

ERRATA

Eu, Rodrigo Paiva Barreto, ex-aluno do curso de Mestrado em Engenharia Civil, informo que deve-se considerar a seguinte errata nas páginas "rosto", 1, 2 e 3.

Onde se lê: DIFUSÃO E ADSORÇÃO DE Al, Fe, Mn, e F POR UM SOLO LATERÍTICO VISANDO A APLICAÇÃO COMO BARREIRA IMPERMEABILIZANTE PARA A BACIA DE CAPTAÇÃO DA DRENAGEM ÁCIDA GERADA PELA PILHA ESTÉRIL 4 DA UTM - CALDAS.

Leia-se: DIFUSÃO DE Al, Mn, Fe e F POR UM SOLO LATERÍTICO VISANDO A APLICAÇÃO COMO BARREIRA IMPERMEABILIZANTE PARA A BACIA DE CAPTAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA GERADA PELA PILHA ESTÉRIL 4 DA UTM - CALDAS.

Sem mais.



Rodrigo Paiva Barreto



Prof. Dra. Maria Cecília A. T. da Silva
Coordenadora de Pós-graduação
FEC / UNICAMP - Matrícula 069477

Prof. Dra. Maria Cecília A. T. da Silva
Coordenadora de Pós-graduação
FEC / UNICAMP - Matrícula 069477



Prof. Dra. Miriam Gonçalves Miguel

Orientadora

Prof. Dra. Maria Cecília A. T. da Silva
Coordenadora de Pós-graduação
FEC / UNICAMP - Matrícula 069477



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

**Difusão e adsorção de Al, Fe, Mn e F por um solo
laterítico visando a aplicação como barreira
impermeabilizante para bacia de captação da
drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da
UTM-Caldas**

Rodrigo Paiva Barreto

CAMPINAS
2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

Rodrigo Paiva Barreto

Difusão e adsorção de Al, Fe, Mn e F por um solo laterítico visando a aplicação como barreira impermeabilizante para bacia de captação da drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da UTM-Caldas

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Geotecnia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Miriam Gonçalves Miguel

CAMPINAS

2011

1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B275d Barreto, Rodrigo Paiva
Difusão e adsorção de Al, Fe, Mn e F por um solo laterítico visando a aplicação como barreira impermeabilizante para bacia de captação da drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da UTM-Caldas. / Rodrigo Paiva Barreto. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Miriam Gonçalves Miguel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Solos tropicais. 2. Solos - Adsorção. 3. Isotermas de adsorção. 4. Minas - Drenagem. 5. Coeficiente de difusão. I. Miguel, Miriam Gonçalves. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Diffusion and adsorption of Al, Fe, Mn and F by a lateritic soil, aiming at its application as waterproofing barrier for the impoundment basin of acid drainage generated by waste rock pile 4 at UTM-Caldas.

Palavras-chave em Inglês: Tropical soils, Soils - Adsorption, Adsorption isotherms, Mines - Drainage, Coefficient diffusion

Área de concentração: Geotecnia

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Osni José Pejon, Edson Eiji Matsura

Data da defesa: 02-12-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

Rodrigo Paiva Barreto

**Difusão e Adsorção de Al, Mn, Fe e F por um solo laterítico
visando a aplicação como barreira impermeabilizante para a bacia
de captação da drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da
UTM - Caldas**

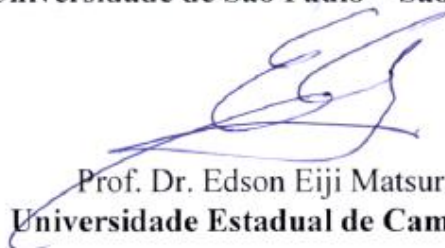
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Prof. Dra. Miriam Gonçalves Miguel
Presidente e Orientador(a)/Universidade Estadual de Campinas**



**Prof. Dr. Osni José Pejon
Universidade de São Paulo – São Carlos**



**Prof. Dr. Edson Eiji Matsura
Universidade Estadual de Campinas**

Campinas, 02 de dezembro de 2011

*Dedico este trabalho à minha querida avó Adelaide
que me ensinou várias coisas, mas duas muito
importantes: uma é que a verdade, por mais que doa,
deve ser dita e outra, que não se perde nada em ter
honestidade. Saudades!
(1925 – 2011)*

*Aos meus pais, por me darem a vida e educação, o
que fez tornar-me o que sou hoje. Agradeço tudo que
fizeram, fazem e farão por mim.*

Amo vocês.

Agradecimento

A Deus, o criador de todas as maravilhas existentes que conhecemos e que ainda vamos conhecer.

À Prof^a. Dr^a. Miriam Gonçalves Miguel, pela confiança, orientação e dedicação para realização deste trabalho.

Ao Dr. Henrique Takuji Fukuma, pela amizade e pelas importantes dicas na qual engrandeceu significativamente este trabalho, e por fazer olhar a química com outros olhos.

Ao Prof. Dr. Edson Eiji Matsura e Prof. Dr. José Roberto Guimarães nas importantes observações no exame de qualificação.

Ao Dr. Marcos Roberto Lopes do Nascimento e Dr^a. Heliana de Azevedo, por ter disponibilizado os equipamentos e instalações necessários para a realização dos ensaios.

À Dr^a. Daniela Villa Flor Montes Rey Silva e ao Dr. Alexandre Pereira de Oliveira, pela ajuda, confiança e amizade, sinto-me honrado em ter vocês como amigos.

Ao Dr. Nivaldo Carlos da Silva e Dr. José Flávio Macacini, por me passarem um pouco de seus conhecimentos e me fazerem ter o primeiro contato com o mundo da pesquisa, da amizade, companheirismo e das boas conversas fora do trabalho.

Ao Prof. Dr. Silvio Crestana pelo aprendizado e importantes contribuições passadas apenas nas aulas ministradas por esse excelente professor.

Aos técnicos de laboratório de química analítica da Lapoc/CNEN, Dona Lourdes, Carlão, Pedrão, João Cezarini (Johnny), Luisa Mara, Zé Figueira e principalmente a Wilsinho, que dedicou parte de seu tempo no desafio de tentar filtrar o fluoreto e pela ajuda sempre que necessitava na parte química.

Aos Professores do Departamento de Geotecnia da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP, pelos ensinamentos passados.

Aos técnicos de laboratório do DGT da UNICAMP, José Benedito Cipriano, Reinaldo B. Leite Silva e Luis Eduardo Meyer (in memorian).

Às Funcionárias da Secretaria de Pós Graduação da FEC/UNICAMP, em especial Paulerman Maria da Conceição Mendes, pelo empenho e dedicação.

A Nadja Ferraz, Carlos Antônio de Moraes, Zilmar Lima Lula do CDTN/CNEN pela atenção e realização da difração de raios-x nas amostras de solo.

Aos bolsistas de IC, Fábio Dechichi, Gabriela, Pedro Henrique e Mike pelos momentos extrovertidos que só os bolsistas de IC conseguem.

Ao colega de sala. Heber Luiz Capone Albert (coiote) pela amizade e ajuda na preparação dos mapas.

Às Indústrias Nucleares do Brasil S.A., pelo apoio e por permitirem a coleta das amostras de solo e água.

À minha tia Anésia e meu tio Leandro, pelo acolhimento na época das disciplinas e pelo incomparável arroz com feijão feito por ela.

Aos meus irmãos Moises e Alex, pela amizade, companheirismo, por alguns momentos de alegria quando nos encontramos e até mesmo das provocações que existem entre irmãos.

À Deborah Karine Santos pela paciência, compreensão e carinho e à Camila Fara Santos, pelos momentos de descontração e alegria. Amo vocês!

A todos os servidores do Lapoc/CNEN pela amizade feita desde a minha entrada como bolsista de IC, na qual ainda permanece.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado 300789/2011-4.

A todos que direta ou indiretamente, mas não menos importantes, contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos, meu muito obrigado!

Man in the arena

“It is not the critic who counts; not the man who points out how the strong man stumbles or where the doer of deeds could have done better. The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood, who strives valiantly, who errs and comes up short again and again, because there is no effort without error or shortcoming, but who knows the great enthusiasms, the great devotions, who spends himself for a worthy cause; who, at the best, knows, in the end, the triumph of high achievement, and who, at the worst, in he fails, at least he fails while daring greatly, so that his place shall never be with those cold and timid souls who knew neither victory nor defeat.”

(Theodore Roosevelt)

(“Não é o crítico que conta, não o homem que aponta como o homem forte tropeça ou onde o fazedor das ações poderia ter feito melhor. O crédito pertence ao homem que está realmente na arena, cujo rosto está sujo de poeira, suor e sangue; que se esforça corajosamente; que erra, que vem curta e outra vez, porque não existe esforço sem erro e falha, mas quem realmente nos esforçamos para fazer as obras, quem sabe grandes entusiasmos, as grandes devoções; que passa-se numa causa digna; quem no melhor sabe no final o triunfo das grandes realizações, e que na pior das hipóteses, se ele falhar, a pelo menos fracassa ousando muito, de modo que seu lugar nunca será junto às almas frias e tímidas que não conhecem vitória nem derrota.”)

Resumo

BARRETO, R. P. **Difusão e adsorção de Al, Fe, Mn e F por um solo laterítico visando a aplicação como barreira impermeabilizante para bacia de captação da drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da UTM-Caldas.** Faculdade de Engenharia Civil – UNICAMP, 2011. 218 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2011.

A primeira mina de extração de urânio do Brasil, atualmente em fase de descomissionamento, gerou vários impactos ambientais negativos em sua área, em decorrência dos processos de lavra, tratamento e beneficiamento. A geração de drenagem ácida na pilha de estéril número 4 (PE-4) é um dos impactos negativos gerados com a situação mais crítica. A água ácida, produto desta drenagem, apresenta metais pesados e elementos radioativos e pode estar sendo infiltrada pela base da bacia de captação, onde é feita a coleta desta água para tratamento. O objetivo deste trabalho foi selecionar um solo da área, visando a sua utilização como barreira impermeabilizante de base da bacia de captação desta água ácida, a fim de evitar a contaminação do ambiente. Dessa maneira, foram realizados ensaios geotécnicos e químico-mineralógicos para caracterização de seis solos coletados na área. Um dos solos estudados, coletado próximo à bacia, foi usado em um ensaio de coluna. O solo que obteve o melhor desempenho com relação aos ensaios geotécnicos e químico – mineralógicos com consideração aos limites recomendados pela literatura científica foi escolhido para ser submetido aos ensaios de adsorção em lote e difusão, que foram realizados com soluções de Al, Mn, Fe e F⁻. O primeiro tipo de ensaio foi realizado com e sem o ajuste de pH das soluções. Os resultados obtidos para o ensaio de adsorção em lote mostrou que, o comportamento de adsorção do solo com relação ao elemento Al não se mostrou diferenciado. No entanto, nos ensaios usando a solução de Mn, o comportamento do solo com e sem ajuste de pH foi distinto, assim como no ensaio com a solução de Fe, com valores de pH entre 3 e 3,5 mas com menor expressividade que o Mn. Para o F⁻, foi possível determinar a adsorção apenas no ensaio com ajuste de pH, cujo valor foi acima de 4,5. No ensaio de difusão ocorreu a diminuição da concentração dos elementos Al, Mn e F⁻ no reservatório da célula de difusão e na solução retirada dos poros dos corpos-de-prova, em relação à sua profundidade. Já a concentração do elemento Fe apresentou comportamento inverso, aumentando a concentração tanto no reservatório como na solução dos poros do corpo-de-prova. No ensaio de coluna, no tempo de ensaio estudado, ocorreu a adsorção do F⁻ e, possivelmente, do Al. No entanto em relação ao Mn e ao Fe, estes elementos foram desorvidos, com maior expressividade do Fe. O solo submetido aos ensaios de adsorção em lote e difusão não apresentou características recomendáveis para sua utilização como barreira impermeabilizante, devido à baixa capacidade de adsorção dos elementos Al, Mn e Fe.

Palavras chave: Solos tropicais, Solos – Adsorção, Isotermas de adsorção, Minas – Drenagem, Coeficiente de difusão.

Abstract

BARRETO, R. P. **Diffusion and adsorption of Al, Fe, Mn and F by a lateritic soil, aiming at its application as waterproofing barrier for the impoundment basin_of acid drainage generated by waste rock pile 4 at UTM-Caldas.** School of Civil Engineering – UNICAMP, 2011. 218 p. Thesis (Master of Science) – School of Civil Engineering, Architecture and Urbanism – UNICAMP, 2011.

The first uranium extraction mine of Brazil, nowadays, found in decommissioning phase, has generated several negative environmental impacts in its area, as a result of mining, treatment and beneficiation processes. The generation of acid drainage in waste rock pile 4-(WR-4) is one of the negative impacts with the most critical situation. The acidic water, product of this drainage, presents heavy metals and radioactive elements and it may be infiltrated by the basis of the impoundment basin, where this water is collected for treatment. The objective of this research was to select a soil from the area, aiming at its use as a waterproofing barrier basis for the impoundment basin of this acidic water, as to prevent environmental contamination. In this way, geotechnical and chemo-mineralogical tests were conducted in order to characterize six soils collected in the area. One of the studied soils, collected close to the basin, was used in the column test. The soil that obtained the best performance in relation to the geotechnical and chemo-mineralogical tests, while considering the limits recommended by scientific literature, was selected for submission to batch adsorption tests and diffusion tests, which were conducted with solutions of Al, Mn, Fe and F⁻. The first test type was carried out with and without pH adjustment of the solutions. The results obtained in the batch adsorption tests indicated that, the adsorption behavior of the soil with relation to the element Al was not differentiated. However, for the pH interval utilized in the tests while using the Mn solution, the soil behavior with and without pH adjustment was distinct, as well as in the tests with the Fe solution, with pH values between 3 and 3.5 but with less expressive than the Mn. For the F⁻, it was possible to determine the adsorption only on the test done with pH adjustment, with values over 4.5. On the diffusion tests, the decrease on concentration of the elements Al, Mn and F⁻ took place in the diffusion cell reservoir and in the specimen, in relation to its depth. The element Fe presented an inverse behavior, having its concentration increased as much in the reservoir as in the specimen. On the column test using the soil collected near the impoundment basin, the adsorption of F⁻, and possibly Al, took place during the studied period. Concerning to Mn and Fe, these elements are being transported, with more expressive leaching of Fe. Due to its low adsorption capacity of the Al, Mn and Fe, the soil submitted to batch adsorption and diffusion tests did not present recommendable characteristics to be used as a waterproofing barrier.

Keywords: Tropical soils, Soils - Adsorption, Adsorption isotherms, Mines - Drainage, Coefficient diffusion.

LISTA DE FIGURAS

	Página
<i>Figura 1.1. Localização da UTM-Caldas no Planalto de Poços de Caldas.</i>	31
<i>Figura 1.2. Água ácida que aflora na base da PE-4.</i>	35
<i>Figura 1.3. Mapa geral da UTM-Caldas.</i>	37
<i>Figura 1.4. Vista da Bacia Nestor Figueiredo.</i>	38
<i>Figura 3.1. Unidade cristalina dos tetraedros de sílica, modificado de (Pinto, 2006).</i>	46
<i>Figura 3.2. Unidade cristalina dos octaedros de gibbsita, modificado de (Pinto 2006).</i>	46
<i>Figura 3.3. Unidade estrutural das caulinitas (Pinto, 2006).</i>	47
<i>Figura 3.4. Unidade estrutural da montmorilonita (Pinto, 2006).</i>	48
<i>Figura 3.5. Unidade estrutural da illita (Pinto, 2006).</i>	50
<i>Figura 3.6. Formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada modificado de (Leite, 2001).</i>	54
<i>Figura 3.7. Distribuição de íons junto à superfície da partícula segundo Teoria de Stern (Yong et al, 1992).</i>	58
<i>Figura 3.8. a) Experimento de Darcy. b) Trajetória da água em um solo (micro) (Lambe e Whitman, 1996).</i>	65
<i>Figura 3.9. Fatores que causam dispersão mecânica em escala microscópica (Fetter, 1993).</i>	68
<i>Figura 3.10. Representação da distância (L) entre dos pontos do solo e da distância efetiva (Le) (Sackelford, 1991).</i>	71
<i>Figura 3.11. Isotermas de adsorção linear, Freundlich e Langmuir.</i>	80
<i>Figura 3.12. Ilustração de R_d (área acima da curva) pelo método de conservação de</i>	

<i>massa modificado de (Shackelford, 1995).</i>	84
<i>Figura 3.13. Efeito da compactação na estrutura interna do solo (Lambe e Whitman, 1996).</i>	94
<i>Figura 4.1. Localização dos pontos de amostragem.</i>	102
<i>Figura 4.2. Mapa geológico da UTM-Caldas.</i>	103
<i>Figura 4.3. Aparato utilizado para ensaio de coluna.</i>	111
<i>Figura 4.4. Esquema do ensaio de coluna.</i>	113
<i>Figura 4.5. Ensaio de coluna.</i>	114
<i>Figura 4.6. Frascos com as misturas prontas para início da agitação.</i>	116
<i>Figura 4.7. Coluna preenchida com o solo compactado e a solução no ensaio de difusão, com as respectivas alturas de cada parte.</i>	121
<i>Figura 5.1. Curvas granulométricas do solo Ponto A..</i>	124
<i>Figura 5.2. Curvas granulométricas do solo Ponto B.</i>	124
<i>Figura 5.3. Curvas granulométricas do solo Ponto C.</i>	125
<i>Figura 5.4. Curvas granulométricas do solo Ponto D.</i>	125
<i>Figura 5.5. Curvas granulométricas do solo Ponto E.</i>	126
<i>Figura 5.6. Curvas granulométricas do solo próximo a BNF.</i>	126
<i>Figura 5.7. Curvas de chegada dos elementos analisados no ensaio de coluna.</i>	134
<i>Figura 5.8. pH da solução analisado no efluente do ensaio de coluna.</i>	134
<i>Figura 5.9. Distribuição da concentração relativa do Al.</i>	138
<i>Figura 5.10. Distribuição da concentração relativa do Mn.</i>	138
<i>Figura 5.11. Distribuição da concentração relativa do Fe.</i>	139
<i>Figura 5.12. Distribuição da concentração relativa do F⁻.</i>	139
<i>Figura 5.13. Resultado das concentrações do ensaio com água destilada.</i>	144
<i>Figura 5.14. pH inicial (t_0) e final (t_f) do ensaio com água destilada.</i>	144
<i>Figura 5.15. Condutividade elétrica medida na solução após agitação do ensaio com água destilada.</i>	145
<i>Figura 5.16. Curva de concentração versus RSS para o Al.</i>	148
<i>Figura 5.17. Porcentagem adsorvida do Al pelo solo.</i>	149

<i>Figura 5.18. Curvas do pH do Al com e sem ajuste.</i>	151
<i>Figura 5.19. Condutividade elétrica do Al com e sem o ajuste de pH.</i>	151
<i>Figura 5.20. Curva de estabilização do Al.</i>	154
<i>Figura 5.21. pH inicial e final da curva de estabilização do Al.</i>	154
<i>Figura 5.22. Condutividade elétrica em relação à concentração do Al.</i>	155
<i>Figura 5.23. Curvas de concentração para o Mn com e sem ajuste de pH.</i>	159
<i>Figura 5.24. Porcentagem de adsorção do Mn pelo solo.</i>	159
<i>Figura 5.25. pH do Mn com e sem ajuste.</i>	161
<i>Figura 5.26. Condutividade elétrica do Mn com e sem o ajuste pH.</i>	161
<i>Figura 5.27. Curva de estabilização do Mn.</i>	164
<i>Figura 5.28. pH inicial e final do ensaio do Mn.</i>	164
<i>Figura 5.29. Condutividade elétrica em relação à concentração do Mn.</i>	165
<i>Figura 5.30. Isoterma de adsorção do Mn com ajuste de pH.</i>	167
<i>Figura 5.31. Curvas de concentração para o Fe com e sem ajuste de pH.</i>	169
<i>Figura 5.32. Porcentagem de adsorção do elemento Fe pelo solo.</i>	170
<i>Figura 5.33. pH inicial e final dos ensaios sem ajuste de pH.</i>	171
<i>Figura 5.34. Condutividade elétrica medida na solução de ambos os ensaios.</i>	172
<i>Figura 5.35. Curva de estabilização da concentração do Fe.</i>	174
<i>Figura 5.36. pH inicial e final do Fe em relação a concentração.</i>	174
<i>Figura 5.37. Condutividade elétrica do Fe em relação à concentração.</i>	175
<i>Figura 5.38. Isoterma de adsorção do Fe com ajuste de pH.</i>	176
<i>Figura 5.39. Amostra agitada com F⁻ na tentativa de filtração.</i>	179
<i>Figura 5.40. Amostra agitada com F⁻ após centrifugação.</i>	179
<i>Figura 5.41. Concentração do F⁻ pelo solo nas RSS do ensaio de adsorção em lote.</i>	180
<i>Figura 5.42. Porcentagens adsorvidas de F⁻ pelo solo.</i>	181
<i>Figura 5.43. pH das soluções de F⁻ das RSS.</i>	182
<i>Figura 5.44. Curva de estabilização do ensaio com F⁻ com ajuste do pH.</i>	184

<i>Figura 5.45. pH inicial e final do ensaio com ajuste do pH.</i>	184
<i>Figura 5.46. Isotherma de adsorção de Freundlich do F^- no ensaio com ajuste do pH.</i>	186
<i>Figura 5.47. Curva de compactação do solo Ponto A.</i>	187
<i>Figura 5.48. Concentração da solução de Al em relação ao tempo de ensaio.</i>	190
<i>Figura 5.49. pH da solução de Al retirado do reservatório devido a concentração.</i>	190
<i>Figura 5.50. Concentração da água retirada dos vazios do corpo-de-prova em relação à profundidade.</i>	192
<i>Figura 5.51. Concentração de Mn no reservatório.</i>	194
<i>Figura 5.52. pH na solução de Mn das amostras retiradas do reservatório no ensaio de difusão.</i>	194
<i>Figura 5.53. Concentração da solução de Mn dos vazios do solo em relação à profundidade do corpo-de-prova.</i>	196
<i>Figura 5.54. Concentração de Fe no reservatório.</i>	198
<i>Figura 5.55. pH na solução de Fe das amostras retiradas do reservatório no ensaio de difusão.</i>	199
<i>Figura 5.56. Concentração da solução de Fe dos vazios do solo em relação à profundidade no ensaio de difusão.</i>	201
<i>Figura 5.57. Concentração do F^- no reservatório em relação ao tempo.</i>	203
<i>Figura 5.58. pH da solução no reservatório</i>	203
<i>Figura 5.59. Concentração da solução dos vazios em relação à profundidade do corpo-de-prova.</i>	205
<i>Figura 5.60. Bolhas de ar no topo do corpo-de-prova devido à atividade biológica.</i>	206
<i>Figura 5.61. Curvas de distribuição da concentração relativa do Al</i>	214
<i>Figura 5.62. Curvas de distribuição da concentração relativa do Mn</i>	214
<i>Figura 5.63. Curvas de distribuição da concentração relativa do F^-</i>	215

LISTA DE TABELAS

	Página
<i>Tabela 3.1. Classificação em função do tipo de partícula (Lambe e Whittman, 1972).</i>	44
<i>Tabela 3.2. Características das cargas de alguns minerais de argila (Yong et al, 1992).</i>	55
<i>Tabela 3.3. Ponto de Carga Zero de alguns minerais (Sparks, 1995).</i>	61
<i>Tabela 3.4 Valores típicos de difusividade molecular em função das fases do solo. Fahien (1983) apud, Scott (2000).</i>	73
<i>Tabela 4.1. Coordenadas geográficas e UTM dos pontos de amostragens.</i>	100
<i>Tabela 4.2. Relação das massas e volumes utilizados no ensaio.</i>	116
<i>Tabela 5.1. Resultados da massa específica dos sólidos.</i>	123
<i>Tabela 5.2. Resultado dos limites de consistência dos solos.</i>	123
<i>Tabela 5.3. Porcentagens das partículas encontradas nos solos ensaiados.</i>	127
<i>Tabela 5.4. Porcentagens e tipos de minerais encontrados nas amostras de solos.</i>	128
<i>Tabela 5.5. Elementos químicos encontrados nos solos.</i>	129
<i>Tabela 5.6. Valores encontrados de CTC, matéria orgânica e pH nos solos estudados.</i>	130
<i>Tabela 5.7. Concentrações encontradas para os elementos de interesse da água ácida.</i>	132
<i>Tabela 5.8. Concentrações obtidas no ensaio de coluna.</i>	133
<i>Tabela 5.9. Valores dos parâmetros obtidos no ensaio de coluna.</i>	136
<i>Tabela 5.10. Valores da densidade de fluxo, difusão em solução livre e a difusão efetiva de cada elemento químico.</i>	137
<i>Tabela 5.11. Massa de soluto transportada através da camada de solo por advecção.</i>	141
<i>Tabela 5.12. Valores dos coeficientes na definição do processo dominante no ensaio de coluna</i>	142

<i>Tabela 5.13. Resultados do ensaio utilizando água destilada.</i>	143
<i>Tabela 5.14. Concentrações dos elementos para serem utilizados nos ensaios.</i>	146
<i>Tabela 5.15. Valores obtidos para Al no ensaio com e sem ajuste de pH.</i>	147
<i>Tabela 5.16. Valores encontrados para o Al no ensaio de adsorção em relação ao tempo.</i>	153
<i>Tabela 5.17. Resultados dos valores encontrados para Mn com e sem ajuste de pH.</i>	158
<i>Tabela 5.18. Resultados dos ensaios de adsorção do Mn em relação ao tempo.</i>	163
<i>Tabela 5.19. Resultados encontrados para Fe nos ensaios com e sem ajuste de pH.</i>	168
<i>Tabela 5.20. Resultados dos ensaios de adsorção do Fe em relação ao tempo.</i>	173
<i>Tabela 5.21. Resultados dos valores encontrados para F⁻.</i>	178
<i>Tabela 5.22. Resultados do ensaio de adsorção do F⁻ em relação ao tempo com ajuste do pH.</i>	183
<i>Tabela 5.23. Índices físicos dos corpos-de-prova no ensaio de difusão.</i>	188
<i>Tabela 5.24. Concentração e pH da solução no reservatório do ensaio de difusão para o Al.</i>	189
<i>Tabela 5.25. Concentração do Al da solução retirada dos vazios do corpo-de-prova.</i>	191
<i>Tabela 5.26. Valores da concentração e pH obtidos no reservatório para o Mn.</i>	193
<i>Tabela 5.27. Concentração da solução de Mn dos vazios do corpo-de-prova.</i>	196
<i>Tabela 5.28. Valores da concentração e pH do ensaio de difusão para o Fe.</i>	198
<i>Tabela 5.29. Concentração da solução de Fe dos vazios do corpo-de-prova.</i>	200
<i>Tabela 5.30. Valores da concentração e pH no ensaio de difusão para o F⁻ do reservatório.</i>	202
<i>Tabela 5.31. Concentração da solução de F⁻ dos vazios do corpo-de-prova.</i>	204
<i>Tabela 5.32. Coeficiente de difusão efetivo de cada elemento químico.</i>	207
<i>Tabela 5.33. Valores dos parâmetros do solo para cada elemento</i>	210

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIACÕES E SIGLAS

α_L : coeficiente de dispersividade na direção longitudinal

α_T : coeficiente de dispersividade na direção transversal

A: área (m^2)

A_a : porcentagem adsorvida (%)

ATD: Análise Térmica Diferencial

ATG: Análise Termo Gravimétrica

B: quantidade de substancia (kg o m^3)

BNF: Bacia Nestor Figueiredo

C: concentração do soluto ($mol\ m^{-3}$, $kg\ m^{-3}$ ou $mg\ L^{-1}$)

C_e : concentração eletrolítica ($kmol\ m^{-3}$)

C_{eq} : concentração de equilíbrio da solução ($mg\ L^{-1}$)

C_0 : concentração inicial do soluto ($mg\ L^{-1}$)

C_p : concentração do soluto dos poros do solo ($mg\ L^{-1}$)

C_t : concentração do efluente ($mg\ L^{-1}$)

C_w : concentração do elemento na solução ($mg\ L^{-1}$)

C/C_0 : concentração relativa

CCL: Compacted Clay Liners

CD: com defloculante

CNEN: Comissão Nacional de Energia Nuclear

CTA: Capacidade de Troca Aniônica

CTC: Capacidade de Troca Catiônica

CSI – Constant soil:solution ratio Isotherms

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

d: espessura da camada de Stern (m)

D: coeficiente de difusão molecular ($m^2 s^{-1}$)

D: coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$)*

D₀: coeficiente de difusão em solução livre ($m^2 s^{-1}$)

D_g: diâmetro médio das partículas (m)

D_h: coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($m^2 s^{-1}$)

D_m: coeficiente de dispersão mecânica ($m^2 s^{-1}$)

DRX: Difração de Raios-X

E: energia de compactação

ECI: Environmentally Conservative Isotherm

e :índice de vazios

e_e: carga eletrônica

erfc: erro complementar da função

F: constante de Faraday (96485,3399 C mol⁻¹)

F_i : fluxo de água ($m s^{-1}$)

GPS: Global Positioning System

GCL: Geosynthetic Clay Liner

H: altura do corpo-de-prova (m)

h_a : altura do topo da carga hidráulica (m)

h_b : altura da base da carga hidráulica (m)

i : gradiente hidráulico ($m m^{-1}$)

IAEA: International Atomic Energy Agency

IAC: Instituto Agrônomo de Campinas

ICDD: International Center for Diffraction Data

INB: Indústrias Nucleares do Brasil S/A

IP: índice de plasticidade

J : densidade de fluxo de massa ($mol m^{-2} s^{-1}$ ou $kg m^{-2} s^{-1}$)

k_B : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J K^{-1}$)

k : coeficiente de condutividade hidráulica ($m s^{-1}$)

K_d : coeficiente de distribuição ($mL g^{-1}$)

K_f : coeficiente de partição de Freundlich

K_L : coeficiente de ajuste Langmuir

L: distância ou comprimento (m)

L_e : distância efetiva (m)

LL: limite de liquidez

LP: limite de plasticidade

M: massa molar do solvente ($g mol^{-1}$)

Mc: meridiano central

m: massa de adsorvente (kg)

N: coeficiente exponencial de Freundlich

N_A: número de Avogrado ($6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

N_i: número de sítios de sorção disponível por m² de superfície da espécie iônica i

n: porosidade ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)

n_e: porosidade efetiva ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)

P: volume de poros percolados

PCZ: Ponto de Carga Zero

PE: pilha de estéril

p: peso da amostra

pH: potencial hidrogeniônico

P_{ss}: volume de poros

P_L: número de Peclet

Q: vazão ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)

q: fluxo do soluto no solo (m s^{-1})

R: constante universal dos gases ($8,31447(2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R_d: fator de retardamento

RSS: relação solo:solução

S: quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1})

SD: sem defloculante

S_m: máxima adsorção do adsorvato e estima o número de sítios reativos

SIRGAS: Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas

t: tempo de ensaio(s)

*t*₀: tempo inicial do ensaio(s)

*t*_f: tempo final do ensaio (s)

T: temperatura absoluta (K)

U: constante dielétrica do fluido

UTM: Universal Transversa de Mercator

UTM - Caldas: Unidade de Tratamento de Minério de Caldas

*V*_s: volume de solução (L)

*V*_{sob}: volume da água do sobrenadante (L)

*V*_t: volume total do corpo-de-prova (m³)

*V*_w: volume de água no solo (L)

*V*_v: volume de vazios

*V*₁, *V*₂: volume de sulfato ferroso amoniacal

*v*_s: velocidade de percolação (m s⁻¹)

*v*_x: velocidade média (m s⁻¹)

WGS: World Geodetic System

w: teor de umidade gravimétrico

*w*_s: densidade do solvente (kg m⁻³)

x: distância da superfície da partícula (m)

x/m: quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹)

γ: massa específica natural (g cm⁻³)

*γ*_d: massa específica seca (g cm⁻³)

*γ*_s: massa específica dos sólidos (g cm⁻³)

z : valência do íon

Z : espessura da camada de solo (m)

θ : teor de umidade volumétrico ($m^3 m^{-3}$)

σ : densidade de carga

σ_S : carga na camada de Stern (C m²)

σ_G : carga na camada de Gouy (C m²)

τ : tortuosidade

ψ : potencial elétrico da solução (J C⁻¹)

ψ_d : potencial de Stern (V)

Φ : potencial de adsorção específica (J)

$\partial C/\partial x$: gradiente de concentração

ρ_d : peso específico seco (g cm⁻³)

\emptyset : diâmetro (m)

φ : condutividade elétrica (mS cm⁻¹)

%C: porcentagem de carbono orgânico no solo

%M.O.: porcentagem de matéria orgânica

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Unidade de Tratamento de Minério de Caldas – UTM-Caldas	29
1.2 Pilhas de estéreis	32
1.3 Drenagem ácida	33
1.4 Bacia de captação Nestor Figueiredo - BNF	36
1.5 Motivação do trabalho	38
2 OBJETIVOS	41
2.1 Objetivo Geral	41
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
3.1 Os solos argilosos	43
3.1.1 <i>Método de identificação das argilas</i>	44
3.1.2 <i>Estrutura dos argilo-minerais</i>	44
3.1.3 <i>Propriedades das argilas</i>	50
3.1.3.1 <i>Capacidade de troca catiônica - CTC</i>	50
3.1.3.2 <i>Dupla camada elétrica</i>	53
3.2. Metais potencialmente tóxicos no solo	59

3.3 Processos de transporte de contaminantes	63
3.3.1 Advecção	64
3.3.2 Coeficiente de dispersão mecânica (D_m)	67
3.3.3 Coeficiente de difusão molecular (D)	70
3.3.4 Coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h)	73
3.3.5 Adsorção – retardamento (R_d)	74
3.3.6 Ensaio de coluna, difusão e adsorção em lote (<i>Batch test</i>).	82
3.3.6.1 Ensaio de coluna	82
3.3.6.2 Ensaio de difusão	87
3.3.6.3 Ensaio de adsorção em lote (<i>Batch test</i>)	90
3.4. Utilização de solos argilosos compactados como barreiras impermeabilizantes	92
4 MATERIAL E MÉTODO	99
4.1 Localização dos pontos de amostragem de solo	99
4.2 Caracterização geotécnica das amostras de solo	104
4.3 Caracterização química das amostras de solo e água da BNF	104
4.3.1 Difração de Raios-X e Espectrometria por Fluorescência de Raios-X	104
4.3.2 Capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica e pH do solo.	105
4.3.3 Água ácida da BNF	108
4.4 Ensaio de coluna	109
4.5 Ensaio adsorção em lote (<i>Batch test</i>)	115
4.6 Ensaio de difusão	119
5 RESULTADOS E DISCUSÕES	123
5.1 Ensaio Geotécnicos	123

5.2 Valores de capacidade de troca catiônica (CTC), Matéria Orgânica e pH	130
5.3 Análise química da água ácida da BNF	131
5.4 Ensaio de coluna	133
5.5 Ensaio adsorção em lote (<i>Batch test</i>)	142
5.5.1 Alumínio	147
5.5.1.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Al	147
5.5.1.2 pH e condutividade elétrica	150
5.5.1.3 Curva de estabilização	152
5.5.2 Manganês	157
5.5.2.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Mn	157
5.5.2.2 pH e condutividade elétrica	160
5.5.2.3 Curva de estabilização	162
5.5.3 Ferro	167
5.5.3.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Fe	167
5.5.3.2 pH e condutividade elétrica	171
5.5.3.3 Curva de estabilização	173
5.5.4 Fluoreto	177
5.5.4.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do F ⁻	177
5.5.4.2 Curva de estabilização	183
5.6 Ensaio de difusão	187
5.6.1 Compactação do solo	187
5.6.2 Alumínio	188
5.6.2.1 Reservatório	188

5.6.2.2 <i>Corpo-de-prova</i>	191
5.6.3 <i>Manganês</i>	193
5.6.3.1 <i>Reservatório</i>	193
5.6.3.2 <i>Corpo-de-prova</i>	195
5.6.4 <i>Ferro</i>	197
5.6.4.1 <i>Reservatório</i>	197
5.6.4.2 <i>Corpo-de-prova</i>	200
5.6.5 <i>Fluoreto</i>	202
5.6.5.1 <i>Reservatório</i>	202
5.6.5.2 <i>Corpo-de-prova</i>	204
5.6.6 <i>Valores do coeficiente de difusão molecular</i>	207
5.6.7 <i>Comportamento dos elementos químicos no solo</i>	208
5.7 <i>Aplicação dos dados dos ensaios de adsorção em lote e difusão</i>	209
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	217
6.1 <i>Ensaio de coluna</i>	217
6.2 <i>Ensaios de adsorção em lote e difusão</i>	218
6.3 <i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	220
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221

1. Introdução

1.1 Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas – UTM-Caldas

A Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas (UTM-Caldas) foi o primeiro empreendimento de lavra e tratamento de minério de urânio a operar no Brasil. A unidade pertence, atualmente, às Indústrias Nucleares do Brasil S. A. (INB), estatal à qual é conferida, por lei, a execução das atividades industriais do ciclo do combustível nuclear, que são monopólio estatal da União (CIPRIANI, 2002). O complexo industrial no período de sua operação era constituído de uma mina a céu aberto, submersa em sua parte mais baixa, de áreas de bota-foras para disposição de material de decapagem e baixo teor de minério, instalações de tratamento físico de minério, usina de tratamento químico para extração de urânio por processo hidrometalúrgico, bacia de rejeitos e uma fábrica desativada de ácido sulfúrico, além de instalações que funcionam a área administrativa.

A usina foi inaugurada em 1982 e, em 1996, teve suas atividades de lavra e de tratamento do minério de urânio paralisadas, as quais atualmente estão em fase de descomissionamento.

Descomissionar significa implementar medidas, no final da vida útil de uma instalação nuclear, com objetivos de realinhamento entre a situação pré-operacional e o ambiente atual,

almejando a liberação do local para uso irrestrito (IAEA, 1994). O retorno à situação original é inviável, porém, podem ser empregadas barreiras naturais e tecnologias que propiciem a liberação de contaminantes abaixo dos limites estabelecidos ou abaixo de valores considerados não prejudiciais ao meio ambiente e saúde humana (MACACINI, 2008).

A UTM-Caldas está implantada no município de Caldas, localizado no Planalto de Poços de Caldas, região sudoeste do Estado de Minas Gerais, em local denominado Campo do Cercado, a uma distância máxima de 30 km das principais cidades da região como Andradas, Águas da Prata, Caldas e Poços de Caldas, e situado nas principais bacias hidrográficas do Planalto, tais como a bacia do Rio Verde que verte para a cidade de Caldas, e a bacia do Ribeirão das Antas, que se direciona para Poços de Caldas (WIKMANN, 1998).

A média pluviométrica anual medida na estação meteorológica da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, dos anos de 2005 a 2010, foi em torno de 1750 mm e a temperatura anual média em torno de 19,2° C. Na Figura 1.1 é mostrado um mapa esquemático da região do Planalto de Poços de Caldas onde pode ser vista a localização da UTM-Caldas.

A mina de urânio localizada dentro da UTM-Caldas foi projetada inicialmente uma escavação da ordem de 85 milhões m³ para produzir 5.100 toneladas de urânio. Em 1983, foi feita uma reavaliação da jazida e o projeto de lavra foi redefinido, prevendo-se uma redução da escavação para aproximadamente 58 milhões de m³. A cava da mina, onde houve a escavação e a extração do minério, possui um diâmetro de 1200 m e uma profundidade máxima de, aproximadamente, 200 m.

O teor de corte da mina foi definido em 170 mg kg⁻¹ de urânio no minério e todo material lavrado, com teor inferior a isso foi considerado como estéril, vindo a se constituir no rejeito sólido da mina. O minério lavrado era estocado no pátio de alimentação do britador primário e o material estéril era encaminhado até o local previsto para sua deposição e disposto em pilhas a céu aberto, chamadas de Pilhas de Estéreis (PE) (CIPRIANI, 2002).

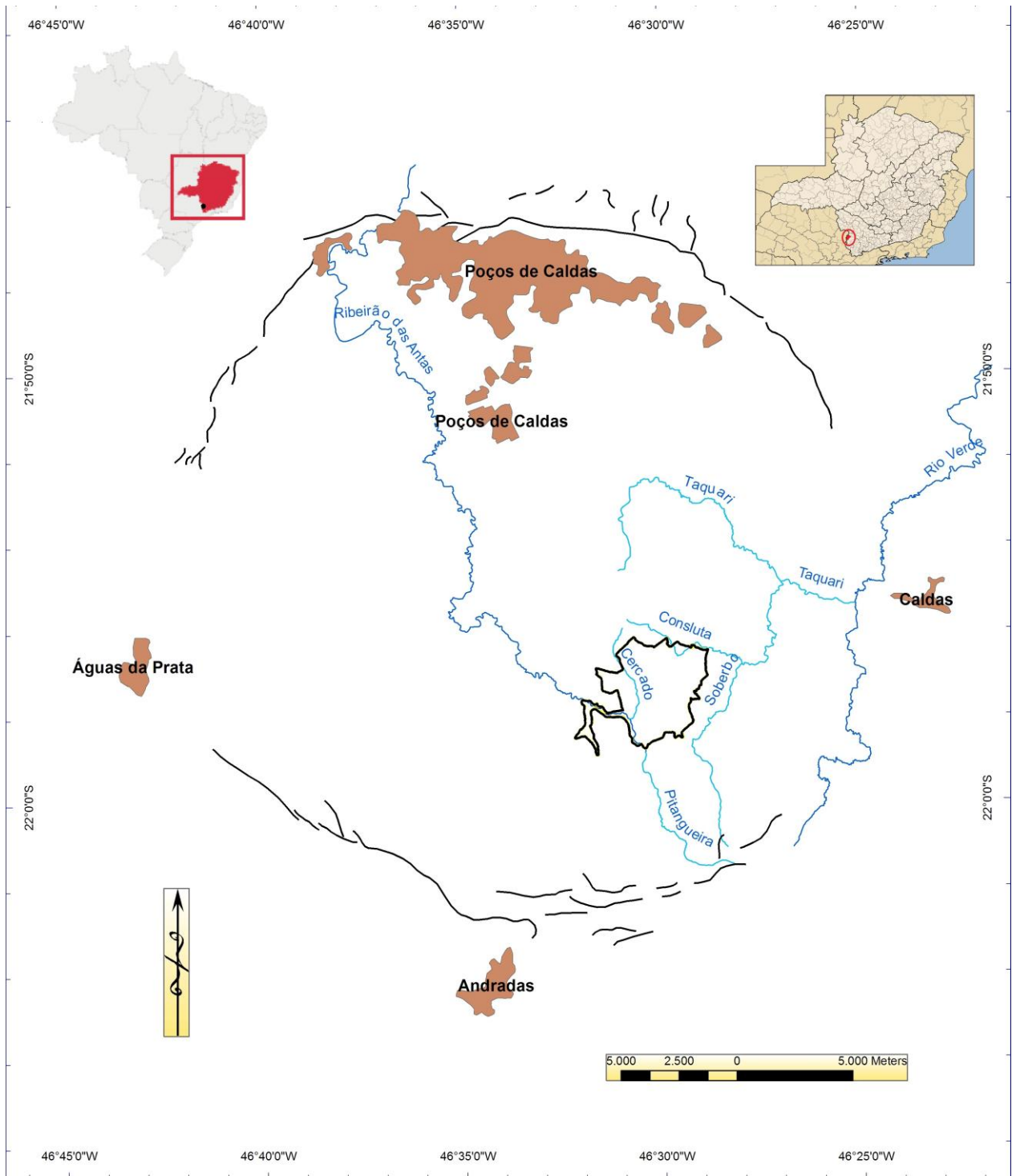


Figura 1.1 Localização da UTM-Caldas no Planalto de Poços de Caldas.

1.2 Pilhas de Estéreis – PE

As principais pilhas de estéreis (PE) que são mais preocupantes, sob ponto de vista da proteção ambiental, são a PE-4, foco deste trabalho, e a PE-8. Na montagem de ambas, minérios com teor de urânio abaixo do limite de corte (denominado estéril) foram depositados sobre o vale e leito dos Córregos do Consulta e do Cercado, respectivamente. Devido à técnica usada para deposição do material nas pilhas de estéreis, em camadas horizontais ou em “ponta de aterros”, as mesmas possuem em sua base canais de drenagem formados pelos matacões de rocha (CIPRIANI, 2002).

A PE-4 ocupa uma área de 56,9 ha e contém $12,4 \times 10^3 \text{ m}^3$ de estéreis, com altura de talude de 90 m e inclinação de 70 graus. O estéril foi descarregado a partir de caminhões, diretamente sobre a crista da face do depósito, sem qualquer controle e/ou processo de compactação. O estéril que constitui a pilha é, em sua totalidade, material retirado da lavra do corpo B, que este possuía dimensões em torno de 400 x 500 m de extensão e 400 m de profundidade, e era constituído de uma textura tinguaitica, constantemente impregnada por pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio (CIPRIANI, 2002).

De acordo com Wiikmann (1998), não foram observados quaisquer indícios de feições geológico-geotécnicas insatisfatórias e que pudessem trazer problemas de suporte de carga na fundação do aterro, como a instabilidade ou ruptura do mesmo. Segundo o autor, o vale era constituído exclusivamente por uma superfície contínua de solo de alteração (saprolito) de rochas alcalinas, de elevada rigidez, chegando a exibir resistência de uma rocha branda, geralmente capeado por uma camada quase contínua de 30 cm de espessura de cascalho limonítico com argila e areia de diâmetros variados entre 3 a 10 cm. Além disso, não havia sido detectada a presença de turfas ou solos moles nos talvegues e nas margens do córrego e tributários.

Ainda de acordo com Wiikmann (1998) e também de acordo com Franklin (2007), o fundo do vale onde está depositada a PE-4 havia sido preparado previamente com a construção de drenos profundos para possibilitar o escoamento das águas, constituídos de matações de rochas estéreis recobertos com material de transição (rochas estéreis com granulometria fina) e argila, mas, segundo Cipriani (2002), não havia sido realizado nenhum tipo de preparação de fundo do vale para receber o material que nele foi depositado.

O Córrego do Consulta foi desviado do seu sentido natural por uma canaleta e lançado a jusante da PE-4 a fim de evitar o acúmulo de água dentro da pilha, o que poderia causar sua instabilidade. Visando diminuir a infiltração da água de chuva para dentro da pilha de estéril e, conseqüentemente, o aumento da produção de água ácida a jusante da PE-4, efetuou-se a impermeabilização do topo da pilha com aplicação de uma camada de argila, de cerca de 20 a 30 cm de espessura. Com a grande variação granulométrica do material depositado e sua instabilidade com a infiltração da água da chuva, a camada impermeabilizante foi carregada para dentro da pilha, perdendo sua função.

1.3 Drenagem Ácida

O principal mecanismo responsável pela drenagem ácida a partir de rejeitos de mineração é a oxidação de minerais sulfetados presentes no minério ou disseminado na rocha encaixante. Esses minerais são estáveis em condições de sub-superfície, mas uma vez expostos ao oxigênio, umidade e agentes biológicos existentes na superfície da terra, se oxidam podendo gerar acidez. Dentre as variedades de sulfetos, a pirita (FeS_2), por sua relativa abundância na crosta terrestre, é o sulfeto mais comumente responsável pela ocorrência de drenagens ácidas, a exemplo do que acontece na mina de urânio de Caldas (FLANKLIN, 2007).

De acordo com a autora supracitada, a reação de oxidação da pirita é um processo complexo, ocorrendo em várias etapas. Num primeiro momento, os produtos da oxidação são o íon ferroso e o ácido sulfúrico. Entretanto, o íon ferroso (Fe^{2+}) se oxida a íon férrico (Fe^{3+}), que em condições ácidas atua como um poderoso agente oxidante, permitindo que mais pirita sofra oxidação e estabelecendo uma reação autocatalítica.

O íon férrico irá oxidar outros sulfetos metálicos, convertendo sulfetos amplamente insolúveis em sulfatos mais solúveis. A água infiltrando no material piritoso assimila (ou dissolve) o ácido e os compostos metálicos, dando origem às altas concentrações de metais e sulfatos, características das drenagens ácidas.

O nível de acidez (pH) e a composição da água de drenagem vão depender das reações químicas com minerais consumidores de ácido (como o carbonato e alumino-silicato), eventualmente presentes no sistema.

O pH da água efluente da PE-4 varia entre 3 e 3,5 e possui altas concentrações de elementos químicos e íons tais como alumínio, manganês, ferro, fluoreto entre outros e elementos radioativos como urânio, rádio e tório. Uma imagem da drenagem ácida observada na base da PE-4 pode ser vista na Figura 1.2.



Figura 1.2 Água ácida que aflora na base da PE-4.

A drenagem ácida da PE-4 (Figura 1.2) era inicialmente lançada diretamente no córrego do Consulta. Após a constatação do lançamento do efluente por parte da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), órgão regulador e fiscalizador da unidade, foram exigidos a construção de uma bacia de captação da água ácida e o tratamento da mesma para neutralização da acidez, para a precipitação dos radionuclídeos e metais pesados e para a decantação dos sólidos em suspensão, antes do lançamento da mesma para o meio ambiente (CIPRIANI, 2002).

1.4 Bacia de Captação Nestor Figueiredo – BNF

Em 1989, a INB construiu uma barragem próxima a base da PE-4, dando origem à bacia de retenção D5 (também denominada Bacia Nestor Figueiredo ou BNF), que visa à captação de quase toda a água que percola pela PE-4, além de receber parte do escoamento superficial (“*runoff*”) da mesma pilha. Esta bacia possui uma área aproximada de 2170,5 m², uma estação de bombeamento com dois conjuntos motos-bombas centrífugas, para elevação de água e lançamento até a cava da mina. Posteriormente, a água contida na cava da mina é bombeada para a Área Industrial (AI-440) e sofre tratamento com cal hidratada, para elevação do pH e remoção de metais pesados e radionuclídeos.

Após esta etapa, o efluente é lançado nas bacias D3 e D4 para a decantação do material precipitado, sendo depois lançado no Córrego do Cercado, um dos afluentes do Rio das Antas. A Figura 1.3 mostra um mapa onde a área da UTM-Caldas está demarcada com as localizações da cava da mina, das PE - 4 e PE - 8 e da bacia de rejeitos e suas respectivas bacias de retenção (D1, D2, D3, D4 e D5), nas quais o efluente é tratado para liberação no ambiente.

Os excedentes de água da bacia de retenção BNF, quando a capacidade de bombeamento é superada, vertem por um canal, situado na margem esquerda do córrego, para descarregar as águas à jusante do sistema. Há registros de que este canal chega a conduzir vazões significativas em épocas de chuva. Também são observadas fugas de águas ácidas (pouco significativas) no pé da barragem da BNF. Em função dessas evidências, em 2000, a INB providenciou o desvio de parte das águas pluviais que aportavam à piscina BNF, diminuindo a sua vazão de cheia. Com essas medidas, a INB pôde controlar os episódios de transbordamento da BNF (MDGEO, 2000).

O tratamento, não planejado inicialmente, das águas de drenagem da PE-4, resultou em um aumento de 60 a 80% no volume de águas tratadas, nos anos de 1990 e 1991, em relação ao

ano de 1989 (PRADO, 1994), sendo esta tendência mantida daí em diante. Uma vista da BNF pode ser observada na Figura 1.4.

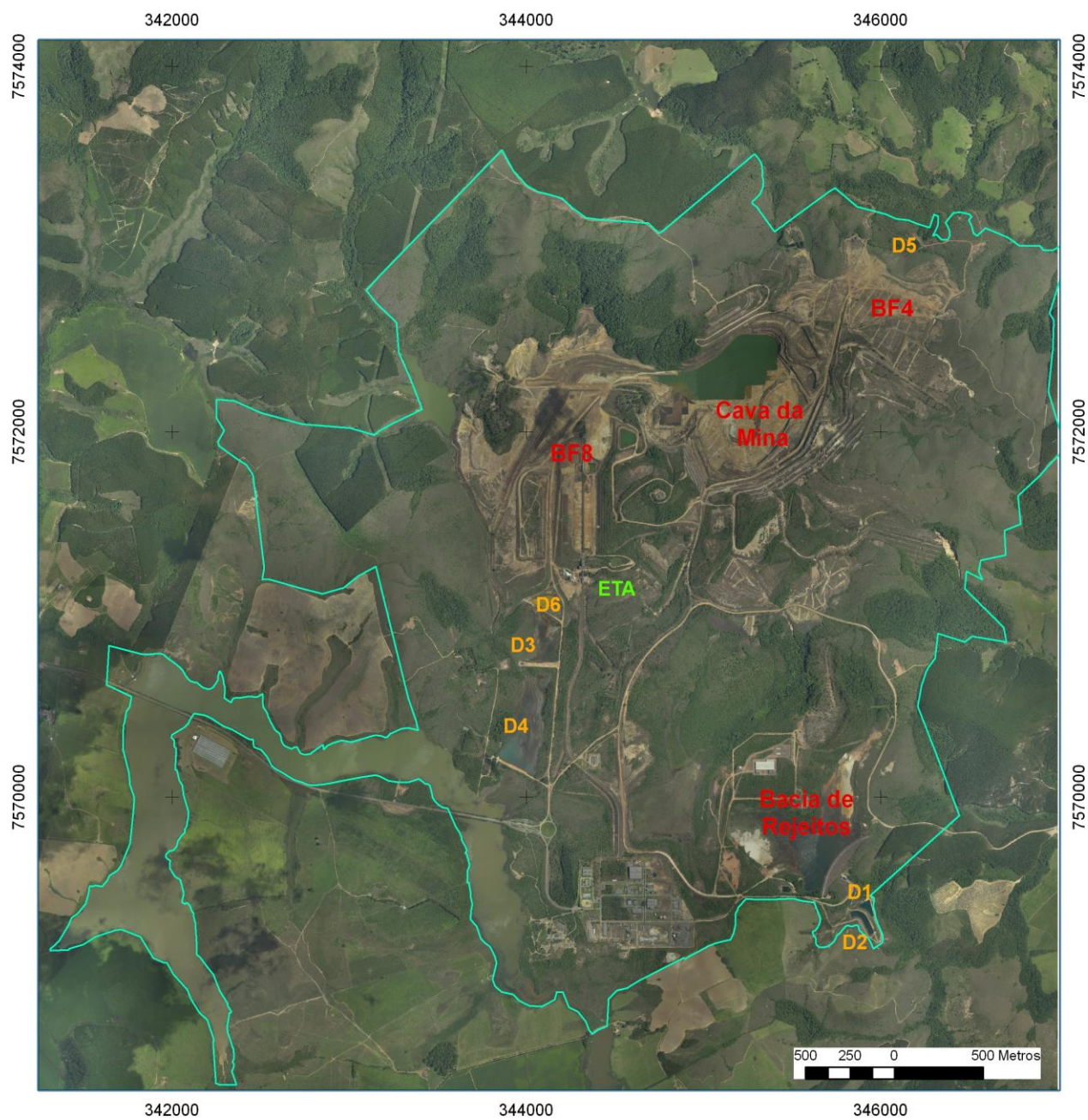


Figura 1.3. Mapa geral da área da UTM-Caldas.



Figura 1.4. Vista da Bacia Nestor Figueiredo.

1.5 Motivação do Trabalho

A motivação para esta pesquisa foi inspirada na questão ambiental envolvida na área onde este trabalho foi realizado. O descomissionamento da UTM-Caldas tem exigido extensos estudos ambientais, muitos inéditos no Brasil, a fim de embasar os projetos de recuperação da área degradada.

Esta pesquisa tem sido a primeira sobre Geotecnia Ambiental a ser realizada na UTM-Caldas. A área escolhida para o seu desenvolvimento é a mais crítica, em relação ao impacto ambiental negativo causado pela instalação da Pilha de Estéril número 4 (PE-4) em um fundo de vale e geração de drenagem ácida.

A falta de informações, conjuntamente com a obtenção de informações contraditórias nos estudos realizados na PE-4, encontrados na literatura técnico-científica, como por exemplos, as características e as propriedades dos solos, os detalhes de execução da bacia de captação da drenagem ácida proveniente na PE-4, dentre outros, foram relevantes para desenvolvimento e direcionamento da pesquisa sobre a camada impermeabilizante de fundo desta bacia.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi selecionar distintos tipos de solos, localizados na área da UTM-Caldas, e a partir de ensaios geotécnicos e químico-mineralógicos escolher um deles que poderia ter como finalidade a utilização como material impermeabilizante da fundação da bacia de captação de drenagem ácida da PE-4, Nestor Figueiredo (BNF).

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- a) Realizar a caracterização geotécnica e químico-mineralógica de 6 tipos de solos encontrados na área de estudo;
- b) Realizar a caracterização química da água ácida da BNF;
- c) Realizar ensaio de coluna com o solo da base da BNF e com a água ácida da saída da PE-4;

- d) Realizar ensaios de adsorção em lote (*batch test*) com o solo com maior desempenho geotécnico e químico-mineralógico, com elementos químicos e concentrações encontradas na água ácida;
- e) Realizar ensaios de difusão com o solo de maior desempenho geotécnico e químico-mineralógico, com concentrações de elementos químicos encontrados na análise química da água ácida;
- f) Realizar análises desses ensaios a fim de contribuir para o entendimento do transporte de soluções típicas do local, propondo a utilização desse solo, a princípio, como barreira impermeabilizante da BNF;

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Os solos argilosos

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

A NBR 7181 (1984) define a argila como a fração do solo, cujas partículas apresentam um diâmetro inferior a 0,002 mm e que, em contato com a água, adquire plasticidade. A fração argila, no entanto, não é constituída só de partículas que apresentam plasticidade. É constituída de diversos tipos de partículas, que podem ser classificadas de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação das argilas em função do tipo de partícula.

(Lambe e Whittman, 1972).

	Argilo minerais	
Substâncias inorgânicas	Minerais não argílicos	Hidróxido de Fe e Al Quartzos Micas Feldspatos Calcita e dolomita
Substâncias orgânicas	Vegetal (húmus) Animal (microorganismos)	

De acordo com Pinto (2006), os argilo-minerais são, fundamentalmente, silicatos hidratados de alumínio, que apresentam plasticidade, troca catiônica, dimensões geralmente inferiores a 2 microm e forma lamelar e alongada. E segundo o mesmo autor, os argilo-minerais compreendem uma grande família de minerais, que podem ser classificados em diversos grupos, conforme a estrutura cristalina e as propriedades semelhantes. Os principais grupos de argilo-minerais são os das caulinitas, ilitas e montmorillonitas.

3.1.1 Método de identificação das argilas

Existem vários métodos para identificar os argilo-minerais como Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termo Gravimétrica (ATG), Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria Infravermelho (GRIM, 1953). Os mais utilizados e há muito tempo são Difração de Raios-X e a Análise Térmica Diferencial.

Na ATD, se determina a temperatura em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas, quando o material de estudo é aquecido e comparado com um material inerte (geralmente alumina) (MUSSO, 2008). Para minerais puros, nos termogramas se observam picos endotérmicos e exotérmicos que permitem a identificação precisa do argilo-mineral. Misturas de argilo-minerais geram picos em posições e intensidades intermediárias, proporcionalmente a quantidade de cada mineral presente (GRIM, 1953). Existem diversos manuais que apresentam termogramas de minerais puros e misturas, como Grim (1953), Mackenzie (1957) e Santos (1989).

