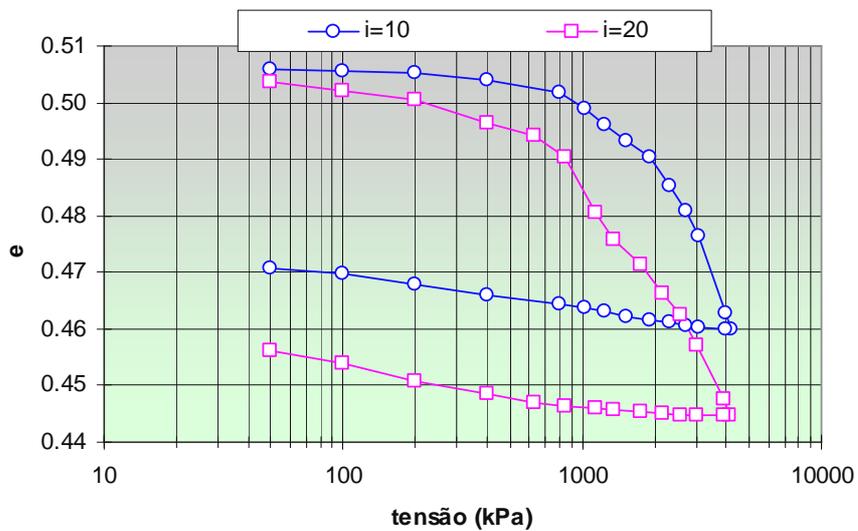


Figura 5.15 – Tensão vs e, para 6% ácido sulfúrico, 2% cimento.

Os ensaios de carregamento axial realizados em amostras com 2% de cimento vêm a corroborar os comportamentos já observados anteriormente, em amostras com apenas 1% de cimento ou mesmo sem. Inicialmente, a partir da Figura 5.13, que apresenta a variação do índice de vazios versus tensão axial para amostras não contaminadas, o que se pode perceber mais claramente é a sobreposição das curvas referentes aos dois gradientes hidráulicos impostos às amostras. Como destacado no início deste parágrafo, este comportamento já foi observado anteriormente em outras dosagens de cimento. O índice de vazios ao final do processo de carregamento foi superior àqueles das amostras com apenas 1% de cimento, conforme esperado, visto a amostra apresentar uma menor compressibilidade devido a uma maior cimentação, ficando $e_f = 0,488$ para 2% de cimento e $e_f = 0,482$ para 1%, em média entre os dois gradientes, ambos ensaiados a partir de um mesmo e .

A partir da adição de 2% de ácido no percolante, os efeitos da degradação da amostra e do gradiente hidráulico de fluxo passam a ser observados na curva de variação do índice de vazios versus tensão, conforme Figura 5.14. Os ganhos em termos de diminuição da compressibilidade são fortemente reduzidos devido à acidez do percolante, em maior intensidade para percolação sob gradiente 20. A partir de uma rápida comparação para com carregamentos de amostras com apenas 1% de cimento e sem cimento, percebe-se uma diminuição gradativa da compressibilidade para crescentes quantidades de cimento na amostra, porém o mesmo aumento da compressibilidade sob maiores gradientes na qual as soluções foram percoladas.

A diluição de 6% de ácido em solução aquosa e posterior percolação em amostras com 2% de cimento (Figura 5.15) proporcionou um discreto aumento na compressibilidade das amostras, se compararmos às amostras percoladas por soluções 2% ácidas, tanto para gradiente 10 quanto para 20. O que se observa a partir das percolações ácidas em amostras com 2% de cimento é que a influência do gradiente hidráulico passa a gerar maior compressibilidade nas amostras do que crescentes quantidades de ácido presente no percolante. Esta observação pode ser confirmada a partir das Figuras 5.16 e 5.17, onde maiores gradientes retornam maiores compressibilidades para as amostras contaminadas, e maiores quantidades de ácido no percolante não resultam em grandes variações dos índices de vazios finais após o carregamento axial, porém ocorrendo sempre uma maior compressibilidade para a amostra percolada pela solução mais ácida.

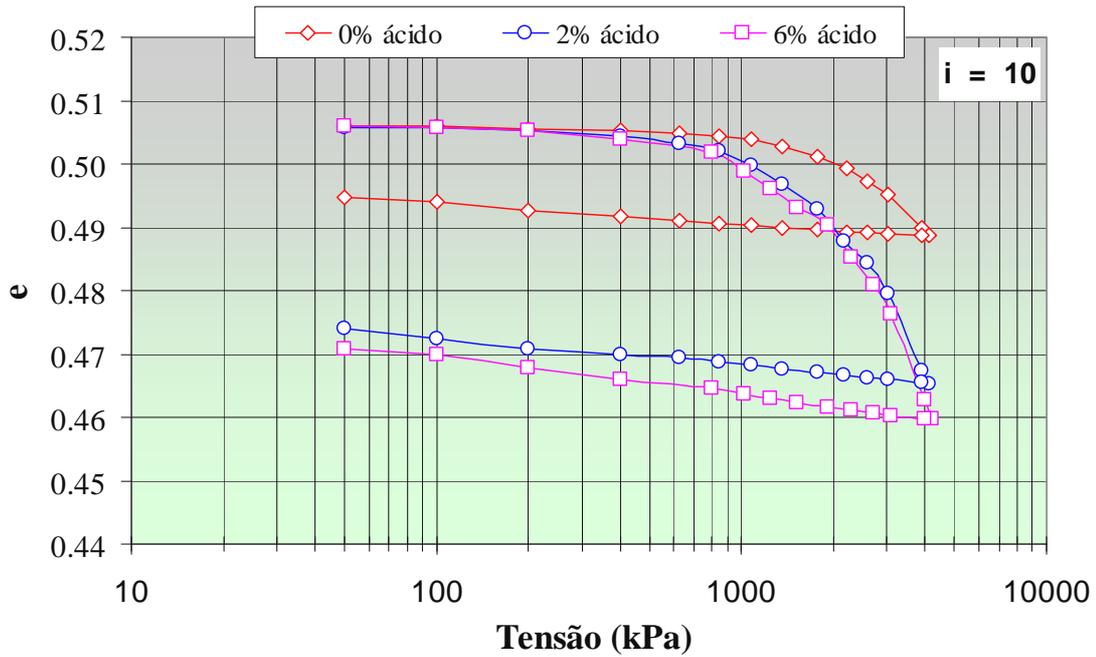


Figura 5.16 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=10$, 2% cimento.

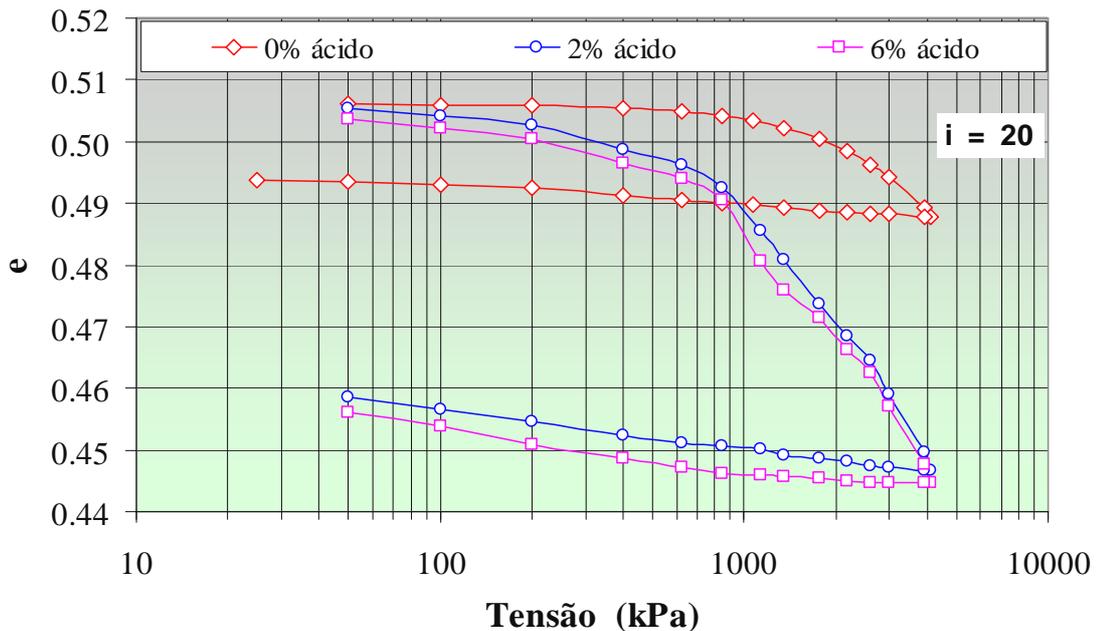


Figura 5.17 – Variação do índice de vazios vs tensão, para $i=20$, 2% cimento.

Conforme também já detectado nas amostras com 0 e 1% de cimento, o comportamento das curvas durante o descarregamento foi diferenciado para as amostras que sofreram contaminações ácidas, havendo uma maior recuperação destas deformações em valores totais do que para amostras não contaminadas. Falando-se em termos de taxa de recuperação das deformações, em percentagem, referente à variação total do índice de vazios, destaca-se que esta foi similar para todas as amostras submetidas a um mesmo gradiente hidráulico.

Tabela 5.3 - Índice de vazios final após carregamento axial (2% cimento).

% cimento na amostra	% ácido no percolante	Gradiente hidráulico	Índice de Vazios inicial – eo	Índice de Vazios final – ef
2%	0%	10	0,506	0,489
	0%	20		0,488
	2%	10		0,465
	2%	20		0,447
	6%	10		0,460
	6%	20		0,445

5.1.4 Resultados globais de compressibilidade

Neste item objetiva-se a apresentação dos resultados de carregamento axial de forma global, ou seja, correlacionando amostras com 0, 1 e 2% de cimento, percoladas por 0, 2 e 6% de ácido sulfúrico, sob gradientes hidráulicos 10 e 20. Assim sendo, as Figuras 5.18 e 5.19 apresentam o comportamento em termos de tensão vs índice de vazios para amostras percoladas apenas por água, sem adição de ácido, para gradientes hidráulicos 10 e 20 respectivamente. As Figuras 5.20 e 5.21 destacam o comportamento obtido para as amostras percoladas por uma solução com 2% de ácido sulfúrico dissolvido, para gradientes 10 e 20, e as Figuras 5.22 e 5.23 para percolantes com 6% de ácido, também para gradientes 10 e 20 respectivamente.

A inserção de cimento em amostras, além de benefícios no processo de retardamento da migração de contaminantes, age de forma a evitar grandes variações do índice de vazios da amostra quando submetidas a tensões axiais. Nas Figuras 5.18 e 5.19 percebe-se uma grande contribuição da cimentação no comportamento de compressibilidade das amostras, comparando-se com a curva de uma amostra não cimentada. A contribuição da cimentação tende a perder sua eficácia para crescentes quantidades de ácido dissolvido no percolante, conforme Figura 5.20 e 5.21, onde percebe-se uma que as curvas das amostras cimentadas se deslocam na direção da curva da amostra não cimentada. Já nas Figuras 5.22 e

5.23, principalmente a última, nota-se uma sobreposição parcial das curvas relacionadas à amostra não cimentada, e a com a presença de 1% de cimento, o que indica a degradação avançada da cimentação devido à percolação ácida (concentração de 6%) sob gradiente 20.

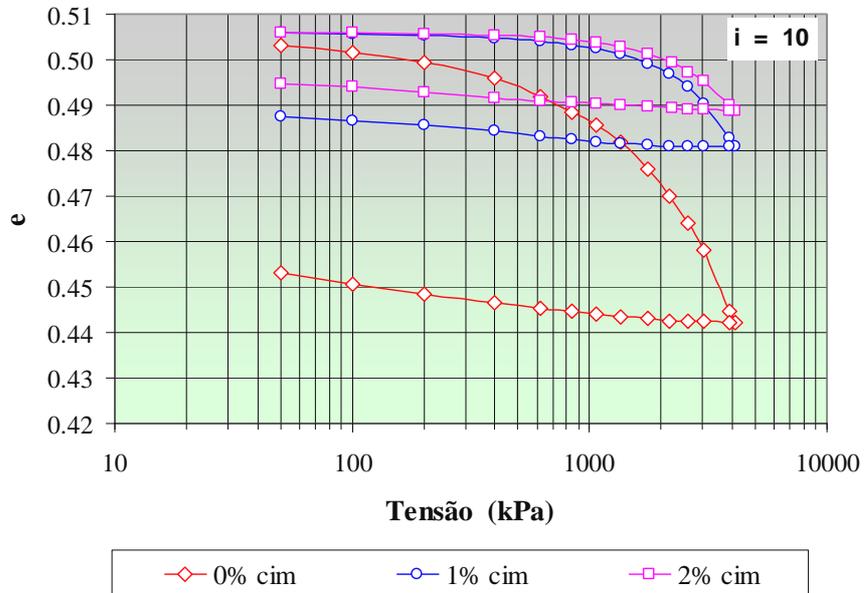


Figura 5.18 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas com água destilada, para i=10.

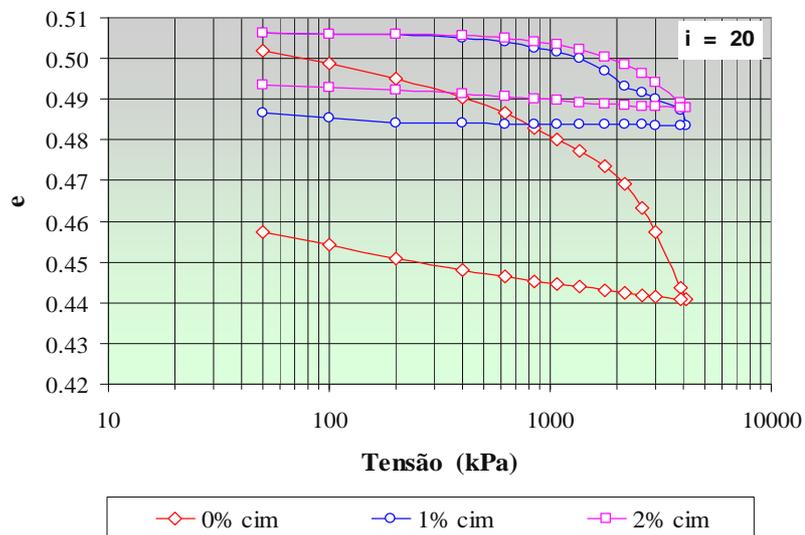


Figura 5.19 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas com água destilada, para i=20.

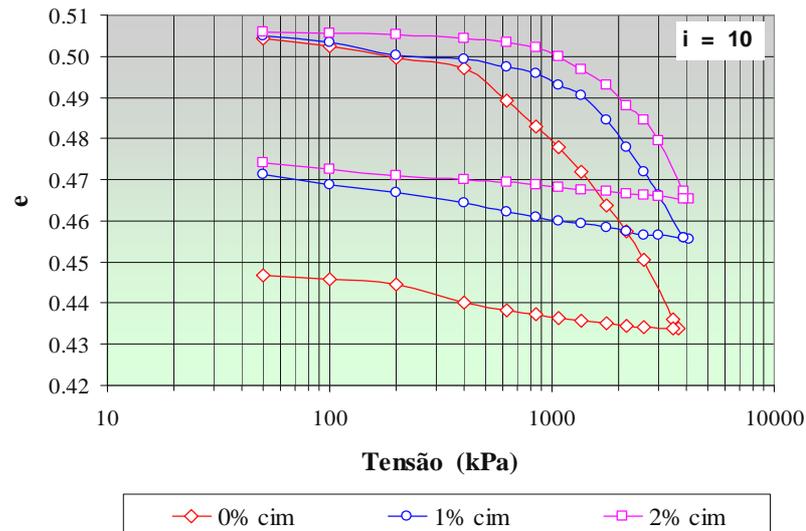


Figura 5.20 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 2% ácido, $i=10$.

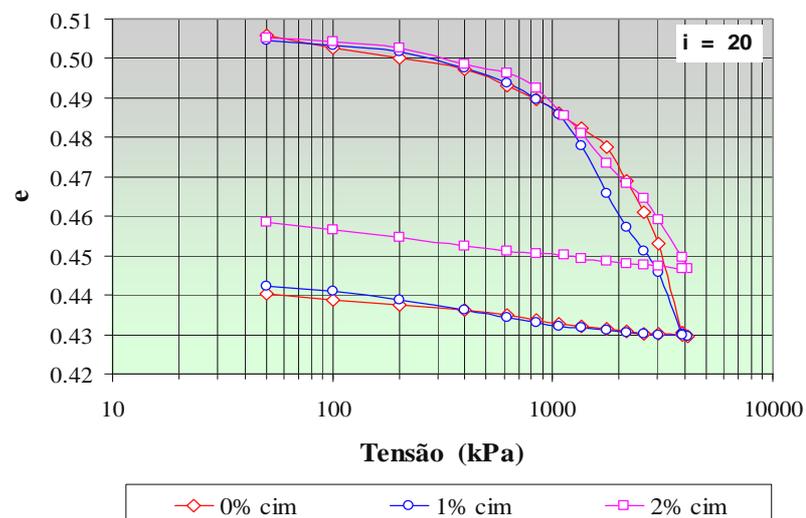


Figura 5.21 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 2% ácido, $i=20$.

Foram investigadas as variações dos coeficientes de compressibilidade C_c (reta virgem de compressão), C_r (trecho de recompressão), C_d (descarregamento) e tensão de pré-adensamento para todas as combinações estudadas, a partir dos ensaios de carregamento axial em amostras após a primeira etapa de percolação. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4. Destaca-se que os valores das tensões de pré-adensamento foram determinados através do método de Pacheco Silva.

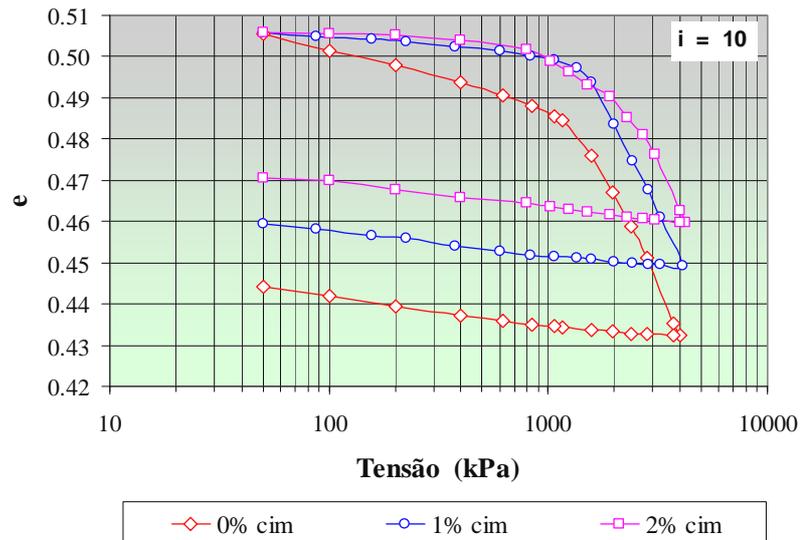


Figura 5.22 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 6% ácido, $i=10$.

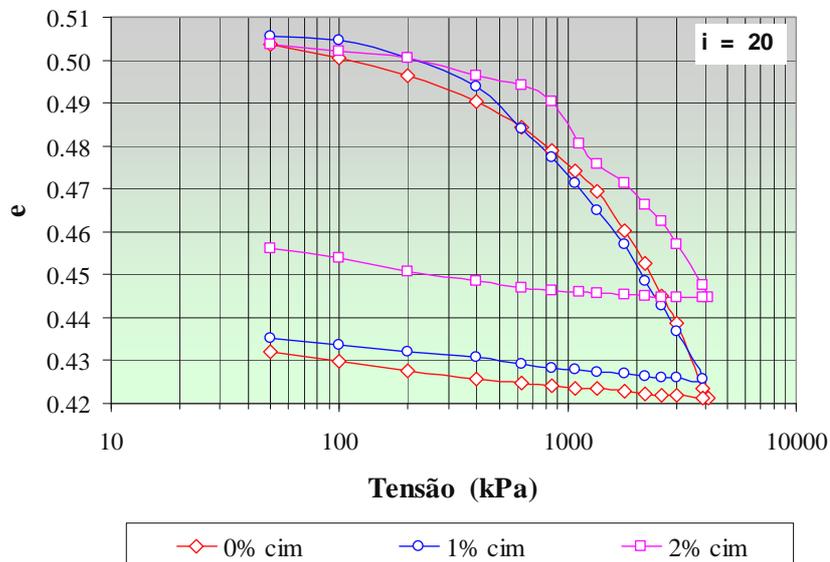


Figura 5.23 – Variação e vs tensão, para amostras percoladas por solução com 6% ácido, $i=20$.

