

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CAMPUS DE RIO CLARO – SP**

**MIGRAÇÃO DE K^+ , Cu^{2+} e Cl^- EM SOLOS DO SUBGRUPO ITARARÉ
NO ESTADO DE SÃO PAULO: ENSAIOS SORCIVOS, PERCOLAÇÃO
EM COLUNAS E SIMULAÇÕES GEOQUÍMICAS**

Juliana Broggio Basso

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Tese elaborada junto ao Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente – Área de Concentração em Geociências e Meio Ambiente, para obtenção do título de Doutor em Geociências.

Fevereiro/2010

Dedico às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais, José Agostinho Basso e Maria da Conceição Broggio Basso e meus irmãos Fábio e Fabiana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela presença constante em minha vida.

À Capes e ao CNPq pela bolsa de estudo e pelo auxílio financeiro. Ao DAAD pelo auxílio à estadia na Alemanha.

Ao Prof. Dr. Chang Hung Kiang pela orientação, disponibilidade e incentivo.

À Professora Dra. Maria Rita pela carinhosa atenção, rigor nas correções e pela disposição nas idas ao campo para coleta das amostras.

Ao Prof. Dr. Holger Weiss, Departamento de Remediação de Águas Subterrâneas do UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, na Alemanha pela orientação no estágio.

Ao Prof. Dr. Wladimir Seixas da Universidade Federal de São Carlos, pelas aulas de matemática e pelo programa que tanto auxiliou na análise dos resultados.

Aos funcionários do laboratório de hidrogeoquímica, Elisa e Mirtes, pela convivência pacífica e divertida, e em especial ao químico Emílio pela amizade e grande contribuição ao trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Geologia Aplicada, Paco, Claudinho e Rosângela que de alguma forma auxiliaram na pesquisa.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia - Escola de Engenharia de São Carlos - USP, Oscar, Zé Luiz e Sr. Antônio, mesmo a distância sempre estiveram prontos a ajudar.

Ao funcionário do Departamento de Ciências do Solo – ESALQ – USP, Sr. Luiz Silva pelo estágio e auxílio nas análises físico-químicas dos solos estudados.

Aos colegas que contribuíram para realização deste trabalho Elias, Miguel, Sueli, Eliana, Davi, Sandra, Joseli, Felipe, Carlos (Cal) e aos estagiários, Sarita, Catarina, Marcelo e Juliana.

Aos colegas do LEBAC, Cristiane, Bianca, Didier, Flávio, Marco Pede, Wilhelm, Andresa, Márcia e Sílvia e aos colegas da pós, Simone, Humbertinho e Mayra.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
ÍNDICE DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS DA PESQUISA	4
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
2.1. INTRODUÇÃO	5
2.2. LOCALIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS.....	5
2.3. DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS	6
2.4. TRATAMENTO DOS MATERIAIS COLETADOS	11
2.5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS	12
2.5.1. Caracterização Física dos Materiais Estudados	12
2.5.2. Caracterização Físico-Química dos Materiais Estudados.....	15
2.5.3. Caracterização Mineralógica das Frações Silte e Argila.....	22
2.6. SOLUÇÕES INORGÂNICAS E CONCENTRAÇÕES	25
2.6.1. Preparação e Armazenamento.....	25
2.6.2. Concentrações	26
2.6.3. Análise Química Quantitativa	26
2.7. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE	28
2.7.1. Procedimentos de ensaio	28
2.7.2. Determinação da Razão Solo:Solução (RSS)	30
2.7.3. Determinação do Tempo de Equilíbrio	31
2.7.4. Ensaio CSI (razão solo:solução constante)	32
2.7.5. Construção das Isotermas.....	33
2.7.6. Estimativa dos Parâmetros.....	37
2.8. ENSAIO DE COLUNA	39
2.8.1. Equipamento	39
2.8.2. Procedimento do Ensaio	42
2.8.3. Correção da Condutividade Hidráulica	49
2.8.4. Construção da Curva de Chegada	49
2.8.5. Estimativa dos Parâmetros de Transporte.....	50
2.8.6. Determinação Analítico-Computacional.....	52

2.9. ANÁLISE MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS PERCOLADAS COM SOLUÇÕES.....	56
2.10. MODELAGEM GEOQUÍMICA EM ENSAIOS DE COLUNA.....	56
2.10.1. Fundamentos Químicos Termodinâmicos	56
2.10.2. Modelos Computacionais para o Equilíbrio Químico	63
2.10.3. Programa Computacional - PHREEQC	67
2.10.4. Modelos Reativos de Transporte de Massa no PHREEQC	70
2.10.5. Informações Usadas na Simulação dos Ensaio de Coluna.....	76
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
3.1. INTRODUÇÃO	78
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS	79
3.2.1. Índices Físicos	79
3.2.2. Análise Granulométrica Conjunta	79
3.2.3. Massa Específica dos Sólidos (ρ_s).....	81
3.2.4. Compactação	81
3.2.5. Limites de Consistência.....	82
3.2.6. Discussão dos Resultados	83
3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	85
3.3.1. Condutividade Elétrica do Extrato Aquoso.....	85
3.3.2. pH em H ₂ O, pH em KCl, pH em CaCl ₂ e Ponto de Carga Zero.....	85
3.3.3. Ponto de Efeito Salino Zero e Carga Superficial Líquida	85
3.3.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Complexo Sortivo	87
3.3.5. Teor de matéria orgânica	88
3.3.6. Determinação de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, TiO ₂ e SiO ₂	88
3.3.7. Discussão dos Resultados	88
3.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA	91
3.4.1. Análise Térmica Diferencial.....	91
3.4.2. Difração de Raios X	92
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostras Indeformadas	95
3.4.4. Discussão dos Resultados	95
3.5. ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....	96
3.5.1. Discussão dos Resultados	104
3.6. ENSAIOS DE COLUNA.....	106
3.6.1. Compactação	107
3.6.2. Condutividade Hidráulica.....	107
3.6.3. Condutividade Elétrica.....	112
3.6.4. pH e Eh	117
3.6.5. Concentração do Lixiviado (percolação com água deionizada)	124
3.6.6. Curvas de Chegada	128
3.6.7. Parâmetros Analíticos	131
3.6.8. Discussão dos Resultados	134
3.7. MINERALOGIA DAS AMOSTRAS COMPACTADAS E PERCOLADAS COM SOLUÇÕES.....	141
3.7.1. Solo Arenoso.....	141
3.7.2. Solo Argiloso	145

3.8. SIMULAÇÃO GEOQUÍMICA E TRANSPORTE DE MASSA DOS ENSAIOS DE COLUNA.....	151
3.8.1. Discussão dos resultados.....	158
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	161
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
ANEXO 1 – Dados De Entrada Usados na Simulação de Transporte e Reações Químicas (Phreeqc) nas Colunas de Solo do Subgrupo Itararé.....	172
ANEXO 2 - Curvas Granulométricas dos Solos do Subgrupo Itararé.....	175
ANEXO 3 - Resultados dos Ensaios de Equilíbrio Em Lote – Ajustes dos Dados Experimentais Segundo os Modelos: Linear, Langmuir E Freundlich.....	177
ANEXO 4 - Parâmetros Hidráulicos Obtidos Durante as Fases de Saturação e de Percolação com Soluções, das Colunas de Solos Arenoso e Argiloso do Subgrupo Itararé.....	182
ANEXO 5 - Dados de Compactação dos Corpos de Prova dos Ensaios de Coluna.....	186

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Mapa de localização da área de exposição do Subgrupo Itararé no estado de São Paulo. As amostras foram coletadas em cortes de rodovias, nos municípios de Mogi-Mirim e Capivari.....	6
FIGURA 2.2 – Coleta de amostra deformada, material arenoso.....	8
FIGURA 2.3 – Coleta de amostra deformada, material argiloso.....	8
FIGURA 2.4 – Vista do afloramento onde foram coletadas as amostras do solo de alteração de arenito homogêneo do Subgrupo Itararé.....	9
FIGURA 2.5 – Vista do afloramento onde foram coletadas as amostras do solo de alteração de lamitos arenosos do Subgrupo Itararé.....	10
FIGURA 2.6 – Coleta de amostras indeformadas com anéis de inox, em material arenoso do Subgrupo Itararé.....	11
FIGURA 2.7 – Exposição do material arenoso do Subgrupo Itararé para secagem e homogeneização.....	12
FIGURA 2.8 – Dispensador rotativo tipo “Wagner” utilizado na determinação de pH KCl e pH H ₂ O.....	16
FIGURA 2.9 – Modelo de isoterma linear.....	34
FIGURA 2.10 – (a) Modelo de isoterma de Freundlich e (b) modelo linearizado.....	35
FIGURA 2.11 – Modelo de isoterma de Langmuir (a) e linearização tradicional do modelo (b).....	37
FIGURA 2.12. Sistema de percolação em colunas composto de (a) Painel de Controle; (b) Distribuidor de ar; (c) Pares de reservatórios; (d) Colunas de Percolação e (e) Frascos coletores.....	40
FIGURA 2.13 -Componentes básicos da célula de percolação.....	41
FIGURA 2.14 - Composição do Painel de Controle. (a) manômetro e regulador de baixa precisão para ajuste de pressão; (b) manômetro e regulador de alta precisão para ajuste de pressão; (c) transdutor de pressão; (d) indicador digital de pressão (KPa).	41
FIGURA 2.15 – Compactador estático composto por: (a) macaco hidráulico, (b) tarugo de nylon, (c) extensores de nylon, (d) base metálica com encaixe utilizado na compactação das células de percolação, (e) colar de encaixe metálico, (f) célula de percolação com 2 braçadeiras de aço, (g) haste de metal utilizada nas ranhuras feitas entre as camadas compactadas.....	44
FIGURA 2.16 – Montagem do equipamento de compactação e seus componentes: (A1) início da compactação, apenas com o colar de encaixe metálico e (A2) em sequência, com o primeiro extensor de nylon.....	44

FIGURA 2.17 – Aspecto geral do programa computacional para determinação dos parâmetros de transporte de contaminantes e o ajuste da curva teórica. (a) carregamento do arquivo do programa; (b) entrada de dados; (c) apresentação dos resultados das interações, dos pontos experimentais e da curva ajustada, dos parâmetros R_d , D_h e do erro do ajuste aos pontos; (d) módulo de programação do arquivo de carregamento do programa.....	55
FIGURA 2.18 – Variação do coeficiente de atividade em função da força iônica de diferentes espécies químicas em solução.	60
FIGURA 2.19 – Capacidade de avaliação de alguns modelos de equilíbrio termodinâmico.	67
FIGURA 2.20 – Diferentes arquivos termodinâmicos da base de dados do PHREEQC.....	70
FIGURA 2.21 – O transporte é simulado pela transferência do conteúdo aquoso de cada célula (n) para célula adjacente (a); misturas são feitas (b); e a solução aquosa é equilibrada com as componentes da fase sólida (c). A seqüência transferência -mistura - reações de equilíbrio é repetida para cada célula até o número total de transferências serem completadas.	73
FIGURA 2.22 – Mistura das células em série para simulação do transporte e reações químicas (APPELO & POSTMA, 1993).....	74
FIGURA 2.23 – Entrada de dados gerais (nº de células, nº de transferências, tempo de residência em cada célula e tempo inicial), de dados da coluna (comprimento da célula e dispersividade) e das condições de contorno.	76
FIGURA 3.1 - Curvas de compactação para os solos arenoso (a) e argiloso (b) do Subgrupo Itararé.....	81
FIGURA 3.2 – Curvas de fluência para determinação do limite de liquidez em solos arenoso (a) e argiloso (b) do Subgrupo Itararé.	82
FIGURA 3.3 – Diagramas da titulação potenciométrica de amostras de solo arenoso do Subgrupo Itararé.....	86
FIGURA 3.4 – Diagramas da titulação potenciométrica de amostras de solo argiloso do Subgrupo Itararé.....	86
FIGURA 3.5 – Termograma para o solo arenoso do Subgrupo Itararé.	92
FIGURA 3.6 – Difractogramas de raios X da fração fina de amostra de solo arenoso do Subgrupo Itararé – natural, glicolada e aquecida 550 °C.	92
FIGURA 3.7 – Difractogramas de raios X da fração fina de amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé – natural, glicolada e aquecida 550 °C.	93
FIGURA 3.8 – Difractogramas de raios X da fração fina de amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé (removido ferro) – natural, glicolada e aquecida 550 °C.	93
FIGURA 3.9 – Difractogramas de raios X para amostra de solo arenoso do Subgrupo Itararé – fração total.....	94

FIGURA 3.10– Difractogramas de raios X para amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé – fração total.....	94
FIGURA 3.11 (a) Fotomicrografia de MEV na amostra natural indeformada de ITA-ARE (ampliação de 66 vezes) e (b) ITA-ARG (ampliação de 2000 vezes).....	95
FIGURA 3.12 – Isoterma de sorção do K^+ dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir.	98
FIGURA 3.13 – Isoterma de sorção do Cu^{2+} dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir. 99	
FIGURA 3.14 – Isoterma de sorção do Cl^- dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir.	100
FIGURA 3.15 – Coeficiente de distribuição (a) e fator de retardamento (b) <i>versus</i> concentração de equilíbrio em solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, para os íons K^+ e Cu^{2+}	101
FIGURA 3.16 – Coeficiente de distribuição (a) e fator de retardamento (b) <i>versus</i> concentração de equilíbrio em solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, para os íons Cl^-	102
FIGURA 3.17 – Valores de pH e Eh das soluções de KCl e $CuCl_2$, nas concentrações iniciais (C_o) e de equilíbrio (C_e), durante o ensaio de equilíbrio em lote, para os solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.....	104
FIGURA 3.18 - Variação da condutividade hidráulica em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de KCl e de $CuCl_2$	107
FIGURA 3.19– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.....	108
FIGURA 3.20– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de $CuCl_2$, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE. .	109
FIGURA 3.21– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de KCl em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.	110
FIGURA 3.22– Curvas de variação da condutividade hidráulica em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de $CuCl_2$ em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.	111
FIGURA 3.23 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.	113

FIGURA 3.24 – Curvas de variação da condutividade elétrica em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.....	114
FIGURA 3.25 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.....	115
FIGURA 3.26 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG	116
FIGURA 3.27 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.	118
FIGURA 3.28 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.....	119
FIGURA 3.29 – Curvas de variação de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.....	120
FIGURA 3.30 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.....	121
FIGURA 3.31 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.....	122
FIGURA 3.32 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.	123
FIGURA 3.33 – Variação da concentração das bases (Na, K, Ca e Mg) <i>versus</i> n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.	124
FIGURA 3.34 – Variação da concentração dos ânions (NO_3 , F, Cl e SO_4) <i>versus</i> n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.	125
FIGURA 3.35 – Variação da concentração dos metais <i>versus</i> n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.	126
FIGURA 3.36 – Colunas 9 e 13 de solo ITA-ARG . (a) Variação da concentração dos metais <i>versus</i> n° de volume de vazios percolados (T), durante a fase de percolação com água deionizada; (b) Concentração dos ânions <i>versus</i> T durante percolação com água deionizada; (c) Concentração das bases <i>versus</i> T durante percolação com água deionizada.	127

FIGURA 3.37 – Curvas de chegada dos íons K^+ (250, 500 e 1000) e Cl^- em colunas de solo arenoso do Subgrupo Itararé (fluxos ascendente e descendente).	128
FIGURA 3.38 – Curvas de chegada dos íons Cu^{2+} (250, 500 e 1000) e Cl^- em coluna de solo arenoso do Subgrupo Itararé (fluxos ascendente e descendente).	129
FIGURA 3.39 – Curvas de chegada dos íons K^+ (250, 500 e 1000) e Cl^- em colunas de solo argiloso do Subgrupo Itararé (fluxo descendente).....	130
FIGURA 3.40 – Curvas de chegada dos íons Cu^{2+} e Cl^- em coluna de solo argiloso do Subgrupo Itararé (fluxo descendente).....	131
FIGURA 3.41 – Correlação entre os valores de R_d (cátion), em função da concentração influente, nas colunas de solos ITA-ARE e ITA-ARG.....	133
FIGURA 3.42 - Correlação entre os valores de R_d (cloreto), em função da concentração influente, nas colunas de solos ITA-ARE e ITA-ARG.....	133
FIGURA 3.43 – Histograma com os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica para os cátions e ânion das colunas de solos arenoso e argiloso.	133
FIGURA 3.44 - Correlação entre os valores de fator de retardamento (cátions e ânion) obtidos nos ensaios de colunas em solo arenoso do Subgrupo Itararé, sob condição de fluxos ascendente e descendente. Esta correlação foi submetida à análise por regressão linear por ajuste dos mínimos quadrados.....	134
FIGURA 3.45 - Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna arenosa compactada, percolada com KCl 250 (ampliação de 7000 vezes), exibindo caulinita no centro.....	141
FIGURA 3.46 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com KCl 500 (ampliação de 5220 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a) determinada por EDS.	142
FIGURA 3.47 - (a1) e (a2) Fotomicrografias de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com KCl 1000 (ampliação de 540 vezes e 1200 vezes respectivamente). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a), determinada por EDS.	143
FIGURA 3.48 - Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com $CuCl_2$ 250 (ampliação de 60 vezes).....	143
FIGURA 3.49 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com $CuCl_2$ 500 (ampliação de 1600 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a), determinada por EDS.	144
FIGURA 3.50 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com $CuCl_2$ 1000 (ampliação de 151 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS.....	144
Figura 3.51 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 250 (ampliação de 2000 vezes) e (b) fotomicrografia na mesma amostra de coluna (ampliação de 5000 vezes).....	145

- FIGURA 3.52 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 500 (ampliação de 500 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b4) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS. 146
- Figura 3.53 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 1000 (ampliação de 5000 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b4) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS. 147
- Figura 3.54 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 250 (ampliação de 2500 vezes). (b1) e (b2) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.54-a. 148
- Figura 3.55 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 500 (ampliação de 500 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b6) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.55-a..... 149
- Figura 3.56 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 1000 (ampliação de 5000 vezes). (b2), (b3) e (b4) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.56-a..... 150
- FIGURA 3.57 - Simulação da concentração relativa (C/Co) dos íons K^+ , Cu^{+2} e Cl^- *versus* o n° de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARE. 152
- FIGURA 3.58 - Simulação da concentração relativa (C/Co) dos íons K^+ , Cu^{+2} e Cl^- *versus* o n° de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARG. 153
- FIGURA 3.59 – (a) e (b) Simulação da concentração dos íons presentes na coluna *versus* n° de volume de vazios percolados na célula 3 das colunas ITA-ARE. 154
- FIGURA 3.60 - Simulação da concentração dos íons presentes na coluna *versus* n° de volume de vazios percolados na célula 3 das colunas ITA-ARG..... 155
- FIGURA 3.61 - Simulação do pH *versus* o n° de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARE..... 156
- FIGURA 3.62 - Simulação do pH *versus* o n° de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARG. 157

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – Valores de K_i dos principais argilominerais.	22
TABELA 2.2 – Concentrações e parâmetros físico-químicos das soluções usadas nos ensaios de coluna (fluxo ascendente e descendente) e de equilíbrio em lote, nos solos ITA-ARE e ITA-ARG.	26
TABELA 3.1 – Índices físicos dos materiais arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.....	79
TABELA 3.2 – Granulometria de amostras do Subgrupo Itararé arenoso, com e sem defloculante.	80
TABELA 3.3 – Granulometria de amostras do Subgrupo Itararé argiloso, com e sem defloculante.	80
TABELA 3.4 – Massa específica dos sólidos dos solos estudados.	81
TABELA 3.5 – Parâmetros de compactação dos solos estudados.....	82
TABELA 3.6 – Resultados dos ensaios de limites de consistência.	82
TABELA 3.7 – Condutividade elétrica do extrato aquoso para os solos estudados.....	85
TABELA 3.8 – Valores de pH com diferentes soluções, Δ pH e PCZ para os solos estudados.	85
TABELA 3.9 - Valores médios de PESZ e de cargas elétricas dos solos estudados.....	87
TABELA 3.10 – Valores da capacidade de troca catiônica, superfície específica, índice de atividade da argila e valor da adsorção de azul de metileno.	87
TABELA 3.11 – Valores dos cátions trocáveis, soma das bases, acidez total, capacidade de troca catiônica a pH ₇	87
TABELA 3.12 – Teor de matéria orgânica.....	88
TABELA 3.13 – Óxidos (%) e índices K_i e K_r presentes nos solos estudados.	88
TABELA 3.14 – Resultados dos ensaios para determinação do tempo de equilíbrio, incluindo razão solo:solução (RSS), porcentagem de sorção (A) e testes com as soluções em branco (B).....	96
TABELA 3.15 – Fator de retardamento e coeficiente de distribuição para os modelos linear, Freundlich e Langmuir dos solos arenoso e argiloso estudados.	103
TABELA 3.16 – Fator de retardamento (R_d) e dispersão hidrodinâmica (D_h), a partir da proposta de ajuste simultâneo de R_d e D_h , e correspondentes coeficiente de distribuição (K_d) e número de Peclet (PI).	132

TABELA 3.17 – Valores de R_d calculados usando dados da modelagem geoquímica feita no PHREEQC.....	158
--	-----

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT –	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASC –	Percolação nos ensaios de coluna com fluxo ascendente
ASTM –	Association of Soil and Testing Materials
ATD –	Análise Térmica Diferencial
CE –	Condutividade Elétrica
CTC –	Capacidade de Troca Catiônica
DRX –	Difração de Raios-X
DESC -	Percolação nos ensaios de coluna com fluxo descendente
EDS –	Energy Dispersive X-ray Detector
Eh –	Potencial de oxidação
erfc –	Função de erro complementar
EPA –	Environmental Protection Agency
IP –	Índice de Plasticidade
ITA-ARE –	Amostra arenosa do Subgrupo Itararé
ITA-ARG –	Amostra argilosa do Subgrupo Itararé
LL –	Limite de Liquidez
LP –	Limite de Plasticidade
PCZ –	Ponto de Carga Zero
PESZ –	Ponto de Efeito Salino Zero
pH –	Potencial Hidrogeniônico
RSS –	Razão Solo Solução
SE –	Superfície Específica
SUCS –	Sistema Unificado de Classificação dos Solos
USEPA –	U.S. Environmental Protection Agency
UTM –	Unidade Transversa de Mercator

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

A_t	Área seccional transversal perpendicular à direção de fluxo
A	Quantidade de soluto sorvido
A_{cb}	Índice de atividade da fração argila
A_s	Atividade de Skempton
B	Concentração do branco em solução
C	Concentração do soluto
C_a	Concentração de azul de metileno [N]
C/C_o	Concentração relativa
C_o	Concentração inicial
C_e	Concentração equilíbrio
D^*	Coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}]
D_h	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
e	índice de vazios do solo
GC	Grau de compactação
h	Carga hidráulica
i	Gradiente hidráulico
K	Condutividade hidráulica [LT^{-1}]
K_d	Coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]
K_f	Coeficiente de partição de Freundlich [L^3M^{-1}]
K_i	Índice entre silício e alumínio
K_r	Índice entre silício e óxido de ferro e alumínio
L	Altura
M	Massa de solo seco
n	Porosidade total
N	Coeficiente exponencial de Freundlich
pH_o	pH no ponto de carga zero
pe	Potencial elétrico
PI	Número de Peclet
Q	Taxa de fluxo volumétrico (vazão)
R_d	Fator de retardamento
S_r	Grau de saturação
S	Quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo [MM^{-1}]
t	Tempo [T]

t_e	Tempo de equilíbrio [T]
T	Número de volume de vazios percolados
$T_{°C}$	Temperatura
V_d	Vazão específica ou Velocidade de Darcy [LT^{-1}]
V	Volume de solução [L^3]
v	Velocidade linear média ou velocidade de percolação [LT^{-1}]
v_a	Volume de solução de azul de metileno [L^3]
v_i	Volume inicial de amostra
v_{ta}	Volume usado na titulação da amostra
v_{tb}	Volume usado na titulação do branco
V_b	Valor da adsorção de azul de metileno
V_p	Volume percolado
V_v	Volume de vazios
w	Umidade natural
w_h	Umidade higroscópica
w_c	Umidade de compactação
w_{ot}	Umidade ótima
x	Direção do fluxo
X^-	Fator das reações de troca catiônica
μ	Coeficiente de viscosidade dinâmica de um fluido [$ML^{-1}T^{-2}$]
$\rho_{dmáx}$	Massa específica seca máxima do solo
ρ_d	Massa específica seca do solo
ρ	Massa específica do solo
ρ_s	Massa específica dos sólidos
α_L	Coeficientes de dispersividade longitudinal [L]
α	Constante de adsorção [ML^{-1}]
β	Quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [MM^{-1}]
ΔpH	Diferença entre o pH KCl e o pH da água

RESUMO

O estudo visa contribuir para o entendimento dos mecanismos de transporte e retenção dos íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- em solos residuais do Subgrupo Itararé na região leste do estado de São Paulo. Para isso foram determinados parâmetros de transporte e sorção, além de investigadas alterações físico-químicas e mineralógicas após a contaminação dos solos. Os ensaios incluíram a percolação em colunas de solo compactado e saturado, e o equilíbrio em lote com soluções aquosas de cloretos de potássio e de cobre, separadamente. Simulações das reações químicas e de transporte dos íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- foram testadas com o programa *PHREEQC* e mostraram-se eficientes na previsão do comportamento dos íons. A sequência de retenção obtida nos ensaios foi de Cu^{+2} , K^+ e Cl^- . As análises mineralógicas das amostras percoladas não indicaram mudanças significativas e formação de precipitados.

Palavras-chave: ensaios de coluna, solos tropicais, mineralogia, ensaios de equilíbrio em lote.

ABSTRACT

The present study contributes to the understanding of the transport mechanisms and inorganic contaminant retention as observed from column and batch experiments performed in Itarare Subgroup residuals soil. Ionic retention and transport parameters were determined, as well as physical-chemical and mineralogical alterations were investigated. Contamination tests included percolation in compacted saturated soil columns and batch tests, using two distinct aqueous solution of potassium and copper chloride. Chemical reaction and transport simulation of ions K^+ , Cu^{+2} and Cl^- were tested using *PHREEQC*, which proved to be useful to forecast ions behavior. The retention order as determined from the experiments was Cu^{+2} , K^+ and Cl^- . One important result of the study is Cl^- did not behave conservatively and, particularly in low concentration solution. Mineralogical analyses of the percolated soil samples did not indicated significant dissolution and precipitate on minerals.

Keywords: soil column test, tropical soils, mineralogy, batch test.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, houve grande avanço nos estudos sobre migração de contaminantes no Brasil, principalmente no estado de São Paulo. O crescimento de empresas relacionadas à área de meio ambiente, decorrente da fiscalização de agências ambientais reguladoras, impulsionou o desenvolvimento e o uso de novas tecnologias. Entretanto, ainda são poucas as informações sobre a interação de diferentes íons e compostos orgânicos nos variados materiais residuais pertencentes à Bacia Sedimentar do Paraná.

Áreas de intensa taxa de industrialização e urbanização têm como consequência o aumento na geração de resíduos domésticos, industriais e agrícolas, e são as mais sujeitas aos processos de contaminação e/ou poluição. Este é o caso da região leste do estado de São Paulo, importante pólo agroindustrial onde grande parte dos solos são constituídos por materiais friáveis, oriundos de rochas do Subgrupo Itararé. Esta unidade litoestratigráfica, pertencente à Bacia Sedimentar do Paraná, apresenta significativa extensão territorial ($1,48 \times 10^4$ km²), constituindo importante aquífero, utilizado como fonte de abastecimento de água para consumo humano em sua faixa de exposição no estado de São Paulo.

A obtenção de atributos relativos ao transporte de contaminantes em meios porosos fundamenta-se nos seguintes procedimentos básicos e suas variantes: análises empíricas; analogias e estimativas; monitoramento; modelagem matemática; ensaios *in situ* e em laboratório (LEITE et al, 1997). Os estudos de laboratório propiciam um melhor entendimento dos fatores que afetam os mecanismos de migração e retenção de contaminantes e, dentre estes, os métodos

comumente empregados são os ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) e os em colunas.

Dentre as vantagens do ensaio de coluna tem-se: um melhor controle das variáveis envolvidas; o não comprometimento do meio ambiente; e informações mais realistas, em condições mais próximas das ocorridas em campo. Já o ensaio de equilíbrio em lote ou *batch test* apresenta facilidade e rapidez na execução.

O ensaio de equilíbrio em lote visa determinar a sorção de contaminantes em interação solo-solução aquosa. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples, como os de Freundlich e de Langmuir, fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida do contaminante, assim como o grau de linearidade desta reação. Porém, este método apresenta limitações por considerar a sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio.

O ensaio de coluna consiste na percolação de soluções miscíveis em colunas de solo, para determinação da sorção e dos fenômenos físicos de transporte de contaminantes. Os principais fenômenos físicos, reportados na literatura, que governam o fluxo no ensaio e no meio poroso saturado são: a advecção e a dispersão hidrodinâmica, que inclui a dispersão mecânica e a difusão molecular. Na advecção, os solutos são transportados segundo a velocidade da água no meio poroso e conduzidos pela Lei de Darcy; na dispersão mecânica, tem-se a propagação do soluto causada pela heterogeneidade das velocidades no movimento do fluido e por diversos caminhos percorridos pelo fluxo através do meio; na difusão molecular (D^*), o processo químico atuante é o movimento browniano (movimento aleatório de moléculas) das partículas, onde há migração de massas de solutos das zonas de maior concentração para as de menor concentração (FREEZE & CHERRY, 1979; DOMENICO & SHWARTZ, 1990; YONG et al, 1992; FETTER, 1993; SHACKELFORD, 1993).

Diferente do *batch test*, no ensaio de coluna a sorção é determinada sob condições de fluxo, por meio da estimativa do tempo de residência do contaminante no solo; a sorção provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido e é representada pelo fator de retardamento. O ajuste dos dados de sorção e de transporte é feito usualmente por modelos analíticos ou menos frequentemente por semi-analíticos ou numéricos, sob condições de contorno definidas.

O solo é um sistema complexo, onde está presente uma série de íons que competem em diferentes intensidades por superfícies adsorventes. Os solos altamente intemperizados, tais como os solos tropicais do Brasil, com mineralogia predominante de óxidos e hidróxidos de Fe-Al-Mn-Ti e valores baixos de pH, apresentam características físicas e químicas que diferem dos solos de clima frio e temperado. As reações de sorção, por sua vez, sofrem mudanças em função da variação das cargas elétricas na superfície (positivas, negativas ou neutras) dos colóides e das condições físico-químicas do meio.

Além do estudo da migração de contaminantes em meios porosos, outro fator importante é o conhecimento das reações químicas atuantes, os produtos gerados e os fatores modificadores das espécies químicas solubilizadas na solução intersticial do solo. Na análise destas reações, modelos geoquímicos computacionais, como o *PHREEQC*, auxiliam no entendimento das complexas reações entre as soluções e as partículas de solo, e de alguns dos processos, tais como reações de precipitação e dissolução, oxidação e redução, adsorção específica e troca de cátions. Segundo EPA (1999), a dissolução e/ou precipitação e a adsorção e/ou desorção são, em geral, os mais importantes processos que afetam a interação contaminante inorgânico/solo.

As soluções aquosas de cloreto de cobre e de potássio, utilizadas em diferentes concentrações, foram as mesmas estudadas por Boff (1999), Leite (2000), Basso (2003) e Silva (2005) em solos das formações Serra Geral e Botucatu e misturas, o que permitiu a comparação com os solos estudados. A escolha destas soluções reside no fato de estarem comumente presentes, na forma de íons e compostos, em resíduos urbanos, industriais e rurais.

O escasso conhecimento do comportamento dos solos tropicais frente a soluções contaminantes faz com que a aplicação de técnicas de remediação, a estimativa de risco ambiental e a modelagem matemática de plumas, fundamentadas em experiências e parâmetros de solos de clima temperado, sejam, por vezes, incorretas ou deficientes. Neste sentido, a presente pesquisa vem contribuir com a obtenção de dados de transporte e retenção das espécies químicas, típicas de solos de clima tropical úmido. Para tal, utilizou-se de dois solos residuais do Subgrupo Itararé que vem complementar, outras pesquisas em solos residuais (ex. Formação Botucatu, misturas das formações Botucatu e Serra Geral, Formação Corumbataí e Formação Rio Claro) na Bacia do Paraná no estado de São Paulo.

1.1. OBJETIVOS DA PESQUISA

Esta tese tem como objetivo avaliar o transporte e a retenção de substâncias inorgânicas, em materiais friáveis do Subgrupo Itararé, presentes no estado de São Paulo.

Para consecução desse objetivo foram necessárias:

- a) estimar o transporte e retenção dos íons Cu^{2+} , K^+ e Cl^- em materiais arenosos e argilosos do Subgrupo Itararé, por meio de ensaios de percolação com soluções aquosas em colunas de solos saturadas e de ensaios de equilíbrio em lote;
- b) identificar as mudanças mineralógicas e físico-químicas ocorridas nos solos compactados após migração e sorção de substâncias inorgânicas, por meio de correlação entre a composição química do percolado efluente e os íons associados aos minerais constituintes dos solos estudados;
- c) comparar a composição mineralógica e a capacidade de retenção iônica entre os solos arenoso e argiloso;
- d) simular a especiação iônica e a troca iônica na solução contaminante do solo para os íons Cu^{2+} , K^+ e Cl^- , utilizando o programa *PHREEQC* (PARKHURST & APPELO, 1999), e sua relação com os resultados mineralógicos das amostras de solos percoladas pelos contaminantes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. INTRODUÇÃO

São apresentados, a seguir, o local, a descrição e a amostragem dos materiais estudados, bem como os métodos de caracterização física, físico-química e mineralógica utilizados. Identificadas as características naturais dos materiais estudados, estes foram submetidos a ensaios laboratoriais de contaminação, denominados ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*) e ensaio de coluna, utilizando soluções iônicas inorgânicas aquosas. São também apresentados os procedimentos, equipamentos e métodos para obtenção dos parâmetros de transporte e retenção de contaminantes. Finalmente, descreve-se a sistemática do PHREEQC na modelagem de reações químicas e do transporte de soluções em colunas de solo.

2.2. LOCALIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Foram estudados dois tipos de materiais residuais do Subgrupo Itararé, um arenoso e outro argiloso, coletados em afloramentos na região leste do estado de São Paulo (Figura 2.1). A escolha destes materiais deveu-se à variação textural (teor de finos), fator este que tem reflexos importantes nas características mineralógicas e

físico-químicas do solo e, conseqüentemente, no transporte e na retenção dos contaminantes.

O material arenoso do Subgrupo Itararé proveio do município de Mogi Mirim e corresponde a uma rocha alterada, predominantemente arenosa, com coloração rosada a avermelhada clara. Foi coletado em um talude lateral de acesso à rodovia SP – 340, km 159, no sentido Mogi Mirim - Itapira, com coordenadas UTM 7.515.145 m e 295.964 m (zona 23 S) - (46°58'58" W /22°27'28" S).

O material argiloso do Subgrupo Itararé proveio do município de Capivari e corresponde a um solo residual jovem, argilo-siltoso, com coloração avermelhada variegada e porções brancas. Foi coletado em um talude lateral na rodovia do Açúcar, SP - 308, no sentido Piracicaba – Salto, com coordenadas UTM 7.445.119 m e 254.163 m (zona 23 S) - (47°23'59" W /23°05'04" S).



FIGURA 2.1. Mapa de localização da área de exposição do Subgrupo Itararé no estado de São Paulo. As amostras foram coletadas em cortes de rodovias, nos municípios de Mogi-Mirim e Capivari.

2.3. DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Os perfis de alteração dos dois tipos de materiais coletados não são mineralogicamente evoluídos e não possuem horizontes pedológicos bem delimitados.

O Subgrupo Itararé, de idade permo-carbonífera, é constituído por uma associação litológica de arenitos, siltitos, argilitos, conglomerados, ritmitos e

diamictitos, em geral de origem flúvio-glacial na região centro leste do estado de São Paulo. Na área de abrangência deste estudo, a unidade apresenta solo predominantemente arenoso, com granulometria fina a média, classificado como latossolo vermelho-amarelo (LVA) e associação argissolo vermelho-amarelo (PVA) nas porções mais sílticas (LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1984).

O termo “solo” não possui o mesmo significado em todas as ciências. Em geotecnia, Bueno & Vilar (1999) consideram que solos são misturas naturais de um ou diversos minerais, com ou sem matéria orgânica, que podem ser separados por processos mecânicos simples, tais como agitação em água ou manuseio. De maneira simplista, esses autores denominam solo, todo material que possa ser escavado sem o uso de explosivos ou mesmo martelo. Neste trabalho, empregou-se este conceito para solo, por tratar-se de materiais moderadamente ou facilmente escaváveis com o auxílio de uma enxada, podendo apresentar ainda vestígios de estruturas da rocha pretérita. De certa forma, esta definição, concorda com a EPA (1999) que se refere ao termo “solo” como todo material geológico inconsolidado e não somente a camada superficial apropriada no desenvolvimento das plantas.

As amostras coletadas, deformadas e indeformadas, foram retiradas à profundidade de 2 metros, desprezando-se a cobertura superficial a fim de atenuar os efeitos de substâncias como matéria orgânica e resíduos de ação antrópica.

Antes da coleta, uma capa superficial do talude foi retirada e descartada para remoção de raízes e plantas presentes. A amostragem do solo deformado foi feita manualmente com utilização de pá e enxada. As Figuras 2.2 e 2.3 mostram os afloramentos de onde foram retiradas as amostras dos solos residuais do Subgrupo Itararé, arenoso e argiloso.



FIGURA 2.2 – Coleta de amostra deformada, material arenoso.

No talude de coleta do material arenoso, o perfil foi constituído predominantemente de areia média a fina, siltosa, com níveis centimétricos arenosos mais grossos e conglomeráticos. As manchas de coloração esbranquiçada, com formas arredondadas e/ou alongadas, apresentaram cavidades internas em geral com vestígios de raízes; quando não muito profundas, estas porções foram removidas na coleta.

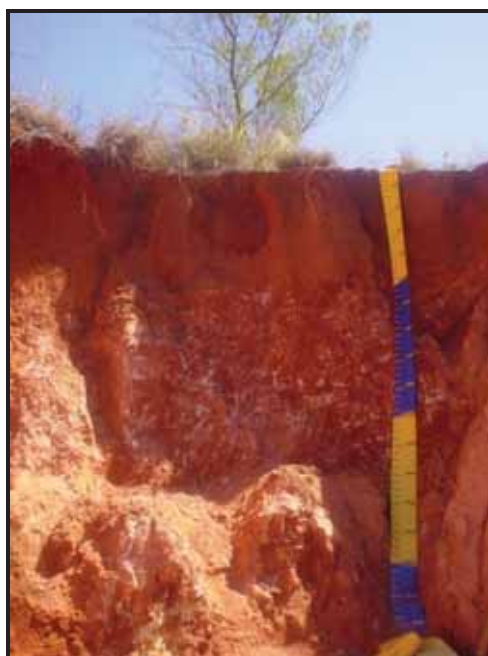


FIGURA 2.3 – Coleta de amostra deformada, material argiloso.

O perfil de alteração do solo arenoso apresentou, na porção superior, um horizonte superficial com cerca de 1/2 metro de espessura, de coloração rósea mais clara que o horizonte abaixo, contendo pouca matéria orgânica, concentração de óxidos e desenvolvimento de plantas (Figura 2.2). No horizonte abaixo, onde foram coletadas as amostras deformadas e indeformadas, tem-se uma rocha alterada, consolidada, sem cimentação e com feições erosivas de ravinamento superficial, como observado na Figura 2.4.

Este solo forneceu minerais e argilominerais pouco alterados e/ou reliquiares da rocha original.

No talude de coleta do material argiloso, o perfil de alteração foi constituído predominantemente de argila, silte e areia fina. O talude apresenta, na porção superior, um solo superficial com 1 metro de espessura, bem desenvolvido, de coloração avermelhada, contendo pouca matéria orgânica, concentração de óxidos e desenvolvimento de plantas (Figura 2.3). No horizonte abaixo, onde foram coletadas as amostras deformadas e indeformadas, tem-se um solo jovem, inconsolidado, com feições erosivas de ravinamento superficial, como pode ser observado na Figura 2.5.



FIGURA 2.4 – Vista do afloramento onde foram coletadas as amostras do solo de alteração de arenito homogêneo do Subgrupo Itararé.



FIGURA 2.5 – Vista do afloramento onde foram coletadas as amostras do solo de alteração de lamitos arenosos do Subgrupo Itararé.

Para cada um dos materiais do Subgrupo Itararé foram coletadas 4 amostras indeformadas, em 3 anéis de 50 mm de diâmetro e 1 de 100 mm de diâmetro, para determinação dos índices físicos de campo e caracterização mineralógica. A Figura 2.6 mostra a coleta de amostras indeformadas, com anéis de aço inox, no material arenoso de Mogi Mirim.

A sequência de procedimentos para coleta das amostras indeformadas, foi a seguinte:

- a) escavação do local de retirada do material;
- b) ajuste do anel metálico no material, pressionando-o levemente e provocando sua descida à medida que a amostra foi sendo talhada;
- c) corte da amostra em cunha, próximo à base do anel, para separá-lo do terreno;
- d) retirada do excesso de material e rasamento do topo e da base da amostra;
- e) anéis metálicos com a amostra foram devidamente embalados em papéis filme e alumínio, e transportados para o laboratório em caixas de isopor, para evitar modificações em sua umidade natural e exposição à luz. Cabe ressaltar, que não foi necessário o revestimento das amostras com parafina, devido a curta distância entre o local de amostragem e o laboratório.

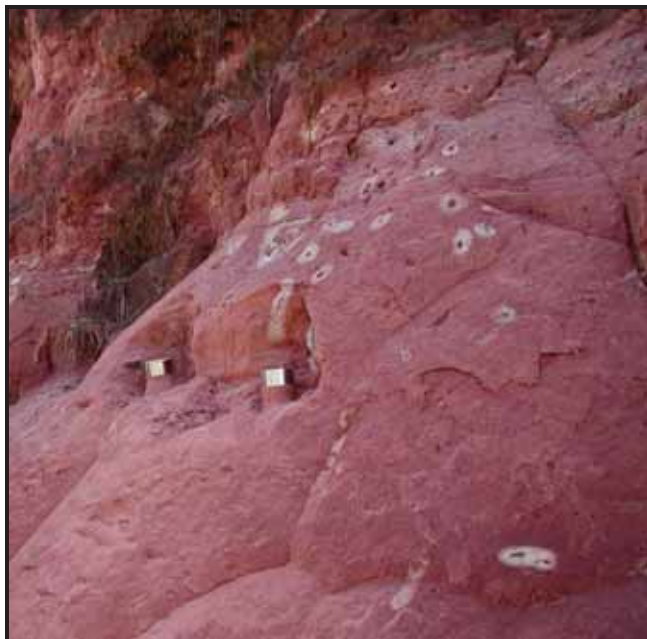


FIGURA 2.6 – Coleta de amostras indeformadas com anéis de inox, em material arenoso do Subgrupo Itararé.

2.4. TRATAMENTO DOS MATERIAIS COLETADOS

Foram retirados cerca de 200 kg de amostra deformada de cada material estudado do Subgrupo Itararé, identificados como ITA-ARE (material arenoso) e ITA-ARG (material argiloso). Levados ao laboratório, esses materiais foram submetidos à secagem (ao ar e à sombra), destorroamento, homogeneização e peneiramento (em malha # 4).

Cada material foi disposto sobre uma lona plástica e em local coberto. Depois de destorroados, foram homogeneizados manualmente, com auxílio de um rastelo, e armazenados em sacos plásticos (Figura 2.7).

A quantidade amostrada justifica-se pela manutenção de um estoque suficiente para todos os corpos-de-prova usados nos ensaios de percolação e em repetições, quando necessárias.



FIGURA 2.7 – Exposição do material arenoso do Subgrupo Itararé para secagem e homogeneização.

2.5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Esta etapa do trabalho consistiu na avaliação de solos do Subgrupo Itararé, arenoso e argiloso, a partir da caracterização física, físico-química e mineralógica. O conhecimento das características naturais destes materiais é essencial na interpretação dos resultados dos ensaios de transporte e atenuação.

2.5.1. Caracterização Física dos Materiais Estudados

2.5.1.1. Índices físicos

A umidade natural dos solos ITA-ARE e ITA-ARG do Subgrupo Itararé, nas amostras deformadas, foi determinada em laboratório, no mesmo dia da coleta. Valores médios de umidade foram obtidos com base em 3 determinações para cada um dos materiais estudados.

Os índices físicos umidade natural (w_{anel}), massa específica (ρ), massa específica seca (ρ_d), porosidade (n), índice de vazios (e) e grau de saturação (S_r) foram determinados, em laboratório, utilizando as amostras indeformadas. O procedimento executado, que permitiu estimar os índices físicos, seguiu as etapas abaixo:

- a) determinação do volume e da área dos anéis, a partir da massa, altura e diâmetro;
- b) rasamento dos excessos de solo no anel;
- c) pesagem do anel + solo úmido;
- d) imersão do anel + solo + papel filtro na base, durante 24 horas, em um recipiente com água deionizada suficiente para cobrir 1/3 da superfície do anel;
- e) pesagem do anel + solo saturado;
- f) extração do solo saturado do anel e colocação em cápsulas;
- g) pesagem das cápsulas + solo saturado, após secagem em estufa por 24 horas;
- h) determinação do teor de umidade por meio de estufa (ABNT – NBR 6457/86).