O método de DRX é usado para determinar os parâmetros da estrutura cristalina, normalmente determina-se o espaçamento basal porque permite discriminar entre os grupos da caulinita (1:1) e illita e montmorillonitas (2:1). Em amostras orientadas, o método permite determinar qual espécie de argila está presente, tanto para amostra de monomineral, como para misturas de minerais por meio de um tratamento prévio. Os tratamentos comuns são: expandir o espaçamento basal com uma substância orgânica como etilenoglicol e colapsar a estrutura aquecendo a amostra a 550 °C por duas horas (MUSSO, 2008).

3.1.2 Estrutura dos argilominerais

Os argilominerais pertencem à família dos filosilicatos e contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 (T= Si, Al). Os tetraedros compartilham entre si 3 oxigênios e o quarto aponta a qualquer direção (Figura 3.1), conformando um hexágono. Os octaedros estão constituídos por cátions di e trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) oxigênios e hidroxilas (Figura 3.2), formando a folha octaédrica de forma hexagonal. A unidade estrutural de um argilomineral contém uma ou duas folhas tetraédrica ligadas a uma folha octaédrica e aos cátions na intercapa (GRIM, 1953).

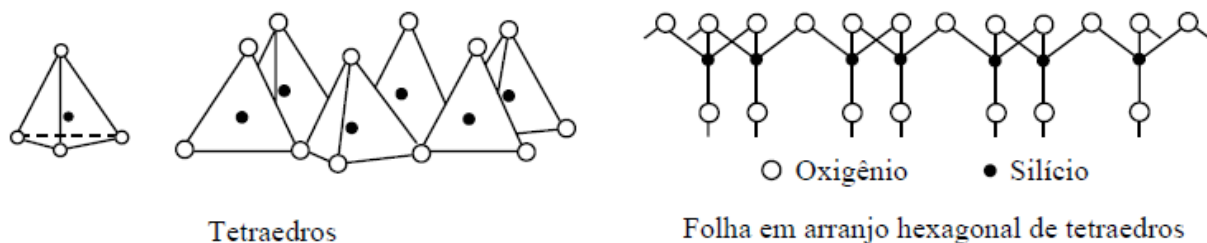


Figura 3.1 – Unidade cristalina dos tetraedros e folha tetraédrica, modificado de (Pinto, 2006).

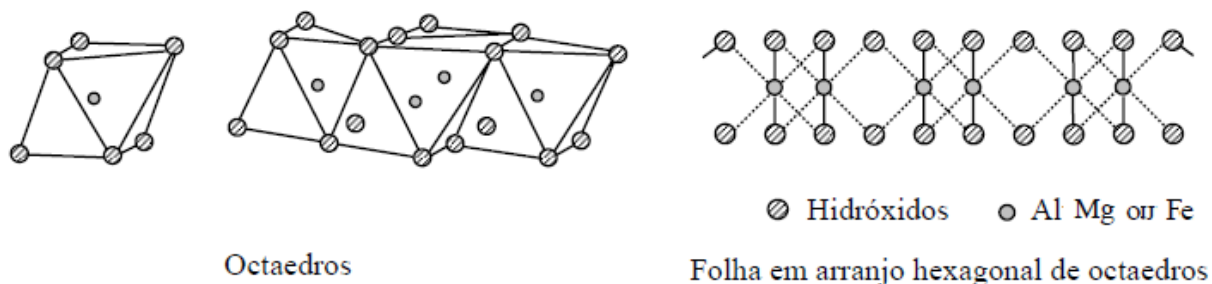


Figura 3.2 - Unidade cristalina dos octaedros e folha octaédrica, modificado de (Pinto 2006).

O grupo do caulim é composto por estrutura 1:1 (uma folha tetraédrica: uma folha octaédrica) como apresentado na Figura 3.3.a. Compõem este grupo a caulinita, a dickita e nacrita. Nas caulinitas a unidade básica é empilhada na direção do eixo cristalográfico c, sendo esta estrutura mantida por ligações de Van der Waals e pontes de hidrogênio (GRIM, 1953).

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

A estrutura das caulinitas é formada pelo empilhamento destas unidades, sendo a união entre o plano de hidroxilas de uma unidade com o plano de oxigênio de outra unidade feita por ligações de hidrogênio (JENNY, 1941). Frequentemente, as caulinitas são constituídas de 6 unidades estruturais, representada na Figura 3.3.b.

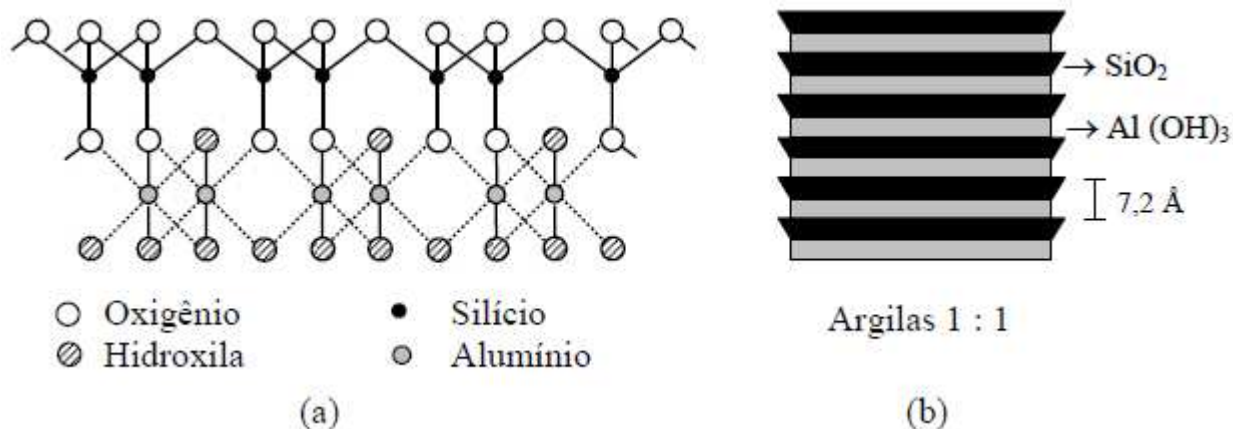


Figura 3.3 - Unidade estrutural das caulinitas (Pinto, 2006).

As ligações de hidrogênio são fracas, mas suficientemente fortes para evitarem a penetração da água entre as unidades estruturais. Por esta razão, as caulinitas apresentam pequena expansão, difícil dispersão na água e baixa plasticidade. Como as valências livres estão apenas nas extremidades, às capacidades de adsorção de água e de permuta catiônica são pequenas (PINTO, 2006).

O grupo das esmectitas é composto por estrutura 2:1 (duas folhas tetraédricas: uma folha octaédrica), mostrado na Figura 3.4.a. Compõem este grupo a montmorillonita, beidellita, hectorita, saponita. São formadas por folhas contínuas nos eixos cristalográficos a e b, empilhando-se as camadas na direção do eixo c mediante ligações de Van der Waals e com os cátions que compensam a deficiência de carga (GRIM, 1953).

A deficiência de carga se concentra, em sua maioria, na folha tetraédrica pela substituição de silício por alumínio e varia de 0,2 a 0,6 por célula unitária. O espaçamento basal dos minerais deste grupo varia de 1,23 a 1,51 nm em função do tipo de cátions na intercapa (Na 1,23 nm; Ca 1,50 nm). Neste caso esta faixa de espaçamento basal é coincidente com outros grupos (Clorita, Vermiculita) sendo necessários tratamentos nas amostras para identificá-las mediante o método de Difração de Raios X (DRX) (JENNY, 1941).

O grupo das montmorilonitas apresenta a folha octaédrica composta por magnésio e ferro, e uma dupla camada de moléculas de água no espaço intercâmara, conforme esquema da Figura 3.4.b. A deficiência de carga varia de 0,6 a 1,0 por célula unitária, localizada principalmente na folha tetraédrica e balanceada por potássios unidos com ligações muito fortes à estrutura do mineral. O espaçamento basal na direção do eixo cristalográfico c é de 1,4 nm quando se acha hidratado, dependendo do tipo de cátion intercâmara pode ter espaçamento basal de 1,05 a 1,22 nm.(GRIM, 1953).

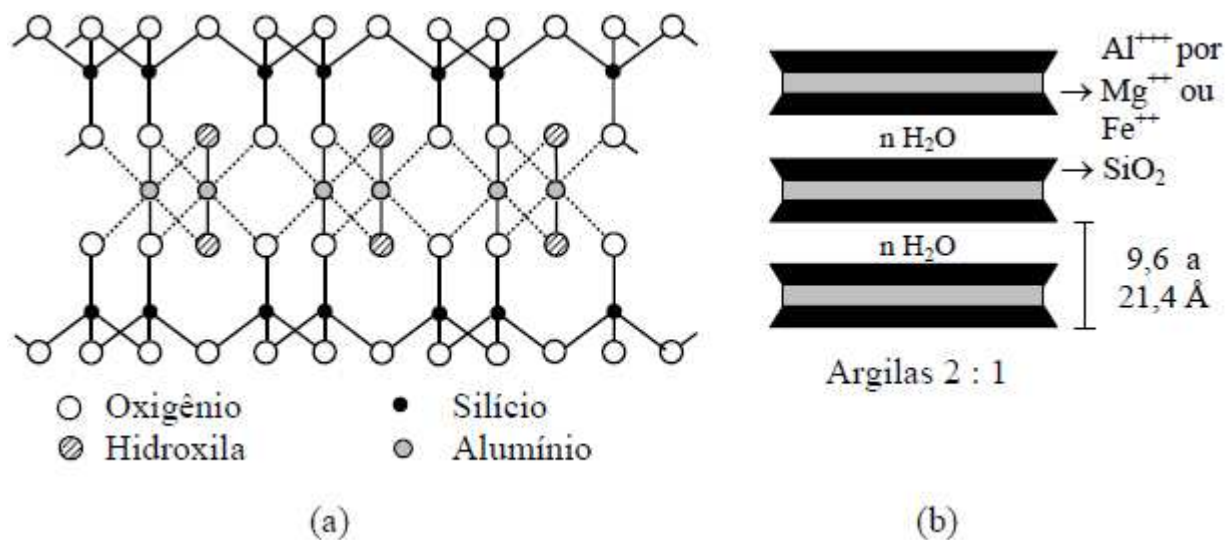


Figura 3.4 - Unidade estrutural da montmorilonita (Pinto, 2006).

Como a água penetra com grande facilidade entre as camadas estruturais, as montmorillonitas são de fácil dispersão na água, grande expansão e alta plasticidade. Possuem grande capacidade de adsorção de água e de permuta catiônica, porque, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades, possuem cargas negativas nas superfícies das unidades estruturais (PINTO, 2006).

O grupo das micas-ilita é composto por estrutura 2:1 (duas folhas tetraédricas: uma folha octaédrica). Compõem este grupo a ilita, a glauconita, a wonosita. A ilita tem a folha octaédrica composta por alumínio e só algumas apresentam quantidades variáveis de ferro e magnésio. Diferencia-se da muscovita por apresentar 1 de cada 6 silício da folha tetraédrica substituído por alumínio, enquanto que na muscovita é de 1 a cada 4. Por esse motivo, tem menor deficiência de carga e apresenta menor quantidade de potássio na intercamada.

As partículas de ilita são menores que as de muscovita. A deficiência de carga varia de 0,6 a 1,0 por célula unitária, localizada principalmente na folha tetraédrica, e balanceada por potássios unidos com ligações muito fortes à estrutura do mineral. O espaçamento basal dos minerais deste grupo é de 1,0 nm, sendo um dos caracteres que permitem a rápida identificação mediante o método de Difração de Raios X (DRX) (GRIM, 1953).

De acordo com o mesmo autor, a unidade estrutural básica das ilitas é a mesma das montmorillonitas (Figura 3.5.a). O esquema estrutural das ilitas está representado na Figura 3.5.b. O cátion potássio (K^+) é o que melhor se adapta às malhas hexagonais dos planos de oxigênio das camadas de tetraedros de sílica e não é deslocado por outros cátions.

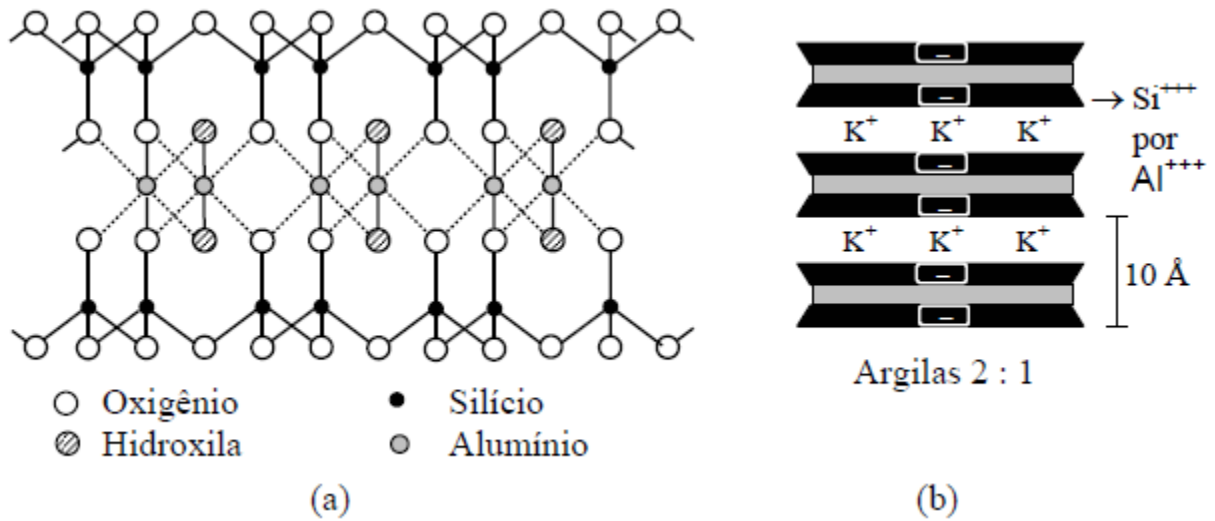


Figura 3.5 - Unidade estrutural da ilita (Pinto, 2006).

A capacidade de adsorção de água e de permuta catiônica é devida, apenas, às ligações quebradas das extremidades das camadas e, portanto, é pequena. Quando, nas ilitas, a substituição do silício das camadas de tetraedros por alumínio for pequena, as ligações entre as unidades estruturais proporcionadas pelos cátions K^+ podem ser deficientes e permitirão a entrada de água. Quando isso ocorre, as propriedades das ilitas se aproximam das propriedades das montmorillonitas (PINTO, 2006).

3.1.3 Propriedades das argilas

3.1.3.1 Capacidade de troca catiônica – CTC

A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicador da quantidade de íons positivos que um solo é capaz de reter em determinadas condições e trocar por quantidades estequiometricamente equivalentes de outros íons do mesmo sinal o que torna uma característica físico-química fundamental dos solos (RAIJ, 1969).

Outra definição de CTC é quantidade de cátions extraído da superfície das argilas e demonstra a habilidade do solo de reter e trocar íons positivos na interface sólido/líquido, fator imprescindível no estudo de contaminação dos solos. A superfície específica da fração fina, por sua vez, possui relação direta com a retenção de contaminantes, pois partículas de maior área exposta desenvolvem mais carga em sua superfície e, conseqüentemente, retém mais os compostos existentes na solução (LEITE, 2001).

A CTC do solo é um importante parâmetro para indicar a capacidade de retenção de contaminantes na fase sólida do solo, no qual, quando apresentam elevados valores de CTC, têm, em geral, maior capacidade de adsorção de metais do que os solos de baixa capacidade de troca (LAKE, 1987).

A CTC varia de poucos cmol kg^{-1} em argilo-mineral 1:1, a mais de 100 cmol kg^{-1} em argilo-mineral 2:1. Os cátions trocáveis mais abundantes são aquelas normalmente liberado na solução do solo e das águas subterrâneas pelo intemperismo do silicato: Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} e K^{+} , e em baixos valores de pH, Al^{3+} e H^{+} (JENNY, 1941).

Alguns autores apresentam valores de CTC variados para alguns dos minerais existentes na fração coloidal inorgânica de solos, por exemplo, Pichler (1957) apresenta os limites de 60 a 150 mequiv. por 100 gramas para a montmorilonita; de 20 a 60 para a illita; de 1 a 20 para a caulinita. Buckman e Brady (1960) indicam 100 para a montmorilonita, 30 para as micas hidratadas, 8 para a caulinita e 4 para os óxidos hidratados de ferro e alumínio. Grim (1963) dá os limites de 100 a 150 para a vermiculita; de 80 a 150 para a montmorilonita; de 10 a 40 para a illita

e a clorita; de 5 a 10 para a haloisita-2H₂O; de 40 a 50 para a haloisita-4H₂O; de 3 a 15 para a caulinita.

Os íons, quando mantidos na superfície negativamente carregada do solo, por ação de sua força eletrostática têm nas suas valências o fator de maior importância na determinação da adsorção. Para íons de mesma valência, a preferência de adsorção está relacionada ao raio hidratado do cátion ou à sua energia de hidratação (WEAST *et al*, 1978).

Na maioria dos solos, há uma forte conexão entre o pH e os cátions dominantes no complexo de adsorção: em pH < 5, Al³⁺ é consideravelmente solúvel. Por conta de sua alta valência, Al³⁺ pode deslocar outros cátions no complexo de adsorção, mesmo que a sua concentração na solução do solo seja relativamente baixa, como é o caso de pH entre 4,5 e 5. Em valores de pH entre 5 e 7, as concentrações de eletrólitos são normalmente baixos e Ca²⁺ é o cátion dominante. Em valores de pH entre 7,5 e 8,5, o solo geralmente contém carbonato de cálcio (CaCO₃) livre (JENNY, 1941).

Segundo o autor supracitado, a presença de carbonato de cálcio provoca uma dominância de Ca²⁺ no complexo de adsorção, mas concentrações de eletrólitos são geralmente ainda baixas (exceto na presença de gibbsita). Os valores de pH acima de 8,5 são geralmente causadas pela presença de íons monovalentes muito solúveis (Na⁺, K⁺), e a concentração de Ca²⁺ é substituída pela de HCO₃⁻, o que aumenta a fração do complexo de adsorção ocupados por cátions monovalentes. Isso causa uma combinação de alta concentração de eletrólitos com uma alta saturação de íons monovalentes

O tipo de colóide influencia o tipo de cátion a ser adsorvido, já que colóides que apresentam maior CTC por unidade de área superficial têm, geralmente, preferência por cátions de maior valência (BOHN *et al*, 1979).

A baixa capacidade de adsorção para valores de pH relativamente baixos é atribuída ao aumento da competição pelos íons H^+ e Al^{3+} , resultantes da dissolução da argila (USEPA, 1999). Ao contrário do que ocorre com os cátions, a adsorção de ânions é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH maiores que 8 (oito), em solos com argilominerais de carga variável, a capacidade de troca catiônica é consideravelmente maior, enquanto que, para valores abaixo de 4 (quatro), a troca aniônica pode ser significativa (BONAPARTE, 1982 *apud* COSTA, 2002) e, segundo McLean e Bledsoe (1992), a adsorção de ânions está correlacionado, além do pH, com o conteúdo de óxidos de Mn e Fe e potencial redox.

3.1.3.2 Dupla camada elétrica

A superfície dos colóides do solo possui carga elétrica líquida predominantemente negativa. Íons de carga positiva, que estão normalmente dissociados na solução do solo, tendem a permanecer na vizinhança desta superfície, atraídos pelo campo elétrico formado (BOLT, 1978).

Devido à maior concentração de íons de cargas opostas junto à superfície das partículas, o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e algumas dessas cargas são levadas para locais mais distantes da superfície, constituindo a chamada dupla camada difusa (LEITE, 2001). A união da camada elétrica e da difusa é denominada como dupla camada iônica (Figura 3.6). Na Tabela 3.2 apresentam-se algumas características de cargas de superfície de alguns minerais de argila.

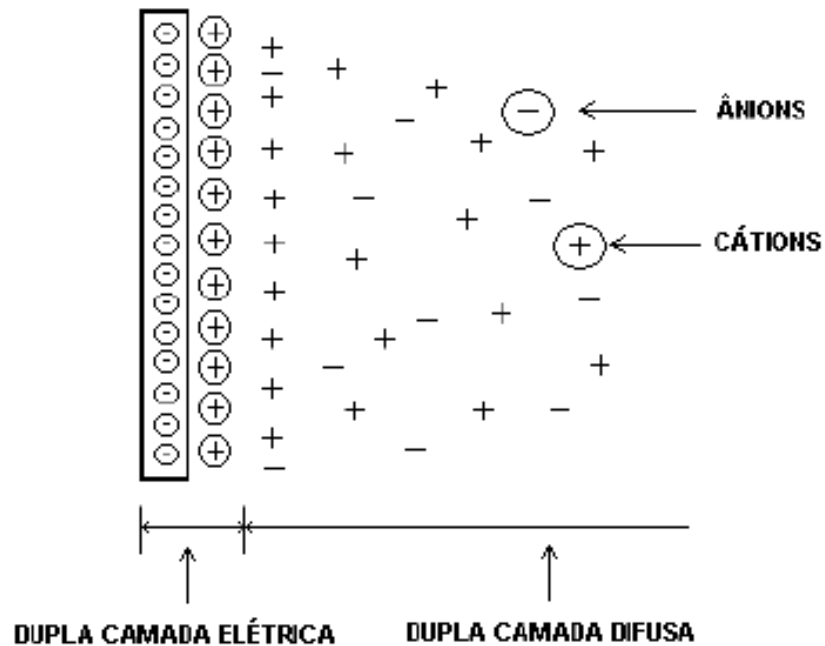


Figura 3.6 – Formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada, modificado de (Leite, 2001).

Segundo Mitchell (1993), a teoria matemática da dupla camada iônica, também conhecida como Gouy – Chapman baseia-se nos princípios: a) que os íons da dupla camada não interagem entre eles, b) que a carga na superfície da argila é uniformemente distribuída, c) que a partícula da argila é muito maior em relação à espessura da dupla camada e d) que a distribuição dielétrica do meio é independente da posição considerada. A densidade de carga (σ) junto à superfície da partícula é normalmente estabelecida pelas equações de Gouy – Chapman e a de Stern.

Tabela 3.2 – Características das cargas de alguns minerais de argila. (Yong et al, 1992).

Argilo-mineral	Descrição da estrutura	CTC cmol kg ⁻¹	Superfície específica m ² g ⁻¹	Fonte da carga	Características da carga de superfície
caulinitas	1:1 fortes pontes de H	5-15	15	Arestas quebradas,	Fixas e variáveis
ilitas	2:1 fortes ligações de K	25	80	Arestas quebradas, substituição isomórfica.	Predominância de cargas fixas
cloritas	2:1 fortes ligações	10 - 40	80	Substituição isomórfica.	Predominância de cargas fixas
vermiculitas	2:1 ligações fracas de Mg	100 - 150	700	Substituição isomórfica.	Predominância de cargas fixas
montmorilonitas	2:1 ligações muito fracas	80 – 100	800	Arestas quebradas, substituição isomórfica.	Predominância de cargas fixas

A teoria de Gouy – Chapman, que relaciona a carga, concentração eletrolítica e potencial elétrico para uma superfície achatada e de tamanho infinito, e para uma distância infinita desta superfície, sofreu uma derivação realizada por Singh e Uehara (1986) *apud* Leite (2001) e é demonstrada pela equação (3.1):

$$\sigma = \left(\frac{2CURT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{zF \psi}{2RT} \quad (3.1)$$

Sendo:

σ – densidade de carga do colóide;

C – concentração molar do íon mais distante da superfície (mol L⁻¹);

U – constante dielétrica do fluido;

R – constante universal dos gases (8,31447(2) J mol⁻¹ K⁻¹);

T – temperatura absoluta do sistema (K);

F – constante de Faraday (96485,3399 C mol⁻¹);

z – valência do íon envolvido;

ψ – potencial elétrico da solução (J C⁻¹);

π – Pi (3,14159).

Segundo Mitchell (1993), o potencial elétrico é a concentração de íons em função da distância e é representado pela equação diferencial (3.2):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{e_e}{U} \sum zC \exp \left(\frac{-ze_e \psi}{k_B T} \right) \quad (3.2)$$

Sendo:

x – distância da superfície da partícula (m);

ψ – potencial elétrico da solução (J C⁻¹);

e_e – carga eletrônica (C);

z – valência iônica;

C – concentração molar do íon no campo elétrico (mol L^{-1});

k_B – constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);

U – constante dielétrica do fluido;

T – temperatura absoluta (K).

Pela teoria de Stern, a região próxima à superfície da partícula foi dividida em duas: a parte mais próxima constituída de íons adsorvidos é denominada Camada de Stern (Figura 3.7) e a camada onde se encontram os íons em difusão é chamada de Camada de Gouy. Separando essas camadas, encontra-se o plano de Helmholtz (OHP) (LEITE, 2001). Stern considerou o tamanho finito das partículas e sua possibilidade de adsorção específica o que diferencia a Teoria de Stern da Teoria de Gouy – Chapman. A Teoria de Stern é representada pela equação (3.3) e a Teoria de Gouy apresentada pela equação (3.4).

$$\sigma_s = \frac{N_i zF}{\left(\frac{I + N_A w_s}{MC_e} \right) \exp \left(- \frac{zF \psi_d + \Phi}{RT} \right)} \quad (3.3)$$

$$\sigma_G = \left(\frac{2C_e URT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{zF \psi_d}{2RT} \quad (3.4)$$

Sendo:

σ_S – carga na camada de Stern (C m^2);

σ_G – carga na camada de Gouy (C m^2);

N_i – número de sítios de sorção disponível por m^2 de superfície da espécie iônica i ;

N_A – número de Avogadro ($6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

M – massa molar do solvente (g mol^{-1});

w_s – densidade do solvente (kg m^{-3});

C_e – concentração eletrolítica (kmol m^{-3});

U – constante dielétrica do fluido;

Φ – potencial de adsorção específica (J);

d – espessura da camada de Stern (m);

T – temperatura absoluta do sistema (K);

F – constante de Faraday ($96485,3399 \text{ C mol}^{-1}$);

R – constante universal dos gases ($8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

ψ_d – potencial de Stern (V).

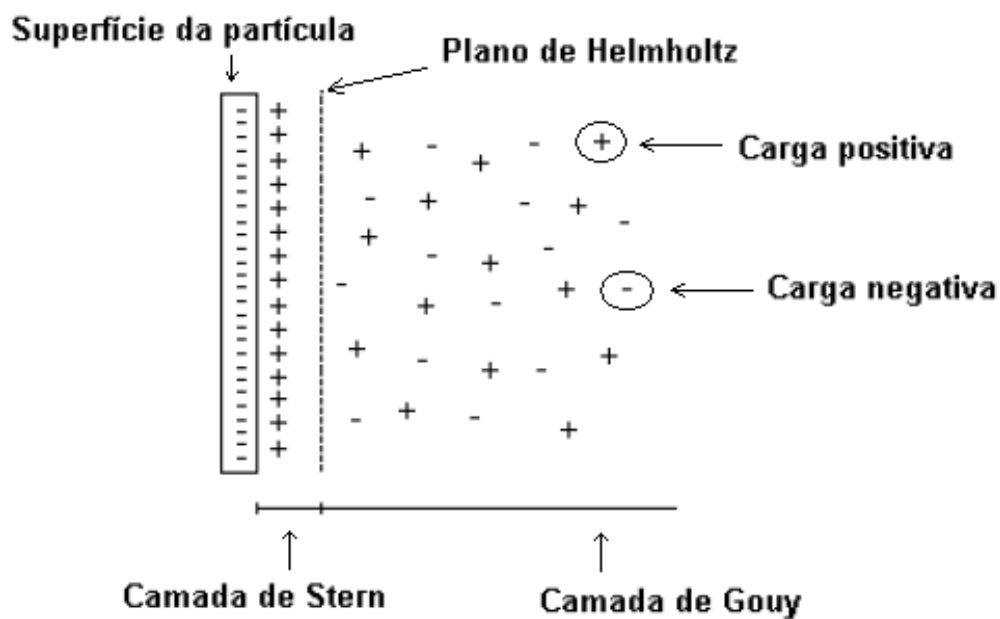


Figura 3.7 – Distribuição de íons junto à superfície da partícula segundo Teoria de Stern (Yong et al, 1992).

3.2 Metais potencialmente tóxicos no solo

A definição de metais pesados ou metais potencialmente tóxicos pode ser diferenciada por distintos autores. A mais conhecida é a definição baseada na densidade na qual são considerados metais pesados os elementos químicos que possuem densidade atômica maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ e que pertençam ao grupo de transição e de não transição da tabela periódica (MATOS *et al*, 1999).

Os metais existentes no solo são classificados em dois grupos: litogênicos e antropogênicos (CAMARGO *et al*, 2001). Os litogênicos são os metais liberados pela própria rocha, através de intemperismos e por processos bióticos e abióticos, depositados em sedimentos e oceanos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). Já os antropogênicos são os metais derivados de emissões industriais, efluentes de mineração, aterros e outros locais para disposição de resíduos e produtos químicos para nutrição de plantas e controle de pragas como fertilizantes e agrotóxicos (SOARES, 2004) e, segundo Zhang *et al* (2002), quanto mais intemperizado o solo, menor é a influencia da rocha nos níveis de metais encontrados.

Soares (2004) cita que o teor natural no ambiente de metal fornece importantes padrões de referências no estudo de contaminação e poluição do ambiente. Segundo CETESB (2001) os valores de referência para o interesse ambiental são obtidos em função da concentração natural desses elementos inorgânicos que ocorrem naturalmente no solo, levando em consideração as variações das suas propriedades.

Em solos tropicais, alguns metais estão apresentados em forma de óxido sendo os mais importantes os óxidos de ferro, alumínio e manganês, podendo ser encontrados em grandes quantidades conforme o progresso dos processos de intemperismo (SOARES, 2004). Os óxidos se devem à formação de minerais cristalinos dos solos tropicais, como a hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] e a goethita [$\alpha\text{-FeO(OH)}$], sendo os óxidos de ferro mais comuns. A gibbsita [Al(OH)_3] como

hidróxido, e a bohemita [γ -AlO(OH)] são os únicos dois óxidos de alumínio formados naturalmente nos solos tropicais (FONTES *et al*, 2001). O óxido de manganês mais comum é a birnessita [δ -MnO₂] pois neste elemento ocorrem frequentes substituições de Mn²⁺ e Mn³⁺ por Mn⁴⁺, formando diversos óxidos e hidróxidos de Mn, que pela sua pequena dimensão são ótimos sorventes de metais pesados (MAcKENZIE, 1979).

Os metais são cátions que apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea, devido à sorção na superfície da fração sólida do meio poroso (FETTER, 1993). A mobilidade pode ser maior em solos pouco intemperizados com pouca quantidade de argila, solos ácidos com baixa troca catiônica (CTC) e baixo teor de matéria orgânica, e esta mobilidade pode ser aumentada quando em competição com outros elementos de maior preferência adsorvidos pelo solo. (NASCENTES, 2006).

Os íons que interferem diretamente na manifestação de cargas superficiais são conhecidos por íons determinantes de potencial, representados pelos íons H⁺ e OH⁻. Com a distribuição de cargas nas superfícies dos colóides do solo, que pode ter um excesso ou um déficit de elétrons, e somando-se aos íons da solução no solo, formam-se uma dupla camada de cargas e com isso desenvolve-se um potencial elétrico máximo na superfície da partícula. Se a formação desta dupla camada for devida a imperfeições internas e substituições isomórficas estruturais na superfície das partículas, a densidade de carga é constante ao ponto que o potencial elétrico é variável, e se for formada pela adsorção de íons determinantes de potencial, a densidade de carga é variável e o potencial elétrico é constante e determinado apenas pela concentração destes íons na solução do solo que se manifestam em qualquer pH dos solos (FONTES *et al*, 2001).

A carga permanente (constante) pode ser negativa ou positiva e a substituição, em função do tamanho iônico, se faz de um elemento de menor para um de maior valência, o que diminui a concentração de cargas positivas na estrutura cristalina e o aumento de carga negativa na superfície do colóide. O ponto de carga zero (PCZ), segundo Sposito (1989), é o valor de pH na qual não ocorre o movimento das partículas num campo elétrico aplicado ou quando ocorre a

sedimentação ou floculação das mesmas; e este ponto ocorre quando a densidade de cargas for igual a zero. De acordo com McLean e Bledsoe (1992), as bordas dos minerais de argila também possuem carga dependente do pH. Estas bordas podem ser importantes locais de retenção de ânions em pH abaixo do PZC.

O PCZ pode aparecer em diferentes minerais do solo, em diferentes concentrações de H^+ (diferentes valores de pH), sendo este pH variando de 2 a 4 (alta atividade de H^+) para alguns óxidos de Si e Mn até pH 8 a 10 (baixa atividade de H^+) para alguns óxidos de Fe e Al (FONTES *et al*, 2001). Parks e Bruyn (1962) lembram que o PCZ representa o pH de máxima aglomeração de partículas e o menor potencial de solubilização do mineral. A Tabela 3.3 apresenta alguns valores de PCZ de alguns minerais.

Tabela 3.3. Ponto de Carga Zero de alguns minerais (Sparks, 1995).

Material	PCZ	Material	PCZ
α - Al_2O_3	9,1	$Fe(OH)_3$ (amorfos)	8,5
α - $Al(OH)_3$	5,0	MgO	12,5
γ - $AlOOH$	8,2	δ - MnO_2	2,8
CuO	9,5	SiO_2	2,0
Fe_3O_4	6,5	Feldspato	2 – 2,4
α - $FeOOH$	7,8	Caulinita	4,6
α - Fe_2O_3	6,7	Motimorilonita	2,5

A mudança no ambiente da solução do solo altera as suas cargas superficiais, que surgem nas bordas dos argilo-minerais, na matéria orgânica e na superfície dos óxidos metálicos cristalinos e amorfos. Os principais fatores que interferem na variação destas cargas são o pH, a força iônica e os metais ligantes, que são adsorvidos, presentes na solução (NAIDU *et al*, 1994). Dessa forma, a disposição de um metal em uma solução ácida mantém o metal solúvel e favorece sua mobilidade (FETTER, 1999).

A retenção dos metais pesados no solo depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (SPOSITO, 1984; NAIDU *et al*, 1998).

Os metais pesados podem ser encontrados no solo, na sua solução, incorporados na superfície da fase inorgânica, adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca e ligados a compostos orgânicos (ALLOWAY, 1990).

Os solos, em geral, têm muitos sítios de adsorção com propriedades diferentes de ligações e quantidades de complexos aquosos iônicos e não iônicos os quais ajudam da adsorção de metais (NASCENTES, 2006). Esses metais podem ser retidos no solo por diferentes fatores como, complexação e quelação da matéria orgânica, oclusão e a adsorção em carbonatos e em óxidos de Fe, Al e Mn (MATOS *et al*, 1999).

Os danos causados por esses elementos são agravados quando adsorvidos pelas plantas e quando suas concentrações excedem a máxima capacidade de retenção do solo, tornando-os facilmente lixiviáveis e podendo alcançar águas subterrâneas que possam ser utilizadas para utilização pública (NASCENTES, 2006).

Tanto os metais essenciais, e os não essenciais, que não apresentam função biológica conhecida, causam problemas ao metabolismo dos seres vivos se consumidos em grandes quantidades (McBRIDE, 1994).

Esses elementos possuem grande capacidade de se acumularem em tecidos vivos e se concentrarem ao longo da cadeia alimentar, aumentando as chances de aparecerem distúrbios em ecossistemas, mesmo depois de interrompidas suas emissões (TAVARES & CARVALHO, 1992).

3.3 Processos de transporte de contaminantes

O transporte de contaminantes é estudado como transporte de massa em meio poroso, na qual a massa de algum soluto que se desloca com a água nos vazios do solo, tanto na zona vadosa, ou zona não saturada, como na não vadosa, ou zona saturada (BOSCOV, 1997).

Os mecanismos de transporte de contaminantes que existem e são mais importantes em solos argilosos saturados, são os processos físicos de difusão e advecção. No caso de água subterrânea, os processos importantes são de advecção e dispersão e, além desses mecanismos em água, um tão importante quanto é a transferência do soluto existente nos vazios para as partículas do solo (NASCENTES, 2006).

Segundo a mesma autora supracitada, estes processos dependem da constituição química do soluto tais como: expoente hidrogeniônico (pH) do sistema, se reativos ou não, constituintes e características do solo, se são orgânicos ou inorgânicos, e que podem incluir a CTC do solo, sorção, precipitação, complexação, decaimentos radioativos e biodegradação.

3.3.1 Advecção

Advecção é um processo físico pela qual o soluto é transportado pela água em um fluxo gerado no meio, onde a taxa de transporte é diretamente proporcional à velocidade, como consequência de um gradiente de carga hidráulica total (FREEZE & CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993).

A velocidade de percolação (v_s) é determinada dividindo-se o fluxo de água (F_l), com dimensões de velocidade [m s^{-1}] pela porosidade efetiva do meio (n_e) [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$] como mostrado na equação 3.5. O fluxo (F_l) [m s^{-1}] descreve a velocidade macroscópica do fluido, que não considera os poros obstruídos (FREEZE e CHERRY, 1979).

A vazão (Q) [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] pode ser encontrada pela lei de Darcy (equação 3.6) na qual, utilizou-se de um experimento (Figura 3.8.a) onde, variando a altura da amostra (H) [m] e a altura da carga hidráulica entre o topo (h_a) [m] e a base (h_b) [m] na amostra, mediram-se os diferentes volumes de água percolados. Subtraindo a altura da carga hidráulica do topo da altura de carga hidráulica da base, dividindo o resultado pela altura do corpo-de-prova [$(h_a-h_b) / H$], chamado gradiente hidráulico (i) [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$], encontra-se volume percolado. O fluxo (F_l) [m s^{-1}] pode ser obtido pela divisão da vazão (Q), determinada pela equação 3.6 pela área da seção transversal da amostra (equação 3.7).

$$v_s = \frac{F_l}{n_e} = \frac{Q}{An_e} \quad (3.5)$$

$$Q = k \left(\frac{h_b - h_a}{H} \right) \cdot A = -kiA \quad (3.6)$$

$$F_l = -\frac{Q}{A} = -k \frac{dh}{dH} = -ki \quad (3.7)$$

Sendo k [m s^{-1}] coeficiente de condutividade hidráulica, A [m^2] área da seção transversal da amostra, i [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$] gradiente hidráulico.

Como a determinação da porosidade efetiva (n_e) é complexa, apesar dessa porosidade ter uma relação mais estreita com a condutividade hidráulica, costuma-se utilizar a porosidade total (n) (FETTER, 1994).

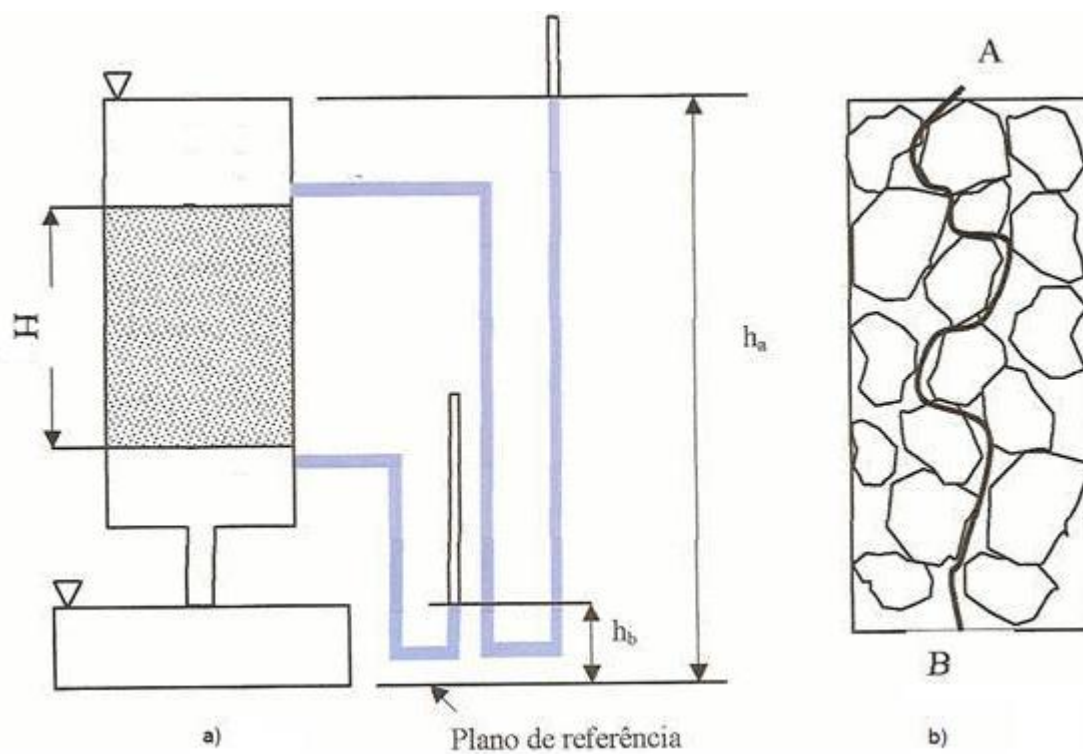


Figura 3.8. a) Experimento de Darcy. b) Trajetória da água em um solo (micro) (Lambe e Whitman, 1996).

O caminho que deve percorrer uma molécula de água para atravessar o solo não é retilíneo, como mostra, em tamanho macroscópico, a Figura 3.8.b, o caminho percorrido por uma molécula de água entre os pontos A e B. Os solutos, que podem ser encontrados na água, movimentam-se através dos vazios do solo com a mesma velocidade do fluido, isto se, no meio que o fluxo se movimenta não existir algum processo que retarde o soluto. Este deslocamento do fluido com o soluto, chamado de advecção, seguiria a formulação de Darcy, sendo a velocidade média de percolação no meio poroso (v_x) [m s^{-1}] como a velocidade de percolação de Darcy dividida pela porosidade efetiva (n_e) [$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$], tendo como h [m] a diferença de altura da carga hidráulica e H [m] o comprimento do corpo-de-prova, conforme equação 3.8 (FETTER, 1999).

$$v_x = \frac{k}{n_e} \frac{\partial h}{\partial H} \quad (3.8)$$

A quantificação do transporte convectivo de solutos num meio poroso não reativo é igual à quantidade de água movimentada vezes a concentração do soluto, sendo que a densidade de fluxo de massa (J) [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ou $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$] depende da velocidade média da água (v_x) [m s^{-1}], da concentração de soluto (C) [mol m^{-3} ou kg m^{-3}] e da porosidade efetiva do meio (n_e), como apresentado na equação 3.9.

$$J = v_x n_e C \quad (3.9)$$

A equação do transporte advectivo em uma dimensão, segundo Fetter (1999), é apresentada na equação 3.10.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.10)$$

Considerando que o fluxo de massa (q) [m s^{-1}] é definido como quantidade de substância (B) (kg ou m^3) passante através de um plano perpendicular em relação a uma profundidade (Z) [m] durante um intervalo de tempo específico (t) [s] dividido pela magnitude deste intervalo de tempo. A densidade de fluxo de massa (J) é o fluxo de massa dividido pela área da seção transversal do corpo-de-prova (m^2), matematicamente expresso pela equação 3.11 (SCOTT, 2000).

$$J = \frac{B}{At} \quad (3.11)$$

3.3.2 *Coefficiente de Dispersão mecânica (D_m)*

A dispersão mecânica, conhecida também como dispersão hidráulica, é o espalhamento do soluto nos vazios do solo durante o processo advectivo. É um processo mecânico devido às diferentes velocidades que o fluido movimenta-se entre as partículas do meio poroso, causada pelo atrito do fluido nas partículas do solo (BOSCOV, 1997; LEITE, 2001). A diferença da velocidade do fluido pode ser determinada também pela diferença no tamanho de abertura dos poros e pelos diferentes caminhos que o fluido possa fluir, fenômeno conhecido como tortuosidade (SHACKELFORD, 1993).

A Figura 3.9 ilustra a dispersão mecânica em escala macroscópica, sendo em (1), a representação do tamanho dos poros, na qual o fluido tem velocidades diferentes de acordo com os espaços entre as partículas. Em (2), a trajetória do fluido no meio poroso, conhecido também como tortuosidade e, em (3), o atrito gerado do fluido nas partículas, tendo na superfície das partículas um maior atrito que na parte central do fluxo.

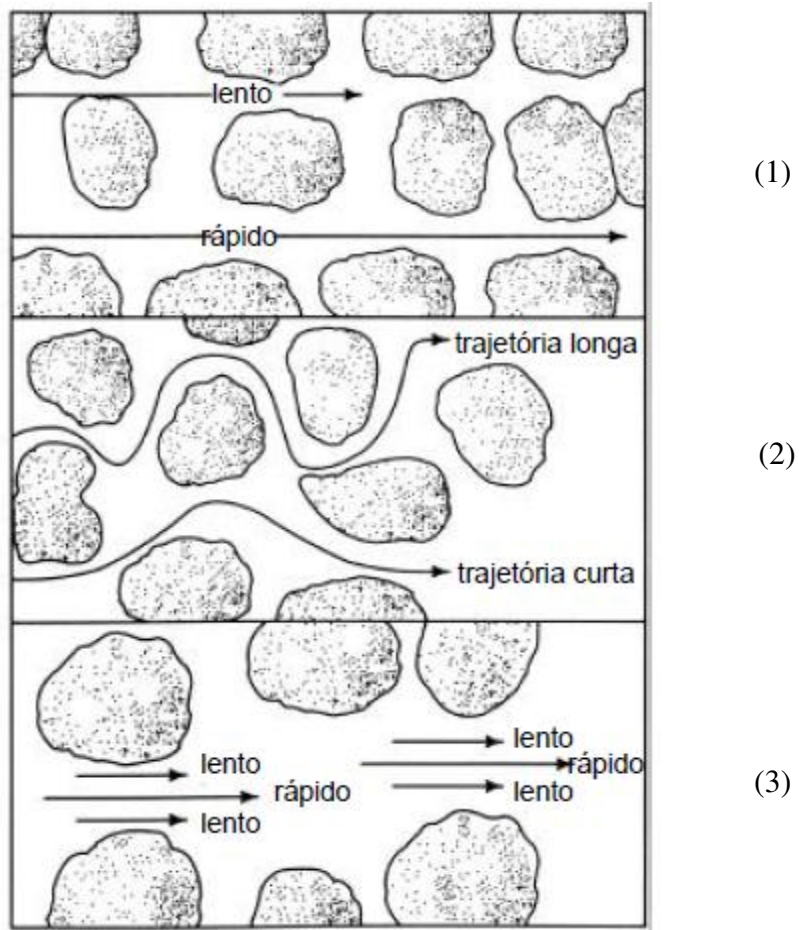


Figura 3.9 Fatores que causam dispersão mecânica em escala microscópica (Fetter, 1993).

A dispersão mecânica pode ser classificada em relação à direção que o espalhamento do soluto ocorre. Se o espalhamento ocorrer na direção do fluxo global, a dispersão se classifica em longitudinal, e se ocorrer nas direções perpendiculares à direção do fluxo, se classifica em transversal (LEITE, 2001). O coeficiente de dispersão mecânica (D_m) pode ser definido na direção longitudinal, segundo a equação 3.12, e na direção transversal, de acordo com a equação 3.13.

$$D_m = \alpha_L \cdot v \quad (3.12)$$

$$D_m = \alpha_T \cdot v \quad (3.13)$$

Sendo (α_L) o coeficiente de dispersividade na direção longitudinal, (α_T) o coeficiente de dispersividade na direção transversal e (v) a velocidade linear de percolação do fluido.

Fetter (1993) recomenda o uso da equação 3.14 para determinar o cálculo do coeficiente de dispersividade na direção transversal (α_L), que é em função da distância de transporte (L), no qual depende da escala de observação. Maiores valores de α_L estão associados a maiores distância de transporte do soluto (SHACKELFORD, 1993).

$$\alpha_L = 0,1L \quad (3.14)$$

Em meio poroso, parte do contaminante se move mais rapidamente que outra, devido ao fluxo não apresentar velocidade constante igual à velocidade média do processo advectivo (SILVA *et al*, 2004)

3.3.3 Coeficiente de Difusão Molecular (D)

Difusão molecular é um processo de transporte de contaminante que é resultado do transporte de um soluto pela diferença de concentrações de espécies químicas, independente da existência de um fluxo (FETTER, 1993). O movimento que ocorre neste processo é devido à energia térmico-cinética dos constituintes iônicos ou moleculares, na direção do gradiente de concentração e em sentido oposto ao mesmo (BOSCOV, 1997).

Crank (1975) ilustra o processo de difusão utilizando o experimento do recipiente cilíndrico preenchido com iodo na sua parte inferior e água na superior, relatando que, após algum tempo, as moléculas de iodo foram transportadas para a água até constante uniformização das cores das partes, cessando o movimento das moléculas de iodo, tendo o equilíbrio da concentração da solução. Isto mostra que o movimento é de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração.

Musso (2008) cita o exemplo de um aterro sanitário com a base de solo compactado (barreira impermeabilizante) para a contenção do lixiviado com uma concentração inicial, separando o contaminante da água subterrânea abaixo da camada compactada. Com o movimento das partículas de água (gradiente hidráulico), ocorre o movimento dos íons da solução (gradiente químico) na mesma direção que a da água e este gera o movimento das moléculas de água da menor concentração para a de maior concentração, com o objetivo de diminuir a concentração inicial: este processo é denominado de fluxo químico-osmótico.

A tortuosidade (τ), que é a distância (L) [m] dividida pela distância efetiva (L_e) [m], considera o tamanho das partículas como representado na Figura 3.10. Em meios porosos, a distância (L) é sempre menor que a distância efetiva (L_e), portanto o fator de tortuosidade é sempre menor do que 1, e se (L_e) for igual a (L), não existe tortuosidade (LEITE, 2001).

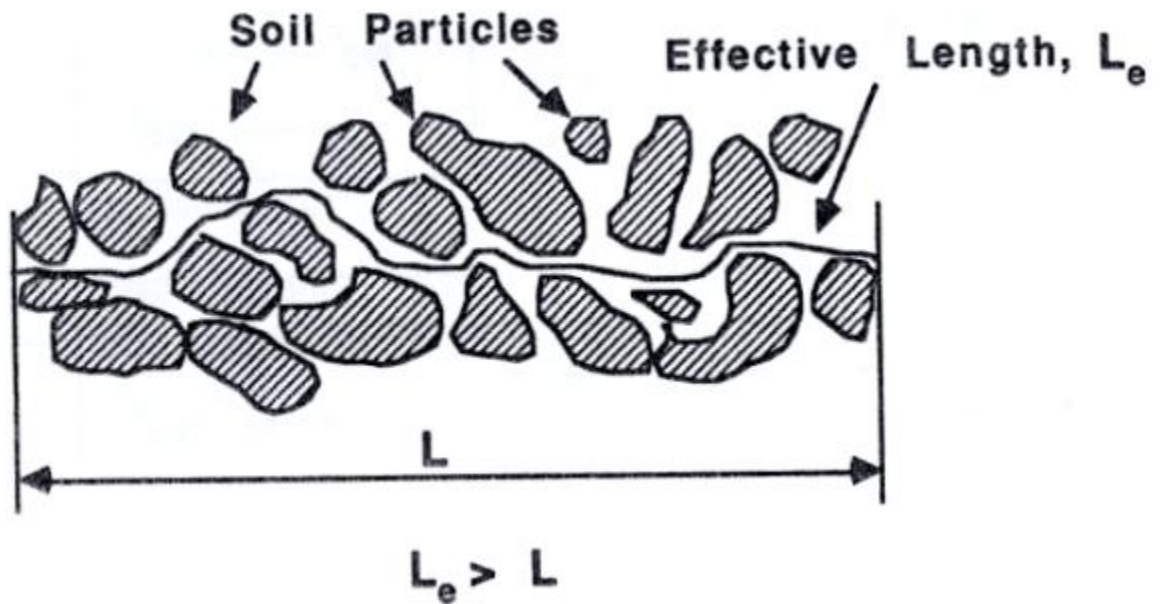


Figura 3.10 Representação da distância (L) entre dos pontos do solo e da distância efetiva (L_e) (Sackelford, 1991).

A primeira lei de Fick descreve o fluxo unidimensional por difusão molecular, inserindo a tortuosidade e o teor de umidade volumétrico (θ) [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$] na equação 3.15, que descreve a difusão molecular unidimensional em meios porosos, que em solos saturados, o teor de umidade volumétrico (θ) pode ser substituído pela porosidade (n) [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$], representado na equação 3.16 (LEITE, 2001).

$$J = -D_0 \tau \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.15)$$

$$J = -D_0 \tau n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.16)$$

Sendo, D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) o coeficiente de difusão em solução livre, a densidade de fluxo de massa (J) é a massa de soluto por unidade de área e pelo tempo [$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ou $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$], a concentração do soluto C [mol m^{-3} ou kg m^{-3}] e o gradiente de concentração ($\partial C/\partial x$) são negativos, indicando o sentido da maior a menor concentração (FREZZE e CHERRY, 1979).

Nos solos, a taxa de difusão de contaminante é menor que em soluções livres, principalmente em solos de granulometria fina (MITCHELL, 1993) e é representada pelo coeficiente de difusão efetivo D^* ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Com este coeficiente também se pode determinar a tortuosidade, pois esse fator não pode ser medido independentemente (equação 3.17). Substituindo esse termo na primeira lei de Fick, tem-se a equação 3.18. Shackelford e Daniel (1991) propuseram a utilização do fator de tortuosidade (τ) como tortuosidade aparente (τ_a), por englobarem as interações soluto-soluto e soluto-solvente, e não só o termo geométrico.

$$D^* = D_0 \tau \quad (3.17)$$

$$J = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.18)$$

Shackelford (2000) apresenta valores de (τ) para três materiais saturados de diferentes características, sendo que, para solos mais argilosos, esperam-se valores menores de D^* , utilizando os valores de (τ) apresentados abaixo e a equação (3.17):

- $0,6 \leq \tau \leq 0,7$ – areias;
- $0,2 \leq \tau \leq 0,4$ – argilas;
- $0,05 \leq \tau \leq 0,1$ – bentonitas altamente compactadas.

A difusão molecular pode ocorrer na fase sólida, líquida e gasosa do solo. A Tabela 3.4 mostra valores típicos de coeficientes de difusão nas fases do solo, sendo que na fase gasosa a difusividade é mais rápida do que na fase líquida, e esta por sua vez, mais rápida que a fase sólida (SCOTT, 2000).

Tabela 3.4. Valores típicos de difusividade molecular em função das fases do solo. Fahien (1983) apud, Scott (2000).

Fase	D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Gasosa	1×10^{-5}
Líquida	1×10^{-9}
Sólida	1×10^{-13}

De acordo com Rowe *et al* (1995), alguns fatores podem influenciar diretamente a difusão de solutos no solo tais como: a redução da seção transversal do fluxo, caminhos de migração mais tortuosos, fluxo com baixo volume de fluido, aumento da viscosidade da água, retardamento do soluto devido a CTC e CTA, biodegradação de solutos orgânicos, fluxo osmótico contrário, desequilíbrio elétrico e possível exclusão aniônica.

3.3.4 Coeficiente de Dispersão hidrodinâmica (D_h)

O espalhamento que ocorre em proporção macroscópica do soluto em relação ao meio poroso, que pode ser diferente tanto na velocidade como no sentido do fluxo, é denominado dispersão hidrodinâmica e é considerado como a resultante dos mecanismos de dispersão

mecânica e difusão molecular (BOSCOV, 1997; LEITE 2001). A somatória dos dois mecanismos pode ser representada na equação 3.19 abaixo.

$$D_h = D_m + D^* \quad (3.19)$$

Sendo:

D_h : coeficiente de dispersão hidrodinâmica;

D_m : coeficiente de dispersão mecânica;

D^* : coeficiente de difusão molecular.

Se o transporte de contaminante ocorrer em um solo argiloso, ou baixa velocidade do fluido, a difusão controlará a dispersão hidrodinâmica e a dispersão mecânica não atuará ativamente (ROWE *et al*, 1995), ao contrário do que ocorre em solos permeáveis e em água subterrânea, ou a altas velocidades do fluxo, nos quais a dispersão mecânica domina o processo (NASCENTES, 2008; MUSSO, 2008).

3.3.5 Adsorção-retardamento (R_d)

Adsorção é um fenômeno de acumulação de uma substância na superfície de uma partícula por um processo físico, denominado também de adsorção não específica que é a atração dessas substâncias em resposta à deficiência de cargas, e por um processo químico, que pode ser

um tipo de adsorção específica de alta afinidade, onde ocorre a reação química do soluto com as partículas sólidas através de fortes ligações químicas (YONG *et al*, 1992).

Soares (2004) elucida que o termo conhecido como retenção ou sorção deve ser utilizado quando não se conhece o mecanismo de remoção do soluto da solução. Quando ocorre a ausência de interação entre um íon e a superfície sólida e este fenômeno é identificado, o termo adsorção deve ser aplicado (FORD *et al*, 2001).

Este processo faz com que ocorra a remoção dos metais da solução do solo e fique retido na superfície da fase sólida o que torna este processo muito importante para a disponibilidade de metais em solos como citado em Alloway (1990), Sparks (1995) e Ford *et al* (2001). Garcia-Sanchez *et al* (1999) mencionam também que este processo equivale a aplicação em remediação de áreas contaminadas na redução da mobilidade de metais pesados que possam a vir contaminar águas subterrâneas.

As adsorções física e química são devidas às forças eletrostáticas, ou seja, atração e repulsão eletrostática (Lei de Coulomb), interações dipolo-dipolo, forças de London-van de Walls e pontes de hidrogênio. Na adsorção de íons inorgânicos e moléculas orgânicas ionizadas, as forças de Coulomb são as mais importantes, onde forças atuam entre superfícies carregadas eletricamente, na qual, cargas opostas se atraem, e cargas elétricas iguais se repelem. Com compostos orgânicos, as forças London-van de Walls que são uma interação fraca entre duas moléculas neutras resultante de uma polarização fraca induzida quando se aproximam, são as mais importante (BOSCOV, 1997).

Num solo argiloso, durante o processo de transporte de solutos, acontece adsorção dos mesmos por parte dos argilo-minerais, da matéria orgânica e dos óxidos e hidróxidos de ferro e outros metais. Este processo depende das propriedades físico-químicas destes componentes e do meio (MUSSO, 2008).

Nos argilo-minerais, suas superfícies são carregadas eletricamente com carga negativa, devido à substituição de cátions coordenados tetraedricamente ou octaedricamente nas camadas de silicatos aluminatos por cátions de menor valência. As partículas coloidais têm carga elétrica elevada relativamente à área superficial que apresentam um desbalanceamento elétrico devido à substituição de cátions nos retículos cristalinos, que é compensado por um acúmulo de íons de carga oposta na superfície (BOSCOV, 1997).

Segundo a mesma autora, na superfície das partículas das argilas tais como a caulinita e illita, e nos espaços intra-camadas dos argilo-minerais compostas por três camadas como a esmectita, ocorrem os processos de adsorção e dessorção, este último há a liberação de substâncias das partículas do solo para o fluido intersticial.