Conforme Tabela 5.4, observa-se que os valores do coeficiente de recompressão (C_r) variam de um mínimo de 0.0006 (amostra com 2% de cimento) a um máximo de 0.0135 (amostra não cimentada e nível máximo de contaminante no percolante). Os valores do coeficiente de compressão (C_c), ou reta virgem de compressão, ficaram na faixa de variação entre 0.0352 (amostra com 1% de cimento, gradiente 20, sem contaminação) e 0.1794 (amostra não cimentada, 2% de ácido sob gradiente 20), o coeficiente de descarregamento (C_d) entre 0.0016 (1% de cimento, gradiente 20, sem contaminação) e 0.0091 (amostra não cimentada, sem percolação ácida); a tensão de pré-adensamento variou entre 710 kPa para uma amostra contaminada por uma solução com 6% de ácido sulfúrico e 2250kPa, para uma amostra com 2% de cimento sem contaminação ácida.

Tabela 5.4 – Resumo dos coeficientes de compressibilidade – ensaios coluna.

% cimento	gradiente	% ácido	C_r	C_c	C_d	σ'_{vm} (kPa)
0%	10	0%	0.0070	0.1080	0.0058	1710
		2%	0.0081	0.0991	0.0079	1070
		6%	0.0129	0.1216	0.0065	1410
		10%	0.0135	0.1351	0.0065	1505
	20	0%	0.0131	0.1121	0.0091	1840
		2%	0.0098	0.1794	0.0052	2080
		6%	0.0119	0.1156	0.0044	1310
		10%	0.0121	0.1204	0.0062	1140
1%	10	0%	0.0016	0.0641	0.0034	2130
		2%	0.0059	0.0875	0.0081	1440
		6%	0.0050	0.1102	0.0051	1450
	20	0%	0.0011	0.0352	0.0016	1260
		2%	0.0040	0.1001	0.0055	930
		6%	0.0035	0.0886	0.0052	710
2%	10	0%	0.0006	0.0470	0.0035	2220
		2%	0.0007	0.1200	0.0026	1940
		6%	0.0020	0.1206	0.0062	1770
	20	0%	0.0006	0.0472	0.0034	2250
		2%	0.0078	0.0812	0.0054	1480
		6%	0.0093	0.0842	0.0060	1280

Em termos de médias, os valores de tensão de pré-adensamento apresentaram diferentes comportamentos para diferentes gradientes. Para amostras percoladas à gradiente 10, obteve-se σ'_{vm} crescente conforme adicionava-se cimento à amostra. Para amostra não cimentada, obteve-se σ'_{vm} de 1424kPa, passando a uma média de 1673kPa para amostras com 1% de cimento, e para 1977kPa para amostras com 2% de cimento. Tal comportamento foi observado também em amostras percoladas com gradiente 20, exceto um caso. Obtiveram-se valores de σ'_{vm} de 1592kPa, 966kPa e 1670kPa, para amostras com 0, 1 e 2% de cimento respectivamente.

Os próximos parágrafos buscam análises mais direcionadas quanto as causas das variações de compressibilidade axial das amostras devido às percolações ácidas.

Inicialmente abordando os efeitos da adição de cimento às amostras, destaca-se que esta adição gerou diminuições da compressibilidade das amostras para crescentes quantidades de cimento adicionado, para todas as combinações testadas (concentração de contaminante no percolante e gradiente hidráulico). Ao final da fase de carregamento, em amostras submetidas às mesmas condições porém contendo diferentes quantidades de cimento, observa-se uma diminuição da variação do índice de vazios conforme aumenta-se a quantidade de cimento, mostrando que apesar das mesmas já terem passado por um processo de degradação na primeira fase do ensaio (percolação química), o cimento ainda gera algum ganho em termos de diminuição de compressibilidade.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam o comportamento de três amostras submetidas à percolação de água não contaminada, sob gradiente 10 e 20 respectivamente, em três diferentes níveis de cimentação. Conforme argumentado anteriormente, destaca-se que o cimento, conforme esperado visto não haver contaminação, aumenta gradativamente a resistência do solo, diminuindo sua compressibilidade, para ambos os gradientes ensaiados. A influência do gradiente nestas amostras não contaminadas mostra-se ser mínima, visto que não são observadas variações significativas ou padronizadas do índice de vazios para as curvas referentes aos diferentes gradientes. A influência do gradiente passa a ser uma variável significativa a partir de percolações com soluções ácidas, sendo que maiores gradientes retornam em maiores compressibilidades, visto que a migração dos finos para a base da amostra passa a ser teoricamente mais rigorosa, lembrando-se o efeito defloculante exercido por percolantes ácidos em solos.

Nas Figuras 5.20 e 5.21, para amostras submetidas à percolação ácida 2%, sob gradiente 10 e 20 respectivamente, observa-se que o grande acréscimo de resistência gerado pela adição de cimento passa a ser de menor intensidade, ou seja, as amostras mais cimentadas retornam em menores compressibilidades, porém sem a intensidade observada em amostras não contaminadas, conforme destacado no parágrafo anterior. Diferentemente das amostras não contaminadas, percebe-se que um maior gradiente hidráulico promove maiores deformabilidades em amostras

que foram submetidas à percolações ácidas, tanto para soluções com 2% quanto com 6% de ácido sulfúrico dissolvido.

Um fato merecedor de destaque é o indicativo de total degradação da matriz cimentante no ensaio em que foi adicionado 1% de cimento, e percolação com solução 2% ácida e $i=20$ (Figura 5.21), onde as curvas correspondentes a solo sem cimento e com 1% se sobrepõem, indicando que a cimentação da amostra não retorna em uma diminuição da compressibilidade após as condições impostas de gradiente e concentração de contaminantes. Acredita-se que o aumento da compressibilidade das amostras cimentadas no momento em que o gradiente passa de 10 para 20 unidades se deva basicamente ao efeito defloculante e degradador da cimentação das soluções ácidas, visto que a acidez do percolante dissolve o cimento, e como este é composto predominantemente por partículas finas, o mesmo vem a migrar para a base da amostra, aumentando a compressibilidade no topo, em maior intensidade para maiores gradientes, visto que acredita-se o poderio do fenômeno de defloculação ser dependente inicialmente da intensidade na qual a solução ácida é imposta ao solo, sendo assim maiores gradientes retornando a maiores porosidades no topo da amostra, e conseqüentemente maiores deformabilidades.

O destacado no parágrafo anterior, na qual as curvas e vs tensão axial para solo sem cimento e com 1% de cimento se sobrepõem para gradiente 20 e percolante 2% ácido, também é observado para percolações 6% ácidas, também sob gradiente hidráulico 20. Conforme já argumentado anteriormente, acredita-se ocorrer o mesmo efeito defloculante e de destruição da matriz cimentante, fazendo com que o solo com 1% de cimento passe a ter um comportamento praticamente similar ao de um solo sem qualquer adição alcalina, em termos de compressibilidade. O fato de que maiores quantidades de cimento na amostra e um menor gradiente retornam em menores deformabilidades axiais foram observados tanto para soluções 2% quanto 6% ácidas.

Em amostras percoladas tanto por 2% quanto por 6% de ácido, o aumento do gradiente hidráulico passa a gerar maiores deformabilidades nas amostras já a partir de baixos níveis de tensões, ou seja, enquanto amostras percoladas sob gradiente 10 apresentam pequena variação do índice de vazios para tensões inferiores a 500 kPa em uma chamada reta de recompressão, as demais percoladas sob $i=20$ já se

encontram numa teórica “reta virgem” de compressão, o que reforça a tese de aumento do efeito degradante para maiores gradientes hidráulicos.

Passando a análise aos coeficientes de compressibilidade C_r , C_c , C_d e σ'_{vm} , vejamos nos próximos parágrafos as alterações causadas devido ao aumento do gradiente hidráulico de percolação, quantidade de ácido dissolvido no percolante e da percentagem de cimento presente na amostra.

Inicialmente analisando-se os valores do coeficiente de recompressão C_r , percebe-se este dentro de uma faixa de variação entre 0,0006 (para a amostra com 2% de cimento, sem contaminação, para gradientes 10 e 20) e 0,0135 (para amostra sem cimento, percolada pelo extremo máximo de contaminação – 10% de ácido no percolante, sob gradiente 10). O valor mínimo é característico de solos que possuem baixa compressibilidade à baixos níveis de tensão na faixa pré-adensada da curva, ou são fortemente pré-adensados, ou ainda cimentados. Já o valor máximo obtido para o coeficiente C_r , mais de 22 vezes superior ao valor mínimo, indica que o material possui uma compressibilidade muito maior do que para o primeiro caso, visto que mesmo em uma faixa pré-adensada, a amostra possui considerável variação do índice de vazios. Tal variação é explicada pelo fato de que o valor mínimo é referente a um ensaio cimentado 2% sem contaminação e o primeiro em uma amostra sem cimento fortemente contaminada, havendo uma conseqüente maior declividade do trecho pré-adensado para a amostra com uma teórica maior compressibilidade, e uma menor para a amostra cimentada.

Quanto aos efeitos do aumento do gradiente hidráulico de percolação durante a fase de análise de transporte de contaminantes de 10 para 20, o coeficiente C_r não apresentou um comportamento padronizado. Para amostras não cimentadas, o aumento do gradiente gerou pequenas variações no C_r , onde 2 aumentaram e outros 2 decresceram, dentro de uma mesma ordem de grandeza. Em amostras com 1% de cimento, o aumento do gradiente proporcionou uma diminuição em todos os valores de C_r , para todas as contaminações, porém de forma muito pequena. Para 2% de cimento, os valores de C_r apresentaram um ligeiro acréscimo a partir do aumento do gradiente, acréscimo este que se acredita estar dentro de uma faixa de precisão ou erro do ensaio, visto que C_r é determinado a partir de baixas tensões, onde exatamente percebe-se uma maior dispersão dos pontos, sendo um que apenas a altas tensões a variação provocada pela contaminação é claramente percebida.

Os efeitos do aumento da acidez do percolante no coeficiente C_r é mais expressivo no momento em que a solução passa de 0% para 2% de ácido dissolvido, havendo um aumento do coeficiente C_r , o qual varia em menor intensidade no aumento de 2% para 6%. Em amostras não cimentadas, as quais foram testadas com acidez de até 10%, observa-se um aumento crescente de C_r para maiores quantidades de ácido no percolante, indicando uma maior variação crescente do índice de vazios para uma mesma tensão, para amostras mais contaminadas. Para amostras cimentadas, observa-se um aumento muito acentuado de C_r quando o percolante passa a incorporar 2% de ácido ao invés de 0%, e discretas variações no aumento de 2 para 6%.

Quanto aos efeitos da adição de cimento, percebe-se que crescentes quantidades de cimento retornam em menores valores de C_r , visto que os trechos pré-adensados das curvas passam a ter declividades cada vez menores, conforme adiciona-se cimento no solo, indicando a uma razoável diminuição da compressibilidade das amostras cimentadas, se comparadas às amostras de solo puro, mesmo havendo uma percolação prévia de contaminantes.

Passando a abordar o coeficiente referente à reta virgem de compressão unidimensional – C_c , percebe-se da mesma forma observada em C_r , os efeitos das percolações ácidas e suas variáveis. Os valores de C_c ficaram dentro de uma faixa de variação entre 0,0352 (ensaio realizado com 1% de cimento, sem contaminação ácida e com água percolada sob gradiente 20) ao máximo de 0,1794 (amostra sem cimentação, percolada por solução 2% ácida sob gradiente 20). O primeiro valor é indicativo de que o material apresenta baixa compressibilidade, ou seja, uma pequena variação do índice de vazios para tensões além da tensão de pré-adensamento; visto ser uma amostra cimentada e não contaminada, destaca-se o valor ficar dentro das expectativas para o caso. O valor máximo de C_c aponta a uma reta virgem com uma razoável declividade, mostrando haver uma considerável variação de e após a tensão de pré-adensamento, esperado da mesma forma, visto esta ser uma amostra não cimentada, contaminada e percolada sob alto gradiente.

Para amostras submetidas às mesmas condições porém aumentando-se o gradiente de percolação de 10 para 20 unidades, alguns comentários fazem-se pertinentes. Para amostras não cimentadas, em dois casos observa-se aumento de C_c com o aumento do gradiente, e em outros dois a diminuição, todas muito pequenas. Tal comportamento também foi observado para amostras cimentadas, com pequenas variações de C_c com o aumento de gradiente, sendo os maiores

aumentos ocorrendo para adições de 2% de cimento, onde um caso de aumento de i não gerou variações de C_c , e outros dois casos observou-se a redução deste, de uma forma um pouco mais expressiva do observado para as demais dosagens de cimento. Esta redução de C_c com o aumento do gradiente é considerada como sendo uma compensação pelo aumento de C_r também com o aumento de i , visto que as amostras submetidas às mesmas condições, apenas percoladas sob diferentes gradientes, praticamente se sobrepuseram em termos de valores médios a altas tensões, ou seja, os casos onde C_r foi maior, o valor de C_c foi menor, e vice-versa, havendo apenas um índice de vazios final menor para as amostras percoladas sob gradiente 20 do que sob gradiente 10. Nas curvas das amostras percoladas sob gradiente 10, percebe-se inicialmente uma menor compressibilidade do que para ensaios realizados sob $i=20$, porém havendo uma inversão após carregamentos além da tensão de pré-adensamento, onde ocorre uma maior verticalidade das curvas referentes a amostras percoladas sob um menor gradiente, de forma a haver uma sobreposição das curvas para ambos os gradientes a altas tensões, porém como já destacado, havendo uma maior compressibilidade sob $i=20$.

Mantendo-se as mesmas condições e dosagens das amostras, porém aumentando-se a acidez do percolante, variações do coeficiente C_c foram observadas. As maiores variações de C_c foram observadas a partir de uma primeira contaminação, ou seja, quando o percolante passa a incorporar 2% de ácido ao invés de 0%. No aumento gradativo da acidez de 2 para 6%, a ainda de 6 para 10% nas amostras não cimentadas, o aumento de C_c é menos expressivo. O aumento de C_c representa uma maior compressibilidade da parcela normalmente adensada da amostra, o que reforça a tese sobre aumento da compressibilidade das diferentes composições de *liners* abordadas nesta tese, para crescentes níveis de acidez do percolante, não somente para a zona pré-adensada, mas igualmente para a normalmente adensada.

Ainda concentrando as análises no coeficiente de compressibilidade C_c , percebe-se uma redução de seus valores para crescentes quantidades de cimento adicionado às amostras. Nos casos de percolação sob gradiente 20 e amostras contaminadas, percebe-se que ocorre uma certa sobreposição das curvas referentes à amostras com diferentes cimentações (Figuras 5.12 e 4.23) na fase pré-adensada da curva (com valores de C_r não padronizados segundo a cimentação), havendo apenas após a passagem a uma fase normalmente adensada a percepção da

presença de cimento nas amostras, o que retorna então a valores inferiores de C_c para amostras cimentadas, visto estas possuírem uma menor declividade se comparadas às curvas das amostras com menores cimentações ou mesmo sem cimento.

Passando as atenções ao coeficiente de descarregamento – C_d , destaca-se que não foram observadas variações significativas neste para as diferentes combinações testadas nesta tese, havendo variações todas dentro de uma mesma ordem de grandeza, não trazendo indícios de que o comportamento no momento do descarregamento seja influenciado por alguma das variáveis empregadas na pesquisa.

Variações interessantes foram verificadas nos valores correspondentes às tensões de pré-adensamento - σ'_{v_m} para as diferentes combinações ensaiadas. Analisando-se todas as variáveis e suas influências nos valores de σ'_{v_m} , destaca-se inicialmente que todos os indicativos de padronização dos resultados com o aumento ou diminuição de um fator (acidez, gradiente ou cimentação) apresentaram exceções. Tratando-se inicialmente da dispersão dos valores das diferentes combinações, têm-se valores de σ'_{v_m} variando de um mínimo de 710 kPa (amostra com 1% de cimento, percolada por solução com 6% de ácido sob gradiente 20) a um máximo de 2250 kPa (amostra com 2% de cimento, não contaminada). O aumento da cimentação das amostras submetidas a uma mesma contaminação e mesmo gradiente hidráulico promoveu um aumento da tensão de pré-adensamento, com raras exceções. O aumento de σ'_{v_m} para maiores acréscimos de cimento é um acontecimento esperado, visto o aumento de resistência acrescido à amostra devido a tal adição alcalina, e conseqüentemente menor compressibilidade para um mesmo nível de tensões.

Maiores níveis de acidez dos percolantes retornaram em menores valores de σ'_{v_m} , com exceções isoladas, visto haver uma degradação crescente da matriz cimentante e aumento do efeito defloculante para percolações por soluções mais ácidas. Há uma tendência de comportamento que indica que o maior decréscimo de σ'_{v_m} ocorre quando o percolante passa a ser ácido (quantidade de ácido sulfúrico passa de 0 para 2% na solução), havendo variações sempre menos expressivas deste no aumento da contaminação para as demais percentagens de ácido.

Os efeitos do gradiente hidráulico no qual ocorre a percolação mostrou-se ser mais expressivo do que o inicialmente imaginado nos valores da tensão de pré-adensamento. Para as amostras não cimentadas, não foram observadas variações padronizadas devido ao aumento de gradiente de 10 para 20, sendo que tal troca originou dois decréscimos e outras duas aumentos no valor de σ'_{vm} . Para amostras com 1% de cimento, o aumento de gradiente proporcionou grandes variações negativas nos valores de σ'_{vm} , com variações em que a tensão de pré-adensamento chega a decrescer à metade do valor correspondente a gradiente 10. Não foram observadas variações nos coeficientes de compressibilidade C_r , C_c e C_d a ponto de indicar um comportamento mais ou menos compressível, porém o que se observa é um deslocamento do trecho virgem das curvas referentes a gradiente 20 para a esquerda, o que não gera variações nos coeficientes de compressibilidade, porém afeta diretamente a tensão de pré-adensamento. Este comportamento é indicativo de que o material sofreu alguma ação desestruturante, ou seja, que o solo perdeu resistência devido à ação percolante; sabendo-se que se trata de uma amostra cimentada, e dos efeitos causados pelo ataque ácido às ligações cimentantes, considera-se que esta forte redução dos valores referentes à σ'_{vm} se deva a degradação parcial, ou mesmo total, da matriz cimentante. Em amostras com 2% de cimento, a variação dos valores da tensão de pré-adensamento não foram da mesma intensidade observada com 1% de cimento visto haver uma maior resistência do meio à degradação pela maior presença de cimento, porém destaca-se que as amostras que foram submetidas à percolação ácida sofreram redução de δ'_{vm} de forma já significativa. O que se percebe a partir de uma análise individual dos coeficientes de compressibilidade é que ocorre um aumento razoável de C_c com o aumento do gradiente hidráulico, indicando a uma maior compressibilidade da parcela N.A. da curva, sem que ouvessem variações significativas das parcelas P.A. explicando esta maior compressibilidade.

5.2 COMPORTAMENTO SOB CARREGAMENTO ISOTRÓPICO

Este item objetiva a apresentação dos resultados obtidos em ensaios triaxiais isotrópicos a altas tensões de confinamento, realizados em amostras conforme descrito pelo programa experimental, Capítulo 3.