O princípio desta determinação é o preenchimento dos vazios por meio da saturação com água, por capilaridade, de corpo de prova indeformado, que mantém características próximas às de campo.

2.5.1.2. Análise Granulométrica Conjunta

O ensaio de granulometria conjunta foi realizado segundo a norma da ABNT - MB 32 (NBR7181), para os solos arenoso (ITA-ARE) e argiloso (ITA-ARG) do Subgrupo Itararé. Este ensaio compreende duas etapas: peneiramento (areia e pedregulho) e sedimentação (silte e argila). Nesta segunda, utilizou-se o defloculante hexametáfosfato de sódio (Na_3PO_4) para se obter uma melhor desagregação das partículas. As peneiras utilizadas no ensaio foram padronizadas conforme ABNT-EB22 (NBR 5734/80).

Foram também realizados ensaios granulométricos, sem o uso de defloculante, com os solos ITA-ARE e ITA-ARG. Este procedimento teve o objetivo de analisar o comportamento das partículas no solo e a influência de microagregados lateríticos e *peds*, comuns em solos tropicais. Este ensaio consistiu em deixar a amostra em repouso por 12 horas, somente em água deionizada; em seguida, a amostra foi dispersada e transferida para uma proveta e, após 12 horas, procedeu-se ao peneiramento e à sedimentação. A finalidade deste ensaio foi obter

valores da granulometria natural e verificar a variação entre o solo estruturado e o solo defloculado.

Após o ensaio granulométrico com e sem defloculante, o material arenoso do Subgrupo Itararé, retido nas peneiras nº 10 e 16 (com aberturas de 2,0 e 1,2 mm), foi observado em lupa binocular.

Com o objetivo de melhor definir as características texturais do material amostrado, foram feitos ensaios granulométricos em triplicata.

2.5.1.3. Massa Específica dos Sólidos (ρ_s)

O ensaio de massa específica dos sólidos seguiu a proposta da ASTM - D854 e os procedimentos descritos por Nogueira (1995). Este índice fornece uma estimativa da massa específica dos minerais constituintes no solo e também é usado em diferentes correlações. O ensaio consiste em simples pesagem de solo + água deionizada e deaerada em picnômetro em diferentes temperaturas.

2.5.1.4. Compactação

Este ensaio foi realizado com a finalidade de determinar, além da umidade ótima (w_{ot}) e da massa específica seca aparente máxima ($\rho_{dm\acute{a}x}$), os campos no ramo seco e úmido da curva de compactação. Para a realização desse ensaio utilizou-se a norma ABNT - MB33 (NBR7182). A energia de compactação usada foi próxima à do Proctor Normal, resultando em uma energia de 583 KJ/m³ por unidade de volume.

Os parâmetros obtidos a partir do ensaio de compactação permitiram a determinação e o controle do grau de compactação (GC) das colunas de solo compactadas no ensaio de percolação.

2.5.1.5. Limites de Consistência

Os ensaios de limite de liquidez (LL), limite de plasticidade (LP) e limite de contração (LC) foram realizados segundo as normas da ABNT – MB 30 (NBR6459), ABNT – MB 31 (NBR9180) e ABNT – MB 55 (NBR7183), além de também atender às

recomendações de Nogueira (1995). Para o ensaio de limite liquidez, utilizou-se o aparelho de Casagrande.

Denominados Limites de Atterberg, os ensaios de LL e LP são utilizados para identificar, descrever e classificar os solos, sendo base para caracterização das propriedades mecânicas do solo.

O limite de contração permite a determinação da variação de volume do solo, em função da perda de água (teor de umidade); é o teor de umidade a partir do qual o solo não mais se contrai, apesar de continuar a perder peso, em função da perda de água por secagem. O índice de vazios permanece o mesmo até a amostra ficar totalmente seca, com os espaços ocupados pela água sendo substituídos pelo ar.

A atividade de Skempton indica a influência das propriedades mineralógicas e da química-coloidal da fração argila nas características geotécnicas dos solos com argila. Este parâmetro foi determinado pela seguinte equação (VARGAS, 1977):

$$A_s = \frac{IP(\%)}{(\% < 2\mu m)} \quad (1)$$

onde A_s é a atividade de Skempton e IP é o índice de plasticidade. Quando $A_s < 0,75$, pouco ativo; A_s de 0,75 a 1,25, normal; e $A_s > 1,25$, muito ativo.

2.5.2. Caracterização Físico-Química dos Materiais Estudados

2.5.2.1. Condutividade Elétrica do Extrato Aquoso

A condutividade elétrica fornece uma estimativa da concentração de sais solúveis presentes no extrato aquoso do solo. Para a realização deste ensaio seguiu-se o procedimento de Camargo et al. (1986), utilizando a proporção de solo/água de 1:1. Este procedimento consiste na agitação manual de 100g de solo em 100 mL de água deionizada, por trinta segundos, a cada 1/2 hora, durante 2 horas. Em seguida, filtra-se a solução (papel quantitativo 2,5 μm) e procede-se à leitura no condutivímetro. O condutivímetro utilizado neste ensaio é da marca ANALYSER, modelo 650.

2.5.2.2. pH em H₂O, pH em KCl e pH em CaCl₂

A determinação do pH em água e em cloreto de potássio (1 mol L⁻¹) foi realizada segundo método proposto por Camargo *et al.* (1986). Para a medida do pH foi utilizada a proporção 1:2,5 de solo/solução e para agitação da suspensão foi utilizado dispersor rotativo (Figura 2.8). O pH foi determinado somente depois de atingido o equilíbrio da suspensão. O equipamento utilizado nesta determinação foi um phmetro da marca Digimed, modelo DM21.

O resultado da diferença entre o pH KCl e o pH H₂O define a variação do potencial hidrogeniônico (ΔpH). O sinal e a magnitude do ΔpH correspondem aos das cargas existentes na superfície das partículas (MEKARU & UEHARA, 1972).

A determinação do pH em CaCl₂ foi feita no laboratório do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ – USP e seguiu a norma EMBRAPA/CNPS (1997) e Raij *et al.* (2001), tendo sido utilizada solução de CaCl₂ a 0,01 mol L⁻¹, na proporção de 1:2,5 de solo/solução. Para agitação da suspensão usou-se uma mesa agitadora.

O Ponto de Carga Zero (PCZ) representa o pH da solução em equilíbrio com o solo no qual a carga elétrica líquida total na superfície das partículas é nula (RAIJ, 1973). Neste ponto, há uma mesma quantidade de cátions e ânions (H⁺ + OH⁻) adsorvidos na superfície. Este parâmetro foi obtido utilizando a equação proposta por KENG & UEHARA (1974): PCZ = 2 pH KCl – pH H₂O. Outro método para determinação do PCZ é descrito no item seguinte.



FIGURA 2.8 – Dispersor rotativo tipo “Wagner” utilizado na determinação de pH KCl e pH H₂O.

2.5.2.3. Ponto de Efeito Salino Zero e Carga Superficial Líquida

O método de Camargo *et al.* (1986) permite a determinação do Ponto de Efeito Salino Zero (PESZ) que, em termos operacionais, é considerado como próximo ao PCZ no solo. Este método, adaptado de Uehara & Gillman (1981), baseia-se em curvas de titulação potenciométrica de ácidos e bases, na presença de eletrólitos indiferentes (KCl), com forças iônicas diferentes (3 concentrações diferentes).

O procedimento do ensaio consiste em pesar 4 g de solo passado na peneira # 10 (2 mm) e seco ao ar em recipientes de 50 ml, de modo a formar três séries de 8 recipientes. O KCl foi utilizado com concentrações de 0,1N, 0,01N e 0,001N. O HCl serviu como ácido titulante, nas concentrações de 0,002, 0,004 e 0,006N, e o NaOH como base titulante, nas concentrações de 0,002, 0,004, 0,008 e 0,0016N. As suspensões foram homogeneizadas logo após a adição de cada componente e ficaram em repouso por 4 dias, durante os quais foram agitadas ocasionalmente, para depois medir o pH.

O PESZ foi determinado por meio gráfico, construído a partir dos resultados experimentais da titulação potenciométrica, sendo igual ao valor do pH correspondente ao ponto de interseção das curvas estabelecidas para diferentes concentrações salinas. Essas curvas relacionam as quantidades de H^+ e OH^- , adsorvidos por amostra de solo, aos valores de pH atingidos pelas suspensões na condição de equilíbrio (RAIJ & PEECH, 1972).

Para estimativa dos valores de H^+ e OH^- e elaboração das curvas de titulação, foi confeccionada uma planilha eletrônica de cálculo no programa *Excel* (2003).

Nas soluções de KCl 0,1/0,01/0,001 N, contendo as séries eletrolíticas de HCl e de NaOH, calculou-se a quantidade de H^+ (mol/L) e de OH^- (mol/L), com base nas medidas de pH e nas concentrações iniciais de HCl e de NaOH. Nos cálculos foram usadas as seguintes formulações: $[H^+] = 10^{-pH}$ mol/L e $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-pH}$ mol/L.

A planilha eletrônica incluiu o cálculo dos seguintes parâmetros: H^+ (mol/L), OH^- (mol/L), ΔH^+ solo (mol/L), ΔOH^- solo (mol/L), e para estes valores transformados em mol/20 mL e na unidade meq/100g. A última unidade foi utilizada na construção dos gráficos.

Os valores obtidos de quantidade adsorvida de H^+/OH^- (meq/100g) e pH foram colocados em diagrama cartesiano, e o ponto de interseção das curvas

(PESZ) foi determinado manualmente. Além desse valor, o ponto de intersecção das curvas ainda fornece uma indicação sobre a magnitude e o sinal da carga líquida permanente (σ_H) na superfície do solo (SINGH & UEHARA, 1986).

2.5.2.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Complexo Sortivo

Para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) e da superfície específica (SE) foram utilizados os métodos de adsorção do azul de metileno, descrito por Pejon (1992), e o da soma das bases e alumínio trocável, segundo Raji *et al.*(2001).

As determinações de CTC nos solos do Subgrupo Itararé foram realizadas em triplicatas, pelos dois métodos (adsorção de azul de metileno e soma das bases e alumínio trocável).

- **CTC – adsorção de azul de metileno**

O azul de metileno (nome popular) ou cloridrato de metiltiamina é um corante orgânico que apresenta a composição $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$. O princípio físico-químico da reação está relacionado à substituição dos cátions adsorvidos pelos argilominerais, como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ , pelo cátion corante. Sendo um processo de adsorção irreversível, o ensaio mede diretamente a capacidade de troca e a superfície específica destes cátions.

O cálculo da CTC é dado pela seguinte equação:

$$CTC = \frac{v_a \times C \times 100}{M} \quad (2)$$

onde v_a é o volume da solução de azul de metileno (ml), C é a concentração da solução de azul de metileno (N) e M é a massa de solo seco (g).

A superfície específica dos argilominerais (área interna + externa) é a área recoberta por uma camada monomolecular de cátions azul de metileno. Uma vez conhecida as dimensões desta molécula é possível calcular a área total. Portanto, a

superfície específica do material ensaiado pode ser calculada por meio da seguinte equação:

$$SE = \frac{3,67 \times v_a}{M} \quad (3)$$

onde SE é a superfície específica, v_a é o volume da solução de azul de metileno gasto (ml) e M é a massa do solo seco (g).

Utilizou-se a concentração da solução de azul de metileno a 1,5 g/l (seco), pelo fato de solos de regiões tropicais apresentarem a fração argilosa constituída predominantemente por minerais de baixa capacidade de adsorção. Os solos empregados no ensaio foram passados na peneira # 10 (2 mm) e # 200 (< 0,075 mm) e a quantidade de solo arenoso e argiloso utilizada no ensaio foi de 4g e 3 g, respectivamente.

Um dos cuidados na realização do ensaio de CTC pelo método de azul de metileno foi a determinação do pH da suspensão de solo e azul de metileno, logo após a finalização do ensaio.

A importância desta determinação nos solos tropicais deve-se às mudanças das cargas elétricas (negativas e positivas) na superfície dos argilominerais, em função de variações no pH da solução. Comum nos argilominerais do grupo da caulinita, esta mudança de cargas elétricas na superfície pode interferir no volume de azul de metileno adsorvido e gerar erros na determinação da CTC. Valores de pH muito baixos podem promover o aparecimento de cargas positivas, o que diminuiria os valores da CTC. Segundo Cuisset (1980, *apud* PEJON 1992), a variação da capacidade de troca de cátions em função de mudanças no pH é da ordem de 1,0 a 1,5 meq/100g, para uma variação de pH de 2 a 8.

• CTC a pH 7 – Complexo Sortivo

Esta determinação foi realizada no laboratório do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ – USP. O complexo sortivo consiste na soma das bases (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) e da acidez total (H^+ e Al^{3+}), ou seja, cátions básicos e ácidos.

O princípio do método da soma das bases é a extração dos íons Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} adsorvidos nos argilominerais, a partir de uma resina de troca iônica. Esse

método se processa em meio aquoso, sem o emprego de soluções salinas, o que é uma vantagem, pois a força iônica da solução durante a extração é muito baixa e apenas os íons passíveis de serem extraídos pela resina são contabilizados na CTC (RAIJ *et al.*, 2001).

O solo empregado nesta determinação foi passado na peneira # 10 (2 mm).

Para extrair o K^+ da resina trocadora de íons, utilizou-se solução Mehlich – 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) na relação solo:solução 1:10; a determinação da concentração foi feita por fotometria de emissão de chama.

Os teores trocáveis de Ca^{2+} e Mg^{2+} do solo foram extraídos utilizando cloreto de amônio 0,8 mol L⁻¹ em HCl 0,2 mol L⁻¹; a determinação dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foi feita por espectrofotometria de absorção atômica (RAIJ *et al.*, 2001).

A acidez total ($H^+ + Al^{3+}$), medida com solução-tampão a pH 7, foi determinada empregando-se o método do pH SMP – Shoemaker, Mclean e Pratt. O procedimento para estimativa do $H^+ + Al^{3+}$ consiste na determinação do pH do solo em solução de $CaCl_2$ e do pH após a adição da solução-tampão SMP; o valor de pH obtido desta diferença é correlacionado a uma curva de calibração entre os valores do pH SMP de solos e os valores de $H^+ + Al^{3+}$ determinados pelo método do acetado de cálcio (QUAGGIO *et al.*, 1985, *apud* RAIJ *et al.*, 2001).

A obtenção de $H^+ + Al^{3+}$, a partir da curva de correlação para solos do estado de São Paulo, pode ser calculada pela equação:

$$\boxed{(H + Al) = 23505e^{-1,0537 pH_{SMP}}} \quad (4)$$

onde (H+Al) é a acidez total (mmol/dm³).

A partir dos resultados obtidos, calculou-se:

- a) a soma das bases (SB) = teores de $K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$;
- b) CTC a pH = 7,0 = soma dos teores dos cátions trocáveis (SB) e da acidez potencial (H+Al).

2.5.2.5. Teor de Matéria Orgânica

Esta determinação foi realizada em amostras triplicatas no laboratório do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ – USP e seguiu o método descrito em Rajj *et al.*(2001).

A matéria orgânica foi determinada por método colorimétrico, após digestão de solo por solução sulfocrômica, aferido contra o método que emprega a titulação, conhecido como Walkley-Black (1934). Desta forma, a obtenção dos valores de M.O. é feita de forma indireta, por meio de uma curva padrão que relaciona as quantidades de M.O. e a absorvância do extrato preparado.

O método Walkley-Black considera que a quantidade de íons dicromatos reduzidos (Cr^{3+}) equivale à quantidade de carbono orgânico.

O procedimento analítico utilizado foi oxidação da matéria orgânica a CO_2 , via úmida, com dicromato de sódio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico. Em seguida, realizou-se a leitura colorimétrica do íon Cr^{3+} reduzido pelo carbono orgânico. Os resultados foram calculados a partir da curva-padrão, preparada com solos de diferentes teores de matéria orgânica e determinados pelo método de titulação Walkley-Black.

2.5.2.6. Determinação de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 e SiO_2

A determinação do Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 e SiO_2 foi realizada no laboratório do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ – USP e seguiu a norma EMBRAPA/CNPS (1997), com algumas modificações. Empregou-se o método do ataque sulfúrico, cujo objetivo é dissolver os minerais secundários do solo (argilominerais e óxidos) e assim determinar o percentual de Fe, Al, Mn, Si e Ti, considerados próximos aos da fração coloidal do solo. Outro fim é a verificação do grau de intemperismo do solo por meio das relações moleculares K_i e K_r , muito utilizada no meio agrônomo.

Este ensaio foi realizado em amostras triplicatas e teve o acompanhamento da pesquisadora.

Como alguns minerais primários podem ser atacados pelo ácido sulfúrico, este método é indicado para solos muito intemperizados, onde a presença de minerais primários susceptíveis ao ataque sulfúrico 1+1 é desprezível.

Após o ataque com ácido sulfúrico 1+1, a solução foi filtrada e, a partir do extrato do ataque, foram determinados os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e MnO . O resíduo remanescente no papel-de-filtro foi usado no ataque alcalino com $NaOH$ a 30%, no qual ocorreu somente a solubilização do silicato dos argilominerais, formando silicato de sódio. SiO_2 foi precipitada usando H_2SO_4 e HNO_3 concentrados, para posterior determinação de seu teor .

Os elementos Fe e Mn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, o Si por gravimetria, o Ti por colorimetria e o Al por titulação/complexação mediante a adição de um reativo-padrão ($ZnSO_4$) e um indicador (solução alcoólica de ditizona).

Os índices Ki e Kr foram obtidos a partir das relações entre os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . O índice Ki é a relação molar entre o silício e o alumínio, e Kr relaciona silício com óxidos de ferro e alumínio, segundo as equações 5 e 6:

$$Ki = \frac{(\%SiO_2) \times 1,7}{(\%Al_2O_3)} \quad (5)$$

$$Kr = \frac{(\%SiO_2) \times 1,7}{(\%Al_2O_3) + (\%Fe_2O_3 \times 0,64)} \quad (6)$$

Uma aplicação importante deste índice é avaliar qualitativamente a composição mineralógica da fração argila do solo. Os valores de Ki dos principais minerais secundários encontram-se na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Valores de Ki dos principais argilominerais.

Argilominerais	Ki
gibbsita	0
caulinita	2,0
vermiculita	3,8
montmorilonita	4,4
ilita	5,2

2.5.3. Caracterização Mineralógica das Frações Silte e Argila

Os métodos utilizados para descrição e análise foram: Análise Térmica Diferencial (ATD), Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A determinação da composição mineralógica por ATD e DRX

utilizou em amostras de solo na fração menor que 0,037 mm (passada na peneira #400).

2.5.3.1. Análise Térmica Diferencial

O ensaio foi executado em condições atmosféricas do ambiente, com aquecimento de 0 a 1000 °C e velocidade de aquecimento de 12,5 °C/ min. Utilizou-se aproximadamente 1g de solo seco em estufa a 60°. As interpretações mineralógicas do termograma basearam-se nos trabalhos de Souza Santos (1989) e Mackenzie (1957).

2.5.3.2. Difração de Raios X

Foram confeccionadas 3 lâminas e 1 pastilha com cada solo, ITA-ARE e ITA-ARG, do Subgrupo Itararé, além de, 3 lâminas com solo argiloso tratado para remoção do ferro. Os métodos utilizados na preparação foram o de sedimentação por suspensão em lâminas de vidro e o da pastilha para determinação da amostra total.

O preparo das lâminas seguiu os procedimentos abaixo:

- a) utilizou-se amostra passada na peneira malha # 400;
- b) aproximadamente 3,0 g de amostra foi colocada em suspensão com 80 ml de hexametáfosfato de sódio (45,7 g/L) e 320 ml de água destilada;
- c) efetuou-se dispersão inicial com auxílio de um dispersor mecânico por 10 min, e em seguida a suspensão permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas, para que o agente dispersor pudesse agir;
- d) transferiu-se a suspensão para um pequeno pirex, com um suporte para a lâmina em seu interior;
- e) colocou-se a lâmina no interior da suspensão após cinco minutos de repouso, tempo necessário para que a fração grossa se depositasse no pirex e não na lâmina;
- f) o tempo de sedimentação foi de 12 horas, sendo que após esse período a solução foi retirada para secagem da lâmina.

No preparo da pastilha (amostra total) foi utilizado material passado na peneira malha # 10 e seco ao ar, que foi compactado e rasado sua superfície na cavidade central de uma lâmina de plástico.

As amostras das lâminas foram submetidas aos seguintes tratamentos: normal, com etilenoglicol (solvatação) e aquecimento a 550°C, em mufla, durante três horas. As lâminas foram analisadas no difratômetro Siemens D5000 do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro. O equipamento utiliza um tubo ânodo de cobalto e filtro de ferro; foi operado com corrente de 25 mA e diferença de potencial de 35 KV no tubo de raios X. Como condições do ensaio, utilizou-se a velocidade de varredura de 0,05°/min, num intervalo de 3 a 70° 2θ . Os resultados de 2θ (ângulo de reflexão) e I (intensidade de contagem) foram inseridos no programa computacional *EVA 3.09* para a confecção dos diagramas e identificação dos picos de minerais, que também foram identificados com o auxílio da tabela fornecida por Brown & Brindley (1984).

Em função da pequena concentração de óxidos de ferro (hematita α -Fe₂O₃, goetita α -FeOOH e lepidocrocita γ -FeOOH) na amostra ITA-ARE, não houve necessidade de remoção do ferro livre antes de confeccionar as lâminas.

2.5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica foi efetuada no ED – SEM Energy Dispersive Scanning Electron Microscope, Modelo LEO 430, juntamente com um analisador de energia dispersiva (EDS) e detectores de elétrons secundários e retroespalhados (*Backscattered*), no laboratório de microscopia do Instituto de Geociências da UNICAMP – Campinas. O funcionamento do MEV consiste de uma coluna óptica – eletrônica, uma câmara para amostra, sistema de vácuo, sistema de controle eletrônico e sistema de obtenção de imagens. Um canhão gera um feixe de elétrons de 20 keV, que passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe incide sobre a amostra e, por meio de bobinas deflectoras, percorre uma varredura sobre uma pequena região da amostra.

O EDS (energy dispersive X-ray detector) é um acessório do MEV que proporciona a identificação de elementos químicos em cada ponto observado,

auxiliando na identificação mineralógica. O mecanismo aplicado é a captação da emissão do feixe de elétrons que incide sobre um ponto do mineral. Os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos; ao retornarem à posição inicial, liberam energia, que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar os elementos químicos presentes.

As microfotografias e análises em EDS foram feitas em amostras (fragmentos) de solos extraídas dos materiais ITA-ARE e ITA-ARG indeformados, não contaminados, do Subgrupo Itararé. Esta análise teve a finalidade de comparar a mineralogia e a estrutura dos argilominerais.

As amostras apresentam aproximadamente 2 cm de altura e comprimento, foram secas à sombra e armazenadas em recipiente contendo sílica gel. Após serem fixadas em bases de alumínio (*stubs*) com auxílio de fita adesiva com dupla face, essas amostras receberam uma cobertura de aproximadamente 20 nm de liga ouro-paládio, por meio de metalizador, para posterior análise ao MEV.

2.6. SOLUÇÕES INORGÂNICAS E CONCENTRAÇÕES

Neste item são abordados o preparo, as concentrações e os métodos de análise química das soluções inorgânicas utilizadas nos ensaios de equilíbrio em lote e de percolação em colunas de solo, para estudo dos íons K^+ ; Cu^{2+} e Cl^- .

2.6.1. Preparação e Armazenamento

As soluções contaminantes de KCl e $CuCl_2$ foram preparadas nas seguintes concentrações: 250 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L em relação aos íons K^+ e Cu^{2+} .

As soluções foram preparadas em volumes de 20 litros cada e armazenadas em galões devidamente limpos e identificados, permanecendo em ambiente com temperatura controlada (20°C). A massa dos reagentes KCl e $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ foi calculada por estequiometria de cada composto, com base no peso atômico.

Após a preparação das soluções, foram determinados os parâmetros físico-químicos e realizada a análise química quantitativa para confirmar os valores das concentrações dos íons em estudo (Cu^{2+} , K^+ e Cl^-).

Foram utilizadas soluções do mesmo reservatório de armazenagem nos ensaios de coluna e de equilíbrio em lote. Quando esgotada a solução do reservatório de armazenagem, novas soluções foram preparadas e analisadas quimicamente antes da utilização nos ensaios.

2.6.2. Concentrações

A Tabela 2.2 apresenta os parâmetros físico-químicos e a concentração analisada dos íons das soluções, usadas nos ensaios de coluna e de equilíbrio em lote. Foram utilizadas soluções com altas concentrações iônicas com o intuito de verificar algum tipo de transformação físico-química e mineralógica.

Outras concentrações iônicas utilizadas nos ensaios de equilíbrio em lote são descritas no item 2.7.

TABELA 2.2 – Valores mínimos e máximos das concentrações e dos parâmetros, físico-químicos das soluções usadas nos ensaios de coluna (fluxo ascendente e descendente) e de equilíbrio em lote, nos solos ITA-ARE e ITA-ARG.

Solução	Concentração iônica mg/L		pH	Eh mV	CE $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
	cátion	ânion			
KCl	242 – 251	227 – 247	6,18 - 6,64	308 - 350	906 - 928
KCl	490 – 496	457 – 474	5,32 - 5,98	214 - 306	1720 - 1835
KCl	973 – 1011	925 – 927	5,1 - 5,81	315 - 329	3310 - 3630
CuCl_2	235 – 279	282 – 333	4,95 - 5,40	400 - 452	918 - 987
CuCl_2	500 – 582	581 – 631	4,69 – 5,29	402 - 427	1785 - 1832
CuCl_2	1002 – 1163	1130 – 1188	4,57 – 5,07	404 - 448	3370 - 3440

2.6.3. Análise Química Quantitativa

As análises químicas quantitativas das amostras dos ensaios de coluna (percolação com água deionizada e solução CuCl_2 e KCl) e dos ensaios de equilíbrio

em lote foram realizadas no laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica, do Departamento de Geologia Aplicada, e no laboratório de Geoquímica, do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/UNESP, Campus Rio Claro. A metodologia seguiu o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater-20th Edition (1998).

Para diluição das amostras utilizou-se uma micropipeta calibrada, marca RAININ, modelo edp, 1000 µL. As diluições foram de 1:10 nas amostras de menor condutividade elétrica e 1:100 nas de maior condutividade elétrica.

O potássio em altas concentrações foi determinado por meio de espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), utilizando um espectrofotômetro marca GBC, modelo 906 AA.

A concentração de cobre e demais cátions metálicos (Pb, Ni, Mn, Co, Cr, Fe, Al, Si, Ba, Cd, Li, V, Zn) foi quantificada por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES), marca ARL, modelo 3410, com sistema de mini tocha e nebulização ultrassônica, marca CETAC, modelo U5000AT+.

O íon cloreto foi analisado por duas técnicas: cromatografia iônica (baixas concentrações) e titulação volumétrica de precipitação (altas concentrações). Este último foi escolhido para diminuir o erro de diluição, uma vez que na cromatografia iônica o limite de quantificação estabelecido é da ordem de ppb, sendo necessária uma razão alta de diluição em amostras de alta concentração e, assim, um pequeno volume a mais ocasionaria um erro grande da análise.

A análise do cloreto em altas concentrações foi efetuada pelo do método argentométrico (4500 – Cl), descrito por Alpha Standard Methods (1995). Este método consiste na titulação da amostra utilizando o nitrato de prata (AgNO_3). Na amostra adiciona-se NaOH, para aumentar o pH e promover as reações químicas, e o cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador, que torna a solução amarela. Ao adicionar o nitrato de prata à amostra, por meio de uma bureta graduada, ocorre a reação formando cloreto de prata (AgCl). Ao término desta reação, inicia-se a reação entre o indicador e o nitrato de prata, formando o cromato de prata. A mudança da coloração da solução, tornando-se alaranjada, indica o final da análise. O cálculo da concentração de íons cloreto (mg/L) na amostra é dado por:

$$Cl^{-} = \frac{35450(V_{ta} - V_{tb})N}{v_i} \quad (7)$$

onde V_{ta} é o volume utilizado (mL) na titulação da amostra; V_{tb} o volume utilizado (mL) na titulação do branco; N o normalidade do $AgNO_3$ (N); v_i o volume inicial da amostra (mL).

A técnica de cromatografia iônica foi utilizada para determinação da concentração dos íons Ca, K, Mg, Na, PO_4 , SO_4 , F, Cl, NO_3 , P, e Sr. Esta técnica foi utilizada nas amostras de água deionizada do percolado efluente e nas soluções de baixa concentração, quando necessária pequena diluição ou nenhuma. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo iônico, marca Metrohn, modelo 761.

As amostras analisadas por cromatografia iônica foram filtradas em conjunto Millipore, utilizando filtros de 0,45 μm , a fim de evitar a contaminação das colunas de cátion e de ânion por materiais estranhos, danificando o equipamento.

2.7. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Este ensaio teve a finalidade de analisar o comportamento sorcivo dos solos estudados em relação às soluções inorgânicas, quantificando a fase sorvida dos contaminantes envolvidos. O parâmetro avaliado é o K_d (coeficiente de distribuição ou partição), que é obtido por meio de modelos de isotermas. Apresenta-se a seguir os procedimentos do ensaio, os métodos de construção de isotermas e a estimativa dos parâmetros de retenção.

2.7.1. Procedimentos de ensaio

O ensaio de equilíbrio em lote consistiu na mistura em série (batelada) de um volume determinado de solução, mono iônica ou multi iônica, com diferentes concentrações, em uma quantidade de solo fixa; o solo saturado com esta solução é agitado por um período que varia de horas a dias até atingir o equilíbrio físico-

químico. Após o término da agitação, faz-se a separação da suspensão e analisa-se quimicamente a solução de cada mistura.

A quantidade de soluto retida pela parte sólida do solo (S) é determinada pela diferença entre a concentração inicial do soluto da solução (C_0) e a concentração de equilíbrio físico-químico (C_e), após o tempo de mistura, considerando o volume de solução e a massa de solo usado.

O resultado do ensaio, quando disposto graficamente em um diagrama cartesiano expresso em S (massa de contaminante sorvido/massa unitária de solo) *versus* C_e (concentração de equilíbrio), é denominado isoterma de sorção. A nomenclatura isoterma refere-se às condições de temperatura estável durante os ensaios.

Os parâmetros de retenção são obtidos a partir da função (modelos linear, Freundlich e Langmuir) que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Nesta pesquisa, os ensaios foram realizados seguindo a norma EPA (Environmental Protection Agency, 1992), de autoria de Roy *et al.* (1992), com modificação do equipamento e da velocidade de rotação em relação às recomendadas pelos autores.

As etapas do ensaio sugeridas pela EPA e executadas foram:

- I. determinação da razão solo:solução;
- II. determinação do tempo de equilíbrio; e
- III. realização do ensaio CSI (razão solo:solução constante)

Na execução do ensaio, alguns procedimentos foram adotados, tais como:

- a) temperatura controlada durante o ensaio em local climatizado, com valores entre 20 ± 2 °C;
- b) usou-se um agitador rotativo tipo “Wagner”, o mesmo da determinação do pH do solo (Figura 2.8 item 2.5.2.2.);
- c) velocidade de rotação de 40 rpm, a mesma usada em Leite (2001);
- d) na agitação utilizou-se erlemeyers de vidro de 250 mL, com tampas de rolha de borracha;

e) os materiais arenoso e argiloso foram filtrados com papel filtro quantitativo Whatman 42[®].

Nas etapas I e III do ensaio, os parâmetros físico-químicos como pH, Eh e condutividade elétrica foram determinados nas soluções iniciais (C_0) e de equilíbrio (C_e) e no branco da amostra.

Amostras líquidas provenientes da separação das fases, após filtragem, foram armazenadas em recipientes de polipropileno e mantidas sob refrigeração até a análise química.

Os solos empregados no ensaio foram secos à sombra, passados em peneira 2mm (#10) e tiveram sua umidade determinada, para então calcular-se a massa de solo utilizada no ensaio. A equação usada na correção da umidade do solo é:

$$M_{solo.umido} = M_{solo.seco} [1 + (w / 100)] \quad (8)$$

onde $M_{solo.umido}$ é a massa de solo; $M_{solo.seco}$ é a massa de solo desejada; e w umidade higroscópica.

As etapas realizadas nos ensaios de equilíbrio em lote serão detalhadas nos itens 2.7.2, 2.7.3 e 2.7.4.

2.7.2. Determinação da Razão Solo:Solução (RSS)

Para determinação da razão solo:solução foi realizado um teste prévio, com tempo de agitação de 24 horas, em que variou-se as quantidades de material sorvente (solo), mantendo-se constante a concentração da solução. Este teste visa à escolha da quantidade de solo em função de uma concentração de solução em que o soluto é sorvido de maneira satisfatória.

Roy *et al.* (1992) recomendam que a escolha da razão solo:solução esteja entre 10% e 30% de quantidade sorvida da maior concentração de soluto utilizada no ensaio. Segundo estes autores, valores situados dentro desse intervalo promovem uma diminuição distinguível na concentração do soluto, que é estatisticamente aceitável em relação à concentração inicial.

A razão escolhida foi usada na determinação do tempo de equilíbrio e na construção de isotermas.

Este teste foi realizado nos solos ITA-ARE e ITA-ARG, com soluções de KCl e CuCl_2 separadas, usando a maior concentração aplicada no ensaio de coluna (1000 mg/L em relação ao K^+ e Cu^{2+}).

No solo arenoso foi feito o teste nas razões (massa de solo seco/volume de solução) de 1:4; 1:10; 1:20; 1:40; 1:60; 1:100; 1:200; 1:500 com solução de KCl; como a concentração sorvida foi muito baixa nas razões 1:100, 1:200 e 1:500, optou-se nos ensaios seguintes não utilizar estas proporções. No solo arenoso com solução de CuCl_2 foram testadas as proporções de 1:1 e 1:2.

Os valores em porcentagem da quantidade de soluto sorvido (A) foram calculados a partir da equação:

$$\boxed{\%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100} \quad (9)$$

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

Roy *et al.* (1992) propõem a possibilidade de construção de isotermas com os resultados deste teste, quando confirmado o equilíbrio em 24 horas; estas isotermas são chamadas de conservativas (ECI).

2.7.3. Determinação do Tempo de Equilíbrio

Como a adsorção na interface solo-líquido é um processo termodinâmico, as medidas devem ser feitas quando o sistema encontra-se em equilíbrio. O objetivo deste teste é definir o intervalo de tempo no qual o sistema alcança o equilíbrio químico, e o tempo necessário para que as mudanças na concentração dos produtos e reagentes cessem.

Os testes para determinação do tempo de equilíbrio (t_e) utilizaram a razão solo:solução previamente determinada e a concentração de solução de 1000 mg/L em relação ao K^+ e Cu^{2+} . As misturas foram agitadas em recipientes separados

durante os tempos de 1, 24, 48 e 72 horas. O tempo de equilíbrio foi calculado pela equação:

$$t_e = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \quad (10)$$

onde t_e é a variação em % da concentração; C_1 é a concentração do soluto no tempo t ; e C_2 é a concentração do soluto após 1, 24, 48 e 72 horas.

EPA (1982) sugere que o tempo de equilíbrio deve ser o mínimo tempo necessário para estabilizar a taxa de mudança da concentração de soluto na solução, igual ou menor que 5%, por intervalo de 24 horas.

Soluções de amostra em branco foram testadas e submetidas ao tempo de rotação de 72 horas. A determinação da variação do branco no ensaio foi calculada pela equação 11, e a correção foi realizada quando o valor de %B foi maior que $\pm 3\%$.

$$\%B = \frac{(C_0 - C_B)}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

onde %B é a variação em porcentagem da concentração da solução em branco, C_0 é a concentração inicial, C_B é a concentração dessa solução após o intervalo de 72 horas.

2.7.4. Ensaio CSI (razão solo:solução constante)

Este ensaio foi feito após a determinação da razão solo-solução e do tempo de equilíbrio para cada um dos materiais ITA-ARE e ITA-ARG, submetidos às soluções de KCl e CuCl_2 separadamente.

Para execução dos ensaios CSI, soluções aquosas de KCl e CuCl_2 foram preparadas em 8 diferentes concentrações, de 30 mg/L a 1000 mg/L em relação aos íons K^+ e Cu^{2+} ; estas soluções foram agitadas em cada recipiente com os materiais arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé separadamente.

As soluções iniciais (C_0) e de equilíbrio (C_e) foram analisadas segundo métodos descritos no item 2.6.3.

Os resultados foram utilizados em planilhas de cálculo no programa *Excel 2003*, para construção das isotermas e para estimativa dos parâmetros de retenção, que são descritas nos itens 2.7.5 e 2.7.6.

2.7.5. Construção das Isotermas

A isoterma de sorção (adsorção) é representada graficamente pela relação entre a quantidade de soluto adsorvido (S) pela partícula sólida e a concentração do soluto em equilíbrio (C_e). Na construção das isotermas, o parâmetro S foi calculado pela equação (YONG *et al.* 1992):

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (12)$$

onde S é a quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo (MM^{-1}); C_0 , a concentração inicial do soluto antes da exposição ao solo (ML^{-3}); C_e , a concentração de equilíbrio do soluto após exposição ao solo (ML^{-3}); M , a massa de solo seco (M); e V , o volume de solução adicionada no ensaio (L^3).

Três modelos teóricos de isotermas foram utilizados na adequação aos dados experimentais: Linear, Freundlich e Langmuir (SPOSITO, 1989, YONG *et al.* 1992, KNOX *et al.* 1993, FETTER, 1993 e outros). Os parâmetros de sorção nas condições de equilíbrio das reações foram obtidos a partir de um destes modelos. O modelo teórico que proporcionou melhor ajuste aos resultados dos dados experimentais, e com maior R^2 (coeficiente de determinação), foi o adotado.

2.7.5.1. Isoterma Linear

A isoterma linear ou sorção constante é o modelo mais simples. A isoterma é linear quando existe uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto adsorvido pelo solo (S) e a concentração de equilíbrio (C_e). Esta isoterma é descrita pela equação:

$$S = K_d \times C_e \quad (13)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio na solução (ML^{-3}); S , a quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo (MM^{-1}); e K_d , o coeficiente de distribuição (L^3M^{-1}). O modelo de isoterma linear está representado na Figura 2.9.

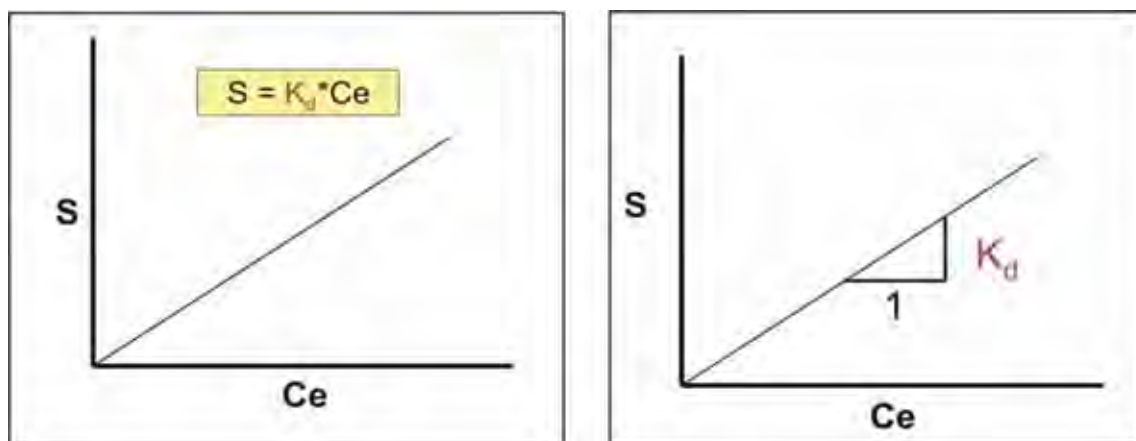


FIGURA 2.9 – Modelo de isoterma linear

O modelo linear apresenta bons ajustes em baixa concentração. Neste modelo, os sólidos adsorvem o soluto em concentrações infinitamente crescentes, não sendo definido o limite máximo da massa adsorvida pelo solo.

2.7.5.2. *Isoterma de Freundlich*

Este modelo foi desenvolvido para solutos de baixa a moderada concentração em relação ao grau de solubilidade (FREEZE & CHERRY, 1979). Trata-se de um modelo curvilíneo, feito pelo ajuste empírico aos dados experimentais e definido pela equação:

$$S = K_f \times C_e^N \quad (14)$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio na solução (ML^{-3}); S , a quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo (MM^{-1}); N , o coeficiente exponencial Freundlich; e K_f , o coeficiente de partição de Freundlich.

O modelo de Freundlich é representado pela função exponencial ax^n (Figura 2.10 - a). Um tratamento matemático para obtenção dos coeficientes desta função (N e K_f) é a linearização gráfica dos eixos em escala logarítmica (Figura 2.10 - b).

Esta isoterma, assim como a isoterma linear, não define a sorção máxima do solo, pois supõe sorção ilimitada mostrada pela crescente inflexão da curva (Figura 2.10 - a).

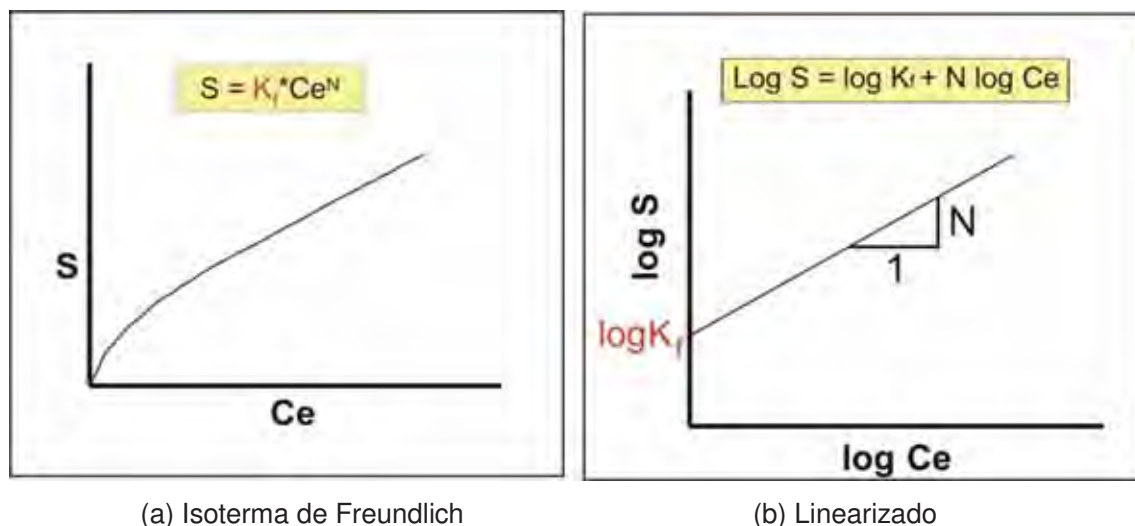


FIGURA 2.10 – (a) Modelo de isoterma de Freundlich e (b) modelo linearizado.

2.7.5.3. *Isoterma de Langmuir*

O modelo de Langmuir assume alguns conceitos, tais como: (1) as moléculas de soluto são adsorvidas em locais definidos; (2) os sítios sorcivos acomodam somente uma molécula (monocamada); (3) não existe interação entre sítios adjacentes e as moléculas adsorvidas; (4) os sítios sorcivos têm a mesma afinidade ao adsorbato (Benefield *et al.* 1982 *apud* KNOX *et al.* 1993).

Esta isoterma foi desenvolvida com a concepção de que existe um limite máximo na capacidade de adsorção do solo com o aumento da concentração do soluto, existindo um número finito de sítios de adsorção. Quando todos estes sítios são preenchidos, a superfície não adsorve mais o soluto da solução. Este modelo é descrito pela seguinte equação (ROY *et al.* 1992):

$$S = \frac{\alpha \times \beta \times C_e}{(1 + \alpha \times C_e)} \quad (15)$$

onde S é a quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo (MM^{-1}); C_e , a concentração de equilíbrio na solução (ML^{-3}), α , a constante de adsorção relacionada com a energia de ligação (ML^{-1}) e β , a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo (MM^{-1}).

O coeficiente β corresponde à somatória de todos os pontos disponíveis para sorção que podem ser ocupados e α à taxa de sorção.

Na análise da Figura 2.11-a, verifica-se que para baixos valores de concentração, o trecho inicial tende a uma relação linear entre S e C_e ; quando C_e assume valores elevados, o valor de S praticamente não se altera com a variação de C_e , o que significa que a sorção torna-se independente da concentração da substância na solução. Esta condição é alcançada quando o solo atinge sua capacidade máxima de sorção. Nos valores intermediários de C_e , a isoterma assume forma curva.