A adsorção gera um efeito de retardamento (R_d), que tem como definição a movimentação lenta do soluto em relação ao fluxo do solvente que o transporta (FETTER, 1993). Sendo equacionado como a razão entre o fluxo médio de espécies químicas, que não são adsorvidas (v) [m s^{-1}], e a velocidade média de migração do centro de massa dos elementos adsorvidos (v_c) [m s^{-1}], representado na equação 3.20 (FREEZE e CHERRY, 1979). Uma relação empírica para o cálculo de R_d e apresentada pelos mesmos autores, é mostrado na equação 3.21.

$$R_d = \frac{v}{v_c} = \frac{vt}{L} \quad (3.20)$$

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d \cdot K_d}{\theta} \quad (3.21)$$

Sendo (t) [s] o tempo requerido para que o centro de massa do soluto em migração alcance o final da coluna de comprimento (L) [m]; (γ_d) [g cm⁻³] é a massa específica seca do solo, (K_d) [mL g⁻¹] o coeficiente de distribuição, determinado através das isothermas e (θ) [m³ m⁻³] o teor de umidade volumétrica. Solutos reativos migram mais devagar ($R_d > 1$) que os solutos não reativos ($R_d = 1$) (FREEZE e CHERRY, 1979).

O R_d pode ser determinado com ensaios de adsorção em lote (*batch test*), onde o soluto está em contato com toda a superfície das partículas do solo, e por se tratar de um ensaio rápido, segundo Roy *et al* (1992). Mas muitos autores dão preferência à determinação em coluna porque o soluto está em contato com uma área menor do solo e representa melhor o que acontece numa barreira argilosa, segundo Shackelford (1994).

O método de Roy *et al.* (1992) é o mais usado para determinar a adsorção do solo e com os valores obtidos, constrói-se a isoterma de adsorção para os ensaios de equilíbrio.

As isothermas, derivadas das condições da temperatura constante dos experimentos para quantificação da sorção, são definidas como lineares e não lineares, sendo as não lineares mais utilizadas nos estudos geotécnicos as isothermas de Freundlich de Langmuir. No caso da isoterma linear e de Freundlich, estabelecem que o solo tenha capacidade infinita de sorção. Mas isto não acontece nos solos que tem capacidade de adsorção limitada, principalmente, ao valor de CTC das argilas. A isoterma com comportamento linear é descrita pela equação 3.22 (FREEZE e CHERRY, 1979).

$$S = x / m = K_d C_{eq} \quad (3.22)$$

Sendo:

S - x/m - quantidade de soluto adsorvido por massa de solo [mg g^{-1}];

C_{eq} - concentração de equilíbrio da solução [mg L^{-1}];

K_d - coeficiente de distribuição (mL g^{-1}).

A isoterma de Freundlich (equação 3.23) é a mais usada nos estudos de equilíbrio e descreve resultados experimentais de adsorção sem uma sólida base teórica (BOHN, 1979; GOLDBERG, 1995), além de admitir que, a superfície de adsorção é heterogênea e a energia de adsorção decrescente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato (SOARES, 2004).

$$S = K_f C_{eq}^N \quad (3.23)$$

Sendo:

S - quantidade de soluto adsorvido por massa de solo [mg g^{-1}];

C_{eq} - concentração de equilíbrio da solução [mg L^{-1}];

K_f - coeficiente de partição de Freundlich;

N - coeficiente exponencial de Freundlich.

O coeficiente N especifica o tipo de adsorção. Se N for maior que 1 ($N > 1$), a adsorção é favorável, se o coeficiente for menor que 1 ($N < 1$), a adsorção é desfavorável e se N for igual a 1 ($N = 1$), é considerado uma isoterma linear (ROY *et al*, 1992). Os coeficientes N e K_f podem ser encontrados através do diagrama cartesiano, sendo a quantidade adsorvida [x/m (mg g^{-1})] no eixo

das ordenadas e a concentração da solução [C (mg L^{-1})] no eixo das abscissas e que estão apresentados conforme a Figura 3.11.

Rao (1974) *apud* Roy *et al* (1992) desenvolveu um método empírico para estimar uma média ponderada de adsorção do coeficiente de distribuição (K_{dF}) [mL g^{-1}] para a equação de Freundlich. Neste método, a equação 3.24 mostra a definição do coeficiente de distribuição sendo que, a concentração utilizada na equação, é a maior concentração inicial do soluto (C_0), antes do contato com o adsorvente.

$$K_{dF} = K_f C_0^{N-1} \quad (3.24)$$

A isoterma de Langmuir (equação 3.25) baseia-se em três suposições, sendo elas: a) a superfície de adsorção é homogênea; b) a adsorção ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do adsorvato; c) a adsorção é máxima quando uma camada molecular encobre totalmente a superfície do adsorvente (SOARES, 2004).

$$S = S_m \left(\frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \right) \quad (3.25)$$

Sendo:

S - quantidade de soluto adsorvida pela massa de solo [mg g^{-1}];

C_{eq} - concentração de equilíbrio da solução [mg L^{-1}];

K_L - coeficiente de ajuste (afinidade entre o adsorvato e a superfície);

S_m - máxima adsorção do adsorvato e estima o número de sítios reativos.

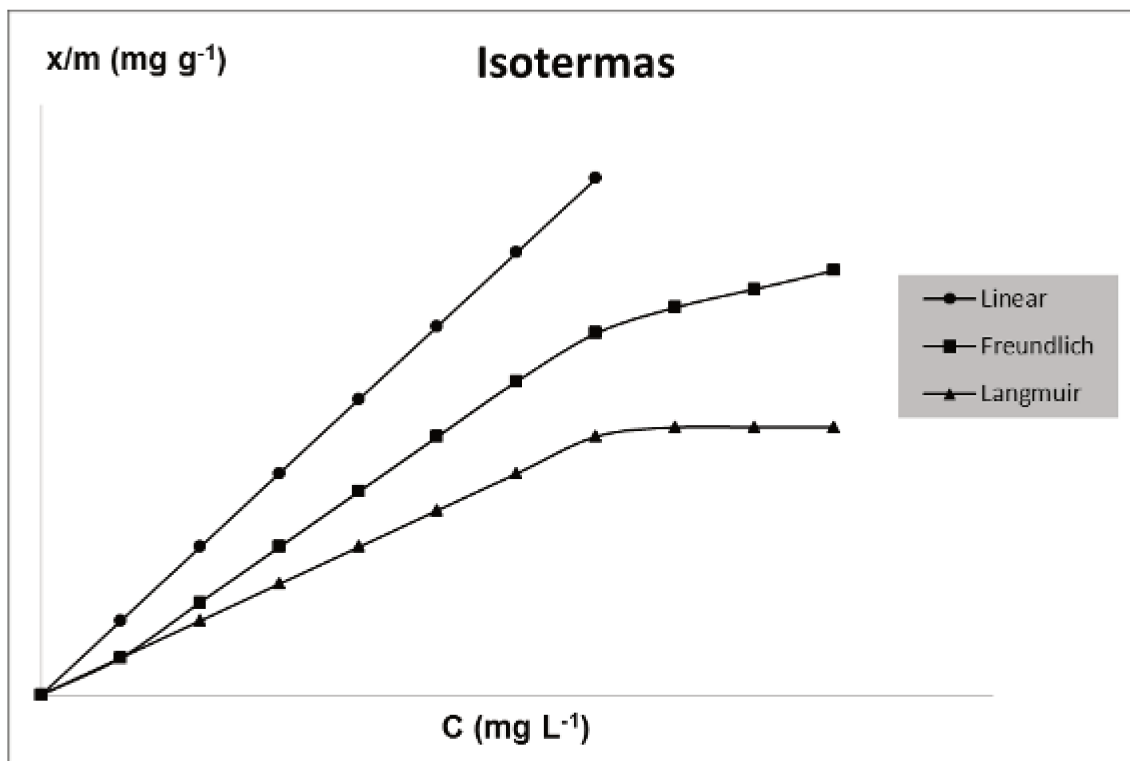


Figura 3.11 – Isotermas de adsorção linear, Freundlich e Langmuir.

Stauton (2001) cita que para o uso em modelos de previsão na área ambiental, o K_d é de uso imprescindível, o que permite comparar solos e elementos por meio de uma avaliação das propriedades de adsorção. Anderson e Christensen (1988) citam que altos valores de K_d indicam que a matéria sólida do solo possui boa capacidade de adsorção do elemento presente no sistema e baixos valores de K_d indicam que o elemento continua na solução e está disponível para transporte, para absorção pelas raízes das plantas ou para outros processos químicos.

No método de Roy *et al* (1992) existem algumas hipóteses conservadoras que devem ser avaliadas com critério no uso do método de equilíbrio para compostos inorgânicos, tais como:

- a) Compostos inorgânicos não são voláteis e não sofrem degradação podendo concluir que a concentração do elemento é infinita e não diminui ao longo do tempo;
- b) A adsorção do elemento é independente da concentração o que presume que a adsorção é linear com a concentração, o que é visto em ensaios com compostos orgânicos, mas válida para compostos inorgânicos a baixas concentrações e se houver um aumento da concentração, a isoterma pode desviar a linearidade;
- c) O método assume que os processos de adsorção atuam da mesma forma que os processos de dessorção, mostrando que a adsorção é um processo reversível.

Para a isoterma Freundlich (equação 3.23), Shackelford *et al* (1989) consideram que a dependência da concentração pode gerar problemas na determinação da solução da equação, propondo a determinação de um valor médio de retardamento, usando uma secante à curva (equação 3.26). Roy *et al* (1992) propõe que o fator de retardamento, no caso da isoterma de Freundlich, seja calculado segundo equação 3.27. E no caso de Langmuir, Fetter (1999) propõe a determinação pela equação 3.28.

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d K_f NC_{eq}^{N-1}}{\theta} \quad (3.26)$$

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d K_{dF}}{\theta} \quad (3.27)$$

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d K_L S_m}{\theta(1 + K_L C_{eq})^2} \quad (3.28)$$

Para representar melhor o que acontece no solo, a adsorção deveria ser avaliada em termos da cinética do processo de troca e não no equilíbrio, sendo que a maioria dos procedimentos avalia as condições de sorção em equilíbrio; mas durante a passagem do soluto pelo solo, as condições de sorção não acontecem no equilíbrio, mas sim em condições transientes (MUSSO, 2008).

3.3.6 Ensaios de coluna, difusão e adsorção em lote (Batch test)

3.3.6.1 Ensaio de coluna

Segundo Shackelford (1995), o ensaio de coluna descreve o comportamento de contaminantes ou espécies químicas, que passam através de um meio poroso, avaliando os efeitos de reações químicas e biológicas no destino de contaminantes durante o processo de transporte. Além disso, este ensaio determina os parâmetros de transporte como coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) e fator de retardamento (R_d), aplicados em estudos geoambientais e também utilizados em outras áreas afins, determinando seus parâmetros de interesse.

O ensaio consiste em preencher uma coluna cilíndrica com solo e saturá-la com água até um regime de fluxo constante. Após esta etapa, uma solução com concentração conhecida (C_0) é percolada através da coluna e ocorre a movimentação deste soluto no solo pelo gradiente

hidráulico atribuído à coluna. O efluente é coletado e realizado a análise química da concentração da solução de saída em diversos intervalos de tempo (BOSCOV, 1997; NASCENTES, 2006).

Os resultados são plotados em um diagrama no qual, no eixo das ordenadas colocam-se os valores encontrados da relação C/C_0 (C [mg L⁻¹] é a concentração dos efluentes e C_0 [mg L⁻¹] a concentração inicial da solução) e, no eixo das abscissas, o valor do número de volumes de poros percolados (P) ou o tempo de ensaio (t) [s], até ser atingido o equilíbrio, ou seja, $C/C_0=1$ (PARAGUASSÚ et al, 2002). Este diagrama é denominado como curva de saturação do poluente (BOSCOV, 1997) ou curva de chegada (LEITE, 2001; PARAGUASSÚ et al, 2002), ambas conhecidas como “*breakthrough curve*”.

O fator de retardamento (R_d) pode ser obtido pela curva de chegada por dois processos, o primeiro apresentado por Freeze e Cherry (1979) a partir da equação 3.29, e o segundo pelas propostas de Van Genuchten e Parker (1984) e Shackelford (1994), por meio da conservação de massa de uma coluna de solo finita, apresentadas na equação 3.30, na qual o R_d é mais bem representado acima da curva de eluição.

$$R_d = \frac{V_s(C = 0,5C_0)}{V_v} \quad (3.29)$$

Sendo:

$V_s(C=0,5C_0)$ - volume de fluido percolado quando a concentração do contaminante no efluente atinge 50% da concentração inicial (m³);

V_v - volume de vazios (m³)

$$R_d = \int_0^{P_{ss}} \left[1 - \frac{C(P)}{C_0} \right] dP = P_{ss} - \int_0^{P_{ss}} \left[\frac{C(P)}{C_0} \right] dP \quad (3.30)$$

Sendo P_{ss} [m³] o volume de poros necessário para atingir o regime estacionário. Segundo Shackelford (1995), na análise pelo método de análise tradicional são necessárias taxas de fluxos altas associadas ao transporte em materiais de granulometria mais grossa. A Figura 3.12 ilustra a área acima da curva (R_d) e a área em regime de fluxo estacionário (M).

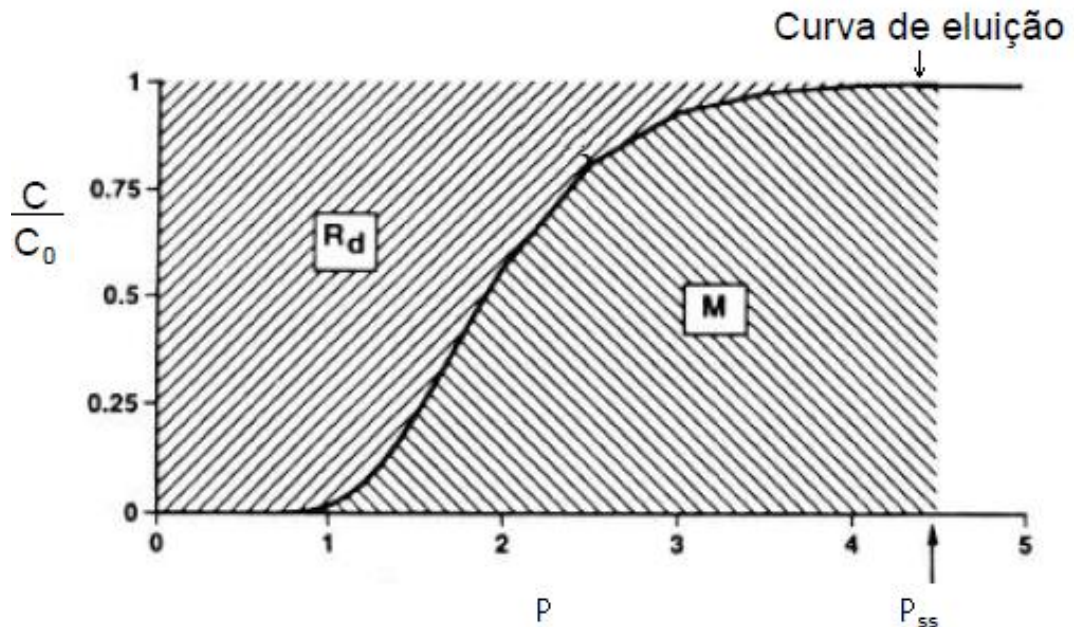


Figura 3.12. Ilustração de R_d (área acima da curva) pelo método de conservação de massa modificado de (Shackelford, 1995).

A concentração relativa (C/C_0) pode ser determinada utilizando-se a solução analítica de Ogata (1970) *apud* Paraguassú *et al* (2002) segundo a equação 3.31.

$$\sum \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L - vt}{2\sqrt{D_h}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L + vt}{2\sqrt{D_h}} \right) \right] \quad (3.31)$$

Sendo:

C_0 - concentração inicial [mol.L⁻³ ou mg L⁻¹];

C - concentração do efluente [mol.L⁻³ ou mg L⁻¹];

L - comprimento do corpo-de-prova [m];

v - velocidade linear média da solução percolante [m s⁻¹];

t - tempo de ensaio [s];

D_h - dispersão hidrodinâmica;

erfc - erro complementar da função.

O valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) é determinado escolhendo-se qualquer ponto da curva de chegada, exceto onde a concentração do efluente atinge 50% da concentração inicial ($C/C_0=0,5$). Teoricamente, valores idênticos de (D_h) devem ser encontrados em qualquer ponto da curva (PARAGUASSÛ *et al*, 2002).

Para identificar qual tipo de fenômeno predomina no transporte do contaminante em ensaio de coluna, Shackelford (1994) apresentou um parâmetro denominado como número de Peclet (P_L), que é baseado no transporte advectivo de massa e no transporte difusivo/dispersivo do soluto, e determinado pela equação 3.32.

$$P_L = \frac{L v_x}{D_h} \quad (3.32)$$

Sendo:

P_L – número de Peclet;

L - comprimento do corpo-de-prova (m);

v_x – velocidade média (m s^{-1});

D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Outros autores como Bear (1972) e Freeze e Cherry (1979) utilizam outra expressão para definir o mesmo parâmetro, mostrado na equação 3.33.

$$P_L = \frac{D_g v_x}{D^*} \quad (3.33)$$

Sendo

P_L – número de Peclet;

D_g – diâmetro médio das partículas para solos homogêneos (m);

v_x – velocidade média (m s^{-1});

D^* – coeficiente de difusão efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Para valores de P_L maior ou igual a 50 ($P_L \geq 50$), o transporte do soluto é comandado pela advecção e, se o valor de P_L for menor ou igual a 1 ($P_L \leq 1$), a difusão molecular é o processo dominante no sistema.

3.3.6.2 Ensaio de difusão

Este ensaio foi apresentado por Rowe *et al* (1988) e consiste em uma coluna cilíndrica, com uma base para vedação impermeável e uma tampa superior com um orifício para coleta de amostra. Uma amostra de solo indeformada ou compactada (corpo-de-prova) com uma altura previamente definida é colocada dentro da coluna. Acima desta amostra, é colocada uma solução de um elemento ou de vários elementos com concentração conhecida, formando um reservatório sobre o solo. Pela tampa superior são retiradas amostras da solução no reservatório periodicamente durante o tempo de ensaio para monitoramento da concentração.

Rowe *et al* (1988) retiraram amostras da solução de 0,1 ml do reservatório a cada dois dias transcorridos do ensaio com uma pipeta. Barbosa (1994) retirou uma quantidade de 4 ml a cada 24 h com ajuda de uma seringa. Boscov (1997) coletou 5 ml a cada 24 h com uma seringa hipodérmica descartável e Leite (2001), através de uma peça em forma de T conectado no reservatório da coluna, extraiu 2 ml da solução, periodicamente.

O tempo total de ensaio varia conforme os autores. Rowe *et al* (1988) e Boscov (1997) realizaram os ensaios em 15 dias corridos, Barbosa (1994) de 6 a 9 dias, Leite (2001) realizou os ensaios entre 10 e 30 dias e Hong *et al* (2009) finalizaram os ensaios entre 7 e 14 dias.

Para modelagem de difusão pura, dependentes do tempo (estados transientes), baseada na equação 3.34, eliminando os termos advectivo e de dispersão mecânica, pois não existe fluxo

da solução, a equação se reduz à chamada Segunda Lei de Fick, como mostrado na equação 3.35 (LEITE, 2001).

$$K_d = \frac{dS}{dC} \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^*}{R_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.35)$$

Sendo:

K_d - coeficiente de distribuição [mL g^{-1}];

S - quantidade adsorvida do soluto pelo solo [mg g^{-1}];

C - concentração do soluto na solução [mg L^{-1}];

D^* - coeficiente de difusão efetiva [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$];

t - tempo de ensaio [s];

R_d - coeficiente de retardamento.

Para difusão pura de solutos não reativos, o coeficiente de retardamento é eliminado como mostrado na equação 3.36. Crank (1975) considera que, em um sistema de barreiras impermeabilizantes, a concentração do contaminante acima da barreira compactada é considerada constante, a concentração no fundo da barreira é zero com fluxo advectivo nulo e a espessura do

solo abaixo da base da barreira é infinita. O autor fornece uma resolução analítica muito utilizada para a equação 3.34 e que é apresentada na equação 3.37.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.36)$$

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2(D^* t)^{1/2}} \right) \quad (3.37)$$

Sendo:

C – concentração do soluto no fundo da barreira impermeabilizante [mg L^{-1}];

C_0 - concentração do contaminante acima da barreira impermeabilizante [mg L^{-1}];

L - comprimento da barreira [m];

D^* - coeficiente de difusão efetiva [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$];

t - tempo de percolação (tempo necessário para o soluto se mover do topo à base da barreira) [s];

erfc - erro complementar da função.

Para solutos reativos, acrescenta-se o termo R_d à equação 3.37, como mostrada na equação 3.38 (LEITE, 2001).

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2 \left(\frac{D^*}{R_d} t \right)^{1/2}} \right) \quad (3.38)$$

3.3.6.3 Ensaio de adsorção em lote (*Batch test*)

O método de ensaio de adsorção em lote é utilizado pela agência de proteção ambiental americana (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*) para obter dados a fim de projetar barreiras de solo para retenção de poluentes.

O ensaio de adsorção em lote permite estimar a adsorção de uma solução de um elemento ou elementos químicos por um adsorvente (solo) em condições de equilíbrio (BOSCOV, 1997). A solução contendo o soluto com uma concentração conhecida é misturada e agitada a uma massa de solo por um tempo determinado. Após este processo, é realizada a filtragem ou centrifugação e a separação da fase sólida da líquida, sendo esta última fase, analisada quimicamente para determinação da mudança de concentração do soluto.

O ensaio pode ser realizado de duas maneiras, a primeira consiste em agitar uma massa de solo (adsorvente) em uma solução de certo elemento ou elementos com uma concentração conhecida em diferentes relações, modificando a massa do adsorvente até o equilíbrio químico da mistura considerada como uma isoterma ambientalmente conservadora (ECI – *Environmentally Conservative Isotherm*). A segunda consiste em agitar a mesma massa do adsorvente em diferentes concentrações de solução, mantendo um mesmo volume, sendo esta definida como isoterma da taxa solo:solução constante (CSI – *Constant soil:solution ratio Isotherms*) (ROY *et al*, 1992).

A isoterma ECI possui duas grandes vantagens em relação à isoterma produzida por CSI: a) se o sistema soluto-adsorvente atingir o equilíbrio em 24 h, ou seja, satisfazerem às condições de definição operacionais de equilíbrio, os dados gerados na seleção de uma taxa solo:solução poderá ser usado para a construção da isoterma; b) os efeitos de competição e de outros processos são implicitamente contabilizadas, embora sua exata natureza seja desconhecida (ROY *et al*, 1992).

A quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de solo pode ser mensurada pela equação 3.39.

$$x / m = \frac{(C_0 - C_{eq})V_s}{m} \quad (3.39)$$

Sendo:

x/m - quantidade de soluto adsorvido pelo solo [mg g^{-1}]

C_0 - concentração inicial do soluto [mg L^{-1}];

C_{eq} - concentração de equilíbrio do soluto (após mistura com o adsorvente) [mg L^{-1}];

V_s - volume da solução [L];

m - massa de adsorvente seca [kg].

Alguns parâmetros no ensaio, se não forem considerados, podem interferir no resultado final de adsorção. Entre esses parâmetros estão: a) a preparação dos materiais do ensaio; b) o controle da temperatura do ambiente onde o ensaio vai ser conduzido, c) as condições de pH que podem interferir na capacidade sorciva dos argilos-minerais, podendo ocasionar efeitos de dissolução e precipitação, d) modo como as agitações da solução e do adsorvente são realizadas,

na qual a energia de rotação pode alterar os resultados, e) a razão solo:solução (RSS) que pode influenciar o pH, f) a força iônica da solução e g) a composição da suspensão que podem modificar diretamente o processo sorcivo (ROY *et al.*, 1992).

3.4 Utilização de solos argilosos compactados como barreiras impermeabilizantes

Segundo Boscov (1997), os sistemas de impermeabilização que utilizam solos argilosos como barreiras impermeabilizantes têm por objetivo separar o subsolo dos resíduos que por ventura possam liberar contaminantes. E estas barreiras têm a finalidade de evitar a migração destes contaminantes para as camadas inferiores e para água subterrâneas.

Murray (2000) observa em seu trabalho que solos argilosos são utilizados em obras de engenharia onde seja necessária a coleta ou o armazenamento da água, e também onde não se permita a percolação da água. Como exemplo, pode ser citada a utilização de solos argilosos na base de lagoas e nos núcleos de barragem de terra para irrigação ou geração de energia elétrica.

Alguns trabalhos, entre eles Bouchet *et al.* (1992), Engelhardt e Finsterle (2003) e Villar e Lloret (2008), mencionam que há algum tempo esses solos vem sendo utilizados na base de aterros sanitários para resíduos domiciliares, industriais e perigosos. Também têm sido estudadas as argilas constituídas de argilo-minerais do tipo das esmectitas, para a contenção de resíduos radioativos em cavernas nos Estados Unidos, na Europa e no Japão.

Segundo Boscov (1997) e Leite (2001), revestimentos impermeabilizantes de base podem abranger sistemas de drenagem, sistema de coleta de percolado, poços de monitoramento e camadas impermeabilizantes. Ainda segundo a autora, o solo é muito utilizado como barreira impermeabilizante em aterros sanitários e industriais pela sua abundância e capacidade de

adsorção, e tradicionalmente, essas barreiras são construídas de solo compactado, entretanto existem parâmetros físicos e químicos cujos valores devem estar dentro dos limites recomendados por legislação e avaliados para que o material atenda a necessidade na qual foi designado.

De acordo com Lambe e Whitman (1996), solos argilosos em geral são procurados para aplicações de barreiras impermeabilizantes tendo como base a baixa condutividade hidráulica, intrínseca a este tipo de material quando comparando com as areias e seixos. Estes solos podem ser usados nas condições naturais, quando cumprem os requisitos da legislação, ou são compactados, gerando solos argilosos compactados (*CCL – Compacted Clay Liners*), de forma a atingir os requisitos mínimos necessários recomendados pela legislação pertinente.

Bosco (1997) cita que o uso de solos compactados como barreiras impermeabilizantes ganhou expressão nos últimos anos pelo crescente interesse de sua utilização em barreiras de fundo ou cobertura em aterros de resíduos. As barreiras impermeabilizantes ou “*liners*”, no caso de fundação, visam reduzir o fluxo de percolados para o ambiente hidrogeológico subjacente. Na cobertura final, as barreiras são importantes para evitar a infiltração de água superficial e com isso reduzir a geração de percolados, além de constituir-se, eventualmente, em barreiras de contenção.

Segundo Alonso (2005), baixos valores de condutividade hidráulica para solos compactados são alcançados quando se realiza a compactação próxima ou acima da umidade ótima, ou quando é aumentada a energia de compactação.

Lambe e Whitman (1996) comentam que, quando o solo argiloso é compactado com teor de umidade acima da ótima, as partículas estão arranjadas de forma paralela, o que dificulta a passagem de fluxo e, conseqüentemente, diminui a condutividade hidráulica. Já quando a compactação é realizada abaixo do teor de umidade ótimo, no ramo seco da curva, as partículas se arranjam de forma floclada, o que facilita a passagem de fluxo. A Figura 3.13 mostra o efeito

da energia de compactação e do teor de umidade de moldagem na estrutura interna do solo compactado.

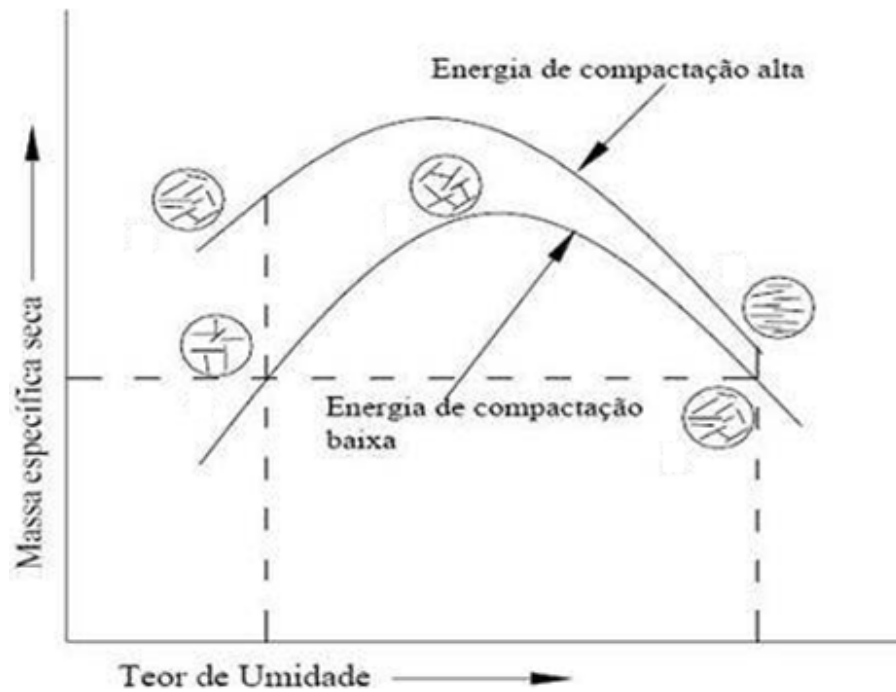


Figura 3.13. Efeito da compactação na estrutura interna do solo (Lambe & Whitman, 1996).

Segundo Macambira (2002), a permeabilidade de um modo geral diminui com o aumento da energia de compactação e aumento do teor de umidade até alcançar um valor ótimo. A autora sugere uma compactação com umidade de 2 a 3% acima da ótima, para compensar a água evaporada durante a compactação.

Daniel e Benson (1990) comentam alguns dos principais fatores que contribuem para o sucesso na construção de barreiras impermeabilizantes com o uso de material argiloso, sendo: (a) seleção do material; (b) avaliação da compatibilidade química entre o resíduo e o solo; (c)

metodologia construtiva; (d) análises de estabilidades e capacidade de suporte; e (e) consideração dos fatores ambientais. Kaprac *et al* (1991) mostraram com seu experimento que é necessário ter um rígido controle de qualidade durante a construção da barreira impermeabilizante, para o solo alcançar sua especificação de desempenho.

Algumas exigências são citadas por Brandl (1992) com relação à questão de segurança dessas barreiras de solo tais como a minimização dos poluentes, seja por advecção ou difusão, resistência aos elementos químicos e processos erosivos, não serem suscetíveis a recalques diferenciais e características apropriadas de expansão e contração dos minerais na barreira.

Boskov (1997) observa que a avaliação do impacto ambiental devido à migração de contaminantes engloba (a) a análise da composição dos resíduos; (b) a identificação dos produtos secundários de reação e decomposição esperados; (d) a determinação das características topográficas, geológicas e hidrológicas do local; (e) a estimativa do transporte e destino dos constituintes dos resíduos e dos produtos secundários móveis; e (f) a estimativa do impacto no meio ambiente e na saúde humana.

No mundo, cada país determina e recomenda a legislação específica necessária para a utilização de barreiras impermeabilizantes com solos que podem variar com o tipo de contaminante, altura de camada de solo, valores mínimos para caracterização do solo em ensaios geotécnicos e ensaios específicos no solo em potencial para atender a norma utilizada. No Brasil, segundo a CETESB (1993), o solo para ser utilizado como aterro ou barreira impermeabilizante deve atender condições mínimas, tais como:

- Apresentar no mínimo 30% de partículas que passem pela peneira n° 200 (0,075 mm);
- Ser classificado como SC (areia argilosa), CL (argila inorgânica de baixa a média plasticidade), CH (argila inorgânica de alta plasticidade) ou OH (argila orgânica de alta plasticidade) segundo o Sistema Unificado de Classificação de Solos;

- Coeficiente de permeabilidade menor ou igual a 10^{-9} m s^{-1} ;
- Limite de liquidez (LL) maior ou igual a 30% e índice de plasticidade (IP) maior ou igual a 15;
- $\text{pH} \geq 7$ e não sofrer alterações na sua permeabilidade em contato com o resíduo;
- Grau de compactação maior ou igual a 95% do Proctor normal;
- Espessura máxima de 20 cm das camadas compactadas.

Finalmente, Boscov (1997) ressalta que alguns autores apresentam como parâmetros mínimos internacionais para utilização de solos como barreiras impermeabilizantes valores de referências em coeficiente de permeabilidade menor do que 10^{-9} m s^{-1} , IP entre 12, porcentagem de finos acima de 30% e espessura mínima da camada argilosa compactada igual a 1 m.

Teixeira *et al.* (2000) observam que os países de clima tropical possuem em grande parte de sua extensão, solos residuais maduros (lateríticos) devido ao clima e ao avançado estágio de intemperismo dos minerais que ocorrem neste tipo de solo, estando presentes em sua maioria a caulinita como principal mineral silicatado, goethita e hematita (óxidos e hidróxidos de ferro) ou gibbsita (hidróxido de alumínio). Segundo Melfi (1997), o Planeta está recoberto em torno de 40% de solos lateríticos.

De acordo com Cozzolino e Nogami (1993), os solos tropicais lateríticos constituem a camada mais superficial das áreas bem drenadas, com espessuras que raramente ultrapassam a profundidade de dez metros. Mineralogicamente, esses solos se caracterizam pela presença de grãos muito resistentes, mecânica e quimicamente na fração areia e pedregulho; e na fração argila, têm grande quantidade de partículas constituídas pelos elementos Fe e Al. Nessa estrutura

nota-se a presença de torrões com alta resistência hídrica e grande quantidade de vazios, o que justifica a baixa massa específica aparente e a elevada permeabilidade.

Nascentes (2006) observa ainda que solos residuais maduros (eluviais) apresentam baixa capacidade de suporte, devido à grande macroporosidade destes solos, e elevada condutividade hidráulica no estado natural. Porém, quando compactados, apresentam a capacidade de suporte elevada e a quantidade de vazios diminuída para um nível intermediário. Pinto (2006) comenta que um solo laterítico compactado não apresenta expansão na presença de água, mas pode ocorrer contração na diminuição do teor de umidade.

Em relação aos estudos sobre o transporte de contaminante, apresentado no item 3.3, em solos argilosos saturados, os processos mais importantes que ocorrem no solo são a advecção, dispersão hidrodinâmica, dispersão mecânica, difusão molecular e adsorção. Vários trabalhos internacionais como nacionais relacionados a esses temas têm sido realizados.

Na literatura internacional encontram-se os trabalhos de Haijian *et al* (2009), que determinaram a difusão e adsorção de contaminantes orgânicos em cinco diferentes tipos de *liners*; Hong *et al* (2009) determinaram o coeficiente de difusão efetiva do cloreto através de um solo compactado; Malusis *et al* (2003) estudaram o comportamento do coeficiente químico-osmótico pelo transporte e fluxo de líquidos através de barreiras argilosas com geossintético (GCL).

Malusis e Shackelford (2002) trabalharam com a teoria do transporte de solutos reativos através de barreiras argilosas; Yong *et al* (2001), Yong *et al* (1999), determinaram a capacidade de retenção e adsorção de metais pesados por alguns tipos de solos utilizando ensaios de coluna e adsorção em lote; Kau *et al* (1999) estimaram a o comportamento sorcivo de fluoreto por bentonita e caulinita; Rowe *et al* (1988) propuseram a técnica de laboratório para determinação do coeficiente de difusão e do coeficiente de distribuição usando uma amostra de solo argiloso indeformada.

Shackelford (1995) utilizou o ensaio de coluna em aplicações geoambientais; Shackelford (1991) fez uma revisão da medida do coeficiente de difusão, apresentando resultados de experimentos e métodos analíticos de barreira impermeabilizante; Shackelford e Daniel (1991) estimaram o coeficiente de difusão efetivo de solos saturados e suas influências; Yong *et al* (1992) publicaram um livro sobre os princípios do transporte de contaminante no solo; Shackelford *et al* (1989) estudaram a difusão de espécies químicas inorgânicas em uma argila compactada; Barone *et al* (1989) utilizaram um modelo computacional para determinar o coeficiente de difusão utilizando dados experimentais do ensaio de difusão com lixiviado de resíduo doméstico e Crank (1975) que escreveu um livro sobre modelos matemáticos da difusão.

Na literatura nacional é possível encontrar trabalhos que abrangem estudos em Geotecnia Ambiental como, Zuquette *et al* (2008) estudaram os aspectos de sorção de dois tipos de materiais da região de São Carlos – SP; Santos *et al* (2006) determinaram a adsorção de cloreto e potássio em solos férricos e caulíníticos; Nobre (2004) estudou uma argila compactada para contenção de gasolina; Oliveira e Jucá (2004) avaliaram a pluma de contaminação de metais em uma barreira impermeabilizante.

Paraguassú *et al* (2002) avaliaram o comportamento de uma mistura de solos lateríticos residuais em um ensaio de coluna para sua utilização em liner; Ritter *et al* (1999) avaliaram a difusão e sorção de soluções múltiplas em solos salinos e não salinos; Paula (1999) determinou parâmetros de sorção e difusão em um solo arenoso; Boscov *et al* (1999) apresentaram o comportamento de uma argila laterítica compactada no ensaio de difusão de doze metais.

Algumas teses e dissertações nacionais apresentam temas nessa linha de pesquisa como Silva (2010), Souza (2009), Musso (2008), Nascentes (2006), Trovão (2006), Franchi (2004), Jesus (2004), Ribeiro (2002), Costa (2002), Leite (2001), Boscov (1997) entre outras.

4. Material e Método

4.1 Localização dos pontos de amostragem de solo

Os mapas utilizados para a localização dos pontos de amostragem são: um mapa geral em escala 1:40000, no qual se apresentam todas as áreas da UTM-Caldas, tais como a cava da mina, as pilhas de estéreis, a planta de processo de mineração e a bacia de rejeito radioativo (Figura 4.1), um mapa geológico em escala 1:50000, o qual mostra todos os tipos de rochas encontrada na região da UTM-Caldas (Figura 4.2).

A definição dos pontos para a coleta dos solos se deu pela análise do mapa geológico no programa ArcGis, que permitiu visualizar os locais das diferentes áreas geológicas da região. Definidos os pontos de coleta, com um GPS (*Global Positioning System*) de navegação, foram obtidas as coordenadas geodésicas do local e realizadas análises tátil-visuais do solo. As amostras de solo foram coletadas em sacos plásticos posteriormente amarrados para manter as características físicas que se encontravam em campo. Depois, essas amostras foram enviadas ao laboratório para realização dos ensaios de caracterização geotécnica, química e mineralógica.

No total foram definidos seis pontos de coleta das amostras de solo. Esses pontos de amostragem estão localizados conforme indica a Figura 4.1, definidos como Ponto A, Ponto B, Ponto C, Ponto D e Ponto E e BNF. As coordenadas geográficas de cada ponto foram

transformadas em coordenadas UTM, através do programa de transformação de coordenadas GeoUTM versão 1.2, e estão apresentadas na Tabela 4.1. As configurações utilizadas no programa foram o meridiano central de -45 e, como superfície de referência o WGS – 84. O meridiano central foi calculado através da equação (4.1):

$$Mc = -183 + 6 \times \text{fuso} \quad (4.1)$$

Sendo Mc o meridiano central e o local de estudo se encontra no fuso 23, de acordo com a Carta Internacional do Mundo.

Tabela 4.1. Coordenadas geográficas e UTM dos pontos de amostragens.

COORDENADAS GEOGRÁFICAS						
	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	BNF
Latitude (S)	21°56'19.55"	21°56'24.53"	21°56'43.89"	21°58'14.52"	21°56'44.34"	21°56'24.72"
Longitude(W)	46°29'14.19"	46°29'08.02"	46°30'47.42"	46°30'00.21"	46°30'45.28"	46°29'24.13"
COORDENADAS UTM						
N (m)	7573223.041	7573070.943	7572458.845	7569673.522	7572428.558	7573066.488
E (m)	346409.165	346582.805	343748.101	345123.964	343805.786	346123.741

O ponto A está localizado fora da área da INB Caldas, em uma local de mata, o qual se encontra um ponto de amostragem do controle ambiental da empresa, chamado ponto de controle número 076. A região é constituída de rocha potássica e o solo coletado foi proveniente da margem de um dos efluentes do Córrego do Consulta. O solo do ponto B foi coletado dentro da área da INB Caldas e está localizado em uma área de rocha potássica, em um local de maior

altitude em relação ao solo do Ponto A. Os Pontos A e B estão localizados na área de influência da PE - 4.

O ponto C está próximo à represa do Córrego do Cercado e localizado em uma falha geológica do fonolito. O ponto E, é um solo residual de fonolito e foi coletado de um talude de onde se retirou o solo na tentativa de cobertura do PE - 4 (FRANKLIN, 2007). Os Pontos C e E estão localizados na área de influência da PE - 8.

O ponto D está localizado nas proximidades da bacia de rejeito radioativo, em uma região geológica de tinguáito. Este solo é muito semelhante ao que foi utilizado para a construção do núcleo da barragem de rejeito, também próxima ao local.

A amostra do solo BNF foi retirada ao lado da bacia (BNF), no mesmo nível da base da mesma, situada em uma área que não teve influência antrópica e, portanto, uma amostra de solo representativa da área onde se localiza tal bacia. O solo do local é residual de rocha potássica conforme mostrado na Figura 4.2.

As amostras dos Pontos A, B, D e BNF foram coletadas abaixo da camada superficial do perfil do solo (horizontes O e A), ou seja, a camada superior que se encontra grande quantidade de matéria orgânica foi retirada, e foram coletadas amostras no horizonte B, conforme classificação pedológica.

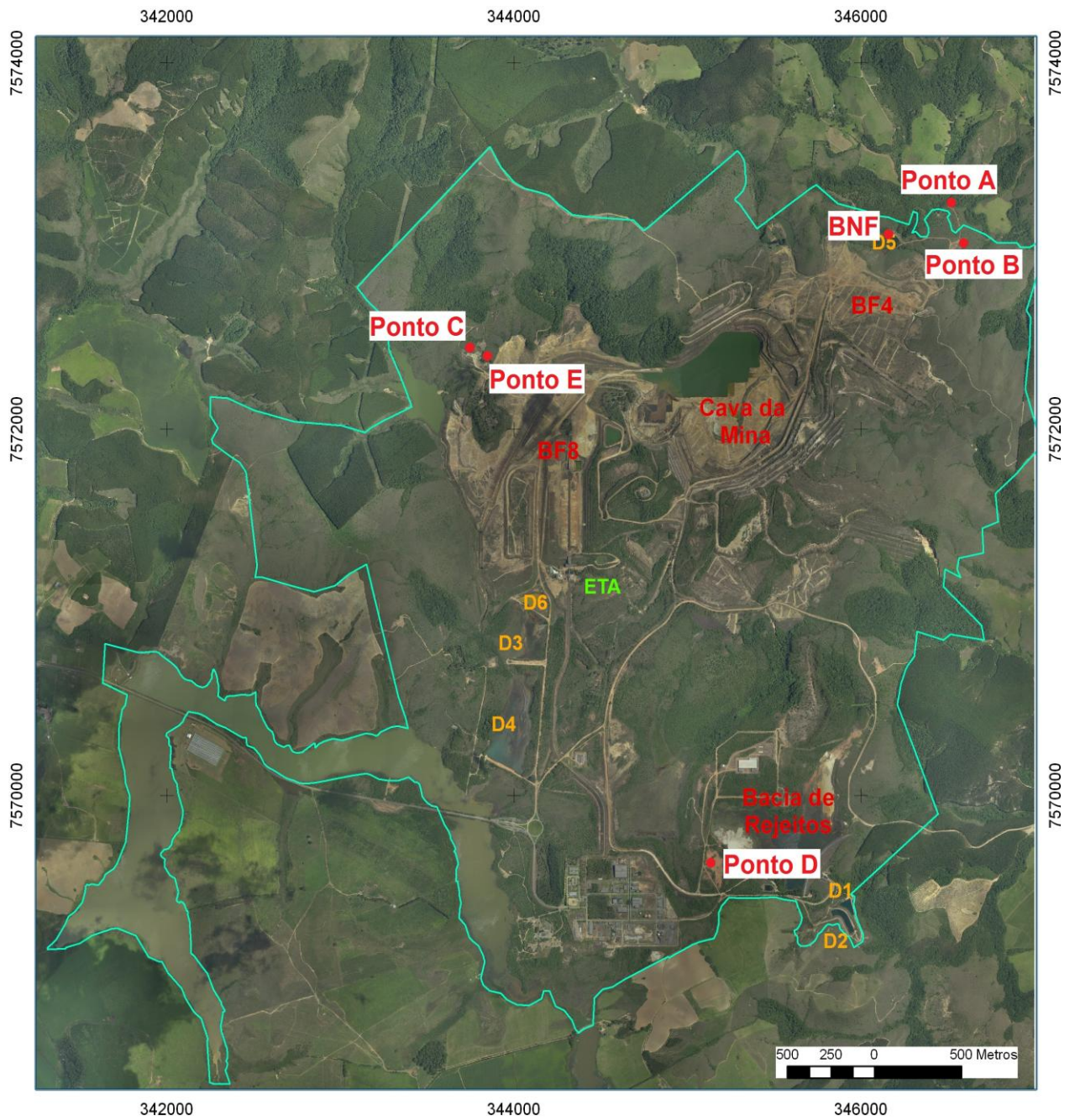


Figura 4.1. Localização dos pontos de amostragem.

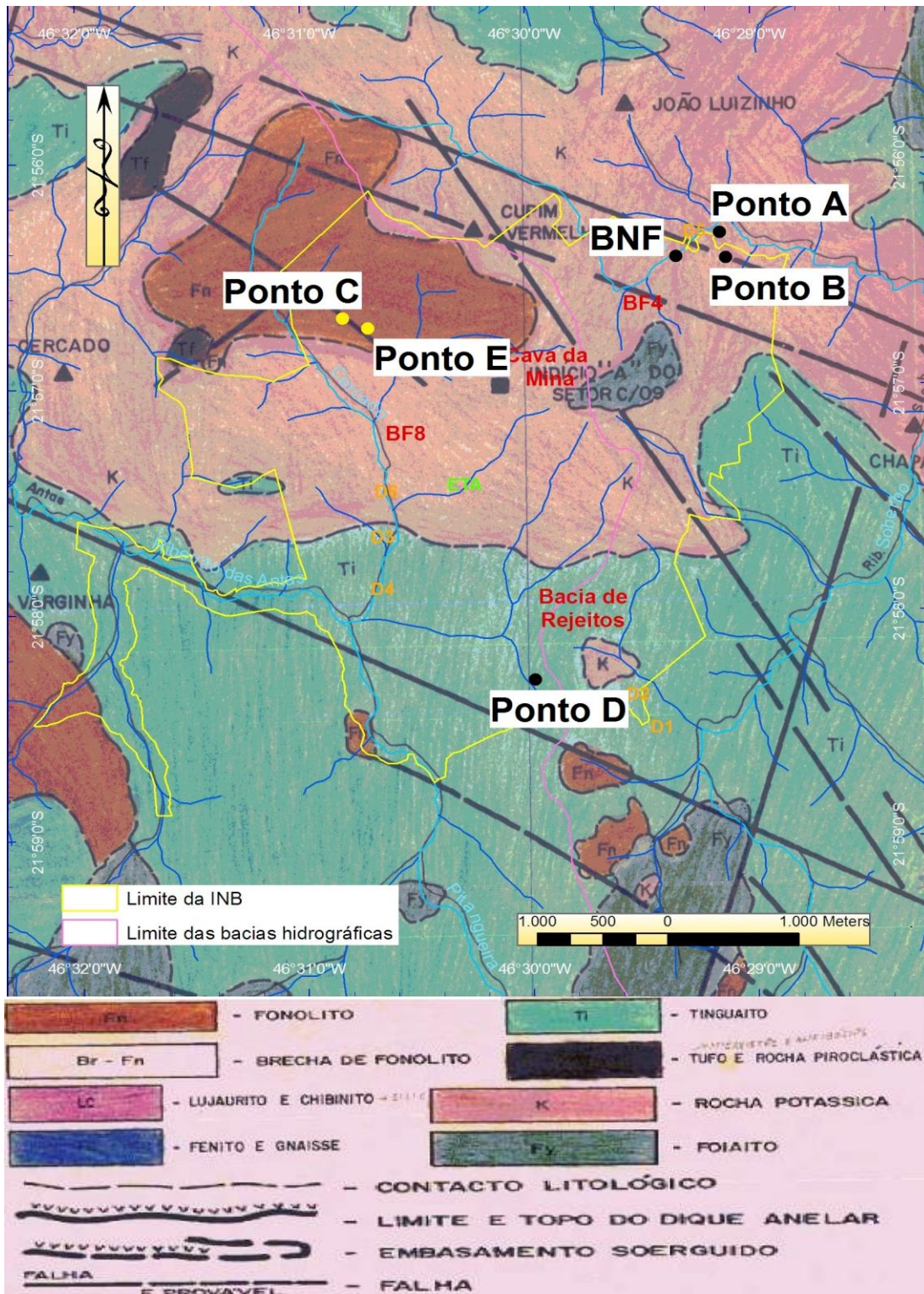


Figura 4.2. Mapa geológico da UTM-Caldas.

4.2 Caracterização geotécnica das amostras de solo

As amostras de solo coletadas foram submetidas aos ensaios de caracterização geotécnica: massa específica dos sólidos conforme a NBR 6508 (1984); granulometria conjunta, segundo a NBR 7181 (1984), porém com e sem o uso de defloculante na fase de sedimentação, e limites de liquidez e plasticidade, de acordo com as respectivas NBR 6459 (1984) e NBR 7180 (1984).

4.3 Caracterização química das amostras de solo e água da BNF

4.3.1 Difração de Raios-X e Espectrometria por Fluorescência de Raios-X

A técnica de análise utilizada para a obtenção dos constituintes minerais das amostras de solos estudadas foi a difratometria de raios-X pelo método do pó utilizando-se de um difratômetro de fabricação Rigaku, modelo DMAX ÚLTIMA automático, com goniômetro θ - θ e tubo de raios-X de cobre. O difratômetro de raios-X possui um fator de escala de 4×10^3 , constante de tempo de 0,5 s, velocidade do registrador de 40 mm/mim, velocidade do goniômetro de 402 q/min, intensidade de corrente de 30 mA e uma tensão de 40 KV. Para a identificação das fases minerais foram levadas em consideração as intensidades das principais reflexões e as comparações entre as mesmas, avaliando-se assim as quantidades relativas de seus teores, sendo esta identificação obtida por comparação do difratograma de raios-X da amostra com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS (Sets 01 – 58; MDI; Jade 9; 2008).

A espectrometria por fluorescência de raios – X foi realizada por um espectrômetro Rigaku, modelo ZSXmini II na qual o sistema para analisar a ordem e a quantidade de elementos em uma amostra se faz por um comprimento de onda de raios X por dispersão. O principal raio - X é gerado a partir de um alvo, fornecendo alta tensão (40 kV) para um tubo de raios X. Os espectros da fluorescência de raios-X são gerados a partir de cada elemento irradiado pelo raio - X principal sobre a amostra e a análise espectroscópica é realizada com um goniômetro para medir a intensidade do espectro.

4.3.2 Capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica e pH do solo

Os ensaios realizados para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica e o pH do solo foram baseados no boletim técnico 106, de uma edição revista e atualizada do Instituto Agrônomo de Campinas – IAC, desenvolvido por Camargo *et al* (2009).

No procedimento para determinar a CTC, o solo foi equilibrado com uma solução de cloreto de bário (BaCl_2) não tamponada com uma força iônica semelhante àquela da solução do solo no campo. O bário do complexo de troca foi então deslocado pelo magnésio adicionado como sulfato, sendo que todas as reações se dão sem alterar a força iônica do meio.

Uma quantidade de 2 g de solo seco ao ar foi pesada e colocada em tubo de centrífuga, previamente tarado. Adiciona-se 20 ml de solução de BaCl_2 (0,1M). Agitou-se por duas horas e, após centrifugação, a solução sobrenadante foi guardada para análise de Ca, Mg, K e Na trocáveis. O solo foi equilibrado, ainda úmido, com 20 ml da solução de BaCl_2 (0,002M) por três vezes. A cada equilíbrio, agitou-se por uma hora, e o sobrenadante centrifugado foi descartado. Após a terceira lavagem, pesou-se o tubo de centrífuga mais o solo úmido para cálculo da quantidade de solução de cloreto de bário retida.

Adicionaram-se 10 ml de solução de MgSO_4 (0,005M) (utiliza-se a solução a 0,010M quando a CTC for maior que 10 meq/100g) e agitou-se por uma hora. Estabeleceu-se a condutividade elétrica de uma solução de MgSO_4 (0,0015M), mediu-se a condutividade da suspensão. A mistura foi agitada suavemente durante a noite e ajustada a condutividade elétrica, com solução de MgSO_4 (0,005M). Pesou-se o tubo de centrífuga para estimar o volume de MgSO_4 (0,005M) adicionada e determinou-se a quantidade de magnésio e cloreto.

Na etapa que compreende o ato de enxugar os tubos de centrífuga depois da terceira lavagem com BaCl_2 (0,002M), tomou-se o cuidado de não perder solo e teve-se certeza de que as paredes do tubo estavam bem enxutas. Na medida da condutividade elétrica, foi necessário que a célula e as paredes de vidro estivessem bem limpas para evitar perda de solução. Em determinados solos, a soma dos cátions trocáveis extraídos com a solução de cloreto de bário pode ser maior que a dos extraídos com a solução de acetato de amônio 1N pH 7,0, por causa de um aumento de cargas negativas com este extrator, elevando o pH relativamente à solução de BaCl_2 , e da adsorção específica do íon acetato.

Para o teor de matéria orgânica do solo, na qual o procedimento é oxidar a matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio 1N em presença de ácido sulfúrico, utilizando como catalisador da oxirredução o calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

O procedimento se deu transferindo 1g de solo seco ao ar para um erlenmeyer de 500 ml. Adicionaram-se, com auxílio de uma bureta, 10 ml da solução de dicromato de potássio 1 N e, imediatamente, a seguir, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Agitou-se por um minuto com uma leve rotação manual do frasco, procurando evitar que o solo aderisse às suas paredes. Após essa etapa, a suspensão foi deixada em repouso por trinta minutos e, logo após, adicionaram-se cerca de 200 ml de água destilada, 10 ml de ácido ortofosfórico concentrado e oito gotas de difenilamina 1 %.

Titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal (0,5 N), até a viragem de azul para verde, sendo esta viragem, conseguida com uma gota da solução. Procedeu-se de modo semelhante com 10 ml de solução de dicromato, para obter o título da solução de sulfato ferroso amoniacal, e com isso, achou-se o fator descrito na equação 4.2.

$$f = \frac{\text{meqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{meq sulfato ferroso amoniacal}} = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5} \quad (4.2)$$

Onde (V_1) é o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação.

Com esse fator (f) definido, determinou-se a porcentagem de carbono ($\%C$) do solo, por meio da equação 4.3. Para amostras com alto teor de matéria orgânica (usualmente identificadas pela coloração escura), pesa-se menor quantidade de solo, tendo o cuidado de moê-las.

$$\% C = \frac{(10 - V_2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p} \quad (4.3)$$

Onde (V_2) é volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra e (p) o peso da amostra.

Após definir a porcentagem de carbono, utilizou-se a equação 4.4 para definir a quantidade, em porcentagem, de matéria orgânica do solo.

$$\% M.O. = \% C \times 1,725 \quad (4.4)$$

Para o cálculo da porcentagem de carbono orgânico como descrito pela equação 4.3, o número de oxidação do carbono foi tomado como 3, levando em consideração que o material orgânico facilmente oxidável é a matéria orgânica ativa (HESSE, 1971). Se se considerar uma recuperação da matéria orgânica do solo como sendo apenas de 75 %, como proposto por Walkley e Black (1934), os resultados devem ser multiplicados pelo fator 1,33.

O pH do solo foi determinado medindo a variação do potencial em um eletrodo de vidro com a variação da atividade hidrogeniônica da solução em que ele está mergulhado, usando um eletrodo de referência.

Transferiram-se 10 cm³ de solo para um cilindro plástico com tampa (4 x 4 cm) e adicionaram-se, para determinação do pH em água, 25 ml de água destilada e, separadamente, para o pH em KCl (1 N), 25 ml da solução de KCl (1 N). Agitou-se mecanicamente durante quinze minutos e, após este procedimento, ficou em repouso por trinta minutos antes de proceder à leitura. O eletrodo de vidro, ou a parte a ele correspondente num eletrodo combinado, tocou o sedimento, enquanto o de referência, ou sua parte no combinado, ficou no líquido sobrenadante. O pH foi lido sem agitação, depois de atingido o equilíbrio (30 minutos). Antes das mensurações, o medidor de pH foi calibrado com as soluções-tampão para pH 4,0 e 7,0.

4.3.3 Água ácida da BNF

Para caracterização dos elementos químicos encontrados na água ácida da BNF utilizada no ensaio de coluna foram coletadas amostras da superfície desta água na saída na base da PE-4 e na superfície da bacia de captação, em ponto próximo ao vertedouro dessa bacia, ao lado oposto da saída da água na base da PE-4. Esses dois pontos de coleta foram definidos a fim de comparar as concentrações dos elementos químicos da drenagem da PE-4 e da água da bacia, após contato com o solo de base.

As soluções utilizadas nos ensaios de adsorção em lote e difusão foram preparadas com os elementos químicos encontrados na água dentro da BNF em maiores concentrações, tais como os cátions Al, Mn e Fe, e o ânion F⁻. O critério para identificar as maiores concentrações, se deu através da média das concentrações obtidas pelas análises químicas da água coletada no local, realizadas semanalmente pela CNEN e pela própria INB. Essa média foi obtida considerando os valores de concentração ao longo de 5 anos, de 2004 a 2009.

A análise química foi realizada na água da BNF e teve como objetivo a comparação com a média dos valores obtidos no monitoramento da CNEN e INB, a fim de realizar os ensaios de adsorção em lote e de difusão com concentrações realísticas para o local.

O método utilizado para análise das amostras de água e das soluções líquidas utilizadas nos experimentos foi o Espectrometro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), modelo *Liberty* RL sequencial da marca Varian.

4.4 ENSAIO DE COLUNA

O ensaio de coluna foi realizado utilizando uma coluna cilíndrica de acrílico adquirida da empresa *Soil Measurement Systems*, chamado de Equipamento de Lixiviação em Coluna ou “*Column Leaching Equipment*”. O conjunto possui quatro colunas separadas sendo pares do mesmo diâmetro, mas com alturas diferentes. A Figura 4.3 apresenta a foto de uma destas colunas desmontada.

A coluna de acrílico usada no ensaio consiste em um cilindro com espessura de parede de aproximadamente 01 cm, diâmetro de 6,35 cm e altura de 7,62 cm. A coluna possui uma

montagem de terminação em cada uma das duas extremidades, sendo que cada montagem de terminação é composta por:

- Um disco de acrílico de 1 cm de espessura e com diâmetro aproximadamente 10 cm maior que o diâmetro externo da coluna. Possui um furo central rosqueado de medida idêntica à do conector da tubulação, uma cavidade circular concêntrica usinada com 1 mm de profundidade e diâmetro igual ao diâmetro externo da coluna, além de seis furos para fixação com parafusos;
- Uma placa metálica distribuidora de 1 mm de espessura e diâmetro igual ao diâmetro externo da coluna, com diversos furos de 1 mm de diâmetro;
- Uma membrana de náilon com diâmetro ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna;
- Uma junta de vedação de borracha, na forma de um anel cilíndrico, com diâmetro interno ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna;
- Um anel cilíndrico de acrílico de 01 cm de espessura, diâmetro interno ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna e diâmetro externo igual ao diâmetro do disco de acrílico. Ele possui um anel de vedação de borracha embutido e seis furos para fixação ao disco;
- Seis parafusos curtos com porcas do tipo borboleta para fixação do disco de acrílico ao anel de acrílico. São utilizados três parafusos desse tipo para cada terminação;
- Três parafusos longos tipo rosca sem-fim com duas porcas cada, para fixação do conjunto.