Inicia-se a apresentação dos resultados obtidos na seqüência: ensaios sem cimentação, ensaios em amostras com 1% de cimento e ensaios em amostras com 3% de cimento. Seguindo, apresenta-se os resultados o comportamento isotrópico de amostras sem contaminação ácida, amostras percoladas por solução com 2% de ácido sulfúrico, e então percoladas por solução 6% de ácido.

Salienta-se que todas as amostras foram previamente percoladas pela solução ácida conforme descrito pelo programa experimental no laboratório Environgeo da UFRGS, e finalmente ensaiadas no Laboratório de Geotecnia da University of Manitoba, Winnipeg, Canadá. As amostras foram transportadas de forma a não perderem umidade, através de um isolamento térmico. De qualquer forma, destaca-se que as amostras foram saturadas antes da realização dos ensaios triaxiais. Logo da chegada no Canadá, as amostras foram estocadas em câmara úmida, a temperaturas em torno de 8 graus. Lembra-se que todas as amostras submetidas a ensaios triaxiais foram percoladas sob gradiente hidráulico 10.

Estipulou-se uma contra-pressão de 250 kPa para a realização dos ensaios, após a fase de saturação. A contra-pressão era mantida por um sistema de ar comprimido, e regulada através do software de gerenciamento do ensaio.

5.2.1 Amostras sem cimentação

As amostras sem adição de cimento foram as primeiras a serem ensaiadas dentro do programa experimental referente a ensaios isotrópicos. A amostra sem percolação ácida foi moldada no laboratório de geotecnia da Universidade de Manitoba, diferentemente das percoladas por soluções ácidas, previamente preparadas no Brasil.

Os resultados obtidos a partir dos testes em amostras de solo compactado sem adição de cimento são apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25, variação do índice de vazios versus p' e variação de volume versus p' , respectivamente.

A partir da consideração da existência de uma Linha de Compressão Isotrópica (LCI) para o arenito Botucatu, a partir da Figura 5.24 é possível observar a tendência da formação de uma segunda LCI para os casos onde o solo foi previamente percolado por soluções com 2 e 6% de ácido sulfúrico, num sentido que aponta para um aumento da compressibilidade do solo para uma mesma tensão efetiva de confinamento. Nota-se uma brusca variação do índice de vazios da amostra para uma mesma tensão de confinamento a partir da inserção de 2% de ácido no percolante, e uma variação apenas discreta no aumento do nível de ácido de 2 para 6%, destacando a desestruturação do solo devido a percolação ácida.

O que se percebe ainda a partir da Figura 5.24 é que as curvas dos materiais percolados previamente por soluções de baixo pH chegam a uma teórica linha de compressão isotrópica já a partir de um segundo carregamento, em tensões inferiores a 100 kPa, diferentemente do observado para a amostra sem percolação prévia de soluções ácidas.

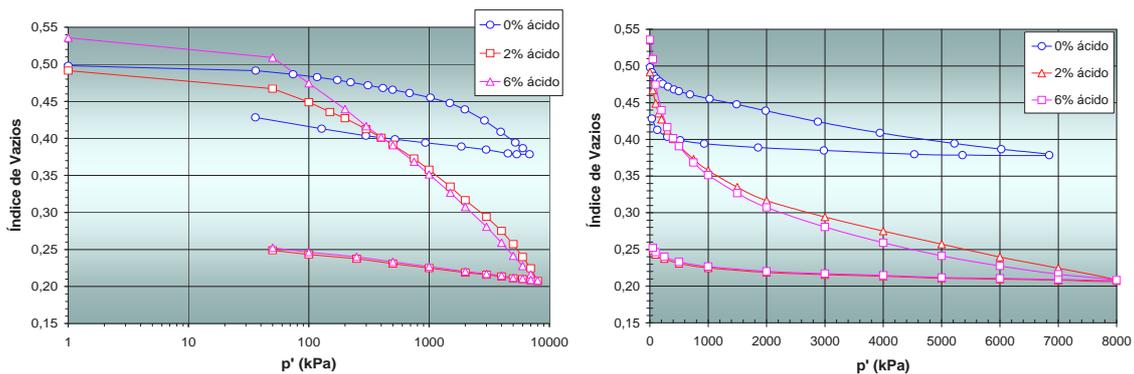


Figura 5.24 – Variação e vs p' , amostras com 0% cimento.

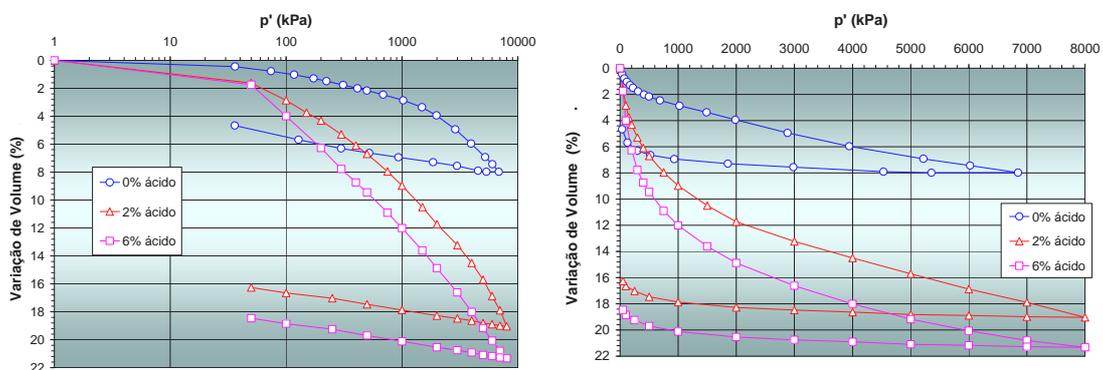


Figura 5.25 – Variação de volume vs p' , amostras com 0% cimento.

O descarregamento das amostras apresentou comportamento similar para todos os casos, onde a amostra percolada apenas por água destilada sem ácido não apresentou ganhos em termos de recuperação das deformações comparada às amostras contaminadas.

Em termos de variação de volume da amostra, Figura 5.25, observa-se uma maior variação de volume da amostra percolada por 6% de ácido. Lembra-se porém que esta amostra partiu de um índice de vazios inicial maior do que as demais, o que explica parte sua maior variação de volume.

As amostras de solo residual de arenito Botucatu que não sofreram qualquer adição alcalina foram, sem dúvidas, as amostras que apresentaram as maiores variações devido às percolações ácidas, não somente a partir de ensaios com deformações laterais impedidas, mas também em ensaios triaxiais isotrópicos.

A Figura 5.24 apresenta a variação do índice de vazios vs p' para amostras percoladas por 0, 2 e 6% de ácido, sem cimento. A partir desta, percebe-se que ocorre um acentuado aumento da compressibilidade das amostras percoladas por águas ácidas, gradativamente conforme aumenta-se o potencial químico do percolante. Partindo de um $e_0=0,50$, a amostra de SRAB percolado apenas por água alcançou $e_f=0,38$ após 8MPa aplicados em forma de tensão efetiva, valor este muito superior aos impressionantes $e_f=0,21$ para o ensaio realizado em uma amostra percolada por 2% de ácido sulfúrico, a partir do mesmo índice de vazios inicial. Este comportamento destaca a total degradação da amostra sem que houvesse perda de massa, visto que ambos partem de um mesmo e_0 . A curva correspondente à percolação com 6% de ácido sulfúrico na solução partiu de um e_0 superior aos demais, havendo uma posterior sobreposição entre esta e a curva relativa à percolação 2% ácida. Esta sobreposição das curvas para ambas as contaminações trazem o indício da formação de uma segunda Linha de Compressão Isotrópica, ou seja, que após contaminado por águas ácidas, o solo passe a possuir características diferentes das iniciais, aumentando acentuadamente sua compressibilidade, chegando a esta segunda LCI já a partir de baixas tensões de confinamento, inferiores aos 100 kPa.

A amostra não contaminada apresentou uma variação do índice de vazios distinta não somente pela intensidade das variação, se comparada às contaminadas,

mas também por indicar que a LCI é alcançada a tensões muito superiores às demais (contaminadas). A partir de uma rápida correlação entre os ensaios triaxiais e de carregamento edométrico, percebe-se uma forte queda na tensão de pré-adensamento do material no momento em que o percolante passa a incorporar 2% de ácido, aumentando em mesma escala sua compressibilidade axial, e a partir de ensaios triaxiais, percebe-se que também ocorre um grande aumento da compressibilidade sob carregamento isotrópico.

Comparando-se as amostras que foram ensaiadas a partir de um mesmo e_0 (0% e 2% de ácido no percolante), porém analisando-se as deformações volumétricas das amostras após aplicados 8 MPa de tensões efetivas isotrópicas, é possível observar a grande variação de volume da amostra contaminada, a qual chegou a 19% de deformação volumétrica, valor muito superior aos 8% de ΔV observados para a amostra não contaminada. Destaca-se que já foram observadas grandes aumentos da compressibilidade do solo após percolações ácidas, porém apenas em âmbito axial até então (ensaios de carregamento – edométricos), sendo esta grande variação volumétrica também observada em ensaios triaxiais.

A amostra percolada por 6% de ácido apresentou a maior variação volumétrica entre as amostras sem cimento, porém lembra-se que esta foi ensaiada a partir de um e_0 superior às demais, o que gera maiores deformabilidades para um mesmo material. De qualquer forma, Conforme já destacado, ocorre uma mesma LCI para as amostras contaminadas pelas diferentes quantidades de ácido sulfúrico, mesmo em ensaios a partir de e_0 diferentes.

5.2.2 Amostras com 1% de cimento

As Figuras 5.26 e 5.27 apresentam os resultados obtidos a partir de ensaios triaxiais isotrópicos para amostras com 1% de cimento. Destaca-se que foram executados dois ensaios em amostras percoladas por solução com 6% de ácido.

A partir da Figura 5.26, percebe-se os efeitos da percolação ácida na compressibilidade das amostras, mesmo com a presença de 1% de cimento. A curva da amostra sem contato com percolantes ácidos se sobressai aos demais, porém sem a mesma intensidade obtida previamente em ensaios em amostras cimentação.

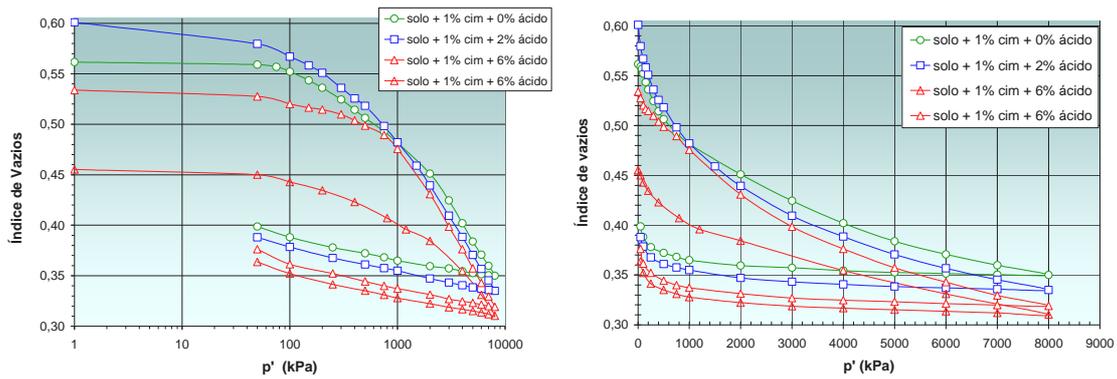


Figura 5.26 – Variação e vs p' , amostras com 1% cimento.

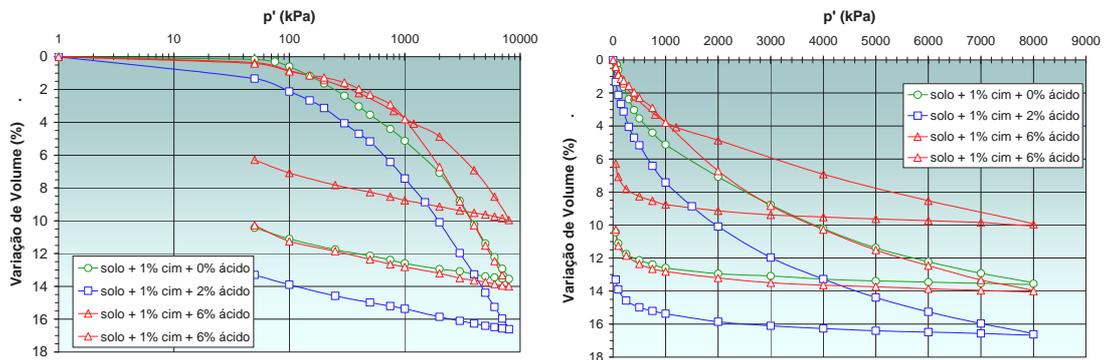


Figura 5.27 – Variação de volume vs p' , amostras com 1% cimento.

Visto a grande dispersão dos valores de índice de vazios inicial, observa-se uma tendência de convergência dos pontos à linhas de compressão isotrópicas paralelas, porém muito próximas. A distância entre citadas LCI é muito pequena entre as amostras percoladas por 2 e 6% de ácido no percolante, o que pode significar uma tendência à sobreposição das curvas, ficando a diferença entre estas dentro de uma provável zona de dispersão, ou mesmo dentro da zona de erro e precisão do ensaio. Salienta-se que esta tendência já foi observada anteriormente para amostras não cimentadas.

As variações de volume das amostras, apresentadas na Figura 5.27, deve ser analisada levando-se em consideração os diferentes índices de vazios iniciais de cada amostra, já que devido ao processo de transporte das amostras do Brasil ao Canadá, não se fez possível a possibilidade de que todas as amostras partissem do mesmo estado inicial de vazios.

O comportamento das amostras no momento do descarregamento foi similar para todas as amostras ensaiadas, não sendo observadas variações devido a percolação de soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

Os ensaios isotrópicos realizados em amostras com 1% de cimento apresentaram resultados em que os efeitos da percolação ácida são de menor intensidade, se comparados aos casos de amostras sem cimentação. O objetivo inicial do ensaio era o de manter o mesmo índice de vazios inicial para todas as amostras, porém o processo de percolação provocou uma variação deste e_0 , através de uma compactação hidráulica sob fluxo (o processo de percolação promoveu uma variação do índice de vazios da amostra), fazendo com que os ensaios fossem executados a partir de diferentes índices de vazios. Visto esta dificuldade em comparar os resultados diretamente a partir de ensaios realizados a partir de um mesmo ponto inicial, procedeu-se a repetição de uma das combinações.

Iniciando-se a discussão sobre o comportamento observado nestas amostras cimentadas, percebe-se que, diferentemente das amostras sem cimento, as amostras com e sem percolação ácida apresentam uma grande proximidade das teóricas LCI, ou seja, ocorre uma tendência de aproximação das curvas a partir de altas tensões de confinamento, onde passa a ser apenas pequena a influência da percolação ácida na compressibilidade das amostras (Figura 5.26). De qualquer forma, por menor que seja a variação da compressibilidade devido à diferentes níveis de acidez do percolante, percebe-se que ocorre um paralelismo muito próximo das LCI, inicialmente da amostra não contaminada, a qual apresenta uma menor compressibilidade entre todas as amostras testadas, visto esta possuir uma LCI superior às demais; uma LCI intermediária referente à percolação com 2% de ácido, e então um fato que merece destaque, a convergência das curvas referentes a dois ensaios realizados sob a mesma condição (percolação de 6% de ácido) a uma única Linha de Compressão Isotrópica, a partir de índice de vazios inicial diferentes, fato este que é considerado de grande importância, visto que representa uma repetibilidade dos resultados, que diferentes níveis de acidez do percolante retornam em comportamentos distintos e padronizados em termos de compressibilidade triaxial.

Em termos de índice de vazios ao fim do processo de carregamento isotrópico, percebe-se uma grande redução da compressibilidade das amostras a partir da inserção de 1% de cimento, visto que a partir de e_0 muito próximos, a amostra não cimentada alcançou um $ef=0,21$, muito inferior aos $ef=0,32$ da amostra com cimento (em amostras percoladas por solução com 6% de ácido dissolvido). Este comportamento é de destaque, visto que, a princípio, esperava-se um comportamento bastante similar entre as amostras com e sem cimento, visto estas terem passado anteriormente por uma fase de percolação ácida, o que sabidamente a partir de conhecimentos adquiridos nesta própria tese, age de forma degradante, dissolvendo a cimentação entre as partículas, ou mesmo inibindo a hidratação do cimento.

Nas amostras referentes aos três diferentes níveis de contaminação (exceto repetição com 6%, $e_0=0,46$), pode-se visualizar que as curvas chegam às suas teóricas LCI a partir de uma mesma tensão, em torno de 1 MPa. A amostra não contaminada apresenta indícios de que a sua LCI é alcançada apenas após 2 MPa, mostrando que a não contaminação retorna a uma LCI mais à direita das contaminadas, o que significa uma menor compressibilidade.

Em termos de variação volumétrica, a amostra que apresentou a maior variação foi justamente a que partiu de um índice de vazios inicial superior às demais (2% de ácido), chegando a uma variação de 17% em volume.

A curva referente à amostra sem contaminação foi a que apresentou a menor variação de volume inicial, ou seja, mesmo não sendo a amostra testada a partir do mais baixo volume de vazios, apresentou uma menor variação volumétrica a baixas tensões, de até 100 kPa. Este fato vem a ser um indicativo de uma maior integridade inicial da amostra não contaminada em relação as demais.

Uma possibilidade a ser considerada a partir das LCI das diferentes combinações ensaiadas é que esta variação esteja dentro numa possível faixa de variabilidade do ensaio, e que as LCI das amostras contaminadas sejam na verdade uma única LCI, podendo ainda abranger a LCI da amostra não contaminada, mostrando que, em termos de compressão isotrópica em solos com 1% de cimento, a presença de contaminante não gera variações significativas na posição da Linha de Compressão Isotrópica.

5.2.3 Amostras com 3% de cimento

Os resultados obtidos nos ensaios isotrópicos em amostras com 3% de cimento são apresentados nas Figuras 5.28 e 5.29, e versus p' , e variação de volume versus p' , respectivamente.

Na Figura 5.28, observa-se uma tendência já observada em ensaios com 1% de cimento, ou seja, uma proximidade considerável entre as LCI de cada uma das amostras. Neste caso, em amostras com 3% de cimento, uma maior aproximação entre os pontos foi observado em maior intensidade a altas tensões de confinamento, numa tendência de formação de uma linha única a partir de aproximadamente 8MPa.

Nota-se uma razoável sobreposição das curvas e vs p' para a amostra não contaminada e outra percolada por solução com 2% de ácido sulfúrico, o que indica que o solo, com este nível de cimentação, não seria afetado em termos de compressibilidade caso fosse percolado por águas com baixa concentração de ácido sulfúrico dissolvido, considerando válida a premissa inicial de que o solo empregado apresente uma única linha de compressão isotrópica.

A amostra mais afetada pela percolação ácida foi justamente a percolada pela solução mais agressiva quimicamente, com 6% de ácido sulfúrico dissolvido, onde as grandes variações de volume já foram percebidas nos primeiros carregamentos.

As amostras que sofreram a incorporação de 3% de cimento, e posteriormente foram submetidas à percolações ácidas, apresentaram um resultado de certa forma similar ao observado anteriormente para amostras com 1%. Destaca-se que o processo de percolação ácida pelas amostras previamente aos ensaios triaxiais promoveram uma pequena variação do índice de vazios, fato este que explica o motivo de três índices de vazios distintos para os ensaios. Entre todas as amostras, estas com 3% de cimento foram as que sofreram a menor variação do e_0 durante a percolação ácida, menor variação esta certamente devida a uma maior cimentação das amostras.

A partir da Figura 5.28, um fato que inicialmente chama a atenção é a sobreposição das curvas referentes à amostra não contaminada e a percolada por 2% de ácido em solução. Estas foram ensaiadas a partir de diferentes pontos iniciais de vazios, porém sobrepuseram-se após um nível intermediário de tensões,

formando uma LCI considerada única. A partir de tal sobreposição, acredita-se que o solo sob este nível de cimentação consiga absorver a contaminação sob esta concentração de forma a não sofrer variações quanto a sua compressibilidade triaxial isotrópica, confirmando uma tendência já observada nos resultados referentes a amostras com apenas 1% de cimento.