Quando expressos os resultados sob a forma C_e/S versus C_e , obtém-se um gráfico linear onde os coeficientes α e β são determinados, como observado na Figura 2.11- b.

Uma limitação do modelo de Langmuir é que este assume uma monocamada de adsorção. Esta hipótese não é válida na prática, especialmente para altas concentrações, onde alguns tipos de estrutura na superfície podem estar sendo formados (SANYAL & DATTA, 1991). Em estudos de sorção também foram encontrados, para o gráfico C_e/S versus C_e , dois segmentos de reta (FETTER, 1993), sugerindo a existência de dois tipos de sorção que diferem em sua energia de ligação (conhecida como isoterma dupla de Langmuir).

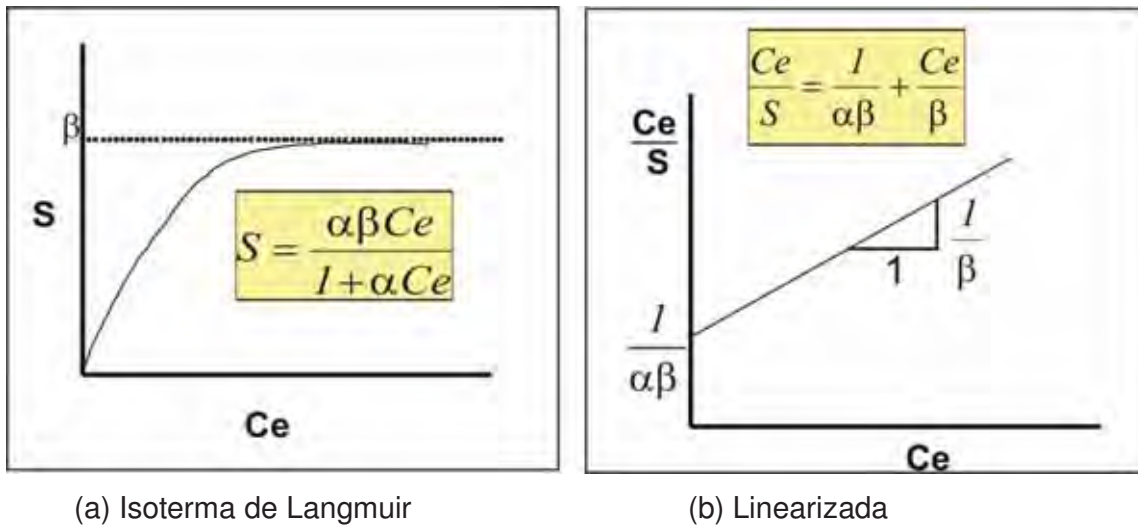


FIGURA 2.11 – Modelo de isoterma de Langmuir (a) e linearização tradicional do modelo (b).

2.7.6. Estimativa dos Parâmetros

Na isoterma Linear, uma reta foi ajustada diretamente aos pontos experimentais por meio de regressão linear, utilizando-se o método dos “mínimos quadrados”. O K_d é igual ao coeficiente angular da reta e o fator de retardamento, R_d , foi obtido a partir da equação 16:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \times K_d \quad (16)$$

onde ρ_d é a massa específica seca do solo e n a porosidade.

O procedimento adotado na construção da isoterma de Freundlich foi a linearização dos dados de sorção, pelo uso de escalas logarítmicas ($\log S = \log K_f + N \log C_e$). Na reta obtida, N é o coeficiente angular e $\log K_f$ é o intercepto da reta no eixo da ordenadas.

O fator de retardamento e o coeficiente de distribuição para a isoterma de Freundlich foram calculados pelas equações (FETTER, 1993):

$$R_d = I + \left(\frac{\rho}{n}\right) \times K_f \times N \times C_e^{N-1} \quad (17)$$

$$K_d = K_f \times N \times C_e^{N-1} \quad (18)$$

Neste caso, K_d e R_d não são constantes e sim função da concentração; N é a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

No modelo Langmuir foi adotado o processo de linearização, onde o eixo das ordenadas foi normalizado usando C_e/S versus C_e , conforme equação mostrada na Figura 2.11- b . Após a linearização, a expressão de Langmuir torna-se equivalente a uma equação linear simples ($y = b + ax$); o coeficiente angular é $a = \frac{I}{\alpha}$, e o intercepto da reta no eixo da ordenada é $b = \frac{I}{\alpha\beta}$.

O fator de retardamento e o coeficiente de distribuição equivalente foram calculados pelas seguintes equações (FETTER, 1993):

$$R_d = I + \left(\frac{\rho}{n}\right) \times \frac{\alpha \times \beta}{(1 + \alpha \times C_e)^2} \quad (19)$$

$$K_d = \frac{\alpha \times \beta}{(1 + \alpha \times C_e)^2} \quad (20)$$

2.8. ENSAIO DE COLUNA

O ensaio de coluna é um experimento de laboratório que fornece parâmetros de transporte e retenção a partir da migração das espécies químicas, por meio de fluxo em materiais porosos. Apresenta-se a seguir o equipamento usado, os procedimentos de percolação em colunas saturadas e compactadas, e o método empregado para estimativa dos parâmetros de transporte e retenção nos materiais, arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé. Por fim, tem-se a descrição do programa computacional desenvolvido para modelagem das curvas de chegada.

2.8.1. Equipamento

O estudo utilizou-se de um sistema de equipamentos para percolação de contaminantes, similar ao projetado e construído por Leite *et al.* (1998), com as modificações descritas por Basso (2003) e outras efetuadas por Pereira (2006).

De forma geral, o equipamento consiste de um sistema de percolação com injeção de ar comprimido em câmaras infláveis, no interior de reservatórios. Estas câmaras impulsionam as soluções contidas dentro dos reservatórios para colunas de solo. Nos frascos coletores realiza-se a coleta do efluente para análise química quantitativa.

Este equipamento possui a vantagem de ensaiar várias colunas de solo ao mesmo tempo, sob a mesma pressão e com diferentes soluções contaminantes. A Figura 2.12 mostra o equipamento utilizado nesta pesquisa.

O sistema de percolação é composto por 4 unidades básicas: sistema de gerenciamento de ar comprimido para injeção de soluções (painel de controle e sistema de distribuição de ar comprimido); reservatórios para as soluções influentes; células de percolação; e frascos coletores.

No sistema de percolação, para que o fluxo seja constante, os reservatórios funcionam em pares para alimentar duas colunas de solo simultaneamente ou apenas uma. Utiliza-se cada reservatório separado e alternadamente, para não haver interrupção na alimentação das colunas quando um deles necessitar ser recarregado.

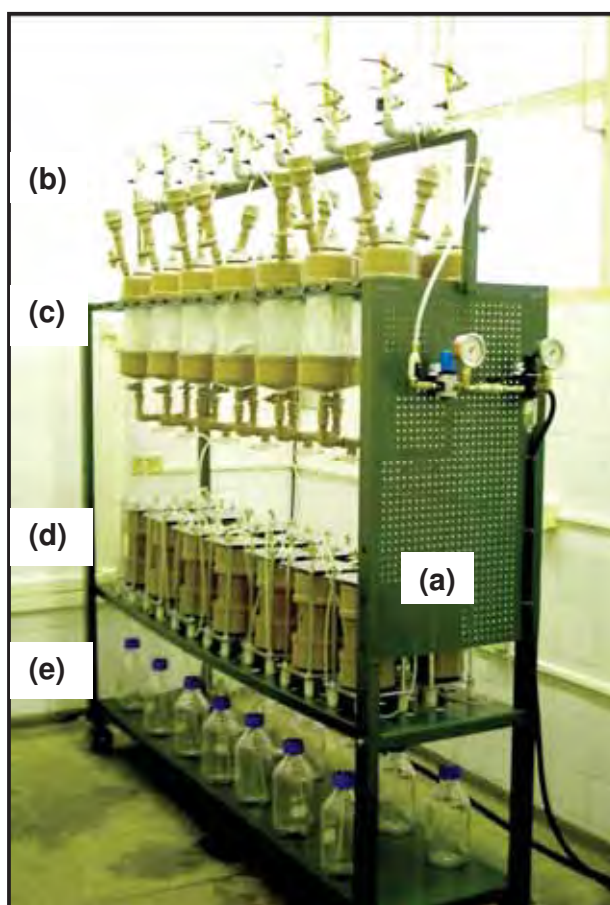


FIGURA 2.12. Sistema de percolação em colunas composto de (a) Painel de Controle; (b) Distribuidor de ar; (c) Pares de reservatórios; (d) Colunas de Percolação e (e) Frascos coletores.

As colunas confeccionadas de PVC são compostas por: células de percolação, *caps* (superior e inferior) e placas crivadas (Figura 2.13). As células de percolação são constituídas de um cilindro de PVC, onde é compactado e ensaiado o corpo de prova. As placas crivadas são formadas por um “sanduíche” de duas placas de PVC branco (superior e inferior) e uma tela de nylon, com características específicas com relação à porosidade (400 mesh). Esta placa possui sulcos anelares e radiais para carrear o efluente em direção aos furos situados nas intersecções e no centro da placa.



FIGURA 2.13 - Componentes básicos da célula de percolação.

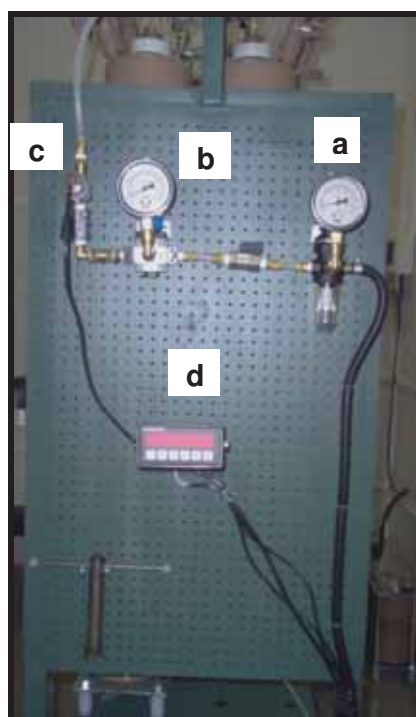


FIGURA 2.14 - Composição do Painel de Controle. (a) manômetro e regulador de baixa precisão para ajuste de pressão; (b) manômetro e regulador de alta precisão para ajuste de pressão; (c) transdutor de pressão; (d) indicador digital de pressão (KPa).

A pressão de ar foi monitorada por um transdutor e um indicador de pressão (Figura 2.14 – c e d) para determinar com precisão a pressão aplicada na solução, já que, devido às características dos solos ensaiados, houve necessidade do uso de

baixas pressões (baixas escalas de medição), dificultando o controle com o uso apenas dos manômetros.

Maiores informações do projeto e construção do sistema de equipamento de percolação em colunas, e modificações posteriores, são encontradas em Leite *et al.* (1998), Leite (2000) e Basso (2003), respectivamente.

2.8.2. Procedimento do Ensaio

As etapas do ensaio consistiram em:

- a) compactação dos corpos de prova;
- b) percolação com água deionizada; e
- c) percolação com soluções iônicas de KCl e CuCl_2 , separadamente.

O procedimento do ensaio consiste na introdução de solução iônica aquosa, com concentração conhecida (C_0), nos reservatórios (influyente), para percolação em colunas de solo compactadas e previamente saturadas com água deionizada. Amostras do reservatório de efluente são recolhidas periodicamente para determinação da concentração química dos íons (C). A diferença entre a concentração de soluto de entrada (C_0) e de saída (C) é igual à massa de soluto retida. A finalização do ensaio ocorre quando a concentração relativa (C/C_0) é igual a 1, ou seja, quando a solução efluente atingir a concentração inicial (influyente), o que caracteriza o fluxo advectivo do soluto.

As determinações das concentrações são feitas em função do número de volume de vazios percolados (T) do efluente. Com os valores de concentração e o número de volume de vazios percolados (T), são elaboradas as curvas de chegada e obtido o fator de retardamento (R_d) e a dispersão hidrodinâmica (D_h).

Foram feitos 18 ensaios de percolação em colunas de solo compactado do Subgrupo Itararé, sendo 12 colunas de solo arenoso e 6 colunas de solo argiloso, com pressão aplicada (valor médio) de 10 ± 2 kPa, e carga hidráulica correspondente a 17 ± 2 kPa, próxima da utilizada por Silva (2005) em solos compactados arenosos pertencentes à Formação Botucatu.

O fluxo e a concentração da solução influente (C_0), durante os ensaios de colunas, foram mantidos constantes.

Por ser de grande relevância, a temperatura foi controlada durante o ensaio em local climatizado, com valores entre 22 ± 2 °C. Fisicamente, a temperatura influencia a viscosidade dinâmica da água, interferindo diretamente na condutividade hidráulica e, quimicamente, na solubilidade, modificando a concentração dos sais, e nos mecanismos de retenção dos íons.

Foram determinados os parâmetros físico-químicos como pH, Eh e condutividade elétrica das soluções influentes e efluentes.

As etapas realizadas nos ensaios de percolação são detalhadas nos itens 2.8.2.1, 2.8.2.2 e 2.8.2.3, a seguir.

2.8.2.1. Compactação das Colunas

Os corpos de prova foram compactados, em 3 camadas, diretamente nos cilindros destinados aos ensaios de coluna, utilizando-se um compactador estático de solos mostrado nas Figuras 2.15 e 2.16. A compactação estática promoveu algumas vantagens em relação à compactação realizada em outros trabalhos, como:

- facilidade no uso operacional, exigindo menor força do operador na compactação;
- compactação sem impacto, minimizando a quebra dos grãos.

A dimensão dos corpos de prova representa aproximadamente o volume padrão do molde utilizado no ensaio Proctor Normal (ASTM D 698; ABNT – MB33; NBR7182).

Definiu-se que os corpos de prova compactados teriam valores de massa específica seca aparente (ρ_d) e de umidade próximos aos valores de campo, obtidos das amostras indeformadas, de forma que este ensaio representaria condições semelhantes às encontradas no campo.

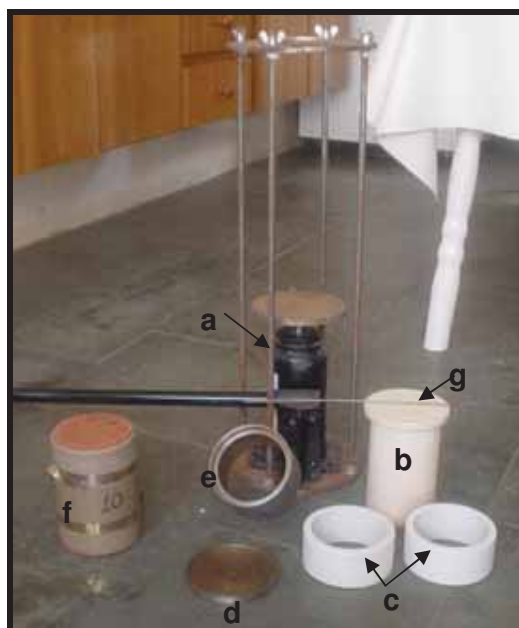


FIGURA 2.15 – Compactador estático composto por: (a) macaco hidráulico, (b) tarugo de nylon, (c) extensores de nylon, (d) base metálica com encaixe utilizado na compactação das células de percolação, (e) colar de encaixe metálico, (f) célula de percolação com 2 braçadeiras de aço, (g) haste de metal utilizada nas ranhuras feitas entre as camadas compactadas.

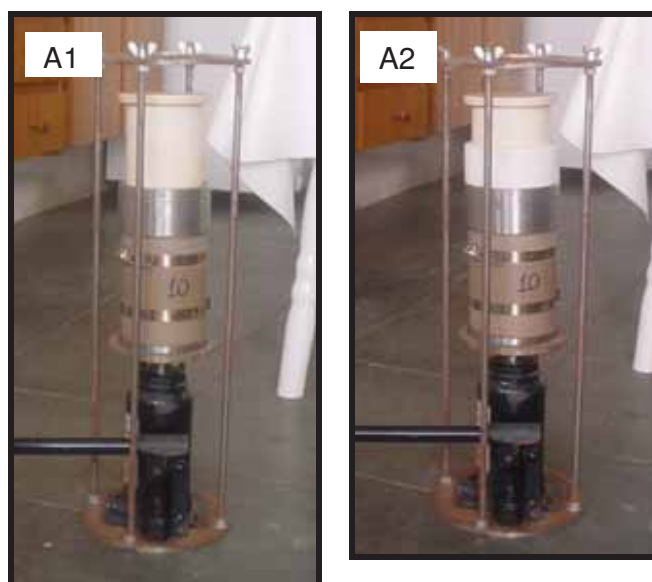


FIGURA 2.16 – Montagem do equipamento de compactação e seus componentes: (A1) início da compactação, apenas com o colar de encaixe metálico e (A2) em sequência, com o primeiro extensor de nylon.

A preparação das amostras para a compactação seguiu os seguintes procedimentos:

- a) pesa-se cerca de 15 kg do solo, suficientes para compactar 6 corpos de prova;
- b) o material é umedecido de forma homogênea, com o volume de água necessário para atingir a umidade desejada;
- c) o material úmido é passado na peneira # 4, a fim de evitar acúmulo de água em torrões;
- d) depois de 24 horas, as amostras de solo são retiradas para determinação do teor de umidade (se o valor encontrado estiver próximo do teor de umidade desejada, o solo será utilizado na compactação das colunas);
- e) a massa de solo úmido a ser compactado é determinada pela equação:

$$\rho_d = \rho_{d,max} * Gc / 100 \quad (21)$$

f) definido o $\rho_{d,max}$ a partir do ensaio de proctor normal, estima-se o grau de compactação (Gc) para obter-se o ρ_d do ensaio, que deve ser próximo ao ρ_d de campo.

2.8.2.2. Percolação com Água Deionizada

A percolação com água deionizada somente ocorreu após a limpeza dos reservatórios, para total eliminação de matéria orgânica e de resíduos de soluções químicas utilizadas anteriormente. Foram utilizados, na limpeza, hipoclorito de sódio, detergente neutro e enxágues exaustivos com água potável e posteriormente com água deionizada.

O controle na limpeza foi obtido a partir dos valores de condutividade elétrica da água deionizada nos reservatórios, após permanência de 24 horas. Somente foi iniciado o ensaio de percolação com água deionizada após a concentração elétrica da água do reservatório apresentar valores próximos ao da água deionizada.

A água deionizada utilizada na percolação foi purificada pelo processo de osmose reversa, o qual remove elementos inorgânicos e orgânicos, matéria coloidal

e microorganismos. Procurou-se utilizar água deionizada com concentração elétrica em torno de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A água deionizada influente usada apresentou valores médios de pH de 5,79 (min. 5,14; máx. 6,84), de Eh 302 mV (min. 283; máx. 329) e de condutividade elétrica 1,92 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (min. 1,45; máx. 2,22). A determinação média foi feita a partir de 13 medidas realizadas no período da recarga dos reservatórios.

- **Saturação**

Na presente pesquisa, ao contrário dos trabalhos de Leite *et al.* (1998), Boff (1999) e Basso (2003), optou-se pela inversão do sentido do fluxo dos fluidos percolantes nas células. A vantagem desta inversão, com fluxo em sentido ascendente, reside na maior facilidade de expulsão do ar existente nos poros do solo, ao serem ocupados pelo fluido percolante de maior densidade. Este procedimento diminui os caminhos preferenciais de percolação, ocasionado pela presença de ar preso. Os 18 corpos de prova ensaiados foram percolados com água deionizada em fluxo ascendente, que permitiu uma melhor saturação do solo e praticamente a total expulsão de ar.

A percolação das colunas com água deionizada foi realizada a fim de se obter:

- a) saturação do corpo de prova, para obter saturação próxima de 100% do corpo de prova;
- b) lixiviação dos sais solúveis presentes no solo, de forma a reduzir a concentração iônica do líquido dos poros;
- c) vazão do efluente para atingir a condição de fluxo estacionário *steady state*, na qual a condutividade hidráulica se mantém constante e
- d) identificação e concentração dos íons lixiviados.

Para verificar modificações ocorridas na concentração iônica do líquido dos poros em cada corpo de prova, fez-se o monitoramento dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh e condutividade elétrica) da água efluente.

A condutividade hidráulica e as condições físico-químicas do efluente foram monitoradas ao longo do ensaio, tendo sido coletadas amostras cujo volume de efluente é próximo ao volume de vazios dos corpos de prova arenoso.

Nos corpos de prova ITA-ARE, os intervalos de coleta foram de 12 horas, com exceção de uma coluna em que o intervalo foi de 24 horas. Esta fase de percolação com água deionizada durou de 8 a 13 dias.

Nos corpos de prova ITA-ARG buscou-se monitorar as propriedades hidráulicas e as condições físico-químicas do efluente e coletar amostras a cada volume de efluente próximo a $\frac{1}{2}$ do volume de vazios do corpo de prova. Contudo, isto nem sempre possível, devido à tentativa do uso de amostradores automático desenvolvido para este trabalho, que provocou intervalos de coleta irregulares. Posteriormente estes amostradores não foram usados, devido dificuldades em manter intervalos regulares de coletas. Esta fase de percolação com água deionizada durou de 6 a 10 dias.

A finalização foi determinada quando a concentração elétrica do efluente tendeu à estabilidade, com decréscimo pouco significativo nas medidas ($0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Na percolação com água deionizada foi usado um par de coluna para cada par de reservatório, o que permitiu a sobra de reservatórios para novos ensaios e o carregamento de solução sem interrupção do fluxo.

• **Análise Química do Lixiviado**

Durante o período de saturação com água deionizada foram analisados, no percolado efluente (lixiviado), os seguintes íons: Pb, Ni, Mn, Co, Cr, Fe, Cu, Al, Si, F, Cl, NO_3 , P, PO_4 , SO_4 , Na, Ca, K, Mg e Sr.

Foram utilizadas 2 colunas de ITA-ARE para representar o solo arenoso estudado. As amostras para análise quantitativa foram coletadas para valores de condutividade elétrica alto, intermediário e baixo. As concentrações químicas foram analisadas em 4 e 5 amostras de percolação com água deionizada, para diferentes números de volume de vazios percolados.

Para o solo argiloso utilizou-se 2 colunas ITA-ARG e as concentrações químicas foram analisadas em 1 e 2 amostras de percolação com água deionizada coletadas em diferentes números de volume de vazios percolados. A pequena quantidade de amostras analisadas deveu-se à baixa condutividade elétrica ($\text{CE} \approx 6$

$\mu\text{S/cm}$) apresentada já nos primeiros números de volume de vazios dos corpos de prova, que mostrou baixo decréscimo durante a percolação com água deionizada.

As amostras coletadas de água do efluente foram armazenadas em frascos de polipropileno e conservadas sob refrigeração.

Esta análise teve também o objetivo de fornecer valores dos íons em solução presentes na coluna de solo e em equilíbrio, para serem utilizados na modelagem geoquímica feita no programa *PHREEQC*.

2.8.2.3. Percolação com Soluções Aquosas Inorgânicas

Soluções aquosas de cloreto de cobre e de potássio, em 3 diferentes concentrações (250 mg/L, 500 mg/L e 1000 mg/L em relação aos íons K^+ e Cu^{2+}), foram percoladas isoladamente em cada coluna de material arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.

Durante esta fase, os procedimentos usados no monitoramento da condutividade hidráulica e das condições físico-químicas foram os mesmos adotados na percolação com água deionizada.

Com o solo ITA-ARE, foram feitos 6 ensaios de coluna com fluxo de solução contaminante em sentido ascendente e 6 ensaios com fluxo em sentido descendente, sendo a pressão aplicada semelhante à do período de saturação com água deionizada. As amostras de efluente foram coletadas a cada número de volume de vazios percolados, armazenadas em frascos de polipropileno e conservadas sob refrigeração, separando-se uma alíquota para análise química quantitativa do soluto.

Com o solo ITA-ARG foram feitos 6 ensaios de coluna com fluxo de solução em sentido descendente e pressão semelhante à do período de saturação com água deionizada. Devido à alta condutividade hidráulica do material percolado, as amostras de efluente foram coletadas a cada $\frac{1}{4}$ do número de volume de vazios percolados nos 10 primeiros pontos de amostragem; após, as coletas foram a cada $\frac{1}{2}$ do número de volume de vazios percolados, com algumas exceções.

Anterior ao início do ensaio, foi feita a ambientação dos reservatórios com as soluções de KCl e de CuCl_2 usadas na percolação de cada coluna. Para tal, não foi necessário interromper o fluxo de percolação com água, uma vez que foram usados reservatórios reservas. A transferência das colunas dos reservatórios que continham

água para os que continham solução foi praticamente instantânea, desconectando-se a mangueira de silicone do primeiro par e conectando-a no segundo par de reservatórios.

2.8.3. Correção da Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica foi ajustada à temperatura de 20°C e calculada com base no gradiente hidráulico exercido em cada número de volume de vazios percolados.

Os valores de condutividade hidráulica foram calculados a partir da equação de Darcy, expressos em cm/s e referenciados à temperatura de 20°C, para padronizar o efeito da viscosidade com a temperatura. Seu cálculo é feito pela expressão:

$$K_{20} = \frac{\mu_T}{\mu_{20}} K_T \quad (22)$$

onde K_{20} é a condutividade hidráulica a 20°C; K_T , a condutividade hidráulica à temperatura mensurada em °C; μ_T , a viscosidade da água à temperatura em °C; μ_{20} , a viscosidade da água a 20 °C.

A utilização do transdutor e do indicador de pressão no equipamento permitiu medir a variação da pressão (ΔP) aplicada durante o ensaio de coluna e calcular o gradiente hidráulico (i) para cada número de volume de vazios percolados (T).

O gradiente hidráulico foi calculado considerando a pressão aplicada no centro do reservatório de solução, somado a altura até o centro da amostra de solo (coluna de percolação). Portanto, i = pressão aplicada (KPa) + cota entre reservatório de solução e a amostra de solo.

2.8.4. Construção da Curva de Chegada

A curva de chegada ou *Breakthrough Curve* é construída para cada íon isoladamente, a partir dos valores de concentração relativa (C/C_0) versus o número de volume de vazios percolados (T) do efluente ou tempo.

De acordo com Cleary (1991), os valores dos volumes de vazios percolados (V_p) devem ser expressos em termos do fator T , que representa a relação entre o volume percolado e o volume de vazios do corpo de prova (V_v). Pode ser representado pela equação:

$$T = \frac{V_p}{V_v} = \frac{Qt}{A_t L n} = \frac{vt}{L} \quad (23)$$

onde Q é a vazão que percola através da amostra de solo compactado; t , o tempo decorrido entre uma coleta e outra do efluente; A_t , a área da seção transversal da coluna; L , a altura do corpo de prova; n , a porosidade do solo; e v , a velocidade linear média ou velocidade de infiltração

2.8.5. Estimativa dos Parâmetros de Transporte

Os parâmetros de transporte de contaminantes obtidos a partir dos ensaios de coluna foram: velocidade linear média (v); fator de retardamento (R_d); dispersão hidrodinâmica (D_h); número de Peclet (Pl); e coeficiente de distribuição (K_d).

A velocidade linear média (v) ou velocidade de infiltração é a taxa de transporte de soluto relacionada com a velocidade da água, através de fluxo advectivo, não alterando a concentração da solução. Nesta determinação pressupõe-se que todos os vazios presentes no meio são efetivos na condução do fluxo. Este parâmetro foi calculado a partir da equação (SHACKELFORD, 1993):

$$v = \frac{V_d}{n} = \frac{Q}{A_t n} \quad (24)$$

onde V_d é o fluxo de água ou velocidade de Darcy; n é a porosidade total do material.

O coeficiente de distribuição (K_d) foi calculado pela equação 25, com base no fator de retardamento. Esta formulação considera a isoterma linear de adsorção, o que tende a resultar em valores mais elevados.

$$K_d = \frac{n(R_d - I)}{\rho_d} \quad (25)$$

onde ρ_d é a massa específica seca do solo.

O número de Peclet (Pl) foi determinado a partir da equação 26 (SHACKELFORD, 1994). Este parâmetro identifica o mecanismo de transporte predominante em ensaios de coluna, com base no efeito relativo do transporte advectivo determinado pela velocidade linear média (v), e no transporte dispersivo/difusivo, qualificado pelo D_h .

$$Pl = \frac{Lv}{D_h} \quad (26)$$

onde L é o comprimento da coluna e v a velocidade linear média. Para valores de $Pl \geq 50$ tem-se domínio do transporte por advecção e, para $Pl \leq 1$, o domínio do transporte é por difusão molecular.

O fator de retardamento e a dispersão hidrodinâmica foram calculados a partir da solução analítica 27 (OGATA, 1970, OGATA & BANKS, 1961; FREEZE CHERRY, 1979; VAN GENUCHTEN & ALVES, 1982; SHACKELFORD, 1993), por meio do ajuste de uma curva teórica aos dados experimentais.

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{I}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x - v_s t}{2\sqrt{R_d D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{v_s x}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x + v_s t}{2\sqrt{R_d D_h t}} \right) \right] \quad (27)$$

onde erfc é a função de erro complementar.

As condições inicial e de contorno, consideradas para a modelagem, foram as seguintes:

$$C(x, 0) = 0 \quad x \geq 0$$

$$C(0, t) = C_0 \quad t \geq 0$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0$$

O plano $x=0$ é mantido a uma concentração $C = C_0$.

A forma de obtenção dos parâmetros R_d e D_h , a partir do ajuste de curvas teóricas, é apresentada detalhadamente no item a seguir.

2.8.6. Determinação Analítico-Computacional

Para o ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obtidos em laboratório foi desenvolvido um algoritmo no programa Scilab-4.1.2 (INRIA – ENPC), obtido na página eletrônica <http://www.scilab.org/>. Scilab-4.1.2 é um programa aberto, de fácil acesso pela *internet*, o que possibilita que o algoritmo desenvolvido seja disponibilizado a outros usuários.

Em Basso (2003), o ajuste da curva teórica baseada na solução analítica 28 utilizou o programa *Mathcad 8 Professional*, sendo fixados todos os parâmetros obtidos e estimado um valor de D_h que melhor se adequava à curva. O ajuste era feito visualmente, o que tornava subjetiva a análise.

Considerando as possibilidades oferecidas pela informática, buscou-se o desenvolvimento de um procedimento automatizado para obter-se um melhor ajuste do modelo analítico de transporte de contaminantes e que também proporcionasse redução no tempo requerido, ausência de subjetividade e maior grau de precisão nos parâmetros obtidos a partir da curva teórica.

Assim, implementou-se no Scilab-4.1.2 o algoritmo denominado “ogatabanks_fit”, no qual os parâmetros R_d e D_h são ajustados simultaneamente, com base na equação 27. O programa consiste em inúmeras tentativas ao ajuste de uma curva teórica, a qual deve apresentar a menor distância (erro) em relação aos pontos experimentais. A escolha deste procedimento numérico deveu-se a algumas dificuldades encontradas no decorrer do desenvolvimento do programa, como:

- a) complexidade da solução analítica do transporte de contaminantes (OGATA, 1970; OGATA & BANKS, 1961; FREEZE & CHERRY, 1979);
- b) presença da função de erro complementar (*erfc*) na equação analítica;
- c) existência de duas incógnitas, R_d e D_h .

O programa consiste na fixação de intervalos de ocorrência dos parâmetros R_d e D_h , que são função da concentração relativa (C/C_0) e do tempo (t). Estes intervalos são divididos (quantidade a critério do operador) e para cada divisão é calculado um par (R_{d_i}, D_{h_j}) .

Numa primeira iteração, o par (R_{d_i}, D_{h_j}) que fornece o menor erro é adotado. Em iterações seguintes, subdivide-se os intervalos $[R_{d_{i-1}}, R_{d_{i+1}}]$ e $[D_{h_{j-1}}, D_{h_{j+1}}]$ que possuem R_{d_i} e D_{h_j} como pontos centrais, respectivamente. O número de iterações é determinado pelo operador e, ao final, o par R_{d_i}, D_{h_j} de menor erro será exibido.

O cálculo do erro foi determinado a partir da menor distância euclidiana entre os valores teóricos e os valores experimentais de laboratório, sendo dado pela equação:

$$\text{erro} = \sqrt{\sum(\text{valor te\u00f3rico} - \text{valor laborat\u00f3rio})^2} \quad (28)$$

Para atingir melhores resultados durante a execu\u00e7\u00e3o, o refinamento dos valores pode ser feito a partir da defini\u00e7\u00e3o de intervalos menores de R_d e D_h . Verifica-se que a partir de um determinado valor o erro torna-se praticamente constante, n\u00e3o sendo mais apropriado o refinamento.

Atualmente, microcomputadores com configura\u00e7\u00f5es b\u00e1sicas fazem o processamento das itera\u00e7\u00f5es rapidamente.

A Figura 2.17 mostra as principais etapas do programa computacional para determina\u00e7\u00e3o dos par\u00e2metros de transporte e reten\u00e7\u00e3o. Os procedimentos de execu\u00e7\u00e3o do programa s\u00e3o:

- a) carrega-se o programa com o arquivo denominado *ogatabanks_fit.sci* (Figura 2.17 – a);
- b) os dados de entrada consistem dos itens (Figura 2.17 – b) T - tempo (s); C/C_0 - concentra\u00e7\u00e3o relativa do \u00edon (adimensional); v - velocidade linear m\u00e9dia ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$); L - altura da coluna (cm);
- c) digita-se o c\u00f3digo ERRO=ogatabanks(T,C,v,L);
- d) definem-se os intervalos de R_d e D_h , o n\u00famero de pontos e as itera\u00e7\u00f5es (Figura 2.17 – c);

- e) em seguida, os resultados das iterações, os parâmetros R_d e D_h e o erro do ajuste aos pontos são calculados, sendo apresentados juntamente com o gráfico contendo os pontos experimentais e a curva ajustada.

Apesar da curva de chegada ser apresentada comumente em função do número de volume de vazios percolados (T), para facilidade no cálculo utilizou-se o tempo (s) para obtenção direta da dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

2.9. ANÁLISE MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS PERCOLADAS COM SOLUÇÕES

O objetivo desta análise foi observar mudanças microestruturais, presença da formação de precipitados e/ ou transformações mineralógicas nas amostras de solo arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, percoladas em 3 diferentes concentrações de soluções de CuCl_2 e KCl .

As microfotografias e análises em EDS foram feitas em amostras (fragmentos) de solo extraídas das colunas compactadas, percoladas com soluções de KCl e CuCl_2 , nas concentrações de 250, 500 e 1000 mg/L em relação ao cátion.

As amostras foram retiradas da porção central do corpo de prova, com aproximadamente 2 a 3 cm de altura e comprimento, secas à sombra e armazenadas em recipiente contendo sílica gel. Após serem fixadas em bases de alumínio com auxílio de fita adesiva com dupla face, essas amostras receberam uma cobertura de aproximadamente 20 nm de liga ouro-paládio, por meio de metalizador, para posterior análise no MEV. O equipamento de microscopia eletrônica de varredura usado nesta análise foi o descrito no capítulo 2.5.3.3.

2.10. MODELAGEM GEOQUÍMICA EM ENSAIOS DE COLUNA

Este tópico descreve a aplicação do programa PHREEQC na modelagem de reações químicas e do transporte de soluções em colunas de solo. Para tal, foram utilizadas informações de ensaios de coluna com solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé. Os resultados dos ensaios e da simulação foram comparados a fim de validar o modelo. Apresenta-se uma breve revisão sobre os conceitos termodinâmicos, o uso de programas computacionais na geração de modelos de equilíbrio químico e algumas características dos principais programas.

2.10.1. Fundamentos Químicos Termodinâmicos

Ao longo dos anos, os princípios da termodinâmica vêm sendo usados para descrever as propriedades geoquímicas e os fatores que controlam o comportamento de constituintes dissolvidos em águas subterrâneas não

contaminadas e sistemas aquáticos. Vários estudos envolvendo a interação rocha-água natural e análises químicas de sistemas aquáticos estão descritos em Garrels & Christ (1967), Stumm & Morgan (1970), Appelo & Postma (1996).

Mais recentemente, em função da problemática ambiental, modelos geoquímicos têm sido desenvolvidos para simular o movimento de multiespécies químicas aquosas em materiais porosos. A principal vantagem destes modelos é a aplicação conjunta das reações de especiação, solubilidade e adsorção originárias da interação entre o lixiviado e o substrato, além de considerar a migração da pluma poluente.

Zhu & Anderson (2002) citam algumas importantes aplicações da modelagem geoquímica relacionadas a problemas, de disposição de resíduos radioativos, de rejeitos associados à mineração, de lixiviado em aterros sanitários domésticos e industriais, de injeção de resíduos perigosos em poços profundos e da recarga artificial de aquíferos.

Grande parte dos processos geoquímicos fundamenta-se no conceito de equilíbrio químico termodinâmico, apesar de muitos processos hidroquímicos em águas subterrâneas ocorrerem lentamente e raramente atingirem o equilíbrio (FREEZE & CHERRY, 1979).

2.10.1.1. Constante de equilíbrio - K_{eq}

O equilíbrio químico das reações é atingido quando as concentrações dos reagentes e produtos se mantêm constantes ao longo do tempo. No equilíbrio, a taxa da reação direta (reagentes se transformam em produtos) é igual à taxa da reação inversa (produtos se transformam em reagentes). Isto torna o sistema dinâmico e reversível.

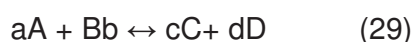
O conceito de equilíbrio químico em termos quantitativos é descrito pela lei da ação das massas. Esta lei expressa a relação entre a concentração molar dos reagentes e produtos numa reação química em equilíbrio, que resulta na constante de equilíbrio (K_{eq}). Esta constante é característica para cada reação e depende da temperatura e pressão. Mudanças nestas condições alteram temporariamente o sistema ocorrendo um rearranjo da reação para novamente atingir o equilíbrio. (GARRELS & CHRIST, 1967; FREEZE & CHERRY, 1979).

A constante de equilíbrio (K_{eq}) de uma reação química possibilita a previsão e a interpretação de vários aspectos da composição do sistema em equilíbrio, tais como: fenômenos de dissolução e precipitação, comportamento de ácidos e bases, e reações de oxi-redução.

O equilíbrio químico de uma reação sofre efeito dos seguintes fatores (HARRIS, 2001):

- a) adição de reagentes, que proporciona o aumento da concentração ou pressão parcial dos produtos (reação desloca para direita), enquanto adição de produtos gera o aumento da regeneração da concentração dos reagentes (reação deslocada para esquerda);
- b) pressão, que apresenta variação significativa quando gases estão envolvidos na reação e, quando aumentada, a reação tende a se ajustar para reduzir o número de moléculas na fase gasosa;
- c) temperatura, cujo aumento provoca o deslocamento da reação com consumo de energia (reação endotérmica $\Delta H_o = +$), resultando no aumento da constante de equilíbrio, e cuja diminuição favorece a liberação de calor (reação exotérmica $\Delta H_o = -$), com a redução da constante.

Conforme a seguinte reação em equilíbrio:



Matematicamente, a equação geral que descreve a constante de equilíbrio, K_{eq} , termodinâmico das espécies dissolvidas em água é:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (30)$$

onde, os reagentes, a moles de [A] e b moles de [B] resultam nos produtos, c moles [C] e d moles de [D].

A constante de equilíbrio é expressa em concentração efetiva ou atividade para soluções, ou em termos de pressão parcial (bar), quando se trata de reações envolvendo gases.

2.10.1.2. *Atividade*

A medida da concentração de um reagente ou produto de uma reação química é chamada de atividade ou concentração efetiva $[i]$. Diferente da concentração teórica, a atividade é a concentração real do íon que atua nas reações químicas sob as condições as quais a solução foi submetida.

A atividade relaciona-se diretamente à solubilidade e à dissociação dos íons em solução aquosa, pois em soluções reais tem-se a interação entre solutos e solventes, por meio de formação de esferas de hidratação, e entre os solutos, por interações eletrostáticas com a formação de pares iônicos.

A atividade é definida no estado padrão para cada substância em termos de um grupo de condições de referência. Cada substância pura possui um estado padrão para 1 pressão atmosférica (1 ATM) e temperatura específica equivalente a 25 °C (GARRELS & CHRIST, 1967). É descrita pela seguinte equação:

$$[i] = \gamma_i \cdot m_i \quad (31)$$

onde $[i]$ é a atividade do íon i ; γ_i é o coeficiente de atividade e m_i é a concentração (mol/kg H₂O).

O coeficiente de atividade de uma espécie, γ_i , é um fator de correção que mede o desvio da conduta da idealidade; quando este valor é 1, a conduta é ideal (HARRIS, 2001). Este coeficiente é igual para um determinado soluto em todas as soluções com mesma força iônica (FREEZE & CHERRY, 1979).

A teoria de Debye-Hückel é um modelo que permite calcular o coeficiente de atividade individual de cada espécie, em soluções diluídas, com base na energia livre e no efeito das interações iônicas (GARRELS & CHRIST, 1967; DREVER, 1997). A equação estendida de Debye-Hückel, para o cálculo do coeficiente de atividade, comumente usada é:

$$\boxed{-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{I + Ba_i \sqrt{I}}} \quad (32)$$

onde A e B são constantes características do solvente (água) e dependentes da pressão e da temperatura (°C), z_i é a carga do íon, I , a força iônica da solução, a_i é o raio hidratado do íon ou diâmetro efetivo do íon em solução.

A força iônica I de uma solução é a soma de todos os íons positivos e negativos, presentes na solução, e é dada pela equação (APPELO & POSTMA, 1996):

$$\boxed{I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2} \quad (33)$$

onde m_i é a concentração (mol/kg H₂O) e z_i é a carga do íon.

A Figura 2.18 mostra a relação entre o coeficiente de atividade e a força iônica da solução.

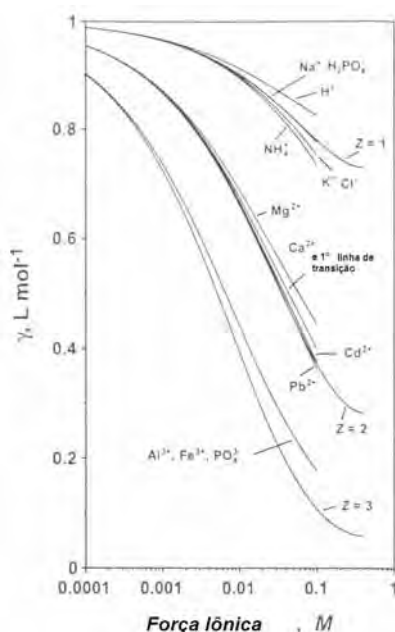


FIGURA 2.18 – Variação do coeficiente de atividade em função da força iônica de diferentes espécies químicas em solução.

A equação de Debye-Hückel é válida para soluções com força iônica de até 0,05 M e outras equações como de Guntelberg ou de Davies são utilizadas para forças iônicas maiores. A equação de Davies é usada para soluções com força iônica de até 0,5 M, e a equação de Pitzer é usualmente utilizada para cálculo da atividade em soluções em que a força iônica é maior que 0,5 M (STUMM & MORGAN, 1996).

O coeficiente de atividade calculado a partir da equação de Davies é dado por (DREVER, 1997):

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3, I \right) \quad (34)$$

2.10.1.3. Energia Livre Padrão de Formação

A determinação da constante de equilíbrio (K_{eq}) pode ser obtida a partir da energia livre padrão da reação. O conceito de energia livre ou energia livre de Gibbs em um sistema é a base da teoria do equilíbrio termodinâmico. O princípio é que todos os elementos, moléculas e compostos possuem alguma energia interna e qualquer sistema tende a atingir o estado de mínima energia. Dois parâmetros que envolvem a energia livre da reação são a entalpia (calor interno) e a entropia (desordem). Em equilíbrio, quando reagentes e produtos estão na mesma temperatura e pressão, a soma da energia livre dos produtos é igual à dos reagentes (DREVER, 1997), ou seja:

$$\sum \Delta G_{prod} - \sum \Delta G_{reag} = 0 \quad (35)$$

Mudanças da energia livre padrão de uma reação (ΔG_r^0) são geradas a partir de diferenças entre as energias livres de formação (ΔG_f^0) dos elementos (produtos e reagentes) no seu estado padrão, conforme mostrada pela equação:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_{f(prod)}^0 - \sum \Delta G_{f(reag)}^0 \quad (36)$$

A energia livre padrão de formação (ΔG_f°) de uma substância é definida como a mudança de energia livre que resulta na formação de 1 mol de substância para elementos estáveis, em condição padrão (25 °C e 1 ATM) (GARRELS & CHRIST, 1967).

Na reação geral (equação 30), a mudança de energia livre da reação em equilíbrio está associada às mudanças de energia livre padrão e atividade de cada um dos reagentes e produtos, em mesma temperatura, que pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (37)$$

onde R é a constante dos gases (R= 0,001987 Kcal/K.mol) e T é temperatura absoluta em Kelvin (K=°C+273,15).

Como resultado da equação anterior, na temperatura de 25 °C e pressão de 1 ATM, a constante de equilíbrio relatada para mudanças de energia livre padrão (kcal/mol) da reação é descrita por:

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta G_r^\circ}{1,364} \quad (38)$$

Os valores de ΔG_f° (energia livre padrão de formação) para várias espécies nas fases sólida, líquida, gasosa e solutos são tabelados por diferentes autores, entre eles Garrels & Christ (1967), Krauskopf (1967), Berner (1971), Drever (1997).