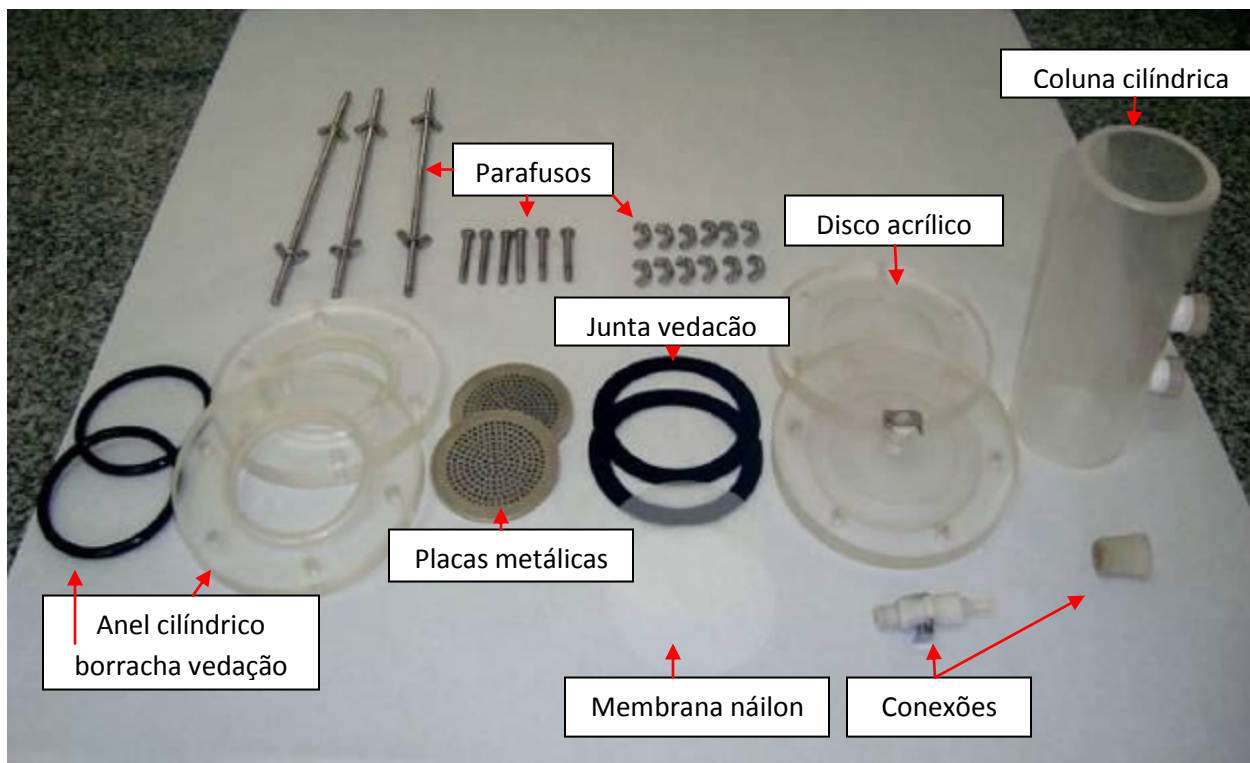


Figura 4.3. Aparato utilizado para ensaios de coluna.

Uma amostra indeformada de solo foi coletada nas proximidades da BNF, a uma profundidade de 30 cm abaixo da superfície do terreno, retirando toda a camada com matéria orgânica presente no local da amostragem.

Cravou-se no local da coleta um molde cilíndrico de polietileno com diâmetro interno aproximado de 20 cm e altura em torno de 30 cm, fechado em sua parte superior, ou seja, o lado que não foi cravado no solo. Na parte lateral do cilindro, foi feito um corte longitudinal na sua parede, a fim de facilitar a retirada da amostra de solo de dentro do molde. Esse corte, antes da cravação, foi fechado com arame, envolvendo todo o diâmetro externo do cilindro, para evitar que, no momento da cravação, pudesse haver movimentação das suas paredes, e com isso, a perda da sua função.

Após a cravação do molde cilíndrico, o solo ao redor foi retirado a fim de facilitar a retirada do molde com o solo que, depois desse procedimento, o conjunto foi disposto dentro de sacos plásticos para evitar a perda de umidade, e levado ao laboratório para preparação do corpo-de-prova submetido ao ensaio de coluna.

No laboratório, a amostra de solo coletada com o cilindro foi retirada do molde e envolvida em sacos plásticos, para evitar a perda da umidade nas laterais, e a desagregação do solo. A coluna de acrílico foi posicionada no centro da amostra trazida de campo, e levemente cravada na parte superior da mesma. Utilizando uma espátula, o corpo-de-prova foi moldado talhando-se com cuidado a amostra logo abaixo da coluna de acrílico, e, a cada centímetro talhado, a coluna era encaixada nesta parte. Com este procedimento, o corpo-de-prova foi tomando as dimensões internas da coluna de acrílico de modo a preencher todo o seu volume interno.

Após o preenchimento da coluna pelo corpo-de-prova, o conjunto foi pesado em uma balança, previamente tarada com a massa da coluna de acrílico vazia, a fim de definir a massa específica natural do corpo-de-prova e parte da amostra de solo talhado foi levado à estufa para determinar a umidade de campo. A coluna foi montada com os anéis de vedação e parafusos para o início da saturação do corpo-de-prova. A saturação foi realizada à contrapressão para retirada de todo o ar nos vazios do corpo-de-prova.

Com o corpo-de-prova saturado, a água da BNF com as concentrações conhecidas dos elementos, foi colocada em um frasco de vidro, conectado na parte superior da coluna acrílica com o sistema de engate rápido para o início do ensaio. Este frasco contendo a água ácida teve a função de um reservatório para manter o fluxo constante da solução no corpo-de-prova, e também para manter as mesmas concentrações, que foram analisadas durante o tempo de ensaio, para verificar se a água mantinha as mesmas características.

A partir de certo tempo de ensaio, até se conseguir um volume mínimo para a realização da análise, volume este em torno de 10 ml, o efluente foi coletado, medido o seu pH, e levado para ser realizada a análise química dos elementos de interesse. A Figura 4.4 apresenta um esquema básico de como é o ensaio de coluna, e na Figura 4.5 é mostrado o ensaio real, utilizando todo o aparato para o ensaio.

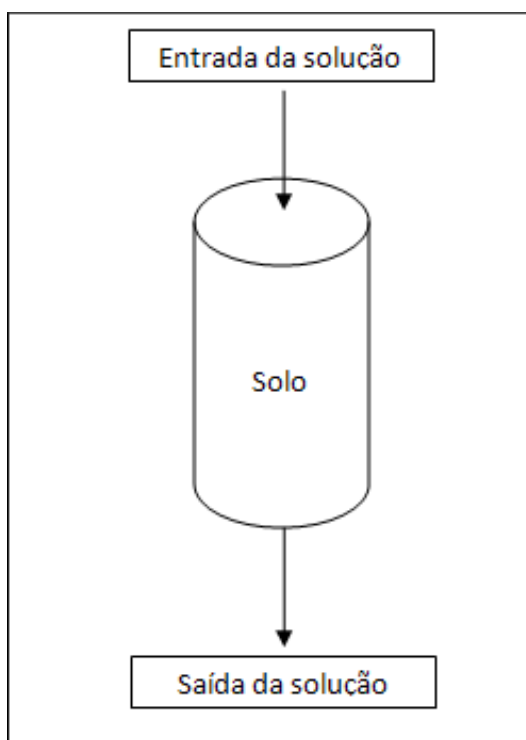


Figura 4.4. Esquema do ensaio de coluna.

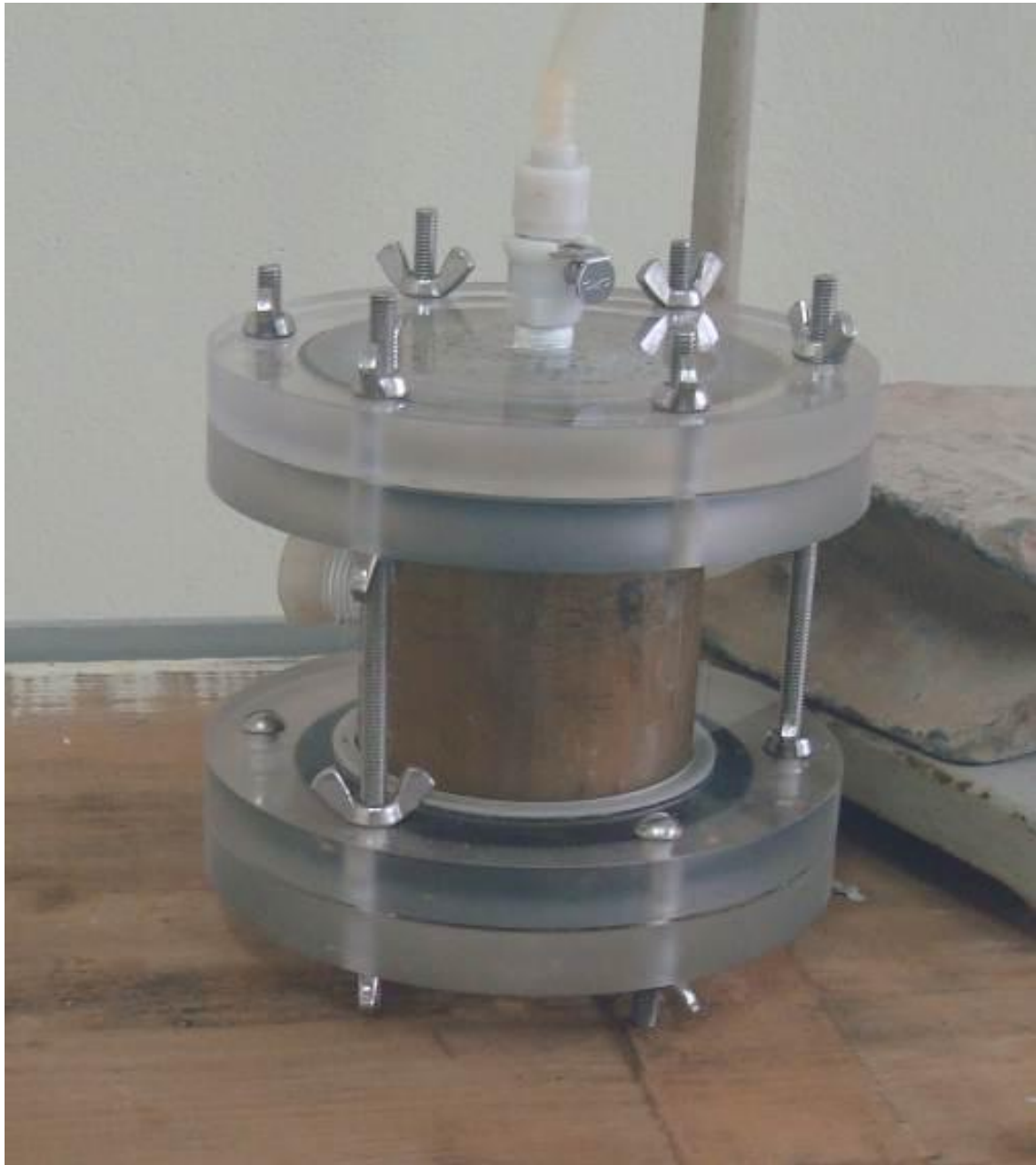


Figura 4.5. Ensaio de coluna

4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM LOTE (*BATCH TEST*)

O ensaio de *batch test* seguiu as recomendações do documento técnico da USEPA, realizado por Roy *et al* (1992), sobre o procedimento de ensaio para estimar a adsorção de elementos químicos pelo solo. O ensaio foi realizado utilizando soluções de elementos químicos Al, Mn, Fe e F⁻, separadamente, a fim de se estudar o comportamento de adsorção de cada um desses elementos. Por se tratar de elementos iônicos, o ensaio foi realizado como a opção ECI, variando a massa de solo e mantendo constantes a concentração e o volume da solução.

O ensaio foi iniciado colocando-se as massas de solo seco em estufa dentro de um frasco de vidro em diferentes massas e 100 ml da solução do elemento desejado para ter as relações solo:solução (RSS) recomendadas para o ensaio, apresentadas na Tabela 4.2. Após a mistura do adsorvente com a solução do elemento na concentração designada, foi medido o pH e a temperatura iniciais de cada frasco e levada a uma mesa agitadora orbital da marca *New Brunswick Company, Inc.* modelo C – 25 (*Classic Incubator Shaker*) com variação de 40 a 400 ± 2 rpm e controle de temperatura entre 7 a 60 °C.

A mistura foi agitada por 24 h a temperatura constante de 22 °C. Após esse tempo, os frascos foram retirados da mesa e medidos novamente o pH e a temperatura final, ou seja, após a agitação. Esta agitação foi feita a 150 rpm (rotações por minuto), pois não houve a possibilidade de conseguir o equipamento adequado para a realização do ensaio, na qual é recomendado uma agitação em torno de 29 rpm.

O equipamento disponível, com uma rotação abaixo de 150 rpm, não agitava satisfatoriamente o solo e a solução e, por esta situação, admitiu-se uma rotação mínima na qual fosse possível haver uma mistura homogênea das partes líquida e sólida. A Figura 4.6 mostra os frascos com as misturas na mesa agitadora.

Tabela 4.2 – Relação das massas e volumes utilizados no ensaio.

RSS	Massa (g)	Solução (ml)
1:4	25,0	100
1:10	10,0	100
1:20	5,0	100
1:40	2,5	100
1:60	1,67	100
1:100	1,0	100
1:200	0,5	100
1:500	0,20	100
BRANCO	-	100



Figura 4.6. Frascos com as misturas prontas para início da agitação.

Os ensaios foram realizados com e sem o ajuste de pH das soluções sendo que, as soluções utilizadas com o ajuste, foram ajustadas para o mesmo pH que se encontra a água da BNF, em torno de 3, utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH) para diminuir e ácido nítrico (HNO₃) para aumentar a acidez da solução. Nos ensaios sem ajuste de pH, foram utilizadas as soluções sem a preocupação com o controle do pH, ou seja, as soluções foram preparadas a partir de um padrão e utilizadas diretamente nos ensaios sem adição de NaOH ou HNO₃.

A mistura solo:solução foi filtrada em um papel filtro quantitativo faixa azul número 45 da marca Framex, utilizado para filtração de precipitados finos e com isso separando as fases líquidas e sólidas. Após a separação, mediu-se a condutividade elétrica e realizou-se a análise química para determinar a concentração final da solução após o contato com o solo.

O pHmetro utilizado foi um aparelho digital microprocessado da marca Gehara modelo PG1800, com eletrodo com eletrólito gel e faixa de variação de 0,00 a 14,00 com resolução de 0,01 unidades de pH e sensor de temperatura automática de 0 a 100 °C. Para a condutividade elétrica foi utilizado um condutivímetro digital microprocessado Quimis, modelo Q – 795M2 com cinco faixas de concentração de 0 e 1.999 x 10⁵ mS cm⁻¹, dividida em cinco escalas e medidor de temperatura entre -5 e 105,0 °C.

Com a concentração inicial da solução e a concentração final de cada RSS, foi necessário determinar a porcentagem adsorvida do soluto pela equação (4.5):

$$A_a = \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \times 100 (\%) \quad (4.5)$$

Sendo A_a , a porcentagem adsorvida, C_0 [mg L⁻¹] a concentração inicial da solução e C [mg L⁻¹] a concentração final de cada relação solo: solução.

Se ocorrer uma interação entre a solução e o frasco utilizado no ensaio, ou seja, aumento ou diminuição da concentração da solução no frasco branco, os valores da concentração final (C), antes de ser utilizada na equação, devem ser corrigidos com o valor da concentração da solução no frasco branco, ou seja, se houver um aumento da concentração na solução do frasco branco, deve-se subtrair a diferença da concentração medida no frasco branco em relação à concentração inicial da solução (C_0), nas concentrações obtidas das RSS. Se ocorrer o inverso, ou seja, uma diminuição do valor da concentração da solução no frasco branco, deve-se somar a diferença da concentração no frasco branco em relação à concentração inicial da solução, nas concentrações das RSS.

O procedimento para determinar o tempo de equilíbrio foi o mesmo utilizado para determinar a adsorção do solo nas relações citadas na Tabela 4.2, sendo que neste procedimento utilizou-se a relação em que o solo adsorveu entre 10 e 30% da espécie química da solução, mantendo a mesma massa de solo e o mesmo volume de solução para todos os frascos. Os tempos utilizados foram quatro intervalos de agitação, sendo eles 1, 24, 48 e 72 h.

Após os procedimentos de separação das fases, o líquido foi analisado e sua concentração final determinada. A porcentagem da mudança de concentração nos intervalos de tempo foi calculada pela da equação (4.6).

$$\Delta A = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \times 100 (\%) \quad (4.6)$$

Onde ΔA é a porcentagem de mudança de concentração da solução, C_1 [mg L^{-1}] é a concentração da solução no tempo (t) e C_2 [mg L^{-1}] a concentração da solução nos intervalos de 1, 24, 48 e 72 h.

O tempo de equilíbrio é definido como a quantidade mínima de tempo necessária para a estabilização da mudança de concentração da solução igual ou menor que 5% para intervalos de 24 h.

Para cada solução de elemento químico analisado (Mn, Al, F⁻ e Fe), foram repetidas três vezes o ensaio com a mesma concentração da solução de interesse, sendo que, foram realizados três ensaios com o ajuste do pH da solução e três sem o ajuste de pH.

4.6 ENSAIO DE DIFUSÃO

Os ensaios de difusão foram realizados, utilizando uma mesma coluna cilíndrica de acrílico usada no ensaio de coluna com dimensões maiores sendo, diâmetro interno de 8,89 cm e altura de 15,24 cm. Esse aparato é baseado naquele descrito por Rowe *et al* (1988) com algumas modificações.

O solo foi compactado dentro da coluna de acrílico de acordo com a NBR 7182 (1984), mas com a umidade 3% acima da umidade ótima, tendo os valores de 34,07% de umidade e uma massa específica seca de 1,330 g cm⁻³. A energia de compactação foi a de Proctor Normal (E = 5,94 kg cm⁻²), aplicando 13 golpes em três camadas até atingir a altura de 6 cm, totalizando um volume de 372,43 cm³. Em seguida, a coluna foi montada, vedando-a para não ocorrer à perda de umidade do corpo-de-prova.

O solo compactado foi saturado com água destilada pelo método de contrapressão para evitar o acúmulo de ar nos vazios do solo e, após este processo, a solução contendo a concentração do elemento desejado, foi adicionada dentro da coluna com ajuda de um funil pela abertura superior da coluna, mantendo o contato da solução com o solo.

O espaço disponível da coluna acima do solo compactado foi preenchido em quase sua totalidade pela solução, sendo esta parte considerada o reservatório, tendo uma altura em torno de 8 cm, totalizando um volume de 496,57 cm³, mantendo 1 cm da parte superior da coluna preenchida com ar, conforme recomendado. Pela abertura superior, foi possível coletar as amostras da solução (10 ml) com uma pipeta, para determinar sua concentração e seu pH no intervalo de 24 horas. A célula de difusão pode ser visualizada na Figura 4.7.

Em torno de 20 dias desde o contato da solução com o solo, o ensaio foi cessado. Retirou-se o excesso da solução da coluna e o corpo-de-prova foi retirado com a ajuda de uma prensa adaptada para a função. Após a retirada, o corpo-de-prova foi cortado em três partes com 2 cm cada uma, aproximadamente. Partes das fatias foram levadas à estufa para determinação do teor de umidade e outra parte foi utilizada para extração da água dos poros.

A extração da água dos vazios do solo foi realizada conforme descrito em Leite (2001), lavando 10 g de massa seca de cada parte e adicionando 50 ml de água destilada e deionizada, colocando em agitação por 24 horas. Após o tempo transcorrido, as misturas foram centrifugadas a 4000 rpm por 30 minutos para a separação da fase líquida da sólida e o sobrenadante foi filtrado e levado para a análise da concentração. A equação (4.7) mostra como determinar a concentração da água dos poros do solo.

$$C_p = \frac{C_s (V_{sob} + V_w)}{V_w} \quad (4.7)$$

Sendo:

C_p - Concentração da água dos poros do solo [mg L⁻¹];

C_s - Concentração do sobrenadante [mg L⁻¹];

V_{sob} - Volume da água do sobrenadante [L];

V_w - Volume de água no solo [L].

O método de extração por aplicação de pressão utilizado por Rowe *et al* (1988), Boscov (1997), Musso (2008) não foi possível ser realizado por não haver equipamento compatível com o utilizado pelos autores.

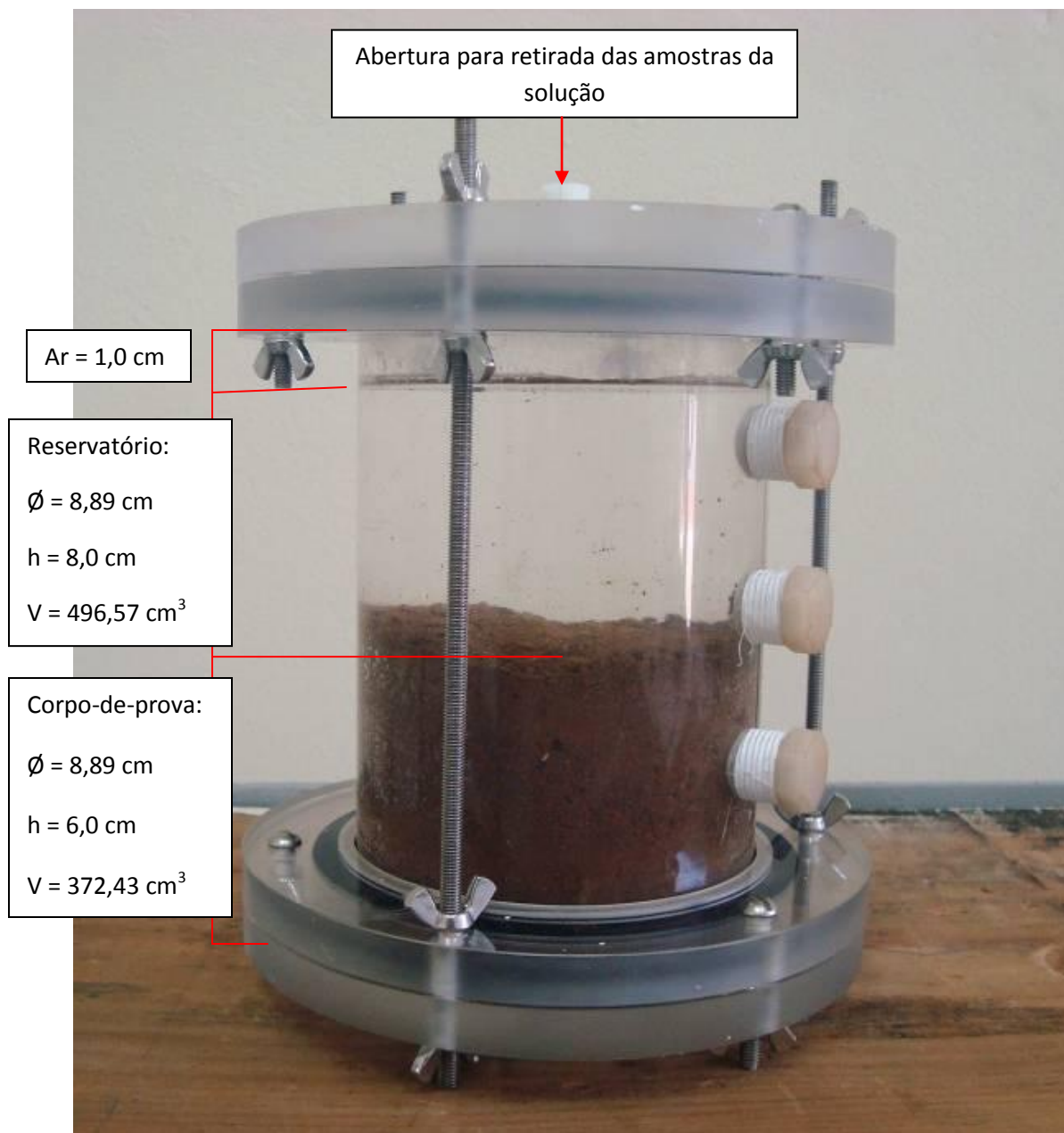


Figura 4.7. Coluna preenchida com o solo compactado e a solução no ensaio de difusão, com as respectivas alturas de cada parte.

5. Resultados e Discussões

5.1 Ensaios Geotécnicos

Os seis solos amostrados nessa pesquisa foram simbolizados por Ponto A, Ponto B, Ponto C, Ponto D, Ponto E e BNF. Os valores de massa específica dos sólidos (γ_s) e dos limites de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) desses solos estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. As Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 5.5 e 5.6 mostram as curvas granulométricas dos solos Ponto A, Ponto B, Ponto C, Ponto D, Ponto E e BNF, respectivamente. O ensaio granulométrico foi realizado com o uso de defloculante (CD) e sem defloculante (SD). As porcentagens das frações granulométricas dos solos são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.1. Resultados da massa específica dos sólidos.

	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	BNF
γ_s (g cm ⁻³)	2,655	2,865	2,785	2,802	2,717	2,612

Tabela 5.2. Resultado dos limites de consistência dos solos.

	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	BNF
LP (%)	39	41	32	36	NÃO PLASTICO	43
LL (%)	55	54	37	51		65
IP	16	13	5	15		22

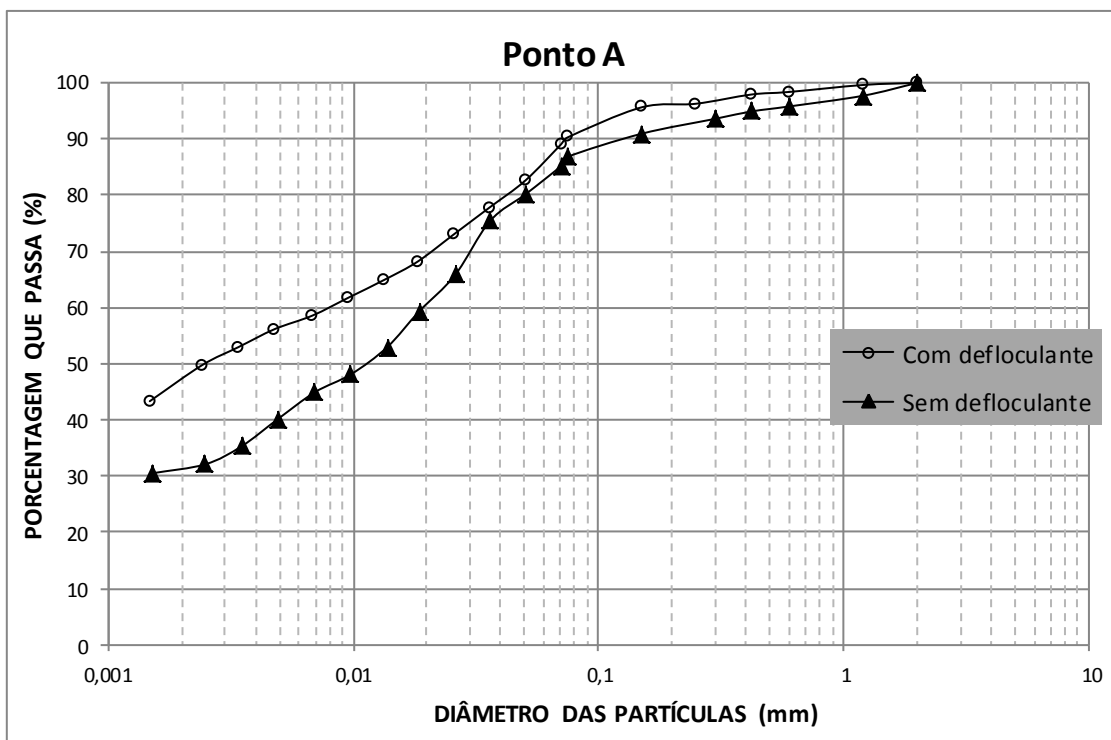


Figura 5.1. Curvas granulométricas do solo Ponto A.

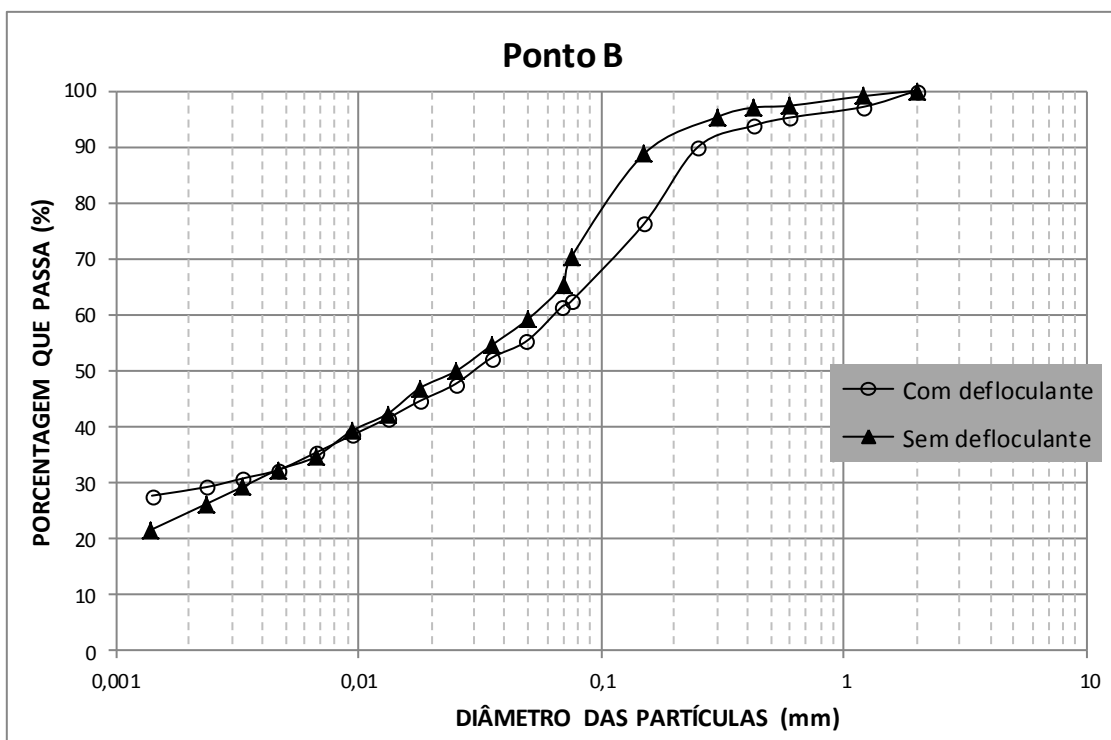


Figura 5.2. Curvas granulométricas do solo Ponto B.

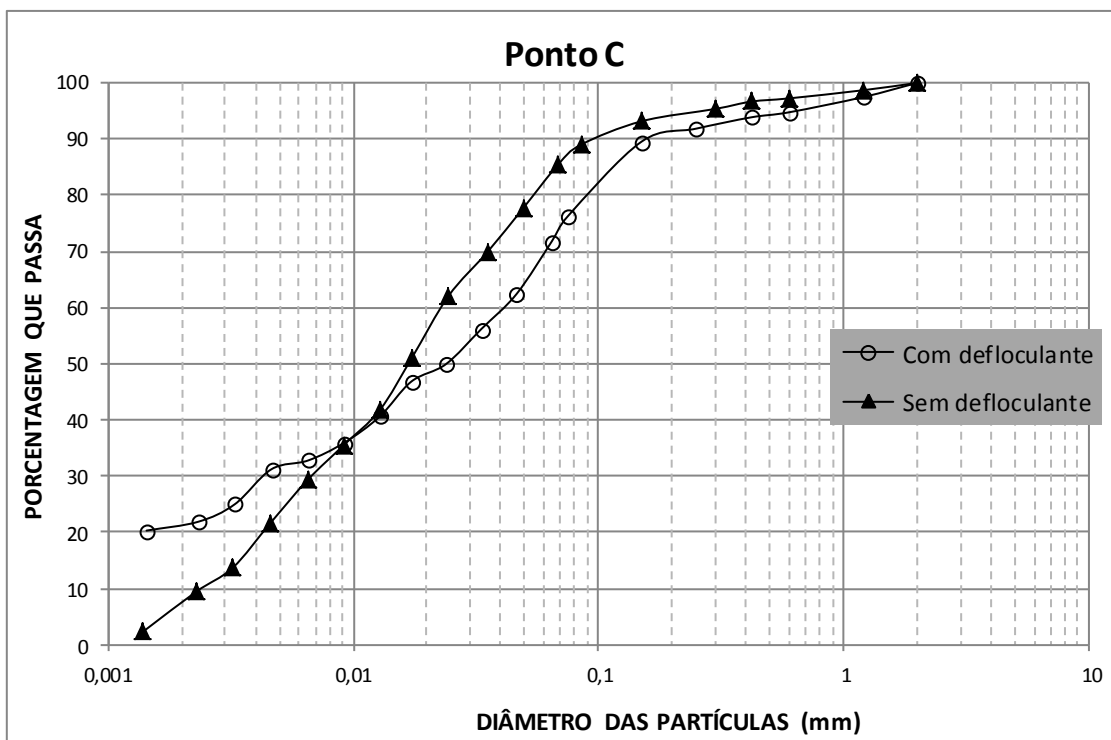


Figura 5.3. Curvas granulométricas do solo Ponto C.

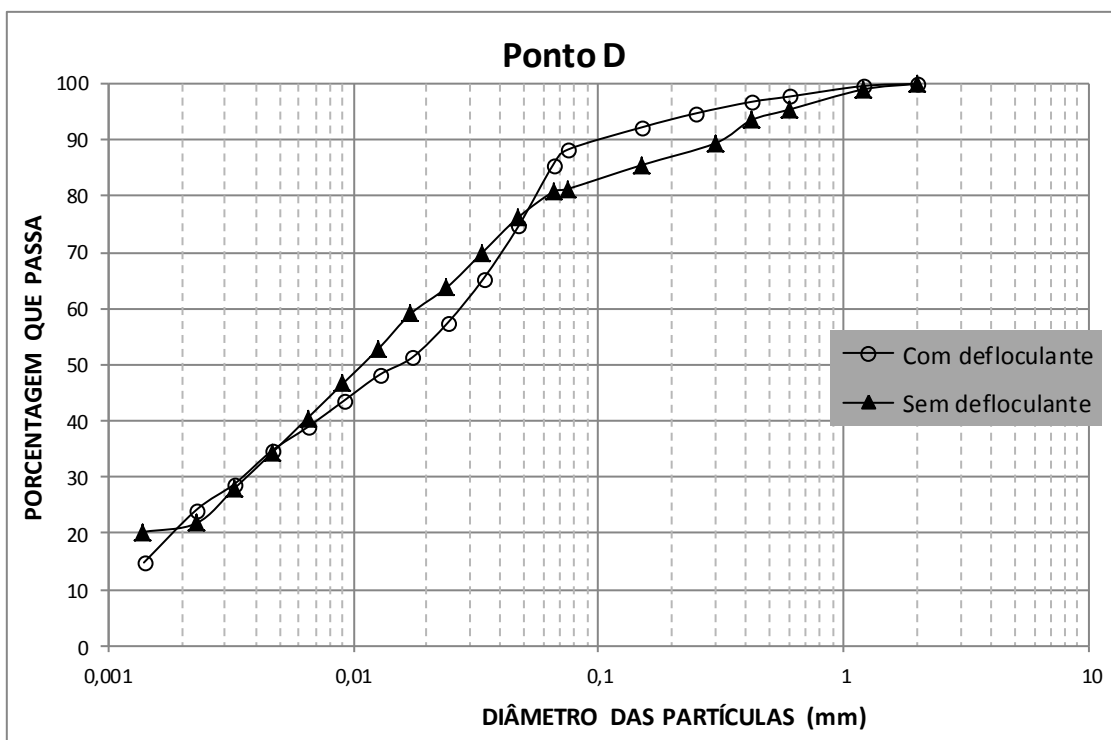


Figura 5.4. Curvas granulométricas do solo Ponto D.

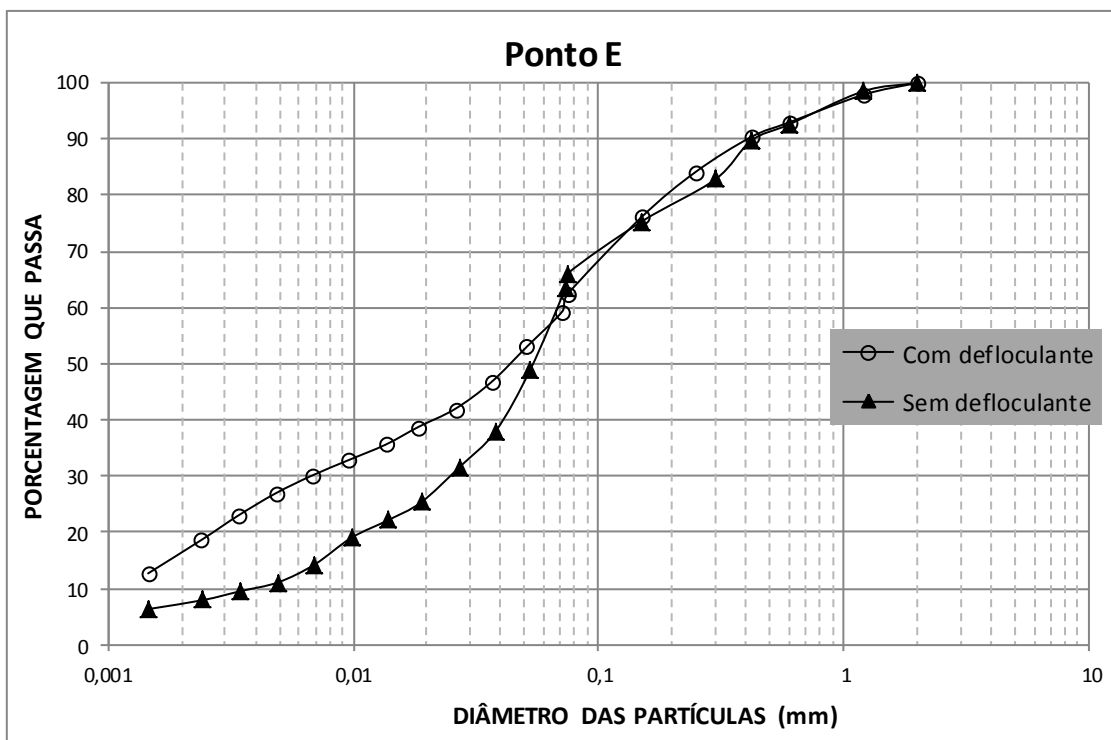


Figura 5.5. Curvas granulométricas do solo Ponto E.

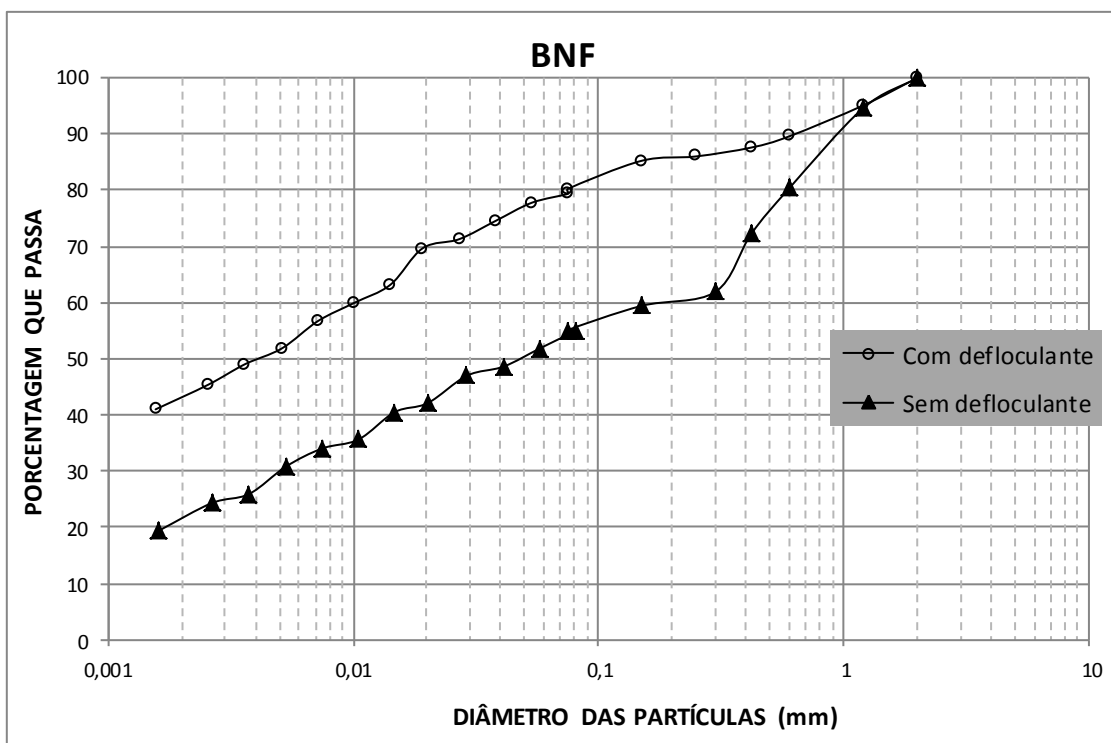


Figura 5.6. Curvas granulométricas do solo próximo a BNF.

Tabela 5.3. Porcentagens das partículas encontradas nos solos ensaiados.

Solos		Areia (%)			Silte (%)	Argila (%)
		Grossa	Média	Fina		
Ponto A	CD	1,5	2,4	10,2	38,3	47,6
	SD	4,2	3,1	9,6	52,1	31,0
Ponto B	CD	4,8	11,0	25,9	29,7	28,6
	SD	2,6	4,5	29,3	38,6	25,0
Ponto C	CD	5,2	3,6	23,2	46,9	21,1
	SD	2,7	2,6	10,9	76,7	7,1
Ponto D	CD	2,2	3,9	11,9	60,1	21,9
	SD	4,5	7,4	9,9	57,7	20,5
Ponto E	CD	6,8	12,8	23,7	40,2	16,5
	SD	7,3	13,0	25,5	47,1	7,1
BNF	CD	12,3	4,0	5,4	35,0	43,3
	SD	19,6	19,9	8,3	30,6	21,6

As curvas granulométricas apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.6 mostram a heterogeneidade das texturas dos solos, encontrados na área da UTM-Caldas. Com o uso do defloculante, os solos dos Pontos A e BNF foram classificados como argilas siltosas, o Ponto B como areia siltosa, os Pontos C e E como siltes arenosos e o Ponto D como silte argiloso. Já sem o uso de defloculante, os Pontos B, C e E apresentaram a mesma classificação textural, como siltes arenosos, modificando as porcentagens das partículas como pode ser visto na Tabela 5.3. O Ponto D foi caracterizado como um silte areno-argiloso, pela proximidade das porcentagens de areia e argila, o Ponto A como silte argiloso e, finalmente, o solo da BNF como areia siltosa.

Os limites de consistência apresentaram valores diferenciados entre os solos ensaiados e apenas três deles (Pontos A, D e BNF) mostraram índice de plasticidade igual ou acima de 15. O

Ponto E não apresentou consistência, isto é, não foi possível realizar o ensaio de LL nem de LP. Este solo foi ensaiado novamente após hidratação por 24 horas e mesmo assim não foi possível a determinação dos limites de plasticidade e liquidez do solo.

Os resultados das análises mineralógicas, realizadas por difração de raios-X, estão apresentados na Tabela 5.4. Estas análises não foram realizadas para o solo BNF pelo fato de que este solo foi escolhido apenas para o ensaio de coluna e foi coletado depois dos demais solos, dificultando a análise apenas desta amostra.

Tabela 5.4 – Porcentagens e tipos de minerais encontrados nas amostras de solos.

FASE CRISTALINA IDENTIFICADA				
Amostra	Predominante	Maior	Menor	Minoritária
Ponto A	Gibbsita	Goethita	Caulinita (9.8%)	Hematita
	(57.5%)	(22.3%)	Moscovita (8.9%)	(1.5%)
Ponto B	Gibbsita	Goethita	Caulinita (5.6%)	Moscovita
	(71.6%)	(12.3%)	Hematita (5.6%)	(4.9%)
Ponto C	Caulinita	Moscovita	Ortoclásio (12.6%)	Goethita
	(47.2%)	(28.6%)	Gibbsita (8.3%)	(3.3%)
Ponto D	Gibbsita (32.1%)	Goethita	Caulinita	Hematita
	Moscovita (31.1%)	(18.3%)	(14%)	(4.5%)
Ponto E	Microclina	Moscovita	Caulinita	Hematita
	(77.5%)	(11.2%)	(8.9%)	(2.4%)

Nota-se na Tabela 5.4 que as composições dos minerais identificados são: Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Goethita ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$), Hematita (Fe_2O_3), Microclina (KAlSi_3O_8), Moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e Ortoclásio (KAlSi_3O_8). A presença dos quatro primeiros minerais indica que os solos foram bem intemperizados e submetidos aos processos

pedogenéticos de lixiviação de forma mais intensa. Os resultados da análise química realizada por espectrometria por raios-x fluorescente estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Elementos químicos encontrados nos solos.

Determinação Amostras	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E
Al₂O₃ (%)	52	54	39	46	30
Fe₂O₃ (%)	13	18	4,1	11	2,9
K ₂ O (%)	3,0	2,4	5,6	5,4	13
MgO (%)	0,18	0,099	<0,010	<0,010	<0,010
MnO (%)	0,18	0,69	<0,010	0,16	<0,010
Nb ₂ O ₅ (%)	0,097	0,090	0,066	0,11	0,036
P ₂ O ₅ (%)	0,23	<0,010	0,11	<0,010	0,13
SiO₂ (%)	29	23	50	35	52
SrO (%)	0,069	0,035	0,045	<0,010	0,15
TiO ₂ (%)	1,8	1,1	1,2	2,1	0,69
Y ₂ O ₃ (%)	0,022	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
ZnO (%)	0,027	<0,010	<0,010	0,031	<0,010
ZrO ₂ (%)	0,41	0,34	0,22	0,35	<0,010

Observa-se que os maiores valores apresentados na Tabela 5.5 (negrito) condizem com o tipo de argilo-mineral encontrado pela DRX. Nota-se que os Pontos A, B e D possuem maior quantidade de óxidos de alumínio (Al₂O₃) e ferro (Fe₂O₃), indicando atuação de processos pedogenéticos de lixiviação; ao contrário dos solos dos Pontos C e E, que possuem maior quantidade de sílica (SiO₂) e óxidos de potássio (K₂O), os quais se apresentam como solos menos intemperizados, com presença de minerais primários.

Os valores de massa específica dos sólidos (Tabela 5.1) mostraram-se diferenciados para os solos estudados. O solo que apresentou a maior quantidade de argila no ensaio com defloculante, ou o mais lixiviado (Ponto A), foi o que obteve o menor valor em relação aos demais solos. Esta diferença pode estar associada a presença mais expressiva de alumínio, em contrapartida a de ferro, existente e identificada no ensaio de DRX, e reforçada pelos traços dos elementos determinados na fluorescência de raios-X. A hematita é considerada um dos minerais mais densos, tendo entre 4,9 a 5,3 g cm⁻³, segundo Klein e Hurlburt (1993). Esses dados refletem a existência predominante de gibbsita. As amostras de solo que obtiveram os maiores valores de massa específica dos sólidos foram aquelas com maiores porcentagens de hematita.

5.2 Valores de capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica e pH

Os valores de capacidade de troca catiônica, porcentagem de matéria orgânica e pH dos solos estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores encontrados de CTC, matéria orgânica e pH nos solos estudados.

PONTOS	CTC (cmol kg ⁻¹)	MAT. ORG. (%)	pH (KCl)	pH (H ₂ O)	ΔpH
A	6,45	2,4	4,1	4,6	+0,5
B	3,97	1,9	4,2	4,7	+0,5
C	2,26	1,4	4,2	4,8	+0,6
D	2,27	1,0	4,6	5,3	+0,7
E	1,95	0,5	4,6	5,4	+0,8

Os valores de CTC dos solos amostrados mostraram-se baixos devido à presença de argilo-minerais de estrutura 1:1, ou seja, cauliníticos. Nota-se na Tabela 5.6 que os valores de CTC são maiores para os solos que apresentam maiores teores de matéria orgânica, ou seja, os solos dos Pontos A e B.

Nota-se na Tabela 5.6, que todos os solos apresentam pH abaixo de 5,5, sendo considerados solos fortemente ácidos a extremamente ácidos, segundo a USDA (1998). Como descrito em 3.1.3.1, os valores positivos de ΔpH indicam a predominância de cargas positivas, o que confere aos solos uma relativa propensão à troca de ânions (CTA).

Os valores mínimos, recomendados pela CETESB (1993) (capítulo 3.4) para a utilização de solo como barreira impermeabilizante não foram obtidos na maioria dos solos amostrados. O solo do Ponto A foi o que mais apresentou resultados satisfatórios para essa finalidade tais como, o limite de liquidez acima de 30%, índice de plasticidade maior que 15, a porcentagem de argila acima de 30% e a maior CTC. Os outros requisitos não foram alcançados conforme recomendado, porém na região, seria muito difícil encontrar um solo que correspondesse a todos os critérios estabelecidos e por esse motivo, o solo do Ponto A foi escolhido para a continuidade do trabalho nos ensaios de adsorção em lote e difusão.

5.3 Análise química da água ácida da BNF.

A Tabela 5.7 apresenta os valores encontrados na análise da concentração da água ácida para os elementos químicos de interesse na saída da base da PE-4 e dentro da bacia BNF.

Tabela 5.7 – Concentrações encontradas para os elementos de interesse da água ácida.

Espécies (mg L ⁻¹)	Base da PE-4	BNF
Al	203,4	209,6
Fe	0,335	0,609
F ⁻	122,4	133,7
Mn	90,3	96,6

Os valores de concentração obtidos na BNF foram maiores do que aqueles encontrados em relação à concentração da água da base da PE-4. Os elementos Al, Mn e F⁻ tiveram aumentos aproximados de 3, 7 e 9%, respectivamente. O elemento Fe apresentou concentração da água na água da BNF chegando a quase o dobro relação à água da PE-4. O aumento da concentração desses elementos na água da BNF, pode estar relacionado com o contato da drenagem ácida com o solo da base da BNF, que dependendo do pH, pode ocasionar a dessorção desses elementos presentes na composição química do solo.

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 representam também a proximidade dos valores de concentração dos elementos químicos utilizados para os ensaios de adsorção em lote e difusão, na qual, o critério utilizado para determinar a concentração dos elementos foi a média das análises realizadas ao longo de 5 anos como relatado anteriormente (Item 4.3.2).

5.4 Ensaio de coluna

Os valores das concentrações da solução de entrada (C_0), antes da coluna de solo, e do efluente (C_t) coletado na saída em relação ao tempo, estão apresentados na Tabela 5.8. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam as curvas de chegada ou “*breakthrough curves*” de todos os elementos e do pH em relação ao tempo, respectivamente.

Tabela 5.8 – Concentrações obtidas no ensaio de coluna.

Amostras	Concentração ($mg L^{-1}$)				pH
	Al	Mn	Fe	F ⁻	
C_0	211,0	95,9	0,336	117,2	3,18
C_t (1° mês)	2,70	1,91	0,093	18,7	6,85
C_t (2° mês)	2,65	2,39	0,116	16,4	6,45
C_t (3° mês)	0,194	5,31	0,194	80,6	6,23
C_t (4° mês)	< 0,10	7,21	0,099	78,1	6,09
C_t (5° mês)	1,46	18,9	1,91	< 0,5	4,61
C_t (6° mês)	0,058	33,2	22,3	< 0,5	3,73
C_t (7° mês)	0,476	73,2	101,1	< 0,5	3,65
C_t (8° mês)	0,132	83,8	122,2	< 0,5	3,63
C_t (9° mês)	0,336	87,6	167,0	< 0,5	3,50
C_t (10° mês)	0,254	115,4	194,0	< 0,5	3,48
C_t (11° mês)	0,400	120,2	208,8	< 0,5	3,37
C_t (12° mês)	0,295	125,9	229,6	< 0,5	3,30

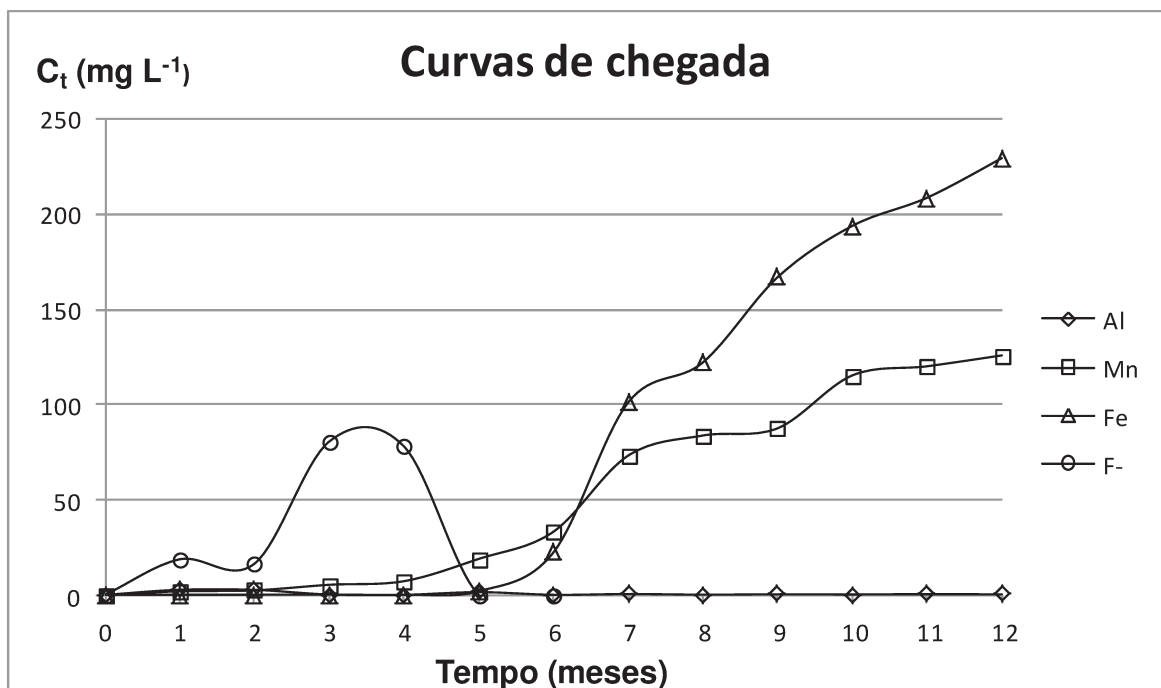


Figura 5.7. Curvas de chegada dos elementos analisados no ensaio de coluna.

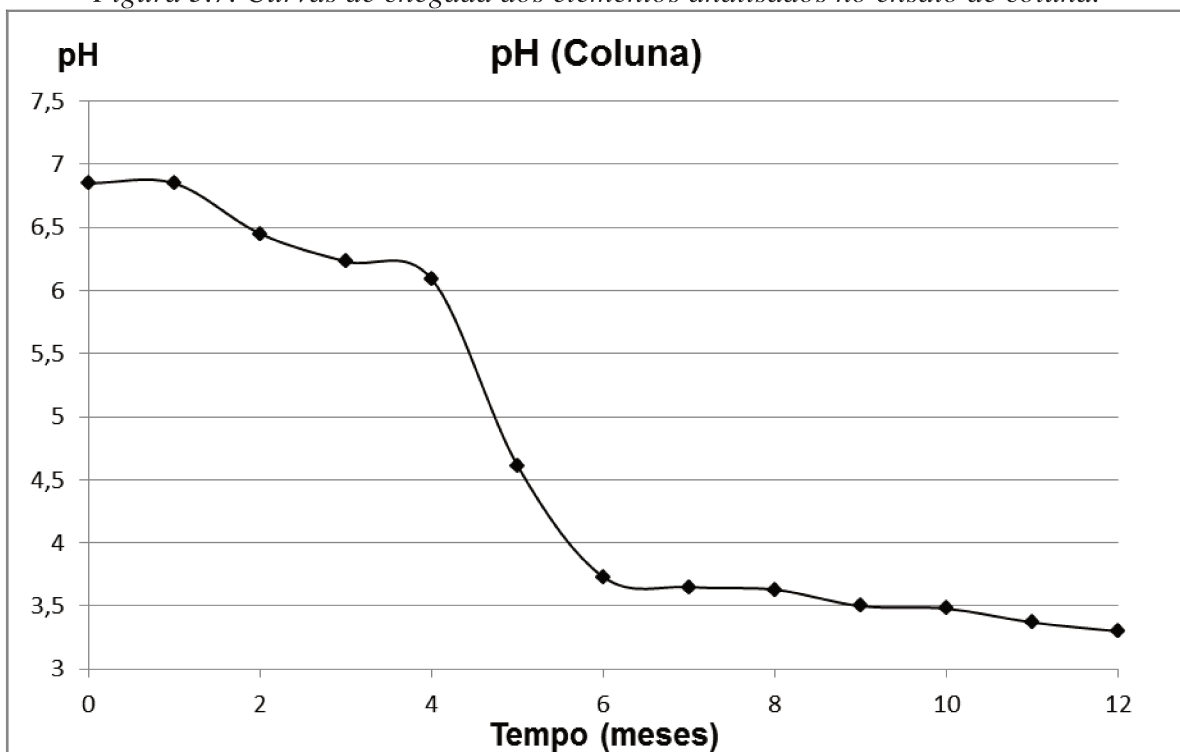


Figura 5.8. pH da solução analisado no efluente do ensaio de coluna.

Os valores de concentração dos efluentes mostraram-se baixos em relação ao valor inicial (C_0) para alguns elementos ensaiados.

Até o quarto mês de ensaio, ocorreu a diminuição da concentração do Al, chegando a ficar abaixo do limite de detecção do método utilizado para analisar este elemento. Após este tempo, a concentração manteve um comportamento variável, com aumentos e diminuições independentes do pH da solução. No intervalo de tempo do ensaio (12 meses) (Figura 5.7), pode dizer que o Al está sendo adsorvido pelo solo, pois neste tempo, apresentou um comportamento estável.

A concentração do Mn aumentou gradativamente no decorrer do ensaio, tendo no quinto mês, praticamente 20% da concentração inicial, isto apenas com a diminuição do valor do pH, que foi em torno de 33% do valor inicial do pH na primeira medida da solução efluente. O comportamento da concentração do efluente, medindo o Mn na parte final do tempo de ensaio, apresentou uma concentração acima da concentração inicial da solução do reservatório, chegando aproximadamente a 25% da concentração inicial, mostrando um comportamento de estabilidade. Com esse valor final, pode-se dizer que ocorreu a dessorção do elemento do solo da BNF para a solução efluente.

O Fe, nos primeiros meses obteve um leve aumento da concentração, diminuindo logo em seguida, tendo no quinto mês de ensaio, um aumento significativo da concentração, chegando a mais de 550% da concentração inicial, apenas com a diminuição do pH. O comportamento da concentração do efluente, posterior a este tempo continuou, chegando este aumento a ser em torno de 700 vezes maior que a concentração inicial, mostrando que ocorre dessorção do elemento do solo para a solução, com lixiviação para o ambiente subjacente, conforme ocorreu com o Mn.