A percolação de uma solução com 6% de ácido dissolvido em solução apresentou um comportamento diferenciado das percoladas por 0 e 2%. A curva correspondente a esta apresentou uma maior variação do índice de vazios se comparada as demais durante todo o ensaio, porém havendo uma sobreposição dos últimos pontos, formando uma segunda LCI, que nestes pontos finais cruza a LCI formada pelos outros dois casos de percolação. Acredita-se que a partir deste ponto, a altíssimas tensões de confinamento, passe a ocorrer uma LCI única para todas as percolações, visto o comportamento das curvas em seus pontos finais.

Passando a análise às variações volumétricas das amostras, segundo Figura 5.29, observa-se que ΔV para as amostras ficaram dentro de uma faixa de variação de apenas 1%, e partiram de e_0 próximos, havendo uma proximidade bastante significativa entre as variações volumétricas das amostras testadas.

Uma variação observada entre as curvas é quanto ao comportamento no descarregamento, onde a amostra contaminada por 6% de ácido apresentou uma menor recuperação das deformações a partir de certo ponto, já a baixas tensões, diferentemente das demais amostras, as quais apresentaram um comportamento bastante similar, com uma recuperação considerada bastante significativa das deformações sofridas durante a fase de carregamento isotrópico. A amostra sem contaminação, por exemplo, apresentou um recuo das deformações após o descarregamento na ordem de 20% do total observado, valor muito próximo ao da amostra percolada por 2% de ácido, que também obteve uma recuperação considerável, visto serem amostras medianamente cimentadas.

O que se pode concluir a partir destas análises da percolação de águas ácidas em solos com 3% de cimento é que o solo passa a ser capaz de manter suas características de compressibilidade triaxial para uma baixa concentração de ácido no percolante, havendo uma perda da resistência ou aumento da compressibilidade para maiores níveis de contaminação.

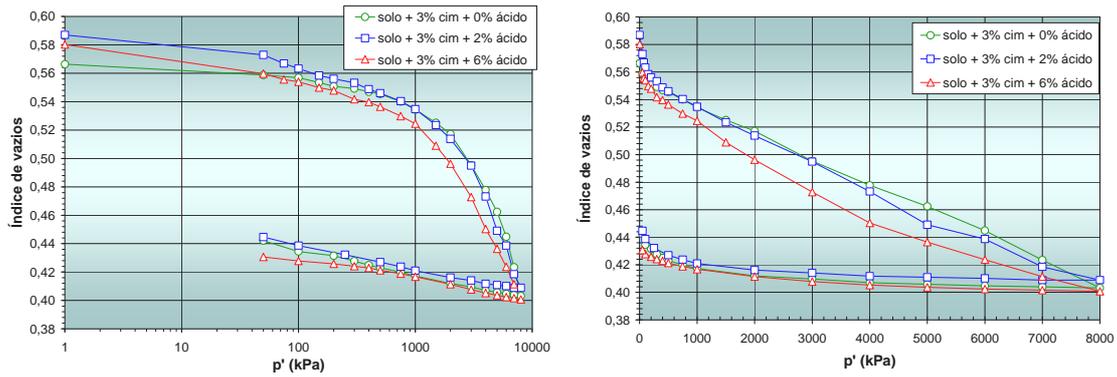


Figura 5.28 – Variação e vs p' , amostras com 3% cimento.

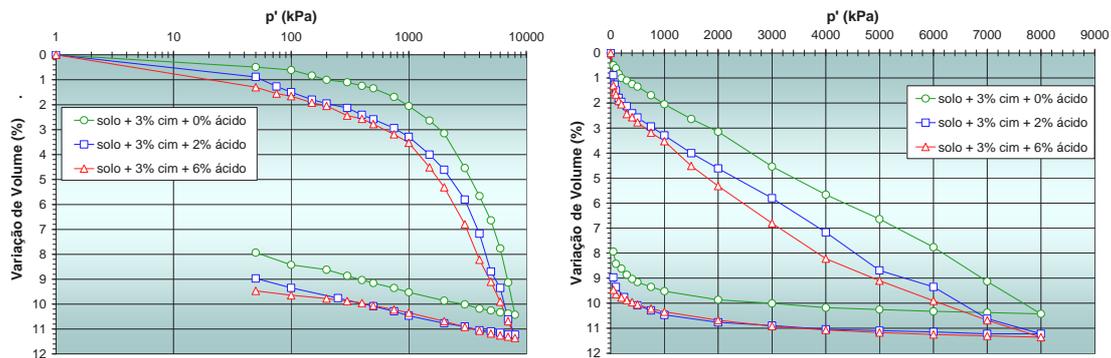


Figura 5.29– Variação de volume vs p' , amostras com 3% cimento.

5.2.4 Amostras percoladas apenas por água destilada

Neste item e nos próximos dois, são apresentados os resultados dos ensaios triaxiais tomando-se a quantidade de ácido dissolvido no percolado como variável principal, diferentemente dos itens anteriores, os quais diferenciaram as amostras de acordo com a quantidade de cimento adicionado às amostras.

Nas Figuras 5.30 e 5.31 são apresentados os resultados triaxiais isotrópicos para amostras percoladas apenas por água destilada, sem ácido. A partir destas, percebe-se a contribuição dada pelo cimento, principalmente a partir da amostra com 3%. Os resultados apresentam uma tendência de aproximação das retas para crescentes valores de p' , a uma provável LCI única, o que apenas poderia ser corroborado através de ensaios a tensões superiores aos limites do equipamento utilizado.

Em termos de variação de volume para crescentes valores de p' (Figura 5.31), é possível uma comparação direta dos resultados obtidos a partir de amostras com 1 e 3% de cimento, visto que as mesmas possuem praticamente o mesmo índice de vazios inicial. Percebe-se uma menor variação de volume para a amostra mais cimentada, visto que a amostra com 1% de cimento apresentou uma variação de volume próxima aos 14%, superiores aos 10,5% de variação volumétrica para a amostra com 3% de cimento.

A variação volumétrica da amostra não cimentada apresentou uma tendência à sobreposição da curva para com a amostra que sofreu cimentação a 3%, fato este apenas possível devido à amostra não cimentada partir de um menor índice de vazios inicial do que da amostra cimentada.

A partir da plotagem dos resultados dos ensaios isotrópicos apenas referentes a amostras não contaminadas, com diferentes quantidades de cimento, pode-se perceber que ocorre uma diminuição considerável da compressibilidade do solo, principalmente a baixos níveis de tensões, de acordo com o apresentado na Figura 5.30.

Duas das amostras foram ensaiadas a partir de um mesmo índice de vazios inicial, o que faz possível uma comparação direta dos resultados de variação volumétrica. A curva referente ao ensaio com 3% de cimento apresentou a menor variação de índice de vazios inicial, sob baixas tensões de confinamento, conforme esperado. A partir do mesmo índice de vazios, a curva correspondente à amostra com 1% de cimento apresentou uma deformabilidade maior, e significativas variações volumétricas já a partir de baixas tensões confinantes. Estas duas curvas convergiram para diferentes LCI até a tensão que o equipamento permitiu, porém como a reta formada pelos pontos finais do ensaio com 3% de cimento possuem uma maior declividade do que o ensaio com 1%, acredita-se que estas curvas venham a convergir a uma única LCI a altíssimas tensões de confinamento, as quais não seriam suportadas pelo equipamento triaxial empregado nesta tese.

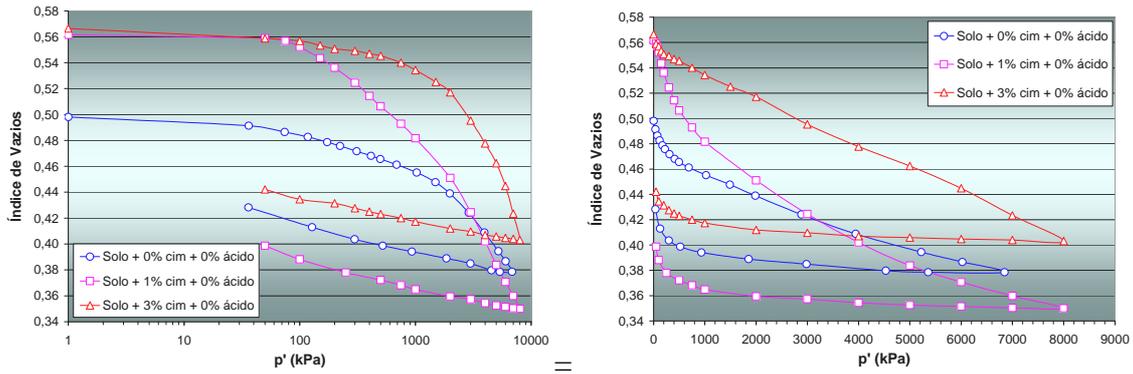


Figura 5.30 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 0% ácido.

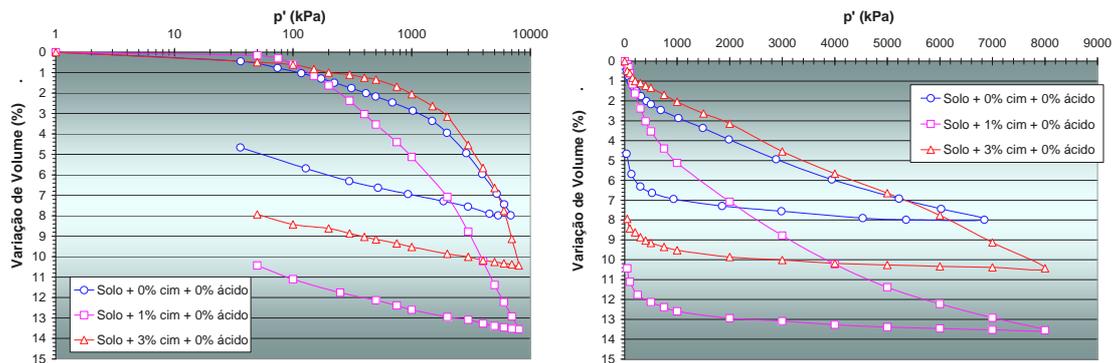


Figura 5.31 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 0% ácido.

Um comportamento que chama a atenção é a da amostra não cimentada, ensaiada a partir de um menor índice de vazios inicial. A curva indica uma deformabilidade gradativa da amostra conforme são acrescentados incrementos de tensão isotrópica, de uma forma que os pontos finais da curva apresentem um indício de que a LCI deste caso seja distinta da que se acredita ser única para as amostras contaminadas. Como não se pode prever o comportamento da curva a tensões maiores com base nos resultados obtidos, não serão realizadas especulações quanto ao convergimento de todas as curvas a uma mesma LCI.

Em termos de variação volumétrica em porcentagem, destaca-se que a amostra de arenito não contaminada e sem cimento, a partir de um $e_0=0,50$, apresentou a menor variação volumétrica entre todas as amostras ensaiadas; porém destaca-se que a maioria das demais amostras partiram de um índice de vazios superior a este, o que pretensamente retorna a maiores deformabilidades. A amostra com 3% de cimento apresentou uma deformação volumétrica da ordem de 10,5%, inferior aos aproximados 14% de deformação da amostra com 1%, ensaiada a partir do mesmo e_0 .

Um comentário que se julga pertinente é quanto a curva correspondente a amostra com 1% de cimento, da qual se esperava previamente à realização do ensaio uma menor variação volumétrica visto a incorporação de 1% de cimento, porém não foi este o comportamento obtido a partir do ensaio, o qual foi conduzido sem problemas, e dentro do padrão de qualidade adotado para a realização dos ensaios. Assim sendo, uma das hipóteses que podem ser cogitadas é quanto ao tempo de vida útil do cimento empregado para a realização deste ensaio, visto que este foi um dos últimos a ser executado, (foram dadas preferências a realização inicial das amostras previamente percoladas por águas ácidas no Brasil) sendo este moldado no Canadá com cimento brasileiro com aproximadamente 6 meses de fabricação. Outra hipótese é quanto a real quebra das ligações cimentantes já a baixas tensões de confinamento, o que retornaria obviamente a maiores deformabilidades, visto a perda da funcionalidade do cimento em termos de incremento de resistência.

A taxa de recuperação das deformações sofridas no carregamento foram praticamente similares para todas as amostras, não sendo observadas influências da quantidade de cimento no comportamento de descarregamento.

5.2.5 Amostras percoladas por solução com 2% ácido sulfúrico.

Nas Figuras 5.32 e 5.33 são apresentados os resultados dos ensaios isotrópicos em amostras percoladas previamente por uma solução com 2% de ácido sulfúrico, para 0, 1 e 3% de cimento adicionados ao corpo de prova.

Percebe-se comportamentos distintos e a não formação de uma tendência de aproximação das curvas na Figura 5.32, para diferentes níveis de cimentação das amostras. É possível observar uma menor variação do índice de vazios para a amostra com 3% de cimento, mesmo esta partindo de um índice de vazios inicial mais elevado comparada às demais. Nas curvas das amostras sem cimento e com 1%, nota-se uma maior compressibilidade da amostra não cimentada, chegando a uma variação de volume de aproximadamente 19%, a partir de $e_0=0,49$.

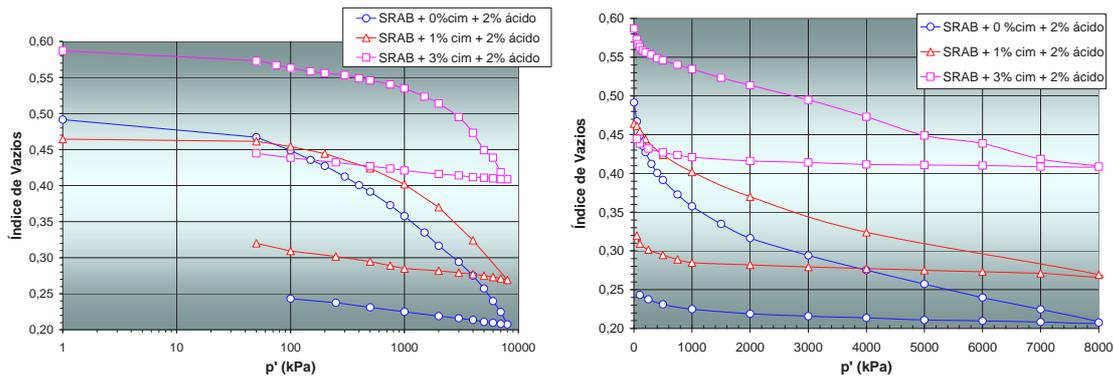


Figura 5.32 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 2% ácido.

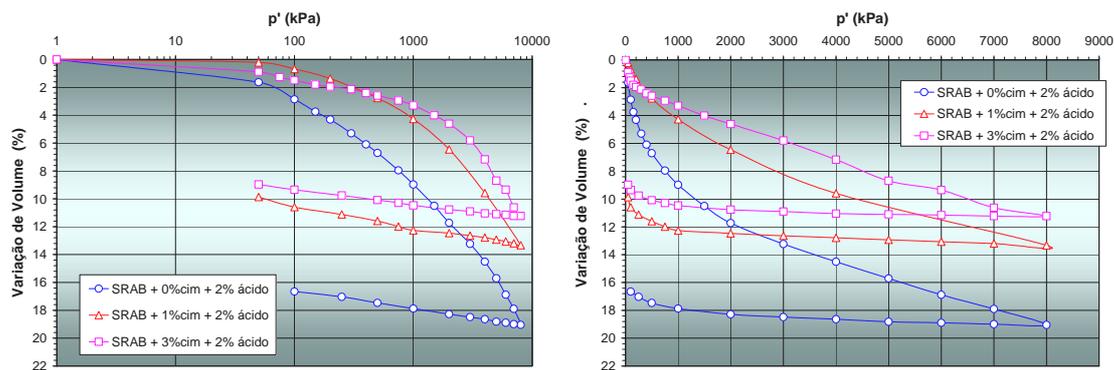


Figura 5.33 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 2% ácido.

A amostra com 3% de cimento apresentou uma variação de volume na ordem de 11%, a partir de $e_0=0,59$. Uma rápida comparação com o item anterior, onde as amostras não sofreram percolação ácida, encontra-se também para uma amostra com 3% de cimento, a partir de $e_0=0,565$, uma variação volumétrica de 10,5%.

A plotagem em um único gráfico dos resultados de ensaios realizados em amostras com diferentes quantidades de cimento, sendo ambas percoladas por soluções com 2% de ácido dissolvido, não retorna em um comportamento padronizado das amostras, como a formação de uma única LCI (Figura 5.32). A amostra com 3% de cimento, mesmo ensaiada a partir de um índice de vazios superior às demais, apresentou baixas deformabilidades a baixas tensões de confinamento. De forma similar, porém a partir de um e_0 já considerado baixo, a amostra com 1% de cimento apresentou baixa deformabilidade inicial, porém aparentemente chega a uma LCI imaginária bastante distinta da outra amostra cimentada. A intensidade da degradação causada pela percolação ácida pode ser visualizada a partir da curva correspondente a amostra sem cimento, a qual chegou

a um índice de vazios final de aproximadamente 0,20. Uma rápida comparação pode ser feita a partir de amostras com 0 e 1% de cimento, as quais foram ensaiadas a partir de um e_0 muito próximos. Mesmo após contaminação ácida, a amostra cimentada ainda representou ganhos em termos da diminuição da compressibilidade, tanto a baixo nível de tensões quanto em termos de índice de vazios final ao término do processo de carregamento isotrópico.

Passando a observar a variação volumétrica das amostras para crescentes tensões confinantes (Figura 5.33), reforça-se o destacado no parágrafo anterior quanto a grande variação de volume da amostra não cimentada, sendo que esta chegou a um ΔV de aproximadamente 19%. Procede-se uma comparação entre as amostras, por mais complexa que seja, visto que partem de condições distintas: a amostra com 3% de cimento, mesmo ensaiada a partir de um e_0 significativamente superior, obteve um ΔV de 10,5% mesmo após percolada até que a concentração relativa de contaminantes no efluente fosse de 100%. A amostra com 1% de cimento apresentou uma deformabilidade intermediária entre as demais, sendo esta de aproximados 13,5%. Ainda a partir da Figura 4.68, percebe-se que a baixos níveis de tensões, a amostra que apresenta menor variação volumétrica é a correspondente a 1% de cimento, porém lembra-se que esta partiu de um estado muito mais compacto do que a com 3%, a qual apresentou uma variação volumétrica crescente e praticamente constante até altas tensões, até aproximadamente 2 MPa, onde então passou a ter altas deformações, possivelmente após a total quebra das ligações cimentantes e da estrutura da amostra.

5.2.6 Amostras percoladas por solução com 6% ácido sulfúrico

Finalizando a apresentação dos resultados obtidos em ensaios triaxiais isotópicos a altas tensões de confinamento, destacam-se as Figuras 5.34 e 5.35, as quais apresentam o comportamento das amostras com diferentes quantidades de cimento, percoladas por uma solução com 6% de ácido sulfúrico dissolvido previamente ao ensaio triaxial.

A amostra sem adição de cimento sofreu uma variação do índice de vazios praticamente linear a partir do segundo carregamento, ainda a baixos níveis de tensões. A adição de 1% de cimento, para uma amostra ensaiada a partir de um

mesmo índice de vazios inicial da amostra não cimentada, obteve comportamento distinto, propiciando uma menor variação de volume da amostra de forma bastante significativa. A segunda amostra com 1% de cimento ensaiada corroborou o resultado obtido para a amostra com a mesma dosagem, porém ensaiada a partir de um índice de vazios mais elevado, havendo uma convergência das curvas para uma linha de compressão isotrópica única.

Observa-se a partir da Figura 5.35 a pequena variação volumétrica da amostra que sofreu cimentação de 3%, visto que este ensaio partiu de um índice de vazios inicial mais elevado do que as demais amostras apresentadas neste item.