2.10.1.4. Desequilíbrio e Índice de Saturação

Considerando a equação 30, se o sistema aquoso iônico não está em equilíbrio, o resultado da atividade das espécies iônicas em solução será diferente do K_{eq} para as mesmas espécies. Para caracterizar as condições de saturação do sólido na solução utiliza-se da relação entre o produto da atividade dos íons (IAP),

adquirido por meio da análise dos íons na amostra, e a constante de equilíbrio (K_{eq}), obtida diretamente de tabelas.

Então, se $IAP / K_{eq} > 1$, a solução tende a ter um excesso de constituintes iônicos; em contrapartida, $IAP / K_{eq} < 1$ indica falta de constituintes iônicos na solução. Quando $IAP = K_{eq}$, o sistema encontra-se em equilíbrio (DREVER, 1997).

Alguns autores consideram o índice de saturação (SI), quando existem desvios grandes no equilíbrio, e utilizam escala logarítmica na formulação (APPELO & POSTMA, 1996):

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{eq}} \right) \quad (39)$$

Para $SI = 0$, existe equilíbrio entre a espécie mineral e a solução; $SI < 0$ reflete subsaturação, sugerindo dissolução; e $SI > 0$ indica supersaturação, favorecendo a precipitação.

Segundo Harris (2001) a constante de equilíbrio (K_{eq}), para uma reação na qual um sólido se dissolve, dando origem a seus íons constituintes em solução, é chamada de produto de solubilidade (K_{ps}). A concentração do sólido é omitida da constante de equilíbrio por se encontrar no estado padrão.

2.10.2. Modelos Computacionais para o Equilíbrio Químico

O uso de programas computacionais direcionados aos modelos de equilíbrio químico termodinâmico permite descrever e compreender as reações que ocorrem em um sistema químico. Mudanças nas condições do sistema (temperatura, pressão parcial, pH, Eh, concentrações, etc.) podem ser simuladas e seus resultados (reações finais) são determinados rapidamente.

Entretanto, resultados de modelos computacionais devem ser validados por meio de experimentos de laboratório e de campo, antes de serem aceitos e utilizados.

Os algoritmos para solução de modelos hidrogeoquímicos são baseados nos métodos da energia livre de Gibbs (ex. CHEMSAGE) e da constante de equilíbrio

(ex. PHREQC, EQ3/6, WATEQ4F, MINTEQA2, etc.), cuja teoria esta descrita nos tópicos anteriores.

Os programas comumente disponíveis utilizam-se de método que consiste no cálculo do estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema específico que pode incluir água, soluto, superfície de adsorção, troca catiônica e as fases sólida e gasosa; o resultado básico do sistema de reações em equilíbrio é a distribuição das espécies (elementos e/ou compostos) em solução aquosa e o estado de saturação. Estes programas são compostos pelos seguintes componentes:

- a) entrada de informações que define o sistema de interesse (concentração de solutos, temperatura, pressão parcial de gases e composição da fase sólida);
- b) equações que são resolvidas pelo modelo;
- c) formulações de equilíbrio e cinética entre solutos de interesse;
- d) saída na forma de tabelas ou gráficos.

De acordo com Mattigod (1995), um modelo químico termodinâmico deve ser escolhido em função de sua facilidade de uso, de extenso banco de dados termodinâmicos, da tolerância da capacidade do modelo, e da facilidade em ajustar os códigos a uma necessidade particular. Algumas limitações dos modelos de equilíbrio químico são descritas a seguir.

- Hipótese de equilíbrio

Como mencionado anteriormente, modelos assumem que o equilíbrio iguale-se no sistema de interesse. Este pode ser o caso em soluções preparadas em laboratório, mas não necessariamente verdadeira para um sistema natural. Sistemas naturais estão sujeitos a pequenas mudanças na composição devido à difusão de solutos dentro e fora do sistema, à difusão de gases como oxigênio ou dióxido de carbono dentro e fora do sistema, ao transporte de solutos através do sistema devido ao fluxo de água subterrânea, a reações de oxidação e redução, a reações ácido-base, à atividade microbiana, à adsorção-desorção e a outros processos que causam mudanças na concentração do soluto.

- Limitações do banco de dados termodinâmicos

Os modelos requerem dados termodinâmicos nos cálculos como constantes de equilíbrio, produto da constante solubilidade e valores entalpia, mas nem todos estes dados possuem igual acuracidade e precisão.

Quando dados termodinâmicos não são determinados experimentalmente para cada soluto de interesse, estes podem ser estimados ou calculados indiretamente. Entretanto, a constante de equilíbrio pode ser calculada para reação somente quando a energia livre de formação é conhecida para cada componente da reação. Dados de entalpia são requeridos no modelo para correta constante de equilíbrio se a temperatura for diferente do estado padrão, usualmente 25° C.

2.10.2.1. Principais Programas

Vários programas geoquímicos estão disponíveis nas formas não comercial na *internet* ou de domínio de autores. Entre os mais usados são MINTEQA2/PRODEFA2, PHREEQC, ALCHEMI e PHRQPITZ. Outros modelos disponíveis são: C SALT, EQ3/6; GEOCHEM-PC, HYDROGEOCHEM, LEACHM, REACT, SOILCHEM e SOLMINEQ.

- MINTEQA2 (ALLISON *et al*, 1991) é um modelo de equilíbrio químico para soluções diluídas com força iônica acima de 0,5 M. Encontra-se disponível na pagina da USEPA. Foi originalmente desenvolvido pelo laboratório *Battelle Pacific Northwest* em meados dos anos 80 como MJNTEQ. Já o MINTEQA2 foi derivado do MINTEQ e possui 61 componentes inorgânicos e 28 orgânicos disponíveis para descrever o sistema químico. Os componentes são usados como reagentes em mais de 900 espécies dissolvidas, 500 espécies sólidas, 21 espécies de gás, 42 espécies complexantes relevantes da adsorção na superfície de óxido de ferro, e 13 espécies de complexos de elementos traços com matéria orgânica dissolvida (ALLISON & BROWN, 1995). MINTEQA2 inclui 7 opções para modelagem adsorção-desorção. A versão recente em formato *Windows* é denominada VISUAL MINTEQ 4.53. <http://epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.html>

- ALCHEMI (SCHECHER & DRISCOLL, 1995) é um programa desenhado para avaliar a química do Al em reagentes com F, H₄SiO₄ e SO₄⁻² em águas naturais. Pode ser usado na estimativa da especiação do Al em águas influenciadas pela deposição ácida e o potencial de toxicidade do Al na água. Também calcula o índice de saturação de uma fase mineral definida, e a solubilidade do Al, mas é limitada pelo arranjo das reações químicas ácidas em águas com baixa força iônica.
- PHREEQC (PARKHURST, 1999) é um programa distribuído pela U.S. Geological Survey, que fornece a especiação de elementos aquosos, dissolução e precipitação da fase sólida, modelagem da trajetória das reações, cálculo do transporte advectivo/dispersivo e modelagem inversa. Na modelagem inversa, a soma dos sólidos e gases que pode ser removida ou adicionada no sistema é calculada considerando as diferenças específicas entre a composição inicial e final do sistema. PHREEQC é apropriado para soluções de baixa força iônica.
http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- PHRQPITZ (PLUMMER *et al.*, 1988) incorpora a equação do coeficiente virial de Pitzer, adaptado do modelo PHREEQE, o antecessor de PHREEQC, usado para soluções aquosas com força iônica maior. PHRQPITZ é capaz de calcular especiação aquosa, índice de saturação mineral, solubilidade mineral, mistura e titulações de soluções aquosas, reações irreversíveis, e caminho das reações, mas não calcula reações oxidação-redução.

A aplicação geral de outros modelos geoquímicos está listada na Figura 2.19. Uma característica comum a todos é o cálculo da especiação aquosa e da dissolução/ precipitação da fase sólida.

Programa	Baixa força iônica	Alta força iônica	Especiação aquosa	Dissolução/precipitação	Oxidação-redução	Adsorção	Troca iônica	Titulação	Trajectoria das reações	Cinética	Índice de saturação	Transporte de soluto	Modelagem inversa	Mudança de temperatura	Fase gasosa
ALCHEMI	✓		✓	✓		✓					✓				
C SALT	✓	✓	✓	✓										✓	✓
EQ3/6	✓		✓	✓	✓				✓		✓			✓	✓
GEOCHEM-PC	✓		✓	✓	✓										
HYDROGEOCHEM	✓		✓	✓	✓	✓	✓					✓		✓	
MINTEQA2	✓		✓	✓	✓	✓		✓			✓		✓	✓	✓
PHREEQC	✓		✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓	✓			✓
PHRQPITZ		✓	✓	✓	✓			✓	✓		✓			✓	
REACT	✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓			✓	✓
SOILCHEM	✓		✓	✓	✓	✓									
SOILMINEQ		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓			✓	✓

FIGURA 2.19 – Aplicação de avaliação de alguns modelos de equilíbrio termodinâmico.

2.10.3. Programa Computacional - PHREEQC

O PHREEQC surgiu na versão inicial PHREEQE, baseada em linguagem Fortran (PARKHURST et al., 1980). Na versão 1 do PHREEQC (PARKHURST, 1995), um novo programa foi escrito em linguagem C, que é complementado com novas rotinas. Atualmente o PHREEQC, versão 2, simula as seguintes reações geoquímicas para um sistema:

- distribuição das espécies e da complexação de íons em solução;
- índice de saturação de minerais;
- dissolução ou precipitação de diferentes minerais considerando os efeitos da temperatura, da pressão parcial, da evaporação, de elementos redox, etc.;
- mistura de águas/soluções;
- modelagem inversa com balanço de isótopo;
- modelagem da sorção de íons (troca catiônica, complexação de superfície);
- adições de reações irreversíveis para solução;
- equilíbrio da fase gasosa;

- reações controladas cineticamente;
- equilíbrio solução-sólido;
- variação do número de sítios trocáveis ou superfícies em relação a um mineral ou reagente cinético;
- transporte de massa por advecção, difusão ou dispersão em transporte 1D dentro da zona saturada.

2.10.3.1. Estrutura

O PHREEQC resolve simultaneamente uma série de equações algébricas não lineares (reação química, balanço de carga e balanço de massa), descritas em Appelo & Postma (1996), fazendo iterações contínuas por meio do método numérico de Newton-Raphson modificado, e finaliza quando o erro do balanço de massa total (soma de todos os elementos) permanece próximo a zero. Estas equações são derivadas de equações de balanço de massa molar e equações de ação de massas para espécie i , as quais são apresentadas detalhadamente em Parkhurst & Appelo (1999). São utilizadas na resolução destes cálculos equações químicas no estado padrão, contidas nos bancos de dados do programa.

- **Entrada dos dados**

A entrada de dados comporta as informações químicas específicas para o problema a ser modelado. Usualmente incluem características da solução como: temperatura, pH, Eh (na forma de pe), quantidade de gás dissolvido e concentração dos componentes catiônicos e aniônicos. A concentração química, usualmente reportada em mg/Kg ou mg/L, é convertida em moles. A densidade da solução assumida é de 1 Kg/L ou g/cm³. Também, podem ser incluídas a composição da fase sólida (minerais) e suas concentrações.

Os valores de Eh (mV ou V), determinados em laboratório, podem ser transformados em pe por meio das equações:

$$\boxed{pe = \frac{Eh(V)}{0,059}} \text{ à } 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (40)} \text{ ou } \boxed{pe = \frac{2,303 * RT_F}{F} * Eh} \text{ (41)}$$

Onde $R = 8,314 \times 10^{-3}$ KJ/deg.mol, $F = 96,42$ KJ/volt.eq e a T_F temperatura em $^{\circ}\text{F}$.

O balanço elétrico é feito automaticamente, igualando as cargas positivas e negativas, porém é possível forçar o balanço de cargas com um dos componentes, indicando a espécie iônica.

A concentração das diferentes formas de carbono inorgânico deve ser definida na entrada de dados e pode ser representada como: pressão parcial de CO_2 , carbono inorgânico dissolvido (HCO_3 , CH_4) e alcalinidade (CaCO_3). Por definição, a fugacidade (atividade) de uma componente gasosa é igual à pressão parcial, de forma que $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2(aq)}$.

- **Informações obtidas de modelos**

As informações resultantes da modelagem de reações no PHREEQC são:

- atividade, coeficiente de atividade, molalidade e o número de moles das espécies químicas na solução inicial;
- distribuição das espécies (atividade, coeficiente de atividade, molalidade e número de moles) após o equilíbrio dos elementos químicos relacionados no sistema especificado;
- balanço elétrico para solução inicial;
- força iônica;
- alcalinidade, CO_2 , H^+ e O^{2-} totais;
- distribuição dos elementos em solução e suas várias espécies (incluindo valências);
- minerais dissolvidos ou precipitados;
- índice de saturação de todos os sólidos possíveis;
- massa de cada fase sólida que sobrou do equilíbrio;
- espécies envolvidas na adsorção em superfície de minerais de cargas variáveis;

- k) espécies catiônicas (Ca, Al, K, AlOH, Mn e Na) trocáveis.

2.10.3.2. Base de Dados

As informações utilizadas em todos os cálculos do programa incluem, basicamente, constantes de equilíbrio termodinâmicos (\log_k a 25 °C) e dados de entalpia (ΔH a 25 °C). A dependência da temperatura nestas constantes é definida pela expressão de van't Hoff ou por uma expressão analítica mostrada em Parkhurst & Appelo (1999).

A base de dados do PHREEQC permite escolher o banco de dados termodinâmico mais adequado ao tipo de modelagem, alterar informações e adicionar reações no banco existente, ou criar um novo banco de dados (PARKHURST & APPELO, 1999). A Figura 2.20 mostra os diferentes bancos de dados.

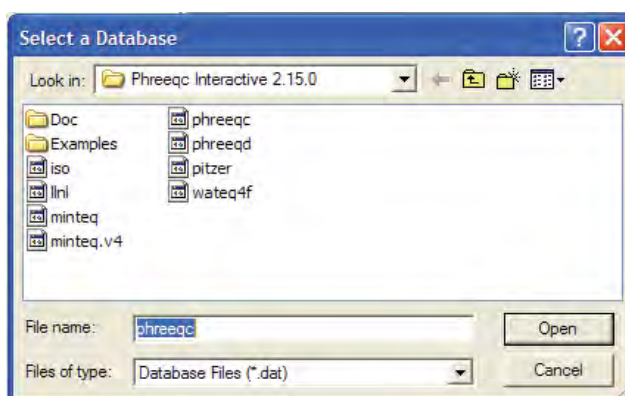


FIGURA 2.20 – Diferentes arquivos termodinâmicos da base de dados do PHREEQC.

2.10.4. Modelos Reativos de Transporte de Massa no PHREEQC

O PHREEQC é um modelo numérico para simular os mecanismos de transporte por advecção, advecção-dispersão ou difusão pura e as reações químicas ocorridas pela percolação de soluções em colunas ou pelo fluxo unidimensional em materiais porosos. As composições iniciais das fases aquosa, gasosa e sólida nas colunas são especificadas e as mudanças na composição devido ao transporte e às

reações químicas reversíveis e irreversíveis são modeladas (PARKHURST & APPELO, 1999).

Dois conjuntos de equações descrevem os tipos de processos, que são solucionados em cada célula: (a) equações diferenciais parciais que descrevem o transporte advectivo/dispersivo e (b) equações algébricas que descrevem o equilíbrio químico. Nestes dois modelos, as reações químicas são avaliadas nas escalas de tempo e espaço, ou seja, os processos de transporte são combinados com as reações químicas de equilíbrio e cinética.

O método de modelagem utiliza-se da equação de advecção-dispersão-sorção, baseada na teoria da conservação de massa. Já o modelo de equações químicas segue a resolução descrita anteriormente, que considera a lei da ação das massas (equação 30), o balanço de cargas e a determinação do coeficiente de atividade em solução a partir da equação de Davies ou equação extendida de Debye-Huckel (LUDWIG & KOLBL, 2002).

Em cada tempo de percolação da solução, o programa calcula primeiro o transporte advectivo, em seguida todas as reações controladas pelo equilíbrio e cinética, depois o transporte dispersivo e novamente as reações de equilíbrio e cinética. A interação química entre os íons e o transporte são calculados separadamente em cada tempo de percolação sendo a soma de todas as reações de equilíbrio e não equilíbrio (PARKHURST & APPELO, 1999).

Este método difere da maioria dos modelos de transporte, sendo considerado por alguns pesquisadores como menos realístico que o método de iteração-sequencial do programa HYDROGEOCHEM (BROWN et al., 2000).

Numa modelagem simplificada devem ser definidas, para cada coluna, as seguintes condições:

- a) concentração dos íons presentes na solução percolante;
- b) concentração da solução inicial, presente na coluna saturada;
- c) divisão da coluna em células;
- d) comprimento das células;
- e) parâmetros de dispersão e ou difusão;
- f) condições de contorno;
- g) direção de fluxo;
- h) número de transferências nas células (*shifts*);

- i) tempo de cada transferência, considerando somente advecção (*time-step*).

Cada coluna é definida em número de células, n , e para cada célula são determinadas a composição da solução e dos reagentes e as reações de equilíbrio. As células são numeradas de 1 até n , contendo soluções de 1 a n . O comprimento e o tempo de percolação da solução (*time_step*) em cada célula devem ser definidos, pois caracterizam a velocidade da solução, $v = \Delta x / \Delta t$. O tempo de percolação é o tempo necessário para percolar um determinado volume de vazios de solução em cada célula. As células de uma coluna devem apresentar o mesmo número de volume de vazios e tempo de percolação (*time_step*).

Em cada célula podem ser acrescentados multicomponentes, que simulam as reações ocorridas entre a fase aquosa e as fases sólida, gasosa, trocável e de complexação de superfície (adsorção dependente de cargas variáveis).

Na janela de exibição SOLUTION, são inseridas as concentrações dos íons e as características físico-químicas (pH, pe, temperatura, etc.) da solução presente na coluna e da solução contaminante influente. A entrada da solução contaminante na coluna é considerada a solução 0 (fluxo descendente) ou $n+1$ (fluxo ascendente). A solução dentro da coluna encontra-se em equilíbrio e pode variar de 1 a n , em função do número de células, n , da coluna.

Além do tempo de transferência (s) e do comprimento da célula (m), a transferência da solução de uma célula para outra está vinculada ao volume de vazios percolados em cada célula. O número de transferências, denominado no programa de *shift*, é o número de vezes que a solução passará em cada célula, como mostrado pela equação:

$$\boxed{n^\circ \text{shifts} = T \times n^\circ \text{células}} \quad (42)$$

Onde T é o número de volume de vazios percolados.

O transporte advectivo é modelado pela transferência (*shifts*) da solução 0 para célula 1, depois a solução da célula 1 para célula 2, e assim por diante (Figura 5.4-a). A cada transferência ocorrem misturas (*mix*) entre as soluções das células

adjacentes, pela dispersão e difusão. As soluções percolantes na célula reagem quimicamente com o solo (minerais, complexos trocáveis, fases gasosas etc.), mantendo o equilíbrio em cada célula. Estas etapas encontram-se mostradas separadamente e de forma simplificada na Figura 2.21.

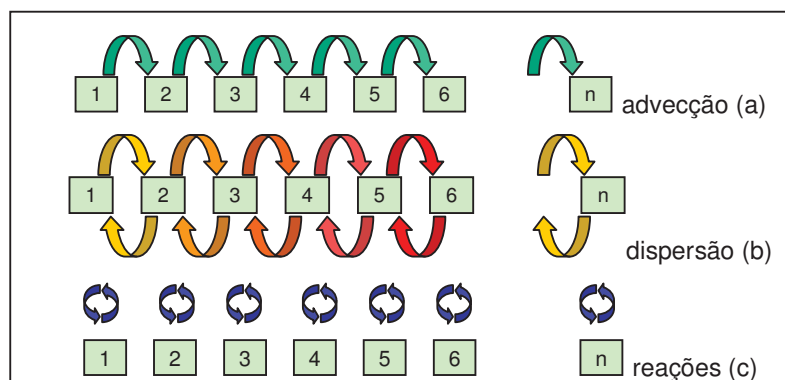


FIGURA 2.21 – O transporte é simulado pela transferência do conteúdo aquoso de cada célula (n) para célula adjacente (a); misturas são feitas (b); e a solução aquosa é equilibrada com as componentes da fase sólida (c). A seqüência transferência - mistura - reações de equilíbrio é repetida para cada célula até o número total de transferências serem completadas.

O mecanismo de dispersão longitudinal é simulado por meio de misturas de soluções após cada transferência advectiva, que resulta num terceiro conteúdo gerado de cada célula, transferido para a célula adjacente (BROWN et al., 2000).

Appelo & Postma (1996) apresentam o conceito de misturas de células na simulação do transporte e reações químicas (Figura 2.22). É possível observar que no tempo 1, na passagem da solução (volume 1/5) para célula 1 tem-se somente a transferência da solução e as reações químicas. No tempo 3, tem-se a transferência da solução até a célula 3 e misturas das soluções percoladas nas células, com integração dos produtos das reações químicas.

A solução numérica que considera misturas de células em séries pode ser visualizada como um ensaio em batelada onde reações são calculadas durante um tempo de residência ou percolação (*time-step*), e o conteúdo de cada batelada é então inserido dentro da próxima. Formulações e maiores explicações sobre o método de misturas de células podem ser encontradas em Appelo & Postma (1996).

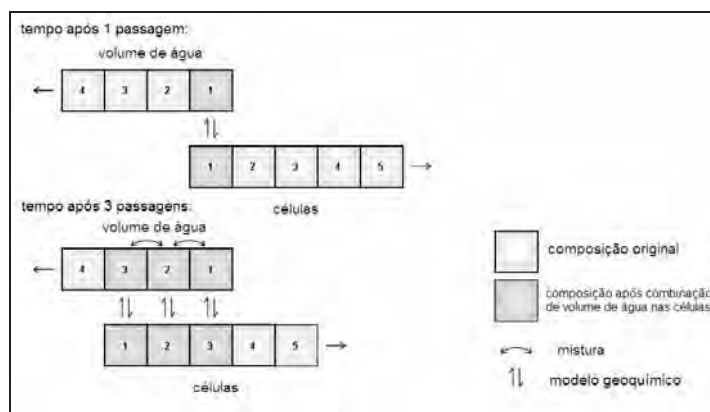


FIGURA 2.22 – Mistura das células em série para simulação do transporte e reações químicas (APPELO & POSTMA, 1996).

Parkhurst & Appelo, (1999) apresentam três tipos de condições de contorno, denominadas de *constant*, *closed* e *flux*. Segundo os autores, a condição de contorno, *flux*, é a apropriada para ensaios de coluna em laboratório que considera a entrada de solução por meio de um tubo muito menor que a seção da coluna.

$$C(x_{end}, t) = C_0 + \frac{D_h}{v} \frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x} \quad (43)$$

Onde $x = 0$.

A solução para equação da advecção-dispersão utilizada é (LINDSTROM et al., 1967):

$$C(x, t) = C_i + \frac{(C_0 - C_i)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt / R_d}{\sqrt{4\alpha vt / R_d}} \right) + \sqrt{\frac{x}{\pi\alpha}} \exp \left[-\frac{(x - vt / R_d)^2}{4\alpha vt / R_d} \right] - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{x}{\alpha} + \frac{vt / R_d}{\alpha} \right) \exp \left(\frac{x}{\alpha} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt / R_d}{\sqrt{4\alpha vt / R_d}} \right) \right] \quad (44)$$

Sendo que $D_h = \alpha \cdot v$;

O PHREEQC faz a especiação das espécies trocáveis sorvidas nos sítios de troca por meio do ajuste da concentração do sorvente, em resposta a uma composição aquosa fixa, ou do ajuste da concentração de ambos, sorvente e solução. A atividade das diferentes espécies trocáveis é calculada como fração molar e fração equivalente (APPELO & POSTMA, 1996).

As reações de troca iônica são modeladas a partir da convenção de Gaines-Thomas e das constantes de equilíbrio derivadas de Appelo & Postma (1996),

incluídas nos bancos de dados, *phreeqc.dat* e *wateq4f.dat* (PARKHURST & APPELO, 1999).

Um fator relacionado às reações de troca catiônica (EXCHANGE) das superfícies sólidas (argilominerais, matéria orgânica e óxidos/hidróxidos) pode ser incluído no modelo. O fator X^- (mols) é considerado igual em todas as células da coluna e pode ser obtido pela seguinte equação:

$$X^- = \frac{CTC}{100 \frac{n}{\rho_d}} \quad (45)$$

Onde n é a porosidade e ρ_d é a massa específica seca.

A direção do fluxo advectivo na coluna pode ser de 3 tipos: sentido descendente (*forward*), ascendente (*backward*) e sem fluxo (*diffusion_only*).

No PHREEQC o transporte dispersivo é representado pela dispersividade longitudinal (α_l) em cada célula e pelo coeficiente de difusão (m^2/s). Appelo & Postma, 1996 apresentam diferentes formulações para obtenção da dispersividade. Algumas delas estão apresentadas a seguir:

$$\alpha_l = \frac{D_h}{v} \quad (46)$$

$$\alpha_l = 3,5d_{10} \quad (47)$$

$$\alpha_l = 0,1x \quad (48)$$

Onde D_h é a dispersão hidrodinâmica, v é a velocidade linear média, d_{10} é o tamanho (diâmetro) do grão correspondente à linha de 10 % da curva granulométrica, e x é a distância (m).

A Figura 2.23 mostra os principais dados de uma coluna usados para simulação do transporte no PHREEQC.

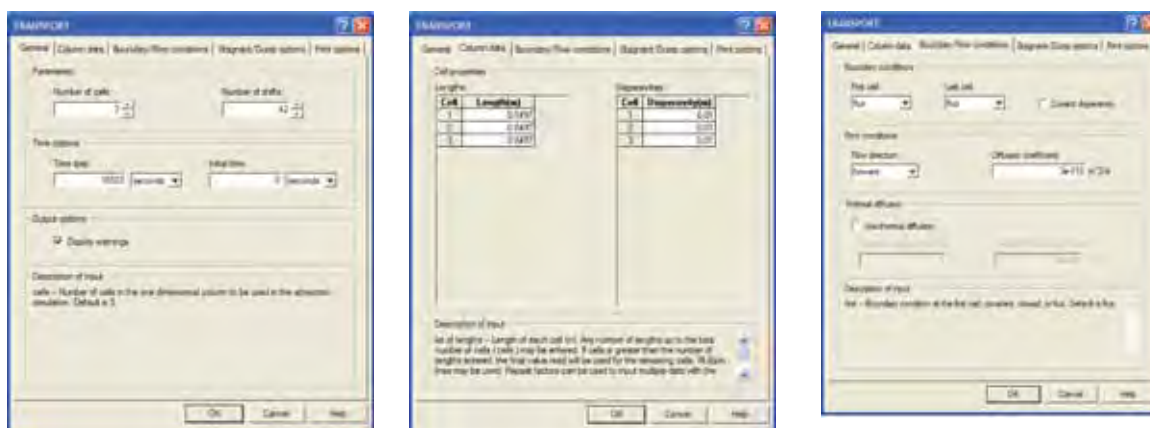


FIGURA 2.23 – Entrada de dados gerais (nº de células, nº de transferências, tempo de residência em cada célula e tempo inicial), de dados da coluna (comprimento da célula e dispersividade) e das condições de contorno.

2.10.5. Informações Usadas na Simulação dos Ensaios de Coluna

Foi utilizado o programa PHREEQC, versão 2.15.0, na modelagem do transporte e das reações químicas, para os ensaios de colunas percolados com as soluções de KCl e CuCl (concentrações = 250, 500, 1000 mg/L), nos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé. No Anexo 1 encontram-se os dados de entrada usados no programa PHREEQC dos ensaios de coluna, para simulação de transporte e reações químicas.

As condições de entrada e de saída dos dados no programa, as etapas de execução e os gráficos resultantes são descritos a seguir.

Os valores de Eh em mV, determinados no ensaio de coluna, foram transformados em pe por meio da equação 40. A temperatura adotada foi o valor médio deste parâmetro medido durante o ensaio. O cálculo do fator de troca catiônica (X) foi feito a partir da equação 45.

As concentrações usadas na solução inicial em equilíbrio (água) foram determinadas a partir da solução efluente, no último volume de vazios percolados com água deionizada, ou quando o valor da condutividade elétrica tornou-se estacionário, antes de iniciar a percolação com solução de KCl e CuCl₂ em colunas de solo do Subgrupo Itararé.

A dispersividade foi calculada por meio da equação 46, resultando em valores muito próximos.

Os coeficientes de difusão utilizados foram os determinados por Leite (2001) para os íons K^+ e Cd^{2+} , em amostras da Formação Botucatu.

A condição de contorno foi atribuída para fluxo na primeira e última célula da coluna e a direção do fluxo foi no sentido descendente, em função da execução do ensaio de coluna com solo arenoso e argiloso. Foram realizadas algumas simulações com solo arenoso no sentido de fluxo ascendente, que não apresentaram diferenças com relação às de fluxo descendente.

Antes de iniciar a simulação do transporte na coluna, foram calculados o equilíbrio aquoso e a composição da fase sólida para cada célula.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. INTRODUÇÃO

São apresentados os resultados e as discussões da caracterização física, físico-química e mineralógica dos solos arenoso e argiloso (ITA-ARE e ITA-ARG), pertencentes ao Subgrupo Itararé. Em seguida, são apresentados os resultados e analisados os ensaios de equilíbrio em lote e os de percolação em colunas de solos ITA-ARE e ITA-ARG. Compreende, também, as análises mineralógicas (MEV) das amostras compactadas e percoladas com soluções.

Estes ensaios permitiram, além da estimativa dos parâmetros de contaminação, fator de retardamento (R_d), dispersão hidrodinâmica (D_h), coeficiente de distribuição (K_d) e número de Peclet (PI), também comparações das simulações geoquímicas no programa *PHREEQC* para colunas de solos percoladas com KCl e CuCl_2 .

Verifica-se que os solos estudados apresentam características gerais distintas, provavelmente em função das diferenças quanto ao grau de intemperismo e à gênese destes materiais.

3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

3.2.1. Índices Físicos

Os valores médios de umidade natural dos solos ITA-ARE e ITA-ARG, nas amostras deformadas, foram 7,44 % e 18,79 %, respectivamente. Os índices físicos dos materiais arenoso e argiloso estudados, em amostras indeformadas, são apresentados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Índices físicos dos materiais arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.

	Índices Físicos									
	Anel	Massa úmida (g)	área (cm ²)	volume (cm ³)	W _{anel} (%)	ρ (g/cm ³)	ρ_d (g/cm ³)	e	n (%)	Sr (%)
ITA-ARE	#									
	34	95,16	18,63	49,36	6,57	1,928	1,809	0,473	32,1	37,0
	48	94,12	18,63	49,18	6,93	1,914	1,790	0,489	32,8	37,8
	79	97,88	18,70	49,38	7,90	1,982	1,837	0,451	31,1	46,7
	média	95,72	18,65	49,31	7,13	1,941	1,812	0,471	32,0	40,5
ITA-ARG	34	87,01	18,63	49,36	17,76	1,763	1,497	0,810	44,8	59,4
	48	81,71	18,63	49,18	17,63	1,657	1,409	0,924	48,0	51,7
	79	89,53	18,70	49,38	16,89	1,811	1,549	0,749	42,8	61,1
	45	93,14	18,70	49,19	17,00	1,893	1,618	0,675	40,3	68,3
		média	87,85	18,67	49,32	17,32	1,781	1,518	0,789	44,0

W_{anel}: umidade natural do solo no anel; ρ : massa específica de campo; ρ_d : massa específica seca de campo; e: índice de vazios; n: porosidade; Sr: Grau de saturação.

3.2.2. Análise Granulométrica Conjunta

As curvas granulométricas dos solos do Subgrupo Itararé, arenoso e argiloso, podem ser observadas no Anexo 2, com defloculante (CDF) e sem defloculante (SDF). Os resultados referentes ao percentual de ocorrência das frações granulométricas, a média e o desvio padrão dos valores percentuais para os solos estudados são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3, com defloculante e sem defloculante.

TABELA 3.2 – Granulometria de amostras do Subgrupo Itararé arenoso, com e sem defloculante.

Fração Granulométrica (%)	Com defloculante					Sem defloculante				
	ITA-ARE 1	ITA-ARE 2	ITA-ARE 3	Média	Desvio Padrão	ITA-ARE 4	ITA-ARE 5	ITA-ARE 6	Média	Desvio Padrão
Argila (<0,002mm)	9,9	9,0	11,0	10,0	1,0	-	-	-	-	-
Silte (0,002-0,075mm)	15,1	18,0	14,0	15,7	2,1	26,2	23,5	21,4	23,7	2,4
Areia Fina (0,075-0,42mm)	21,0	22,0	19,0	20,7	1,5	18,3	19,5	18,8	18,9	0,6
Areia Média (0,42-2mm)	49,2	47,4	48,7	48,4	0,9	49,8	50,8	52,4	51,0	1,3
Areia Grossa (2-4,8mm)	4,8	3,6	7,3	5,2	1,9	5,7	6,2	7,4	6,4	0,9

TABELA 3.3 – Granulometria de amostras do Subgrupo Itararé argiloso, com e sem defloculante.

Fração Granulométrica (%)	Com defloculante					Sem defloculante				
	ITA-ARG 1	ITA-ARG 2	ITA-ARG 3	Média	Desvio Padrão	ITA-ARG 4	ITA-ARG 5	ITA-ARE 6	Média	Desvio Padrão
Argila (<0,002mm)	37,5	36,1	38,4	37,3	1,2	-	-	-	-	-
Silte (0,002-0,075mm)	34,5	35,0	33,6	34,4	0,7	64,8	62,4	57,4	61,5	3,8
Areia Fina (0,075-0,42mm)	19,0	21,0	20,0	20,0	1,0	23,2	23,6	27,6	24,8	2,4
Areia Média (0,42-2mm)	8,4	7,3	7,5	7,7	0,6	10,6	11,8	12,3	11,6	0,9
Areia Grossa (2-4,8mm)	0,6	0,6	0,5	0,6	0,1	1,4	2,2	2,7	2,1	0,7

3.2.3. Massa Específica dos Sólidos (ρ_s)

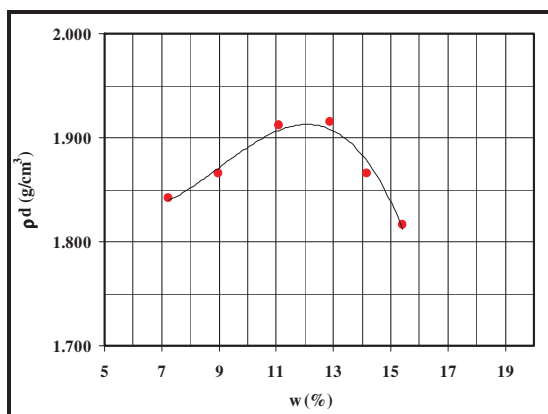
Foram realizados, no mínimo, dois ensaios para cada solo. A média e os valores mínimo e máximo dos resultados são apresentados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Massa específica dos sólidos dos solos estudados.

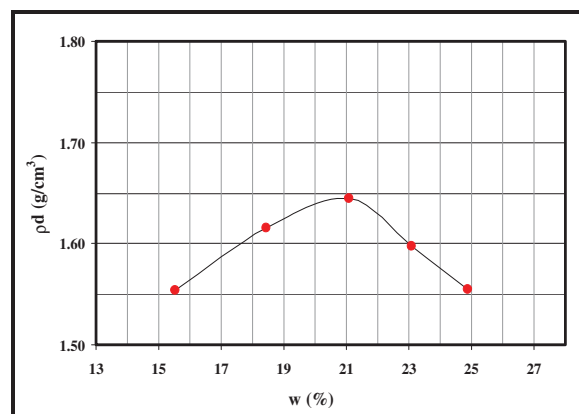
Solo	ρ_s (média) g/cm ³	mínimo	máximo
ITA – ARE	2,665	2,663	2,666
ITA – ARG	2,710	2,705	2,712

3.2.4. Compactação

A Figura 3.1 mostra as curvas de compactação obtidas para os solos arenoso (ITA-ARE) e argiloso (ITA-ARG), e a Tabela 3.5 apresenta os valores de w_{ot} , $\rho_{dmáx}$, S_r e e para os materiais estudados do Subgrupo Itararé.



(a)



(b)

FIGURA 3.1 - Curvas de compactação para os solos arenoso (a) e argiloso (b) do Subgrupo Itararé.

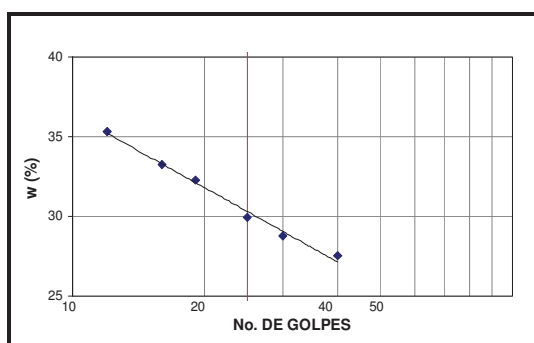
TABELA 3.5 – Parâmetros de compactação dos solos estudados.

Solo	w_{ot} (%)	$\rho_{dm\acute{a}x}$ (g/cm ³)	Sr (%)	e
ITA - ARE	12,4	1,930	86,8	0,381
ITA - ARG	19,8	1,645	87,7	0,647

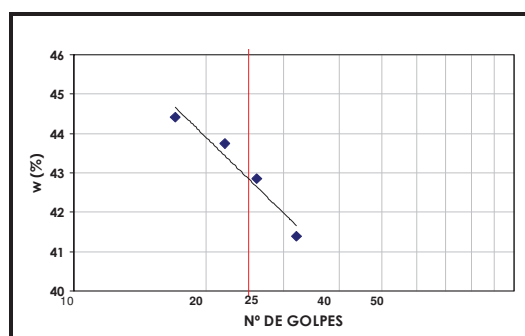
w_{ot} : umidade ótima; $\rho_{dm\acute{a}x}$: massa específica seca aparente máxima; Sr: grau de saturação; e: índice de vazios.

3.2.5. Limites de Consistência

A Figura 3.2 mostra as curvas de fluência dos solos estudados. A Tabela 3.6 apresenta os resultados do limite de consistência dos solos estudados.



(a)



(b)

FIGURA 3.2 – Curvas de fluência para determinação do limite de liquidez em solos arenoso (a) e argiloso (b) do Subgrupo Itararé.

TABELA 3.6 – Resultados dos ensaios de limites de consistência.

Solo	LL (%)	LP (%)	LC (%)	IP	A_s
ITA - ARE	30	18	18	12	1,2
ITA - ARG	43	25	21	18	0,5

LL: limite de liquidez; LP: limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade; LC: limite de contração e A_s : atividade de Skempton.

3.2.6. Discussão dos Resultados

Os teores de umidade dos materiais do Subgrupo Itararé, obtidos nas amostras indeformada e deformada, são bem próximos entre si, de 7,13 % e 7,44 % (ITA-ARE), e de 17,32 % e 18,79 % (ITA-ARG), respectivamente.

Os índices físicos apresentados na Tabela 3.1 permitem algumas observações interessantes sobre as características do material indeformado. O índice de vazios das amostras ITA-ARG é quase duas vezes maior que o das amostras ITA-ARE. Já os valores de porosidade para os dois tipos de materiais são moderados, porém cerca de 12 % maiores nas amostras argilosas.

O índice de vazios menor e a massa específica do solo maior para o material arenoso, foram atribuídos ao baixo grau de alteração desse solo, à sua maior compactação, bem como à sua textura e mineralogia.

Tendo vista que a escolha dos materiais estudados teve como alvo a variação textural (teor de finos), os valores da análise granulométrica conjunta dos solos ITA-ARE e ITA-ARG (Anexo 2) estão consistentes com o esperado: enquanto no solo ITA-ARE predominam areias fina e média, totalizando cerca de 70% de fração areia, no solo ITA-ARG predominam as frações argila e silte, com apenas 28% de fração areia.

A variação textural entre as análises granulométricas com defloculante e sem defloculante chega a ser significativa (Tabela 3.2) para o material arenoso, verificando-se acréscimo de 8% na fração siltica, aumento pouco significativo nas frações areia média e grossa, além de diminuição de 1,8% na fração areia fina nas análises sem defloculante.

As análises granulométricas do material argiloso com defloculante (Tabela 3.3) mostram acréscimo em todas as frações: 27% na fração siltica, 4,4 % na fração areia fina, de 3,9 % na areia média e de 1,5% na areia grossa.

A sedimentação sem defloculante dos solos ITA-ARE e ITA-ARG evidencia que encontram-se estruturados, fazendo com que os flocos sejam computados principalmente à fração silte e em menor percentagem à fração areia.

Comparando-se os solos ITA-ARE e ITA-ARG, verifica-se variação significativa no teor de argila e silte (passa na peneira #200), com valor em torno de 46% entre os solos.

As curvas de compactação (Figura 3.1) refletem a diferença textural entre os solos ITA-ARE e ITA-ARG, ou seja, curvas de solos argilosos ocupam posição inferior e concavidade aberta, enquanto curvas de solos granulares possuem máximos bem definidos, maior massa específica seca máxima e menor teor ótimo de umidade. Por meio destas curvas de compactação obteve-se a massa específica seca máxima e a umidade ótima que auxiliaram no planejamento e na determinação do grau de compactação das colunas de percolação.

Os ensaios de limites de consistência, mostrados na Tabela 3.6, indicam moderada plasticidade dos materiais arenoso e argiloso, com índice de plasticidade em torno de 12 % e 18 %, respectivamente.

Os valores da atividade de Skempton (Tabela 3.6 e Equação 1) para as amostras ITA-ARE e ITA-ARG indicam atividades normal e baixa, respectivamente, na fração fina (< 2 μm) dos solos. Observa-se que o solo arenoso apresenta maior atividade que o argiloso, o que está relacionado à quantidade da fração argila e à influência da mineralogia da fração fina. Portanto, apesar do solo ITA-ARE apresentar menor quantidade da fração argila, seu índice de plasticidade é próximo ao do solo ITA-ARG, devido à sua mineralogia característica (argilominerais do tipo 2:1).

A relação entre o índice de plasticidade e a porcentagem de argila ou seja, a atividade (A_s), auxiliaram na estimativa da mineralogia predominante que é de illita e caulinita para o solo ITA-ARE e de caulinita e haloizita para ITA-ARG. A presença destes argilominerais foi confirmada pelas análises mineralógicas.

A partir da correlação entre o limite de liquidez e o índice de plasticidade (MICHELL 1993), os solos ITA-ARE e ITA-ARG podem ser classificados como “pouco coesivo” e “argila inorgânica de média plasticidade”, respectivamente.

Por meio dos ensaios de limite de consistência, juntamente com a análise granulométrica conjunta, foi possível classificar os solos arenoso e argiloso segundo o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tais como; SC – Areia Argilosa, CL – Argila inorgânica e Areia média à fina siltosa, Argila-silto arenosa, respectivamente.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

3.3.1. Condutividade Elétrica do Extrato Aquoso

Os resultados obtidos para condutividade elétrica do extrato aquoso são apresentados na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Condutividade elétrica do extrato aquoso para os solos estudados.

Solo	CE (μScm^{-1})
ITA - ARE	20,27
ITA - ARG	19,09

3.3.2. pH em H₂O, pH em KCl, pH em CaCl₂ e Ponto de Carga Zero

A Tabela 3.8 mostra os resultados de ΔpH dos solos estudados e PCZ respectivos.

TABELA 3.8 – Valores de pH com diferentes soluções, ΔpH e PCZ para os solos estudados.

Solo	pH em H ₂ O	pH em KCl	pH em CaCl ₂	ΔpH	PCZ
ITA-ARE	5,55	4,26	3,7	- 1,29	2,97
ITA-ARG	5,79	4,34	3,9	- 1,45	2,89

3.3.3. Ponto de Efeito Salino Zero e Carga Superficial Líquida

As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam os diagramas obtidos para as amostras do Subgrupo Itararé, arenoso e argiloso, respectivamente. Na Tabela 3.9 tem-se os valores médios do PESZ e da carga elétrica líquida (meq/100g).