O F⁻ foi o que teve o comportamento totalmente inverso comparando-o aos demais elementos analisados. Antes da diminuição do valor do pH, a concentração do efluente aumentou

consideravelmente, chegando a aproximadamente 70% da concentração inicial e, à medida que o pH diminuiu, no quinto mês de ensaio, tornando a solução mais ácida, não foi possível medir a concentração deste elemento, por ter ficado abaixo do limite de detecção pelo método usado na análise. Os valores dos parâmetros determinados no ensaio estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores dos parâmetros obtidos no ensaio de coluna.

L	7,62 cm	θ	0,421 cm ³ cm ⁻³
A	31,67 cm ²	e	0,989 cm ³ cm ⁻³
γ_s	2,612 g cm ⁻³	n	0,497 cm ³ cm ⁻³
γ	1,649 g cm ⁻³	$V_{eflu.}$	10,0 cm ³
γ_d	1,313 g cm ⁻³	q	1,22 x 10 ⁻⁷ cm s ⁻¹
V_t	241,32 cm ³	v	2,89 x 10 ⁻⁷ cm s ⁻¹
w	0,255	Q	9,15 x 10 ⁻⁶ cm ³ s ⁻¹
Δh	37,38 cm	k	5,89 x 10 ⁻⁸ cm s ⁻¹

Sendo (L), a altura do corpo-de-prova; (A) a área da seção transversal do corpo-de-prova; (γ_s) a massa específica dos sólidos; (γ) a massa específica natural do solo; (γ_d) a massa específica seca do solo (V_t) o volume total do corpo-de-prova; (w) a umidade gravimétrica; (Δh) carga hidráulica; (θ) a umidade volumétrica; (e) o índice de vazios; (n) a porosidade; ($V_{eflu.}$) o volume coletado do efluente da coluna; (q) o fluxo do soluto no solo; (v) a velocidade do soluto no solo; (Q) a vazão e (k) o coeficiente de permeabilidade.

Com esses valores calculados, apresentados na Tabela 5.9 puderam-se obter outros parâmetros específicos de cada elemento químico analisado, sendo esses parâmetros a densidade de fluxo do soluto (J), determinada através da equação 3.9, a difusão em solução livre (D_0),

determinada a partir da concentração inicial do soluto de cada elemento e utilizando a equação 3.16 e a difusão efetiva (D^*) obtida por meio da equação 3.17, definindo um valor para a tortuosidade de 0,3, sendo este número, o valor médio apresentado por Shackelford (2000), no item 3.3.3. Os resultados dos parâmetros estão descritos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Valores da densidade de fluxo, difusão em solução livre e a difusão efetiva de cada elemento químico.

Elementos	J (kg m ⁻² s ⁻¹)	D_0 (m ² s ⁻¹)	D^* (m ² s ⁻¹)
Al	$2,61 \times 10^{-9}$	$-1,91 \times 10^{-9}$	$-5,72 \times 10^{-10}$
Mn	$1,19 \times 10^{-9}$	$-6,47 \times 10^{-9}$	$-1,94 \times 10^{-9}$
Fe	$4,16 \times 10^{-12}$	$-1,02 \times 10^{-9}$	$-3,06 \times 10^{-10}$
F ⁻	$1,45 \times 10^{-9}$	$-1,15 \times 10^{-12}$	$-3,46 \times 10^{-13}$

Em posse dos valores dos parâmetros e, hipoteticamente considerando que a camada de solo abaixo da base da BNF seja de 1 m, foram obtidas as curvas da distribuição da concentração relativa de cada elemento somente por difusão em relação à profundidade da camada de solo, variando com o tempo. As curvas de distribuição foram baseadas na equação 3.34, apresentada no item 3.3.6.2, variando o tempo e mantendo constantes os valores de (D^*), os quais foram apresentados na Tabela 5.10.

Esta camada de solo foi considerada hipotética por não saber a verdadeira espessura da camada de base da BNF, e se for mantido um padrão do material da área, esta camada pode ser considerada equivalente ao encontrado na base da PE – 4, e descrito no item 1.2. As Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam a distribuição para o Al, o Mn, Fe e o F⁻ respectivamente.

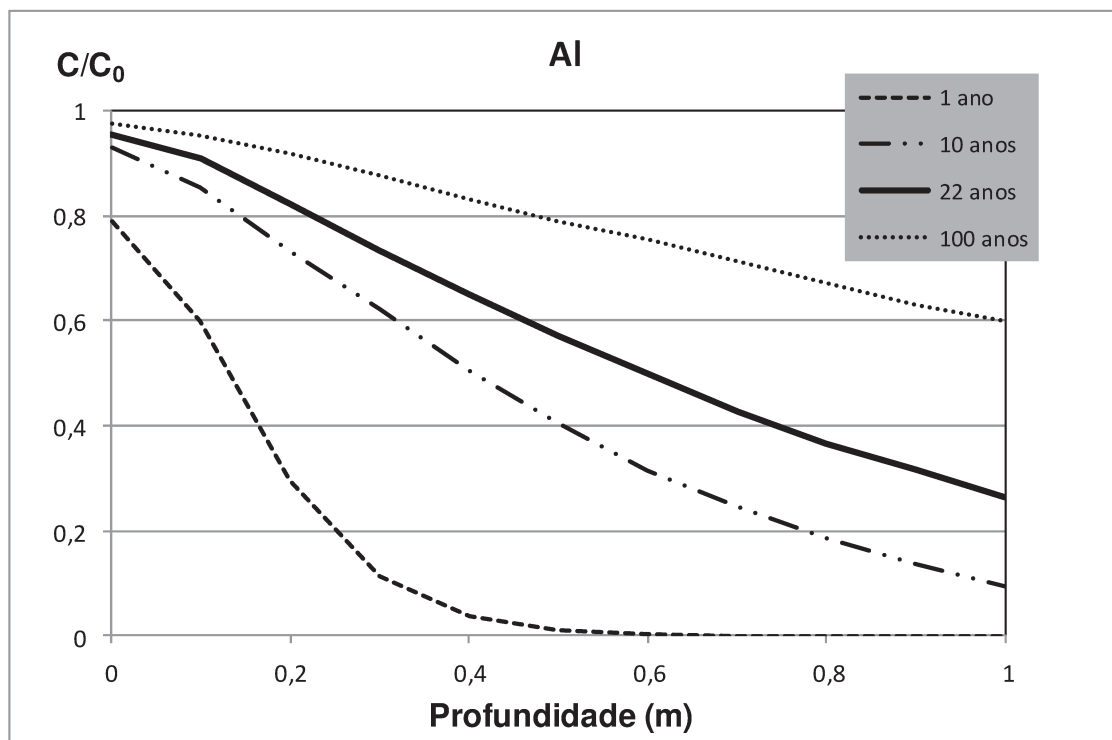


Figura 5.9. Distribuição da concentração relativa do Al.

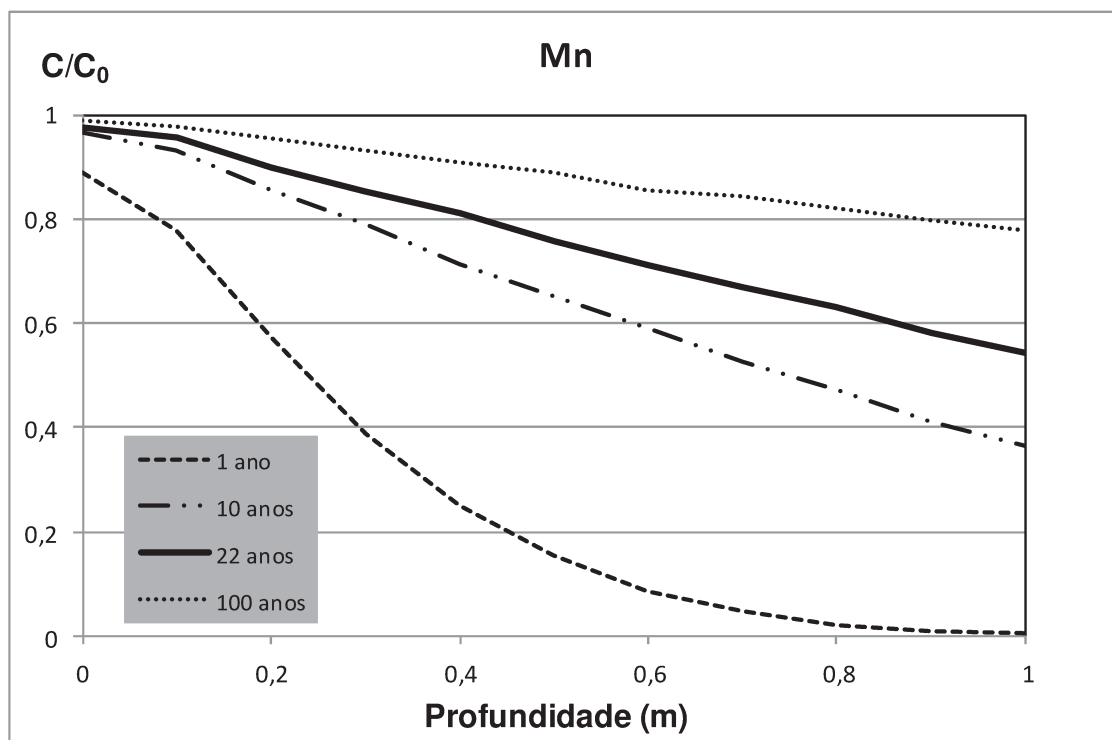


Figura 5.10. Distribuição da concentração relativa do Mn.

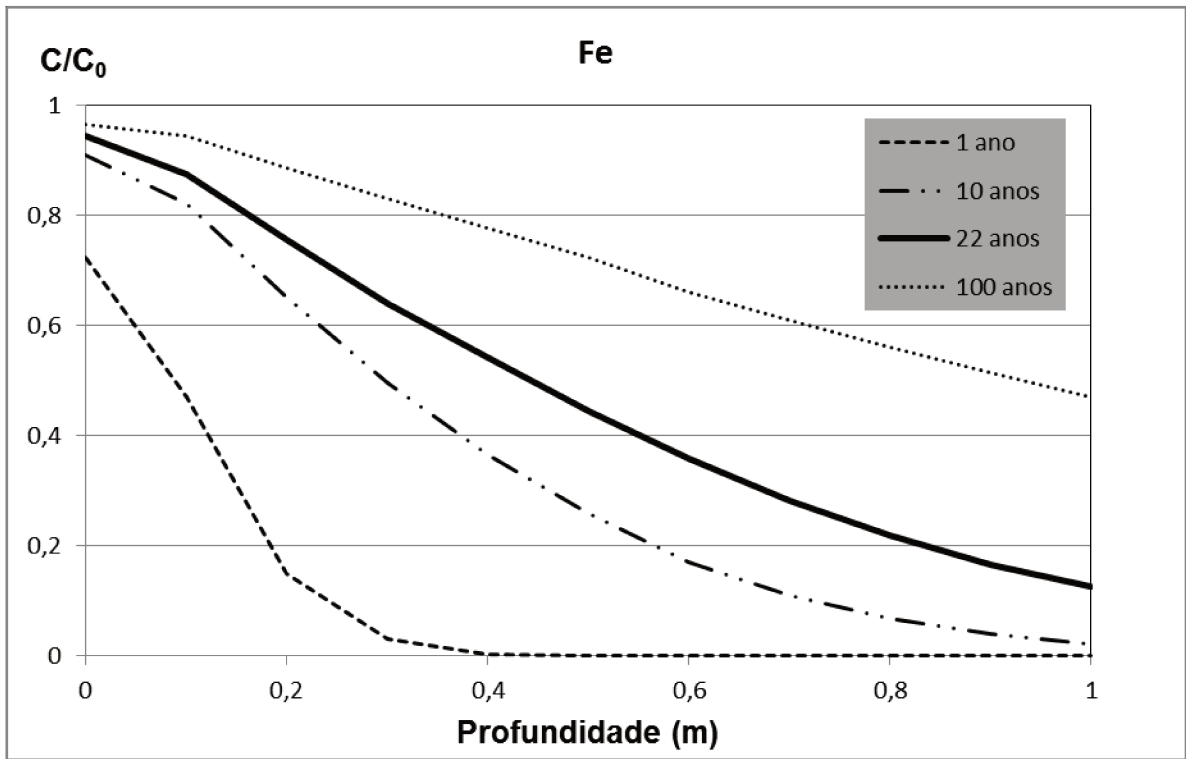


Figura 5.11. Distribuição da concentração relativa do Fe.

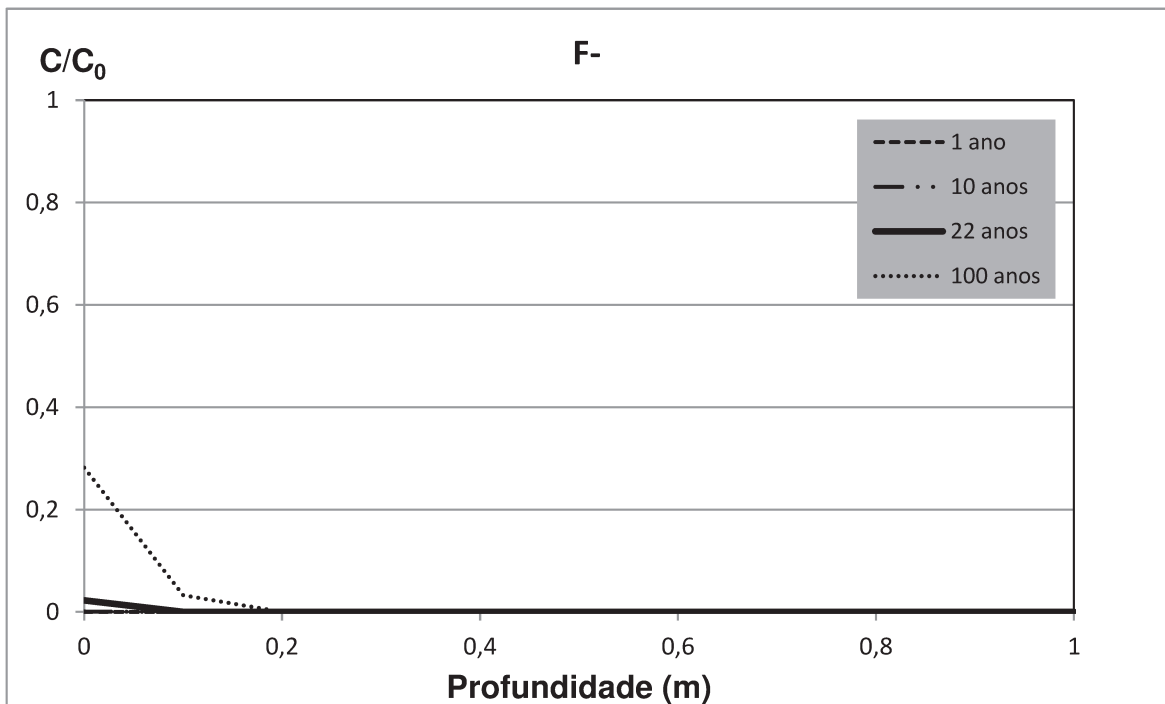


Figura 5.12. Distribuição da concentração relativa do F⁻.

As curvas com traçado mais espesso (22 anos) das Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 refletem a distribuição da concentração dos elementos da drenagem ácida desde a construção da bacia até a presente data, ou seja, de 1989 a 2011.

Para o tempo de operação da BNF, considerando apenas o transporte por difusão, a concentração de Al (Figura 5.9) chegou ao final da camada de solo em torno de 26% da concentração inicial da drenagem ácida, levando a crer que o elemento possa estar sendo carregado através do solo, sendo que, no ensaio de coluna, no tempo do ensaio (12 meses), o elemento apresentou baixas concentrações (Tabela 5.8) no efluente coletado comparadas com a concentração inicial do elemento.

Para o Mn (Figura 5.10), a porcentagem é relativamente maior que a do Al, tendo nas curvas de distribuição do Mn um valor em torno de 55% da concentração inicial, e as curvas para o Fe (Figura 5.11), mostrou que estaria a 13% da concentração inicial da solução. As curvas de distribuição para o F⁻ (Figura 5.12), mostraram que mesmo em 100 anos de operação da BNF, a concentração inicial da drenagem ácida não estaria a 20 cm da camada de solo estimada, representando o que ocorreu com o comportamento do F⁻ no ensaio de coluna, no qual o elemento está sendo adsorvido pelo solo.

Por outro lado, se o fenômeno que rege o transporte de contaminante no solo estudado fosse o transporte advectivo de massa, a quantidade de soluto que pode ter sido carregada pelo fluxo da solução nesta camada de solo, nos 22 anos de operação da BNF, somente pela concentração inicial dos elementos químicos estudados na água retida dentro da bacia (C_0), sem considerar a lixiviação destes elementos do solo para a solução efluente, como ocorreu com alguns elementos no ensaio de coluna, apresentaria os valores mostrados na Tabela 5.11.

Os cálculos foram baseados na equação 3.11, sendo a área da BNF em 2170,5 m², o tempo de 22 anos de operação da BNF e a densidade de fluxo com os valores apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.11 - Massa de soluto transportada através da camada de solo por advecção.

Elementos	Massa soluto (B) [kg]
Al	$3,94 \times 10^3$
Mn	$1,79 \times 10^3$
Fe	$6,27 \times 10^0$

Tendo em vista que as concentrações do Mn e Fe obtidas no efluente do ensaio de coluna aumentaram consideravelmente, como visto na Tabela 5.8, indicando que ocorreu lixiviação dos elementos oriundos do solo para a solução efluente. Sendo assim, os valores da massa de soluto transportada através do solo, poderiam ser em torno de 24% maiores para o Mn e, para o Fe, uma ordem de grandeza três vezes maior, do que os valores apresentados na Tabela 5.11.

Em relação ao Al, supondo que em algum momento, no tempo de operação da BNF, este elemento esteja se movimentando de alguma forma, o valor da massa de soluto, é somente referente à concentração do elemento na água da drenagem, pois no ensaio de coluna, pode-se observar que os valores da concentração do efluente se mantiveram baixos, comparados à concentração inicial, podendo supor que o elemento Al está sendo adsorvido pelo solo.

O comportamento do F^- , como observado na curva de chegada (Figura 5.7), é de adsorção pelo solo em valores de pH abaixo de 5, portanto não foi necessário o cálculo da quantidade de soluto que atravessa a camada de solo.

A fim de definir qual foi o processo dominante no transporte dos contaminantes no ensaio de coluna, o número de Peclet (P_L) foi calculado pela equação 3.36. Foi utilizado um coeficiente de difusão efetivo (D^*) médio dos valores apresentados na Tabela 5.10, definindo valor para o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) pela equação 3.19, usando também a

equação 3.12 para determinar o valor do coeficiente de dispersão mecânica (D_m) e a equação 3.14 para o coeficiente de dispersividade longitudinal (α_L). Os valores estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Valores dos coeficientes na definição do processo dominante no ensaio de coluna.

Coeficiente	Resultado
$D^*_{\text{médio}} (m^2 s^{-1})$	$-7,05 \times 10^{-10}$
$D_m (m^2 s^{-1})$	$2,20 \times 10^{-8}$
$D_h (m^2 s^{-1})$	$2,13 \times 10^{-8}$
P_L	1

Com o valor de P_L igual a 1, foi possível determinar que o fenômeno dominante no transporte de soluto no ensaio é o de difusão, conforme descrito no item 3.3.6.1.

5.5 Ensaio de adsorção em lote (*Batch Test*)

Ensaio foram realizados preliminarmente com água destilada para saber se o solo poderia liberar alguns dos elementos químicos estudados para a solução. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.13 com os valores da concentração (C_w) do Al, Mn, Fe e F^- , de pH antes (t_0) e após agitação (t_f) e da condutividade elétrica (φ) da solução.

Tabela 5.13 - Resultados do ensaio utilizando água destilada.

RSS	C_w [mg L ⁻¹]				pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
	Al	Mn	Fe	F ⁻			
1:4	0,164	11,6	0,048	< 0,5	4,21	4,39	0,07
1:10	0,083	5,12	0,043	< 0,5	4,21	4,40	0,05
1:20	0,292	2,35	0,081	< 0,5	4,28	4,46	0,04
1:40	0,447	0,84	0,091	< 0,5	4,27	4,49	0,03
1:60	0,423	0,53	0,085	< 0,5	4,36	4,46	0,02
1:100	0,425	0,171	0,094	< 0,5	4,50	4,56	0,02
1:200	0,332	0,064	0,061	< 0,5	4,63	4,66	0,02
1:500	1,15	0,012	0,243	< 0,5	4,83	4,86	0,01
Branco	< 0,1	< 0,005	< 0,04	< 0,5	5,58	5,76	0,01

Legenda: (C_w): concentração do soluto; (t_0): tempo inicial de ensaio; (t_f): tempo final de ensaio; (φ): condutividade elétrica.

Na Figura 5.13 pode-se visualizar, em forma de gráfico, a relação entre as concentrações dos elementos químicos (C_w) versus as relações solo:solução (RSS) utilizadas. A Figura 5.14 apresenta os valores do pH medidos antes da agitação, representados por (t_0), e após a agitação (t_f), com relação aos valores de RSS. A Figura 5.15 apresenta os valores da condutividade elétrica em relação aos valores de RSS.

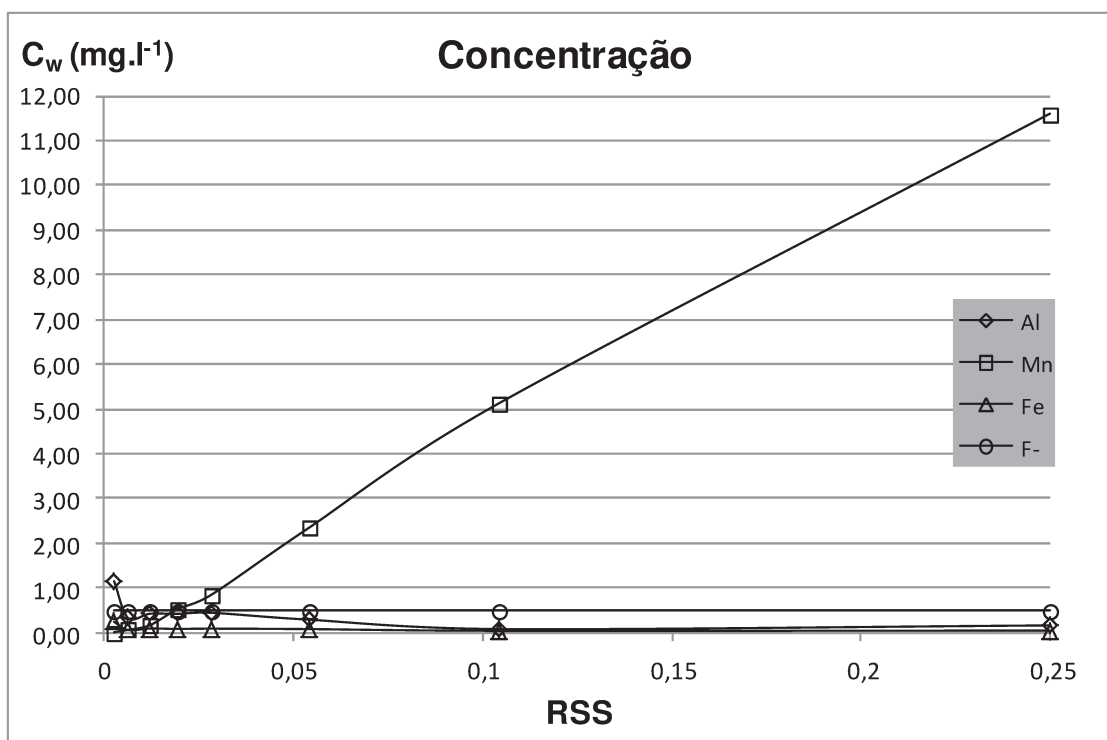


Figura 5.13. Resultado das concentrações do ensaio com água destilada.

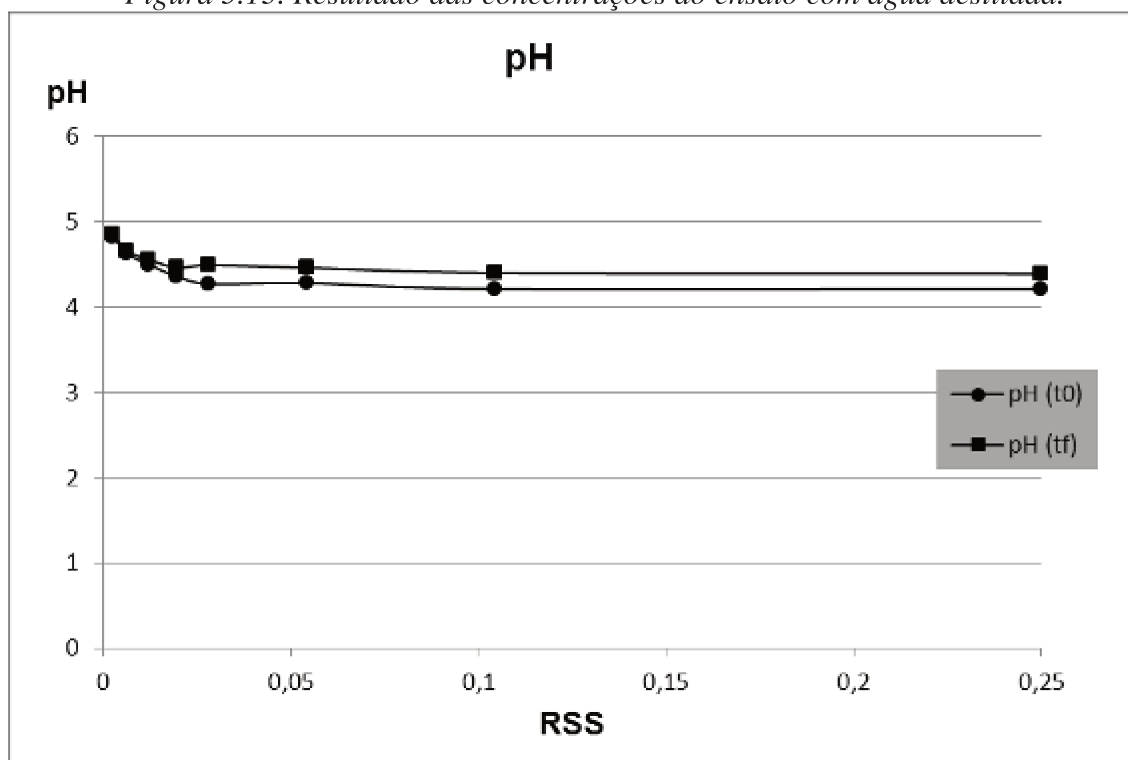


Figura 5.14. pH inicial (t_0) e final (t_f) do ensaio com água destilada.

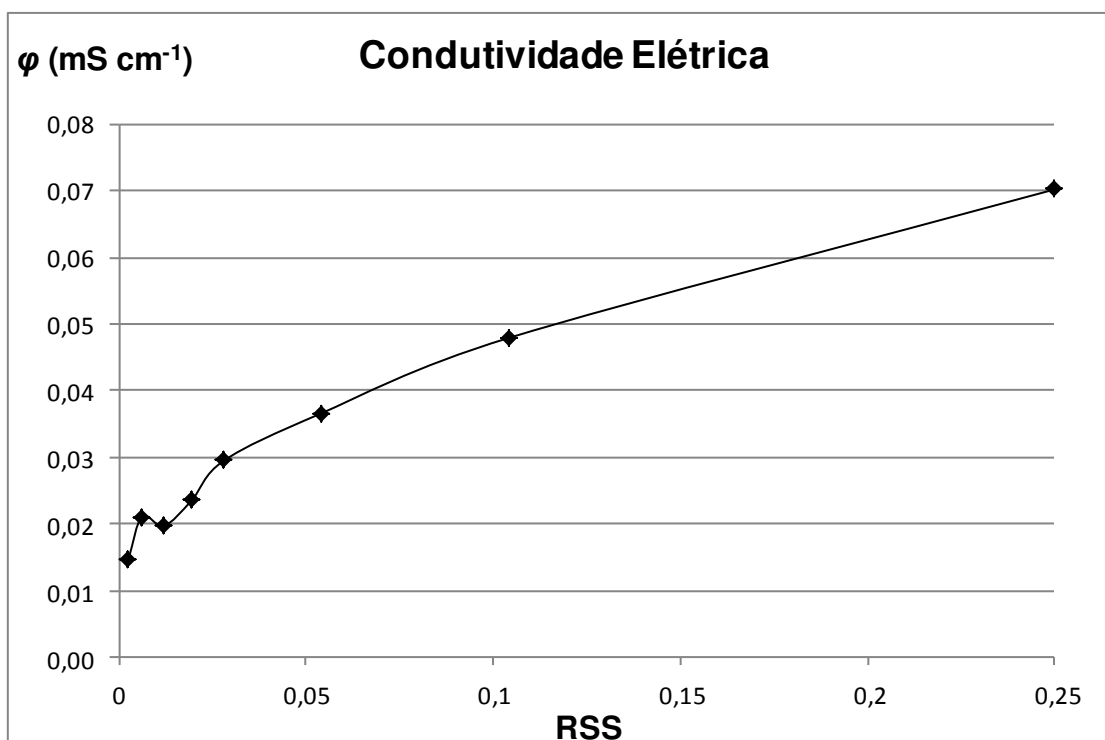


Figura 5.15. Condutividade elétrica da solução após agitação do ensaio com água destilada.

A partir do gráfico da Figura 5.13, foi possível observar a liberação dos elementos na solução pelo solo, com destaque para o Mn. Na relação solo:solução (RSS), que utilizou uma maior quantidade de adsorvente, a concentração foi maior de Mn, diminuindo linearmente à medida que se diminui essa quantidade.

Os outros elementos químicos mantiveram um equilíbrio com pouca variação, indiferente da quantidade de solo utilizado no ensaio, com exceção do Al, que obteve um aumento da concentração na relação 1:500, ou seja, na relação com menor massa de adsorvente. O F⁻ obteve um valor abaixo da sensibilidade de análise do método utilizado para medição da sua concentração, que se manteve constante em todas as RSS.

Na Figura 5.14, as curvas de pH inicial e final tiveram o mesmo comportamento, sofrendo uma diminuição com o aumento da massa de solo. As maiores variações dos valores

obtidos foram observadas a partir da RSS 1:60, mantendo a curva final do pH maior que a inicial. Em comparação à condutividade elétrica (Figura 5.14), os menores valores foram obtidos para os maiores valores de pH, aumentando a condutividade à medida que o pH diminuía.

Nos ensaios usando as soluções de interesse, as concentrações utilizadas estão apresentadas na Tabela 5.14, na qual os valores das concentrações foram obtidos por meio da média aritmética dos valores das amostragens em cinco anos, que fazem parte do monitoramento da água da BNF. Os valores foram arredondados para facilitar a preparação das soluções e da análise.

Tabela 5.14 – Concentrações dos elementos para serem utilizados nos ensaios.

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)
Al	200
Fe	1,00
F ⁻	150
Mn	100

Os resultados das concentrações das soluções (C_w), do pH inicial (t_0) e final (t_f), da condutividade elétrica (φ), da temperatura e da porcentagem adsorvida (A), obtidos durante os ensaios, são apresentados a seguir. Como as soluções foram preparadas por meio de um padrão já estabelecido, os valores das concentrações iniciais (C_0) sofreram variação tanto para mais como para menos. Os valores apresentados dos ensaios de adsorção em lote para todos os elementos químicos são médias aritméticas dos valores obtidos em três ensaios realizados para cada um desses elementos, considerando ou não o ajuste de pH. Pôde-se observar um mesmo comportamento de adsorção para os três ensaios de cada espécie química, tendo uma pequena variação dos valores das concentrações, podendo ter como causa a concentração inicial da solução e até mesmo a variação do próprio equipamento de análise.

5.5.1 Alumínio

5.5.1.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Al

A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos no ensaio de adsorção em lote para solução com elemento Al, com e sem o ajuste de pH. Na Figura 5.16 é possível visualizar os comportamentos das curvas de concentração, sendo nas abscissas as relações utilizadas no ensaio e nas ordenadas às concentrações determinadas, após a análise química, e corrigidas com o branco de cada relação, conforme descrito no item 4.5.

Tabela 5.15 – Valores obtidos para Al no ensaio com e sem ajuste de pH.

Elemento: Alumínio sem ajuste de pH ($C_0 = 194,8 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A_a (%)
1:4	3,09	19,2	3,56	18,6	1,09	174,6	10,37
1:10	2,90	18,8	3,42	18,6	1,26	210,1	-7,85
1:20	2,76	18,8	3,22	18,8	1,47	218,1	-11,96
1:40	2,66	18,7	2,85	18,7	1,78	202,0	-3,70
1:60	2,65	18,8	2,72	18,8	1,97	203,9	-4,67
1:100	2,51	18,8	2,61	18,7	2,12	211,7	-8,68
1:200	2,49	18,7	2,51	18,6	2,20	197,4	-1,33
1:500	2,47	18,5	2,49	18,6	2,25	199,4	-2,36
Branco	2,53	18,9	2,45	18,6	2,32	190,2	-

Elemento: Alumínio com ajuste de pH ($C_0 = 204,5 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A_a (%)
1:4	3,36	20,0	3,57	20,2	1,65	181,88	11,06
1:10	3,28	19,9	3,53	20,5	1,70	206,88	-1,16
1:20	3,20	19,8	3,49	19,9	1,75	221,38	-8,25
1:40	3,15	19,8	3,45	20,6	1,84	229,88	-12,41
1:60	3,11	19,8	3,41	19,9	1,84	230,88	-12,90
1:100	3,09	19,8	3,30	19,8	1,91	245,88	-20,23
1:200	3,08	19,8	3,17	20,3	1,92	234,88	-14,86
1:500	3,06	19,8	3,03	19,8	1,99	241,88	-18,28
Branco	3,02	19,8	2,94	20,3	2,10	211,62	-

Legenda: (C_w): concentração do soluto; (t_0): tempo inicial de ensaio; (t_f): tempo final de ensaio; (φ): condutividade elétrica; (Temp.): temperatura; (A_a): porcentagem adsorvida do soluto.

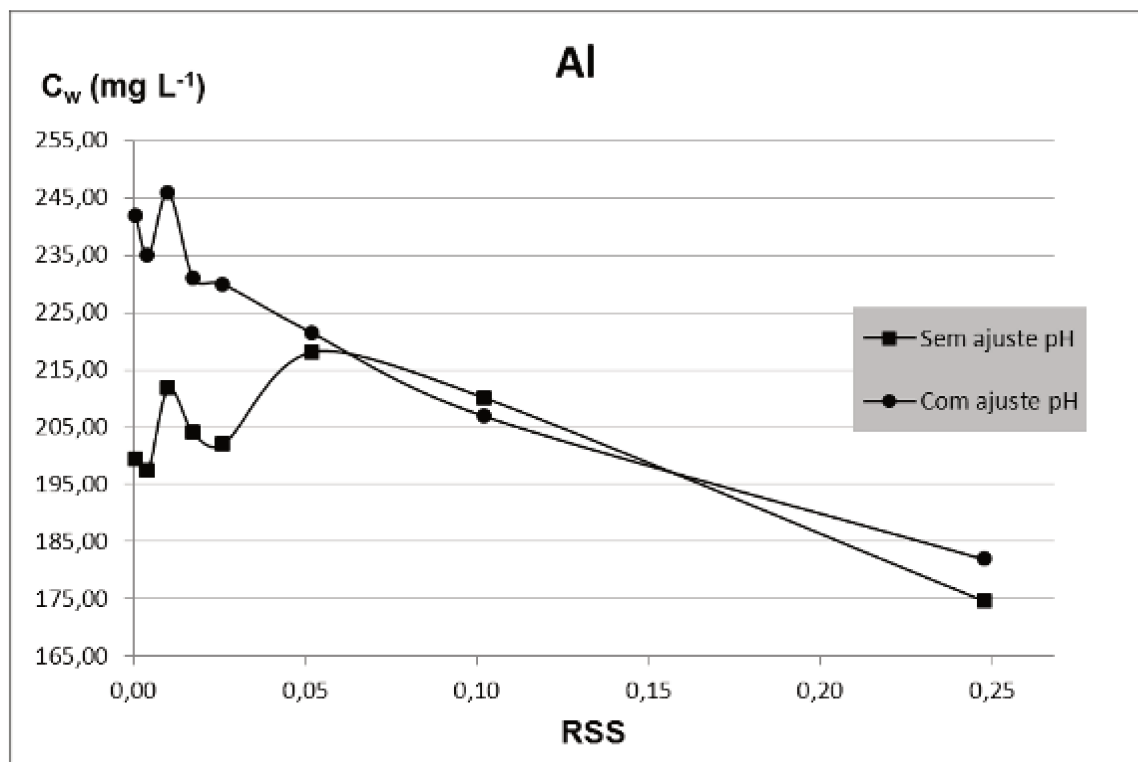


Figura 5.16. Curva de concentração versus RSS para o Al.

Na Figura 5.16, observa-se que, com o ajuste de pH, os valores das concentrações foram maiores em relação aos obtidos no ensaio sem ajuste, para as RSS de 1:500 até 1:40, a partir da qual, as concentrações muito se aproximam das obtidas no ensaio sem ajuste de pH. Para as RSS 1:500 e 1:200, as concentrações no ensaio sem ajuste de pH são relativamente baixas, sofrendo aumento da concentração na relação 1:20 e, a partir daí, diminuição com concentrações se aproximando das obtidas no ensaio com ajuste de pH. Para a RSS 1:100, observam-se picos para ambas as curvas.

A Figura 5.17 apresenta as porcentagens adsorvidas do elemento químico pelo solo, destacando a separação da RSS que obteve porcentagem entre os limites recomendados (entre 10 e 30%) e que foi utilizado para o ensaio de estabilização do elemento em relação ao tempo com uma linha paralela ao eixo das abscissas.

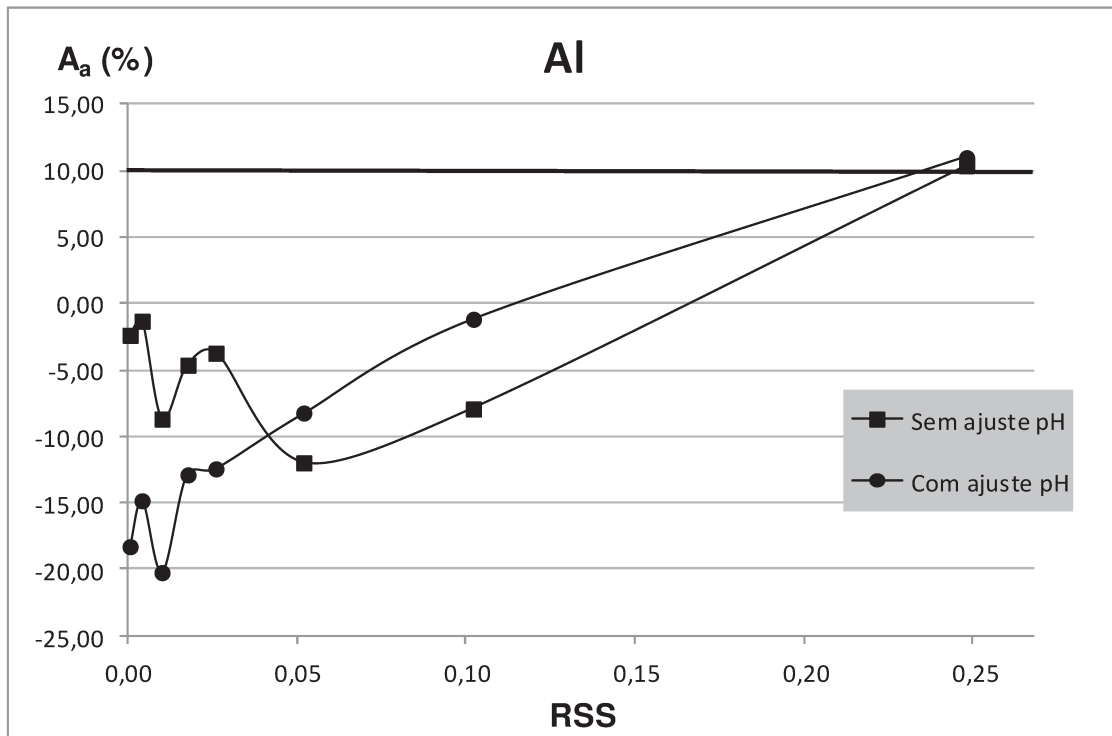


Figura 5.17. Porcentagem adsorvida do Al pelo solo.

Observando a Figura 5.17, nota-se em ambos os ensaios que a maioria das RSS obteve valores de A_a relativamente baixos ou negativos, isto é, a concentração de Al na solução aumentou em decorrência da liberação desse elemento pelo solo. Essa liberação foi mais acentuada no ensaio com ajuste de pH até a RSS 1:10, quando então, as duas curvas passaram a ter o mesmo comportamento. A única RSS que obteve uma adsorção maior que 10% em ambos os ensaios foi a RSS 1:4 e esta foi utilizada para a continuidade do ensaio para determinar o tempo de equilíbrio da concentração do Al.

5.5.1.2 pH e Condutividade elétrica

A Figura 5.18 mostra a diferença entre os valores de pH dos ensaios com e sem o ajuste dessa variável para o alumínio. A Figura 5.19 apresenta os valores medidos no sobrenadante da condutividade elétrica dos ensaios com e sem o ajuste de pH.

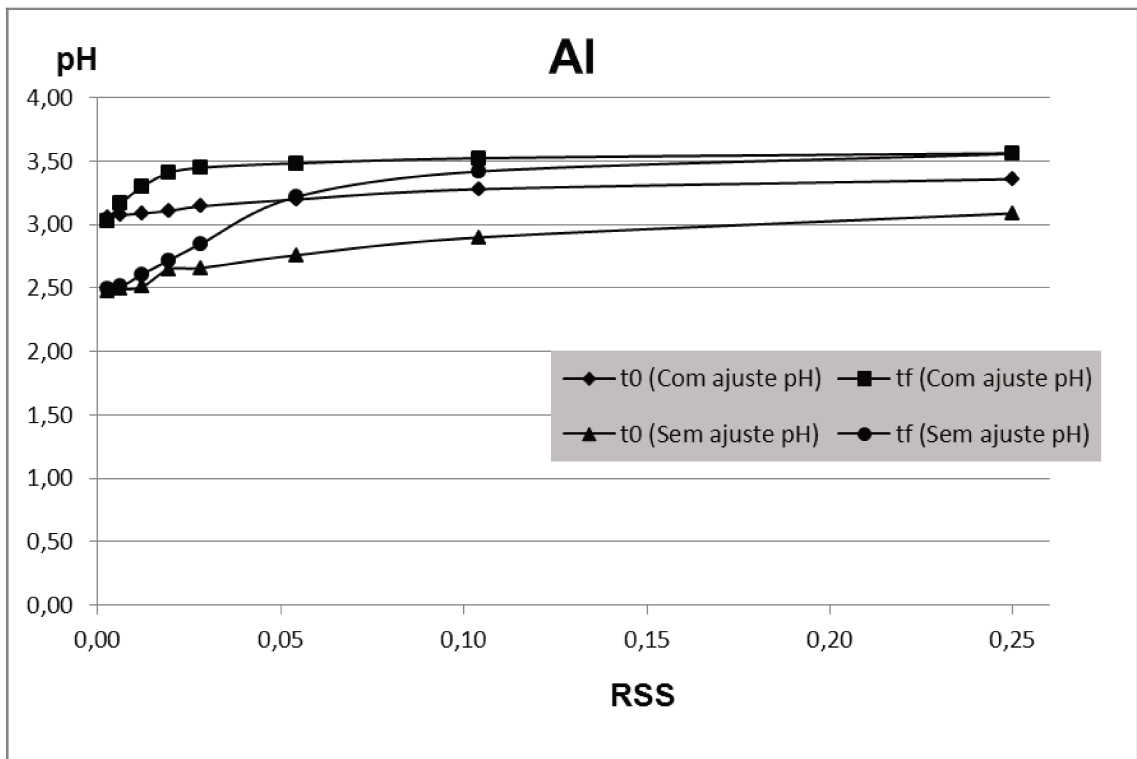


Figura 5.18. Curvas do pH do Al com e sem ajuste.

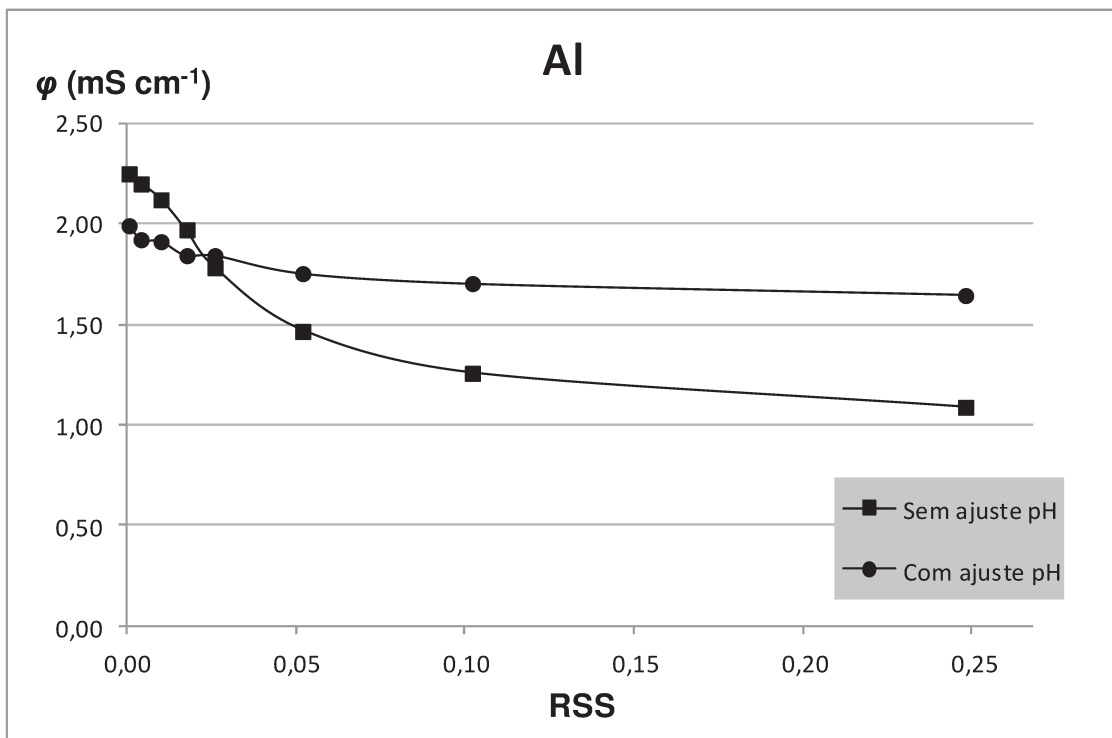


Figura 5.19. Condutividade elétrica do Al com e sem o ajuste de pH.

Nota-se que as curvas (Figura 5.18) apresentaram o mesmo comportamento tanto para o ensaio com ajuste como para o sem ajuste do pH, tendo valores maiores para as relações 1:4 e diminuindo à medida que a quantidade de adsorvente também diminui. A diferença do pH antes e após a agitação foi maior no ensaio sem o ajuste, sendo que houve pouca variação nas relações de 1:500 à 1:60, aumentando para as demais relações, tendo um aumento significativo a partir da relação 1:20. Na curva do ensaio com o ajuste do pH, a variação foi menor, comparada à curva do ensaio sem ajuste, mas com um aumento mais acentuado, a partir da relação 1:200.

As curvas de condutividade elétrica obtidas nos dois ensaios tiveram o mesmo comportamento, apresentando os maiores valores da condutividade nas soluções de menores pH, tanto para o ensaio com ajuste, como para o ensaio sem ajuste de pH. Comparando as duas curvas, a do ensaio ajustando o pH obteve menor variação dos valores com as RSS do que a curva do ensaio sem o ajuste de pH.

Observando as concentrações finais do elemento químico obtidas no ensaio, nota-se a solubilização do Al em decorrência de valores de pH menores do que, aproximadamente, 3,55, conforme visto na Figura 5.18. Esse fato pode ser atribuído pela alta concentração do elemento Al no solo (52% de Al_2O_3 , segundo a Tabela 5.5). A partir de valores de pH maiores que 3,55, o solo iniciou o processo de adsorção do elemento químico.

5.5.1.3 Curva de estabilização

A Tabela 5.16 apresenta os valores do ensaio de estabilização da concentração do Al com e sem o ajuste de pH como pH inicial (t_0) e final (t_f), concentração (C_w) e condutividade elétrica (φ). A RSS que obteve a maior adsorção do elemento nos dois ensaios foi à relação 1:4.

Tabela 5.16 – Valores encontrados para o Al no ensaio de adsorção em relação ao tempo.

Ensaio sem ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	239,20	2,26	2,26	2,110
1	262,83	2,57	3,20	1,290
24	260,70	2,73	3,43	1,104
48	255,93	2,85	3,45	1,180
72	257,13	2,82	3,43	1,094
Ensaio com ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	214,40	3,01	2,85	1,052
1	216,93	3,36	3,43	0,808
24	219,40	3,37	3,53	0,782
48	207,73	3,37	3,53	0,780
72	210,20	3,38	3,58	0,753

A Figura 5.20 mostra a curva de estabilização da concentração do Al em relação ao tempo dos ensaios com e sem ajuste de pH, a Figura 5.21 representa o pH antes da agitação e após a agitação da solução com o solo e a Figura 5.22 ilustra a condutividade elétrica em relação à concentração encontrada na análise química, após ensaios.

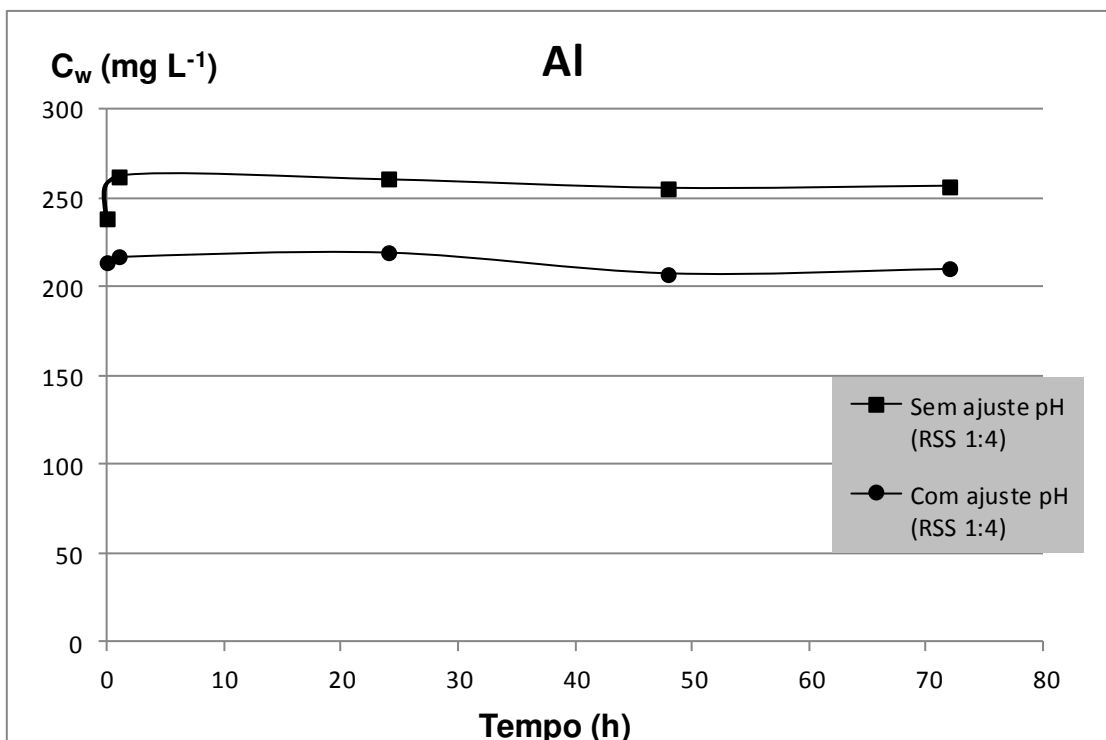


Figura 5.20. Curva de estabilização do Al.

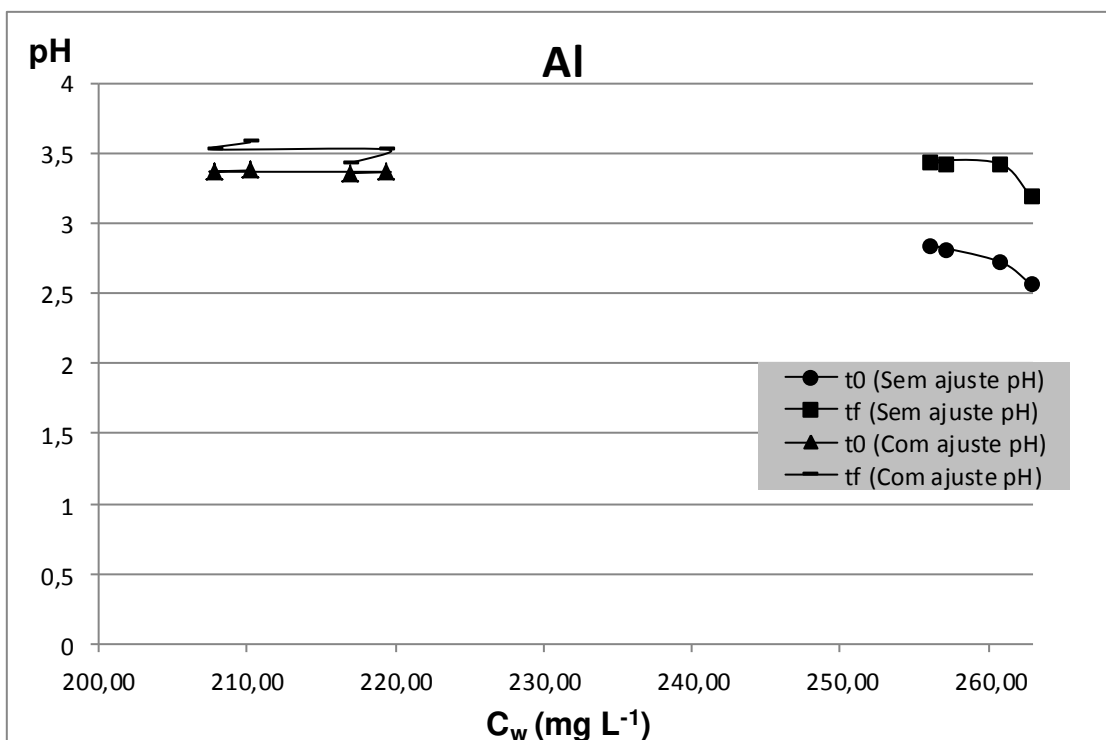


Figura 5.21. pH inicial e final da curva de estabilização do Al.

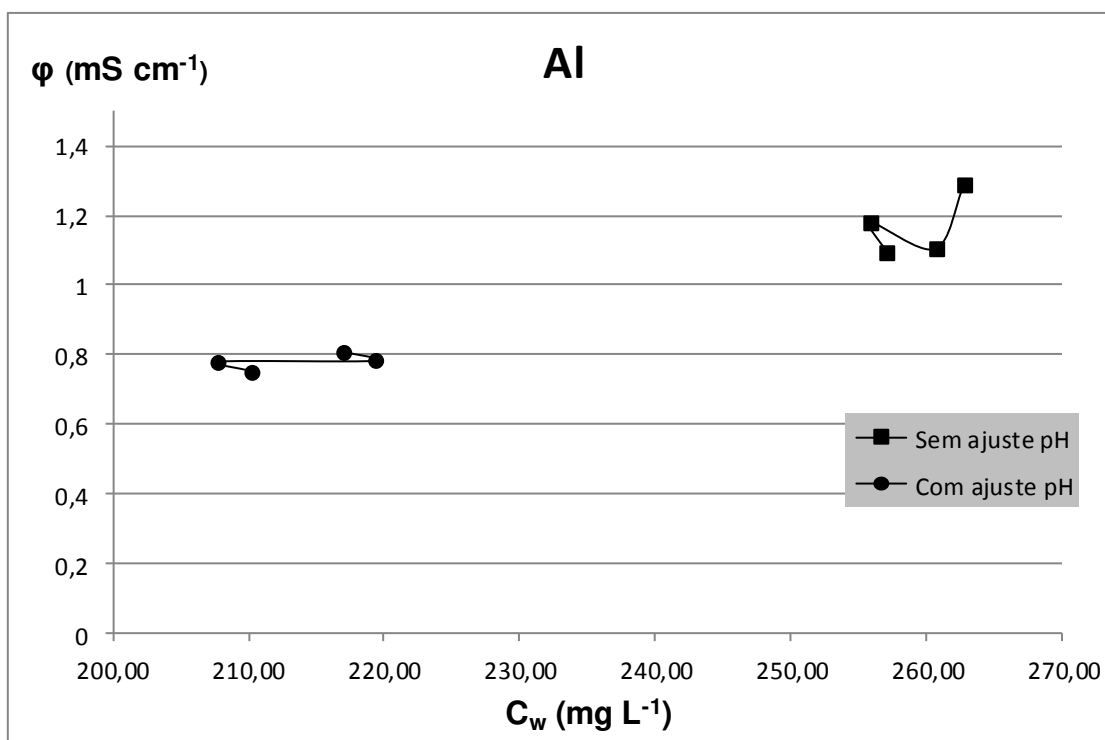


Figura 5.22. Condutividade elétrica em relação à concentração do Al.

A curva de estabilização do Al no ensaio sem ajuste do pH (Figura 5.20) apresentou um aumento da concentração em relação à concentração inicial na primeira hora do ensaio e depois sofreu poucas variações, tendendo ao equilíbrio de desorção do elemento pelo solo.

No ensaio com ajuste o comportamento inicial, ou seja, nas primeiras 24 h de ensaio foi semelhante ao ensaio sem ajuste do pH, mas tendo uma menor variação em relação à concentração inicial do ensaio, após esse tempo, ocorreu uma leve adsorção pelo solo do elemento da solução.

No ensaio sem ajuste do pH, os valores de pH após a agitação (t_f) foram maiores do que os de pH antes da agitação (Figura 5.22). Em ambas as curvas, nota-se que, as concentrações nas soluções aumentam à medida que o pH diminui. No ensaio com ajuste, houve praticamente a

estabilização dos valores iniciais do ensaio (t_0), tendo um leve aumento em relação ao final do ensaio (t_f), mas tendendo a estabilização.

Com relação à condutividade elétrica (Figura 5.22), nota-se comportamento contrário ao do pH, com relação a concentração das soluções. No ensaio com ajuste, a condutividade elétrica foi menor em relação ao ensaio sem ajuste do pH, e isto se deve aos valores das concentrações dos ensaios. É possível notar também que o ensaio com ajuste do pH ocorreu uma estabilização dos valores, diferente para o outro ensaio, que teve uma variação de acordo com a concentração.

Embora a RSS 1:4 foi a única que apresentou adsorção do elemento Al pelo solo (Figura 5.17), o ensaio de adsorção em relação ao tempo com essa RSS não comprovou esse fato. A Figura 5.20 mostra que o Al no ensaio sem ajuste de pH foi desorvido pelo solo aumentando as suas concentrações na solução até o tempo de 1 hora de ensaio, a partir do qual ocorreu a estabilização das concentrações na solução.

Mesmo mantendo a relação 1:4, a adsorção não ocorreu devido aos valores de pH da solução, que se apresentaram, segundo a Tabela 5.14, menores que 3,55, que conforme já discutido se refere ao valor de pH a partir do qual ocorre adsorção.