Procedeu-se uma investigação das variações na tensão de plastificação do solo devido a percolações ácidas a partir dos resultados obtidos nos ensaios triaxiais isotrópicos. A partir da teoria da plasticidade, “*yield*” é a mudança do comportamento elástico para plástico, detectado a partir de uma descontinuidade no comportamento tensão-deformação sob carregamento monotônico. Para esta análise, empregou-se o método de Pacheco-Silva, o qual foi desenvolvido inicialmente para a determinação da tensão de pré-adensamento de solos a partir de ensaios edométricos., porém julgado pertinente e aplicável à análise de dados provenientes de ensaios isotrópicos. Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados obtidos a partir desta análise, bem como dos coeficientes k (declividade do trecho de descarregamento), λ (declividade do trecho que corresponderia à linha de compressão isotrópica) e C_{rt} (declividade correspondente do trecho em que ocorrem deformações elásticas do material).

A última combinação das quais procede-se as análises da influência da percolação ácida e quantidade de cimento presente na amostra a partir de ensaios triaxiais isotrópicos é referente a amostras percoladas por uma solução com 6% de ácido sulfúrico.

A Figura 5.34 apresenta uma interessante comparação entre amostras com diferentes quantidades de cimento, submetidas à percolação de 6% de ácido. Nesta, inicialmente percebe-se o não convergimento das curvas a uma mesma LCI, havendo uma teórica LCI para cada adição de cimento realizada. A Amostra com 3% de cimento, ensaiada a partir de um maior índice de vazios inicial, sugere a existência de uma LCI própria, retornando pequenas deformações com o acréscimo de tensão confinante, mesmo a partir de um maior e_0 .

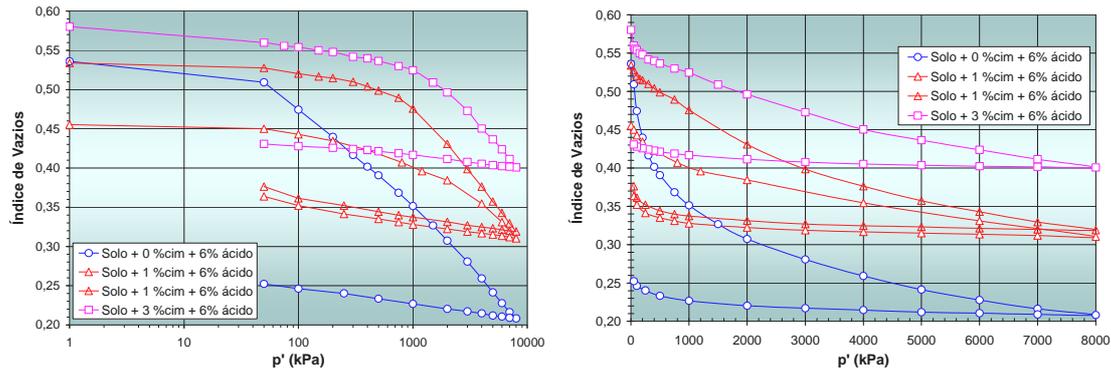


Figura 5.34 – Variação e vs p' , amostras percoladas com 6% ácido.

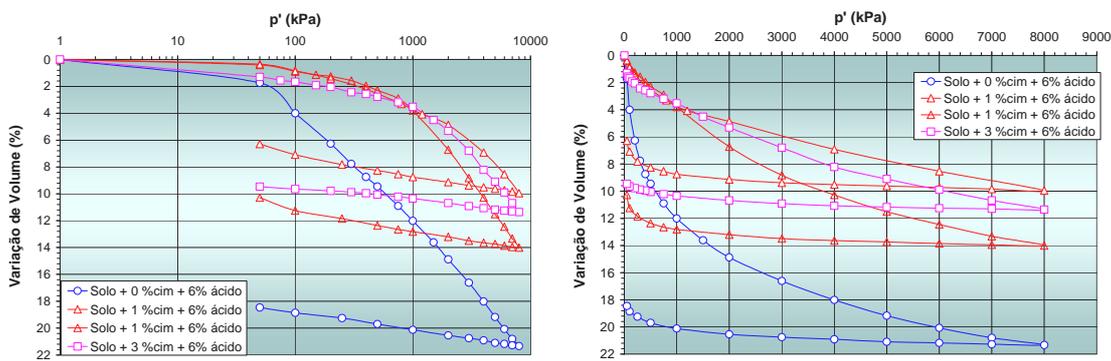


Figura 5.35 – Variação de volume vs p' , amostras percoladas com 6% ácido.

A repetição de uma das combinações (com 1% de cimento) é considerada de grande importância na interpretação dos comportamentos, visto que os resultados indicam que as curvas convergem a uma única LCI. Este fato gera o entendimento a partir da seguinte hipótese, visto haver uma tendência da formação de diferentes LCI para diferentes níveis de cimentações :

- ✓ A mesma solução percolante atua de diferentes formas em amostras com diferentes quantidades de cimento incorporado, ou seja, maiores cimentações da amostra geram uma diminuição do impacto da percolação ácida, mesmo após a concentração relativa do percolado seja de 100%, ou seja, um mesmo percolante passa de um comportamento muito agressivo em amostras não cimentadas a um outro considerado apenas medianamente agressivo, para a amostra reforçada física e quimicamente pela adição de 3% de cimento, em termos de compressibilidade;

Duas amostras ensaiadas a partir de um mesmo índice de vazios inicial (com 0 e 1% de cimento) apresentaram comportamento totalmente diferenciados devido a percolação de um mesmo fluido ácido. A amostra sem cimento chegou a sua teórica Linha de Compressão Isotrópica já a partir do segundo incremento de tensões confinantes, mostrando sua total degradação devido à percolação, chegando a um baixíssimo e_f ; já a amostra cimentada apresentou uma compressibilidade muito inferior à sem cimento, apenas chegando a sua teórica LCI após os 1000 kPa de tensão confinante. Este fato mostra que a amostra cimentada, mesmo após totalmente percolada e teóricamente degradada pela ação do percolante altamente ácido, ainda age de maneira a diminuir a compressibilidade triaxial do solo, mesmo com apenas 1% de cimento adicionado.

A partir da Figura 5.35, a qual apresenta a percentagem de deformação volumétrica das amostras para crescentes incrementos de tensão confinante, observa-se a elevada variação da amostra sem cimentação, a qual chegou a impressionantes 21% a pouco mais de 7 MPa de tensão isotrópica de confinamento. A amostra com 1% de cimento ensaiada a partir do mesmo e_0 da amostra sem cimento, chegou a 14% de deformação volumétrica a um mesmo nível de tensão, corroborando o destacado no parágrafo anterior, quanto aos ganhos da presença de cimento, mesmo após a percolação de uma solução altamente ácida.

A amostra que apresentou a menor variação volumétrica foi justamente a ensaiada a partir do menor e_0 , chegando a um $\Delta V=10\%$. A amostra com 3% de cimento, mesmo ensaiada a partir do maior e_0 entre todas as demais, apresentou um baixo ΔV , de aproximadamente 11% após mais de 7 MPa de tensão confinante efetiva.

5.2.7 Análises globais dos ensaios triaxiais

Os ensaios triaxiais vieram a corroborar e destacar a influência e impacto causado por percolações ácidas de em diferentes concentrações em amostras de arenito Botucatu com e sem cimentação. Dentre as variáveis estudadas durante estes ensaios (% de cimento na amostra e % de ácido sulfúrico em solução), ambos mostraram-se de fundamental importância na determinação do comportamento de compressibilidade do solo.

Inicialmente abordando as amostras não cimentadas, estas mostraram-se altamente afetadas pela percolação ácida, em suas diferentes concentrações. Foram ensaiadas amostras a partir de diferentes índices de vazios, em contaminações de 0, 2 e 6% de ácido, as quais causam uma degradação progressiva das amostras, sendo que tal desestruturação de uma das amostras foi de tal intensidade que a compressão isotrópica resultou em um índice de vazios final de aproximadamente 0,21, considerado baixíssimo. O aumento da concentração de contaminantes não gerou variações significativas na compressibilidade, confirmando a hipótese de que cada cimentação (0, 1 ou 3%) faz com que o solo tenha diferente tolerância quanto à acidez da solução, sendo as amostras não cimentadas não tolerantes a qualquer concentração estudada a partir do programa experimental desta tese.

A presença de 1% de cimento nas amostras fez com que esta tolerância passasse a existir, diminuindo assim a brusca variação de volume causada pela percolação de soluções ácidas. A partir dos ensaios realizados com 1% de cimentação, passa-se a acreditar que possa vir a ocorrer uma única LCI para as amostras contaminadas por diferentes concentrações de ácido no percolante, conforme já observado para amostras sem cimento. Porém, neste caso, esta teórica LCI para amostras contaminadas passa a ser muito próxima da LCI do solo sem contaminação. A partir de uma repetição de uma das combinações, verificou-se a manutenção de uma mesma LCI para ensaios com a mesma quantidade de cimento, percolada por uma solução com a mesma concentração ácida, porém ensaiada a partir de um índice de vazios diferente, o que é considerado primordial no processo de entendimento dos comportamentos, visto haver um padrão.

Em amostras com 3% de cimentação é que se verifica uma tolerância do meio em percolar águas ácidas em baixas concentrações sem que sejam observadas variações de compressibilidade. Para uma maior concentração de ácido no percolante, verifica-se uma perda parcial desta tolerância, resultando em maiores variações de volume durante o processo de carregamento isotrópico.

Em termos de tensão de início de plastificação do solo, os ensaios triaxiais demonstraram haver uma diminuição gradativa desta para crescentes quantidades de ácido dissolvido na solução percolate, bem como um aumento desta tensão de início da plastificação para crescentes quantidades de cimento adicionados à amostra. Estas diminuição da tensão foram realmente expressivas principalmente

em amostras não cimentadas e em amostras que foram cimentadas com 3% de cimento, mostrando haver uma acentuada diminuição da tensão de plastificação do solo devido a percolações ácidas, em maior escala para as soluções mais ácidas.

5.2.8 Tensão de Início de Plastificação

Destaca-se inicialmente que os coeficientes C_{rt} , λ , k e σ'_{vm} apresentados na Tabela 5.5 são dependentes do índice de vazios inicial de cada ensaio, os quais são distintos entre si. Os ensaios realizados com 0% de cimento foram realizados a partir de índices de vazios muito próximos, bem como os ensaios com 3% de cimento, o que faz possível uma comparação entre das tensões de plastificação dos materiais com a mesma dosagem de cimento, a partir do método adotado para este fim (Pacheco-Silva).

Tabela 5.5 – Resumo dos coeficientes de compressibilidade (ensaio isotrópico, onde todas as amostras foram percoladas sob $i=10$).

% cimento	% ácido	e_o	C_{rt}	λ	k	σ'_{vm} (kPa)
0%	0%	0,498	0,004	0,125	0,021	1505
	2%	0,535	0,014	0,199	0,018	412
	6%	0,491	0,016	0,164	0,018	175
1%	0%	0,562	0,066	0,175	0,018	1000
	2%	0,600	0,072	0,175	0,023	560
	6%	0,534	0,029	0,192	0,022	1000
3%	0%	0,566	0,020	0,217	0,017	3410
	2%	0,587	0,028	0,214	0,014	2260
	6%	0,580	0,021	0,165	0,017	1295

Os coeficientes correspondentes ao trecho elástico (C_{rt}) não variaram de forma expressiva mesmo sob diferentes níveis de cimentação, percolações sob diferentes concentrações de ácido sulfúrico e gradientes hidráulicos. O coeficiente k , correspondente ao trecho de descarregamento, também não variou de forma

expressiva mesmo sendo as amostras submetidas a diferentes condições de fluxo, contaminação e cimentação. Observa-se uma semelhança acentuada entre os coeficientes C_{rt} e k de ensaios conduzidos sob a mesma condição (% de cimento, % de ácido no percolante e gradiente hidráulico), o que indica que as amostras apresentam uma recuperação das deformações elásticas ocorridas no trecho inicial do carregamento, anteriormente à plastificação do material.

O coeficiente λ (declividade do trecho em que ocorrem deformações puramente plásticas) apresentou maiores valores médios de acordo com o grau de cimentação das amostras, sendo as maiores declividades são observadas para amostras com 2% de cimento.

Os valores da tensão de pré-adensamento teórica do material (σ'_m), ou pelo método adotado (Pacheco-Silva) como sendo a tensão de início de plastificação do material sob carregamento isotrópico, apresentaram uma expressiva variação para crescentes níveis de contaminantes presentes no percolante. Em amostras não cimentadas, percebe-se uma tensão de início de plastificação de 1505 kPa para a amostra não contaminada, a qual sofre uma brusca redução para 412 kPa e 175 kPa devido a percolações com soluções contendo 2 e 6% de ácido sulfúrico dissolvido. Destaca-se que as amostras não cimentadas foram ensaiadas a partir de índices de vazios relativamente próximos. Amostras com 1% de cimento foram as que apresentaram a maior distinção entre os estados iniciais de índice de vazios. Estas apresentaram tensões de início de plastificação não padronizadas conforme a contaminação submetida. Amostras com 3% de cimento apresentaram a maior proximidade entre os estados iniciais de vazios, bem como uma redução gradativa da tensão de início de plastificação de 3410 kPa para uma amostra não contaminada, passando a 2260 kPa e 1295 kPa para amostras percoladas por soluções contendo 2 e 6% de ácido sulfúrico respectivamente. Percebe-se claramente que ocorre uma forte redução da tensão de início de plastificação tanto para amostras não cimentadas quanto as que sofreram adição de 3% de cimento gradativamente para crescentes quantidades de ácido dissolvido no percolante, evidenciando a degradação das amostras devido à percolações ácidas.

5.3 LIMITES DE ATTERBERG

Através das amostras ensaiadas no edômetro modificado, foram realizados ensaios de Limites de Plasticidade e Liquidez, a fim de se investigar possíveis alterações causadas pela percolação de soluções de ácido sulfúrico.

Conforme citado no Capítulo 3 (Tabela 3.1), tem-se o Limite de Plasticidade do SRAB em 19% e Liquidez em 22%, segundo pesquisas anteriores. Este ensaios fora realizados novamente em amostras de SRAB, sendo estes adotados nesta tese em termos de comparação para com amostras contaminadas, sendo resultado apresentado na Tabela 5.6 e na Figura 5.36. Foram percolados soluções de ácido sulfúrico em meio aquoso em concentrações de 0, 2, 6 e 10%, e investigadas as variações destes Limites. É possível visualizar uma variação muito pequena nos Limites de Liquidez devido à percolação de solução ácida. A variação máxima obtida para LL foi para 6% de percolação de solução ácida, onde houve uma queda de 24%, de 23,5% para 17,85%.

Tabela 5.6 – Variação dos Limites de Atterberg após percolação ácida.

% de ácido sulfúrico na solução	LL (%)	LP (%)	IP (%)
-	23,5	13	10,5
2%	19,8	10,6	9,2
6%	17,8	9,9	7,9
10%	19	11,2	7,8

O Limite de Plasticidade do solo, da mesma forma ao de liquidez, foi afetado pela percolação do agente químico. O caso em que houve maior variação deste foi quando percolado por uma solução de 6% de ácido, apontando uma queda de aproximadamente 23,5%. Esta variação foi observada durante os ensaios de Limites, sendo que o solo apresentou aparente perda da trabalhabilidade conforme aumentava a quantidade de ácido na solução percolante.

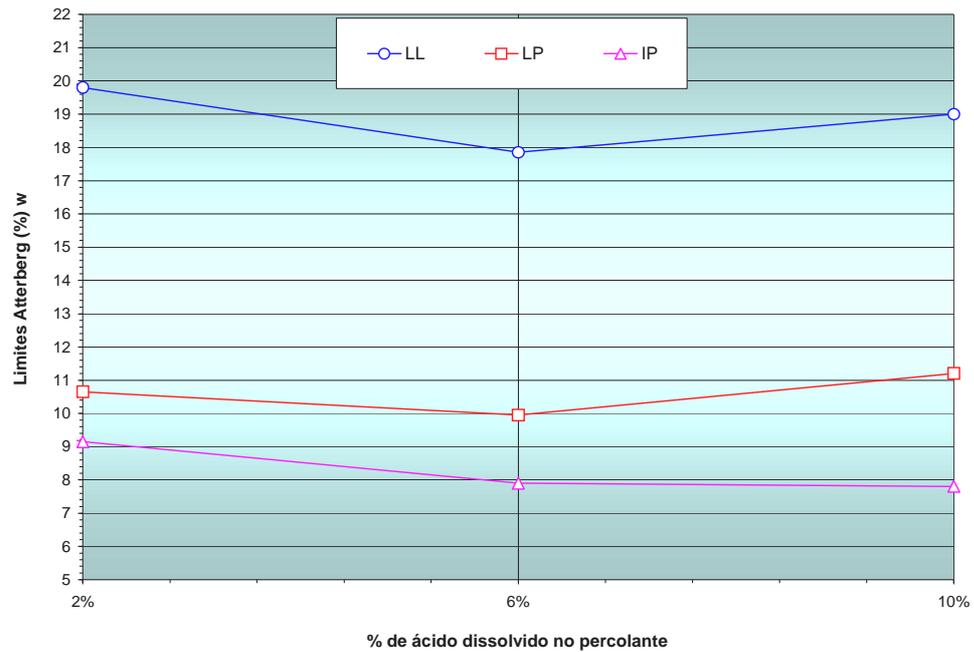


Figura 5.36 – Variação dos Limites de Atterberg.

5.4 RELAÇÃO ENTRE ENSAIOS TRIAXIAIS ISOTRÓPICOS E DE COLUNA EM TERMOS DE COMPRESSIBILIDADE

Buscou-se uma relação entre os resultados de compressibilidade das amostras a partir de ensaios triaxiais isotrópicos e ensaios de coluna com carregamento axial, sendo este o tema deste sub-item, com o objetivo de se investigar alguma semelhança ou convergência das curvas correspondentes a ensaios submetidos aos diferentes ensaios.

As Figuras 5.37 e 5.38 apresentam uma relação entre ensaios realizados em amostras de solo sem cimentação, percoladas por soluções com 0 e 2% de ácido sulfúrico em solução, sob gradiente hidráulico 10, a partir tanto de ensaios isotrópicos quanto em ensaios de coluna, em escala monolog. Estas amostras foram selecionadas para esta análise pelo fato destas terem sido ensaiadas a partir de um mesmo índice de vazios inicial e possuírem as mesmas características em termos de quantidade de cimento adicionado.

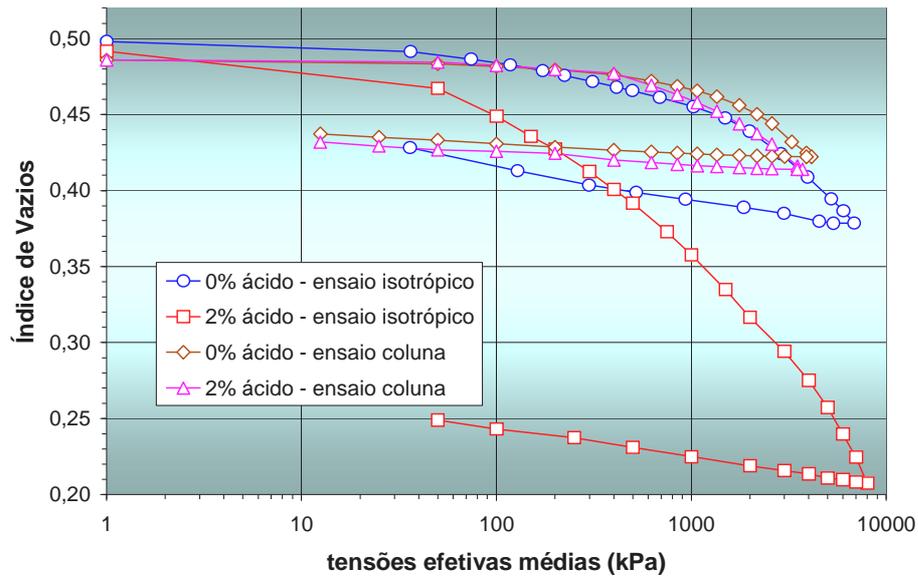


Figura 5.37 – e vs tensões efetivas médias de ensaios isotrópicos e de coluna – solo com 0% de cimento adicionado – escala monolog.