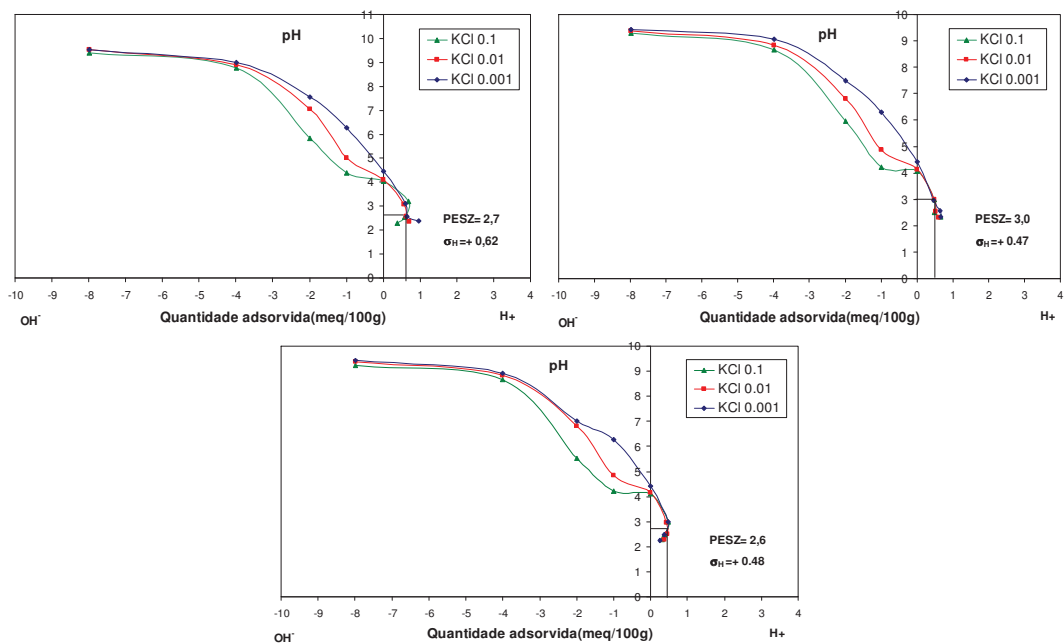


FIGURA 3.3 – Diagramas da titulação potenciométrica de amostras de solo arenoso do Subgrupo Itararé.

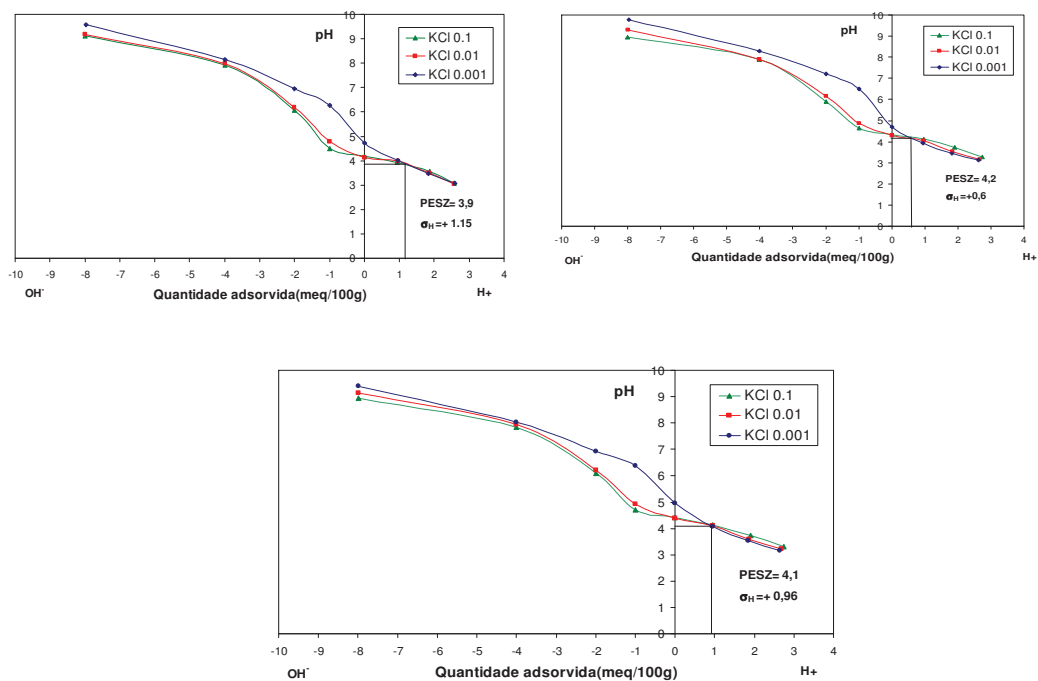


FIGURA 3.4 – Diagramas da titulação potenciométrica de amostras de solo argiloso do Subgrupo Itararé.

TABELA 3.9 - Valores médios de PESZ e de cargas elétricas dos solos estudados.

Solo	PESZ	Carga elétrica líquida (meq/100g)
ITA - ARE	2,8	+ 0,52
ITA - ARG	4,1	+ 0,90

3.3.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Complexo Sortivo

As determinações da CTC nos solos do Subgrupo Itararé foram efetuadas em triplicatas nos dois métodos (adsorção de azul de metileno e soma das bases e alumínio trocável). Os valores médios dos resultados da aplicação desses dois métodos estão apresentados nas Tabelas 3.10 e 3.11.

Os valores de CTC e SE são apresentados na Tabela 3.10, assim como os valores de pH da suspensão de solo e azul de metileno em que o ensaio foi executado.

TABELA 3.10 – Valores da capacidade de troca catiônica, superfície específica, índice de atividade da argila e valor da adsorção de azul de metileno.

Solo	CTC (meq/100g ou mmol _c /100g)		pH solução		SE (m ² /g)		A _{cb} (g/100g de argila)	V _b (g/100g de solo)
	#10	#200	#10	#200	#10	#200	#10	#10
ITA - ARE	2,0	5,4	3,9	3,8	16,3	42,2	6,67	0,67
ITA - ARG	2,8	3,4	4,3	4,3	22,0	26,8	2,41	0,90

CTC: capacidade de troca catiônica; SE: superfície específica; A_{cb}: índice de atividade da argila e V_b: valor da adsorção de azul de metileno. #10 = granulometria inferior ou igual a 2,0 mm. #200 = granulometria inferior ou igual a 0,075 mm.

TABELA 3.11 – Valores dos cátions trocáveis, soma das bases, acidez total, capacidade de troca catiônica a pH₇.

Solo	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Sb	H+Al	CTC pH ₇	
	(mmol _c /dm ³)					(mmol _c /dm ³)	(mmol _c /100g)
ITA - ARE	0,1	0,1	0,3	0,5	50,33	50,83	3,74
ITA - ARG	1	1	0,19	2,19	31	33,19	3,21

CTC pH₇: capacidade de troca catiônica ao pH₇; Sb: soma das bases (Ca²⁺Mg²⁺K⁺); H+Al: acidez total.

3.3.5. Teor de matéria orgânica

Os resultados obtidos para o teor de matéria orgânica dos solos estudados são apresentados na Tabela 3.12 e indicam baixo conteúdo de M.O.

TABELA 3.12 – Teor de matéria orgânica.

Solo	MO (%)
ITA - ARE	0,372
ITA - ARG	1,023

3.3.6. Determinação de Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, TiO₂ e SiO₂

A composição de óxidos e os índices *Ki* e *Kr* dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé encontram-se na Tabela 3.13.

TABELA 3.13 – Óxidos (%) e índices *Ki* e *Kr* presentes nos solos estudados.

Solo	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	Ki	Kr
ITA-ARE	5,5	5,98	1,19	0,022	0,09	1,57	1,40
ITA-ARG	15,50	17,21	6,03	0,01	0,23	1,53	1,25

3.3.7. Discussão dos Resultados

Os resultados de pH em H₂O e em KCl, fornecidos na Tabela 3.8, caracterizam os solos estudados como levemente ácidos, sendo que o mais ácido corresponde ao solo arenoso (pH \cong 5,5). Valores de Δ pH indicam solos compostos por cargas variáveis, predominando os de carga negativa. De acordo com a classificação da US Soil Survey Staff (EPA, 1991 *apud* MOHAMED & ANTIA 1998), referente a classes de pH do solo, os materiais ITA-ARE e ITA-ARG são fortemente ácido e médio ácido, respectivamente.

Os resultados do pH do solo em solução de CaCl₂ (Tabela 3.8) apresentam-se com valores menores comparados aos obtidos em solução de KCl. Isto ocorre

basicamente porque o pH do solo em solução de CaCl_2 corresponde à acidez ativa, ou seja, aquela determinada a partir da atividade dos íons hidrogênio (H^+) que estão livres ou dissociados na solução do sistema solo-água (CATANI & GALLO, 1995). Já o pH medido em KCl considera o Al^{3+} trocável como o principal responsável pela acidez na solução do solo, esta denominada de acidez trocável (LOYOLA & PAVAN, 1988; FIGUEIREDO & ALMEIDA, 1992), que é causada pela hidrólise do Al^{3+} que foi deslocado para a solução do solo, formando hidróxido de alumínio e H^+ .

A condutividade elétrica do extrato aquoso indica pouca quantidade de sais dissolvidos nos dois materiais estudados e valores próximos entre si (Tabela 3.7). De acordo com a classificação da EPA (1991 *apud* Mohamed & Antia 1998), referente às categorias de salinidade de solos, os materiais estudados são considerados não-salinos.

Os valores de CTC e SE para os solos estudados (Tabela 3.10) indicam baixa capacidade de retenção catiônica, se comparados com solos de clima temperado. Os resultados dos solos ITA-ARE e ITA-ARG são próximos quando determinados na fração inferior a 2 mm (passada na peneira # 10 - argila a areia grossa); porém, quando analisada somente a fração fina (passada na peneira # 200 - argila a areia fina) verifica-se um acréscimo da CTC e da atividade da argila (A_{cb}) na amostra arenosa, relacionado à influência de argilominerais 2:1.

A atividade das argilas (A_{cb}) presentes é caracterizada no solo arenoso como normal, sendo indicativa da presença de caulinita e ilita; já no solo argiloso é caracterizada como inativa, indicando presença de caulinita (LAUTRIN 1989, *apud* PEJON 1992).

No solo arenoso, apesar da presença de argilominerais 2:1, a baixa capacidade de retenção indica predominância dos argilominerais 1:1.

A comparação entre os dois métodos de determinação da CTC, azul de metileno (Tabela 3.10) e soma das bases (Tabela 3.11), evidencia resultados bem próximos nos solos estudados, apesar dos ensaios terem sido realizados em soluções com pHs distintos. A pequena variação nos resultados possivelmente está relacionada ao pH das soluções em que foram realizados os ensaios, tendo em vista a influência das cargas variáveis na superfície das partículas dos solos em relação ao pH do meio.

Conforme metodologia apresentada por Camargo *et al.* (1986), quando o pH em KCl for menor que o pH em água, ocorre um predomínio de cargas negativas;

caso contrário, tem-se predomínio de cargas positivas na superfície dos argilominerais. A superfície das partículas dos solos estudados apresenta predomínio de cargas elétricas negativas (Tabela 3.8), e o pH medido na suspensão de solo e azul de metileno (3,9 – solo arenoso e 4,3 – solo argiloso), após o término do ensaio de CTC (azul de metileno), está abaixo ou igual ao valor do pH em KCl (4,26 – solo arenoso e 4,3 – solo argiloso). Isto sugere que os solos estudados não mantiveram o predomínio de cargas superficiais negativas durante o ensaio, apresentando cargas superficiais positivas, o que provavelmente proporcionou a diminuição da CTC no ensaio de azul de metileno.

Os solos estudados mostram baixo conteúdo de matéria orgânica (Tabela 3.12) que, no entanto, apresenta papel importante no aumento da CTC e da superfície específica do solo. A matéria orgânica, segundo Santos (1989), tem capacidade de troca catiônica de 100 a 500 meq/100 g. É possível fazer uma estimativa baseada no valor de 100 meq/100 g (valor mais baixo), a partir dos valores de 0,37% e de 1,02 % de matéria orgânica presentes nos solos arenoso e argiloso, respectivamente. As CTCs respectivas são 0,37 meq/100g e 1,02 meq/100g, correspondendo a 18% e 36% da CTC nos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, respectivamente. Estes resultados demonstram que, em solos com baixa CTC, o percentual da matéria orgânica, mesmo pequeno, exerce um papel importante na capacidade de troca de íons.

Os resultados obtidos pela determinação do PESZ (Tabela 3.9) e pela formulação dada por Keng & Uehara (1974) para o PCZ (Tabela 3.8) são próximos para as amostras de solos estudados. Neste trabalho considerou-se os parâmetros PESZ e PCZ como similares, devido à estreita associação existente entre eles.

O PESZ dos materiais estudados apresenta pH baixo (2,8 – ITA-ARE e 4,1 – ITA-ARG) e predomínio da adsorção de cargas positivas, verificado pela quantidade de H⁺ sorvido no ensaio. O material arenoso apresentou valores menores que o argiloso, o que corrobora com a mineralogia destes solos; para quartzo e sílica atribuem-se valores representativos de PCZ em torno de 2,0 – 3,0 e para caulinita em torno de 4,0 – 5,0 (SPOSITO, 1989; STUMM & MORGAN, 1996; APELLO & POSTMA, 1996).

Segundo Alleoni & Camargo (1994), os valores de PESZ apresentam tendência de aumento das cargas variáveis negativas no solo quando os valores de pH estão acima do PESZ, tornando assim mais efetiva a sorção de cátions

provindos da solução. Em contrapartida, abaixo do PESZ as cargas positivas predominam no solo e, portanto, a sorção de ânions é que prevalece. Considerando o baixo valor médio do PESZ (2,8) do solo arenoso do Subgrupo Itararé, pode-se afirmar que, apesar do predomínio de cargas variáveis, somente em condições abaixo do pH 2,8 é que ocorrerá predomínio de cargas variáveis positivas. Já no solo argiloso, o predomínio de cargas variáveis positivas ocorrerá em função de um valor médio maior do PESZ (4,1), o que torna esse solo mais favorável a sorção de ânions.

Os resultados obtidos nos ensaios físico-químicos (PESZ, Δ pH, PCZ, Ki e Kr), para o solo arenoso, encontram-se próximos aos resultados de 4 solos arenosos estudados por Alves & Lavorenti (2005), coletados no estado de São Paulo, nos municípios de Piracicaba, São Carlos, Pindorama e Vera Cruz, em profundidades que variaram de 80 a 120 cm; resultados mostram valores de Δ pH negativos, baixo PESZ (2,9 a 4,5) e pouca variação entre Ki e Kr.

A quantidade de óxidos de ferro, manganês e titânio, Tabela 3.13, determinada por meio da extração nos minerais secundários, é baixa se considerada a concentração comum nos solos de clima tropical. Verificam-se maiores concentrações de óxidos no solo argiloso, devido principalmente à maior disponibilidade destes minerais e ao maior grau de alteração.

Os valores de Ki obtidos refletem o baixo conteúdo de sílica em relação à alumina presente nos materiais estudados, além da confirmação da presença de caulinita (Tabela 3.13).

3.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA

3.4.1. Análise Térmica Diferencial

O termograma obtido está exposto na Figura 3.5 para o material arenoso do Subgrupo Itararé.

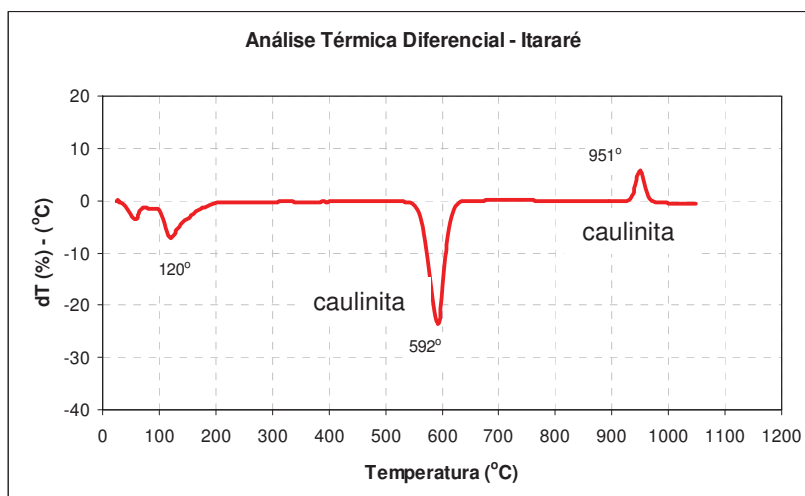


FIGURA 3.5 – Termograma para o solo arenoso do Subgrupo Itararé.

3.4.2. Difração de Raios X

As Figuras 3.6, 3.7, 3.9 e 3.10 apresentam os difratogramas de raios X da fração fina (silte e argila) e da fração total dos solos arenoso e argiloso, do Subgrupo Itararé, com os valores da distância interbasal (d) característicos de cada mineral identificado. A Figura 3.8 apresenta os diagramas de raios X da fração fina do solo argiloso com remoção de ferro solúvel.

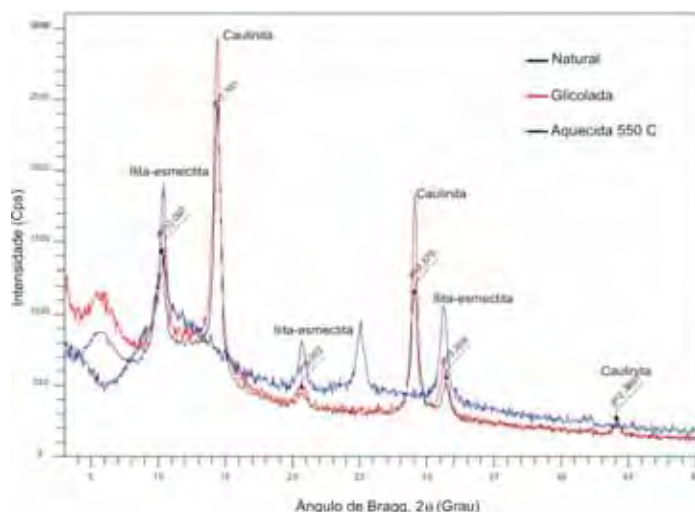


FIGURA 3.6 – Difratogramas de raios X da fração fina de amostra de solo arenoso do Subgrupo Itararé – natural, glicolada e aquecida 550 °C.

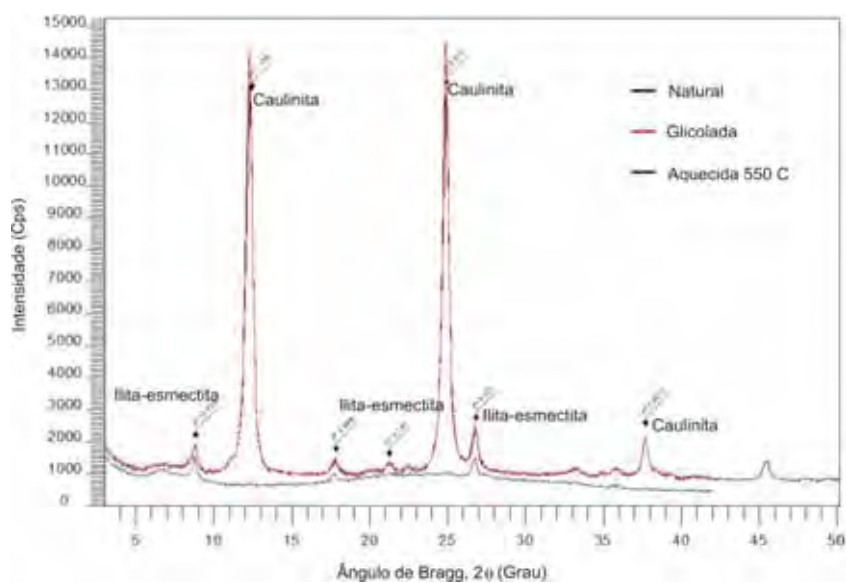


FIGURA 3.7 – Difratogramas de raios X da fração fina de amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé – natural, glicolada e aquecida 550 °C.

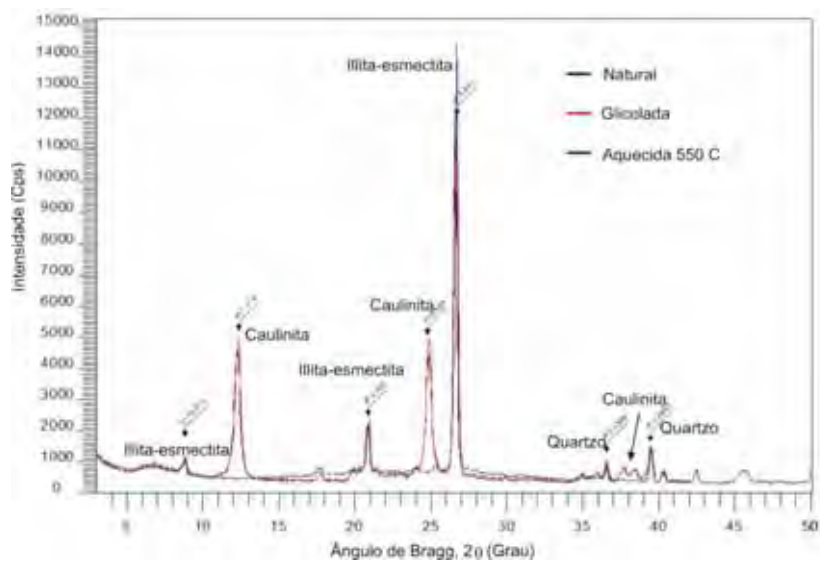


FIGURA 3.8 – Difratogramas de raios X da fração fina de amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé (removido ferro) – natural, glicolada e aquecida 550 °C.

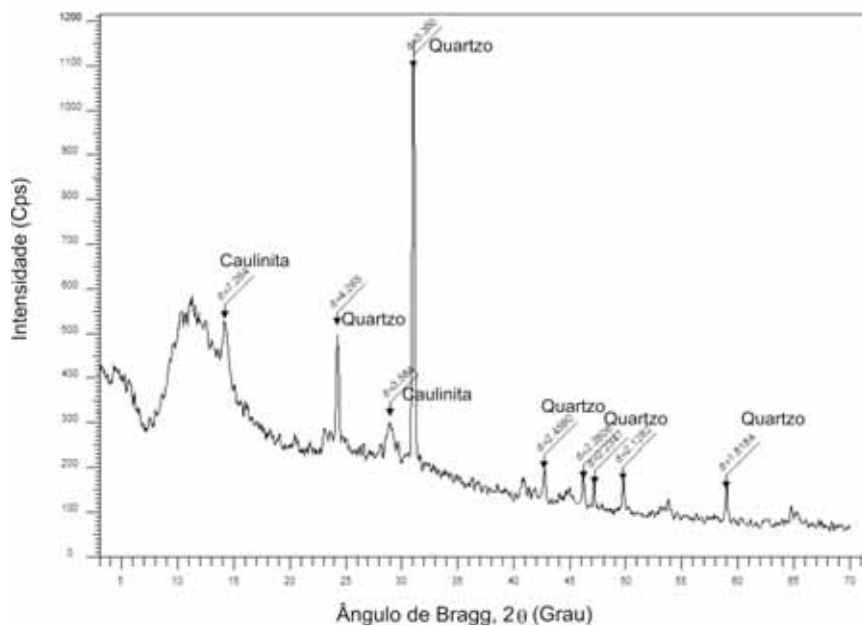


FIGURA 3.9 – Difratogramas de raios X para amostra de solo arenoso do Subgrupo Itararé – fração total.

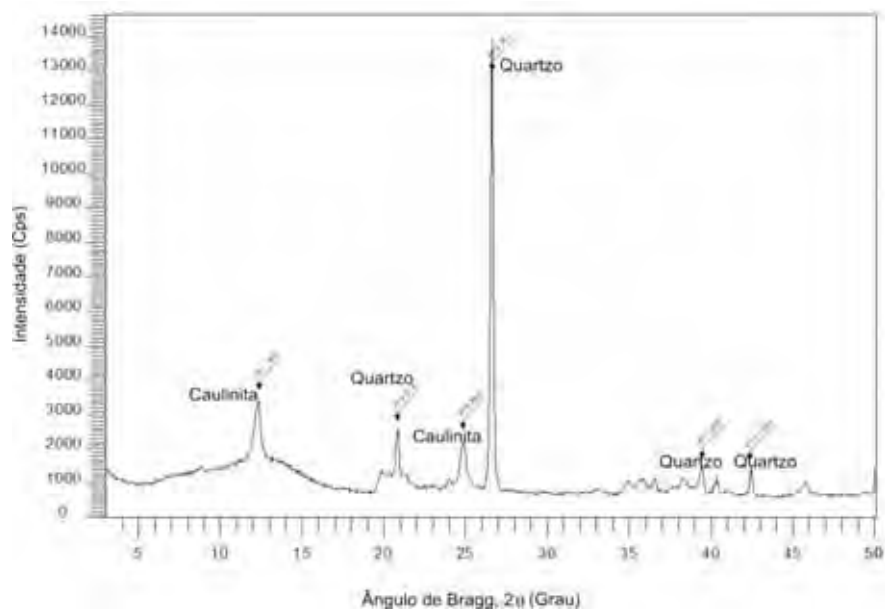


FIGURA 3.10– Difratogramas de raios X para amostra de solo argiloso do Subgrupo Itararé – fração total.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostras Indeformadas

A Figura 3.11a exibe amostra indeformada de solo arenoso (ITA-ARE) com grãos de quartzo pouco arredondados; argilominerais preenchendo poros e englobando os grãos do arcabouço no solo. A Figura 3.11b exibe amostra indeformada de solo argiloso (ITA-ARG) com predomínio de argilominerais do tipo caulinita bem formada e pouco alterada, e grãos de quartzo pouco arredondados.

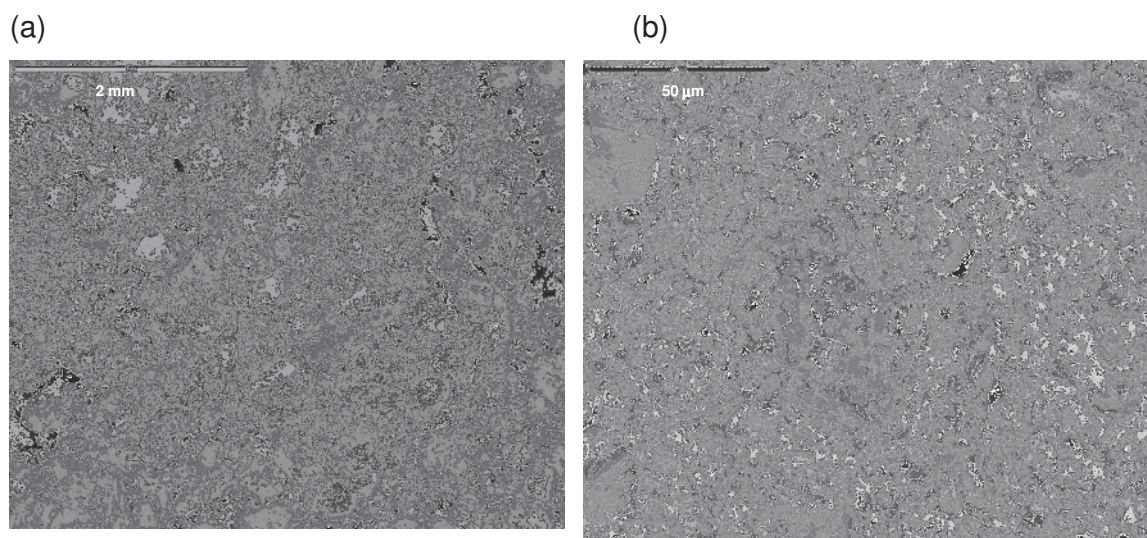


FIGURA 3.11 (a) Fotomicrografia de MEV na amostra natural indeformada de ITA-ARE (ampliação de 66 vezes) e (b) ITA-ARG (ampliação de 2000 vezes).

3.4.4. Discussão dos Resultados

É possível afirmar, a partir das análises de ATD (Figura 3.5), difração de raios-X (Figuras 3.6 a 3.8) e MEV (Figura 3.11-a e b), que os argilominerais presentes na fração fina (<0,037mm) dos materiais residuais arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé são predominantemente do tipo 1:1, correspondendo ao grupo da caulinita, e 2:1, correspondendo a illita e interestratificados (illita-esmectita).

Os difratogramas obtidos a partir da amostra ITA-ARG com extração de ferro permitiu realçar os picos dos argilominerais illita-esmectita em relação aos picos de caulinita.

Não foi observada a presença de minerais do tipo goethita, gibsitita ou magnetita (óxidos e hidróxidos) nos difratogramas das amostras ITA-ARG sem o

tratamento para extração do ferro. No entanto, foram identificados ao MEV - EDS os elementos Fe e Al nas amostras ITA-ARE e Fe, Al e Ti nas amostras ITA-ARG, indicando a ocorrência de óxidos e hidróxidos desses elementos.

Na fração arenosa (materiais retidos na peneira 10 e 16) do solo ITA-ARE os constituintes mineralógicos identificados predominantemente foram grãos de quartzo arredondados a pouco angulosos, feldspatos róseo e branco e micas (provavelmente muscovita). Os grãos observados não apresentaram coloração avermelhada, indicativa de revestimento de óxidos de ferro na superfície dos minerais.

3.5. ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Nesse item são apresentadas as isotermas de sorção dos íons K^+ , Cu^{2+} , Cl^- para os solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, além das respectivas curvas teóricas ajustadas (modelos Linear, Freundlich e Langmuir) e os parâmetros estimados (fator de retardamento e coeficiente de distribuição).

A Tabela 3.14 apresenta as razões solo:solução, a porcentagem de sorção (A), o tempo de equilíbrio e a variação nas soluções em branco obtidas no teste inicial.

TABELA 3.14 – Resultados dos ensaios para determinação do tempo de equilíbrio, incluindo razão solo:solução (RSS), porcentagem de sorção (A) e testes com as soluções em branco (B).

Solo	Íon	RSS	%A	te (horas)	%B
ITA-ARE	K^+	1:4	9,9 – 6,5	24	-1,4
	Cu^{2+}	1:2	15,5	48	1,6
ITA-ARG	K^+	1:4	13,6	48	-4,2
	Cu^{2+}	1:4	13,8	48	1,6

No Anexo 3 são apresentados os ajustes linearizados dos modelos Linear, Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, os parâmetros obtidos e o coeficiente de determinação (R^2) de cada modelo.

Não foi possível determinar as isotermas de sorção para o íon Cl^- em solução KCl no solo arenoso do Subgrupo Itararé, pois foram obtidos valores de sorção nulos e/ ou negativos, para razão solo:solução de 1:4.

Os resultados também não permitiram construir isotermas *ECl* (isotermas conservativas) suficientes para a correta descrição da sorção dos solos do Subgrupo Itararé, devido às restrições adotadas nos ensaios ($\text{RSS} < 1:4$; $A > 10\%$ e TE igual a 24 horas).

O fator de retardamento e o coeficiente de distribuição para os modelos foram calculados segundo as equações 16, 17, 18, 19 e 20, considerando que as condições de equilíbrio foram atingidas durante este ensaio.

Para o cálculo do fator de retardamento foram utilizados os valores de massa específica seca aparente de campo e de porosidade do solo encontrados na Tabela 3.1.

As Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 mostram o ajuste dos dados experimentais segundo os modelos Linear, Langmuir e Freundlich.

As Figuras 3.15 e 3.16 apresentam os resultados do fator de retardamento e do coeficiente de distribuição, calculados a partir dos modelos de Freundlich e Langmuir, em relação à concentração de equilíbrio para o íon K^+ , Cu^{2+} , Cl^- . Na Tabela 3.15 têm-se os valores médios calculados do fator de retardamento e do coeficiente de distribuição para os modelos linear, Freundlich e Langmuir dos solos estudados, representativos da faixa de concentração usada (30 a 1000 mg/L de K^+ ou Cu^{2+}).

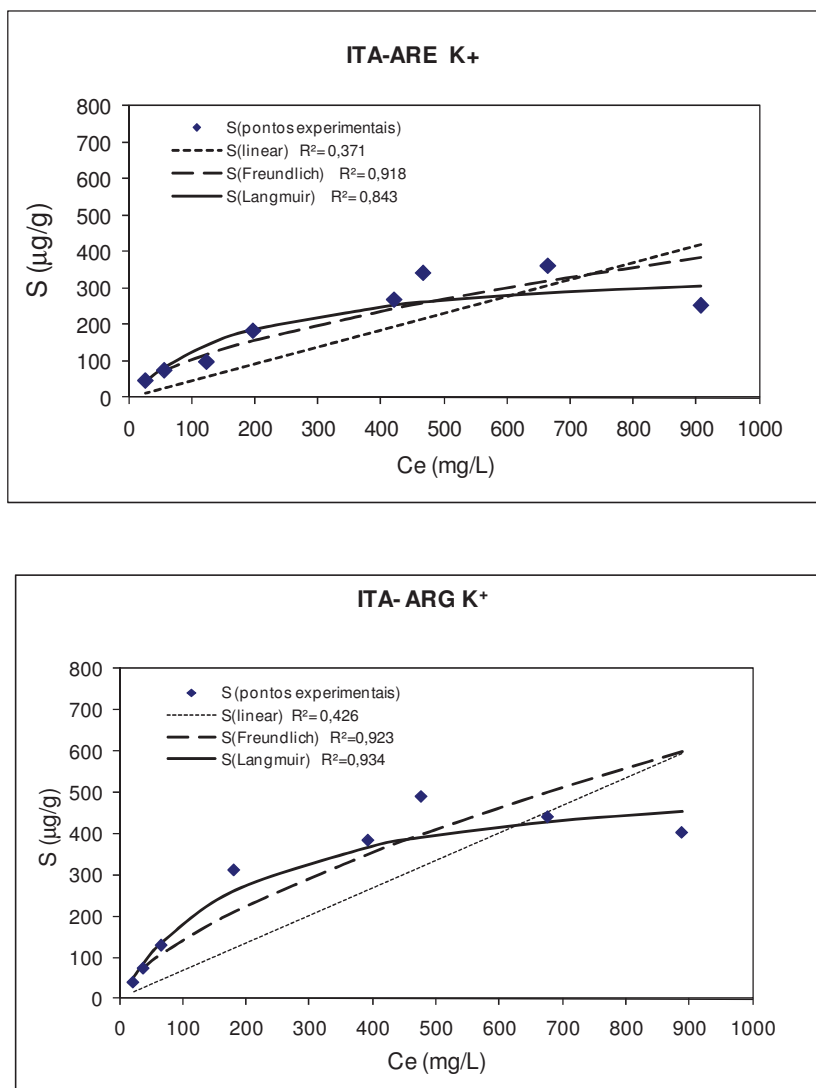


FIGURA 3.12 – Isotherma de sorção do K⁺ dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir.

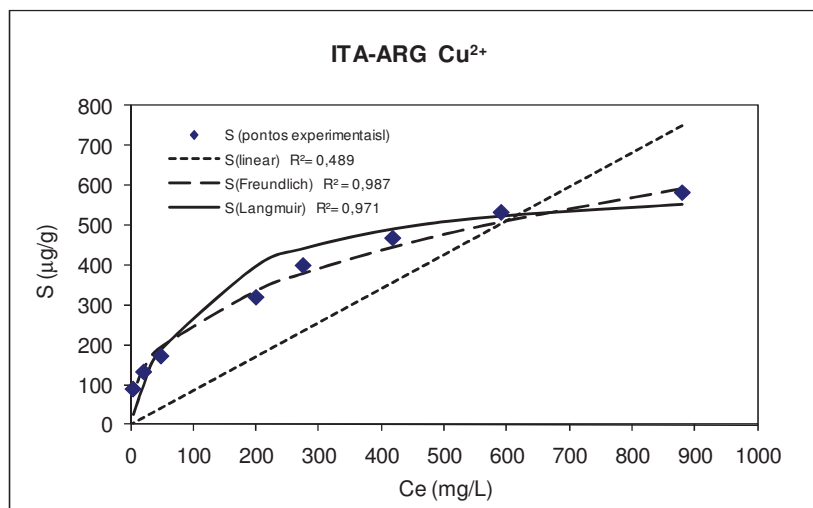
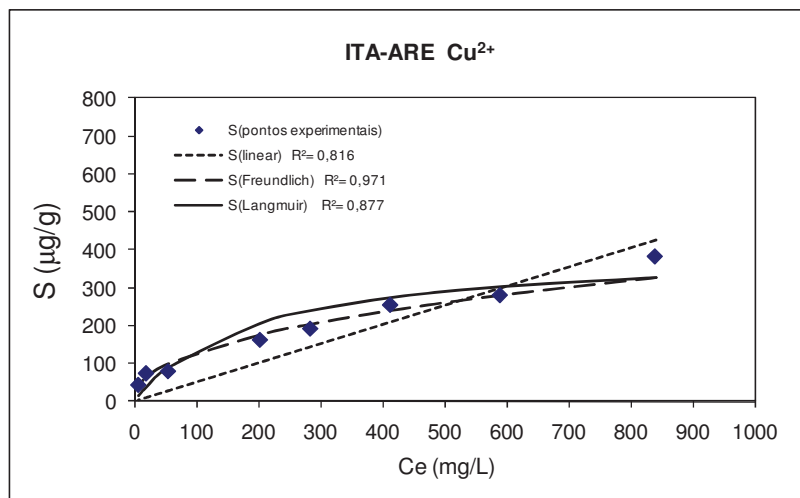


FIGURA 3.13 – Isotherma de sorção do Cu²⁺ dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir.

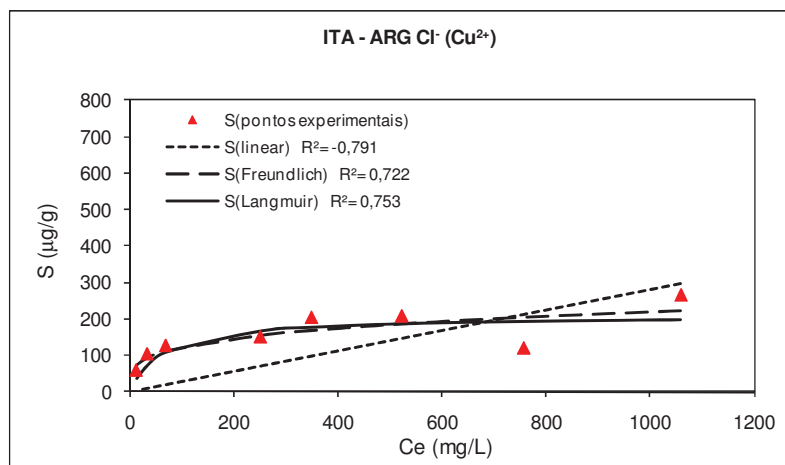
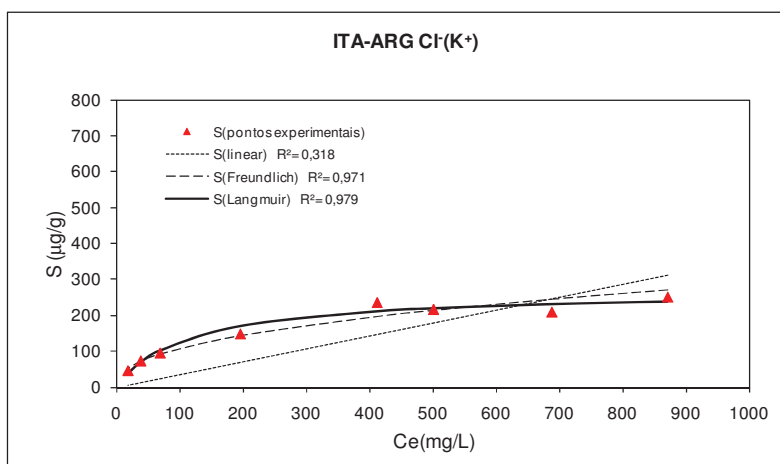
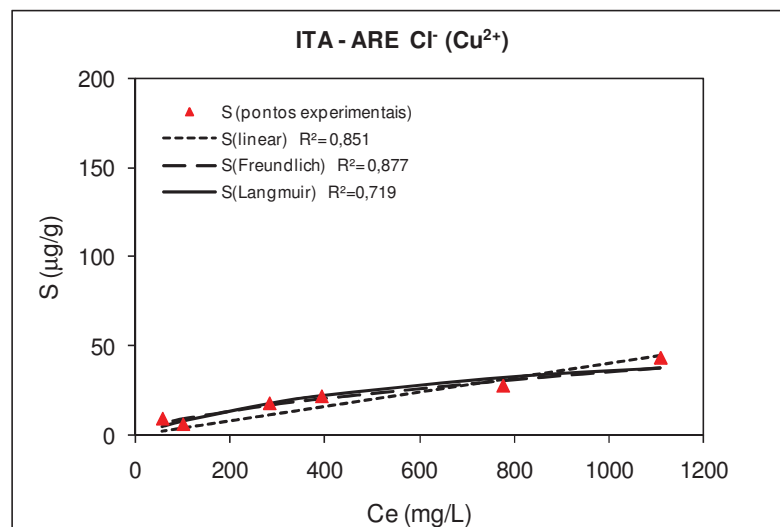


FIGURA 3.14 – Isotherma de sorção do Cl⁻ dos solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, com as curvas teóricas ajustadas para os modelos Linear, Freundlich e Langmuir.

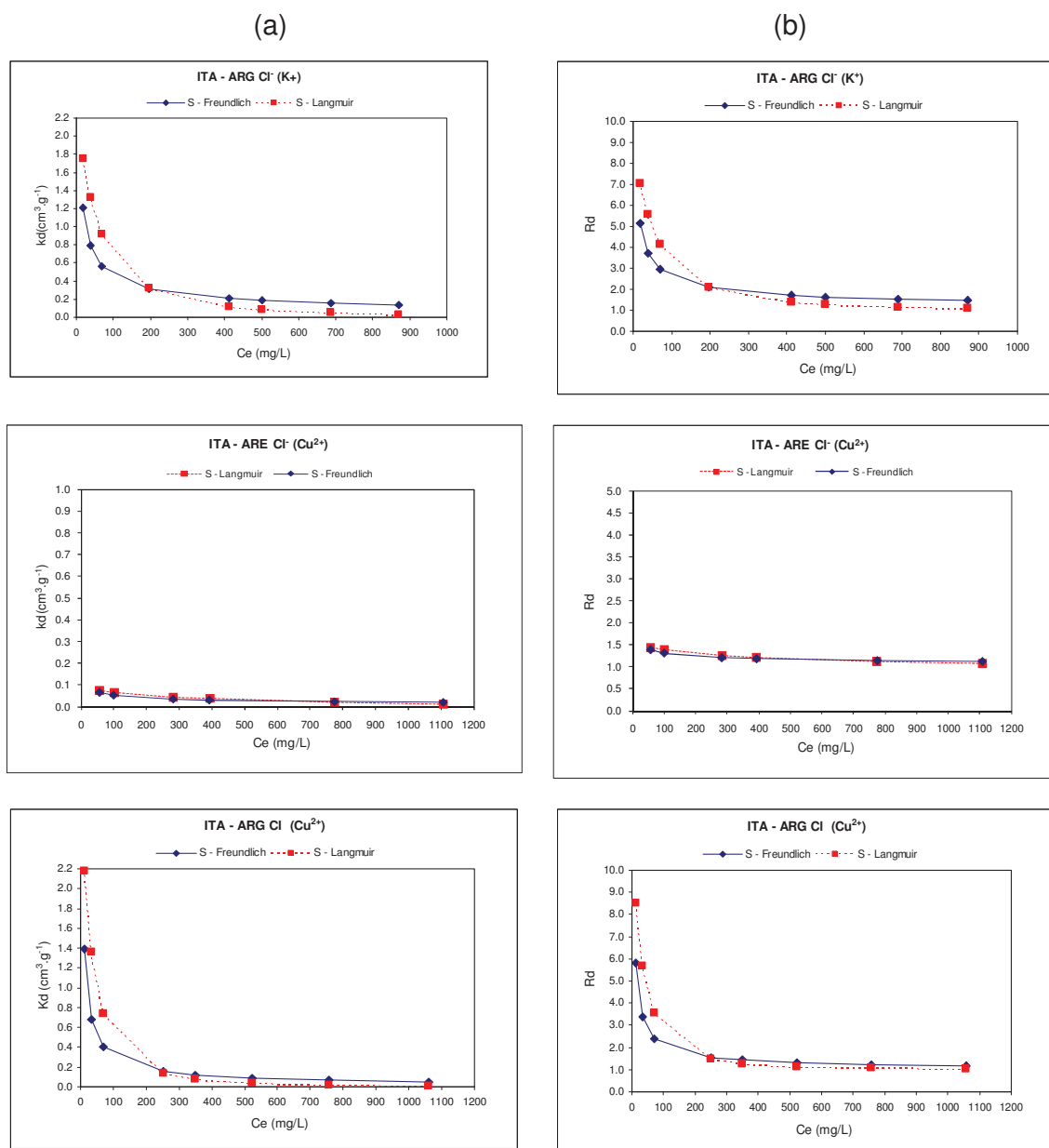


FIGURA 3.16 – Coeficiente de distribuição (a) e fator de retardamento (b) *versus* concentração de equilíbrio em solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, para os íons Cl⁻.

TABELA 3.15 – Fator de retardamento e coeficiente de distribuição para os modelos linear, Freundlich e Langmuir dos solos arenoso e argiloso estudados.