As isotermas de adsorção do Al não foram elaboradas, pelo motivo de que apenas uma RSS apresentou adsorção deste elemento na solução pelo solo (Figura 5.17). O recomendado por Roy *et al* (1992) é que não sejam feitas as isotermas com as RSS que não obtiveram adsorção, e com relação as RSS que obtiveram adsorção do elemento analisado, que estas RSS sejam no mínimo em números de cinco.

No caso deste trabalho, o ensaio deveria ser realizado da outra maneira conforme citado no item 3.3.6.3.

5.5.2 *Manganês*

5.5.2.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Mn

Os resultados para o ensaio de adsorção em lote com e sem o ajuste de pH, com solução de manganês, referentes aos valores de pH inicial (t_0) e final (t_f), temperatura, condutividade elétrica, concentração do elemento após o ensaio e porcentagem adsorvida, estão apresentados na Tabela 5.17.

A Figura 5.23 apresenta os valores de concentração de Mn na solução em relação às RSS de ambos os ensaios, com e sem ajuste de pH.

A Figura 5.24 apresenta a porcentagem adsorvida do elemento químico pelo solo sendo os valores entre as linhas mais escuras paralelas à abscissa equivale a RSS que foi utilizada para determinar o tempo de equilíbrio do elemento.

Tabela 5.17 - Resultados dos valores encontrados para Mn com e sem ajuste de pH.

Elemento: Manganês sem ajuste de pH ($C_0 = 98,3 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A_a (%)
1:4	2,43	27,1	3,41	20,3	1,02	126,10	-28,28
1:10	2,18	26,9	2,71	20,8	1,42	109,80	-11,70
1:20	2,09	26,9	2,25	20,6	2,12	105,70	-7,52
1:40	2,03	26,9	2,06	20,6	2,72	100,40	-2,14
1:60	2,00	26,8	1,99	20,6	2,89	97,80	0,51
1:100	1,98	26,7	1,95	20,4	3,11	97,40	0,92
1:200	1,96	26,7	1,96	20,5	3,28	96,40	1,93
1:500	1,95	26,5	1,92	20,7	3,43	95,10	3,25
Branco	1,94	26,6	1,93	20,9	3,57	96,70	-
Elemento: Manganês com ajuste de pH ($C_0 = 101,7 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A_a (%)
1:4	3,94	22,3	4,12	21,4	1,40	47,49	53,30
1:10	3,79	22,3	4,09	21,5	1,27	67,77	33,36
1:20	3,58	22,2	4,01	21,5	1,27	84,80	16,62
1:40	3,35	22,2	3,90	20,7	1,30	92,10	9,44
1:60	3,24	22,2	3,80	21,1	1,36	95,86	5,74
1:100	3,18	22,2	3,66	21,3	1,43	95,85	5,76
1:200	3,12	22,3	3,35	21,2	2,46	94,97	6,62
1:500	3,07	22,4	3,01	21,1	2,85	97,53	4,10
Branco	3,01	22,3	2,77	20,8	4,56	120,4	-

Legenda: (C_w): concentração do soluto; (t_0): tempo inicial de ensaio; (t_f): tempo final de ensaio; (φ): condutividade elétrica; (Temp.): temperatura; (A_a): porcentagem adsorvida do soluto.

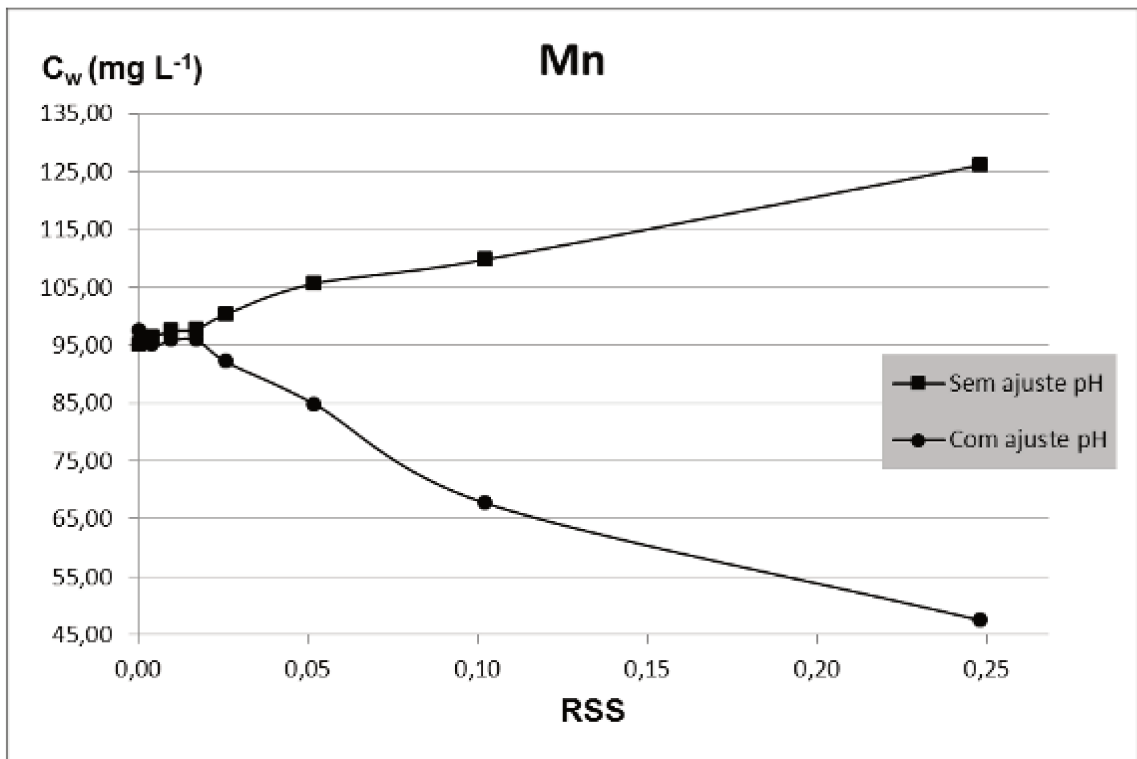


Figura 5.23. Curvas de concentração para o Mn com e sem ajuste de pH.

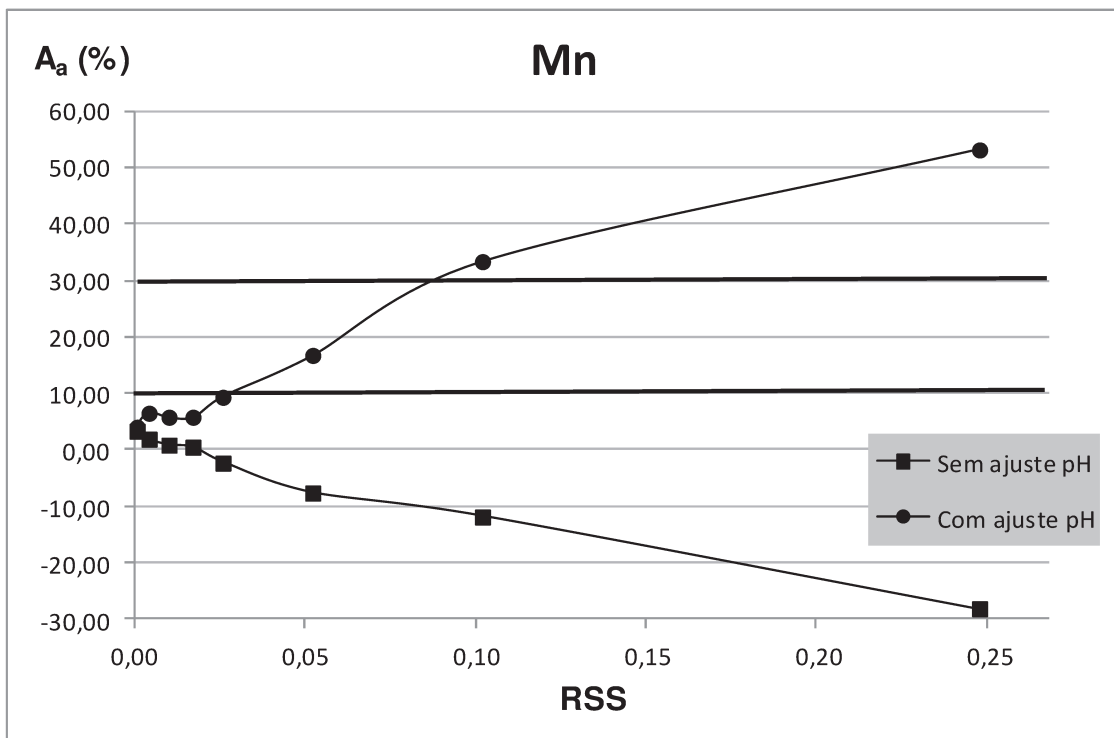


Figura 5.24. Porcentagem de adsorção do Mn pelo solo.

Na Figura 5.23, observa-se que o comportamento do elemento Mn mostrou-se totalmente diferente, comparando-se as curvas do ensaio com e sem ajuste do pH. Nota-se que da relação 1:500 até a 1:60, as concentrações obtidas foram praticamente as mesmas. A partir da relação 1:40 até 1:4 foram observadas diferenças significativas entre as concentrações obtidas após os dois ensaios. No ensaio sem ajuste de pH, houve um aumento da concentração da RSS 1:40 até 1:4, comparado a concentração inicial do ensaio, ocorrendo a liberação do Mn pelo solo para a solução. No ensaio com ajuste de pH, o comportamento foi diferente, tendo todas as concentrações valores menores comparados aos das concentrações iniciais, indicando adsorção do elemento pelo solo em todas as relações ensaiadas.

Observando a Figura 5.24, nota-se que todas as RSS do ensaio sem o ajuste de pH obtiveram valor de adsorção menores que 10% sendo alguns deles, resultados negativos. Desta forma, a RSS utilizada para a continuidade do ensaio foi a 1:500. Mesmo que o documento da USEPA recomende não realizar ensaios com valores menores e maiores que 10 e 30% respectivamente, o ensaio foi feito a princípio para entender o comportamento de estabilização do Mn na condição que se encontra e para uma possível comparação com o resultado obtido no ensaio com o ajuste de pH da solução.

No ensaio com ajuste do pH (Figura 5.24), todas as RSS culminaram em adsorção do elemento Mn pelo solo tendo valores abaixo de 10% e acima de 30% sendo que, a única RSS que o resultado ficou dentro da margem recomendada pela EPA foi a relação 1:20, utilizada no ensaio de adsorção em lote em relação ao tempo de concentração do Mn.

5.5.2.2 pH e condutividade elétrica

A Figura 5.25 mostra o resultado de pH para os ensaios com e sem ajuste *versus* as RSS e a Figura 5.26 os valores da condutividade elétrica *versus* as RSS.

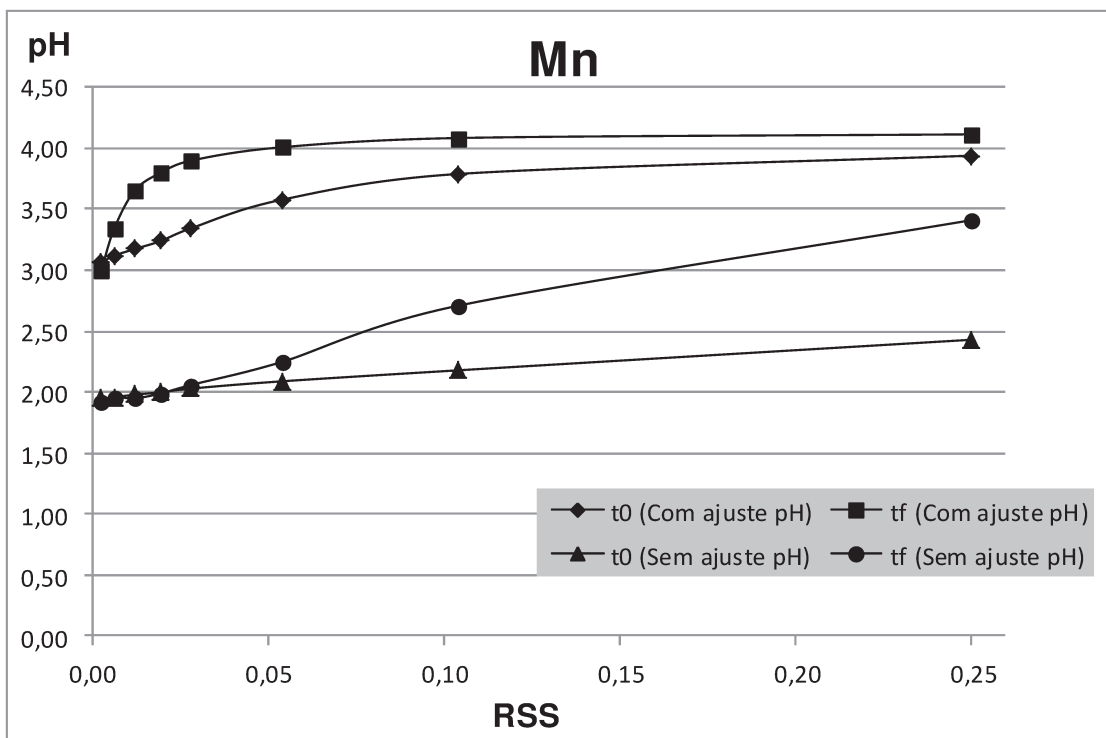


Figura 5.25. pH do Mn com e sem ajuste.

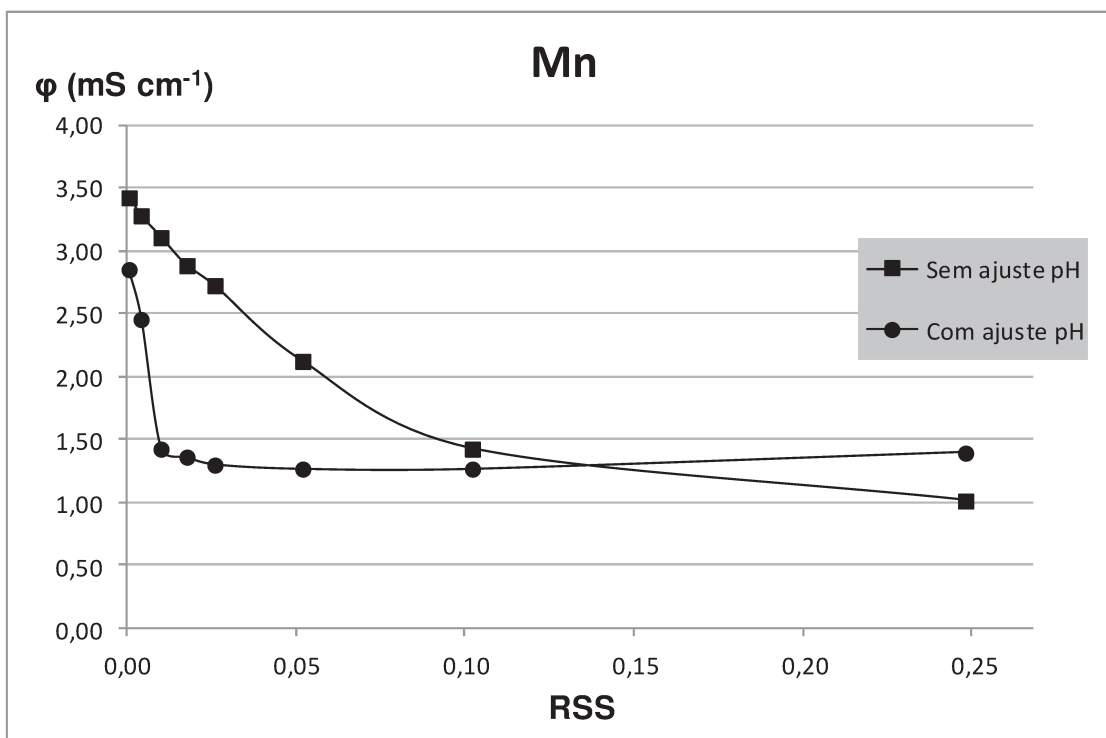


Figura 5.26. Condutividade elétrica do Mn com e sem o ajuste pH.

Da Figura 5.25, as curvas dos pH tiveram comportamentos distintos em relação aos ensaio com e sem ajuste de pH. No ensaio sem ajuste foi possível observar uma igualdade dos valores na RSS 1:500 até 1:40 e um aumento do pH para a RSS 1:20 até 1:4. No ensaio com ajuste de pH, as curvas obtiveram um comportamento semelhante a do Al (Figura 5.18), mantendo valores iguais apenas para a RSS 1:500 e um aumento para as demais RSS, sendo este aumento mais significativo nas relações 1:200 até a 1:20; e, a partir desta relação, ocorre um comportamento de estabilidade e uma nova aproximação dos valores das curvas t_0 e t_f .

Em relação à concentração das RSS, no ensaio sem ajuste de pH, a concentração da solução aumentou de acordo com o aumento do pH da curva t_f . Já no ensaio com ajuste de pH, a concentração da solução diminuiu a medida que o pH da curva t_f aumentou, sendo importante notar que a concentração foi diminuindo significativamente a partir da RSS 1:40, na qual o pH atingiu o valor em torno de 4, e mantendo o comportamento para as demais RSS com pH acima desse valor.

A condutividade elétrica medida nos ensaios foram diferentes (Figura 5.26), apresentando maiores valores para o ensaio sem ajuste de pH. Os valores de condutividade obtidos para o ensaio sem ajuste diminuiriam à medida que as RSS aumentaram. No ensaio com ajuste de pH, os valores da condutividade elétrica foram mais distribuídos, tendo uma diminuição significativa da RSS 1:500 à 1:100, tendendo a estabilização.

5.5.2.3 Curva de estabilização

A Tabela 5.18 apresenta os resultados obtidos no ensaio de adsorção em relação ao tempo utilizando a solução de Mn com e sem ajuste de pH.

A Figura 5.27 mostra a variação da concentração da solução com o tempo de ensaio. A relação do pH com as concentrações das soluções está apresentada na Figura 5.28. A Figura 5.29 apresenta a relação da condutividade *versus* as concentrações das soluções.

Tabela 5.18 - Resultados dos ensaios de adsorção do Mn em relação ao tempo.

Manganês sem ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	98,90	1,69	1,65	2,91
1	98,00	1,74	1,68	2,71
24	98,90	1,71	1,69	3,07
48	98,53	1,70	1,69	3,08
72	98,03	1,86	1,65	3,18
Manganês com ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	107,1	3,03	3,03	0,457
1	98,10	3,51	3,76	0,130
24	76,43	3,52	4,08	0,129
48	96,53	3,53	4,23	0,181
72	91,23	3,54	4,35	0,114

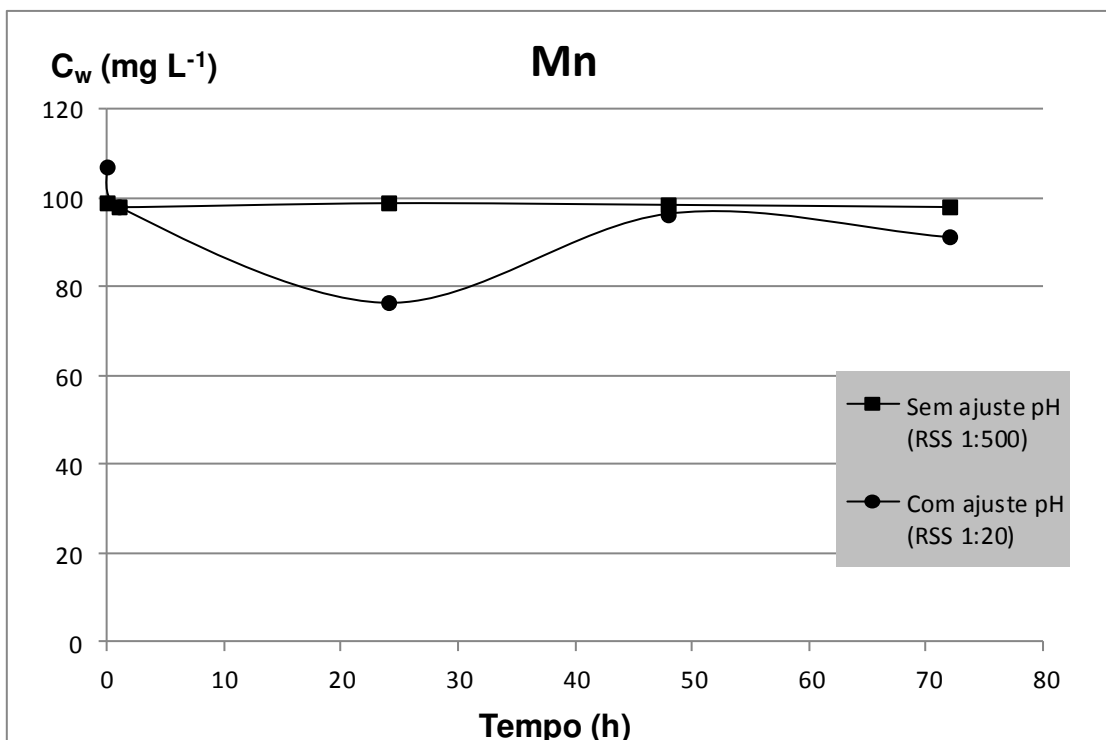


Figura 5.27. Curva de estabilização do Mn.

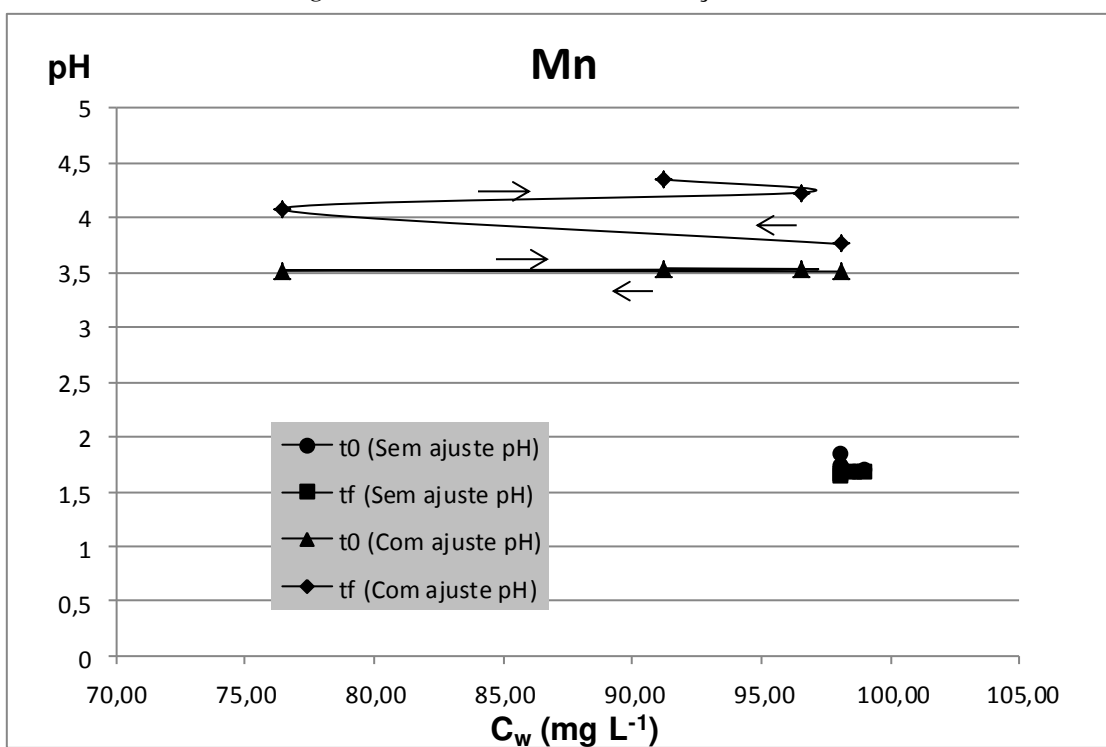


Figura 5.28. pH inicial e final do ensaio do Mn.

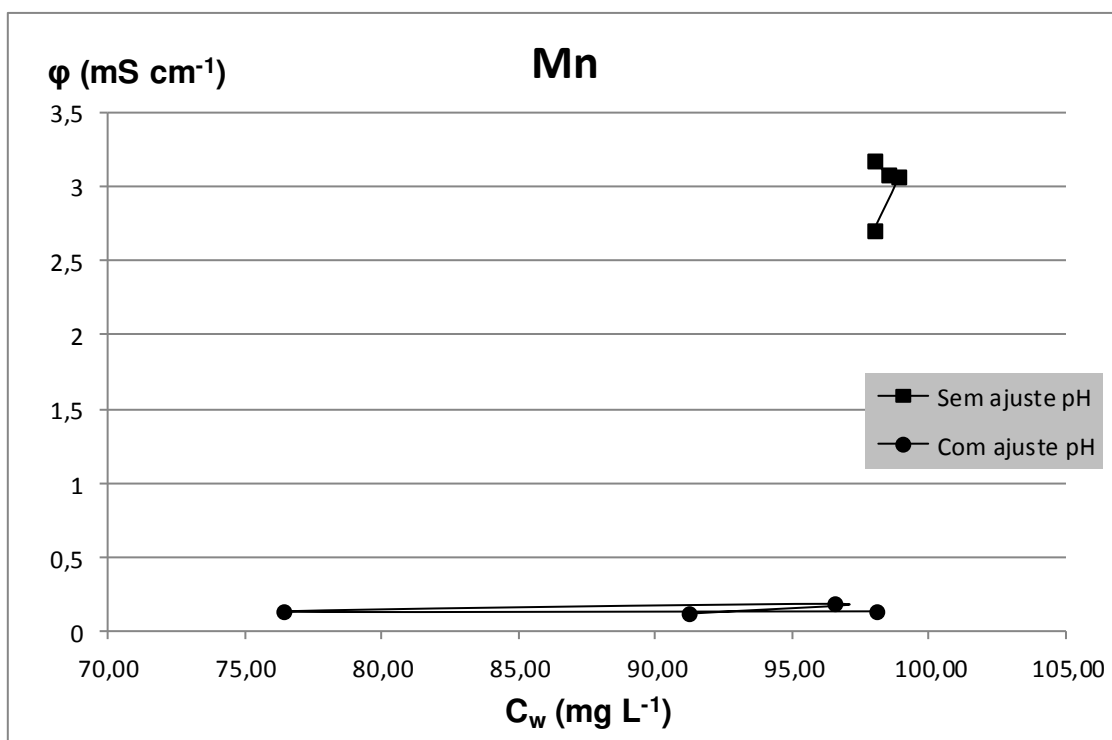


Figura 5.29. Condutividade elétrica em relação à concentração do Mn.

Na Figura 5.27, observa-se que o comportamento da curva do Mn no ensaio sem ajuste do pH obteve uma estabilização da concentração em relação ao tempo, sendo os valores obtidos muito próximos. No ensaio com ajuste do pH o comportamento da curva foi semelhante ao do ensaio sem ajuste, mas com uma maior variação dos valores das concentrações em relação ao tempo.

Da Figura 5.28, observa-se que a curva do pH final manteve um comportamento de estabilização com relação às variações das concentrações das solução do Mn. Com relação à curva do pH inicial, a tendência também foi de estabilização. No ensaio com ajuste de pH, a variação dos valores do início do ensaio não foram significativas, mantendo um comportamento

estável, e os valores finais de pH obtiveram valores significativos, aumentando em relação ao tempo de ensaio.

Os valores da condutividade elétrica com relação à concentração das soluções de Mn (Figura 5.29) foram contrários aos do pH (Figura 5.28), isto é, maiores valores de pH culminam em menores valores de condutividade elétrica e vice versa no ensaio sem ajuste, já no ensaio com ajuste, houve pouca variação da condutividade elétrica, mantendo uma estabilização.

Observando a Figura 5,24, nota-se que para o intervalo de pH entre, aproximadamente, 2 e 3,41, nos ensaios sem ajuste, o Mn contido no solo foi solubilizado. Entretanto entre os intervalos de pH aproximados de 3 e 4,1, nos ensaios com ajuste, o Mn contido na solução foi adsorvido pelo solo. A Figura 5.27 indica praticamente imobilização do Mn para os intervalos de pH 1,69 a 1,86 obtidos no ensaio de adsorção em lote para a RSS 1:500. Esses fatos levam a crer que para valores de pH menores que 2 o Mn se imobiliza; nos intervalos de pH entre 2 e 3, aproximadamente, o Mn é solubilizado e a cima de 3 até 4,1, o Mn é adsorvido pelo solo estudado nesta pesquisa.

A isoterma de adsorção foi elaborada apenas para o ensaio com ajuste do pH, pois neste ensaio, obteve adsorção do elemento pelo solo em todas as RSS (Figura 5.24). Para o ensaio sem ajuste do pH, conforme visto no item 5.5.2.1, somente em algumas relações o solo adsorveu o elemento da solução, e, conforme recomendado, ficou inviável a elaboração da isoterma de adsorção para este ensaio. A Figura 5.30 apresenta a isoterma de adsorção do ensaio com ajuste de pH para o Mn.

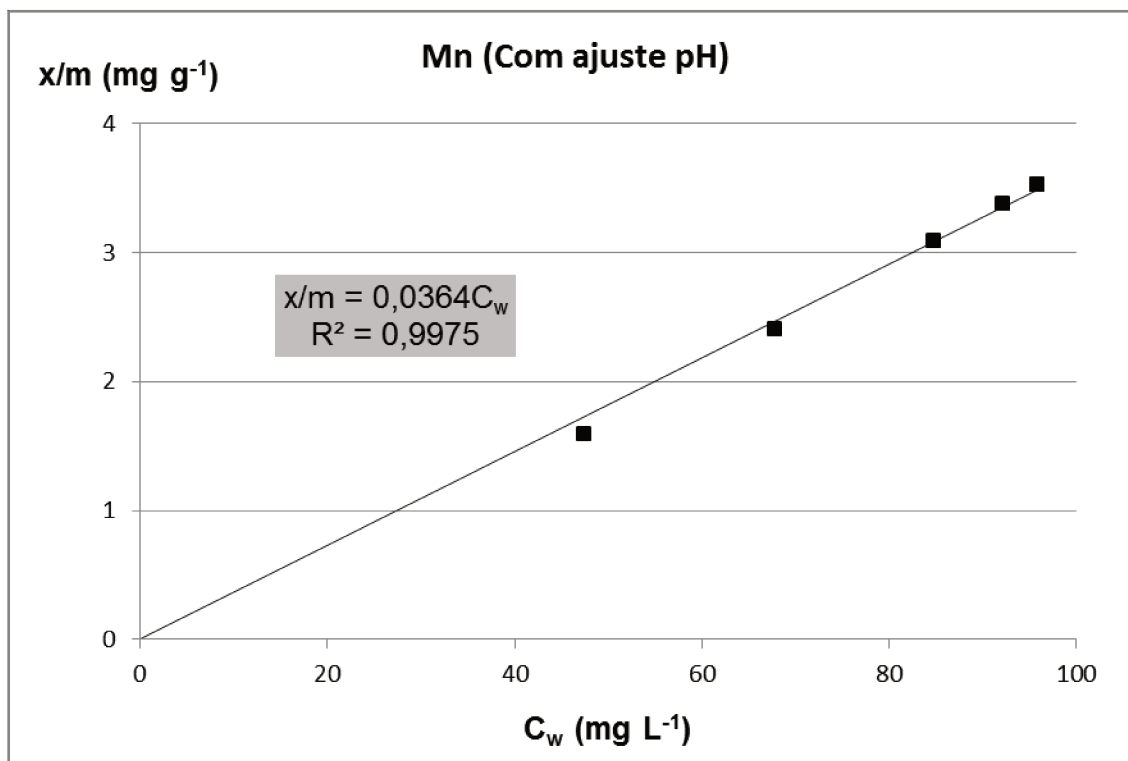


Figura 5.30. Isoterma de adsorção do Mn com ajuste de pH.

Como pode ser observado na Figura 5.29, o comportamento da isoterma de adsorção foi linear a partir da origem, tendo a regressão linear próximo ao valor de 1,0. O valor do coeficiente de distribuição (K_d) obtido através da isoterma de adsorção do Mn foi $K_d = 0,0364 \text{ L g}^{-1} = 36,4 \text{ mL g}^{-1}$.

5.5.3 Ferro

5.5.3.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do Fe

Os resultados dos ensaios de adsorção em relação ao tempo para o Fe com e sem ajuste de pH estão apresentados na Tabela 5.19. A Figura 5.31 mostra o comportamento das curvas de concentração em relação às RSS.

Tabela 5.19 - Resultados encontrados para Fe nos ensaio com e sem ajuste de pH.

Elemento: Ferro sem ajuste de pH ($C_0 = 1,02 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A_a (%)
1:4	3,50	19,9	3,94	20,3	0,172	3,02	-196,08
1:10	3,15	19,9	3,83	20,6	0,139	2,46	-141,18
1:20	2,94	19,7	3,71	20,9	0,132	2,4	-135,29
1:40	2,75	19,6	3,50	19,4	0,135	1,94	-90,20
1:60	2,71	19,6	3,27	19,0	0,133	1,58	-54,90
1:100	2,67	19,6	2,99	21,3	0,182	1,56	-52,94
1:200	2,64	19,7	2,75	21,1	0,399	1,07	-4,90
1:500	2,63	19,6	2,64	21,3	0,470	0,80	21,57
Branco	2,61	19,6	2,58	21,1	0,575	1,00	-
Elemento: Ferro com ajuste de pH ($C_0 = 0,86 \text{ mg L}^{-1}$)							
RSS	pH (t_0)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (t_f)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	φ (mS cm^{-1})	C_w (mg L^{-1})	A (%)
1:4	3,56	22,3	3,77	21,5	0,173	0,64	25,74
1:10	3,45	22,3	3,76	21,4	0,156	0,71	17,40
1:20	3,325	22,4	3,735	21,2	0,146	0,68	20,78
1:40	3,21	22,3	3,725	19,8	0,151	0,74	13,95
1:60	3,15	22,2	3,69	20,9	0,274	0,57	33,68
1:100	3,12	22,2	3,6	21,2	0,140	0,51	40,98
1:200	3,07	22,4	3,41	20,8	0,179	0,57	32,98
1:500	3,055	22,3	3,25	21,2	0,251	0,46	46,47
Branco	3,03	22,2	3,33	20,8	0,300	0,85	-

Legenda: (C_w): concentração do soluto; (t_0): tempo inicial de ensaio; (t_f): tempo final de ensaio; (φ): condutividade elétrica; (Temp.): temperatura; (A_a): porcentagem adsorvida do soluto.

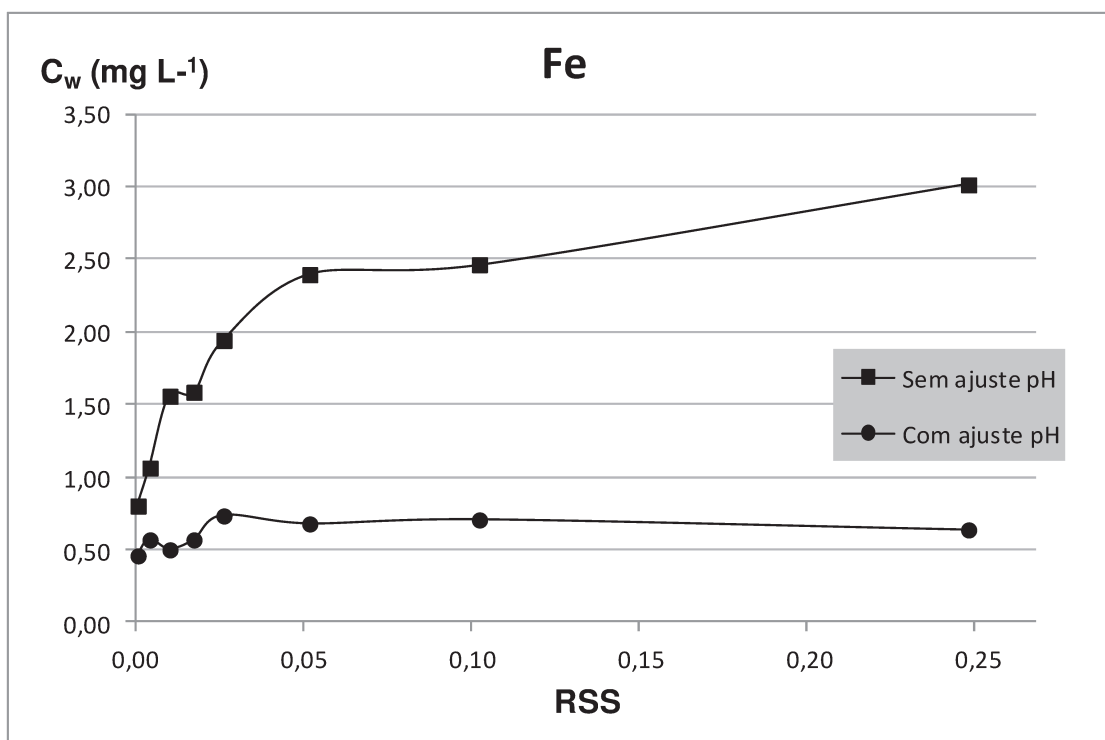


Figura 5.31. Curvas de concentração para o Fe com e sem ajuste de pH.

Na Figura 5.32 está apresentada a porcentagem adsorvida do elemento Fe pelo solo em função das RSS dos ensaios com e sem ajuste de pH, e, entre as linhas escuras, o intervalo da RSS escolhido para a continuidade do ensaio para determinar a curva de estabilização da concentração do elemento em relação ao tempo.

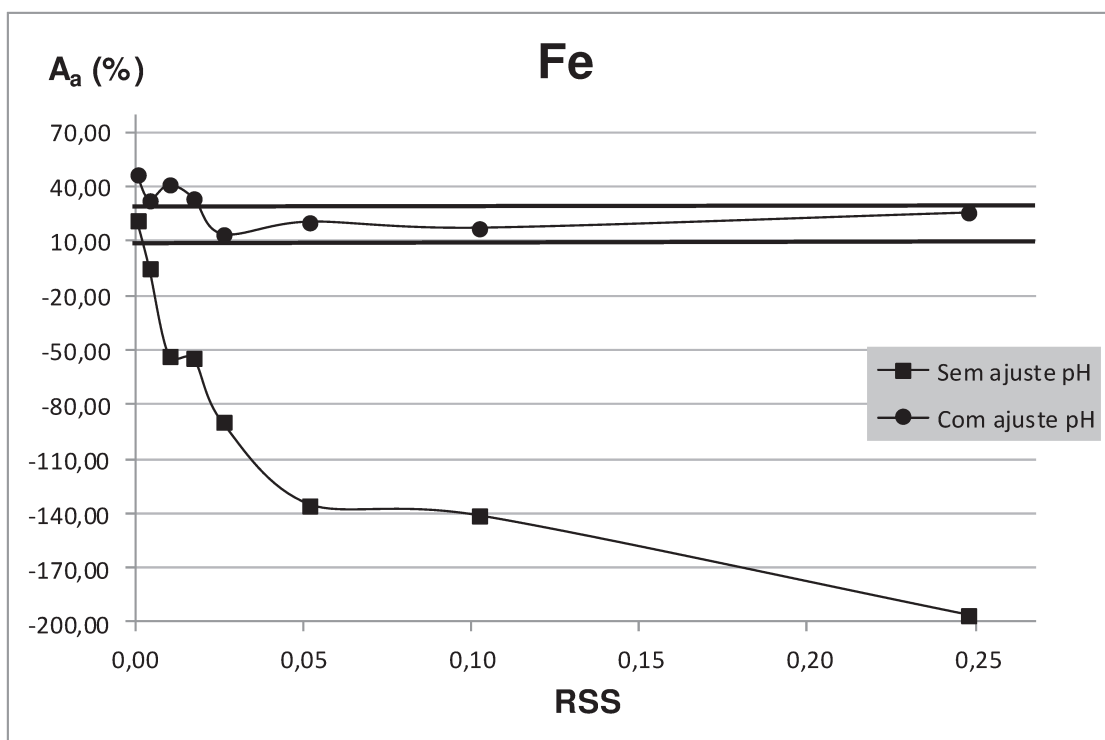


Figura 5.32. Porcentagem de adsorção do elemento Fe pelo solo.

A Figura 5.31 aponta um acréscimo de concentração de Fe na solução com o aumento da quantidade de solo da RSS em ambos os ensaios, sendo os valores das concentrações menores no ensaio com ajuste de pH. Por outro lado, as porcentagens de adsorção (Figura 5.32) decrescem com o aumento das RSS no ensaio sem ajuste, apresentando valores negativos a partir da relação 1:100. A RSS que apresentou adsorção entre 10 e 30% foi a 1:500, sendo esta utilizada para a continuidade do ensaio. No ensaio com ajuste de pH, todas as RSS obtiveram adsorção acima de 10%, sendo as que ficaram entre os limites recomendados, as RSS 1:4, 1:10, 1:20 e 1:40. A escolhida para o ensaio da estabilização em relação ao tempo foi a RSS 1:4, que teve uma maior adsorção comparada às outras relações.

5.5.3.2 pH e condutividade elétrica

Os resultados do pH (t_0) e pH (t_f) dos ensaios com ajuste e sem ajuste de pH estão apresentados na Figura 5.33. Os valores da condutividade elétrica em relação às RSS estão ilustrados na Figura 5.34.

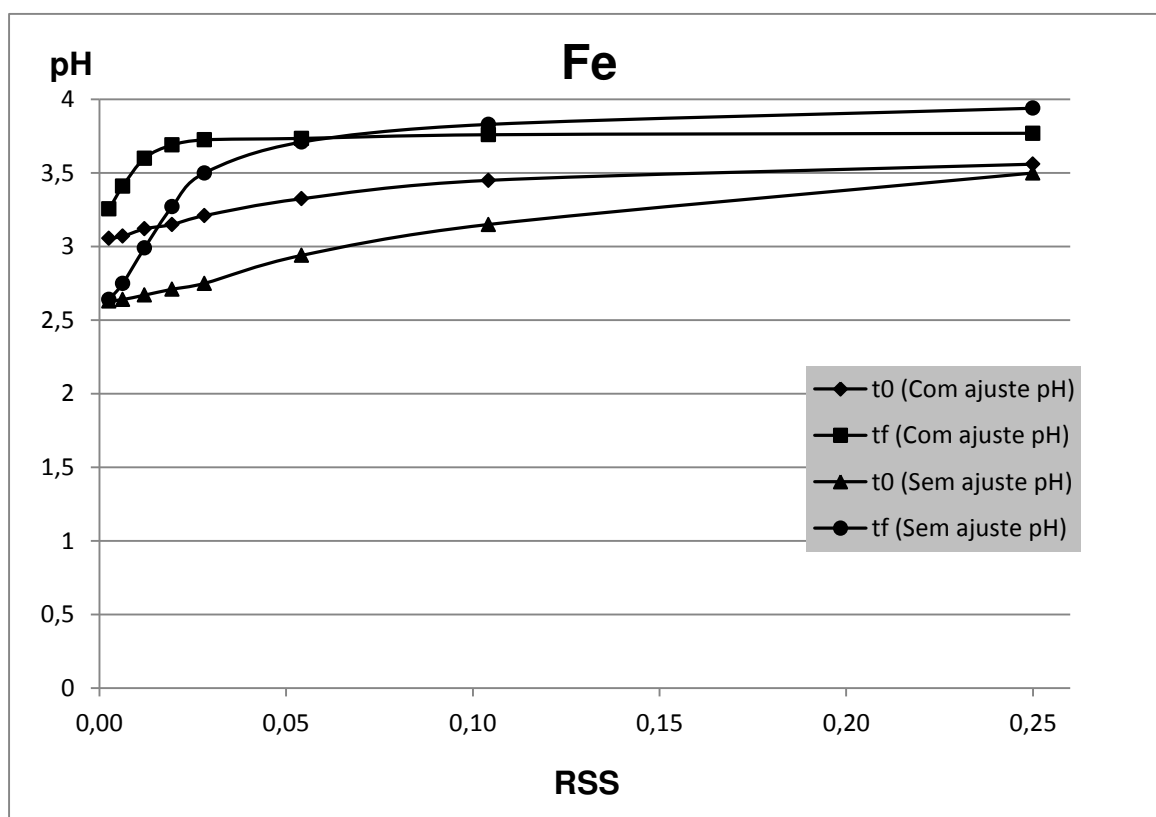


Figura 5.33. pH inicial e final dos ensaios com e sem ajuste de pH.

A Figura 5.33 aponta diferenças entre as curvas de pH inicial e final em ambos os ensaios. Em ambas duplas de curvas, nota-se que o pH sofre aumento com o aumento das RSS, porém, na curva t_0 , os valores de pH são menores do que os valores de pH da curva t_f , para

mesmas RSS. A variação das curvas t_0 e t_f foram menores no ensaio com ajuste de pH, sendo esta menor variação para as maiores RSS.

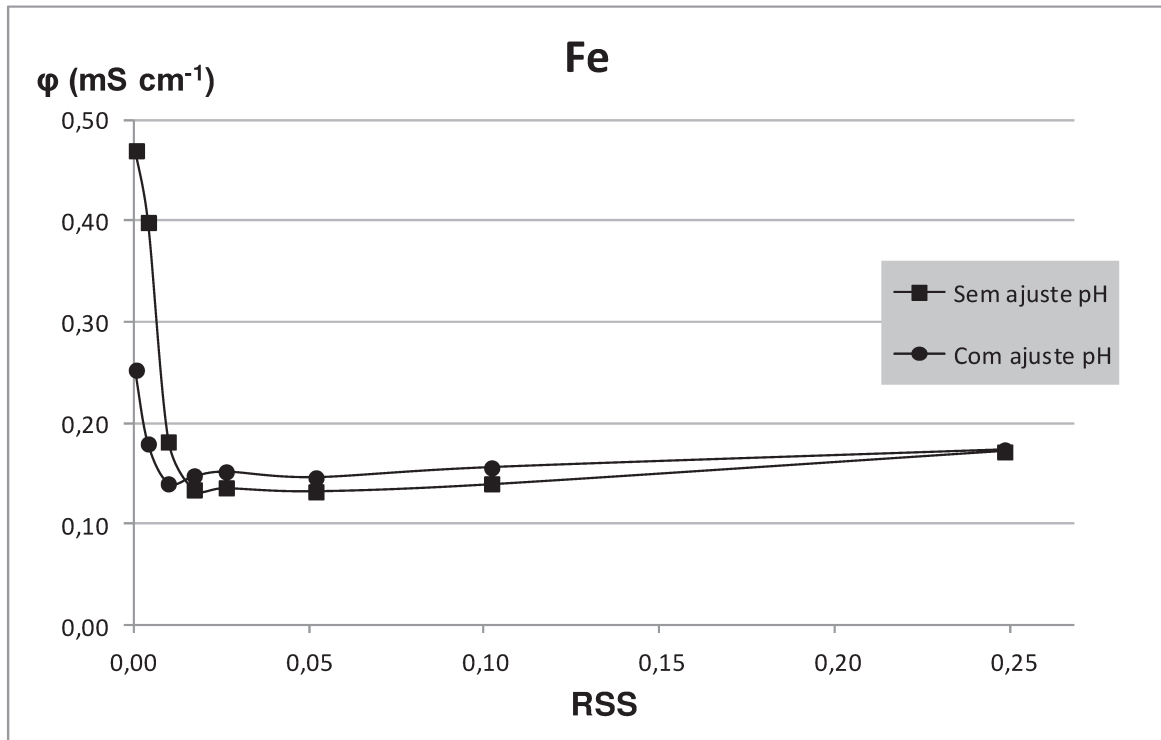


Figura 5.34. Condutividade elétrica medida na solução de ambos os ensaios.

Na Figura 5.34, os valores de condutividade elétrica foram maiores para as RSS com pH menores e, conseqüentemente, para menores concentrações nos dois ensaios realizados. No ensaio sem ajuste de pH, os valores de condutividade elétrica apresentaram um decréscimo abrupto dos valores medidos da RSS 1:500 até a 1:60, e, a partir deste ponto houve uma estabilização com pouca variação dos valores. No ensaio com ajuste de pH, a variação entre a RSS 1:500 e 1:60 foi menor, mas mantendo o mesmo comportamento do ensaio sem ajuste de pH.

5.5.3.3 Curva de estabilização

As curvas de estabilização do Fe dos ensaios com e sem ajuste de pH estão apresentadas na Tabela 5.20. Na Figura 5.35 estão representadas as concentrações em relação ao tempo. A Figura 5.36 apresenta os valores de pH com relação as concentrações de Fe na solução. Os valores de condutividade elétrica em relação às concentrações obtidas estão ilustrados na Figura 5.37.

Tabela 5.20 - Resultados dos ensaios de adsorção do Fe em relação ao tempo.

Ferro sem ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	1,00	1,54	1,54	12,38
1	1,33	1,58	1,61	11,69
24	2,12	1,59	1,56	11,88
48	2,54	1,62	1,59	12,09
72	3,38	1,61	1,58	12,20
Ferro com ajuste de pH				
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)	φ (mS cm ⁻¹)
0	0,43	3,06	3,06	0,157
1	0,98	3,95	4,08	0,132
24	1,86	3,98	4,21	0,198
48	1,36	3,99	4,23	0,237
72	0,28	3,99	4,19	0,142

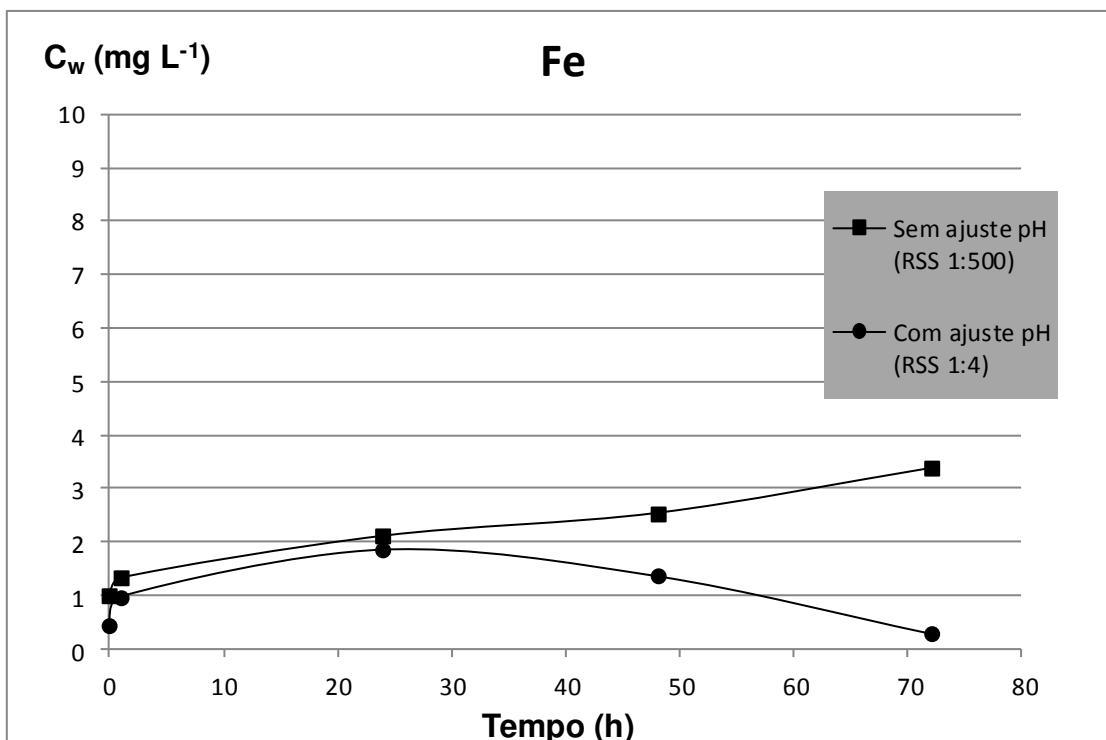


Figura 5.35. Curva de estabilização da concentração do Fe.

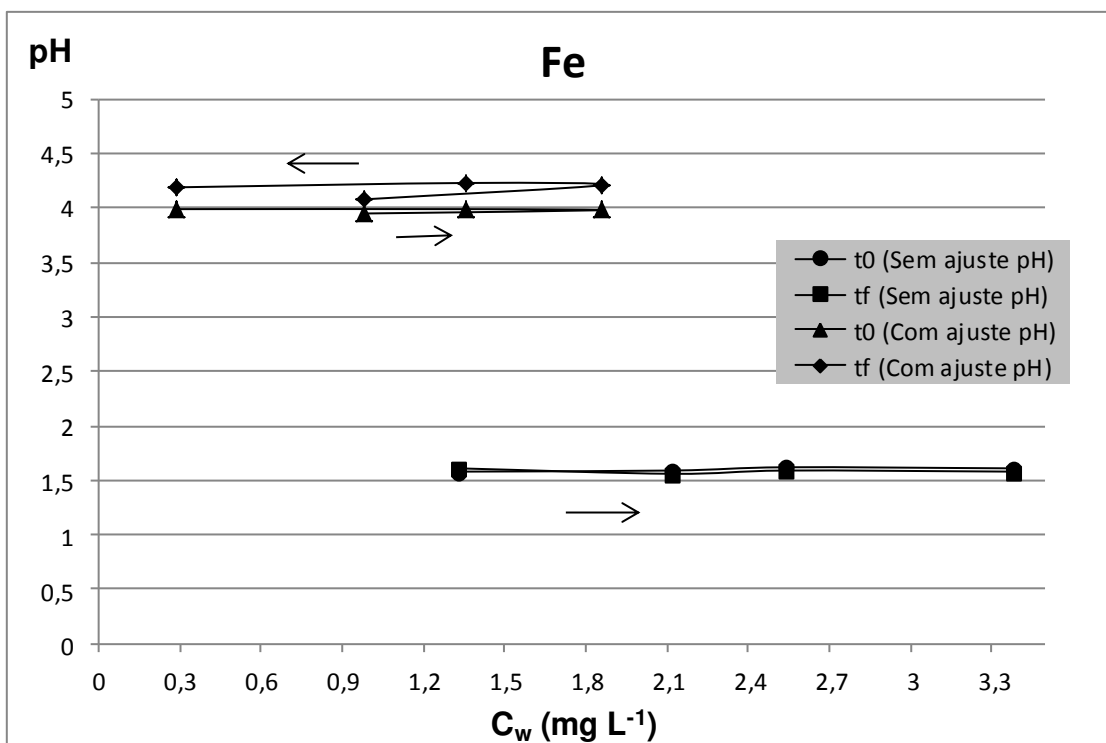


Figura 5.36. pH inicial e final do Fe em relação a concentração.

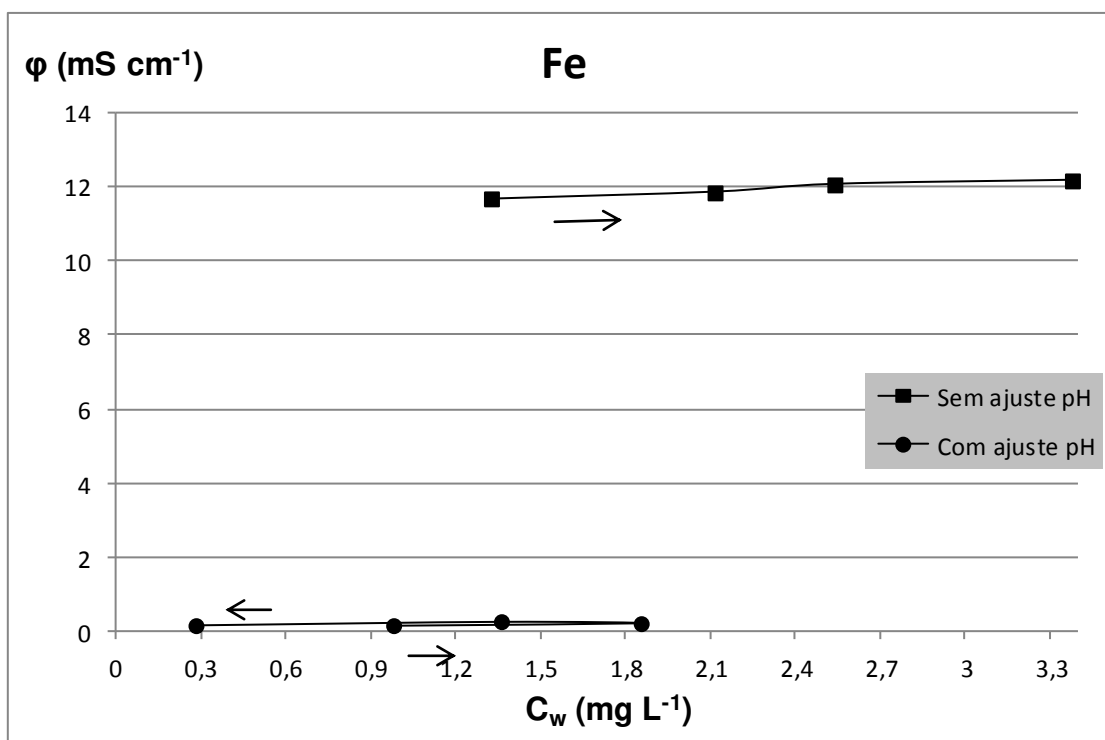


Figura 5.37. Condutividade elétrica do Fe em relação à concentração.

Na curva de estabilização do Fe no ensaio sem ajuste de pH (Figura 5.35), foi observado um pequeno aumento da concentração da primeira hora de ensaio em relação à concentração inicial, e após este tempo, o aumento foi maior, como observado no ensaio de adsorção com as RSS, não demonstrando um comportamento de estabilização. No ensaio com ajuste de pH, também ocorreu aumento da concentração nas primeiras 24 h de ensaio e, após este tempo, houve um decréscimo chegando ao final do ensaio com um valor menor que a concentração inicial, mostrando que ocorreu adsorção do elemento pelo solo a partir do valor de pH próximo a 4.

Na Figura 5.36, nota-se na curva do ensaio sem ajuste que os valores de pH inicial e final mantiveram um comportamento estável no decorrer do tempo, ocorrendo pequenas variações, mas pouco significativas. No ensaio com ajuste de pH, o comportamento também se

manteve estável, embora tenha ocorrido um leve aumento do valor do pH do início para o final do ensaio, mas não variando o comportamento da curva.

A Figura 5.37 aponta crescimento dos valores da condutividade elétrica com o aumento da concentração da solução do Fe, mantendo o mesmo comportamento do pH, tanto para o ensaio com ajuste, quanto para o ensaio sem ajuste de pH. Nota-se a grande diferença dos valores entre os ensaios com e sem ajuste do pH, na qual pode ser devida a concentração inicial da solução usada nos mesmos.

A isoterma de adsorção foi realizada apenas com o ensaio com ajuste do pH, assim como no ensaio com a solução de manganês. O ensaio com Fe sem ajuste de pH obteve apenas o solo de uma RSS adsorvendo o elemento, e conforme recomendado, não deve ser construída a isoterma. A Figura 5.38 mostra a isoterma elaborada apenas com os dados obtidos no ensaio com ajuste do pH.