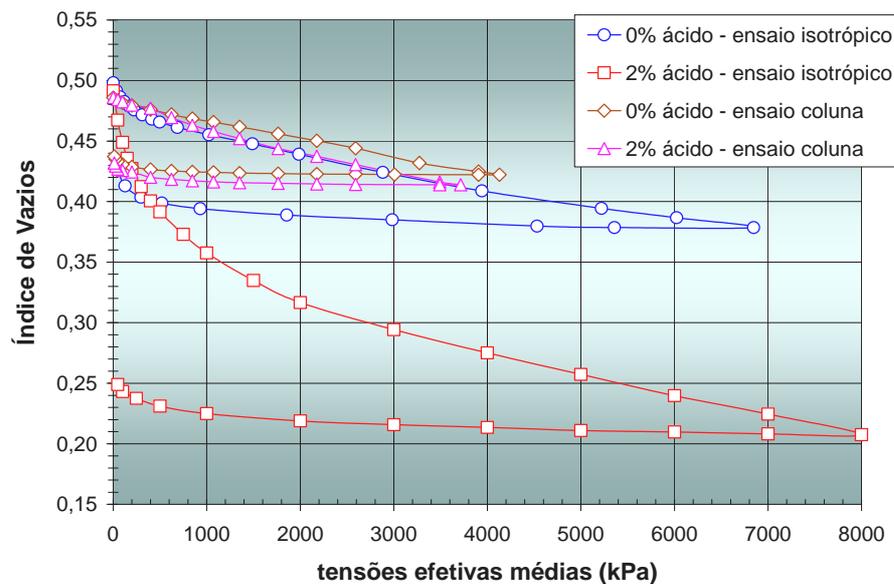


Figura 5.38 – e vs tensões efetivas médias de ensaios isotrópicos e de coluna – solo com 0% de cimento adicionado – escala normal.

Observa-se a partir das Figuras 5.37 e 5.38 maiores compressibilidades das amostras ensaiadas em ensaios isotrópicos, se comparadas às amostras ensaiadas em ensaios de coluna, bem como uma maior compressibilidade de ensaios percolados por soluções ácidas do que para amostras não contaminadas. Ocorre

uma sobreposição das curvas referentes às amostras ensaiadas no equipamento de coluna e a amostra não contaminada submetida ao ensaio isotrópico, fato este que ocorre até tensões efetivas de aproximadamente 300 kPa. Após este nível de tensões, as curvas se diferem, havendo uma maior compressibilidade da curva que representa a amostra não contaminada carregada isotropicamente. De forma diferente às demais, o ensaio que sofreu percolação de solução com 2% de ácido sulfúrico apresentou altíssimas variações do índice de vazios já a baixas tensões, de forma muito mais expressiva às demais.

Passando a uma análise quantitativa das tensões equivalentes à considerada como sendo a tensão de início de plastificação das amostras, percebe-se uma considerável semelhança entre estas tensões para amostras não contaminadas, submetidas tanto a ensaios de coluna quanto a ensaios isotrópicos, conforme observado na Tabela 5.7. De forma contrária, em amostras que sofreram percolação por uma solução com 2% de ácido sulfúrico, a tensão de início de plastificação do solo submetido a ensaio isotrópico apresentou um início de plastificação a tensões significativamente inferior àquela observada para a amostra ensaiada em equipamento de coluna.

Tabela 5.7 – Tensões de início de plastificação do solo em ensaios isotrópicos e de coluna – quadro comparativo.

Ensaio de coluna - carregamento axial		Ensaio triaxial - carregamento isotrópico	
% de ácido no percolante	Tensão de início de plastificação	% de ácido no percolante	Tensão de início de plastificação
0% de ácido	1710 kPa	0% de ácido	1505 kPa
2% de ácido	1070 kPa	2% de ácido	412 kPa

Conforme visualizado na Tabela 5.7, tanto em ensaios isotrópicos quanto em ensaios de coluna é possível perceber os efeitos da percolação ácida, sendo que em ambos se nota uma forte redução da tensão de início de plastificação devido à percolação de uma solução com apenas 2% de ácido sulfúrico dissolvido. De acordo com resultados obtidos em ensaios de carregamento axial (coluna), esta tensão de

plastificação reduz de 1710 kPa para 1070 kPa, e em ensaios triaxiais isotrópicos passa de 1505 kPa para 412 kPa, após a percolação com a referida concentração ácida.

5.5 EFEITOS QUÍMICOS DEVIDO À PERCOLAÇÃO ÁCIDA

Este item da tese busca a análise e compreensão do que realmente ocorre em amostras com e sem cimento devido à percolação de soluções ácidas, em uma abordagem química.

Em amostras formadas por arenito Botucatu sem adição alcalina, as percolações ácidas promoveram um efeito defloculante entre as partículas finas componentes do solo, fato este verificado a partir de um ensaio de granulometria dividindo-se a amostra percolada em fatias, diferenciadas em topo, meio e base. Quimicamente, não acredita-se que tenham ocorrido variações dos minerais constituintes do solo a ponto de causar as variações de compressibilidade observadas, mas sim um aumento da solubilidade dos metais componentes da estrutura do solo, porém este aumento não é considerado acentuado visto o solo já possuir um pH ácido e alta solubilidade dos seus metais constituintes por natureza.

Os casos em que acredita-se realmente na influência das variações químicas no aumento da compressibilidade e degradação da amostra devido à percolações ácidas são as que sofreram adições alcalinas. A partir de constatações visuais percebeu-se que, em amostras cimentadas ao final da fase de percolação dos ensaios edométricos modificados, existiam pequenas vesículas de coloração branca, principalmente no terço inferior da amostra. Estas vesículas apresentavam baixíssima resistência (desmanchando-se entre os dedos), bem como formadas por finos. A questão que passou a ser analisada é o que realmente acontece com o cimento devido à percolação ácida, em dois casos distintos: o primeiro quando o mesmo é hidratado por uma solução já ácida e o segundo quando o mesmo é hidratado por água não contaminada e posteriormente é disposto ao contato com uma fonte de acidez.

1. Foram realizados ensaios simples de verificação da eficiência da hidratação de amostras de solo com 5% de cimento, objetivando verificar a existência ou não das reações de enrijecimento e hidratação do cimento a partir do contato

com uma solução com 6% de ácido sulfúrico. Após 7 dias, a amostra não apresentava qualquer indício da presença de cimento, em termos de ganhos em resistência, sendo a amostra destruída simplesmente com a ação dos dedos;

2. Duas amostras foram moldada também com 5% de cimento, submetida então ao contato com água pura. Após 7 dias, uma destas amostras foi exumada, onde percebeu-se altíssima resistência da amostra, havendo até mesmo dificuldades em desmoldar a mesma; a segunda amostra foi submetida a outros 21 dias de hidratação, porém ao invés de água pura (destilada), procedeu-se o fluxo de uma solução com 6% de ácido sob gradiente hidráulico 10. Após estes 21 dias, a amostra foi desmoldada, e visualmente e ttilmente, percebeu-se grande perda da resistência da amostra se comparada à primeira não submetida à percolação ácida, sendo possível a destruição da mesma com o uso das mãos, porém empregando uma maior energia da necessária à destruição da amostra em que o cimento foi hidratado diretamente com solução ácida.

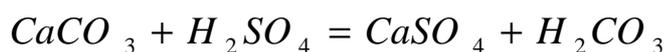
O que se pode concluir a partir destes simples ensaios? A princípio, o que se percebe é forte ação da acidez na eficiência da hidratação do cimento, visto que a amostra que foi submetida a um contato direto com águas ácidas desde o princípio não apresentou qualquer enrijecimento, mesmo com a presença de 5% de cimento. Em amostras em que o cimento foi hidratado com água não contaminada, e posteriormente submetido à percolações ácidas, percebe-se igualmente a ação ácida, porém não de forma a impedir a hidratação como no primeiro caso, porém agindo de forma a “dissolver” a cimentação entre as partículas, fazendo com que ocorra uma grande perda da resistência. Porém, deve-se destacar que o caso menos favorável é aquele em que as amostras cimentadas são submetidas à percolações ácidas desde o princípio, visto que não ocorrem as reações de hidratação; a amostra que foi previamente hidratada sem contaminação apresentou uma maior resistência e integridade, mesmo sendo também submetida a uma acidez de 6%.

Porém, o que continuou a ser motivo de interesse foi a formação de vesículas brancas de baixa resistência, principalmente em amostras em que a hidratação foi

almejada diretamente com águas ácidas. Assim sendo, procedeu-se uma análise química a partir do contato cimento + ácido sulfúrico, a fim de se determinar a origem deste material, bem como sua composição química, o que será o tema dos parágrafos seguintes.

A partir de conhecimentos da engenharia de estruturas, a qual mantém pesquisas ligadas ao desgaste de estruturas de concreto devido à ação de sulfatos, é que se busca o entendimento do que acontece a elementos a base de cimento em contato com águas de baixo pH. Estes conhecimentos nos dizem que o concreto sofre degradação com o passar dos anos quando em contato com sulfatos, principalmente dispostos em forma de ácidos (hidratados).

Têm-se assim as seguintes reações a partir do contato entre o cimento e o ácido sulfúrico:



onde:

$CaSO_4$ é gispita;

H_2CO_3 é ácido carbônico;

O sulfato de cálcio é o elemento formado então pelo ataque do ácido sulfúrico ao cimento, o qual possui coloração branca e baixa resistência; Este elemento é formado tanto a partir de cimentos ainda não hidratados quanto em misturas na qual o cimento já se encontra endurecido e hidratado a algum tempo, dissolvendo assim as ligações cimentantes, fato este causador de um conseqüente aumento de compressibilidade visto ocorrer perdas de resistência pela ação ácida.

O ácido carbônico, segundo elemento formado a partir do ataque ácido ao cimento presente na amostra, é considerado como sendo um ácido fraco, empregado comercialmente como elemento gaseificante das águas minerais e refrigerantes; submetido este a altas pressões e temperatura adequada, o mesmo retorna em partículas de água e em gás carbônico;

Assim sendo, conclui-se que o ataque ácido nas amostras de solo gera um grande aumento de compressibilidade pelo fato de haver a migração dos finos da

amostra para a sua base, ocorrendo um aumento da porosidade na face superior da amostra (local de aplicação da carga axial), e conseqüentemente ocorrendo um aumento progressivo da compressibilidade do solo. A partir de amostras cimentadas, o que ocorre é uma ação conjunta que gera o aumento da compressibilidade das amostras, quais seguem:

1. Inicialmente, o ácido sulfúrico age de forma a degradar as ligações cimentantes, promovendo a transformação química do cimento presente no solo em gesso;
2. A acidez do percolante com suas características defloculantes, promovem uma migração dos finos da amostra (solo bem como o gesso formado pela transformação do cimento) para a base da amostra, retornando em um também aumento da porosidade na face superior da amostra, local onde o equipamento procedia a aplicação das tensões axiais no ensaio de coluna;

Em ensaios triaxiais, a variação da compressibilidade das amostras não foi de intensidade como em ensaios de coluna pelo fato de que as amostras foram ensaiadas em sua totalidade, ou seja, o carregamento se deu de forma isotrópica em toda a extensão da amostra, havendo uma menor compressibilidade da base desta por haver maior concentração dos finos, e por outro lado uma maior variação volumétrica do topo, teoricamente mais poroso; Já em ensaios de coluna, o carregamento foi aplicado apenas no topo da amostra, local este que sempre apresentava aumento da porosidade pela migração dos finos para a base, explicando então o porque os ensaios de carregamento axial retornaram em efeitos majorados em comparação aos triaxiais isotrópicos.

Lemos (2006) estudou em sua tese de doutorado, a influência da percolação de uma solução com 5% de ácido sulfúrico no solo residual de arenito Botucatu através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários). A Figura 5.39 apresenta uma imagem ampliada em 3000 vezes da fração argila do SRAB, sem qualquer contaminação. A Figura 5.40 apresenta a imagem de uma amostra de SRAB a qual passou por uma percolação de 5% de ácido sulfúrico. Lemos analisou da mesma forma a influência da presença de ácido sulfúrico na estrutura do cimento Portland CP-V ARI, igualmente empregado nesta pesquisa. Os

resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.41 para a amostra de cimento com água e 5.42 para cimento contaminado por uma solução de ácido sulfúrico.

Através de uma comparação entre as Figuras 5.39 e 5.40, percebe-se que ocorre uma alteração da estrutura molecular da fração argila. Lemos (2006) destaca ter observado a ampliação das dimensões das partículas, ocorrendo uma nova forma de agregação das mesmas. A autora destaca que tais modificações observadas são sinônimos de corrosão da fração argila, a qual ocorreu de forma progressiva, a partir das beiradas das partículas.

Lemos (2006) ainda pesquisou a influência de percolações ácidas na estrutura das partículas componentes do cimento Portland. As conclusões após ensaios de microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários), a autora destaca que ocorre uma desestruturação das partículas, as quais passaram de uma estrutura floculada a outra mais complexa. As Figura 5.41 apresenta imagens de cimento Portland in natura, a Figura 5.42 do cimento hidratado a uma relação água/cimento de 0,3, a Figura 5.43 do cimento hidratado com relação a/c de 4,0. A Figura 5.44, ao contrário das anteriores, apresenta imagens das partículas de cimento Portland contaminadas por uma solução com 5% de ácido sulfúrico dissolvido, sendo visível a variação da estrutura se comparada aos casos onde a hidratação se deu apenas por água. A estrutura floculada presente em todas as imagens não contaminadas (todas as umidades ensaiadas) passa a uma estrutura complexa, considerado como sendo a degradação das partículas componentes do cimento.

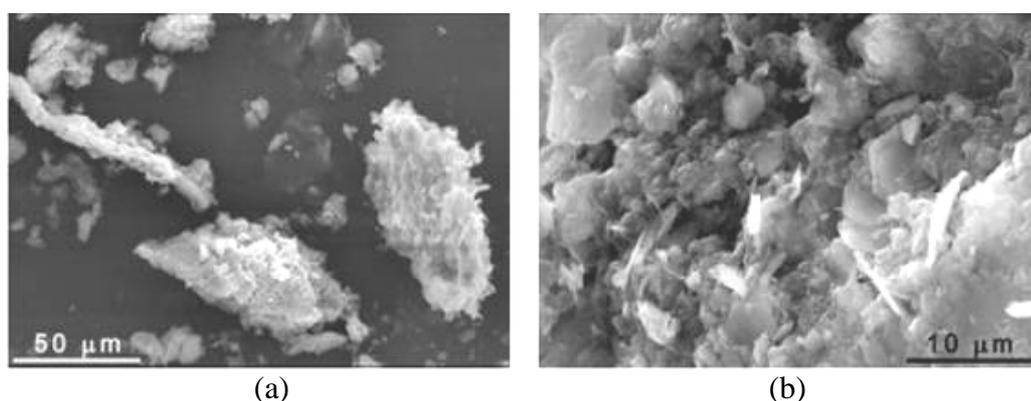


Figura 5.39 – Microscopia Eletrônica de Varredura da fração argila do SRAB não contaminado - ampliação de (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes, (Lemos, 2006).

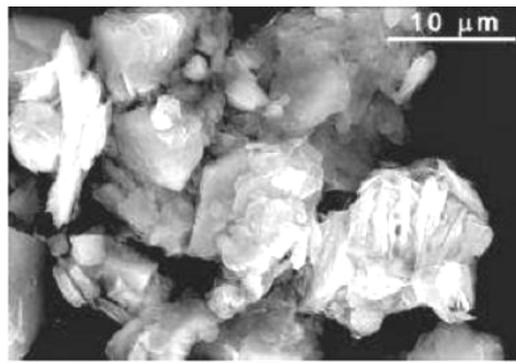


Figura 5.40 – Microscopia Eletrônica de Varredura da fração argila do SRAB após percolação de 5% de ácido sulfúrico em solução – ampliação de 3.000 vezes (Lemos, 2006).

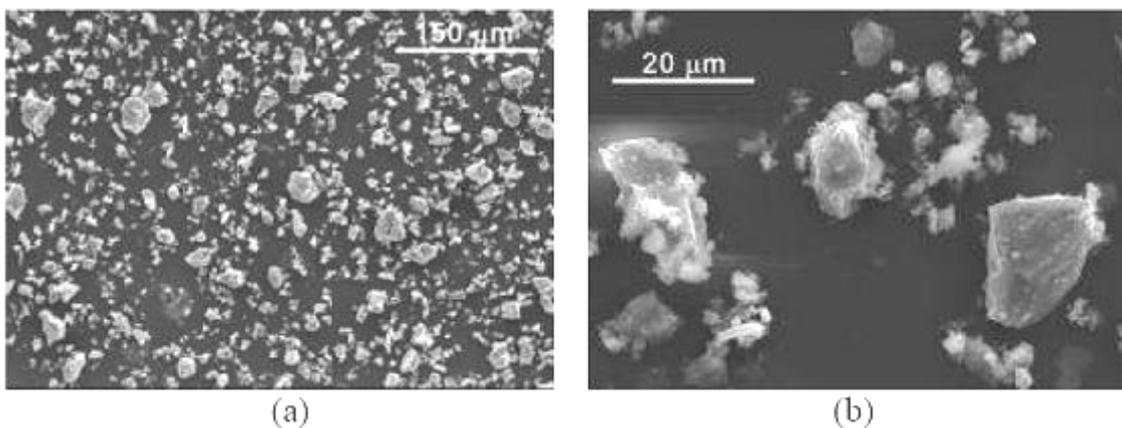


Figura 5.41 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V *in natura*, ampliado (a) 200 vezes; (b) 1500 vezes (Lemos, 2006).

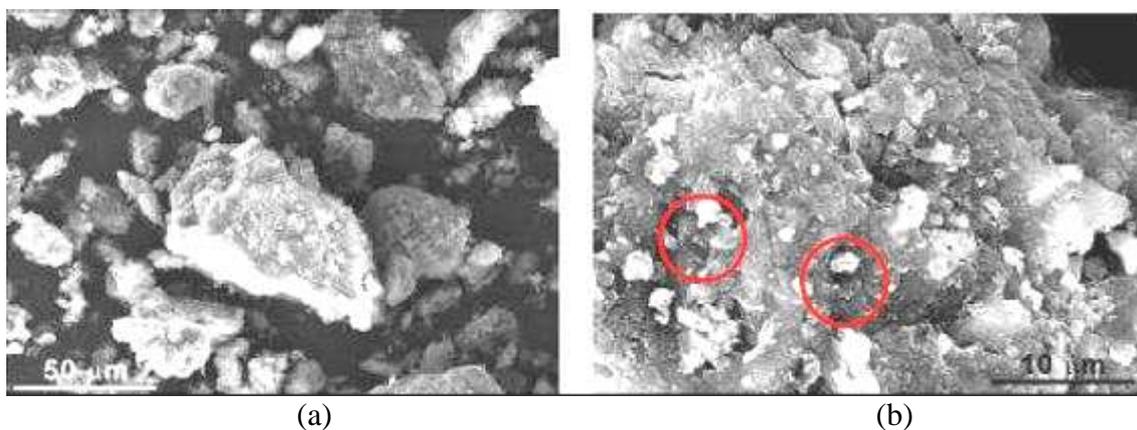


Figura 5.42 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V hidratado, umidade 30% e fator $a/c=0,3$, ampliado (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006).