Amostra	Íon	Linear		Freundlich médio		Langmuir médio		Faixa Concentração (mg/L)
		R _d	K _d (cm ³ g ⁻¹)	R _d	K _d (cm ³ g ⁻¹)	R _d	K _d (cm ³ g ⁻¹)	
ITA-ARE	K ⁺	3,62	0,463	3,89	0,511	4,05	0,54	37,8 - 973
	Cl ⁻	SN	SN	SN	SN	SN	SN	41,0 - 927
	Cu ²⁺	3,86	0,506	5,32	0,764	5,33	0,76	28,3 – 1034
	Cl ⁻	1,23	0,040	1,22	0,039	1,24	0,04	29,6 – 1129
ITA-ARG	K ⁺	3,30	0,666	3,94	0,853	4,15	0,91	31,6 – 995
	Cl ⁻	2,24	0,359	2,53	0,443	2,98	0,57	30,4 – 937
	Cu ²⁺	3,94	0,853	6,47	1,586	6,70	1,65	28,3 – 1034
	Cl ⁻	1,97	0,282	2,28	0,371	2,97	0,57	29,6 – 1129

SN – sorção nula

Os valores de pH e Eh das soluções de KCl e CuCl₂, nas diferentes concentrações, são apresentados na Figura 3.17, ilustrando o pH e o Eh das soluções iniciais e das soluções amostradas após o término do ensaio de equilíbrio em lote.

Apesar do pH e Eh estarem relacionados à solução de KCl e de CuCl₂, a concentração foi expressa em função do íon K⁺ e Cu⁺², para facilitar a visualização das diferenças de concentração (Figura 3.17).

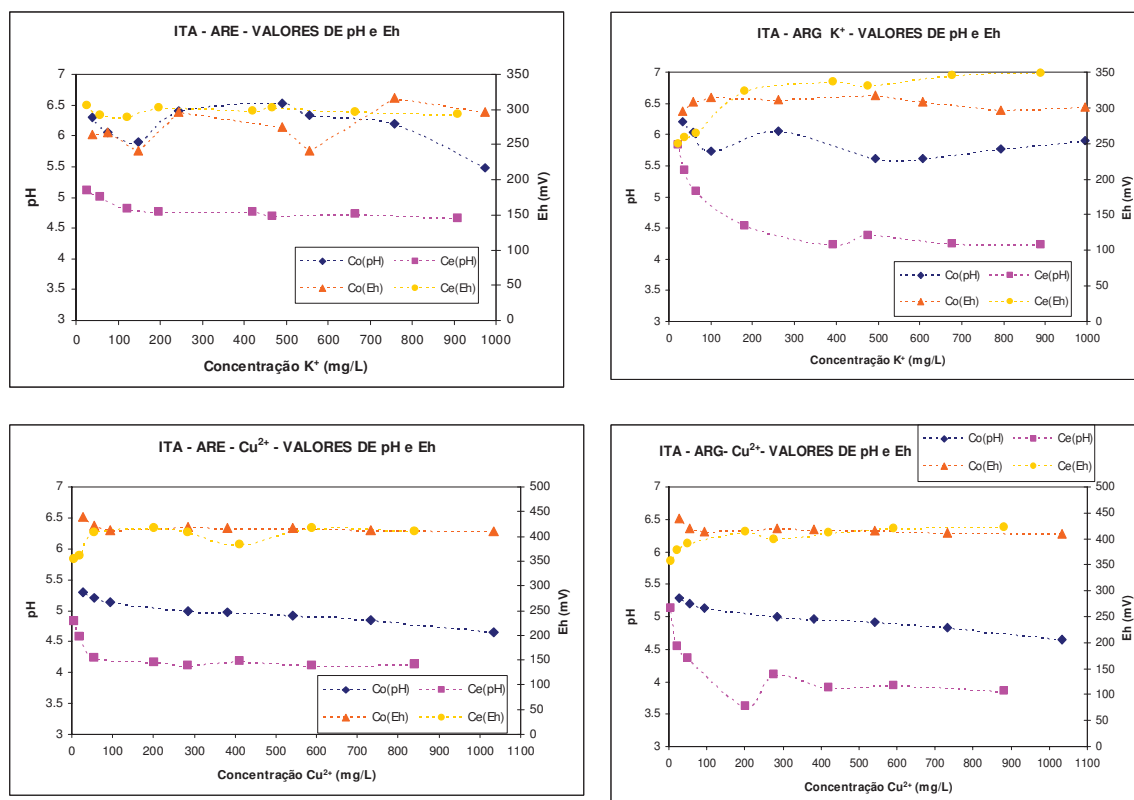


FIGURA 3.17 – Valores de pH e Eh das soluções de KCl e CuCl₂, nas concentrações iniciais (Co) e de equilíbrio (Ce), durante o ensaio de equilíbrio em lote, para os solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.

3.5.1. Discussão dos Resultados

Os resultados para os solos arenoso e argiloso, Tabela 3.14, demonstram o predomínio do equilíbrio da sorção em 48 horas, para os íons estudados, e as razões 1:4 e 1:2 de solo:solução (RSS) encontram-se dentro do limite estabelecido de soluto sorvido ($10\% < A < 30\%$). Verifica-se que estas razões RSS estão próximas e abaixo do limite máximo sugerido por Roy *et al.* (1992), devido à baixa capacidade sorciva dos solos estudados, principalmente o arenoso, e à alta concentração (K^+ e $Cu^{2+} = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$) da solução usada no teste inicial. Entretanto, insistiu-se no uso destas concentrações visando obter dados que abrangessem as concentrações percoladas nos ensaios de coluna.

O baixo valor de B obtido do teste com solução em branco, Tabela 3.14, comprova a estabilidade química das soluções de KCl e CuCl₂, após 72 horas de

agitação, com exceção do K^+ no ensaio ITA-ARG, com valor superior (-4,2%) ao intervalo de $\pm 3\%$, o que pode ser atribuído a erro na análise química.

As isotermas para os íons estudados não apresentaram bom ajuste ao modelo Linear, e as configurações dos dados experimentais indicam melhores ajustes aos modelos não-lineares, Langmuir ou Freundlich (Figuras 3.12 a 3.14).

Em geral, a isoterma de Freundlich apresentou maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) que a isoterma de Langmuir. Para os cátions, o coeficiente de determinação (R^2) variou de 0,91 a 0,98 e, para o cloreto, de 0,72 a 0,97 (Anexo 3).

O íon cloreto nas amostras ITA-ARE não produziu isotermas satisfatórias, em função de valores nulos ou negativos de sorção, em concentrações acima de 100 mg/L de K^+ .

O cobre foi o elemento mais sorvido nos solos estudados, seguido do potássio e do cloreto (Tabela 3.15). O R_d médio calculado para os íons Cu^{2+} , K^+ e Cl^- mostra valores menores para o modelo Linear e valores bem próximos para os modelos Freundlich e Langmuir.

O solo argiloso obteve os maiores valores de sorção, o que deve ser atribuído ao seu maior conteúdo em argila e à sua maior capacidade de troca catiônica.

Os resultados do R_d , calculados segundo modelos de Langmuir e Freundlich, *versus* a concentração de equilíbrio dos íons Cu^{2+} , K^+ e Cl^- para os solos arenoso e argiloso (Figuras 3.15 e 3.16) comprovam a diminuição do fator de retardamento e, por consequência, a sorção em função do aumento da concentração iônica. Isto pode ser explicado pela teoria de Gouy-Chapman ou teoria da dupla-camada. Considerando que nos solos estudados tem-se o predomínio de cargas negativas na superfície das argilas, o aumento de cátions disponíveis com a adição de solução causam a diminuição do potencial elétrico em função da distância da superfície e da contração da dupla camada iônica (MITCHELL, 1993).

Com relação ao pH das soluções em que foram feitos os ensaios, estes encontram-se acima e próximo do PESZ (Tabela 3.9), indicando que o sistema solo-solução permanece com predomínio de cargas elétricas negativas, mas sendo possível a sorção ânions, quando valores de pH são próximos aos do PESZ ou PCZ.

Comparando-se os valores de pH e Eh iniciais da solução de KCl e $CuCl_2$ (branco) e após o contato com os solos arenoso e argiloso (Figura 3.17), nota-se que o pH da solução salina ($pH_{KCl} = 6,5 - 5,5$ e $pH_{CuCl_2} = 5,5 - 5,0$) diminui após o

contato com os solos, o que é indicativo de liberação de H^+ na solução, em função provavelmente da troca iônica pelos íons K^+ ou Cu^{2+} .

A estabilidade do pH da solução após o contato com o solo argiloso ocorreu a partir 400 mg/L de K^+ e Cu^{2+} , com valores em torno 4,0; com o solo arenoso, ocorreu a partir de 200 mg/L de K^+ e Cu^{2+} , com valores de pH em torno de 4,8 e 4,2, respectivamente. Estas estabilizações corroboram os resultados de K_d e R_d para os íons (Figura 3.15 e 3.16).

Verifica-se que em concentrações, abaixo de 200 mg/L, o cloreto é fortemente sorvido, principalmente no solo argiloso (Figura 3.16).

A estabilização do pH na amostra ITA-ARG a uma concentração maior deve-se ao maior conteúdo de argila na amostra e à influência do pH na sorção de cátions e ânions (Figura 3.17).

O Eh após o contato da solução de $CuCl_2$ nos solos arenoso e argiloso apresenta estabilização em torno de 400 mV. Já a estabilização do Eh após o contato da solução de KCl nos solos ocorreu entre 300 e 350 mV.

Para alguns autores existe uma relação direta entre o tempo de ensaio e o valor de β – quantidade máxima de soluto adsorvido pelo solo – ou seja, quanto maior o tempo de ensaio maior é o β , uma vez que a sorção continua ocorrendo após 24 horas, embora em menor intensidade. Como a maioria dos ensaios foi encerrada em 48 horas, foi possível comparar o fator β (Anexo 3): os valores para os cátions no solo argiloso foram 1,5 vezes maiores que no arenoso, e o cloreto é sorvido em maior quantidade no solo ITA-ARG.

3.6. ENSAIOS DE COLUNA

Os valores correspondentes à compactação e às medidas de condutividade hidráulica, pH, Eh e condutividade elétrica são apresentados graficamente para 12 colunas de material arenoso (ITA-ARE) e 6 colunas de material argiloso (ITA-ARG), do Subgrupo Itararé, percoladas com água deionizada e com solução de KCl e $CuCl_2$ em 3 diferentes concentrações.

No Anexo 4 encontram-se as tabelas e os valores médios, mínimo e máximo dos parâmetros hidráulicos.

Ressalta-se que durante o período de saturação com água deionizada todas as colunas ITA-ARE e ITA-ARG permaneceram sob condições de fluxo ascendente.

3.6.1. Compactação

No Anexo 5 são apresentados os dados de compactação dos corpos de prova e as dimensões das células de percolação dos solos arenoso e do argiloso do Subgrupo Itararé.

3.6.2. Condutividade Hidráulica

A Figura 3.18 apresenta as medidas de condutividade hidráulica de todas as colunas (ITA-ARE e ITA-ARG) percoladas com água e soluções.

Os gráficos apresentados nas Figuras 3.19 e 3.20 mostram o comportamento da condutividade hidráulica durante o ensaio de percolação com água deionizada e soluções em fluxo ascendente (ASC) e descendente (DESC) nas colunas de solo arenoso do Subgrupo Itararé. As Figuras 3.21 e 3.22 exibem o comportamento da condutividade hidráulica durante o ensaio de percolação com água deionizada e soluções nas colunas de solo argiloso do Subgrupo Itararé.

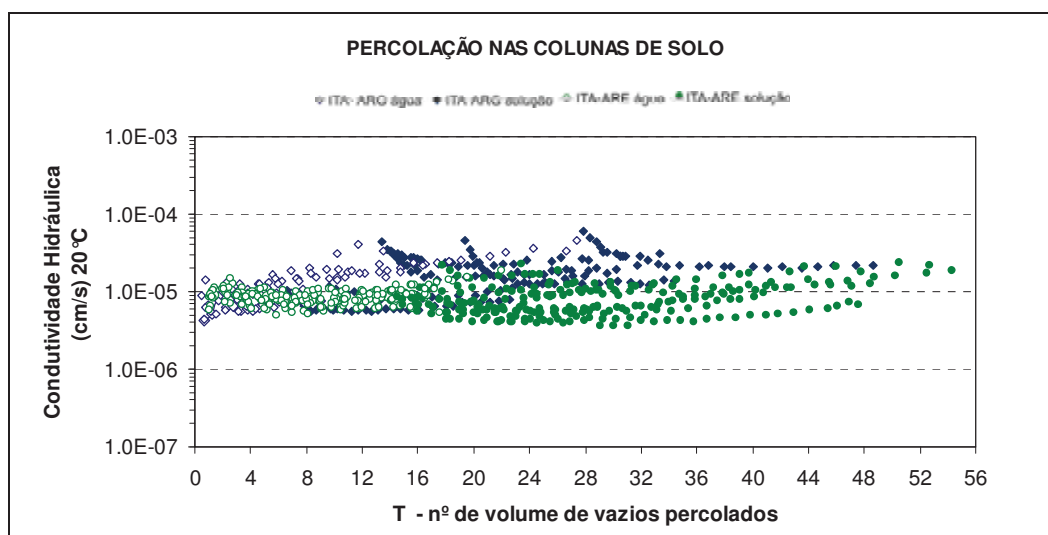


FIGURA 3.18 - Variação da condutividade hidráulica em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com soluções azuosas de KCl e de CuCl₂.

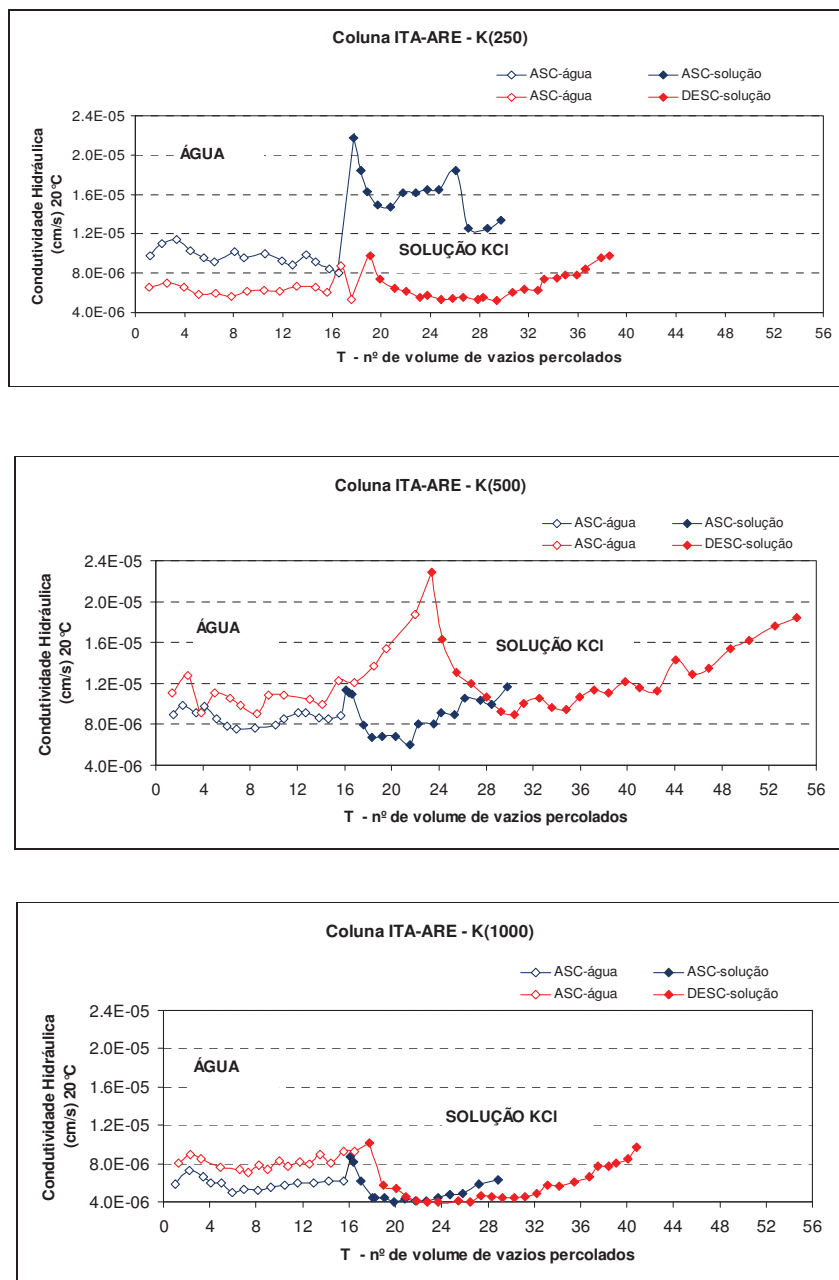


FIGURA 3.19– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do nº de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

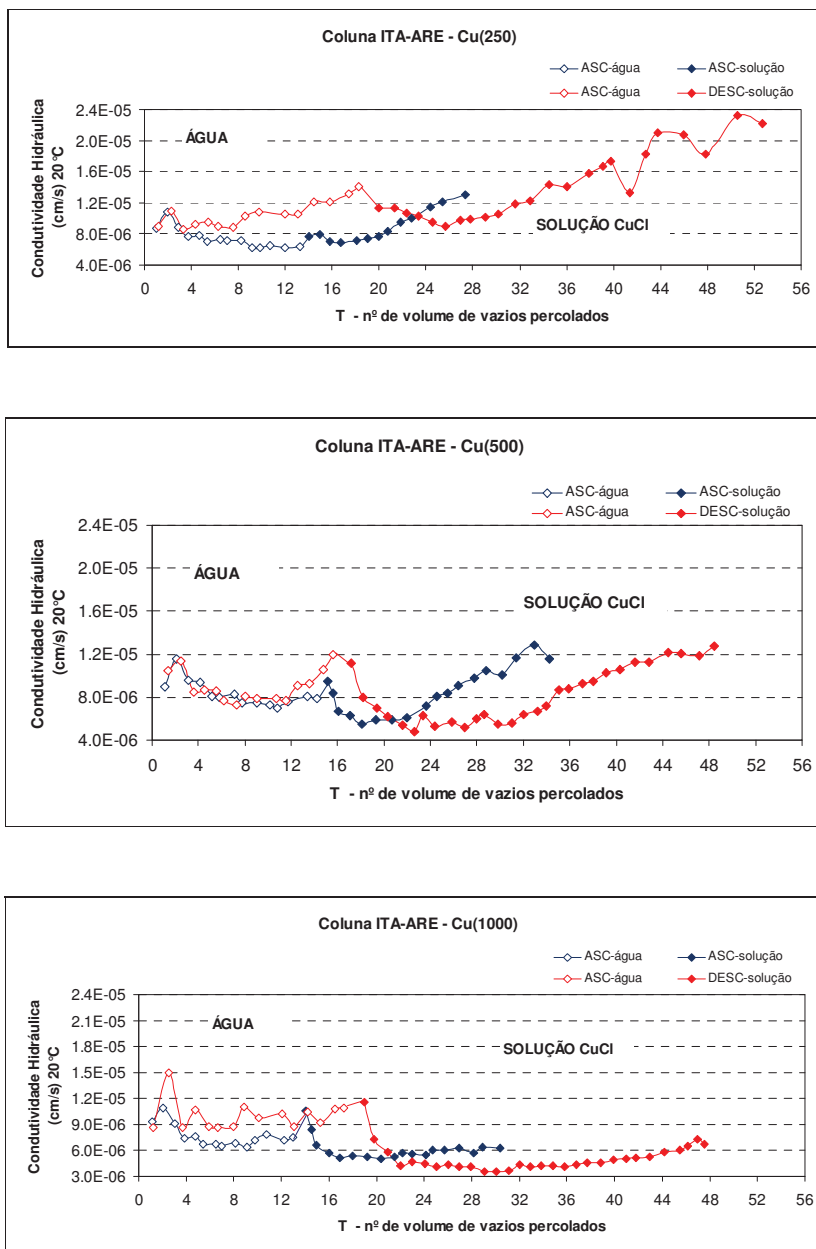


FIGURA 3.20– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de CuCl₂, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

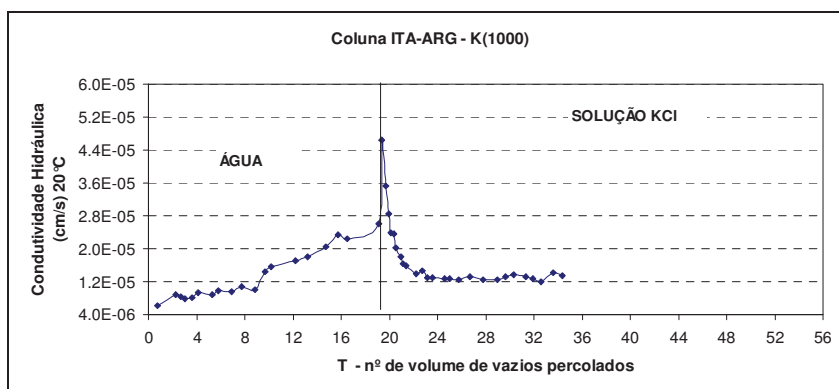
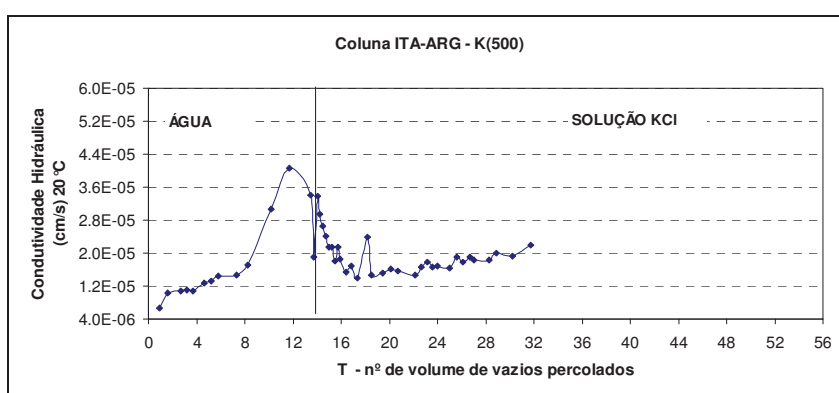
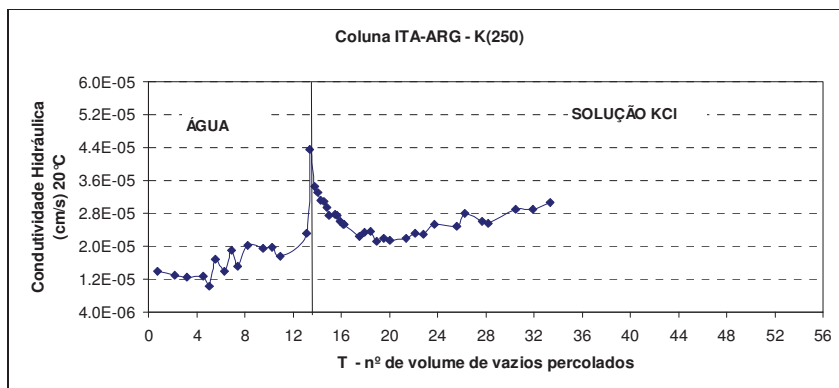


FIGURA 3.21– Curvas de variação da condutividade hidráulica, em função do nº de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de KCl em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.

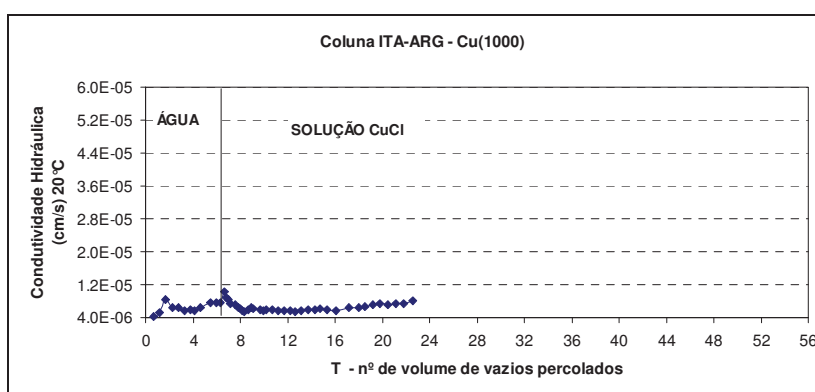
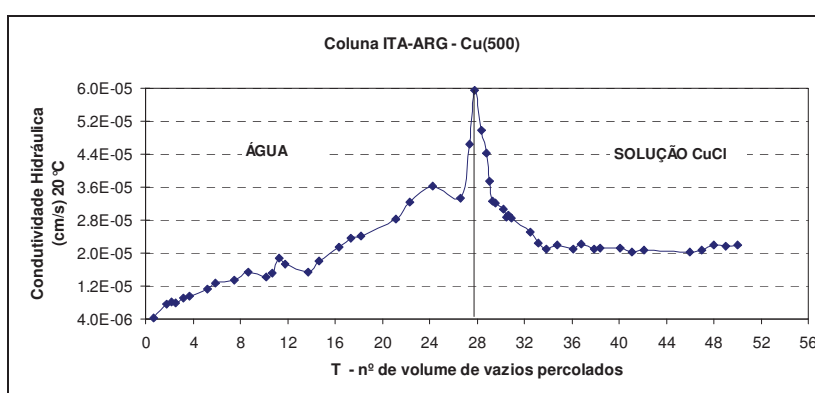
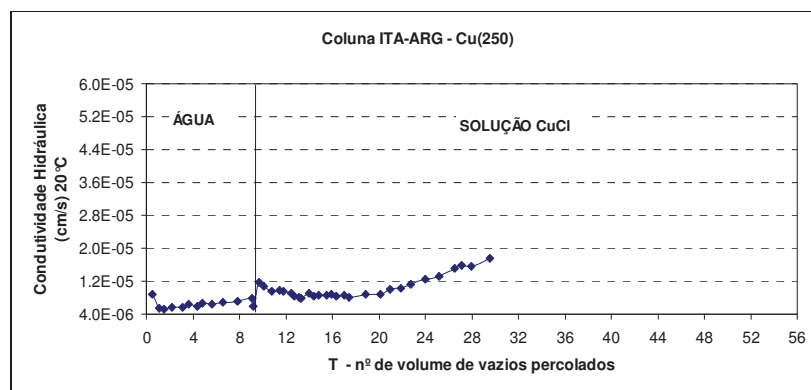


FIGURA 3.22– Curvas de variação da condutividade hidráulica em função do nº de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas de CuCl_2 em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.

3.6.3. Condutividade Elétrica

Os resultados de condutividade elétrica (em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C) *versus* o n° de volume de vazios percolados em colunas de solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé são apresentados nas Figuras 3.23 a 3.26. Os gráficos foram construídos em duas escalas para a condutividade elétrica (eixo das ordenadas), com a finalidade de proporcionar uma melhor visualização da variação da condutividade elétrica em relação à concentração do líquido percolado (água/KCl e água/CuCl₂), ao longo dos ensaios.

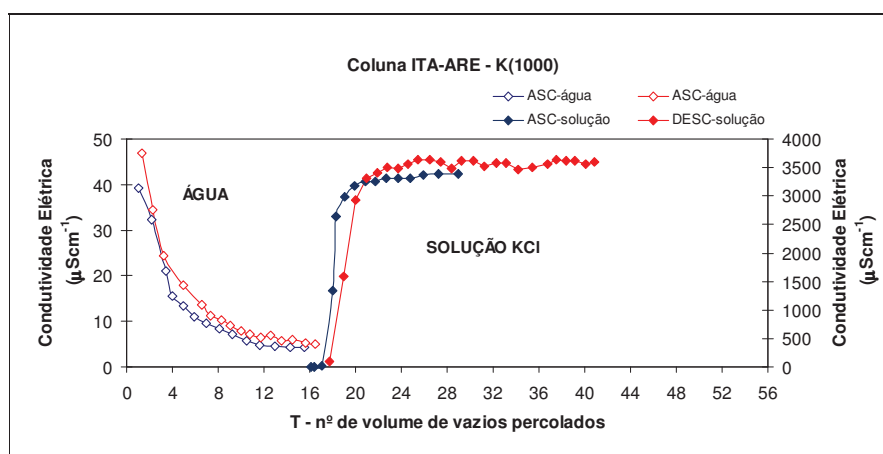
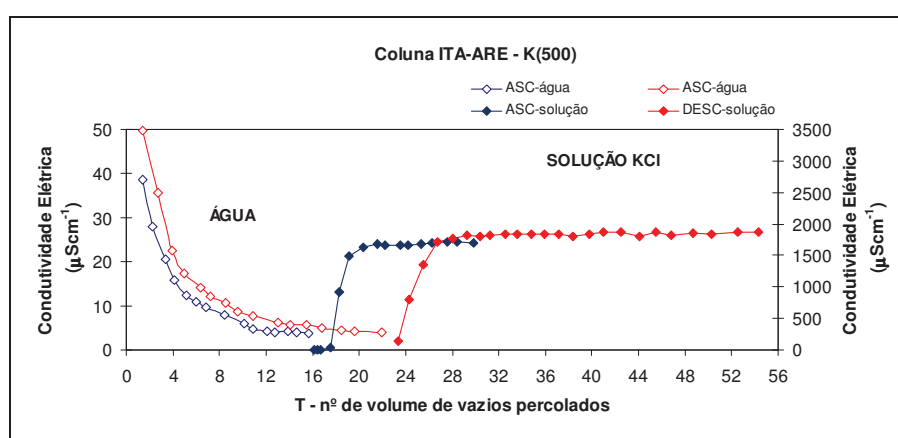
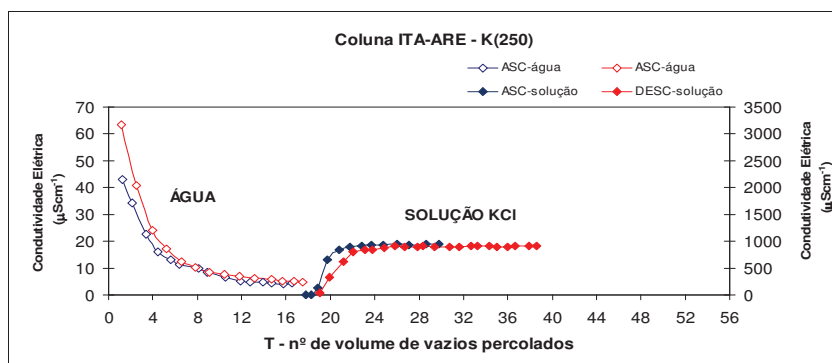


FIGURA 3.23 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do nº de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

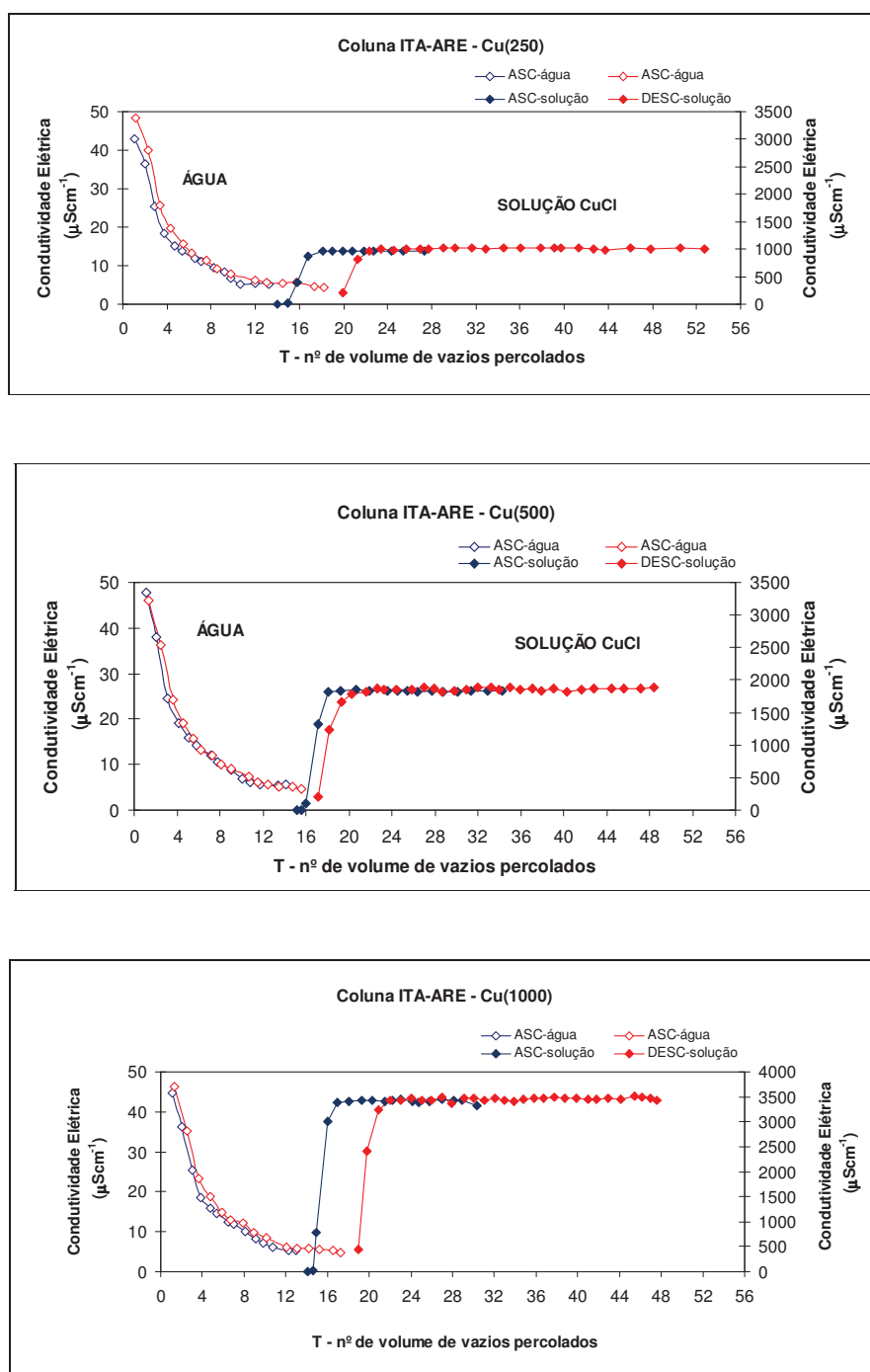


FIGURA 3.24 – Curvas de variação da condutividade elétrica em função do n° de volume de vazios percolados durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

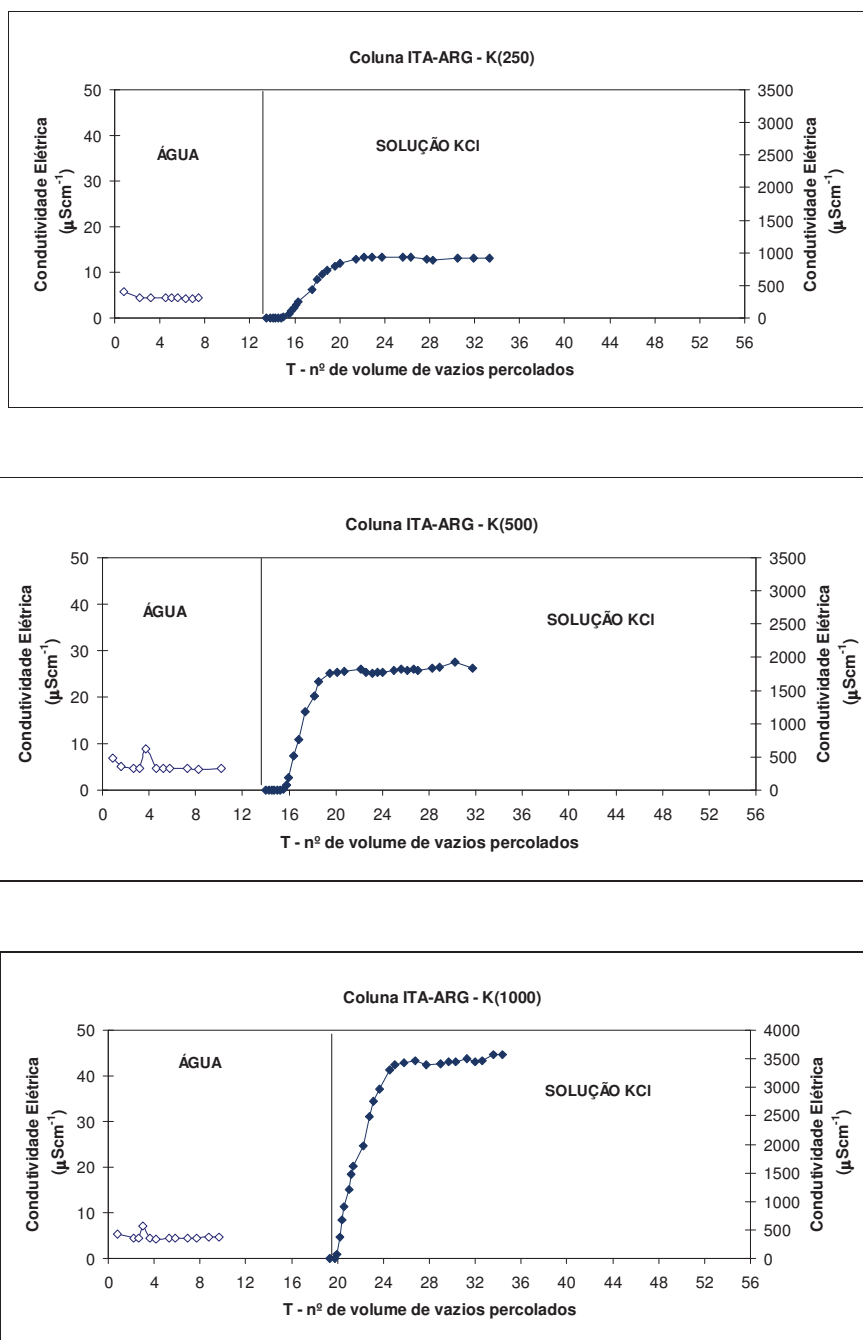


FIGURA 3.25 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.

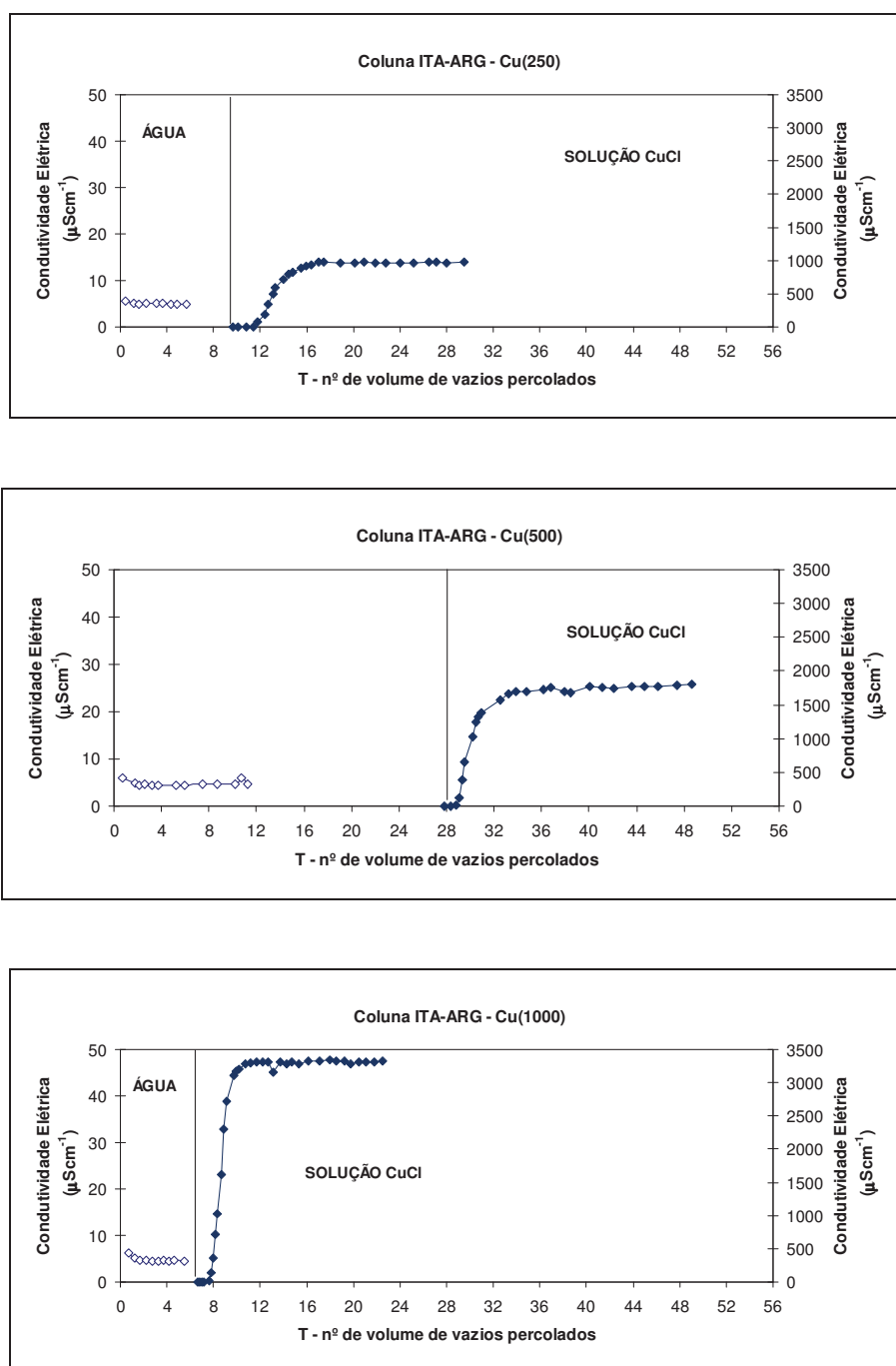


FIGURA 3.26 – Curvas de variação da condutividade elétrica, em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG

3.6.4. pH e Eh

Foram geradas curvas de pH e Eh em função do número de vazios percolados do efluente de cada coluna de solo ITA-ARE (Figuras 3.27 a 3.30) e ITA-ARG (Figuras 3.31 e 3.32). Os gráficos de pH e Eh para as colunas de solo ITA-ARE são apresentados em separado. Já para as colunas de solo ITA-ARG, as curvas de pH e Eh são apresentados nos mesmos gráficos, com objetivo de facilitar a visualização.

Alguns gráficos não apresentam dados de Eh devido à falta de equipamento para obtenção deste parâmetro. As medidas de Eh estão referenciadas ao potencial do eletrodo de solução prata/cloreto prata ($E_{ref} = 197 \text{ mV}$).