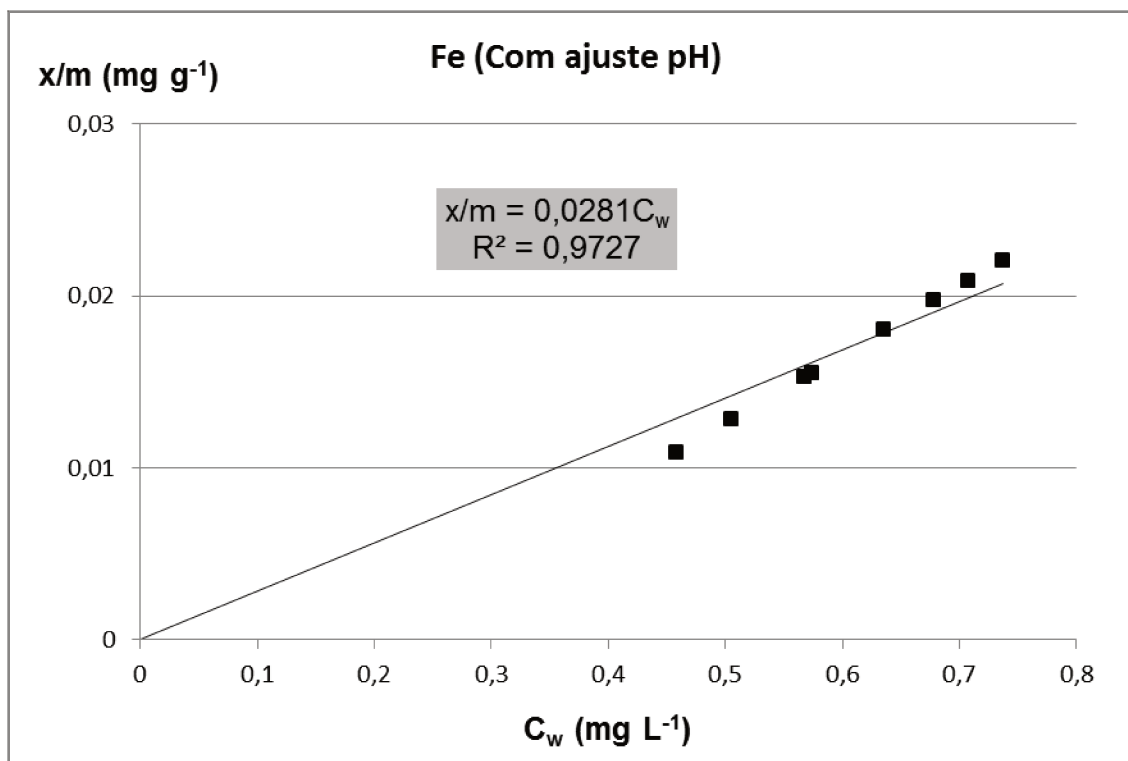


Figura 5.38. Isoterma de adsorção do Fe com ajuste de pH.

A isoterma apresentada na Figura 5.38 obteve um comportamento linear a partir da origem, tendo o coeficiente de distribuição (K_d) o valor de $K_d = 0,0281 \text{ L g}^{-1} = 28,1 \text{ mL g}^{-1}$.

5.5.4 Fluoreto

5.5.4.1 Concentrações e porcentagens adsorvidas do F^-

Na Tabela 5.21 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos no ensaio de adsorção do íon fluoreto. Os valores são dos ensaios com e sem ajuste do pH.

As soluções de fluoreto no ensaio sem ajuste de pH não puderam ser analisadas quimicamente como as demais soluções estudadas, pois após a agitação, o solo sofreu defloculação e não foi possível filtrar as amostras. Na tentativa, foram utilizados filtros faixa branca, azul e preta, diminuindo o tamanho da abertura do filtro, porém sem sucesso. A filtração, usando millipore juntamente com terra infusória, na tentativa de unir os colóides do solo, e vácuo, para otimizar o sistema, também foi utilizada sem êxito.

O uso de floculante também não foi satisfatório. Ocorreu também a centrifugação a 10.000 rpm por 24 h e mesmo assim não se conseguiu separar totalmente a fase sólida da líquida. As Figuras 5.39 e 5.40 mostram como ficou a solução de F^- após a agitação, na tentativa de filtração e após centrifugação, respectivamente. Observa-se que, após a centrifugação, a amostra ainda apresentou sólidos na solução e uma coloração escura, o que poderia interferir na análise do F^- .

Tabela 5.21 - Resultados dos valores encontrados para F.

Elemento: Fluoreto sem ajuste de pH						
RSS	pH (t_0)	Temp. (°C)	pH (t_f)	Temp. (°C)	C_w (mg L ⁻¹)	A_a (%)
1:4	6,36	30,0	5,42	21,7	-	-
1:10	6,52	29,7	6,49	21,8	-	-
1:20	6,60	29,7	7,00	21,7	-	-
1:40	6,70	29,7	7,30	21,6	-	-
1:60	6,74	23,2	7,39	20,6	-	-
1:100	6,86	23,2	7,46	21,3	-	-
1:200	6,85	23,2	7,53	20,5	-	-
1:500	6,84	23,2	7,53	20,6	-	-
Branco	6,85	23,1	7,53	20,5	-	-
Elemento: Fluoreto com ajuste de pH ($C_0 = 106,15$ mg L⁻¹)						
RSS	pH (t_0)	Temp. (°C)	pH (t_f)	Temp. (°C)	C_w (mg L ⁻¹)	A_a (%)
1:4	4,76	22,6	4,52	21,8	23,60	77,77
1:10	5,26	22,6	5,11	21,8	23,35	78,00
1:20	5,14	22,6	5,16	21,7	33,60	68,35
1:40	4,39	22,6	6,05	21,5	58,00	45,36
1:60	3,70	22,5	6,20	21,5	63,60	40,08
1:100	3,35	22,5	6,26	21,6	95,40	10,13
1:200	3,20	22,5	6,32	21,6	95,40	10,13
1:500	3,12	22,5	6,35	20,6	104,30	1,74
Branco	3,02	22,5	3,02	21,4	106,15	-

Legenda: (C_w): concentração do soluto; (t_0): tempo inicial de ensaio; (t_f): tempo final de ensaio; (ϕ): condutividade elétrica; (Temp.): temperatura; (A_a): porcentagem adsorvida do soluto.



Figura 5.39. Amostra agitada com F^- na tentativa de filtração.



Figura 5.40. Amostra agitada com F^- após centrifugação.

No ensaio com ajuste de pH ocorreu o comportamento inverso ao do ensaio sem ajuste. Neste ensaio conseguiu-se separar as fase sólida da líquida e realizar a análise. Na Figura 5.41 é possível observar a curva da concentração, obtida no ensaio em relação as RSS, e na Figura 5.42, à percentagem adsorvida em cada relação.

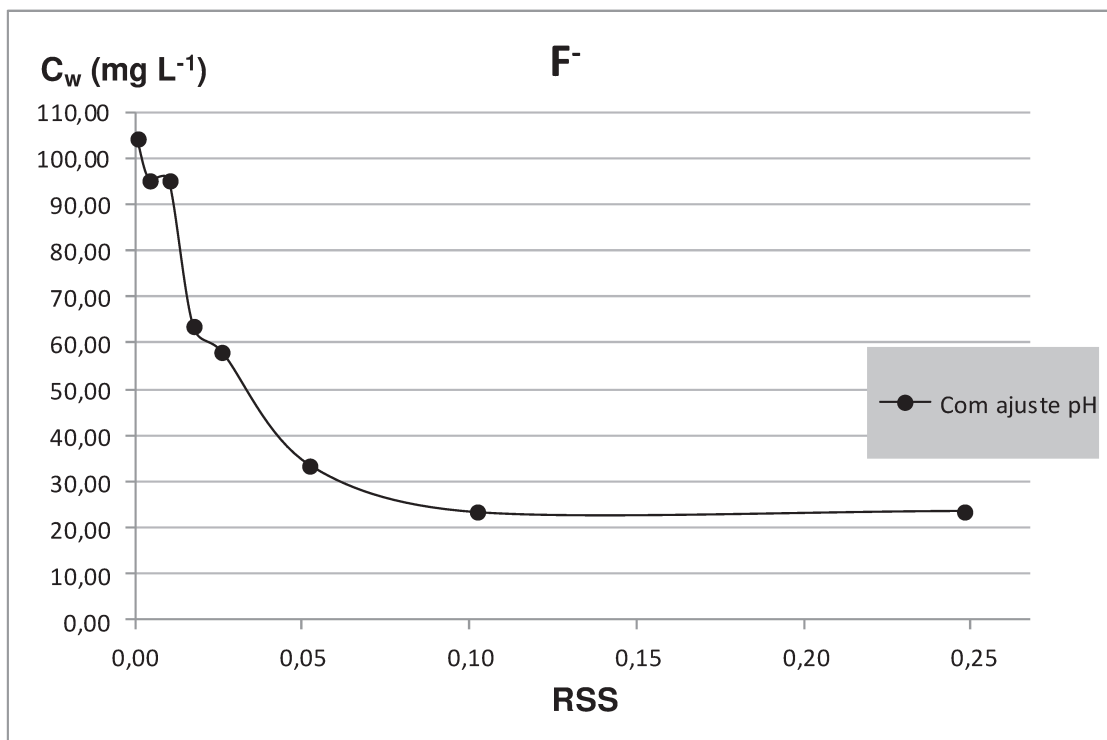


Figura 5.41. Concentração do F^- pelo solo nas RSS do ensaio de adsorção em lote.

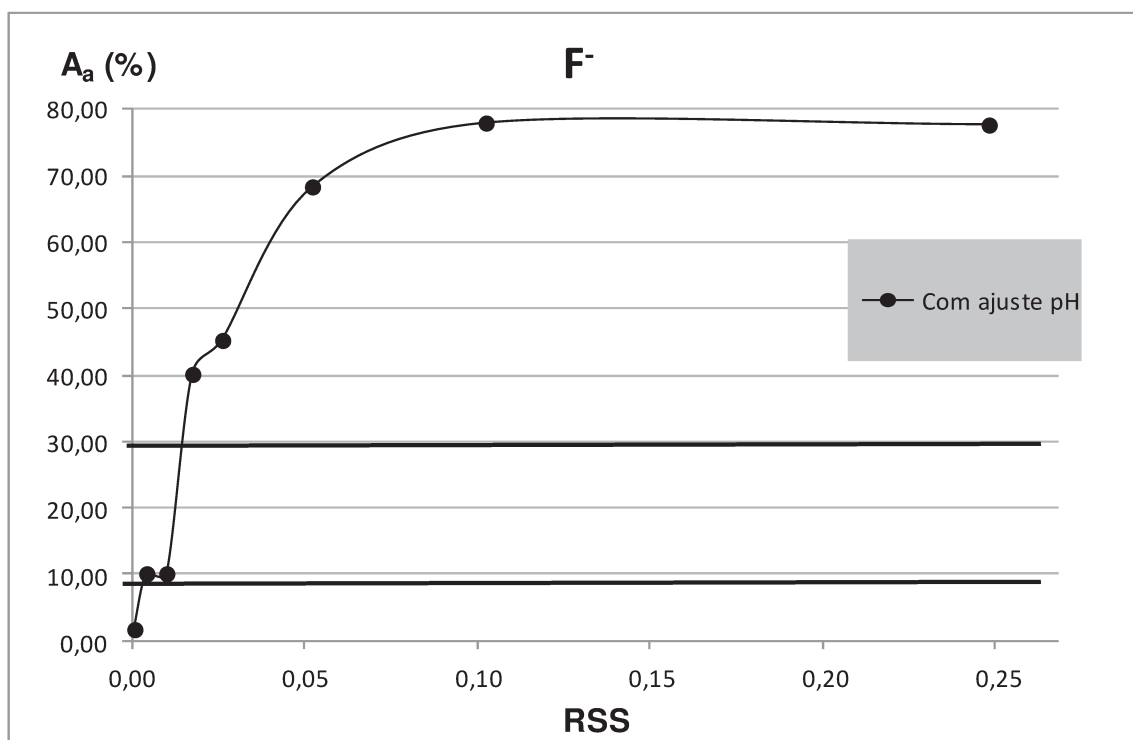


Figura 5.42. Porcentagens adsorvidas de F^- pelo solo.

Na Figura 5.41, pode observar uma expressiva diferença da concentração em relação as RSS. A relação com menores quantidades de solo, ou seja, a RSS 1:500 obteve uma concentração próxima à concentração inicial da solução utilizada no ensaio, e, à medida que a quantidade de solo vai aumentando, a concentração diminui significativamente, tendo na RSS 1:4, uma concentração na solução de 22,23% da concentração inicial do ensaio.

O comportamento de adsorção do solo, mostrado na Figura 5.42, mostra que todas as RSS adsorveram o elemento F^- . Sendo que a RSS que obteve a adsorção entre os limites recomendados foram as RSS 1: 100 e 1:200, inclusive com as mesmas porcentagem adsorvidas. Na escolha, a RSS utilizada para a continuidade do ensaio foi a 1:100, por ter uma maior quantidade de solo.

A Figura 5.43 apresenta os valores do pH em relação as RSS, na qual podem ser vistas as curvas, tanto a do ensaio com ajuste, quanto a sem ajuste do pH para efeito de comparação.

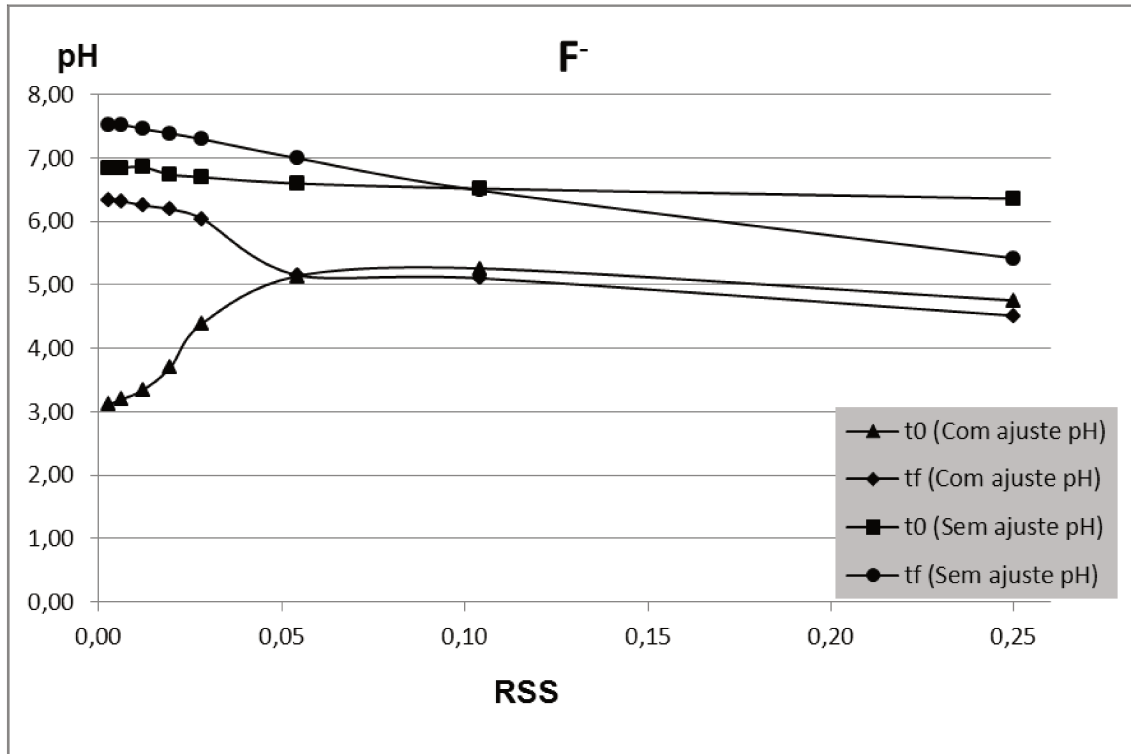


Figura 5.43. pH das soluções de F^- das RSS.

O pH do ensaio sem ajuste, como observado na Figura 5.43, obteve um pequeno aumento do início do ensaio para o final, ou seja, após a agitação. Nota-se também que a partir da RSS 1:10, o valor do pH foi o constante. Na relação com maior quantidade de solo o pH foi o inverso, sendo o valor do início do ensaio maior em relação ao valor final. Isso pode ter sido em função da quantidade de solo, que por ter um pH ácido, comandou o comportamento do pH na solução.

Ainda em relação à Figura 5.43, no ensaio com ajuste de pH, o comportamento foi o mesmo que no ensaio sem ajuste, sendo que, a diferença entre os valores das curvas t_0 e t_f foi maior nas RSS de 1:500 até 1:40, e comparando com a concentração (Figura 5.41), foram as RSS que obtiveram as menores variações da concentrações nas soluções em relação a concentração inicial. As RSS de 1:4 até 1:20, praticamente obtiveram o mesmo valor de pH, mantendo um padrão médio comparado aos valores de pH inicial e final do ensaio. Em relação à concentração da solução, foram estas RSS que apresentaram a menor variação, tendo um comportamento de estabilização.

5.5.4.2 Curva de estabilização

A Tabela 5.22 apresenta os resultados do ensaio para a estabilização da concentração do F^- em relação ao tempo. A Figura. 5.44 mostra o comportamento da curva de concentração e a Figura 5.45, os valores de pH antes e após o ensaio.

Tabela 5.22 - Resultados do ensaio de adsorção do F^- em relação ao tempo com ajuste do pH.

Fluoreto com ajuste de pH			
Tempo (h)	C_w (mg L ⁻¹)	pH (t_0)	pH (t_f)
0	128,90	3,03	3,03
1	96,00	3,21	5,89
24	91,90	3,24	6,01
48	102,27	3,26	6,20
72	98,93	3,27	6,23

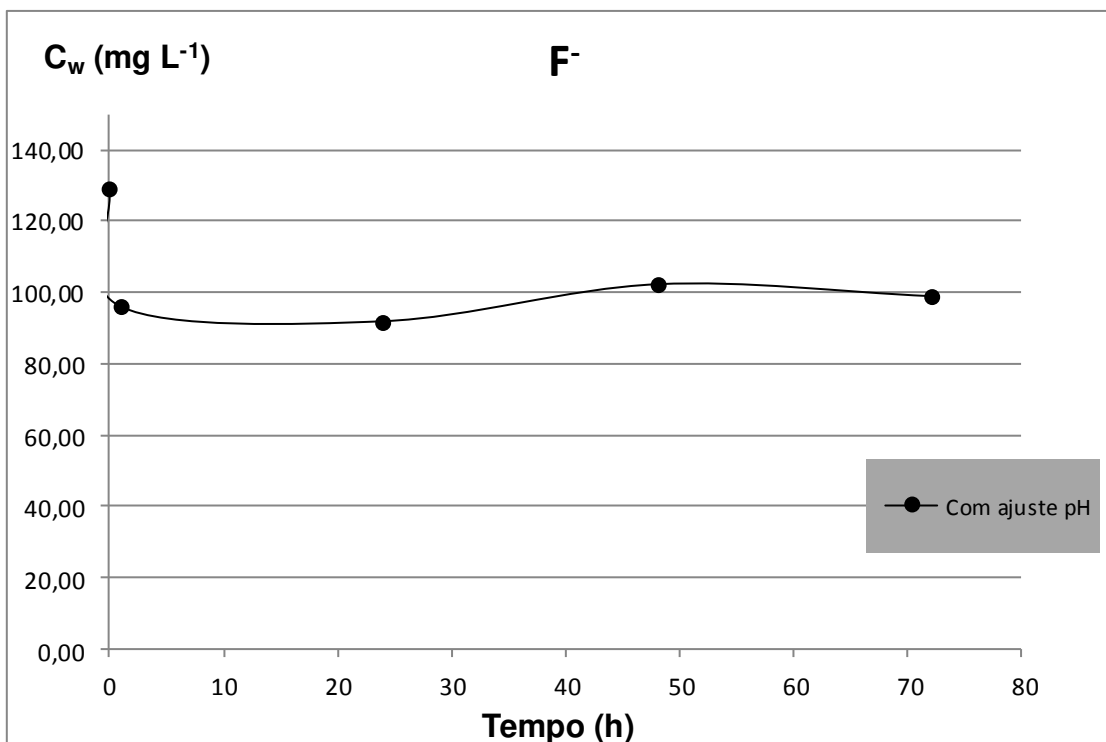


Figura 5.44. Curva de estabilização do ensaio com F⁻ com ajuste do pH.

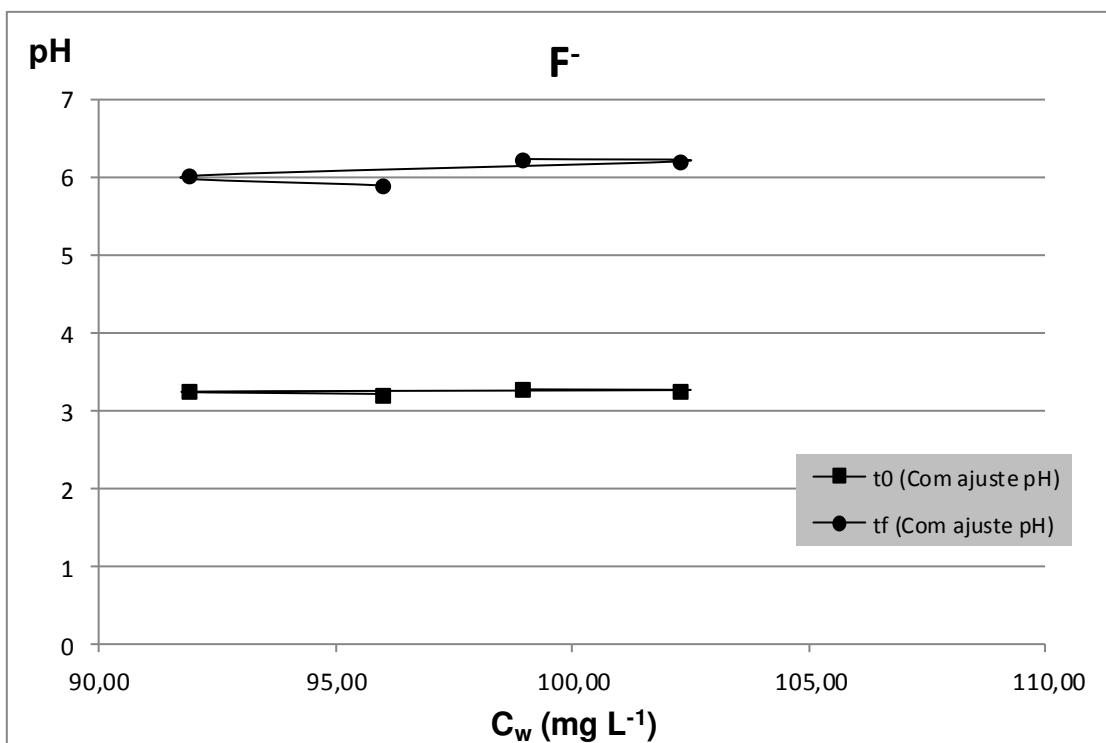


Figura 5.45. pH inicial e final do ensaio com ajuste do pH.

Na Figura 5.44, pôde-se observar uma diminuição da concentração da solução na primeira hora de ensaio, e o comportamento de estabilização da concentração após essa hora, apresentou um leve aumento em 48 h de ensaio, sendo que mesmo com esse aumento, houve adsorção do elemento pelo solo.

Em relação à Figura 5.45, nota-se que o pH aumentou consideravelmente no ensaio após a agitação do solo com a solução. Os valores de pH antes da agitação mantiveram-se estáveis. Após a agitação, observa-se que os menores valores de pH referem-se às menores concentrações, e um leve aumento do pH, reflete no aumento da concentração da mistura. Flühler, *et al* (1982), Manoharan, *et al* (2007) e Romar, *et al* (2009), encontraram o mesmo comportamento com solos tropicais e glaciais em seus estudos com adição de F^- a esses solos.

O comportamento de adsorção do solo em relação a este íon, seguiu o princípio teórico citado anteriormente (Item 3.1.3.1), que solos com valores positivos de ΔpH , possuem uma boa capacidade de trocar ânions, como que ocorreu com o solo estudado.

A isoterma de adsorção foi construída e está apresentada na Figura 5.46. Para esta isoterma, foi utilizada a expressão linear de Freundlich, diferenciando-a das isotermas de Mn e Fe, as quais obtiveram comportamentos lineares. O gráfico foi construído com os valores obtidos de x/m e C_w .

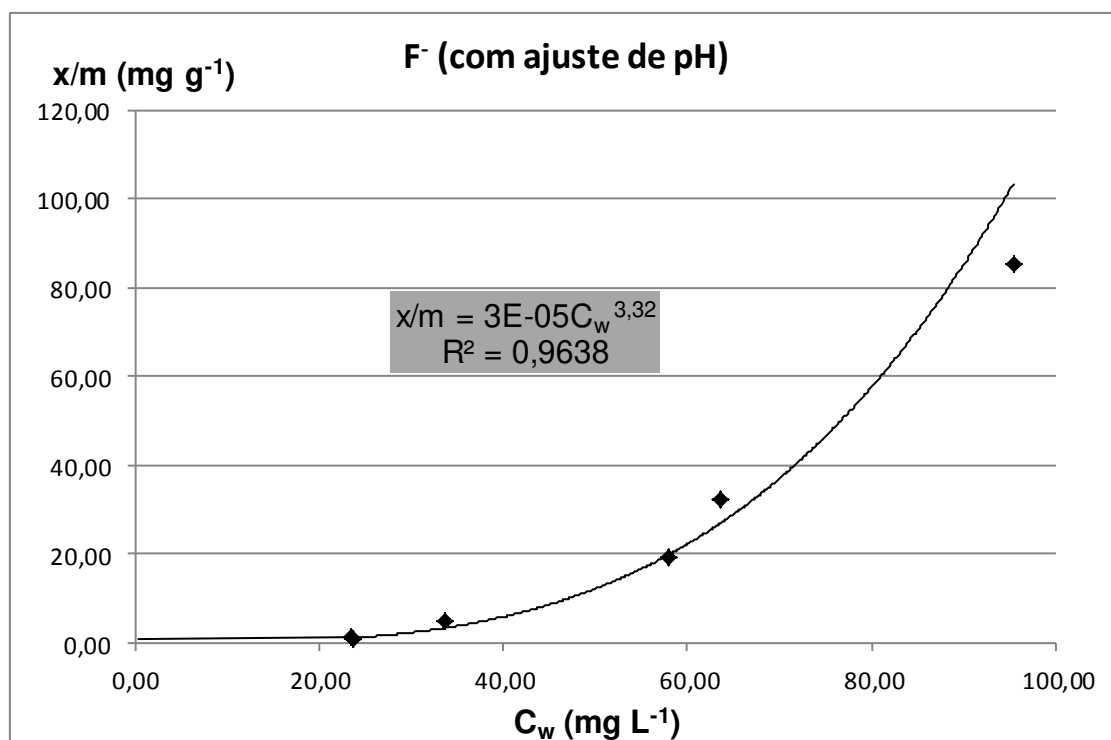


Figura 5.46. Isotherma de adsorção de Freundlich do F⁻ no ensaio com ajuste do pH.

A regressão linear interposta na reta foi a potencial, na qual se obteve o valor de r^2 próximo a 1,0. O coeficiente de partição de Freundlich (K_f) obtido foi de $K_f = 3 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1}$, ou, corrigindo as unidades, de $K_f = 3 \times 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$.

A partir da Figura 5.46, foi possível obter os parâmetros da equação de Freundlich. (equação 3.23). O valor de N (coeficiente exponencial de Freundlich) foi maior que 1 ($N = 3,32 > 1$), o que demonstra que a adsorção foi favorável de acordo com o descrito no item 3.3.5. Esses parâmetros encontrados foram utilizados para o cálculo do coeficiente de retardamento.

5.6 Ensaios de difusão

5.6.1 Compactação do solo

A curva de compactação do solo Ponto A, escolhido para a continuidade dos ensaios, está representada na Figura 5.47. Nessa curva, definem-se a massa específica seca máxima e o teor de umidade ótimo para o referido solo (destacados em negrito). A compactação dos corpos-de-prova para o ensaio de difusão foi realizada com uma umidade 3% acima da ótima, seguindo a sugestão de Macambira (2002).

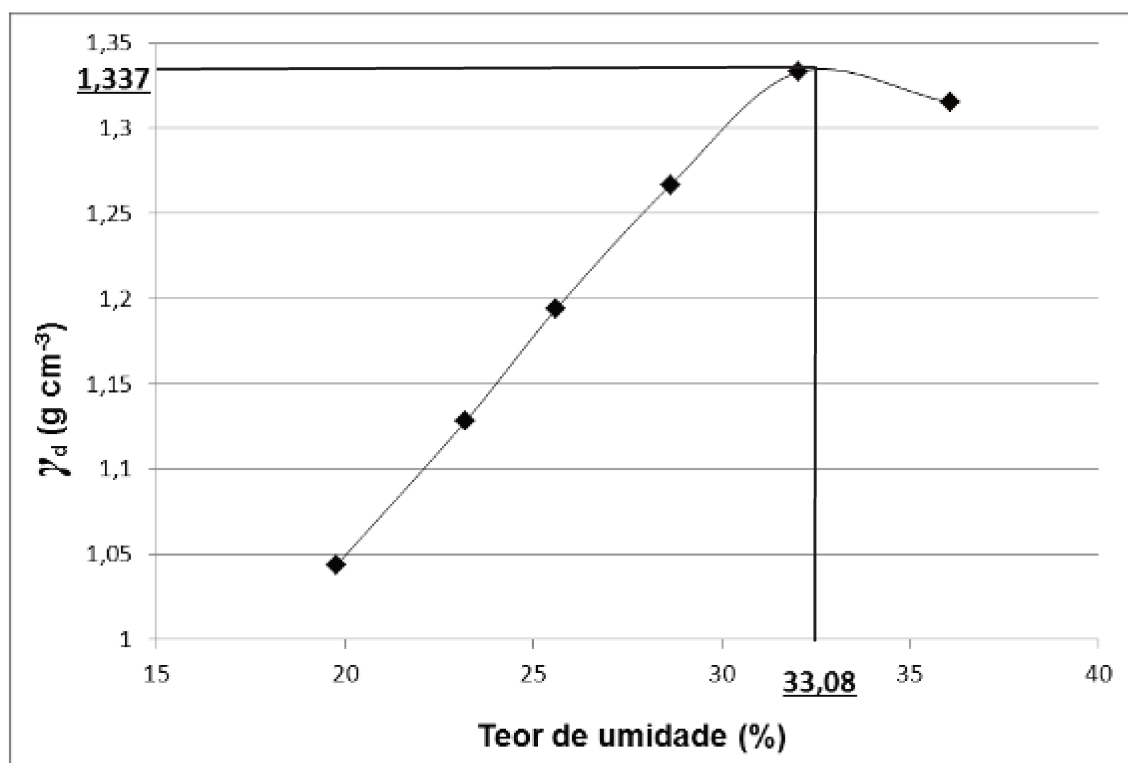


Figura 5.47. Curva de compactação do solo Ponto A.

Os corpos-de-prova utilizados no ensaio de difusão foram compactados com massa específica aparente seca de $1,330 \text{ g cm}^{-3}$ e teor de umidade de 34,1%. Os corpos-de-prova obtiveram os índices físicos após a compactação apresentados na Tabela 5.23, considerando que a massa específica dos sólidos do Ponto A foi $\gamma_s = 2,655 \text{ g cm}^{-3}$ (Tabela 5.1).

Tabela 5.23. Índices físicos dos corpos-de-prova no ensaio de difusão.

Índices	Mn	Fe	F ⁻	Al
$\gamma_d (\text{g cm}^{-3})$	1,347	1,320	1,336	1,330
e	0,97	1,01	0,98	1,00
n	0,49	0,50	0,49	0,50
$w_{compact} (\%)$	34,07	34,10	34,14	34,06
$Sr (\%)$	93,25	89,63	92,49	90,77
$GC (\%)$	101,30	99,0	100,40	100,00

Sendo (γ_d) a massa específica seca do solo do corpo-de-prova; (e) o índice de vazios; (n) a porosidade; ($w_{compact}$) a umidade de compactação do corpo-de-prova; (Sr) a saturação do corpo-de-prova e (GC) o grau de compactação.

5.6.2 Alumínio

5.6.2.1 Reservatório

A Tabela 5.24 mostra os valores do ensaio de difusão para o Al, o pH da solução e a concentração de cada amostra da solução retirada do reservatório da célula de difusão, durante o

tempo de ensaio. A Figura 5.48 apresenta a concentração em relação o tempo de ensaio no reservatório e a Figura 5.49 o pH da solução em relação à concentração do elemento químico.

Tabela 5.24 - Concentração e pH da solução no reservatório do ensaio de difusão para o Al.

Tempo (dias)	pH	C_w (mg L ⁻¹)
0	3,05	227,0
2	3,59	201,7
6	3,59	189,2
8	3,98	179,9
10	3,95	160,8
13	3,97	161,6
15	3,95	159,7
17	3,94	155,8
20	3,89	150,5
22	3,88	146,5

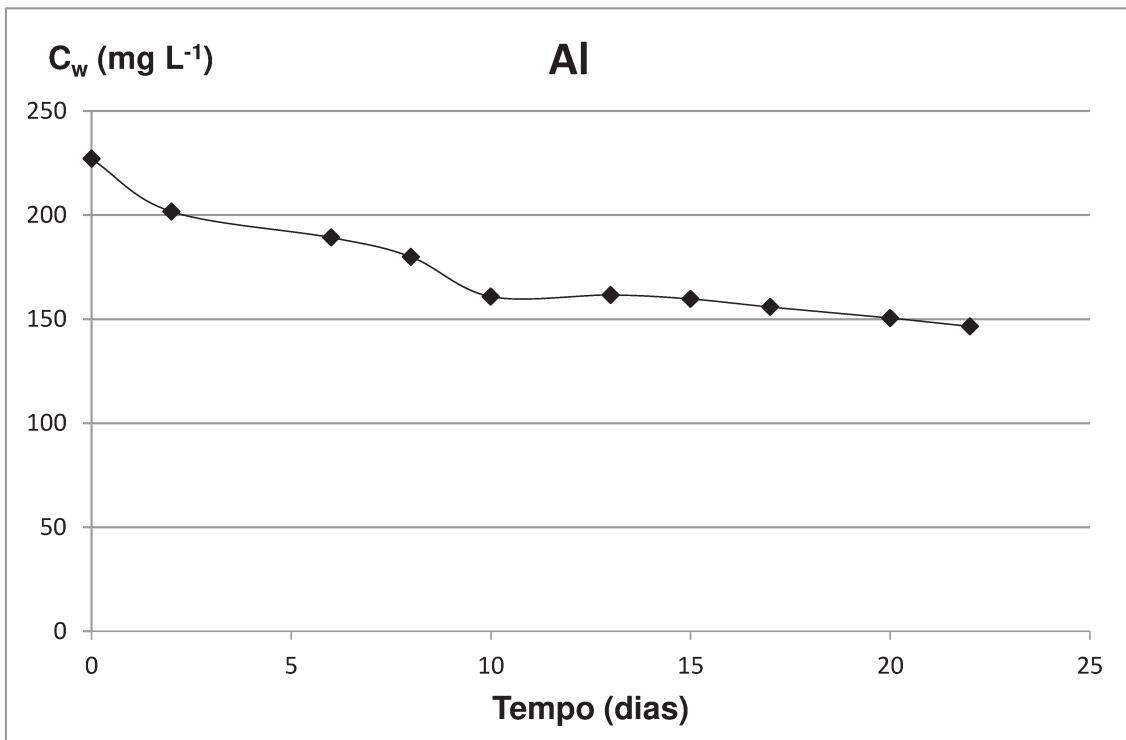


Figura 5.48. Concentração da solução de Al em relação ao tempo de ensaio.

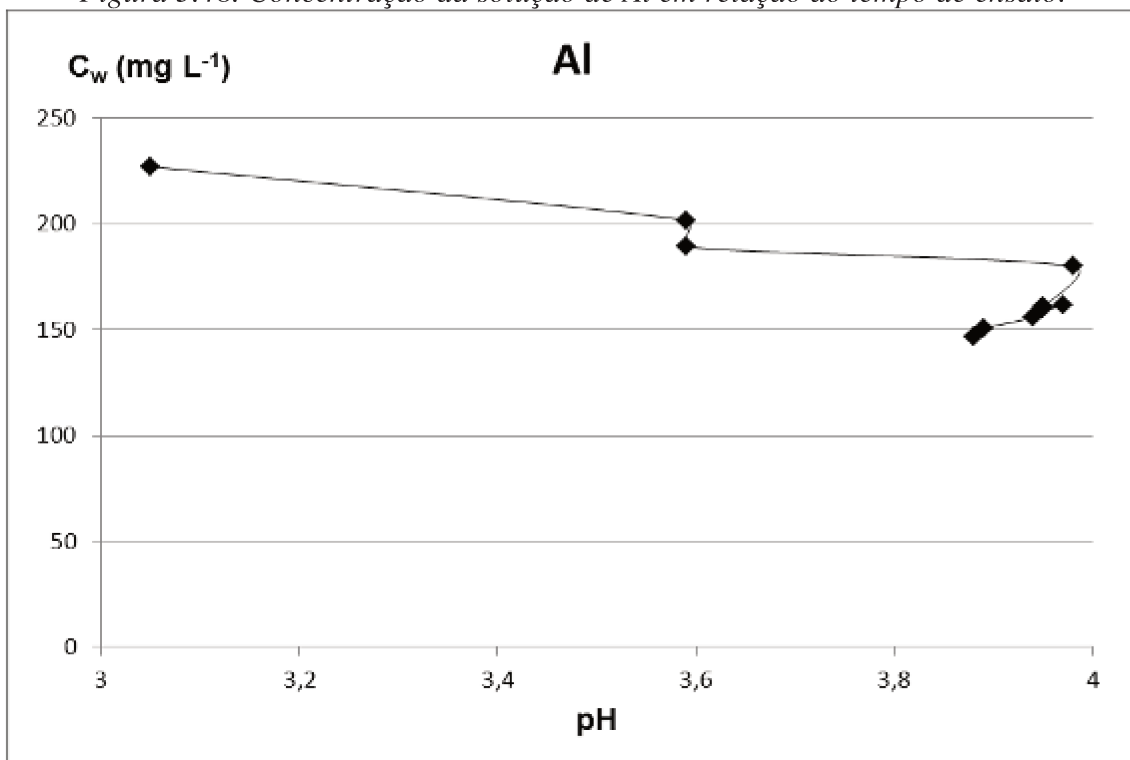


Figura 5.49. pH da solução de Al retirada do reservatório devido a concentração.

Observando a Figura 5.48 do ensaio com Al, nota-se uma diminuição da concentração da solução no reservatório em relação ao tempo de ensaio, mostrando no final, uma diminuição pouco significativa, tendo um comportamento da estabilização da concentração. Esta diminuição foi em torno de 35% da concentração inicial da solução no reservatório.

O pH aumentou de acordo com a diminuição da concentração e o tempo de ensaio, como visto na Figura 5.49. Este aumento aproximou o valor do pH próximo a 4, nos tempos finais do ensaio, tendo os pontos acumulado próximo a este valor, mostrando uma estabilização do pH. O comportamento do aumento do pH também foi observado no ensaio de adsorção, para a estabilização do elemento.

5.6.2.2 Corpo-de-prova

A Tabela 5.25 apresenta os valores da concentração (C_p) do Al na solução retirada dos vazios do corpo-de-prova. A Figura 5.50 mostra o comportamento da concentração em relação à profundidade do corpo-de-prova.

Tabela 5.25 - Concentração do Al da solução retirada dos vazios do corpo-de-prova.

Profundidade (cm)	C_p (mg L ⁻¹)
0-2 (topo)	101,53
2-4 (meio)	2,10
4-6 (base)	2,03

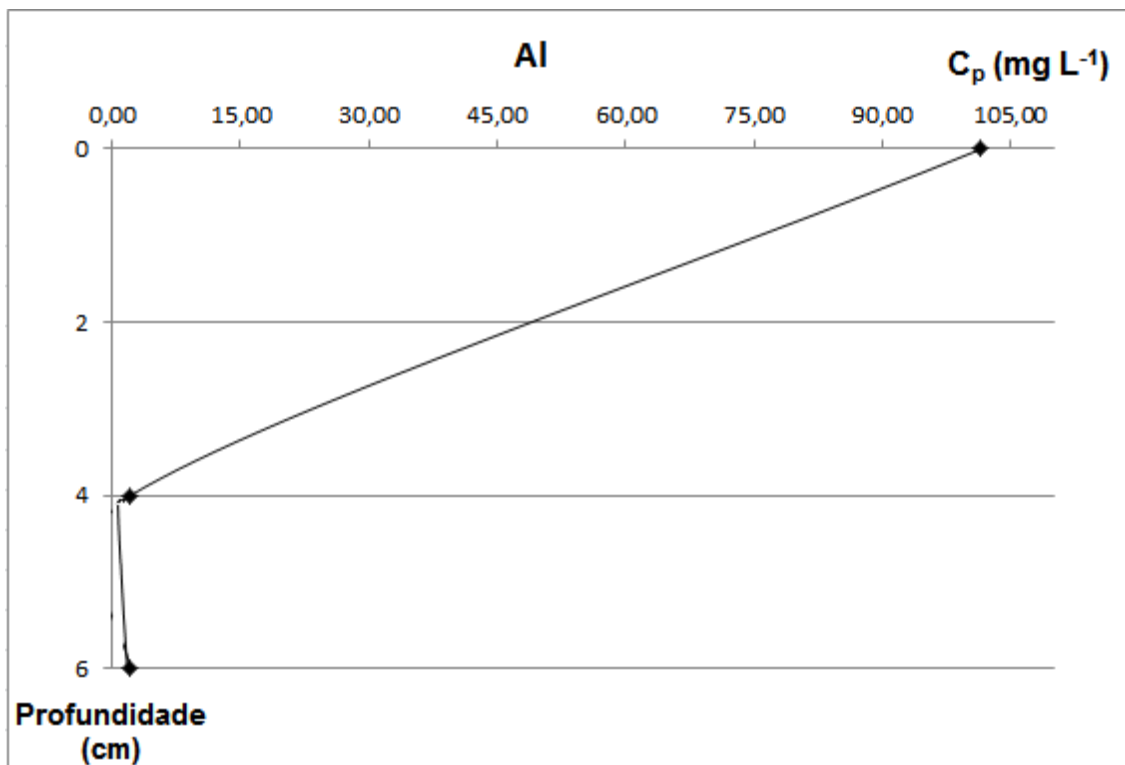


Figura 5.50. Concentração da solução retirada dos vazios do corpo-de-prova em relação à profundidade.

Na Figura 5.50 pôde-se observar que a concentração da solução dos vazios do solo decresceu em relação à profundidade, sendo que na camada superior (topo) a concentração foi maior em relação às demais camadas. Este comportamento mostra que o elemento Al ficou retido na parte superior do corpo-de-prova, e não foi difundido durante o tempo de ensaio. As concentrações apresentadas na solução do solo podem também representar dessorção do elemento do solo para a solução.

5.6.3 Manganês

5.6.3.1 Reservatório

A Tabela 5.26 mostra os valores do ensaio de difusão para o Mn, o pH da solução e a concentração de cada amostra da solução retirada do reservatório da célula de difusão, durante o tempo de ensaio. A Figura 5.51 apresenta a concentração no reservatório em relação o tempo de ensaio e a Figura 5.52, o pH da solução em relação à concentração do elemento químico.

Tabela 5.26 – Valores da concentração obtidos no reservatório para o Mn.

Tempo (dias)	pH	C_w (mg L ⁻¹)
0	1,68	100,9
2	2,12	104,3
6	2,50	102,7
8	2,71	101,2
10	3,23	96,8
13	3,48	93,9
15	3,55	92,0
17	3,59	89,4
20	3,51	88,0
22	3,49	87,9

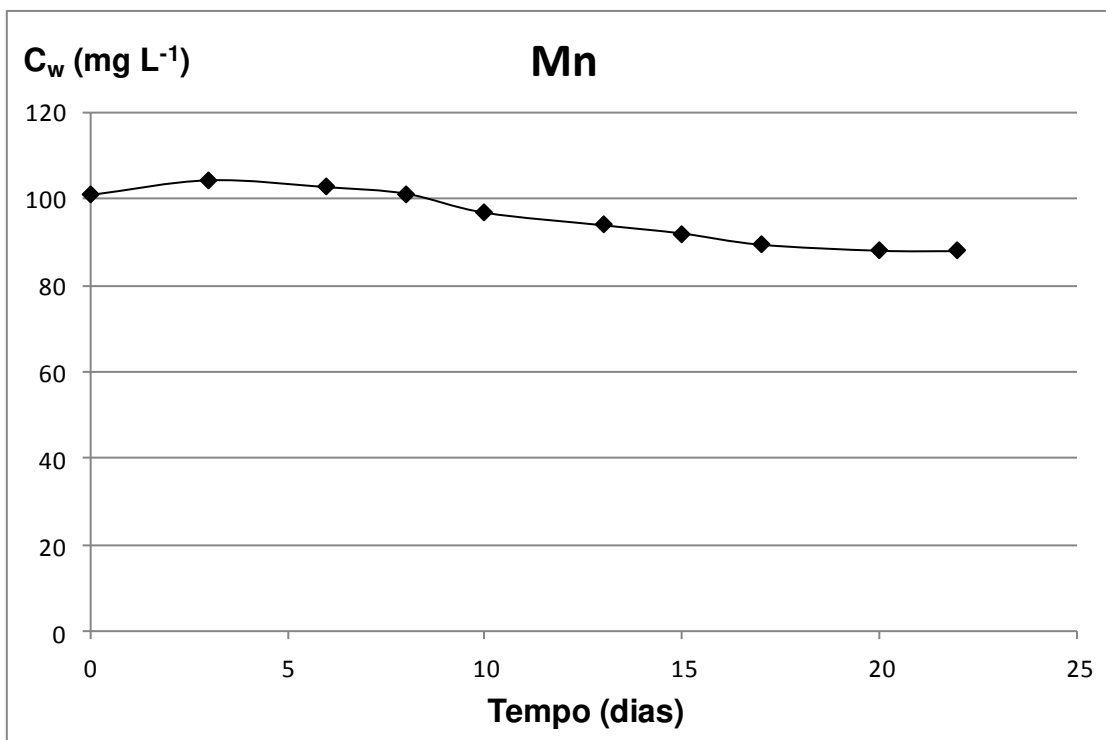


Figura 5.51. Concentração de Mn no reservatório.

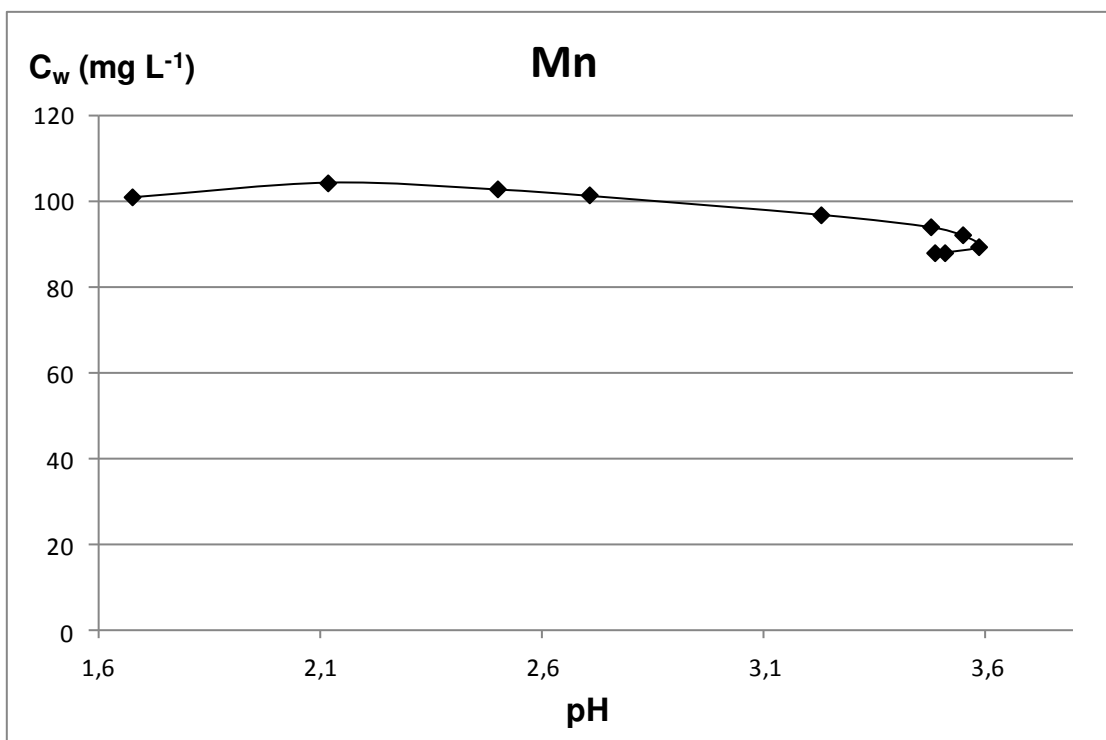


Figura 5.52. pH na solução de Mn das amostras retiradas do reservatório no ensaio de difusão.

Da Figura 5.51, nota-se que a concentração do Mn no reservatório obteve um pico entre os dois primeiros dias de ensaio, e após esses dias começou a decrescer, chegando a um comportamento de estabilidade nos últimos dias do ensaio. A concentração final do ensaio chegou próxima a 13% da concentração inicial, mostrando que foi pequena a variação em relação ao tempo de ensaio.

O pH aumentou durante o ensaio e com um comportamento inverso ao da concentração do elemento na solução, ou seja, à medida que a concentração diminuía, o pH se elevava (Figura 5.52). Nota-se nesta mesma figura, que no tempo final do ensaio, o pH se estabilizou, como ocorreu com o Al, tendo os pontos aproximado ao valor de 3,5. Neste ensaio, não foi realizado a correção do pH, por isso o baixo valor do pH no início do ensaio.

Comparando os resultados obtidos com o apresentado por Boscov *et al* (1999), apesar de terem utilizado solo diferente, observaram um comportamento diferente da concentração no reservatório. Os autores comentam que no ensaio utilizando o valor de pH 1, ocorre a lixiviação do elemento do solo para a solução no reservatório da célula de difusão, e no ensaio com o pH da solução igual a 4, ocorre a redução da concentração da solução desde o princípio do ensaio. Neste presente trabalho, ocorreram os dois processos, ou seja, um aumento da concentração dos primeiros dias de ensaio e após 10 dias a concentração diminui mesmo com os pHs abaixo de 4.

5.6.3.2 Corpo-de-prova

A Tabela 5.27 apresenta os valores da concentração (C_p) do Mn na solução retirada dos vazios do corpo-de-prova. A Figura 5.53 mostra o comportamento da concentração em relação à profundidade do corpo-de-prova.

Tabela 5.27 – Concentração da solução de Mn dos vazios do corpo-de-prova.

Profundidade (cm)	C_p (mg L^{-1})
0-2 (topo)	90,69
2-4 (meio)	71,01
4-6 (base)	4,33

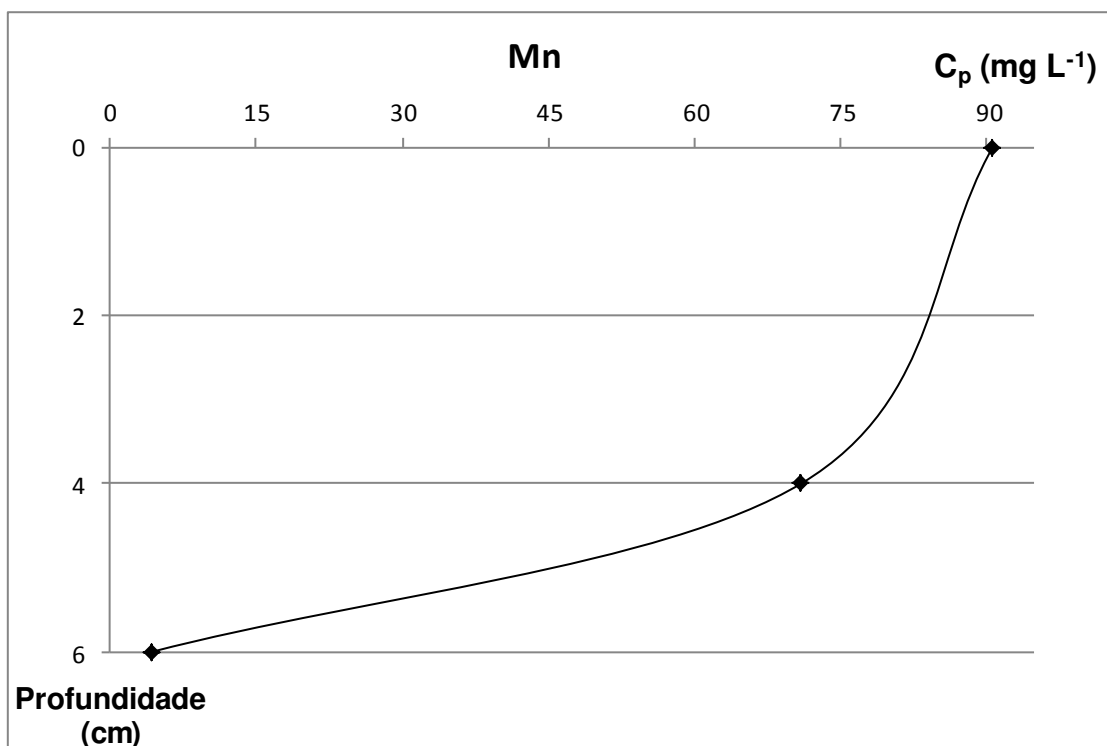


Figura 5.53. Concentração da solução de Mn dos vazios do solo em relação à profundidade do corpo-de-prova.

A concentração da solução de Mn no corpo-de-prova diminuiu com a profundidade, conforme visto na Figura 5.53. A concentração no topo do corpo-de-prova obteve um valor

próximo ao da concentração final da solução no reservatório, diminuindo levemente na camada do meio. Desta maneira, de acordo com o gráfico da Figura 5.53, o Mn da solução do reservatório ficou retido a 2/3 da profundidade do corpo-de-prova a partir do topo.

O mesmo ocorreu com o trabalho apresentado por Boscov *et al* (1999), no qual o ensaio com pH da solução igual a 4, a solução dos vazios do solo apresentou um comportamento similar, tendo uma concentração maior nas camadas superiores do corpo-de-prova e diminuindo com a profundidade.

5.6.4 Ferro

5.6.4.1 Reservatório

Os valores de pH e de concentrações de Fe na solução do reservatório durante a realização dos ensaios de difusão estão apresentados na Tabela 5.28.

As Figuras 5.54 e 5.55 mostram as relações das concentrações em relação ao tempo e do pH em relação às concentrações da solução, respectivamente.

Tabela 5.28 – Valores da concentração e pH do ensaio de difusão para o Fe.

Tempo (dias)	pH	C_w (mg L ⁻¹)
0	1,55	0,82
2	1,48	6,60
6	1,76	8,49
8	1,94	12,2
10	2,08	13,0
13	2,13	13,2
15	2,58	13,9
17	2,84	14,4
20	2,89	15,5
22	3,05	16,4

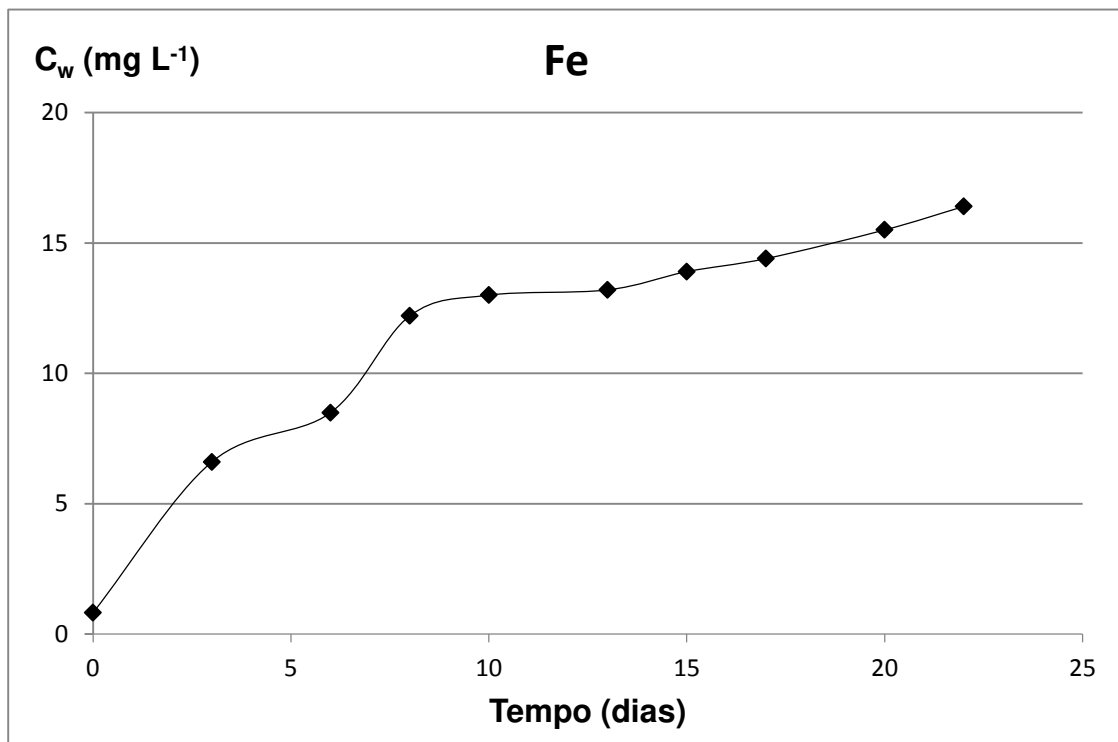


Figura 5.54. Concentração de Fe no reservatório.

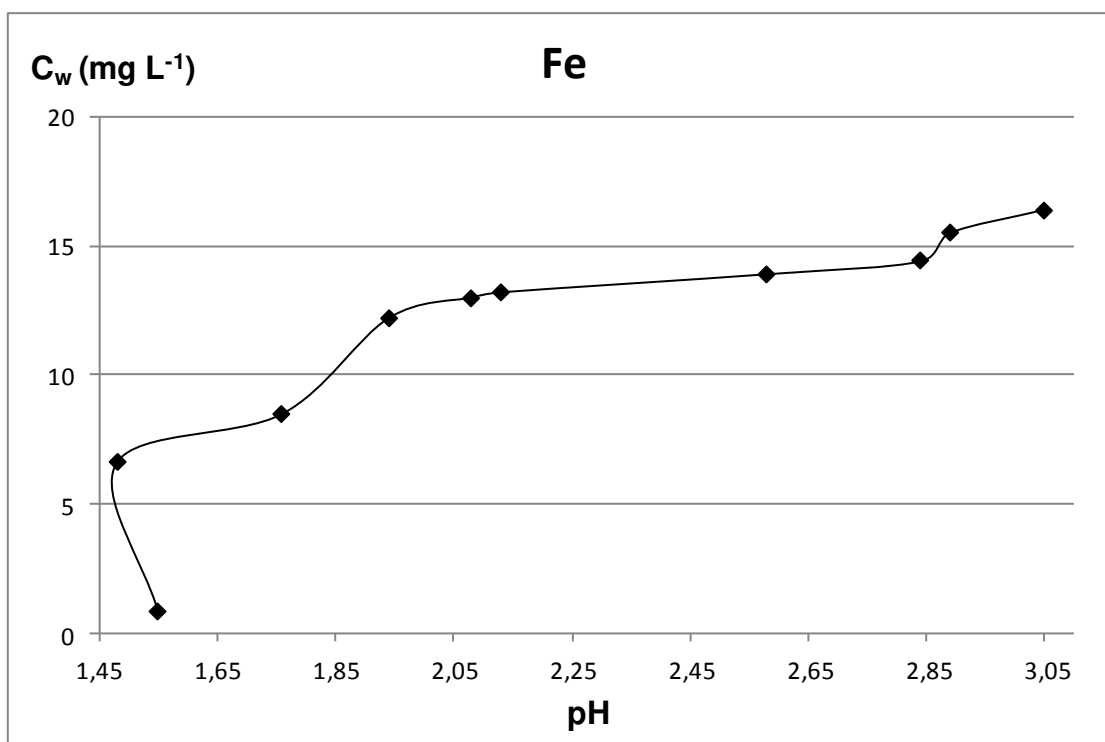


Figura 5.55. pH na solução de Fe das amostras retiradas do reservatório no ensaio de difusão.