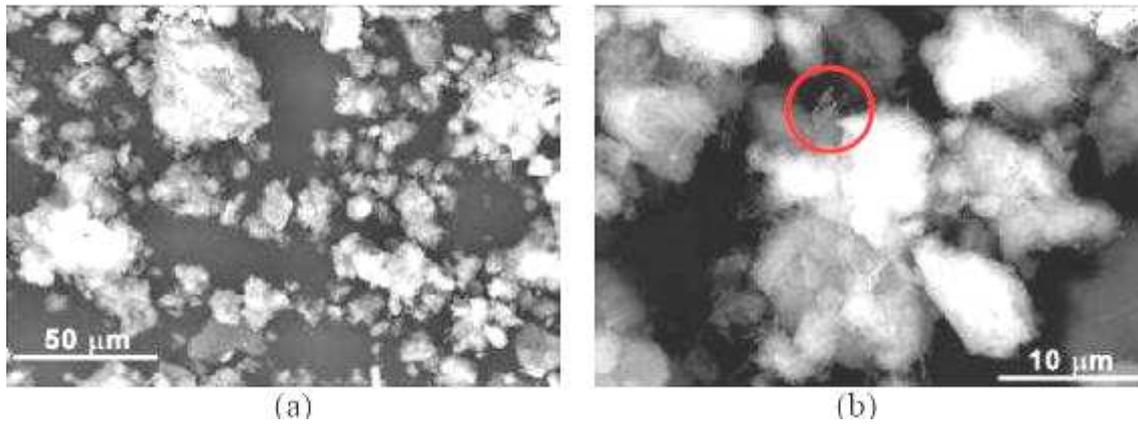


Figura 5.43 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V hidratado, umidade 400% e fator $a/c=4,0$, ampliado (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006).

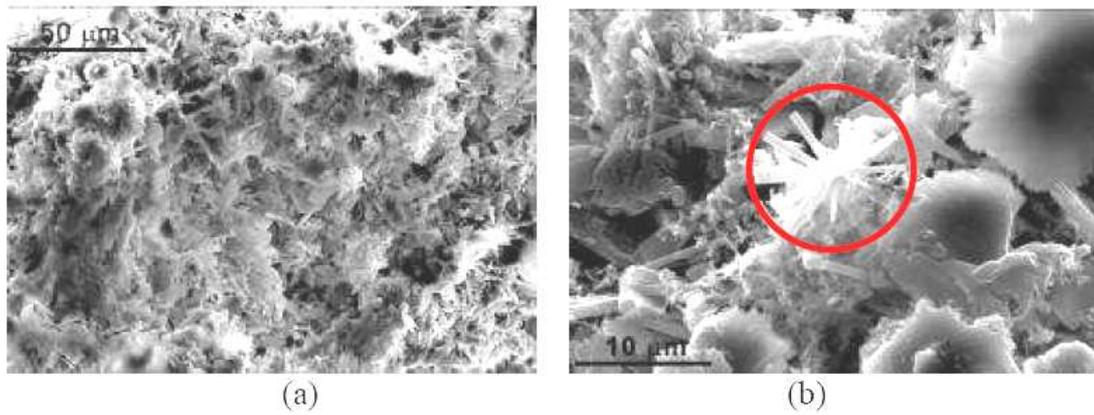


Figura 5.44 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Cimento CP-V contaminado por H_2SO_4 , teor de umidade 100%, relação água/cimento=1 ampliada (a) 600 vezes; (b) 3000 vezes (Lemos, 2006).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Neste capítulo serão abordados alguns comentários finais, se referindo ao resumo do conhecimento adquirido a partir desta pesquisa, bem como comentários gerais e finalizando, sugestões do autor para pesquisas a serem realizadas futuramente.

6.1 RESUMO DO CONHECIMENTO ADQUIRIDO

Um breve resumo de todo o conhecimento adquirido no desenvolver desta tese de doutorado é o almejado neste item. Procede-se inicialmente um resumo dos conhecimentos obtidos a partir do projeto e reformas de equipamentos que se fizeram necessários para a execução do programa experimental, passando para conhecimentos provenientes dos estudos dos fenômenos de transporte de contaminantes por meios porosos saturados, em seguida para um resumo dos pontos relativos à variação da compressibilidade das diferentes combinações estudadas na tese. Por fim, comentários pertinentes ao conhecimento acumulado de forma global. Destaca-se porém que boa parte dos ensinamentos adquiridos durante estes quase quatro anos de pesquisa não possam ser aqui detalhados devido a sua imensidão e abrangência; assim sendo, apontam-se apenas os itens gerais em forma de resumo dos resultados e análises procedidas no entendimento dos comportamentos observados.

Inicialmente, sintetizam-se os conhecimentos adquiridos a partir do projeto de um equipamento, e da adaptação de outros já existentes a fim de que as novas necessidades sejam satisfeitas:

- √ Na engenharia moderna, muitos dos equipamentos tradicionais passam a ser de certa forma insuficientes para que as novas variáveis do processo de

entendimento do comportamento de solos passem a ser estudados e determinados. Procurou-se nesta tese adaptar um equipamento de adensamento tradicional para que a amostra pudesse ser analisada sob fluxo constante, e que viesse a permitir a aplicação de diferentes gradientes hidráulicos; Esta adaptação tornou possível a realização de distintas investigações a partir de uma mesma amostra, inicialmente dos fenômenos de transporte de contaminantes pela amostra, e ao fim desta, da compressibilidade da amostra, fazendo-se assim possíveis análises não somente químicas como também físicas dos efeitos da contaminação das amostras sob diferentes condições;

- √ Procedeu-se a total reforma de um dos equipamentos triaxiais que permitem a aplicação de altas tensões de confinamento da Universidade de Manitoba, Canadá, durante os primeiros meses em que o autor desenvolveu pesquisa naquele país. Esta reforma, em que o equipamento foi totalmente desmontado e então remontado com peças que não sofreriam ataque devido a alta acidez das amostras, é destacada como sendo um acontecimento gerador de grande conhecimento da montagem e calibração de equipamentos equipados com sensores e transdutores de deslocamento e pressão de alta tecnologia; da mesma forma, o software que possibilitou o gerenciamento dos ensaios foi desenvolvido durante a reforma física do equipamento, fato este que também gerou grande aprendizado em programação em ambiente windows de um software que permite não somente a visualização das deformações das amostras, porém também intervenções nos ensaios, como aumento e diminuição de pressões confinantes ou contra-pressões;

Resumo do conhecimento acumulado no que se referente à investigação dos fenômenos que regem o transporte de contaminantes em meios porosos saturados:

- √ Fator de retardamento (R), fenômeno correlacionado à sorção, apresentou valores relativamente baixos para amostras sem cimentação, o que indica a pequena capacidade do solo em “reter” a contaminação em sua estrutura, mesmo com os contaminantes ácidos em baixas concentrações e baixo gradiente; A inserção de 1% de cimento gerou um aumento muito significativo do coeficiente R, mostrando que o meio passou a ser muito “competitivo” em termos de evitar a progressão da frente de contaminação; adições de 2% de

cimento geraram um retardamento indeterminado por parte do solo, visto que as curvas breakthrough não puderam ser traçadas em sua totalidade, comprometendo desta forma a determinação do correto valor de R para estes casos; porém acredita-se que os valores de R para 2% de cimento sejam sim superiores aos das amostras com apenas 1%;

- √ O número de Peclet, fator que aponta o fenômeno de transporte predominante (advectivo ou difusivo) dentro da Dispersão Hidrodinâmica, apresentou uma variação entre 0,01 e 1, o que indica que Dh se dá essencialmente por difusão segundo o primeiro valor, e por ambos difusão e advecção para o segundo valor; Dh foi basicamente difusivo para amostra com a maior cimentação, e percolante levemente ácido e gradiente baixo; a advecção começou a figurar entre um dos responsáveis pela dispersão hidrodinâmica a partir de ensaios realizados sob alto gradiente em amostras com 1% de cimento, ou mesmo sob qualquer gradiente em amostras não cimentadas.
- √ Os valores de Dispersão Hidrodinâmica foram considerados desde o princípio da pesquisa como sendo integralmente devido à difusão (D^*), sendo as parcelas advectivas não consideradas na determinação de Dh. Acredita-se que o erro nos valores de Dh devido a tal consideração sejam desprezíveis, visto que as parcelas advectivas foram na maioria dos casos uma ordem de grandeza inferiores ao valor total de Dh;
- √ O coeficiente de distribuição k_d , considerado pelos pesquisadores como sendo o “medidor” da afinidade entre o contaminante e o solo, em termos de volume de contaminantes por peso de solo, apresentou um crescimento muito satisfatório a partir da adição de cimento, o que significa um aumento de até 9,5 vezes no volume de percolante ácido no qual cada grama de solo é capaz de absorver, após a adição de 1% de cimento; dentre as variáveis que influenciam diretamente o coeficiente de distribuição, além da cimentação, destacam-se o gradiente hidráulico de percolação da solução química e a concentração em que o contaminante se encontra na solução;
- √ A velocidade de fluxo – advecção (v), obtida a partir da razão entre vazão pela área transversal da amostra e a porosidade, é o fenômeno sempre ligado à advecção, visto ser a velocidade pelo qual o contaminante migra por entre a

amostra; este apresentou uma pequena redução em amostras não cimentadas quando o percolante passou a ser ácido, porém os maiores decréscimos de v devido a acidez do percolante foram mesmo para as amostras com cimento, em maior intensidade para as mais cimentadas;

- √ A variação do pH do efluente mostrou-se importante a fim de se corroborar o comportamento observado em curvas breakthrough, visto que variações na concentração de contaminantes no efluente da amostra geralmente geram conseqüentemente variações do pH, visto a alta acidez do percolante;
- √ Os acentuados aumentos no tempo necessário para ensaios a partir de inserções de cimento nas amostras são devidos à queda também acentuada da velocidade na qual o fluido ácido percola pela amostra, necessitando conseqüentemente maiores tempos para que o mesmo volume de efluente seja percolado;
- √ Foi possível determinar uma relação gráfica entre todos os principais parâmetros de transporte de contaminantes e de forma da amostra numa relação empírica, a qual proporciona a determinação de um dos fatores em posse dos demais, formando uma tendência padronizada de comportamento das amostras;

Quanto à variação da compressibilidade das amostras percoladas por soluções ácidas, tanto à partir de ensaios triaxiais isotrópicos quanto em ensaios de andensamento modificados, destacam-se os seguintes aprendizados adquiridos:

Ensaio de carregamento axial com deformações laterais impedidas

- √ Em ensaios de compressão axial com restrições de deformações laterais, uma das variáveis que se mostrou realmente influente foi o gradiente hidráulico, visto que este promoveu um aumento da compressibilidade das amostras quando passou de 10 para 20 unidades, fato este observado em todas as amostras contaminadas;
- √ A quantidade de ácido presente no percolado teve sua maior influência em amostras sem cimento, havendo uma crescente compressibilidade do solo para também crescentes quantidades de ácido na solução; para amostras cimentadas, a variação da compressibilidade causada devido ao aumento da

acidez foi pequena, principalmente para a amostra mais cimentada, visto que o solo passa a ser “competitivo” contra a contaminação a partir da adição de cimento, diminuindo assim os efeitos causados pela acidez do fluido;

- √ A cimentação das amostras mostrou-se importante no controle das deformações, sendo maiores cimentações sinônimo de menores deformabilidades, tanto para amostras com ou sem contaminação;

Ensaio de carregamento triaxial - Isotrópicos

- √ As amostras apresentaram uma interessante redução de suas deformações com a crescente cimentação das amostras, sendo o cimento uma variável das mais importantes dentro dos ensaios isotrópicos, visto que diferentes cimentações retornam em grandes variações na compressibilidade das amostras, aumentando a tolerância da amostra em relação à sua acidez (os efeitos da percolação ácida são minimizados devido à adição de cimento, em termos de deformabilidade), de forma a fazer com que o solo passe a tolerar crescentes concentrações de contaminantes sem que suas características de compressibilidade sejam alteradas, conforme já citado no apontamento anterior;
- √ Como todas as amostras submetidas aos ensaios triaxiais foram submetidas à percolações sob mesmo gradiente hidráulico, não se faz possível uma conclusão de seus efeitos sob diferentes condições;
- √ Em termos de tensão de início de plastificação do solo, o emprego do método de Pacheco-Silva mostrou-se eficiente a ponto de detectar alterações causadas pelas percolações ácidas, fazendo com que a tensão em que se dá o início da plastificação do material reduzisse gradativamente para crescentes concentrações de ácido no percolante;

Quanto à variação dos valores de Limites de Atterberg, destaca-se:

- √ Não foram observadas variações significativas nos valores dos Limites e Liquidez, plasticidade e do índice de plasticidade de um solo percolado por solução 6% ácida. Tais variações eram esperadas devido à variações

perceptíveis tatilmente no solo após a percolação, porém não foi observado a partir da investigação dos Limites de Atterberg;

6.2 COMENTÁRIOS GERAIS

A partir de todo o conhecimento adquirido nesta pesquisa, destaca-se que a condição mais indicada para o emprego de *liners* para conter a percolação de águas ácidas provenientes de minas é a de evitar que o percolado seja submetido ao contato direto com o *liner* em altas concentrações, ou seja, de que a solução que apresenta ácido sulfúrico perca água por algum processo como evaporação, elevando assim sua concentração, visto esta ser desfavorável tanto em termos de perda de capacidade de retardamento da progressão da frente de contaminação quanto em aumentos consequentes de compressibilidade do *liner*. Destaca-se da mesma forma que maiores concentrações de ácido sulfúrico em solução aquosa retornam em aumentos da condutividade hidráulica de barreiras não cimentadas, bem como um alto efeito defloculante, o que é um importante fator a ser considerado, visando-se manter a eficácia e funcionalidade da camada de impermeabilização.

Caso o *liner* passe a incorporar cimento, sugere-se que este passe por um processo de dosagem de sua quantidade ideal, sempre levando-se em consideração a concentração de ácido no percolante, com base na “tolerância” que cada percentagem de cimento proporciona ao solo; assim percolantes ácidos altamente concentrados necessitariam maiores adições alcalinas, e vice versa, visto haver esta “quantidade ótima” de cimento para cada concentração de ácido no percolante.

As reações químicas que ocorreram entre as amostras cimentadas e o ácido sulfúrico presente no percolante explicam em parte o aumento da compressibilidade das amostras, visto que a interação entre o ácido e o cimento formou gipsita, que se trata de um composto de pequena resistência mecânica e sem a capacidade de agregar resistência da forma do cimento, juntamente a um ácido mais fraco do que o sulfúrico, o carbônico.

Uma das premissas adotadas ao início desta pesquisa, a qual é considerada ao fim do estudo como muito apropriada, foi a consideração de que a relativamente baixas velocidades de fluxo, o coeficiente de dispersão tem o mesmo valor do

coeficiente de difusão ($D_h = D^*$), enquanto que a altas velocidades (o que não foi observado nesta tese) o coeficiente de dispersão aumenta em uma função linear com a velocidade.

No momento da escolha do solo para as funções de *liner*, o que se sugere é que não somente suas características quanto a condutividade hidráulica sejam investigadas, mas também seu pH. Um solo com pH oposto ao do percolante pode ter efeitos tanto favoráveis quanto desfavoráveis; um solo com pH alcalino sofreria a maior degradação devido à percolação ácida, já que o aumento da solubilidade de seus metais constituintes seria muito grande, visto que esta aumenta muito na passagem do pH de básico para ácido; um solo que já é ácido, caso do arenito Botucatu, sofre o impacto de uma forma menos acentuada, visto que este já possui seus metais numa fase avançada de solubilidade em água. Resumindo a idéia aqui argumentada, a escolha do solo ideal para a compor um *liner* a ser utilizado na contenção de líquidos ácidos deve passar por um estudo prévio de impacto, ou seja, de que não somente a condutividade hidráulica seja investigada, mas também suas características em termos de pH e composição mineralógica.

Em termos de projeto, acredita-se que o método de Ogata-Banks seja um interessante ponto de partida para que possa-se prever a variação da concentração relativa de contaminantes na base do *liner* a um determinado tempo, fazendo-se assim possível até mesmo a determinação da espessura necessária do *liner* para que se contenha um contaminante a uma concentração C_0 , a um tempo t . Conforme repetidamente citado por Rowe et al (1995), não existem na maioria dos países regulamentações para execuções de *liners* que considerem toda a teoria de transporte de contaminantes necessária a um projetista nos dias de hoje. O que se sugere, não somente pelo prof. Rowe mas também pelo autor desta tese, é que haja um bom senso por parte da comunidade geotécnica, e que as teorias e práticas que já existem em torno do entendimento do transporte de contaminantes em solos sejam enfim colocadas em prática, as quais acreditam-se que já deveriam fazer parte da formação de um engenheiro civil na sua fase de graduação, o que já ocorre em países como Canadá e Estados Unidos.

6.3 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Aqui procedem-se as sugestões do autor e de seus orientadores para a continuação desta pesquisa, o que acredita-se ser essencial para que ocorra um progressivo conhecimento e entedimento dos efeitos da acidez no comportamento de solos dispostos em *liners*:

- ✓ Estudo do comportamento de um solo com pH básico ao invés de ácido, o que teoricamente faria com que a quantidade de cimento necessária fosse menor, tanto para que o *liner* mantenha as suas características compressivas, quanto para manter os altos índices de retardamento da progressão da contaminação, o que porém poderia causar uma maior degradação do solo devido ao brusco aumento da solubilidade de seus metais constituintes;
- ✓ Analisar em termos microscópicos possíveis variações ocorridas com os materiais contituíntes do solo devido à percolação de águas ácidas, principalmente se o solo possuir um pH básico, o qual teoricamente sofreria uma maior degradação visto a grande diferença entre seu pH para com o do percolante;
- ✓ Visto o cimento ser um dos aditivos alcalinos com maior preço comercial, sugere-se o emprego de escórias básicas como agente alcalino, como cinzas (volantes e pesadas) ou cal de carbureto, visto estes já serem rejeitos, o que promoveria uma ação conjunta entre remediação ambiental e funcionalidade geotécnica;
- ✓ Uma sugestão que é considerada muito interessante é a da possibilidade de se realizar ensaios de coluna em amostras de solo com percolantes vindos diretamente do campo, sem que este seja simulado em laboratório como o realizado nesta tese, o que traria mais uma variável ao processo, visto o percolante natural de campo ser rico em metais dissolvidos;
- ✓ A partir de uma idéia de um grande pesquisador colaborador desta pesquisa (prof. Kerry Rowe), sugere-se que sejam realizadas verificações com agentes alcalinos dispostos sobre o solo ao invés de

ser misturado previamente, formando um “colchão” alcalino na face superior do solo, o que teoricamente viria a retardar a progressão do contaminante com muita intensidade já a partir do princípio, havendo uma posterior migração destes agentes para o interior da massa de solo juntamente com o avançar do fluxo;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland (2003) Botim Técnico BT106. Disponível para download em http://www.abcp.org.br/downloads/rquivos_pdf/BT106_2003.pdf.
- ASTM D1973 (1991) - American Society for Testing and Materials. Standard Guide for Design of a Liner System for Containment of Wastes (Withdrawn 2000).
- ASTM D5084 (2003) - American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter.
- AUSTIN, T. (1992) **Landfill-cover conflict**. Civil Engineering, New York, v.62, n.12, p. 70-71.
- AZAMBUJA, R.M.B. (2004) **Comportamento mecânico e hidráulico de maisturas de solo-cimento-bentonita para a aplicação em barreiras verticais de contenção de contaminantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 98p.
- AZEVEDO, I. D.; AZEVEDO, R.F. and CARVALHO, C. A. (2002) A numerical study of heavy metal transport in the dump área of the Municipal District of Viçosa, MG, Brazil. In: 4th. **ICEG – Enviromental Geotechnics**, v. 1. A. A. Balkema Publishers. p. 27-32.
- BARONE, F.; YANFUL, E.K.; QUIGLEY, R.M.; ROWE, R.K. (1988) **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil**. Geotechnical Research Report GEOT-5-88, Geotechnical Research Centre, The University of Western Ontario, London. Barron.
- BEAR, J. (1961) On the tensor form of dispersion. **Journal of Geophysical Research**, 66, p.1185 – 1197.
- BEAR, J. (1972) **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications, 764 p.
- BENDER, M. (1998). **Zoneamento Ambiental e Avaliação dos Recursos Hídricos na Sub-Bacia do rio Rocinha, Município de Lauro Müller, SC**. Florianópolis, Dissertação (Mestrado em Geografia) UFSC, 189p.
- BENSON, C.H.; ZHAI, H.; WANG, X. (1994) Estimating hydraulic conductivity of compacted clay liners. **Journal of Geotechnical Engineering**, New York, v.120, n.2, p. 366-387.
- BEWICK, W.D. (1994) The Mobility of Pesticides in Soil - Studies to Prevent Groundwater Contamination. Pesticides in Ground and Surface Water. Springer Verlag.
- BLOWES D.W.; JAMBOR J.L. (1990) The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings. *Applied Geochemistry* 5, p.327-346.