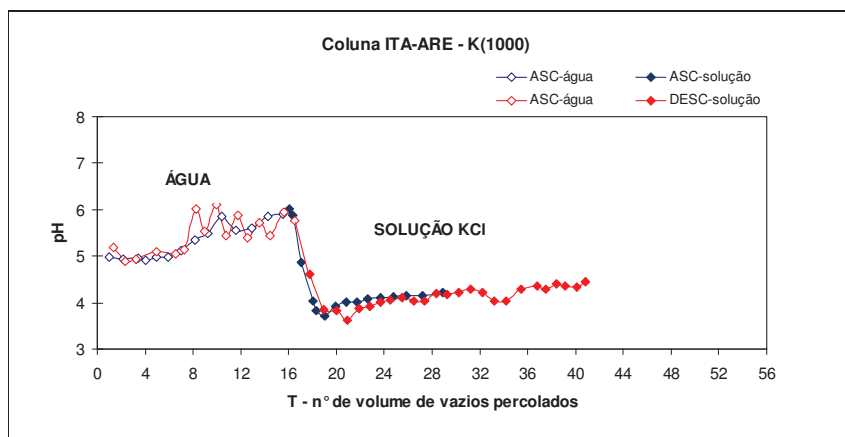
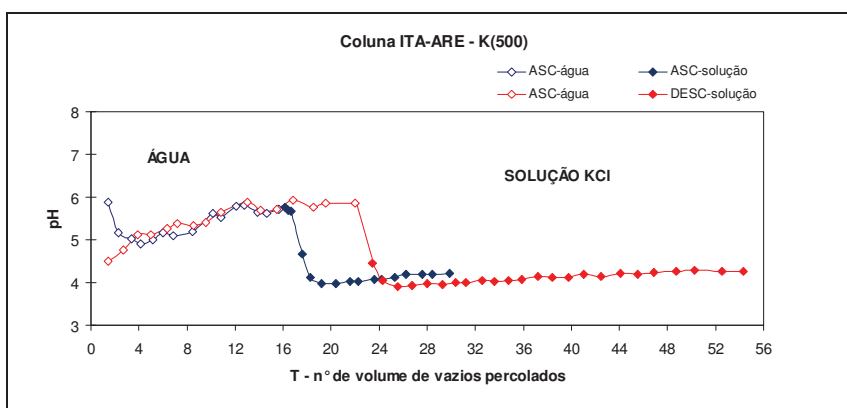
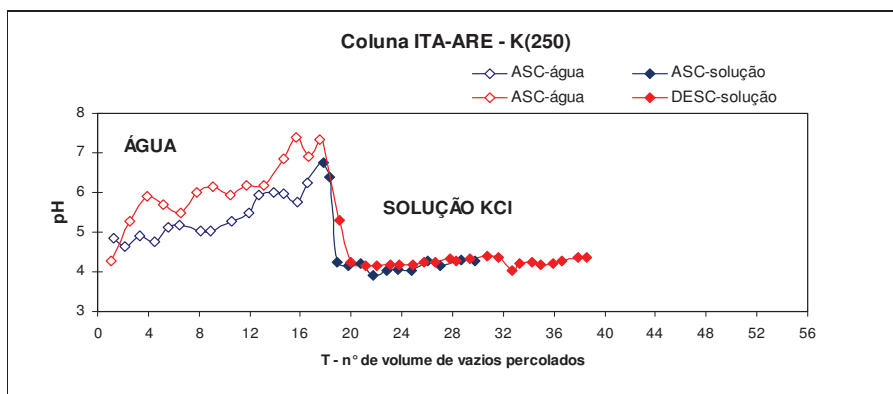


FIGURA 3.27 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

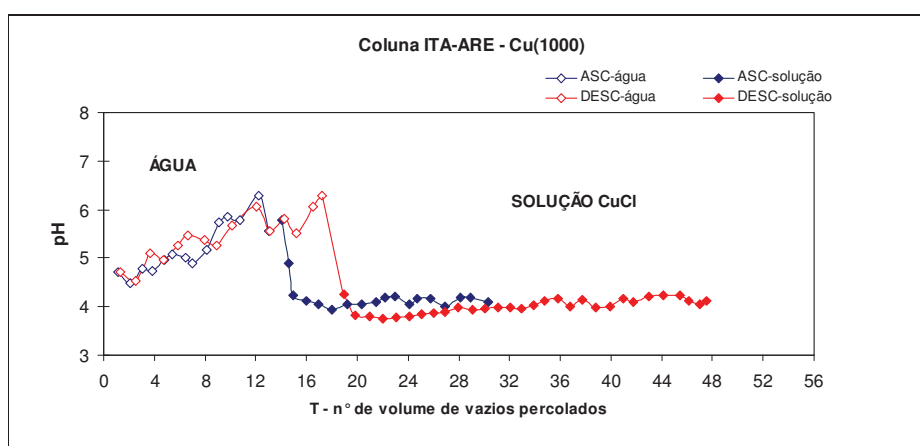
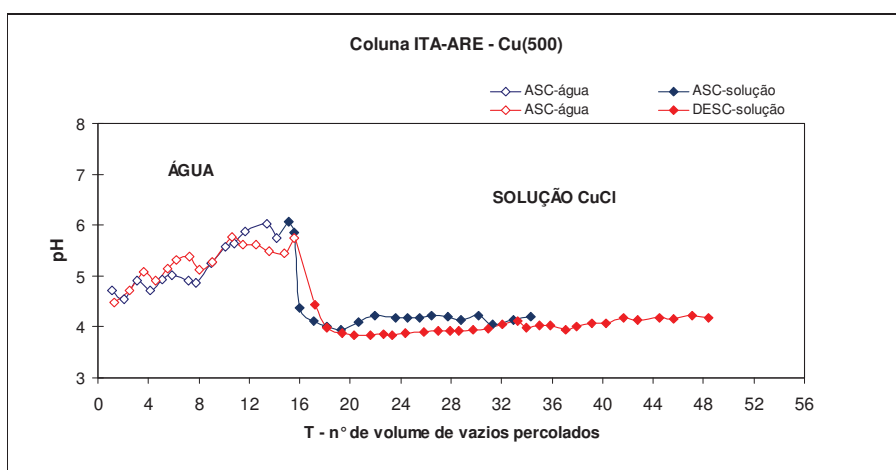
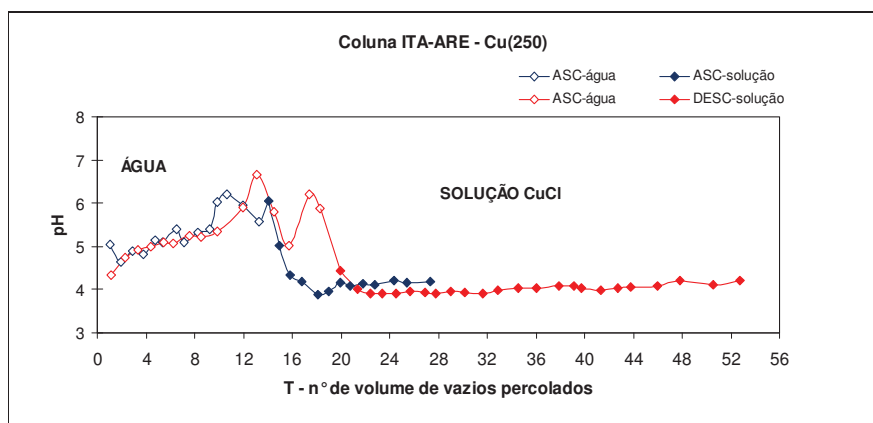


FIGURA 3.28 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

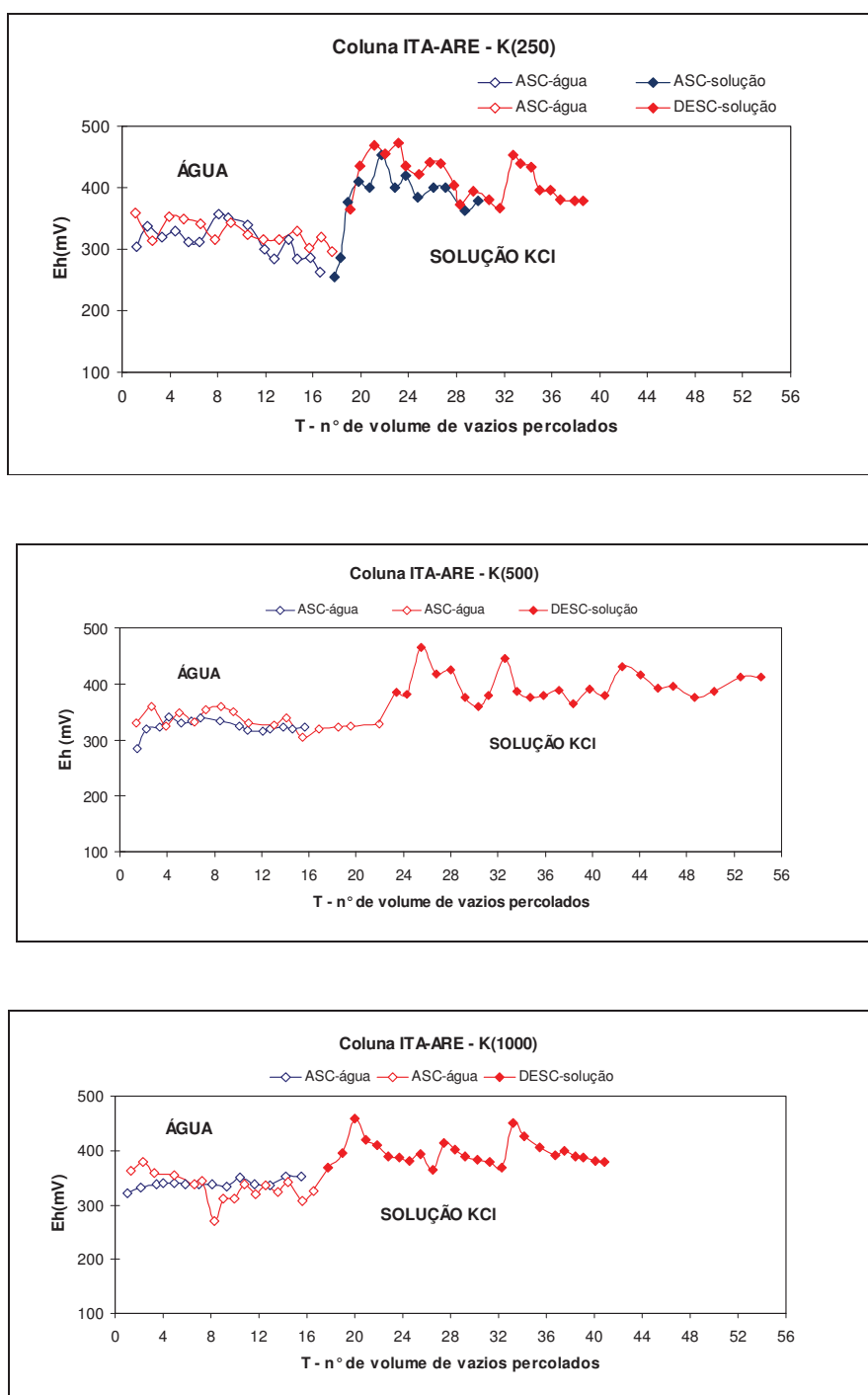


FIGURA 3.29 – Curvas de variação de Eh (mV), em função do nº de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

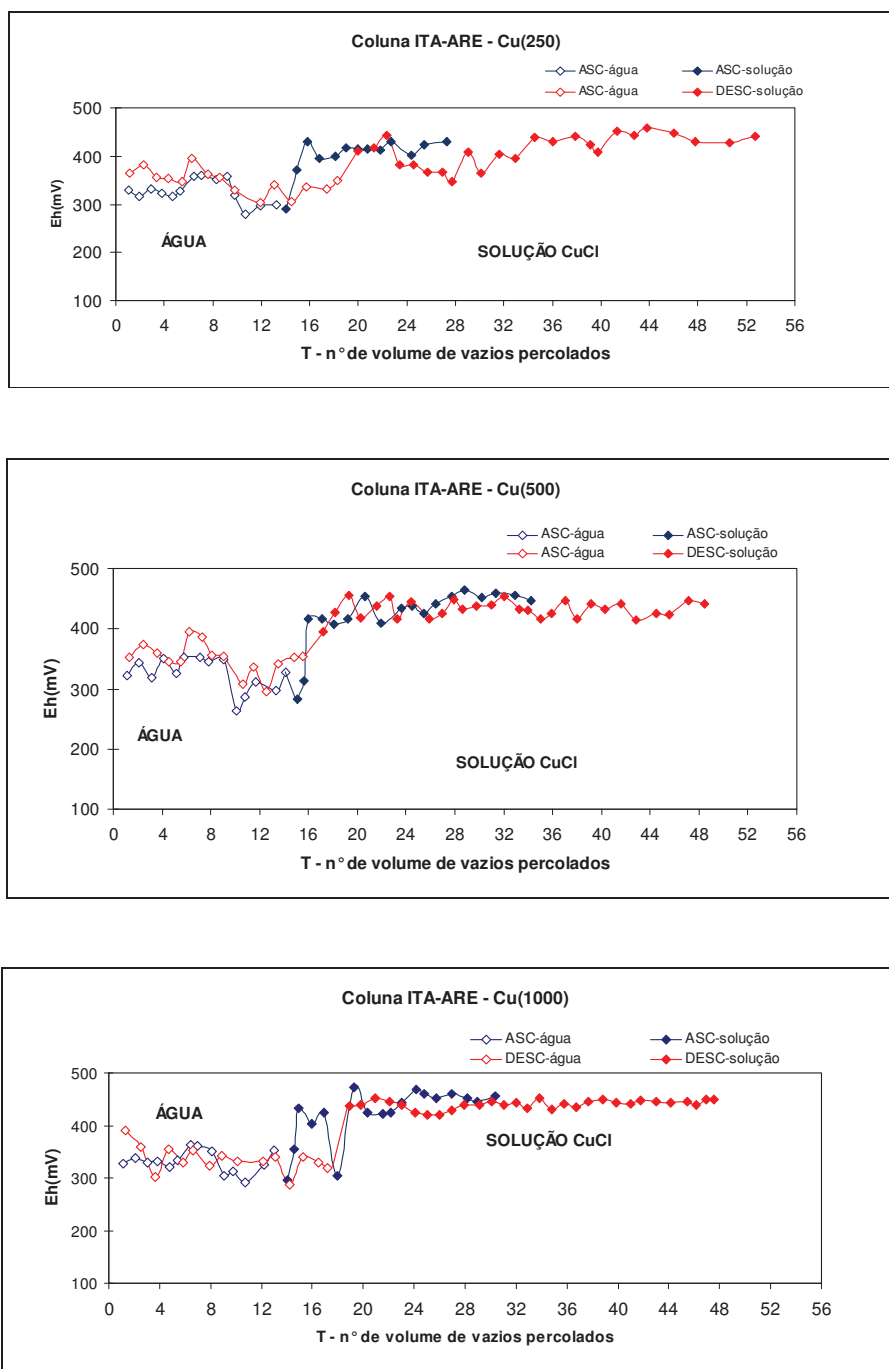


FIGURA 3.30 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do nº de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxos ascendente e descendente, em colunas de solo ITA-ARE.

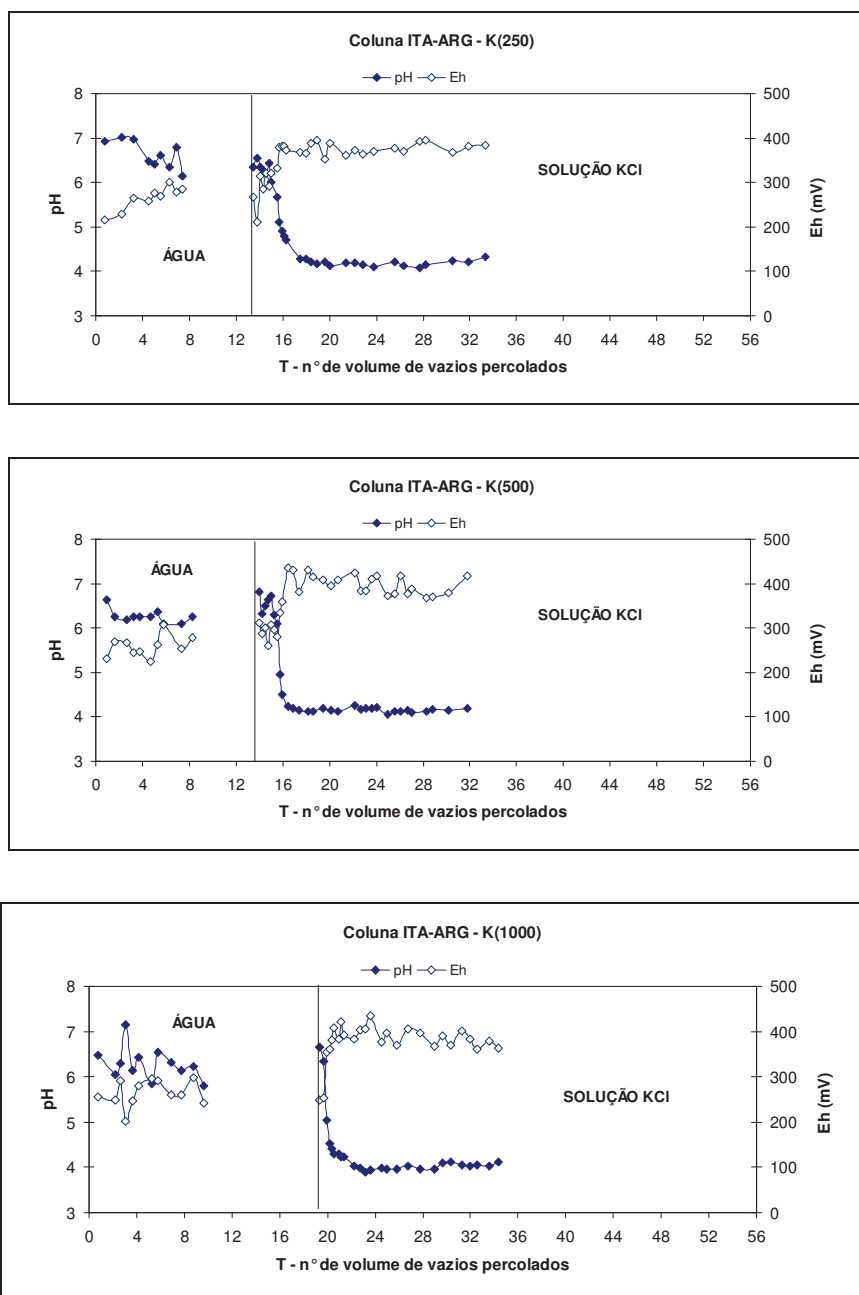


FIGURA 3.31 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com soluções aquosas KCl, em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.

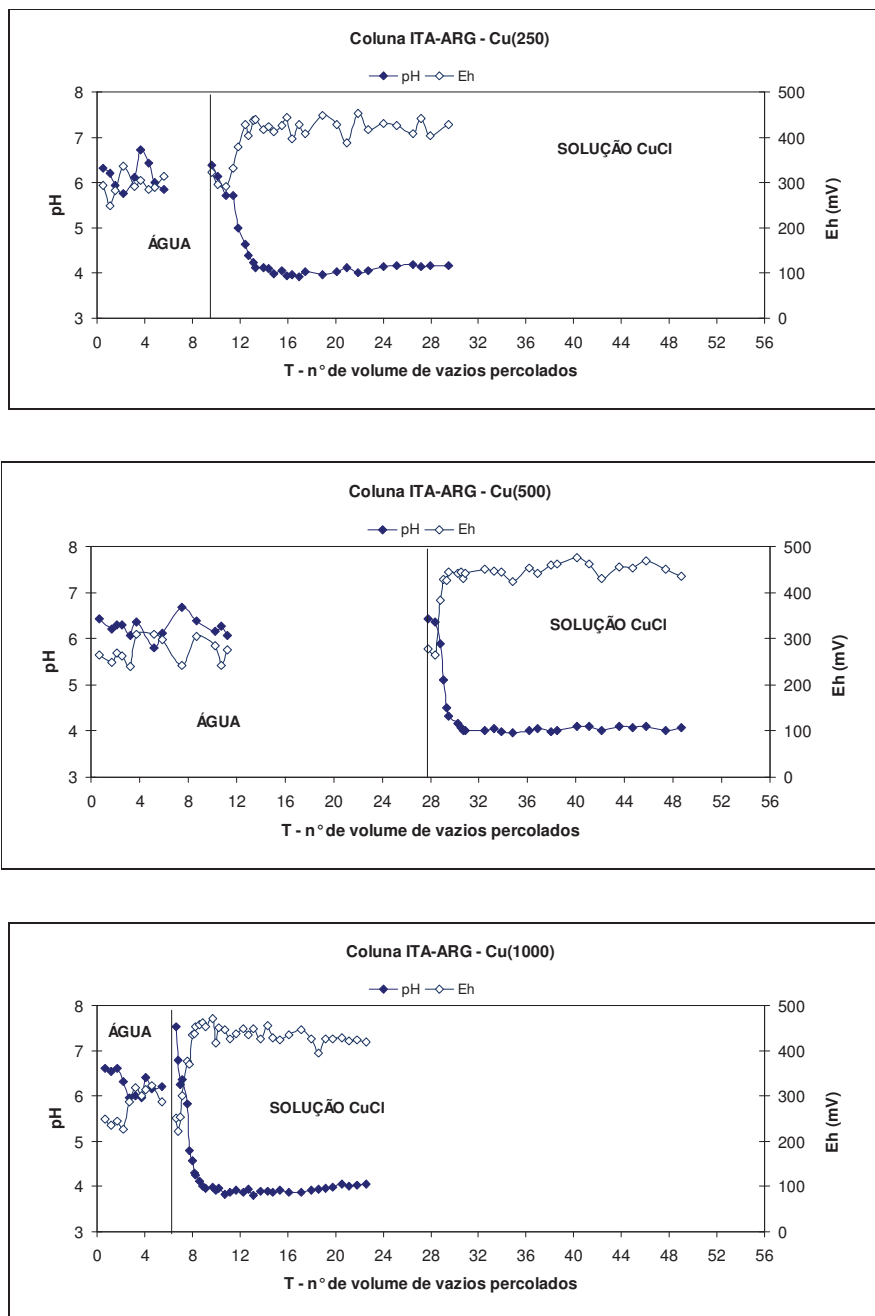


FIGURA 3.32 – Curvas de variação de pH e de Eh (mV), em função do n° de volume de vazios percolados, durante as fases de saturação e de percolação com solução aquosa CuCl_2 , em fluxo descendente, em colunas de solo ITA-ARG.

3.6.5. Concentração do Lixiviado (percolação com água deionizada)

São apresentados os resultados das concentrações dos íons (ânions, cátions maiores e metais) nas amostras de lixiviado, coletadas durante a percolação com água deionizada, em duas colunas de solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé.

Nas colunas 9 e 10 de ITA-ARE foram escolhidas 5 e 4 amostras do lixiviado (efluente), respectivamente, durante a percolação com água deionizada. Os elementos que se encontram abaixo do limite de determinação (LD) são: PO_4 , P, Sr, Cr, Co e Ni. O íon Cu encontra-se abaixo do LD na coluna 10, mas aparece no início da percolação na coluna 9. A Figura 3.33 apresenta as concentrações dos íons Na, K, Ca e Mg, durante a percolação com água deionizada nas colunas 9 e 10 de solo arenoso.

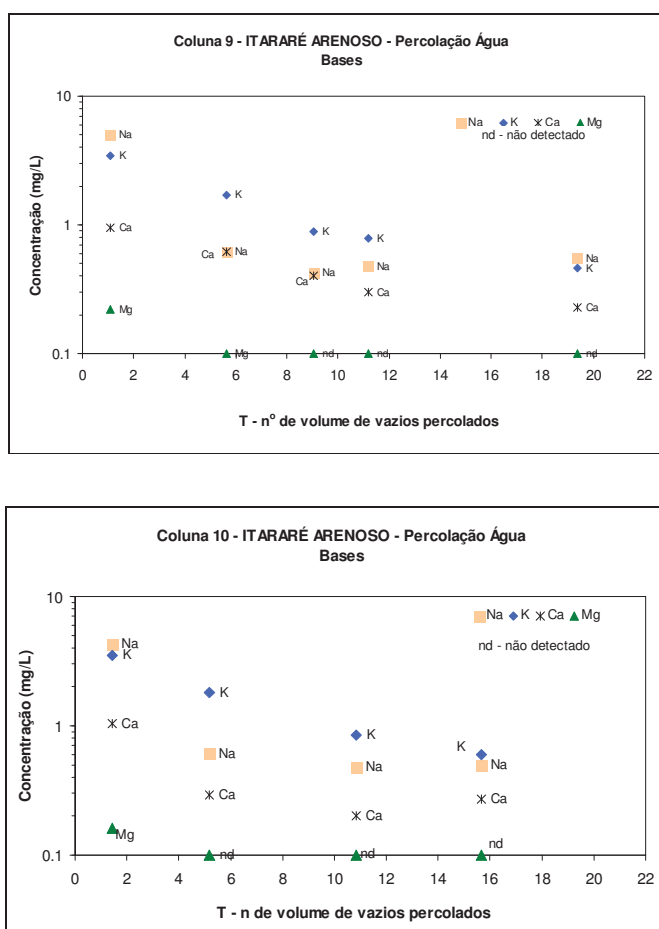


FIGURA 3.33 – Variação da concentração das bases (Na, K, Ca e Mg) *versus* n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.

A Figura 3.34 apresenta as concentrações dos íons NO_3 , F, Cl e SO_4 , durante a percolação com água deionizada nas colunas 9 e 10 de solo arenoso.

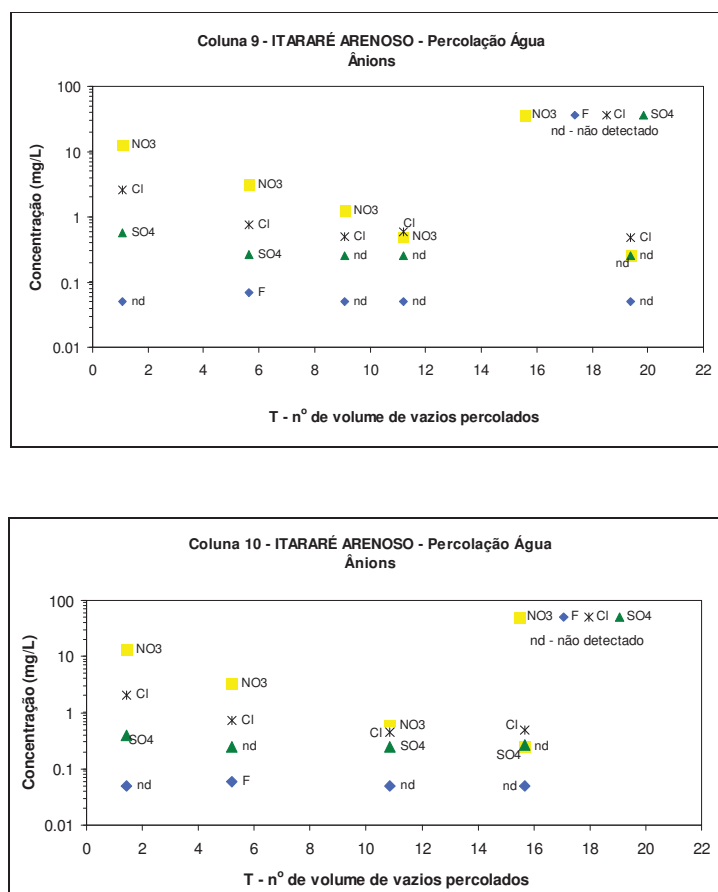


FIGURA 3.34 – Variação da concentração dos ânions (NO_3 , F, Cl e SO_4) *versus* n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.

A Figura 3.35 apresenta as concentrações de íons metálicos, durante a percolação com água deionizada nas colunas 9 e 10 de solo arenoso.

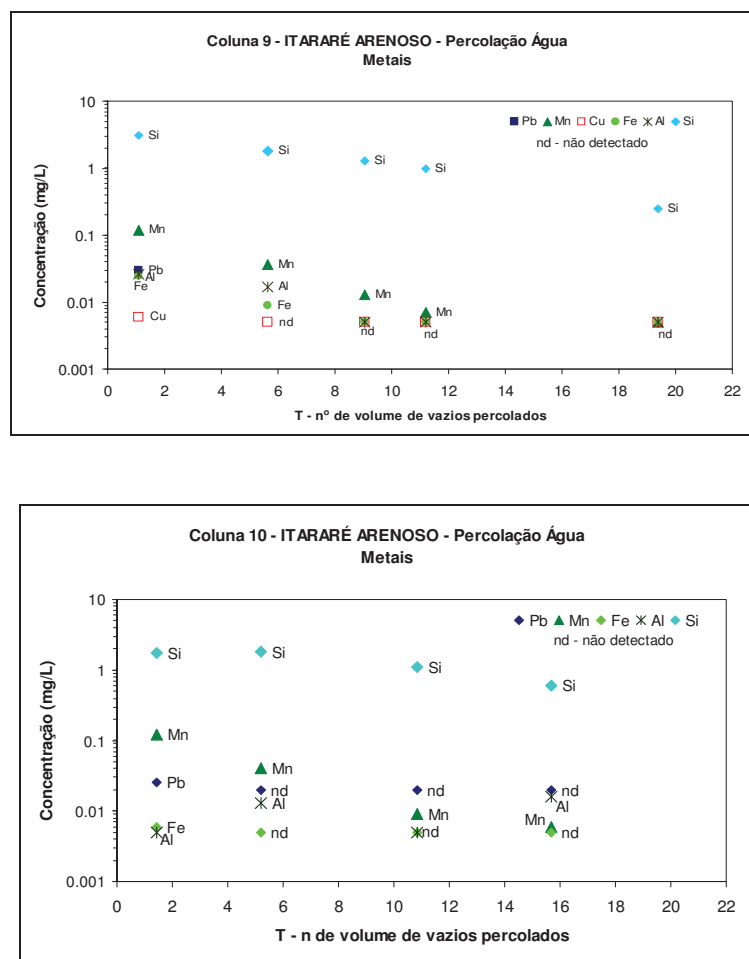


FIGURA 3.35 – Variação da concentração dos metais *versus* n° de volume de vazios percolados, durante a fase de percolação com água deionizada, nas colunas 9 e 10 de solo ITA-ARE.

Nas colunas 9 e 13 de ITA-ARG foram coletadas 2 e 1 amostras do lixiviado (efluente), respectivamente, durante a percolação com água deionizada. Os elementos que se encontram abaixo do limite de determinação (LD) são: Ni, Co, Cr, Fe, Al, Mg, Sr, Ba, Cd, P, Li, NH₄, PO₄, NO₂ e Br.

A Figura 3.36 apresenta as concentrações de íons metálicos, de ânions (NO₃, F, Cl e SO₄) e de cátions maiores (Na, K e Ca) durante a percolação com água deionizada nas colunas 9 e 13 de solo argiloso.

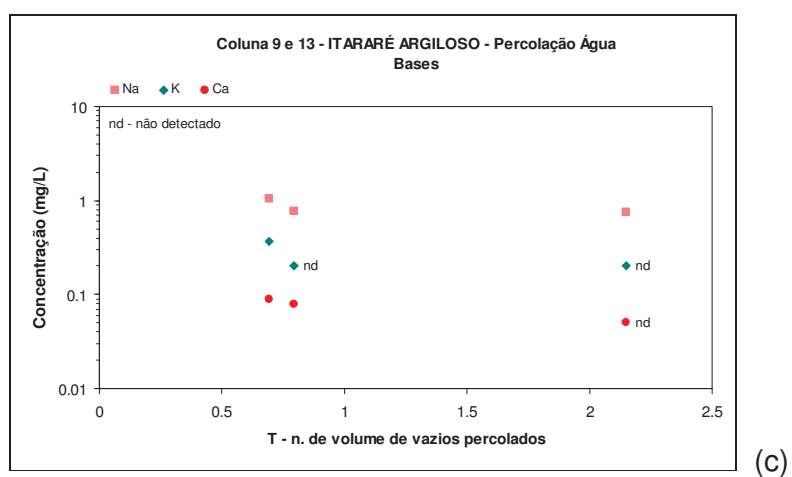
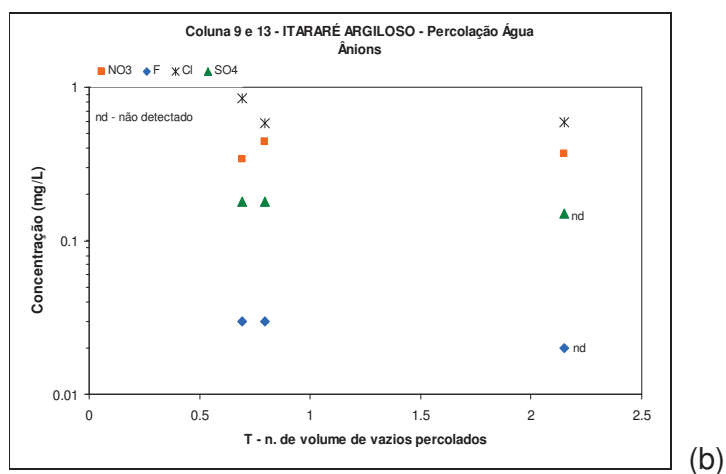
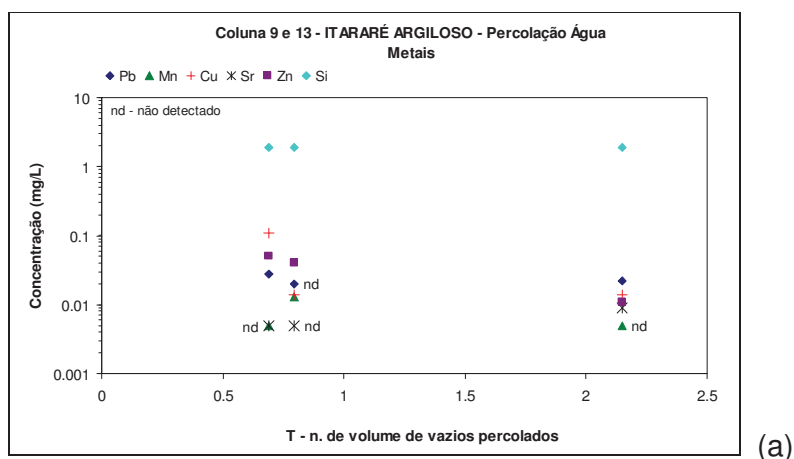


FIGURA 3.36 – Colunas 9 e 13 de solo ITA-ARG . (a) Variação da concentração dos metais *versus* n° de volume de vazios percolados (T), durante a fase de percolação com água deionizada; (b) Concentração dos ânions *versus* T durante percolação com água deionizada; (c) Concentração das bases *versus* T durante percolação com água deionizada.

3.6.6 Curvas de Chegada

As Figuras 3.37 a 3.40 exibem as curvas teóricas de chegada dos íons K^+ , Ca^{2+} e Cl^- , determinadas em função da concentração relativa e T (no. de volume de vazios percolados).

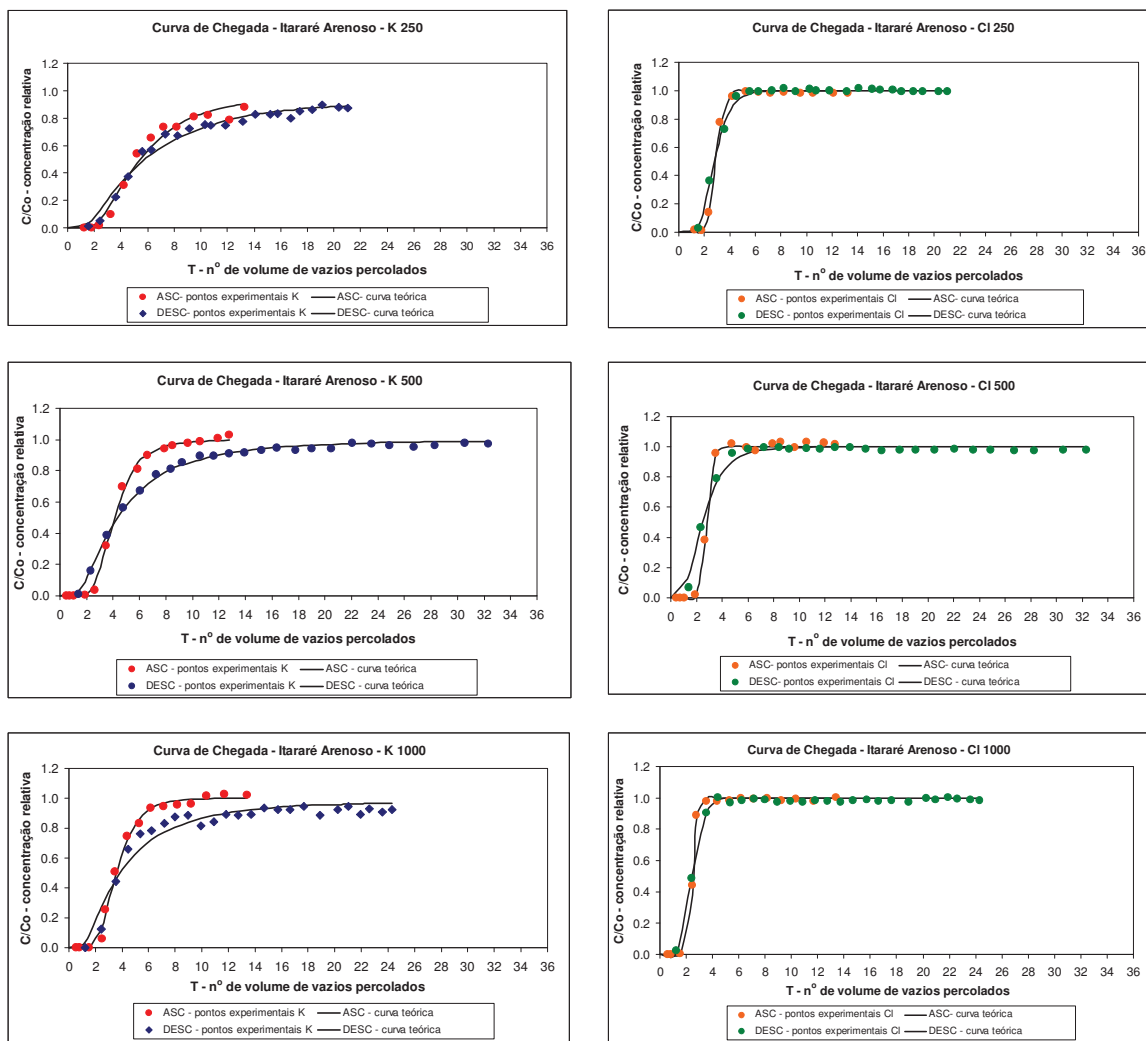


FIGURA 3.37 – Curvas de chegada dos íons K^+ (250, 500 e 1000) e Cl^- em colunas de solo arenoso do Subgrupo Itararé (fluxos ascendente e descendente).

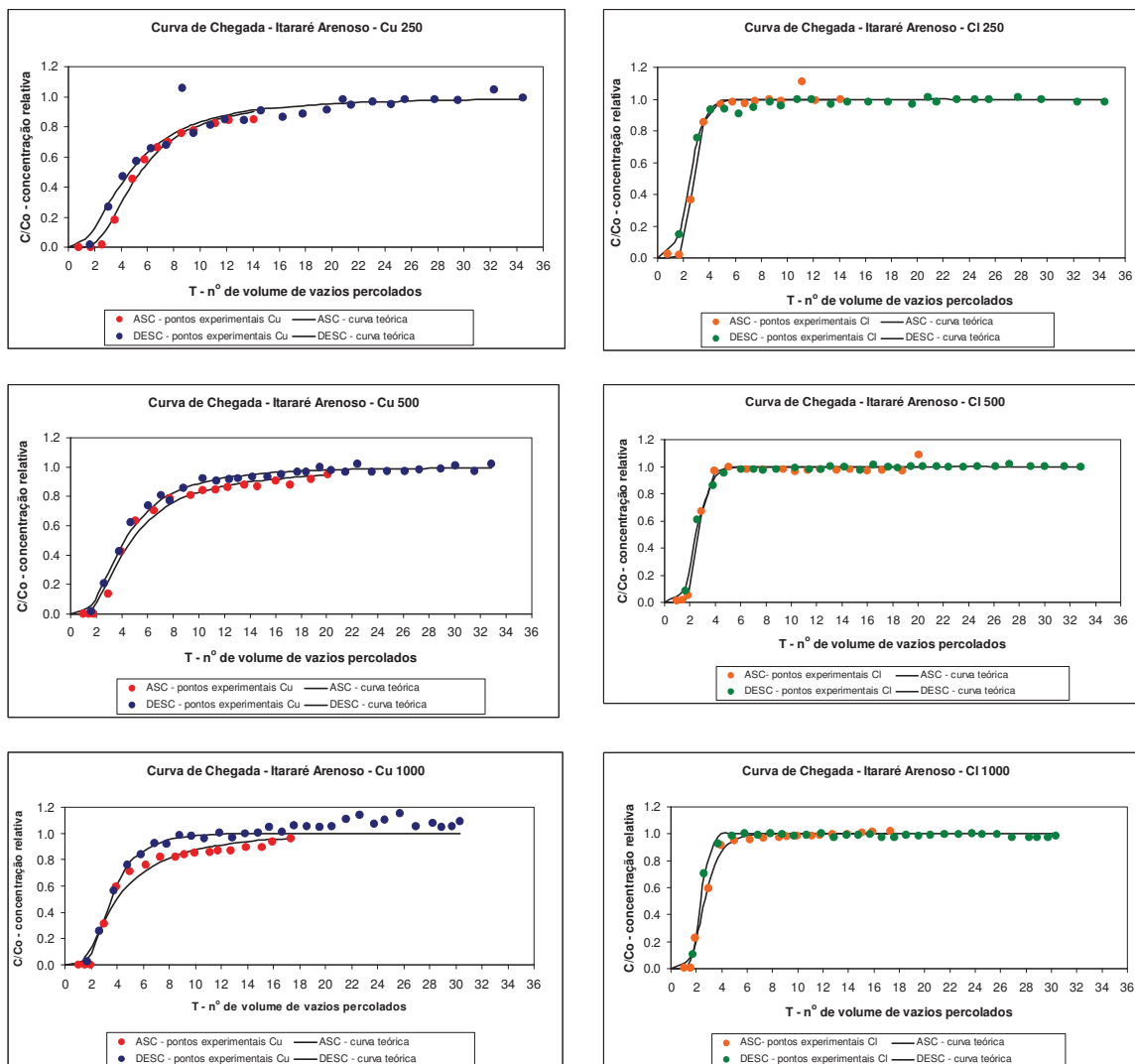


FIGURA 3.38 – Curvas de chegada dos íons Cu^{2+} (250, 500 e 1000) e Cl^- em coluna de solo arenoso do Subgrupo Itararé (fluxos ascendente e descendente).

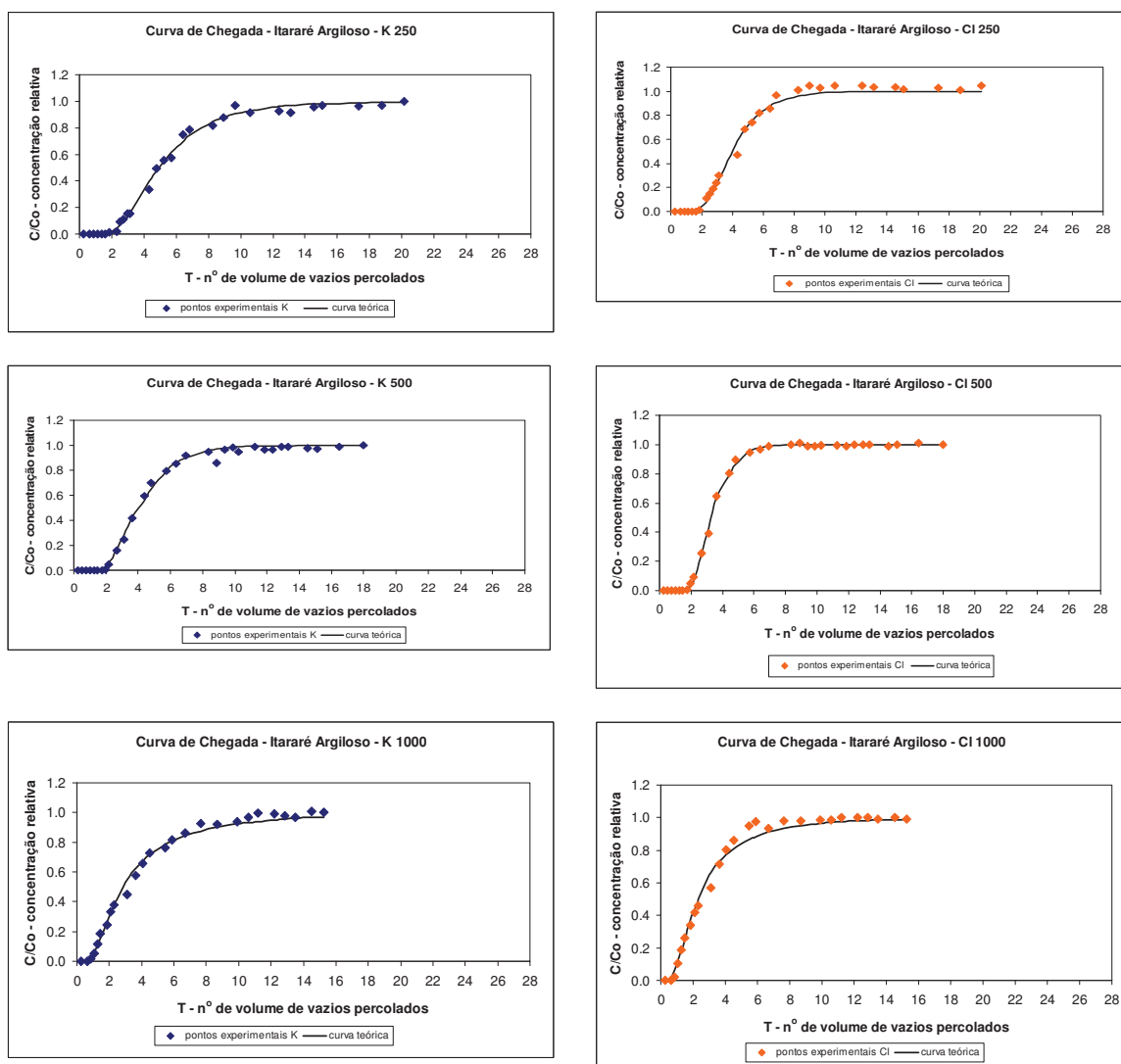


FIGURA 3.39 – Curvas de chegada dos íons K^+ (250, 500 e 1000) e Cl^- em colunas de solo argiloso do Subgrupo Itararé (fluxo descendente).