Na Figura 5.54, nota-se que o comportamento da concentração da solução de Fe no reservatório do ensaio de difusão em relação ao tempo foi diferente da solução de Al e Mn (Figuras 5.48 e 5.51 respectivamente), ao invés de ocorrer a diminuição da concentração da solução com o tempo, houve um aumento significativo, chegando a ser 20 vezes maior que a concentração inicial. Este comportamento foi observado no ensaio de adsorção em lote (Figura 5.31) e no ensaio para a estabilização do elemento (Figura 5.35), no qual também ocorreu um aumento da concentração.

O pH da solução ensaiada de Fe sofreu aumento juntamente com o aumento das concentrações da solução no reservatório, conforme indica a Figura 5.55.

Boscov *et al* (1999) apresentou resultados totalmente diferentes aos encontrados neste trabalho. A concentração do elemento Fe no reservatório do trabalho dos autores ocorreu a diminuição do elemento químico nos ensaios com soluções com valores de pH 1 e 4, sendo que, com pH igual a 4, este fenômeno ocorreu em um tempo menor que no ensaio com pH igual a 1 e, com isso, a diminuição significativa da concentração da solução no reservatório.

5.6.4.2 Corpo-de-prova

A Tabela 5.29 mostra os valores da concentração de Fe da solução retirada dos vazios do solo. A Figura 5.56 a representa o comportamento da concentração (C_p) em relação à profundidade do corpo-de-prova.

Tabela 5.29 – Concentração da solução de Fe dos vazios do corpo-de-prova.

<i>Profundidade (cm)</i>	<i>C_p (mg L⁻¹)</i>
0-2 (topo)	55,63
2-4 (meio)	41,02
4-6 (base)	24,39

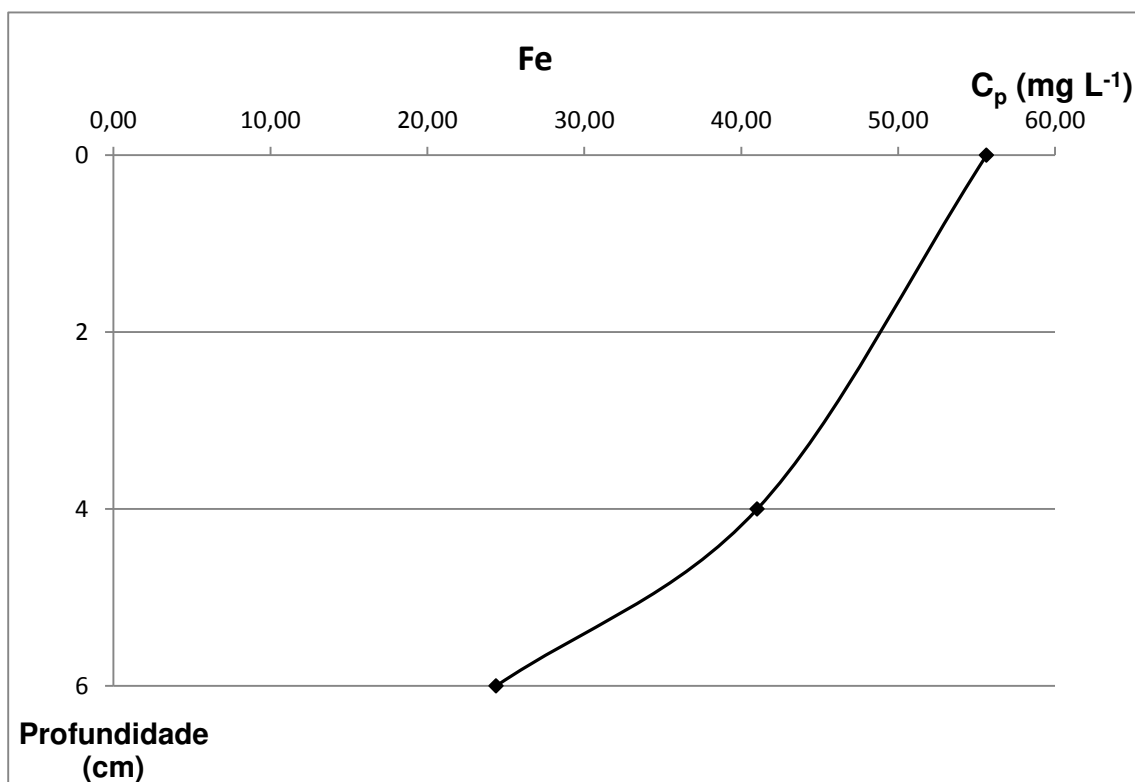


Figura 5.56. Concentração da solução de Fe dos vazios do solo em relação à profundidade no ensaio de difusão.

Observa-se pela Figura 5.56 que os valores das concentrações da solução extraída dos vazios do solo foram altos em comparação aos valores das concentrações da solução utilizada no reservatório. Isto pode ter ocorrido pela liberação de mais Fe do solo no momento da extração da solução pelo método utilizado, o que se faz necessário à utilização de outro método para um melhor resultado.

Comparando o resultado com o trabalho de Boscov *et al* (1999), nota-se uma significativa diferença, sendo no trabalho destes autores, o elemento Fe fica retido nas camadas superiores do corpo-de-prova e diminuindo a concentração consideravelmente de acordo com a profundidade, o que não ocorreu neste trabalho.

5.6.5 Fluoreto

5.6.5.1 Reservatório

Na Tabela 5.30, estão apresentados os valores da concentração da solução do ensaio de difusão para o F⁻. Nas Figuras 5.57 e 5.58 estão representados a concentração em relação ao tempo de ensaio e o pH da solução respectivamente.

Tabela 5.30 – Valores da concentração e pH no ensaio de difusão para o F⁻ do reservatório.

<i>Tempo (dias)</i>	<i>pH</i>	<i>C_w (mg L⁻¹)</i>
0	3,01	170,40
2	5,76	58,00
6	6,43	51,40
8	7,39	51,40
10	7,31	44,20
13	7,25	38,50
15	7,35	27,80
17	7,45	33,40
20	7,50	34,70
22	7,55	37,90

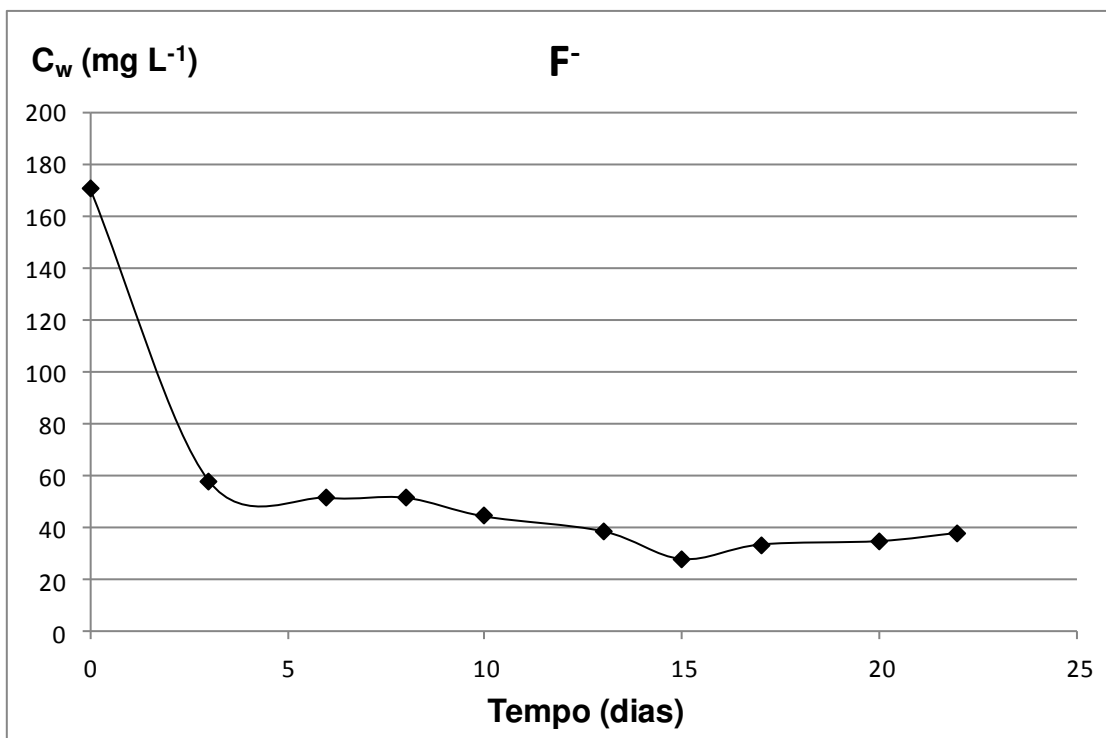


Figura 5.57. Concentração do F⁻ no reservatório em relação ao tempo.

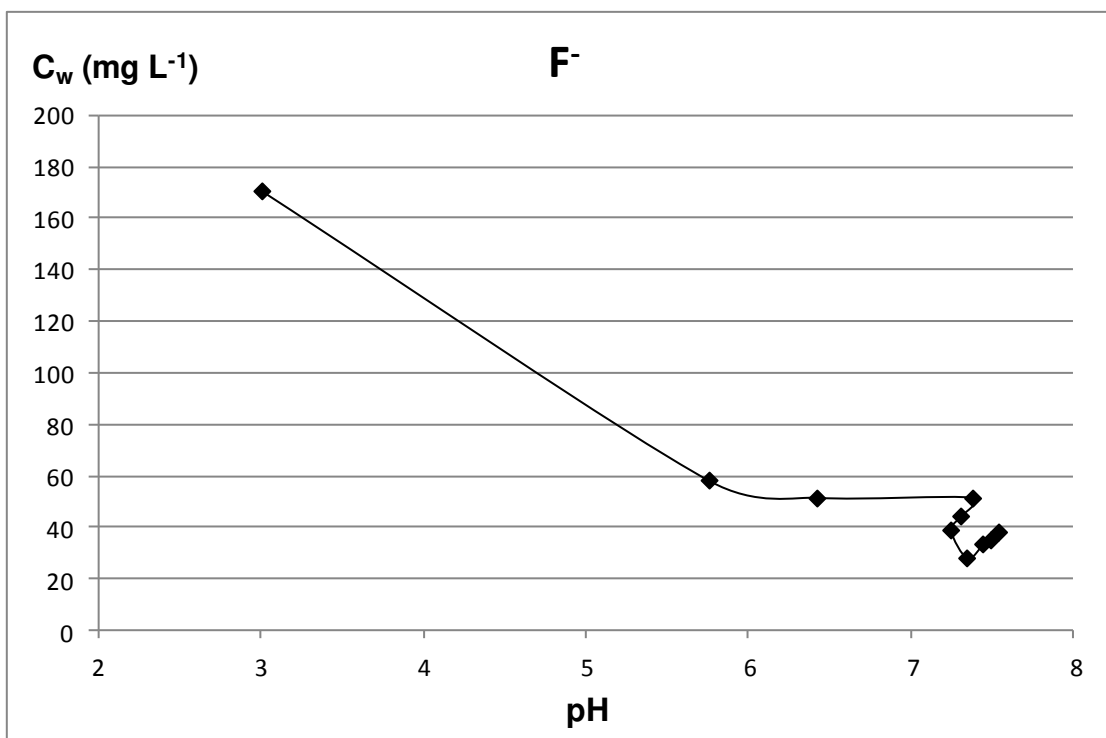


Figura 5.58. pH da solução no reservatório.

Na Figura 5.57 observa-se a extrema diminuição da concentração da solução de F^- logo nos primeiros dias do ensaio, ocorrendo uma diminuição de aproximadamente 66% da concentração em relação à concentração inicial da solução. Após essa significativa diminuição da concentração, ao decorrer do tempo, também houve a diminuição da concentração em menor escala, mantendo um comportamento de estabilização, tendo no final do ensaio, um decréscimo total em torno de 78%.

O comportamento do pH da solução (Figura 5.58), apresentou um comportamento inverso ao da concentração, ou seja, à medida que ocorria a diminuição da concentração da solução no reservatório o pH aumentava significativamente. O valor do pH aumentou pouco mais de 90% do pH inicial, e a partir daí, mantiveram-se valores estáveis no final do ensaio à medida que a concentração também se estabilizava, apresentando ao final do ensaio, um pH em torno de 150% maior que o inicial.

5.6.5.2 Corpo-de-prova

Na Tabela 5.31 estão apresentadas as concentrações da solução dos vazios retiradas nas camadas do solo do corpo-de-prova para F^- , e na Figura 5.59 a concentração da solução em relação à profundidade do corpo-de-prova.

Tabela 5.31 – Concentração da solução de F^- dos vazios do corpo-de-prova.

<i>Profundidade (cm)</i>	<i>C_p (mg L⁻¹)</i>
0-2 (topo)	0,70
2-4 (meio)	0,70
4-6 (base)	0,79

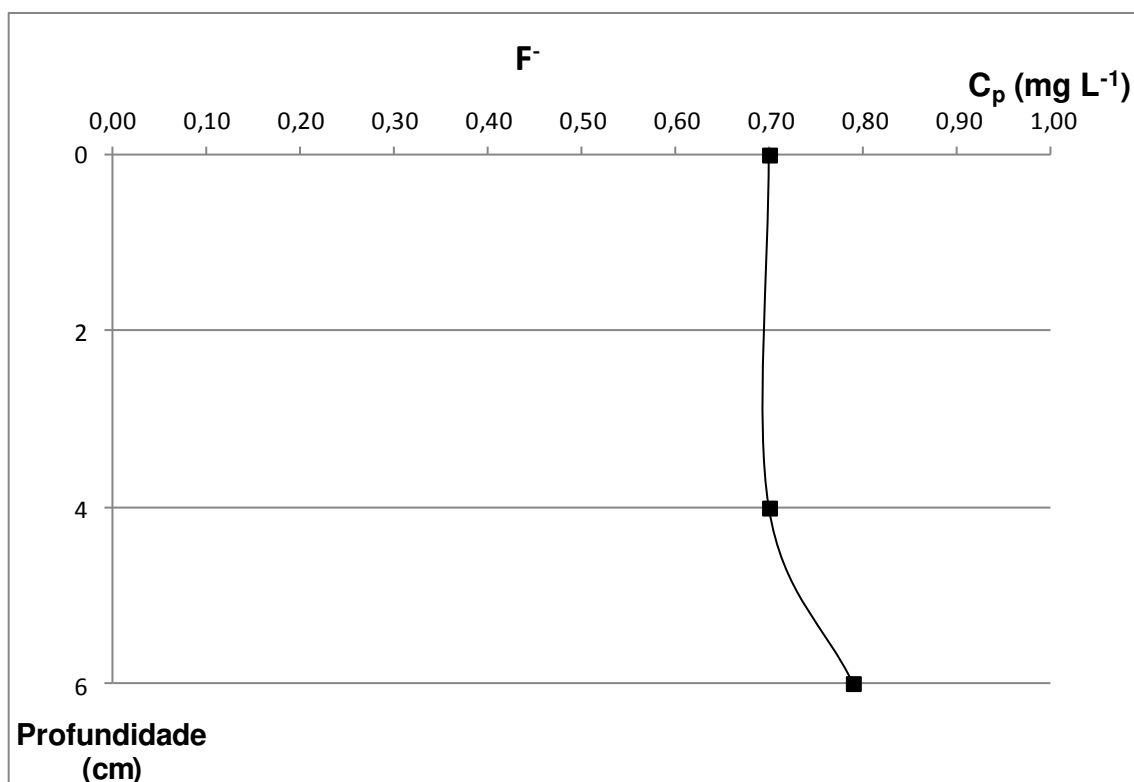


Figura 5.59. Concentração da solução dos vazios em relação à profundidade do corpo-de-prova.

Na Figura 5.59 observa-se uma constância da concentração em toda a profundidade do corpo-de-prova, tendo na base um leve aumento. Com esse resultado, pode se notar que o elemento ficou sua maior parte adsorvida na fase sólida do solo, já que a diminuição da concentração no reservatório foi relevante, e a concentração da solução dos vazios do solo não foi significativa.

Nos resultados de fluorescência de raios-X antes dos ensaios (Tabela 5.5), não se encontrou traços de flúor na análise realizada, podendo determinar que as ligações entre os íons desse elemento e as partículas do solo são extremamente fortes.

Neste ensaio com F^- , foi possível observar atividade biológica dentro da célula de difusão, modificando a cor da solução do reservatório, deixando-a com um aspecto mais turvo e também a formação de gases na parte superior do corpo-de-prova que se difundia para a solução. Também ocorreu o aparecimento de microrganismos no solo exalando um odor característico de decomposição possivelmente da matéria orgânica existente. Esses fenômenos podem ser observados na Figura 5.60.



Figura 5.60. Bolhas de ar no topo do corpo-de-prova devido à atividade biológica.

5.6.6 Valores do coeficiente de difusão molecular

A Tabela 5.32 apresenta os valores dos coeficientes de difusão efetivo (D^*) obtidos analiticamente para os elementos químicos estudados.

Tabela 5.32 - Coeficientes de difusão efetivo de cada elemento químico.

Coeficiente de difusão efetivo	Al	Mn	F
$D^* (m^2 s^{-1})$	$-1,94 \times 10^{-9}$	$-6,09 \times 10^{-9}$	$-1,00 \times 10^{-9}$

Observando os valores encontrados para o coeficiente de difusão (Tabela 5.32), é possível notar a proximidade dos valores de todos os elementos, mantendo a mesma ordem de grandeza.

Para o elemento Fe, não foi possível determinar o valor do coeficiente de difusão porque ocorreu dessorção do elemento do solo para a solução do reservatório e extração excessiva do Fe pelo método utilizado na retirada da solução dos vazios do solo, como visto nos resultados do ensaio de difusão no item 5.6.4.

É importante observar também que o mecanismo de difusão é extremamente dependente das características do solo, como textura e propriedades físicas e químicas. Outro fator que influencia esse mecanismo é o tipo do íon utilizado no ensaio, que pode alterar o comportamento difusivo no solo, reagindo com minerais e até mesmo com elementos químicos existentes no próprio solo.

5.6.7 Comportamento dos elementos químicos no solo

Observando os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em lote e difusão, foi possível determinar o comportamento de cada elemento químico em relação ao solo estudado. O parâmetro observado que modificou consideravelmente os comportamentos dos elementos foi o pH.

O comportamento do Al em relação ao solo estudado foi praticamente de estabilização. As pequenas ocorrências de adsorção foram em valores de pH acima de 3,5, tendo, abaixo desse valor, apenas a dessorção do elemento do solo para a solução. A baixa capacidade de adsorção para os baixos valores de pH como citado no item 3.1.3.1, pode ser resultante da competição dos íons H^+ e Al^{3+} , na qual o íon Al^{3+} está em maior quantidade e é considerado um cátion dominante, e, como citado no mesmo item, em valores de pH abaixo de 5, este íon é considerado solúvel, por isso a alta taxa de lixiviação deste elemento do solo.

De uma maneira geral, observando o comportamento do Mn em relação ao pH, em ambos os ensaios, notou-se que, quando o valor do pH da solução foi maior ou igual a, aproximadamente, 3,5, o Mn foi adsorvido pelo solo. Valores de pH menores que este valor, o elemento foi lixiviado do solo, ficando disponível na solução. Porém, atingido o valor próximo a 1,5, o Mn não foi adsorvido e nem lixiviado, podendo ser este o valor do ponto de carga zero do solo estudado, isto é, o pH no qual ocorre o menor potencial de solubilização do solo, como citado no item 3.2.

O comportamento do Fe não foi parecido com o do Al e Mn, com valores de pH que limitaram os mecanismos de adsorção, dessorção ou estabilização. Nos ensaios de adsorção em lote, com e sem ajuste do pH e no ensaio de difusão, o Fe apresentou diferentes comportamentos em relação ao pH. Os valores de pH ocorridos nos ensaios, que foram entre 1,5 e 4,

aproximadamente, mostraram que o solo adsorveu e desorveu o Fe quando o pH se apresentou entre esses valores.

Nos ensaios com F^- , o comportamento atendeu ao fato de que em solos ácidos, ocorre preferência na adsorção de ânions. O aumento significativo do pH em todos os ensaios pode ser devido à quantidade de íons negativos da solução, que comandou o comportamento do pH. Devido às dificuldades encontradas durante a execução dos ensaios, como a não filtração da fase líquida do ensaio de adsorção em lote sem ajuste de pH e a não retirada do elemento dos vazios do solo no ensaio de difusão, dá a entender que nos ensaios com F^- pode ter ocorrido a formação de algum complexo com outros elementos ou matéria orgânica presentes no solo, devido a forte interação entre eles.

5.7 Aplicação dos dados dos ensaios de adsorção em lote e difusão.

Esta aplicação, baseado em Roy *et al* (1992), vai utilizar os dados dos ensaios de adsorção em lote, para definir a espessura mínima da camada de solo compactada como barreira impermeabilizante, e os dados dos ensaios de difusão para definir o tempo de migração do contaminante desde a superfície até o final desta camada.

Alguns valores necessários para os cálculos estão apresentados na Tabela 5.33 para cada elemento.

Tabela 5.33 - Valores dos parâmetros do solo para cada elemento.

Parâmetros	Mn	Fe	F ⁻
$\gamma_d (g\ cm^{-3})$	1,347	1,320	1,336
w	0,3407	0,3410	0,3414
$\theta (cm^3\ cm^{-3})$	0,610	0,603	0,611
$n (cm^3\ cm^{-3})$	0,490	0,500	0,490
$K_d (mL\ g^{-1})$	36,4	28,1	3×10^{-2} *

* - Coeficiente de partição de Freundlich (K_f), determinado no item 5.5.4.2.

Sendo (γ_d) a massa específica seca do solo; (n) a porosidade; (w) a umidade gravimétrica; (θ) a umidade volumétrica e (K_d) o coeficiente de partição ou distribuição definido pela isoterma linear.

O movimento do soluto através da camada de solo pode sofrer retardo por algum fenômeno de interação entre o soluto e o solo. O valor deste retardo, considerado como fator de retardamento (R_d), conforme visto no item 3.3.5 deste trabalho pode ser determinado empiricamente utilizando-se a equação 3.21 definida por Freeze e Cherry (1979). Para a isoterma de Freundlich, obtida no ensaio utilizando o F⁻, para definir o fator de retardamento, utilizam-se as equações 3.24 e 3.27 (ROY *et al*, 1992).

Em condições saturadas, o fluxo é estável dentro da camada impermeabilizante ao decorrer do tempo e os efeitos da dispersão e difusão não são levados em consideração (Roy *et al*, 1992). Para uma aproximação, é calculada a velocidade média do soluto através dos poros do solo pela equação da lei de Darcy, demonstrado na equação 5.1.

$$v = \frac{k \cdot i}{n} \quad (5.1)$$

Onde (k) é o coeficiente de permeabilidade saturada; (i) é o gradiente hidráulico (dH/dZ) e (n) a porosidade.

Partindo da hipótese de que em uma obra na qual se utiliza uma camada impermeabilizante para se evitar que o lixiviado atinja corpos de água ou contamine o ambiente abaixo de sua fundação, a previsão do transporte de soluto pode ser determinada como um modelo “pistão” que é uma pluma quimicamente uniforme movendo-se para baixo. Combinado a equação 3.21 com a equação 5.1, constrói-se uma equação 5.2 que pode facilmente determinar a espessura mínima de uma camada impermeabilizante, sendo esta equação simplificada e assumindo que no ensaio de adsorção em lote as isotermas foram lineares para Mn e Fe, e Freundlich para o F.

$$Z = \frac{t \cdot k \cdot i}{R_d \cdot n} \quad (5.2)$$

Onde (Z) é a distância estimada de migração do soluto e (t) o tempo em segundos.

Neste primeiro exemplo, utilizando os valores de cada elemento da Tabela 5.33, e assumindo o intervalo de tempo em 10 anos ($3,154 \times 10^8$ s), o gradiente hidráulico $i = 1 \text{ cm cm}^{-1}$, e um $k = 1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ do solo que vai ser utilizado para a construção da barreira impermeabilizante, o fator de retardamento (R_d) e a espessura mínima da barreira (Z) serão dados abaixo. Lembrando que os parâmetros utilizados nos cálculos e apresentados na Tabela 5.33,

foram definidos a partir dos ensaios de adsorção em lote e as características físicas foram as próprias dos corpos-de-prova de solo utilizados neste trabalho, ou seja, o solo do Ponto A.

$$\text{Mn} \quad R_d = 1 + \frac{1,347 \cdot 36,4}{0,610} = 81,38 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-4} \cdot 1}{81,38 \cdot 0,490} = 791 \text{ cm} \therefore 7,91 \text{ m}$$

$$\text{Fe} \quad R_d = 1 + \frac{1,320 \cdot 28,1}{0,603} = 62,51 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-4} \cdot 1}{62,51 \cdot 0,500} = 1009 \text{ cm} \therefore 10,09 \text{ m}$$

$$\text{F}^- \quad R_d = 1 + \frac{1,336 \cdot 3 \times 10^{-2} (128,9)^{(3,32-1)}}{0,611} = 5161,3 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-4} \cdot 1}{5161,3 \cdot 0,490} = 12,5 \text{ cm} \therefore 0,125 \text{ m}$$

Num segundo exemplo serão utilizados os mesmos 10 anos de tempo e os mesmos parâmetros encontrados para os elementos estudados no primeiro exemplo, mas com um coeficiente de permeabilidade de $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$, tendo os resultados do fator de retardamento e da espessura mínima da camada para cada elemento, mostrado abaixo:

$$\text{Mn} \quad R_d = 1 + \frac{1,347 \cdot 36,4}{0,610} = 81,38 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-7} \cdot 1}{81,38 \cdot 0,490} = 0,79 \text{ cm} \therefore 7,79 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{Fe} \quad R_d = 1 + \frac{1,320 \cdot 28,1}{0,603} = 62,51 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-7} \cdot 1}{62,51 \cdot 0,500} = 1,00 \text{ cm} \therefore 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{F}^- \quad R_d = 1 + \frac{1,336 \cdot 3 \times 10^{-2} (128,9)^{(3,32-1)}}{0,611} = 5161,3 \quad Z = \frac{3,154 \times 10^8 \cdot 1 \times 10^{-7} \cdot 1}{5161,3 \cdot 0,490} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ cm} \therefore 1,2 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Observa-se no cálculo do fator de retardamento para o F^- que a concentração inicial (C_0) utilizada foi a concentração inicial da solução no ensaio de adsorção em lote para a estabilização da concentração em relação ao tempo, mostrado no item 5.5.4.2.

Utilizando o primeiro exemplo, na qual a camada de solo da barreira impermeabilizante pode chegar a 8 m, pode-se exemplificar também o uso do valor do ensaio de difusão para ter noção do comportamento do contaminante em função do tempo ao longo da barreira impermeabilizante.

As curvas de distribuição do Fe não foram construídas pelo motivo de que não possível determinar o coeficiente de difusão para este elemento, já que no ensaio de difusão (item. 5.6.4) ocorreu apenas dessorção do elemento do solo para a solução. Considerando este fato, a espessura da camada calculada para este elemento foi desconsiderada, já que teriam que ser realizados outros estudos para definir o que poderia ser feito com o Fe.

As Figuras 5.61, 5,62 e 5,63 mostram as curvas da distribuição dos elementos Al, Mn, e F^- , respectivamente, da concentração relativa do soluto (C/C_0) em relação à profundidade da camada impermeabilizante, mantendo constante o valor do coeficiente de difusão, encontrados na Tabela 5.32, e variando o tempo em que a camada impermeabilizante poderia ser submetida.

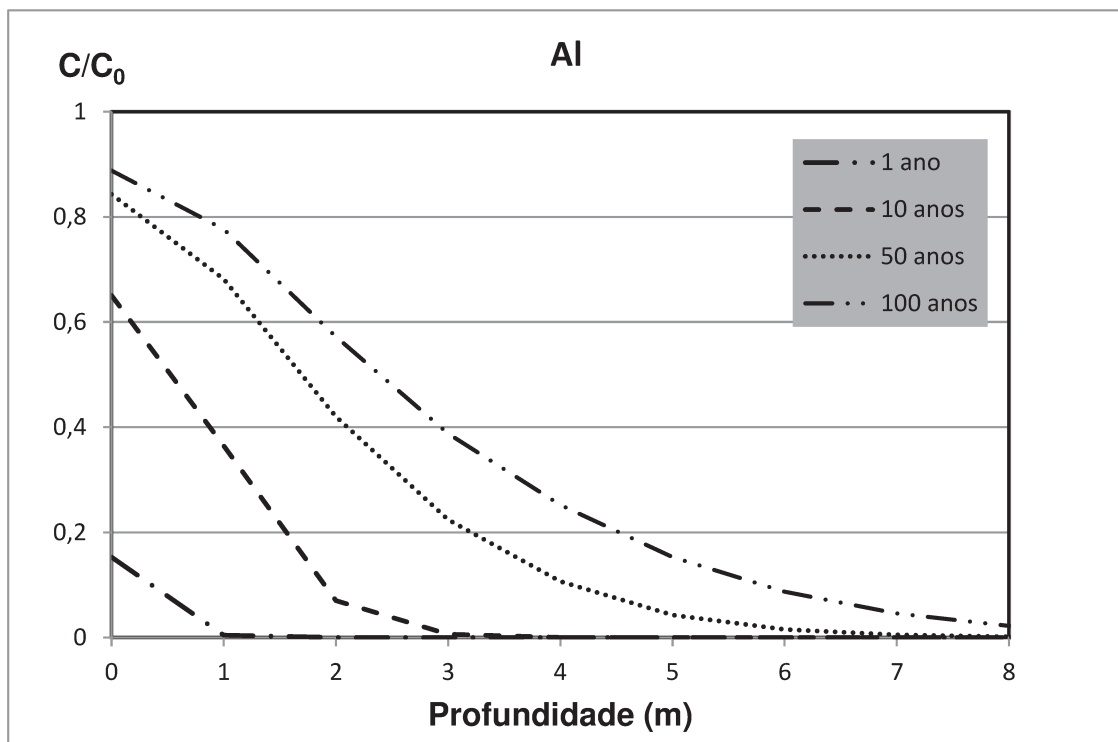


Figura 5.61. Curvas de distribuição da concentração relativa do Al.

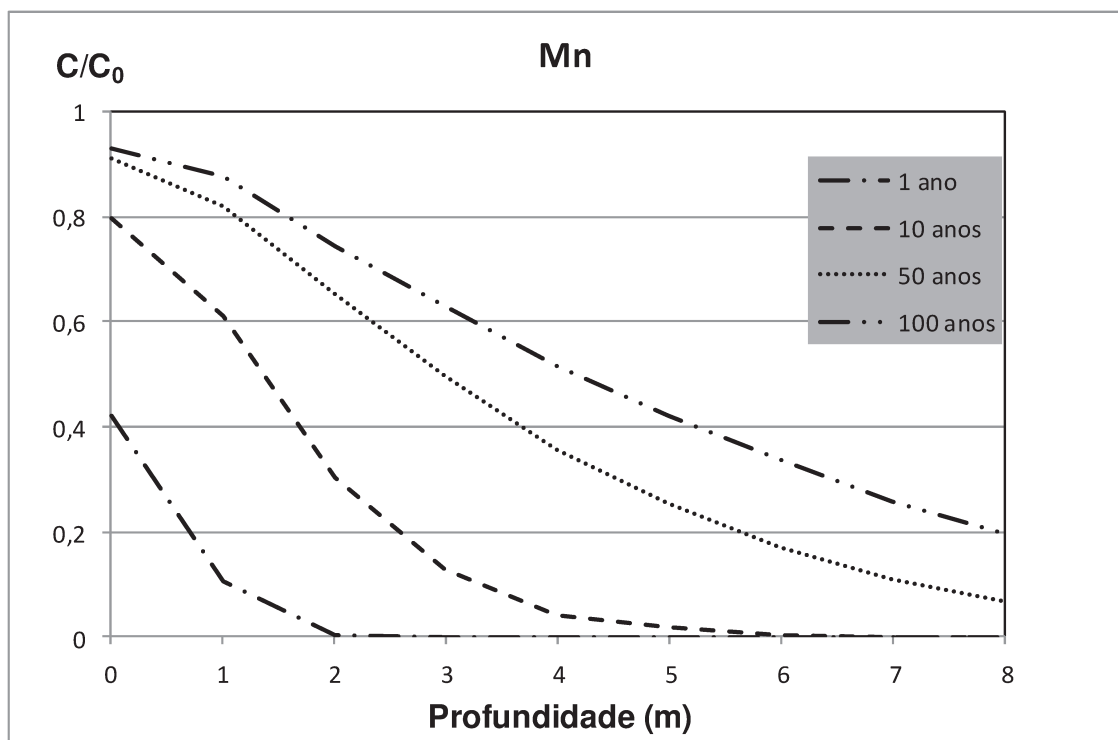


Figura 5.62. Curvas de distribuição da concentração relativa do Mn.

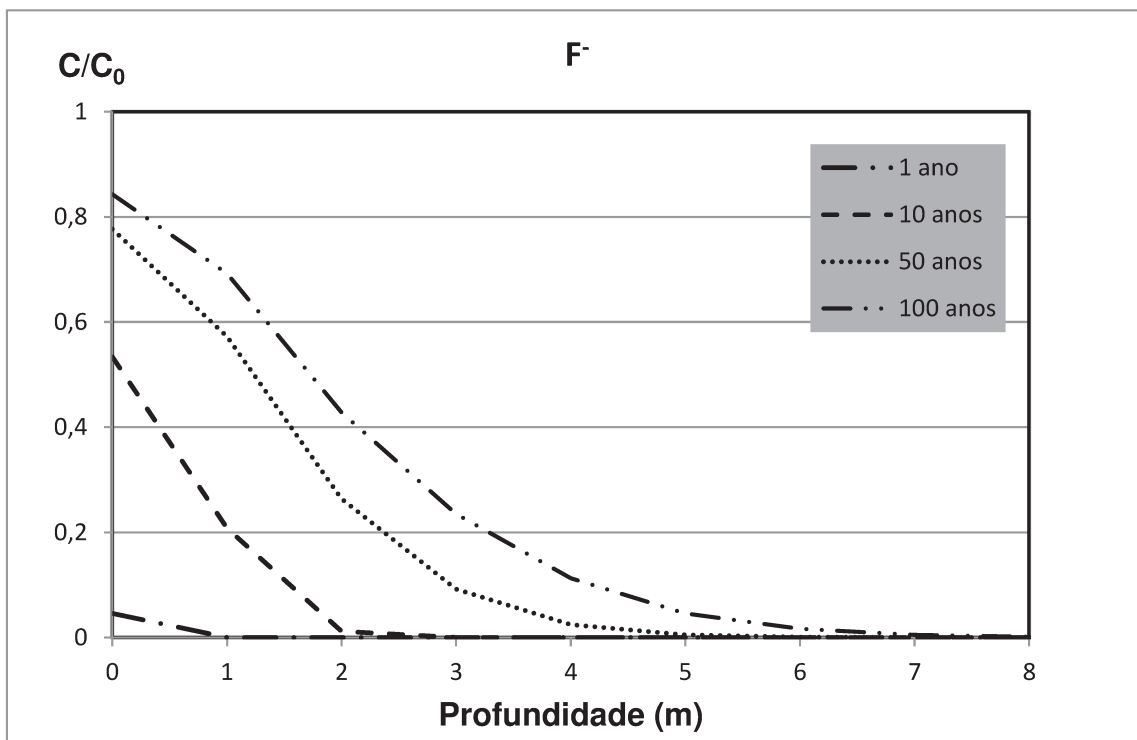


Figura 5.63. Curvas de distribuição da concentração relativa do F^- .

Nas Figuras 5.61, 5.62 e 5.63, observam-se as diferenças das curvas de distribuição da concentração relativa em relação à profundidade da camada impermeabilizante. O comportamento do Al, Mn, e F^- mostraram-se com algumas diferenciações, podendo observar que em 100 anos, a concentração do Al chegou a menos de um por cento da concentração inicial. Para o Mn, a concentração estaria em torno de 20% da concentração inicial e para o F^- , a concentração ao longo da camada ainda não teria alcançado o final da barreira impermeabilizante.

Através destes dois exemplos, pode-se observar a importância de se considerar a condutividade hidráulica de um solo para sua utilização como barreira impermeabilizante. Outra importante referência é sobre os coeficientes encontrados na execução dos ensaios de adsorção em lote e difusão que interferem diretamente na determinação se o solo é um bom adsorvente dos

elementos químicos em questão e sobre os cálculos que dimensionam a espessura da camada impermeabilizante de solo.

Deve-se lembrar também, que ocorrem outros fenômenos químicos e físicos que podem aumentar ou reduzir o comportamento sorcivo do solo. Nesses exemplos foram utilizados os dados obtidos nos ensaios de adsorção em lote e difusão realizados em laboratório, sendo que para a plena utilização de um solo como barreiras impermeabilizantes, deve se levar em consideração outros fenômenos, como a condutividade hidráulica do solo, o pH e os elementos químicos constituintes nas soluções e outros mecanismos do transporte de contaminante, como advecção e dispersão mecânica, além de cuidados que devem ser tomados na construção destas barreiras.

6. Conclusões e Sugestões

6.1 Ensaio de coluna

O ensaio de coluna realizado com o solo da proximidade da BNF, com o intuito de saber se estava ocorrendo o transporte de alguns elementos químicos para o ambiente subjacente, apresentou resultados significantes.

O solo apresentou uma baixa condutividade hidráulica, e, portanto uma baixa velocidade de fluxo da solução no solo. Foi verificado que quanto maior a concentração, menor a densidade do fluxo de massa.

O elemento F^- foi adsorvido para valores relativamente baixos do pH, mostrando sua forte interação com as partículas de solo. O Al pode ter sido adsorvido pelo solo, trocando com o elemento Fe, cuja taxa de lixiviação relativamente alta, e o Mn, pois o Al, não se encontrou presente no efluente da coluna.

Se acaso estiver ocorrendo o transporte advectivo, o transporte de massa durante o tempo de operação da BNF, observando que apesar do bombeamento, o nível da água dentro da bacia é constante, a quantidade, em massa, que pode estar sendo transportada através da base da BNF é relativamente elevada. Os elementos químicos podem ter alcançado águas subterrâneas,

contaminando os solos ao redor da bacia de captação e também estar sendo absorvidos pela vegetação existente na área.

6.2 Ensaio de adsorção em lote e difusão

O solo escolhido denominado Ponto A é formado por uma argila siltosa com aproximadamente 50% de argila, valor imprescindível para utilização como barreira impermeabilizante. Apesar do solo não atender todos os requisitos recomendados, este foi o que obteve melhores resultados dos parâmetros utilizados para definir se um solo pode ou não ser usado para essa finalidade. Apesar da diversidade de solos da região estudada, seria muito difícil conseguir um solo que alcançasse todos ou a maioria dos valores recomendados.

No ensaio de adsorção em lote, foi possível observar os comportamentos do solo em relação à adsorção e dessorção dos elementos estudados. Ocorreram comportamentos totalmente inversos apenas com a mudança do pH da solução como mostrado nos resultados com e sem ajuste de pH.

Com a mudança de pH, corrigida para o valor aproximado do pH existente na água ácida da BNF, o solo apresentou uma relativa condição para adsorver os elementos estudados, mesmo em baixas concentrações, como mostrado nos cálculos e nas construções das isotermas, possível somente para os ensaios com ajuste de pH, e para os elementos Mn, Fe e F⁻, sendo que o Al não atendeu às especificações recomendadas.

O ensaio de adsorção em lote para o F⁻ foi o único que obteve um comportamento significativo de adsorção pelo solo no ensaio com ajuste do pH. A isoterma de adsorção do elemento apresentou um valor do coeficiente de distribuição considerável, mostrando que quanto

maior a adsorção do elemento pelo solo, maior é o valor deste coeficiente, o que não ocorreu com o Mn e o Fe com ajuste do pH.

Sobre os ensaios de difusão, os resultados do coeficiente de difusão se mostraram relativamente altos para o solo estudado, comparados aos encontrados na literatura. Em relação aos elementos estudados, o solo obteve um melhor comportamento para o F^- , na qual foi possível observar a extrema diminuição da concentração no reservatório e a retenção no solo. Para o Al e Mn, o comportamento foi praticamente de estabilização, tendo baixa mudança na concentração do reservatório e, no solo, os elementos ficaram retidos nas camadas superiores do corpo-de-prova. Já o Fe ocorreu a dessorção do elemento do solo para a solução, tanto para o reservatório quanto para a solução dos vazios do solo.

Na aplicação dos dados, os valores do coeficiente de distribuição, juntamente com a condutividade hidráulica do solo no cálculo da espessura da camada impermeabilizante, mostraram que, com um maior valor do coeficiente de distribuição e uma baixa permeabilidade, é possível obter uma espessura da camada muito menor, tornando viável a construção da barreira.

No entanto, a utilização do coeficiente de difusão, mostrou a necessidade de se definir o tempo em que ocorreria a distribuição dos elementos através da barreira impermeabilizante, mesmo que, a espessura da barreira utilizada no exemplo, calculada pelos parâmetros de adsorção e condutividade hidráulica, fosse inviável.

O solo estudado em seu estado natural não apresentou características recomendáveis para a utilização como barreira impermeabilizante, tais como a acidez e a alta condutividade hidráulica. Apesar da quantidade de fração de argila o solo apresentou comportamento laterítico e pequena capacidade de adsorção de alguns elementos estudados tendo, inclusive, dessorção de mais elementos do solo para a solução. No entanto, a utilização de geossintéticos que evitam o fluxo advectivo através da barreira de solo pode diminuir sua condutividade hidráulica.

6.3 Sugestões para trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros estão listadas a seguir.

O solo estudado pode ser misturado com outros tipos de solos da área da UTM – Caldas, a fim de tentar melhorar as características físicas e até mesmo químicas, e avaliar os aspectos de adsorção e difusão da mistura, podendo, verificar também, os aspectos sorcivo e difusivo apenas no solo que possa vir a ser misturado para efeito de comparação.

Os ensaios de adsorção em lote e de difusão podem ser realizados impondo diferentes valores de pH da solução, e com os elementos radioativos encontrados na água da drenagem ácida, principalmente urânio e tório, de modo a se verificar o comportamento sorcivo do solo.

A água da drenagem ácida, previamente caracterizada físico-quimicamente, pode ser utilizada como solução nos ensaios de adsorção em lote e de difusão com a finalidade de se avaliar a ocorrência da competição entre os elementos químicos estudados.

Necessidade de definição do ponto de carga zero do solo estudado, que é considerado um parâmetro importante na definição da interação entre os elementos químicos e o solo, em relação ao pH da solução.

Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457/86:**
Amostras de Solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986. 9 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6508/84a:**
Solo - Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1984b. 8 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181/84b:**
Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984a. 13 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459/84c:**
Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984c. 6 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180/84d:**
Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984d. 3 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7182/84e:**
Ensaio de compactação. Rio de Janeiro, 1984e. 10 p.

ALONSO, T. P. (2005). **Condutividade hidráulica de solos compactados em ensaios com permeâmetro de parede flexível**. 2005. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, 2005.

ALLOWAY, B. J. (1990). **Heavy metals in soils**. 2 ed. New York. John Willey & Sons. 339 p.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. (1988). Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soil. **Journal of Soil Science**, v. 39, p. 15-22.

BEAR, J. (1972). **Dynamics of fluid in porous media**. New York, American Elsevier.

BELINASSI, L. (2008). Condutividade Hidráulica de Argilas Lateríticas Compactadas Visando a Utilização em Camadas Impermeabilizantes de Aterros Sanitários. **Relatório Parcial de Iniciação Científica**. Universidade Estadual de Campinas. 2008

BARONE F. S.; YANFUL, E. K.; QUIGLEY, R. M.; ROWE, R. K.(1989) Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal** 26, 189-198.

BOHN, H. C.; MCNEAL, B. C.; O'CONNOR, G.A. (1979). **Soil Chemistry**. New York. John Willey. 329p.

BOSCOV, M. E. G. (1997). **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 1997.

BOSCOV, M. E. G.; OLIVEIRA, E.; GHILARD, M. P.; SILVA, M. M. (1999). Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE

GEOTECNIA AMBIENTAL, 4, 1999, São José dos Campos. **Anais...**, Associação Brasileira de Mecânica dos Solos, São José dos Campos, p. 323-330, 1999.

BUCKMAN, H. O. e BRADY, N. C. (1960). The nature and properties of soils. 6th ed. New York, McMillan Company, 1960. 567p.

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

BRANDL, H. (1992). Mineral liners for hazardous waste containment. **Geotechnique**, v. 41, n. 1, p. 57-65.

CAMARGO, O. A. de; ROVERS, H.; VALADARES, J. M. A. S. (2001). Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p. 125-129.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. (2009). Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, 2009. 77 p. **Boletim técnico 106**, (Edição revista e atualizada)

CETESB – Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental de São Paulo. (1993). **Resíduos Sólidos Industriais**. v. 1, 182 p, São Paulo.

CETESB – Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental de São Paulo. (2001). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 247.

CIPRIANI, M. (2002). **Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio**. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

CRANK, J. (1975). **The Mathematics of Diffusion**, Oxford, Oxford University Press.

COSTA, P. O. S. (2002). **Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC – Rio. 2002.

DANIEL, D.E.; BENSON, C.H. (1990). Water content-density criteria for compacted soil liners. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 116, n. 12, p. 1811 – 1830.

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

FLANKLIN, M.R. (2007). **Modelagem numérica do escoamento hidrológico e dos processos geoquímicos aplicados à previsão de drenagem ácida em uma pilha de estéril da mina de urânio de Poços de Caldas – MG**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2007.

FLÜHLER, H.; POLOMSKI, J.; BLASE, P. (1982). Retention and movement of fluoride in soils. **J. Environ. Qual.**, v. 11, n. 3, p. 461-468.

FETTER, C. W. (1993). **Applied Hydrogeology**, Englewood Cliffs NJ, Prentice Hall.

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

FRANCHI, J. G. (2004). **A utilização da turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** Tese (Doutorado em Geoquímica). Universidade de São Paulo – USP, São Paulo- SP, 2004.

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

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. (2001). Eletroquímicas das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia se solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627-646.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. (2001). Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surface. **Advances in Agronomy**, v. 74, p. 41-62.

GARCÍA – SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **The Science of the Total Environment**, v. 242, p. 179-188.

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

GRIM, R. E. (1963). Propriedades das argilas. *Cerâmica* 35:18-43.

GOLDBERG, S. (1995). Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. **Soil Science Society of America Special Publication**, n. 42, p. 75-93.

GUGGENHEIM. S., J. M. ADAMS , D. C. BAIN 3, F. BERGAYA , M. F. BRIGATTI, V. A. DRITS , M. L. L. FORMOSO , E. GALA´ , T. KOGURE AND H. STANJEK. (2006). Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy:

Report of the Association Internationale Pour L'étude Des Argiles (Aipea) Nomenclature Committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, No. 6, p. 761-772.

HAIJIAN, X.; YUNMIN, C.; HAN, K.; XIAOWU, T.; RENPENG, C. (2009). Analysis of diffusion-adsorption equivalency of landfill liner systems for organic contaminants. **Journal of Environmental Science**, p. 552-560.

HESSE, P.R. (1971). **A textbook of soil chemical analysis**. New York, Chemical Publishing Co., Inc., 1971. 520 p.

HONG, C. S.; DAVIS, M. M.; SHACKELFORD, C. D. (2009). Non-reactive solute diffusion in unconfined and confined specimens of a compacted soil. **Waste Management** 29, p. 404-417.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (1994). Descomissioning of facilities for mining and milling of radioactive ores and closeout of residues. Viena: IAEA, 1994. 186 p. (Technical Reports Series, 362).

INB – INDÚSTRIA NUCLEARES DO BRASIL S. A. (1999). **Programa de descomissionamento da Mina e Bota Foras. Poços de Caldas: Complexo Industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC**. v. 1 e 7.

JENNY, H. (1941). **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. New York : McGraw-Hill.

JESUS, S. C.(2004). **Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaiss**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa - MG, 2004.

KABATA – PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1984). **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC Press, 1984, 315 p.

KAPRAC, I. G.; CARTWRIGHT, K.; PANNO, S. V.; HENSEL, B. R.; REHFELDT, K. R. and HERZOG, B. L. (1991). Water movement through an experimental soil liner. **Waste Management & Research**, v. 9, pag. 195-204.

KAU, P. M. H.; BINNING, P. J.; HITCHCOCK, P. W.; SMITH, D. W. (1999). Experimental analysis of fluoride diffusion and sorption in clays. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 36, p. 131-151.

KLEIN, C. e HURLBURT, C. S. 1993. **Manual of Mineralogy**. John Wiley and Sons, Inc. New York, 21st edition, 681 p.

LAKE, D.J. Sludge disposal to land. (1987). Heavy metal in wastewater an sludge treatment process. Florida. CRC. V.2: Treatment and disposal. P 92 – 124.

LAMBE, T. W. and WHITMAN, R. V. (1996). **Mecânica de solos**. Limusa. Mexico. 1996 p. 582.

LEITE, A. L. (2001). **Migração de íons inorgânicos em solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, 2001.

MACACINI, J. F. (2008). Desenvolvimento de métodos para quantificação de taxa de exalação de ²²²Rn em bacia de rejeitos radioativos e estudo de solo como material mitigador. Piracicaba, SP, 2008.

MACAMBIRA, I. Q. (2002). **Comportamento hidráulico de alguns solos lateríticos para uso como barreira impermeável**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, 140p, 2002.

MACKENZIE, R. C. (1957). **The differential Thermal Investigation of Clays**. Mineralogical Society (Clay Mineral Group). London.

McKENZIE, R. M. (1979). Proton release during adsorption of heavy metals ions by a hydrous manganese dioxide. **Geochemical Cosmochemical Acta**, v. 43, p. 1855-1857.

MALUSIS, M. A.; SHACKELFORD, C. D. (2002). Theory for reactive transport through clay membrane barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 59, p. 291-316.

MALUSIS, M. A.; SHACKELFORD, C. D, OLSEN, H. W. (2003). Flux and transport through clay membrane barriers. **Engineering Geology**, v. 70, p. 235-248.

MANOHARA, V.; LOGANATHAN, P.; TILLMAN, R. W.; PARFITT, R. L. (2007). Interactive effects of soil acidity and fluoride on soil solution aluminium chemistry and barley (*Hordeum vulgare L.*) root growth. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 778 – 786.

MATOS, A.T., COSTA, L. M., FONTES, M. P. F., MARTINEZ, M. A. (1999). Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu and Pb in soil from Viçosa – MG, Brazil, Transaction of the ASAE, **American Society of Agricultural Engineers**, v.42 (4), p 903-910.

MDGEO, (2000). Projeto conceitual da drenagem subterrânea do Bota-Fora 4 na mina Osamu Utsumi - Poços de Caldas (MG). Industrias Nucleares Brasileiras - INB, Poços de Caldas, 22p.

MELFI, A. J. (1997). **Lateritas e processo de laterização**. Aula inaugural de 1994. Departamento de Geotecnia, EESC, 29p.

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

MITCHELL, J. K. (1993). **Fundamentals of Soil Behavior**. 2nd. Editions John Wiley & Sons. Inc. New York, p. 437. ISBN: 0-471-85460-1.

McBRIDE, M. B. (1994). **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press. 406p.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. (1992). **Behavior of metals in soil**. USEPA – Ground Water Issues. EPA/540/S-92/018. Washington, 1992..

MURRAY H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and aliyorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, Issues 5-6, p. 207-221 November, 2000.

MUSSO, M. (2008). **Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2008.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. (1994). Ionic strength and pH effects on surface charge of Cd sorption characteristics of soils. **Journal of Soil Science**, v.45, p. 419-429.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D. (1998). Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environ. Geochem. Health**. V.20, n.1, p. 5-9.

NASCENTES, R. (2006). **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa – MG. 2006.

NOBRE, E. M. G. (2004). **Estudo experimental da condutividade hidráulica de solo argiloso compactado: contaminação por gasolina**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. 2004.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. (2004). Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 9, nº 3.p. 211 – 217.

PARAGUASSÚ, A; BOFF, F.; ZUQUETTE, L. (2002) Estudos laboratoriais de solos lateríticos visando aplicação em liners. **Geotecnia**, n. 94, p.34-55.

PAULA, E. H. (1999). **Estudo experimental do transporte e retenção de Zn e Cu em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

PARKS, G.A.; BRUYN, P.L. (1962). The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Science**, v.66, p.967-973.

PICHLER, E. (1957). Argilas. *Cerâmica* 12:146-174.

PINTO, C. S. (2006). **Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 aulas**. 3º Edição. Oficina de Textos, São Paulo, 2006.

PRADO, V. C. S. (1994). **O Impacto da Produção de Concentrado de Urânio sobre a Qualidade da Água dos Rios - Um estudo de Caso na Área do Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas**. Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia - Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 195p.

RIBEIRO, R. A. V. (2002). **Avaliação do desempenho hidráulico de barreiras de proteção ambiental produzidas com solo laterítico arenoso compactado, estabilizado quimicamente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira - SP, 2002.

RAIJ, B. VAN (1969). A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**, n. 8, vol. 28 Campinas, 1969. p.85–112.

RITTER, E.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M.C. (1999). Difusão e sorção de soluções múltiplas e monossoluções em solos argilosos salinos e não salinos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4, 1999, São José dos Campos. **Anais...**, Associação Brasileira de Mecânica dos Solos, São José dos Campos, p. 331-338, 1999.

ROMAR, A.; GAGO, C.; FERNÁNDEZ-MARCOS, M. L.; ÁLVAREZ, E. (2009). Influence of Fluoride Addition on the Composition of Solutions in Equilibrium with Acid Soils. **Pedosphere** 19, 60 -70.

ROY, W.R. KAPRAC, I.G. CHOU, S.F.J. and GRIFFIN, R.A. (1992) Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. **EPA 530/SW-87-006**. Cincinnati, EUA.

ROWE, R.K.; QUIGLEY, R. M. & BOOKER, J. M. (1995). **Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**. E&FN Spon, London. 390 p.

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

SANTOS, P. S. (1989) **Ciência e tecnologia de argilas**. V.1 São Paulo: Edgard Blucher. 1989.

SANTOS, L. V.; POLIVANOV, H.; ALAMINO, R. C. J.; SILVA, V. H. G. (2006). Adsorção de Cloreto e Potássio em Solos Tropicais. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**. ISSN 0101-9759, Vol. 29 – 2. p. 101-121. 2006.

SILVA, B. C. P.; VIDAL, D. M.; QUEIROZ, P. J. B. (2004). **Efeito da sorção no transporte de contaminantes orgânicos em solos argilosos**. X ENCITA – Encontro de Iniciação Científica e Pós Graduação do Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

SILVA, D. V. F. M. R. (2010). **Implantação de Técnica para Determinação de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos em Solos Visando a Aplicação em Simulação Computacional de Migração de Contaminantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 2010.

SCOTT, H. Don. (2000). **Soil Physics: Agricultural and Environmental Applications**. 1º Ed. Iowa State University Press. 421 p.

SHACKELFORD, C. D; DANIEL, D. E. and LILJESTRAND, H. M. (1989). Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, Vol. 4, p. 241-273.

SHACKELFORD C. D. and DANIEL, D. E. (1991). **Diffusion in saturated soil. I: background**. **Journal of Geotechnical Engineering**. v. 117 n° 3 mar. 1991. p. 467-484. 1991.

SHACKELFORD, C.D. (1993). **Contaminant transport**. In. DANIEL, D.E., Ed. Geotechnical Practice Waste Disposal. London, Chapman & Hall, p. 33-65.

SHACKELFORD, C.D. (1994). **Waste-soil interaction that alter hydraulic conductivity**. In: **Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil**. ASTM STP 1/42, Philadelphia.

SHACKELFORD, C. D. (1995). **Column testing for geoenvironmental applications**. Geo-Environmental Issues (Facing the Americas). ASCE, n. 47, p. 117-125.

SHACKELFORD, C.D. (2000). Contaminant transport & fate issues. **Transporte de poluentes em solos e remediação de solos contaminados**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, v.2.

SOARES, M. R. (2004). **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, ESALQ/USP. Piracicaba-SP, 202 p. 2004.

SOUZA, R. F. C. (2009). **Migração de poluentes inorgânicos em liners compostos**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). Departamento de Geotecnia, Universidade de São Paulo – EESC/USP, São Carlos – SP, 2009.

SPARKS, D. L. (1995). **Environmental soil chemistry**. California: Academic Press, 267p.

SPOSITO, G. (1984). **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press. 234p.

STAUTON, S. (2001). **Usefulness and limitations of distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil.** In: SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL BIOCHEMISTRY, 15, Woclaw, Poland.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. (1992). **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano.** Química Nova. V. 15, n.2, p. 147-153.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (2000). **Decifrando a Terra.** Oficina de Textos editora, São Paulo. 557 p.

TROVÃO, R. S. (2006). **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no Município de Guarulhos – SP.** Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2006.

USDA – United States Department of Agriculture. (1998). Soil Quality Indicators: pH. **Soil Quality Information Sheet.** USDA Natural Resources Conservation Service. January, 1998.

USEPA, Environmental Protection Agency (1999) – **Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values – Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium,** EPA/402-R-99-004B. Office of Air and Radiation, Washington. 334pp.

Van GENUCHTEN, M. T. & PARKER, J. C. (1984). Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of American Journal**, 48(4), p. 703-708.

VARGAS, M. (1977). **Introdução à Mecânica dos solos**. 1º Edição. Editora McGraw – Hill, São Paulo, 1977.

VAZ, L. F. (1996) Classificação Genética dos Solos e dos Horizontes de Alteração de Rocha em Regiões Tropicais. **Revista Solos e Rochas**. ABMS: São Paulo/SP. Vol.19. n.2, pp.117-136.

VILLAR, M.V. and LLORET, A. (2008). Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. **Applied Clay Science**. vol. 39, Issues 1-2, p. 38-49. April 2008.

WALKLEY, A. & BLACK, J.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, 37: 29-38, 1934.

WEAST, R. C. & ASTLE, M. J. (1978). **Handbook of Chemistry and Physics**. Ed. Florida. CRC. 59p.

WIKMANN, L. O. (1998). **Caracterização química e radiológica dos estéreis provenientes da mineração de urânio do planalto de Poços de Caldas**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba-SP. 1998.

YONG, R. N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIM, B. P. (1992). **Principles of Contaminant Transport in Soils**. Amsterdam, Elsevier.

YONG, R. N.; TAN, B. K.; BENTLEY, S. P.; THOMAS, H. R. (1999). Competency assessment of two clay soil from South Wales for Landfill liner contaminant attenuation. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 32, p. 261-270.

YONG, R. N.; YAACOB, W. Z. W.; BENTLEY, S. P.; HARRIS, C.; TAN, B. K. (2001). Partitioning of heavy metals on soils samples from column test. **Engineering Geology**, v. 60, p. 307-322.

ZHANG, F. S.; YAMASAKI, S.; KIMURA, K. (2002). Waste ashes for use in agricultural production II. Contents of minor and trace metals. **The Sciences of Total Environment**, v. 286, p. 111-118.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR, E. M.; GARCIA, A. (2008). Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **REM: Revista Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 61(2), p. 219-230.