- BOWDERS, J. J.; DANIEL, D. (1987) Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals. **Journal of Geotechnical Engineering**, New York, ASCE, 113, n. 12, p.1432-1448, 1987.
- BOYNTON, S. S.; DANIEL, D. E. (1985). Hydraulic conductivity tests on compacted clay. **Journal of Geotechnical Engineering**, 111 4 , 465–478
- BOYNTON, S.S.; DANIEL, D.E. (1992) Hydraulic conductivity tests on compacted clay. **Journal of Geotechnical Engineering**, New York, v.111, n.4, p. 465-478.
- BRANDL, H. (1992). Mineral liners for hazardous waste containment. **Geotechnique** 42: 57-65.
- BRODERICK, G. P.; DANIEL, D. (1990) Stabilizing compacted clay against chemical attack. *Journal of Geotechnical Engineering*, New York, ASCE, 116, n. 10, p.1549-1567.
- CALVETE, J.M.S. (2004). Pirita. Museo Municipal de Geología (Museo Martorell), Barcelona. España. **Internet**, <http://www.uned.es/cristamine/fichas/pirita/pirita11.htm>, em 10/11/2004.
- CHARDON, W.; SCHOUMANS, O. (1999) **Solubilization of phosphorus: concepts and process description of chemical mechanisms**. Meeting of COST 832, WG2; Cordoba 13-15 May.
- CHIOU, C.T.; PETERS, L.J.; FREED, V.H. (1979). **A physical concept of soil-water equilibrium for nonionic organic compounds**. *Science* 206:831-832.
- CHIOU, C.T.; PORTER, P.E.; SCHMEDDING, D.W. (1983). Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. **Environmental Science and Technology**. 17:227–231.
- CHIOU C. T. (1989) Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. **Reactions and movement of organic chemicals in soils**, 1-29.
- CORDAZZO, J. (2000) **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UFSC, Florianópolis, 108p.
- CRUZ, R.C. **Condutividade hidráulica em solos contaminados encapsulados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). PPGEC/UFRGS. Porto Alegre, 95p.
- D'APPOLONIA, D.J (1980) Soil-Bentonite Slurry Trench Cutoff. **Journal of the Geotechnical Engineering** Division, New York, v.107, n 4, p.393-409.
- DALOTTO, R.A.S. LOCH, C. (2001). Indicadores de poluição na exploração de carvão. **In.: Anais X SBSR**, Foz do Iguaçu, 21-26 abril, INPE, p. 575-583.
- DANIEL, D.E. (1993) Clay liners. **In.: Geotechnical Practice for Waste Disposal**, London: Chapman & Hall. Cap. 7, p. 137-163.
- DANIEL, D.E.; BENSON, C.H. (1990) Water-content density criteria for compacted soil liners. **Journal of Geotechnical Engineering**, New York, v.116, n.12, p. 1811-1830.

- DANIEL, D.E.; TRAUTWEIN, S.J.; BOYNTON, S.S.; FOREMAN, D.E. (1984) Permeability testing with flexible-wall permeameters. **Geotechnical Testing Journal**, Philadelphia, v.7, n.3, p. 113-122, set.
- DANIEL, D.E.; KOERNER, R.M. (1993) Cover Systems. In.: **Geotechnical Practice for Waste Disposal**, London: Chapman & Hall, 1993. Cap. 18 p. 455-496.
- DANIEL, D.E.; KOERNER, R.M. (1995) Waste Containment Facilities: Guidance for construction, quality assurance and quality control of liner and cover systems. New York: **ASCE**, 354p.
- DANIELS, W.L.; STEWART, B.R. (1992) Physical and chemical properties of coal refuse from Southwest Virginia. **Journal of Environmental Quality**, n°21, p.635-642.
- DE JOSELIN DE JONG, G. (1958) **Longitudinal and tansverse dffusion in granular deposits**. Trans., Am. Geoph. Union, 39, 1, 67.
- DOMENICO, P. A., F. W. SCHWARTZ. (1991). Physical and chemical hydrogeology. Wiley.
- EPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1992) Code of Federal Regulations, Title 40, Chapter I, Part 264.221 – Design and operation requirements. 57 FR 3487, 29/01. **Internet**. Disponível em: <http://www.access.gpo.gov/ecfr> Acesso em 10 de janeiro de 2005.
- EVANS, J. C. (1993) Vertical cutoff walls. In: D. E. DANIEL. **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. London: Chapman & Hall cap.17. p.430-454.
- FARIAS. C.E.G. (2002). Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Relatório Preparado para o CGEE PNUD – Contrato 2002/001604. Outubro. **Internet**, www.cgge.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf, em 17/11/2004.
- FAVARETTI, M.; MORACI, N.; PREVIATELLO, P. (1994) Effects of Leachate on the Hydraulic and Mechanical Behavior of Clay Liners In: **1st Congress on Environmental Geotechnics**. Proceedings... Edmonton, Alberta, Canada , 1v. v.1, p. 221-226.
- FETTER, C. W. (1993) **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p.
- FONTOURA, S. A. B.; DE CAMPOS e T. M. P.; NOBRE, M. M. M. (1987) Migração de poluentes através de meios porosos. In: **Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos Industriais e de Mineração**. Novembro. p.39– 60.
- FOPPA, D. (2005) **Análise de variáveis-chave para o controle da resistência mecânica de solos artificialmente cimentados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 140p.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979) **Groundwater**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604p.
- GAIVIZZO, L.B.; VIDOR, C. TEDESCO, M.J. (2000) Recuperação de áreas utilizadas para depósitos de rejeitos de minas de carvão. **Carvão e Meio Ambiente**, Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Ed. Universidade, Porto Alegre, p.480-491.

- GAZEA B., ADAM K., KONTOPOULOS A., (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Mineral Engineering**, Vol. 9. No 1, 1996, pp 23-42.
- GOTHE, C.A. de V. (1993) – **Avaliação dos Impactos Ambientais da Indústria Carbonífera nos Recursos Hídricos da Região Sul Catarinense**. Florianópolis, Dissertação (Mestrado em Geografia) UFSC 123p.
- GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL (2005). Secretaria da Coordenação e Planejamento. **Internet**. Disposto em <http://www.scp.rs.gov.br/>, acesso dia 12/01/2005.
- GRAHAM, J.; SAADAT, F.; GRAY, M.N.; DIXON, D.A.; ZHANG, Q.Y. (1989) Strength and volume change behavior of a sand-bentonite mixture. **Canadian Geotechnical Journal**, Ottawa, v. 26, n. 2, p. 292-305.
- GRIM, R.E. (1953).Clay Mineralogy. **McGraw-Hill Book Company**, INC, USA.
- GRIM, R.E. (1962). Applied clay mineralogy. McGraw Hill Book Company, INC, USA.
- GRP GROUP (2006) Department of Earth Science, University of Waterloo. Internet, acesso em 04/2006, <http://www.science.uwaterloo.ca/research/ggr/MineWasteGeochemistry/MineWasteGeochemistry.html>
- HAN, D. (1996) **Use potential of fly ash-residual soil mixture as a dyke material**. Environmental Geotechnics. Balkema, Rotterdam, p. 721-726, 1996.
- HASSETT, J. J. & BANWART, W. L. (1989) The Sorption of Nonpolar Organics by Soils and Sediments. In: **Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils**, B. L. Sawhney & K. Brown (ed.). SSSA Special Publication N° 22. American Society of Agronomy, Inc. cap 2, pp.31-44.
- HEINECK, K.S. (2002) **Estudo do comportamento hidráulico e mecânico de materiais geotécnicos para barreiras de contenção de resíduos**. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 251p.
- HUECKEL, T.; KACZMAREK, M.; CARAMUSCIO, P. (1997) Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants. **Canadian Geotechnical Journal**, Ottawa, v. 34, p. 588-603
- JEFFERIS, S.A. (1981). Bentonite-cement slurries for hydraulic cutoffs. Preceedings 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundations Engineering, Stockholm, p.435-440.
- KALTEZIOTIS, N.; SARSBY, R.W.; ZERVOGIANNIS, H. (1994) Compacted clay for landfill liners. In: **XII International Conference on soil mechanics and foundation engineering**, New Delhi. Proceedings... v.4, 6v, p. 1591-1594.
- KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P.; BOHNEN, H.; GIASSON, E.; BISSANI, C.A.; MELLO, P.F.; DE ALEXANDRE, M.D.; COTRIM, M.; DOS SANTOS, (2000) A.L. Solos construídos em áreas de mineração da bacia carbonífera. **Carvão e Meio Ambiente**, Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Ed. Universidade, Porto Alegre, p.596-640.
- KASHIR, M.; YANFUL, A.K. (2000) Compatibility of slurry wall backfill soils with acid mine drainage. *Advances in environmental research*, **Elsevier**, 4, 251-268p.

- KNOP, A. (2004) **Estudo dos fenômenos de transporte em solos**. Relatório redigido para a disciplina Novos Materiais Geotécnicos, curso de doutoramento PPGEC/UFRGS. 19p.
- KNOP, A. (2005). **Comportamento de Liners Atacados Quimicamente**. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia). PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 122p.
- KOCH, D. (2002) **Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls**. Applied Clay Science, v.21, Issues 1-2, p.1-11.
- KOVÁCS, W.D.; R.D. HOLTZ (1981). **An Introduction to Geotechnical Engineering**. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, NJ.
- KREBS, A.S.J. (2004). Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da bacia hidrográfica do rio Araranguá, SC. **Tese de Doutorado**. Depto. Geografia/UFSC, Florianópolis, 376p
- KUHN, E.P.; SUFLITA, J.M. (1989) Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples. **Environ. Toxicol. Chem.**8: 1149–1158
- LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. (1994). Stabilisation and solidification. **Hazardous Waste Management**, McGraw-Hill, pp. 641-704
- LAMBE, T.W. & WHITMAN, R.V. (1979) **Soil mechanics**. New York, John Wiley, 553p.
- LANDRETH, R.E. (1990) Landfill containment systems regulations. **In: Waste containment systems: Construction, regulation and performance**, San Francisco, California. Proceedings... ASCE, GSP n.26, 1990. p.1-13.
- LEMOES, R.G. (2006) **Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas**. Tese (Doutorado em Engenharia), PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 310p.
- MACIEL FILHO, C. L. (1997) **Introdução à Geologia de Engenharia**. Santa Maria, Editora da UFSM, 2ª ed, 284p.
- MATTHESS, G. (1994): Lehrbuch der Hydrogeologie. **Die Beschaffenheit des Grundwassers**. – 499p., 139 fig., 116 tab., Berlin-Stuttgart (Bornträger).
- MENEZES, A. (2004) Riscos de contaminação na maior reserva de água potável do mundo. **Revista ComCiência**, 26/02/04. Internet, <http://www.comciencia.br/noticias/2004/27fev04/agua.htm>, em 10/11/2004.
- MILIOLI, G.; POMPÊO, M. ALEXANDRE, N.Z.; ZANETTE, V.C. (2002) O sul do estado de Santa Catarina. **Internet**, <http://vivimarc.sites.uol.com.br/aregiao.htm>, em 17/11/2004.
- MINGELGRIN, U., GERSTL, Z. (1983). Reevaluation of Partitioning as a Mechanism of Nonionic Chemicals Adsorption in Soils: **Journal of Environmental Quality**, Vol 12, pp 1-11
- MITCHELL, J. K. (1993) **Fundamentals of Soil Behavior**. New York, NY. John Wiley and Sons Inc., 2 ed., 437p.

- MONCADA, M.P.H. (2004). **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUCRJ. Rio de Janeiro, 190p.
- MUSKAT, M. (1937) **The flow of homogeneous fluids through porous media**. Ann Arbor, Michigan, J.W. Edwards, Inc.
- NEVES, G.R.; CHAVES, S.H.A. (2000) A região carbonífera “tradicional” do Rio Grande do Sul. **Carvão e Meio Ambiente**, Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Ed. Universidade, Porto Alegre, p.108-124.
- NÚÑEZ, W.P. (1991) **Estabilização físico-química de um solo residual de arenito Botucatu, visando seu emprego na pavimentação**. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre.
- OGATA, A.; BANKS, R.B. (1961). A Solution of the Differential Equation of Longitudinal in Porous Media, **U.S. Geological Survey Professional Paper 411-A**.
- OGATA, A. (1970). Theory of Dispersion in a Granular Medium. **U.S. Geological Survey Professional Paper 411-I**
- PEARLMAN, L. (1999) Subsurface Containment and Monitoring Systems: Barriers and Beyond. **Internet**. Disponível em: <www.slurrywall.com/articles/4.pdf>, com acesso em 10/02/2004.
- PROCEEDINGS OF THE TWELFTH GENERAL MEETING INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION (1980) **Contributions to Mineralogy and Petrology**. Springer Berlin / Heidelberg, v.80, n.3.
- QUIGLEY, R.M.; CROOKS, V.E.; FERNANDEZ, F. (1984) Engineered Clay Liners: An overview report. Proc. Seminar on Design and Construction of Municipal and Industrial Waste Disposal Facilities. **Canadian Geotechnical Society and Consulting Engineers of Ontario**, Toronto, pp. 115-134.
- QUIGLEY, R.M.; ROWE, R.K. (1986) Leachate migration through clay below a domestic waste landfill, Sarnia, Ontario, Canada: chemical interpretation and modelling philosophies, **Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal: Sixth Volume**, ASTM STP 933, pp. 93-103.
- RODRIGUEZ, M.T.R., MACHADO, N.A.F; LEONARDI, S.M.; PELLINI, G.F.; ABEL, L.; PEDROZO, C. JÚNIOR, W.B.; FONSECA, O.M.; OLIVEIRA, M. E.; ATZ, V.L. (2000) Parâmetros físicos e químicos das águas superficiais e avaliação da atividade bacteriana em ambientes lóticos receptores de drenagem de mineração de carvão. **Carvão e Meio Ambiente**, Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Ed. Universidade, Porto Alegre, p.492-553.
- ROTTA, G.V. (2000) **Cimentação introduzida sob tensão: compreendendo a importância do índice de vazios de formação da estrutura no comportamento mecânico de solos cimentados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), PPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 134p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1983) SFIN – a finite element analysis program for single contaminant migration under 1D conditions. **Geotechnical Research Centre**, University of Western Ontario, London.

- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1984) The analysis of pollutant migration in a non-homogeneous soil. **Géotechnique**, 34: 601-612p.
- ROWE, K.R.; CAERS, C.J.; BOOKER, J.R.; CROOKS, V.E. (1985) Pollutant migration through clayed soils. Proceedings of **XIth International Conference on Soil Mechanics and Foundations Engineering**. San Francisco, Vol. 3, p.1293 – 1298.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1985a) 1-D pollutant migration in soils of finite depth. **ASCE Journal of Geotechnical Engineering**, 111(GT4): 479-499p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1985b) Two-dimensional pollutant migration in soils of finite depth. **ASCE Canadian Geotechnical Journal**, 22: 429-436p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1985c) **The analysis of multiple-contaminant migration through clayey soils**. In.: Proceedings of 5th International Conference on Numerical Methods in Geomechanics, Nagoya, Vol.1, 581-588p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1986) A finite layer technique for calculating 3D pollutant migration in soil. **Géotechnique**, 36: 205-226p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1987) An efficient analysis of pollutant migration through soil. In **Numerical methods for transient and coupled problems**. John Wiley and Sons, p.13-42.
- ROWE, K.R.; CAERS, C.J.; BARONE, F. (1988) Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal**, 25: 108-118p.
- ROWE, K.R.; BOOKER, J.R. (1988) Prediction of diffusion-controlled contaminant transport in landfill – clay liner systems. In **Computer and physical modeling**. Edited by A.S. Balasubramanian. Balkema, Rotterdam, The Netherlands.
- ROWE, R.K.; FRASER, M.J. (1995). Effect of uncertainty in the assessment of the potential impact of waste disposal facilities. **Geoenvironmental 2000, Geotechnical Special Publication 46, ASCE**, New York, 270-284.
- ROWE, K.R.; QUIGLEY, R.M.; HOOKER, J.R. (1995) Clayey barrier systems for waste disposal facilities. E&FN Spon (Chapman and Hall). London, UK, 385p.
- ROWE, R.K. (2005) Long-Term Performance of Contaminant Barrier Systems, **45th Rankine Lecture, Geotechnique**, 55 (9): 631-678.
- SAFFMAN, P.G. (1959) A theory of dispersion in a porous medium. *Journal of Fluid Mechanics*, 6, n°3, p.321-349.
- SHACKELFORD, C. D. (1991) Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review. **Journal of Contaminant Hydrology**. n. 7, p.177-217.
- SHACKELFORD, C. D (1994) Critical Concepts for Column Testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 120, n. 10, p. 1804-1828, October.
- SHACKELFORD, C.D.; GLADE, M.J. (1994) Constant-flow and constant-gradient permeability tests on sand-bentonite-fly ash mixtures. In: Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil, Philadelphia. **Proceedings...** ASTM STP 1142, ASTM, 1994. p. 521-545.

- SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D. (1991) Diffusion in saturated soils – Part II. **Journal of Geotechnical Engineering**. Vol 117, 485-506.
- SCHEIDEGGER, A. E. (1954) Statistical Hydrodynamics in Porous Media. **Journal of Applied Physics**, 25, 8, 994-1001.
- SLICHTER, C.S. (1899) **Theoretical investigation of the motion of ground waters**. U.S. Geology Survey, 19th, Ann.Rept, pt.2, p.295.
- SHINOBE, A.; SRACEK, A. (1998) Drenagem ácida e seu impacto ambiental. **Saneamento Ambiental**, v. 48, p.20-22.
- SIMARD, R.R.; HAYGARTH, P.M.; BEAUCHEMIN, S. (2000) Potential for preferential pathways for phosphorus transport. **Journal Environmental Quality**. 29:97-105.
- TAY, Y.Y; STEWART, D.I; COUSENS, T.W (2001). Shrinkage and desiccation cracking in bentonite–sand landfill liners. **Engineering Geology**, v.60, Issues 1-4, p.263-274.
- THAKUR, D,N,; TEWARY, B.K.; BIRENDRA, K; SINGH, R.K. (1992) Reclamation of pyretic dumps using phosphatic wastes as an ameliorant: A case study. In.: **Environmental issues and management of wastes in energy and mineral production**. v.2, Rotterdam, p.831-846.
- U.S. ARMY CORPS OF ENGINEERS (1995). Factors affecting LFG generation. Liners and Barriers. **Technical Letter ETL 1110-1-160**, Washington, 17 April.
- OLPHEN, H. Van (1977) **An introduction to clay colloid chemistry**. New York: Jonh Wiley & Sons, 318p.
- VANGULCK, J. (2006). Groundwater Contamination. Notas de aula da disciplina Groundwater contaminantion, Universidade de Manitoba, Winnipeg, Canadá.
- VELDE, B (1992) Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman & Hall. Printed by Cambridge, UK.
- VOYUTSKY, S. (1978) Colloid Chemistry; Mir Pub., Moscou, Russian, p 186.
- XANTHAKOS, P. P. (1979). Slurry Walls. New York: McGraw Hill, 622p.
- WIKIPEDIA, Copyright. (2004) Free Software Foundation, Inc. 59 Temple Place, Suite 330, Boston, MA 02111-1307 USA. **Internet**, www.wikipedia.com, acesso em 10/11/2004.
- YIACOUMI, S.; TIEN, C., (1994). A model of organic solute uptake from aqueous solutions by soils. **Water Resources Research**, 30, 2, 571-580.
- YONG, N.R.; WARKENTIN, B.P. (1975). Soils Properties and Behavior. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- YONG, N. R. (2001) Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, pollutant fate and mitigation. **CRC Press LLC**.
- YONG, N. R.; MOHAMED A. M. O.; WARKENTIN, B. P. (1992) - Principles of contaminant transport in soils. **Elsevier**. p. 327.