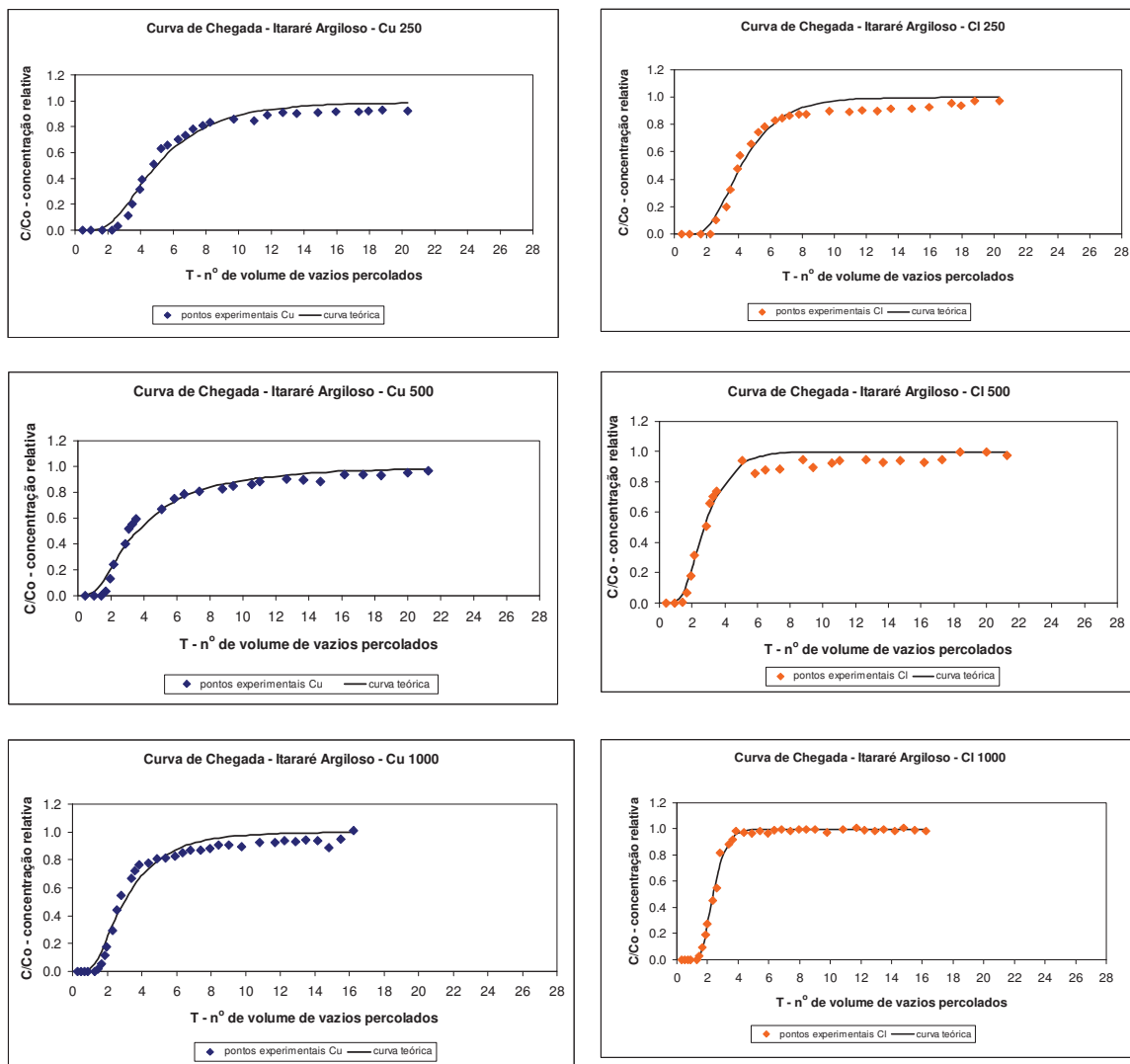


FIGURA 3.40 – Curvas de chegada dos íons Cu^{2+} e Cl^- em coluna de solo argiloso do Subgrupo Itararé (fluxo descendente).

3.6.7 Parâmetros Analíticos

Os parâmetros analíticos obtidos para os íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- , apresentados na Tabela 3.16 foram calculados pela equação de transporte de contaminantes, com ajuste simultâneo de R_d e D_h , seguindo os procedimentos descritos no item 2.8.6.

A velocidade linear média, utilizada na modelagem, foi determinada a partir do valor médio das velocidades ao longo de ensaio de percolação com solução contaminante. Os valores usados nas simulações encontram-se no Anexo 4.

As Figuras 3.41 e 3.42 fornecem comparações entre os valores de R_d , do cloreto e dos cátions, em função da concentração do cátion na solução inicial (solução influente) para os solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé. A Figura 3.43 mostra a comparação, em histograma, do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) para cátions e ânion das colunas de solo ITA-ARE e ITA-ARG.

A Figura 3.44 correlaciona os fatores de retardamento obtidos nos ensaios de colunas com solo arenoso, percoladas com solução sob fluxos ascendente e descendente.

TABELA 3.16 – Fator de retardamento (R_d) e dispersão hidrodinâmica (D_h), a partir da proposta de ajuste simultâneo de R_d e D_h , e correspondentes coeficiente de distribuição (K_d) e número de Peclet (PI).

Colunas	R_d		D_h $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$		Erro		PI		K_d $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	
	cátion	Cl	cátion	Cl	cátion	Cl	cátion	Cl	cátion	Cl
Itararé Arenoso ASC										
ITA ARE – K 250	7,20	3,01	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,17	0,06	4,90	44,3	1,09	0,35
ITA ARE – K 500	5,22	2,99	$4,0 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-5}$	0,08	0,07	12,1	64,5	0,74	0,35
ITA ARE – K 1000	4,02	2,37	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,12	0,05	10,3	215,8	0,53	0,24
ITA ARE – Cu 250	8,04	3,47	$9,9 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,12	0,12	5,50	30,5	1,23	0,43
ITA ARE – Cu 500	8,27	3,24	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,16	0,13	2,80	25,0	1,27	0,39
ITA ARE – Cu 1000	5,49	2,41	$1,9 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$	0,23	0,11	1,90	8,10	0,79	0,25
Itararé Arenoso DESC										
ITA ARE – K 250	10,09	2,51	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-4}$	0,18	0,07	1,24	9,78	1,60	0,27
ITA ARE – K 500	5,90	2,08	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	0,09	0,14	1,49	3,08	0,86	0,19
ITA ARE – K 1000	6,19	1,99	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	0,28	0,10	1,17	12,02	0,91	0,17
ITA ARE – Cu 250	8,75	3,32	$3,6 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-4}$	0,32	0,14	2,29	13,93	1,36	0,41
ITA ARE – Cu 500	6,28	2,29	$2,4 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-4}$	0,13	0,10	1,97	9,26	0,92	0,23
ITA ARE – Cu 1000	2,84	1,25	$8,4 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,33	0,11	3,48	14,4	0,32	0,04
Itararé Argiloso DESC										
ITA ARE – K 250	5,92	4,31	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	0,16	0,21	8,43	12,22	1,43	0,96
ITA ARE – K 500	4,47	3,39	$1,2 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$	0,15	0,07	13,4	24,6	1,01	0,69
ITA ARE – K 1000	4,40	3,09	$6,7 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	0,17	0,20	3,05	3,29	0,99	0,61
ITA ARE – Cu 250	6,72	5,23	$9,9 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$	0,27	0,29	8,24	12,81	1,66	1,23
ITA ARE – Cu 500	4,85	2,27	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	0,27	0,29	2,58	10,7	1,12	0,37
ITA ARE – Cu 1000	3,64	2,34	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	0,35	0,14	5,82	28,1	0,77	0,39

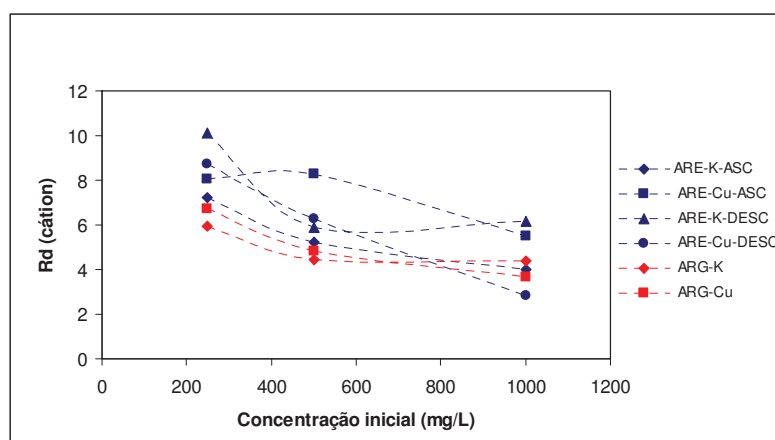


FIGURA 3.41 – Correlação entre os valores de R_d (cátion), em função da concentração influente, nas colunas de solos ITA-ARE e ITA-ARG.

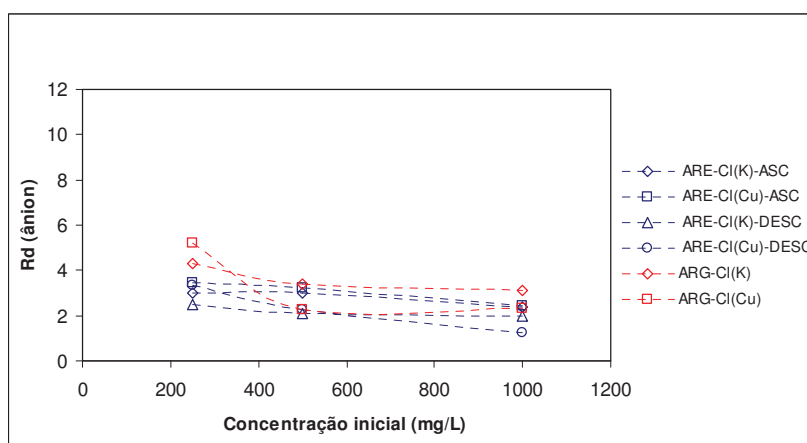


FIGURA 3.42 - Correlação entre os valores de R_d (cloreto), em função da concentração influente, nas colunas de solos ITA-ARE e ITA-ARG.

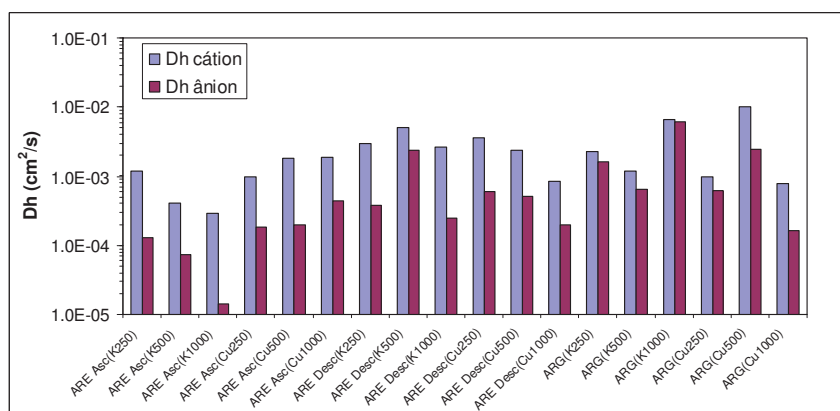


FIGURA 3.43 – Gráfico de barras com os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica para os cátions e ânion das colunas de solos arenoso e argiloso.

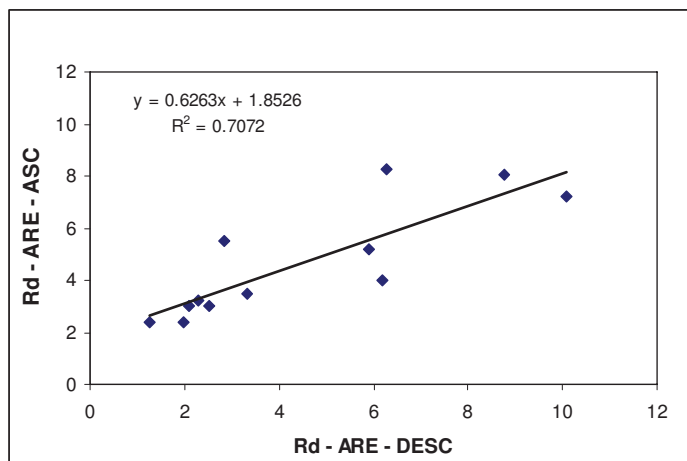


FIGURA 3.44 - Correlação entre os valores de fator de retardamento (cátions e ânion) obtidos nos ensaios de colunas em solo arenoso do Subgrupo Itararé, sob condição de fluxos ascendente e descendente. Esta correlação foi submetida à análise por regressão linear por ajuste dos mínimos quadrados.

3.6.8. Discussão dos Resultados

Os resultados da compactação dos corpos de prova nas colunas dos solos arenoso e argiloso (Anexo 5) indicam valores de porosidade, índice de vazios, grau de saturação, massa específica seca aparente e umidade próximos aos determinados nas amostras indeformadas desses solos (Tabela 3.1).

3.6.8.1. Condutividade Hidráulica

Em geral, a condutividade hidráulica das colunas de solo argiloso (Figura 3.18) foi superior à das colunas de solo arenoso, devido ao maior índice de vazios, aplicado na compactação dos corpos de prova ITA-ARG. Também, a presença de macroporos nas colunas ITA-ARG possivelmente contribuiu para os valores superiores de condutividade hidráulica.

Durante a percolação com água deionizada, fluxo ascendente, a condutividade hidráulica das colunas arenosas mantém-se relativamente constante, com valores entre 6×10^{-6} cm/s e $1,2 \times 10^{-5}$ cm/s (Figuras 3.19 e 3.20). Já nas colunas argilosas, tem-se um acréscimo da condutividade hidráulica iniciando em 4×10^{-6} cm/s e chegando a 5×10^{-5} cm/s.

As colunas arenosas (ASC e DESC) mostraram comportamentos semelhantes de condutividade hidráulica durante a percolação com água e soluções, além de intervalos de valores próximos entre os ensaios com direções de fluxo diferentes.

Nas colunas com solos ITA-ARE e ITA-ARG observou-se, durante a percolação com as soluções salinas, uma tendência à diminuição da condutividade hidráulica, seguida do aumento gradual em função do número de volume de vazios de solução percolada ou tempo. A diminuição no K pode ser atribuída à interrupção do fluxo durante a troca da água deionizada pelas soluções contaminantes dos reservatórios-fonte, em cada coluna.

Os gráficos de condutividade hidráulica (Figuras 3.19 e 3.22) mostram o aumento brusco no K , formando um pico logo após a entrada de solução contaminante.

As colunas arenosas apresentaram as maiores oscilações entre os valores mínimo e máximo, durante a percolação com solução (Anexo 4). Apesar das colunas com solo argiloso apresentarem maior condutividade hidráulica, tiveram as menores variações durante o período com solução.

Considerando os períodos de percolação com água e com solução nas colunas ensaiadas, verificaram-se pequenas variações, não significativas (10^{-6} a 10^{-5} cm/s), indicando que ao longo do ensaio a condutividade hidráulica permaneceu uniforme.

3.6.8.2. Condutividade elétrica

Nas colunas ITA-ARE e ITA-ARG, durante o período de percolação com água, as curvas de variação da condutividade elétrica (Figuras 3.23, 3.24 e 3.25, 3.26) mostram que a estabilização é atingida em aproximadamente 10 T e 4 T (n° de volume de vazios percolados), respectivamente, e com valores de 5 a 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, referentes à máxima lixiviação de sais.

Os valores iniciais da condutividade elétrica do efluente das colunas ITA-ARE e ITA-ARG variam de 50 a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 7 a 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Durante a percolação com solução, tem-se o crescimento da concentração até a estabilização em valores próximos aos das soluções influentes (Tabela 2.2).

Nas colunas arenosas e argilosas percoladas com solução KCl e CuCl_2 , com 3 a 5 volumes de vazios percolados, a condutividade elétrica torna-se estacionária, independente da concentração química.

3.6.8.3. pH e Eh

Para as colunas ITA-ARE, no início da fase de percolação com água, os valores de pH do efluente são levemente ácidos, entre 4,5 e 5,5, tendendo, ao longo da percolação, a um acréscimo, passando para valores de pH entre 5,5 e 7,3. Dessa forma, no início o pH efluente é menor que o influente (pH = 6,0), o que é indicativo da liberação principalmente de H^+ ; já no final da percolação, o pH da água efluente se aproxima ou supera o da influente.

Para as colunas ITA-ARG verifica-se um comportamento contrário: no início da fase de percolação com água, o pH do efluente é aproximadamente neutro, entre 7 e 6,5, tendendo, ao longo da percolação, a um decréscimo, passando para valores de pH próximos a 6.

O valor de Eh durante a percolação com água permanece entre 300 e 400 mV, no solo arenoso, e entre 200 a 300 mV, no solo argiloso.

Comparando-se os gráficos de condutividade elétrica (Figuras 3.23 a 3.26), pH e Eh (Figuras 3.27 a 3.32) nos períodos de percolação com soluções KCl e CuCl_2 , nas colunas ITA-ARG e ITA-ARE, verifica-se que a estabilização química destes parâmetros em ambos materiais, ocorre para um número de volume de vazios percolados muito próximos.

Após a adição das soluções KCl e CuCl_2 nas colunas arenosa e argilosa, verifica-se que os valores de pH diminuem, acidificando o efluente em relação às soluções influentes, do intervalo de 6,6 - 4,6 para valores próximos a 4,0. Essa mudança deve-se à substituição dos H^+ , originalmente ligados aos OH^- , pelos cátions Cu^{2+} e K^+ . Tem-se, portanto, o predomínio dos mecanismos de troca catiônica, com a substituição preferencialmente dos íons monovalentes por bivalentes.

Os valores de Eh, após a adição de solução nas colunas arenosa e argilosa, aumentam o potencial do efluente nos intervalos de 300 - 400 mV e de 200 - 300 mV, respectivamente, para valores próximos e superiores a 400 mV nas colunas,

denotando comportamento inverso em relação ao pH do efluente, ou seja, enquanto o pH diminui (acidifica) o Eh aumenta.

O aumento do potencial redox no decorrer do tempo (Figuras 3.29 a 3.32) favorece a existência de espécies químicas pobres em elétrons e meios oxidantes induzidos pela acidez.

3.6.8.4. Concentração do lixiviado

Verifica-se o decréscimo dos metais, bases e ânions do lixiviado (efluente), no período de percolação com água nas colunas de solo arenoso e argiloso (Figuras 3.33 a 3.36).

Nas colunas ITA-ARE ocorre a mobilização dos metais silício, manganês, alumínio e ferro. A coluna 9 do material arenoso exhibe a lixiviação de todos os metais encontrados (Figura 3.35), restando somente concentrações de silício, cerca de 1 mg/L em aproximadamente 20 volumes de vazios percolados.

As bases Na, K, Ca e Mg, quantificadas no lixiviado do solo arenoso, possuem concentrações abaixo de 1 mg/L no final da percolação com água, e quantidades maiores de íons monovalentes (Na e K) que divalentes (Figura 3.33).

Dos ânions quantificados na coluna de solo arenoso – NO₃, F, Cl e SO₄ (Figura 3.34) – têm-se somente a presença quantificável do cloreto no efluente final da percolação com água (20 volumes de vazios percolados), em concentrações abaixo de 1 mg/L.

O solo ITA-ARG mostra baixa concentração iônica e baixa quantidade de íons no lixiviado (efluente), Figura 3.36, coletado durante o período de percolação com água, corroborando os baixos valores de condutividade elétrica.

A mobilização dos metais nas colunas de solo argiloso não é evidente (Figura 3.36-a), porém os valores obtidos encontram-se muito próximos do limite de determinação.

Nas colunas de solo argiloso as bases e os ânions quantificados no lixiviado possuem concentrações abaixo do limite de determinação, que é de 1 mg/L, em aproximadamente 2 volumes de vazios percolados com água. Dos ânions quantificados na coluna de solo argiloso, NO₃, F, Cl e SO₄ (Figura 3.36-b), têm-se a presença detectável do cloreto e do nitrato no efluente.

3.6.8.5. *Curvas de Chegada*

As curvas de chegada nas colunas ensaiadas (ITA-ARE e ITA-ARG) mostram que as concentrações iônicas finais atingiram o equilíbrio químico, mas nem todas alcançaram a relação $C/Co=1$ (Figuras 3.37 a 3.40).

As configurações das curvas de chegada do cloreto mostram padrão semelhante entre elas, com a saída rápida do contaminante determinada pela alta velocidade linear média, demonstrada pelo trecho verticalizado das curvas de chegada, e o predomínio dos fenômenos advectivos no transporte deste ânion.

Já as configurações das curvas de chegada dos cátions (K^+ e Cu^{2+}) mostram uma forma mais suavizada, concordante com os maiores valores da dispersão hidrodinâmica e maiores valores de adsorção, representados pelo retardamento.

Com relação aos ensaios arenosos, com fluxo ascendente (ASC) e descendente (DESC) de solução, observa-se que as curvas de chegada do cloreto são bem semelhantes entre si (Figura 3.37). Já as curvas de chegada dos cátions (ASC e DESC) apresentam desvios dos pontos, ocasionado possivelmente pelo mecanismo de dispersão hidrodinâmica dos íons, e por pequenas alterações no fluxo dos ensaios.

As colunas argilosas foram as que apresentaram maior variação da velocidade linear média, $1,3 \times 10^{-3} - 6,3 \times 10^{-4}$ cm/s, seguida das colunas ITA-ARE DESC, de $1,4 \times 10^{-4} - 9,3 \times 10^{-4}$ cm/s, e das colunas ITA-ARE ASC, de $1,5 \times 10^{-4} - 5,5 \times 10^{-4}$ cm/s.

Em geral, nas colunas estudadas a estabilidade química dos cátions foi alcançada num tempo maior de percolação em relação ao cloreto. Os ensaios das colunas argilosas tiveram sua estabilidade alcançada em torno de 8 a 10 volumes de vazios percolados nas curvas de chegada dos cátions, e de 6 a 8 volumes de vazios percolados nas curvas de chegada do cloreto (Figuras 3.39 e 3.40). Já os ensaios das colunas arenosas (ASC e DESC) obtiveram diferentes locais de estabilidade para os cátions, predominando entre 10 e 14 e em torno de 4 volumes de vazios percolados nas curvas de chegada do cloreto (Figuras 3.37 e 3.38).

3.6.8.6. Fator de Retardamento (R_d) e Coeficiente de Distribuição (K_d)

Todos os íons percolados na forma de soluções aquosas, nos ensaios de coluna, foram atenuados (Figuras 3.37 e 3.40). O Cu^{2+} foi o elemento mais sorvido pelo solo, exceto na coluna ITA-ARE K250 DESC, apresentando os maiores valores de R_d (entre 8,8 – 2,9), seguido pelo K^+ e o Cl^- . Este comportamento do Cu^{2+} é explicado por seu potencial iônico elevado (maior valência) e sua maior capacidade de adsorção em comparação aos íons K^+ e Cl^- .

Nos solos ITA-ARE e ITA-ARG tem-se o decréscimo dos valores de R_d dos cátions, em função da concentração inicial nas colunas (Figura 3.41); já os valores de R_d do cloreto não sofrem muita influência da concentração (Figura 3.42), mas sim do mecanismo de dispersão hidrodinâmica.

Os valores de R_d (cátions e ânion) entre os ensaios de coluna ITA-ARE DESC e ITA-ARE ASC mostram boa relação ($R^2=0,71$), indicando uma tendência de R_d maior para as colunas ITA-ARE ASC que para as colunas ITA-ARE DESC. Entretanto, quando se consideram apenas os cátions essa tendência não ocorre (Figura 3.44).

O solo ITA-ARG apresentou valores de R_d menores se comparados com o solo arenoso, o que pode ser explicado pela maior condutividade hidráulica nos ensaios com material argiloso e menor tempo de interação entre o solo e a solução contaminante.

Comparando os resultados de R_d , com as mesmas soluções e concentrações, do solo arenoso do Subgrupo Itararé com a Mistura de solos das formações Botucatu (arenoso) e Serra Geral (argiloso), estudada por Basso (2003), verificam-se resultados próximos para os cátions nos dois materiais; entretanto, para o cloreto os valores de R_d são duas a três vezes maiores na Mistura (BOT/SG) que no solo ITA-ARE. Isso se deve ao predomínio de cargas variáveis positivas nos argilominerais (caulinita, gibsitita, hematita, magnetita e goehita) da Mistura (BOT/SG) e ao baixo fluxo ($K = 10^{-7}$ cm/s), aumentando o tempo de residência dos íons da solução com o solo.

Os resultados de R_d determinados pelo algoritmo *ogatabanks_fit* permitiram bons ajustes entre os pontos experimentais e a curva teórica, com baixos erros.

Os resultados do K_d linear para os cátions, obtidos nos ensaios de colunas (Tabela 3.18) e *batch test* (Tabela 3.15), são diferentes, com valores menores para o

ensaio de batelada. Porém, verifica-se que a isoterma linear (Anexo 3) foi a que obteve menor R^2 e, portanto, o K_d obtido a partir do ensaio de coluna deve ser visto com cautela, podendo não representar adequadamente a quantidade de massa sorvida.

3.6.8.7. Dispersão Hidrodinâmica (D_h) e Número de Peclet (PI)

Nas colunas estudadas de solos ITA-ARE e ITA-ARG os valores de D_h tendem a ser maiores nos cátions que nos ânions (Figura 3.43). Estes valores são consistentes com os resultados do número de Peclet calculado para cada íon (Tabela 3.16). O cloreto apresenta maior índice de Peclet, indicativo do predomínio de transporte advectivo e dispersivo/advectivo, enquanto os cátions K^+ e Cu^{2+} apresentam valores entre 1,2 – 13 e 2,9 – 8,2, respectivamente, sugerindo o predomínio de transporte dispersivo/advectivo.

Os valores de D_h não demonstram boa correlação entre as colunas ITA-ARE DESC e ITA-ARE ASC, porém verifica-se o predomínio de valores em torno de 10^{-3} cm/s^2 para os cátions e 10^{-4} cm/s^2 para o cloreto. Dentre os fatores que estariam influenciando estes resultados estão: diferente arranjo estrutural do solo nos corpos de prova, ensaios feitos em épocas distintas, variações nas concentrações iônicas iniciais dos ensaios e amostragem da concentração do efluente em diferentes tempos.

As colunas arenosas que mostram D_h menores para os cátions (K500 ASC, K1000 ASC e Cu1000 DESC) estão concordantes com a configuração da curva de chegada e apresentam-se mais verticalizadas. No entanto, não é possível atribuir esses resultados à influência da velocidade de fluxo da solução (velocidade linear média), porque esta ocorre com valores muito próximos em todas as colunas.

Nenhum contaminante apresentou índice de PI inferior a 1, indicando não ocorrer o domínio do mecanismo de difusão.

3.7. MINERALOGIA DAS AMOSTRAS COMPACTADAS E PERCOLADAS COM SOLUÇÕES

3.7.1. Solo Arenoso

A Figura 3.45 mostra a presença de caulinita com morfologia típica vermiforme. Já na Figura 3.46a tem-se argilominerais disformes, porém os diagramas de composição química indicam a presença de caulinita e possivelmente illita.

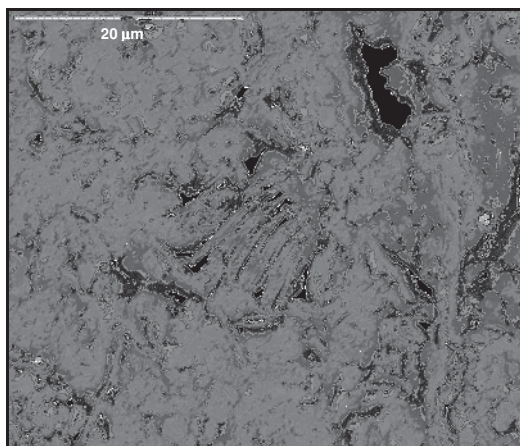


FIGURA 3.45 - Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna arenosa compactada, percolada com KCl 250 (ampliação de 7000 vezes), exibindo caulinita no centro.

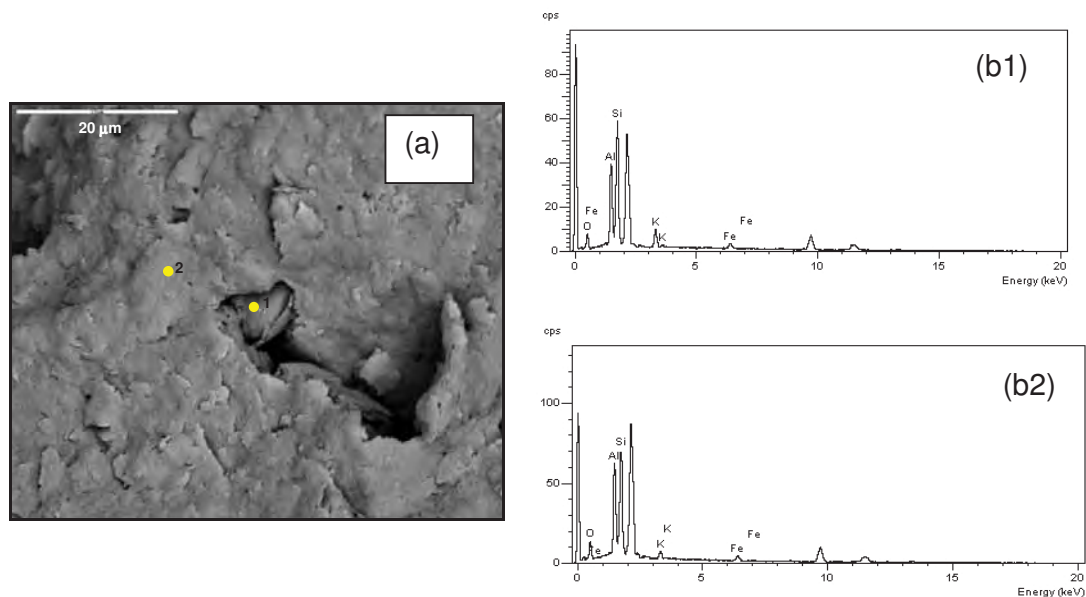


FIGURA 3.46 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com KCl 500 (ampliação de 5220 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a) determinada por EDS.

As fotos da Figura 3.47 mostram caulinitas bem formadas e vermiformes. Já a análise pontual via EDS acusa a presença de potássio na amostra, indicativo da presença ilita.

A Figura 3.48 mostra o aspecto geral da textura e estrutura de amostra percolada com CuCl_2 250, com grãos de quartzo arredondado e arcabouço fino (silte e argila) envolvendo os grãos.

Em todas as análises pontuais por EDS em amostras ITA-ARE verifica-se a presença de ferro, possivelmente na forma de óxidos.

Na fotomicrografia da Figura 3.49 têm-se grãos de quartzo bem angulosos, facetados, cuja composição é mostrada no diagrama b1, envolvidos por caulinita (diagrama b2).

Não foi identificado Cu nos pontos da amostras ITA-ARE com solução CuCl_2 250, 500 e 1000 analisadas por EDS.

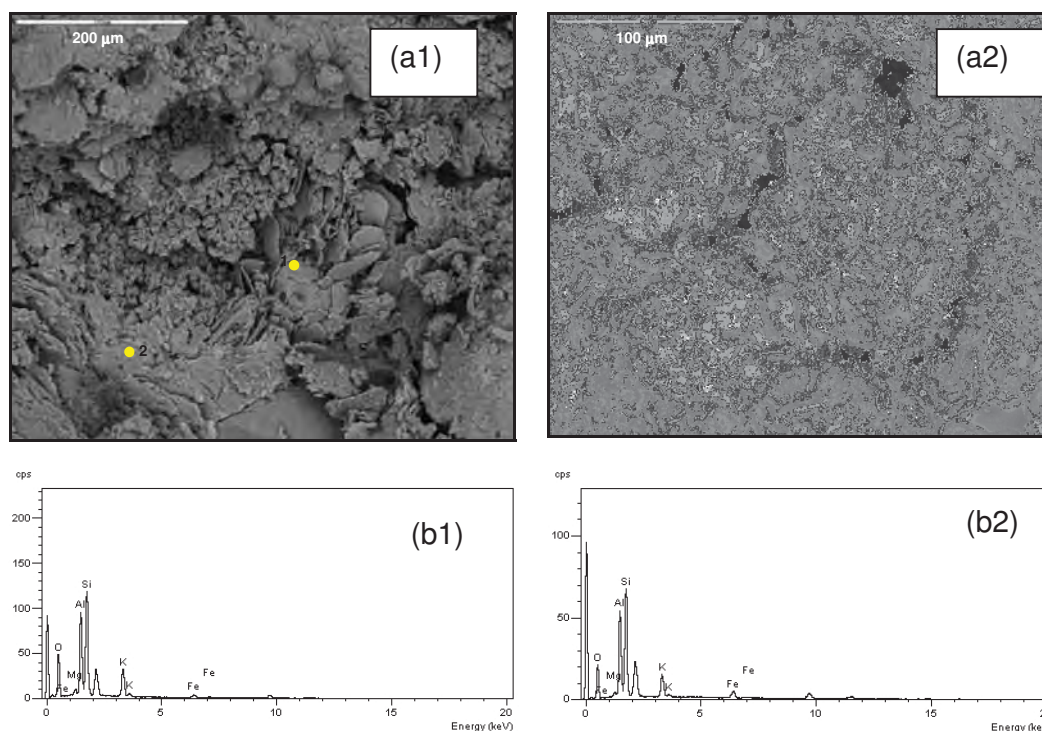


FIGURA 3.47 - (a1) e (a2) Fotomicrografias de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com KCl 1000 (ampliação de 540 vezes e 1200 vezes respectivamente). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a), determinada por EDS.

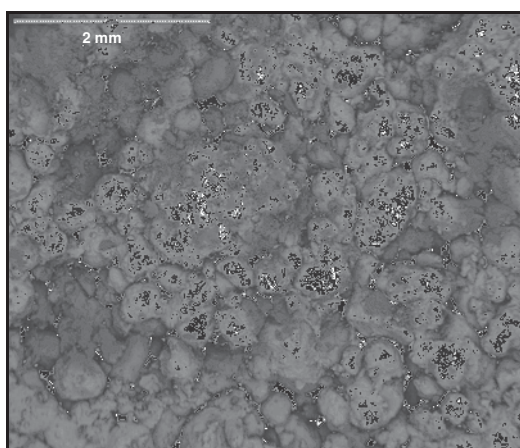


FIGURA 3.48 - Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com CuCl₂ 250 (ampliação de 60 vezes).

Os diagramas de composição mostrados na Figura 3.50 resultam de análise pontual via EDS, nos pontos 1 e 2, marcados na fotomicrografia ao lado. As análises

acusam presença de caulinita (diagrama b2) e possivelmente ilita (diagrama b1), nos pontos 2 e 1, respectivamente.

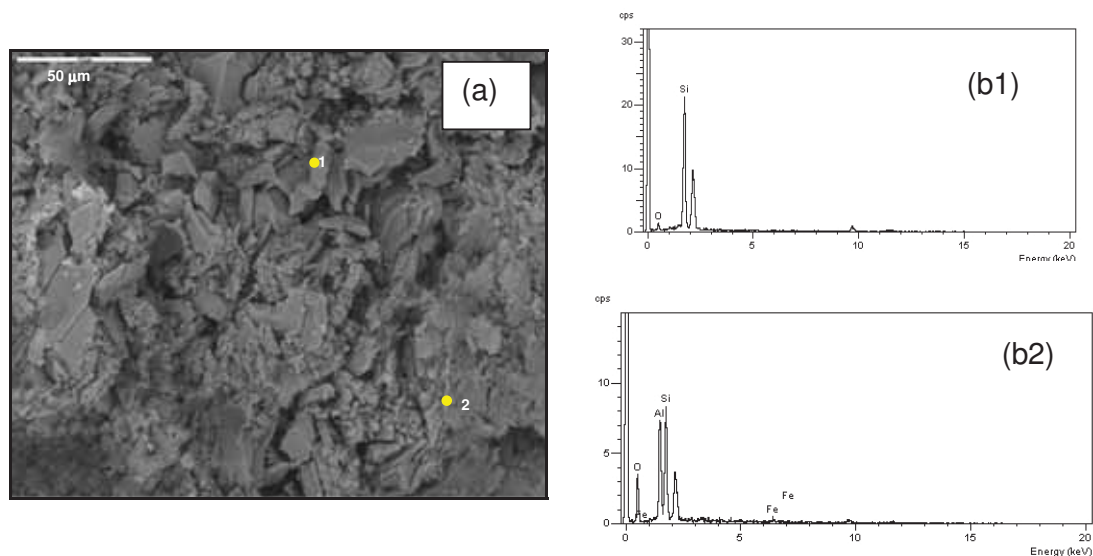


FIGURA 3.49 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com CuCl_2 500 (ampliação de 1600 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia (a), determinada por EDS.

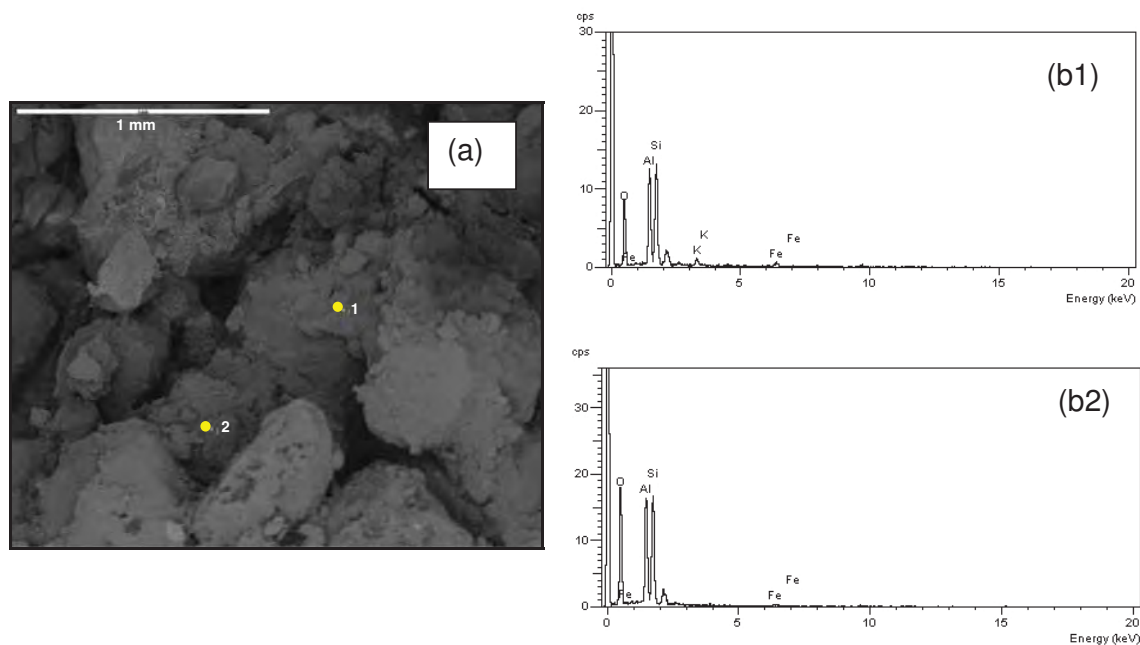


FIGURA 3.50 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada arenosa, percolada com CuCl_2 1000 (ampliação de 151 vezes). (b1) e (b2) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS.

3.7.2. Solo Argiloso

Na Figura 3.51a, encontram-se grãos de quartzo facetados e angulosos, envolvidos por argilas; a Figura 3.51b mostra a presença de caulinita vermiforme.

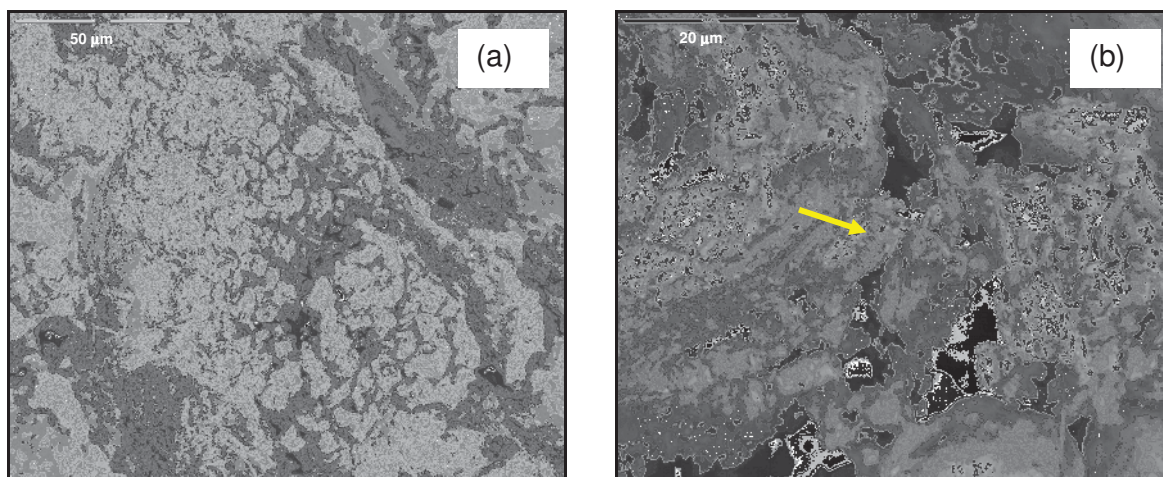


Figura 3.51 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 250 (ampliação de 2000 vezes) e (b) fotomicrografia na mesma amostra de coluna (ampliação de 5000 vezes).

A Figura 3.52a mostra argilominerais com potássio, possivelmente illita, e óxidos/hidróxidos de Fe, Al e Ti, além de grãos de quartzo, pouco arredondados. A presença desses minerais, nos pontos 1 a 4 marcados na fotomicrografia, é indicada pela composição fornecida pelas análises via EDS, cujos resultados são apresentados nos diagramas (b1 a b4).

Na Figura 3.53a tem-se a presença de caulinita bem formada (ponto 3) e argilominerais contendo K e Fe (pontos 1 a 4) na amostra percolada com solução de KCl 1000, conforme indicam as análises via EDS, apresentadas nos diagramas b1 a b4.

Verifica-se que tanto as amostras arenosas e argilosas, percoladas com soluções de KCl, quanto nas amostras denominadas Branco e Natural, tem-se a ocorrência do íon K, não sendo possível afirmar que este íon esteja relacionado à precipitação a partir da solução percolante.

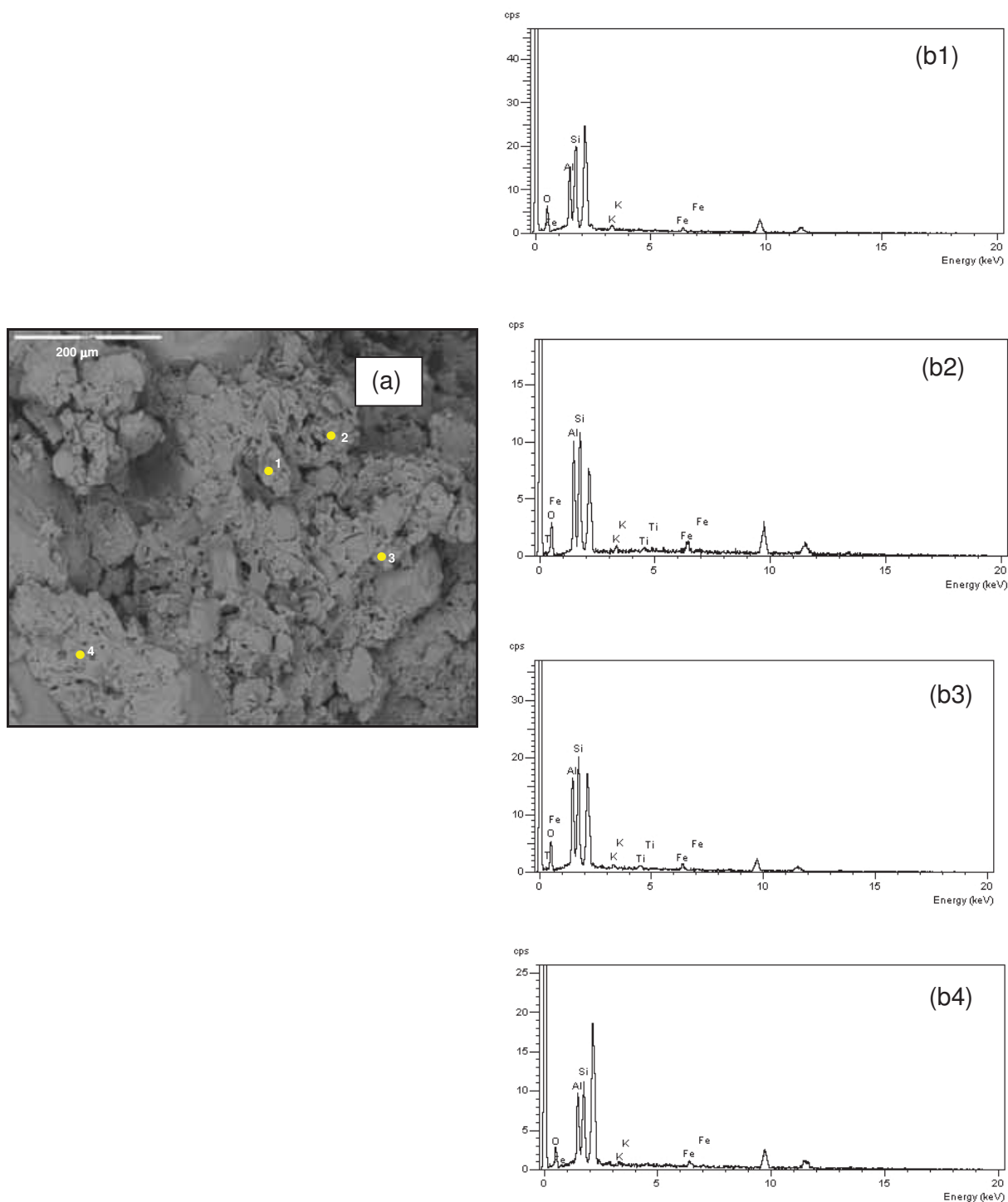


FIGURA 3.52 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 500 (ampliação de 500 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b4) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS.

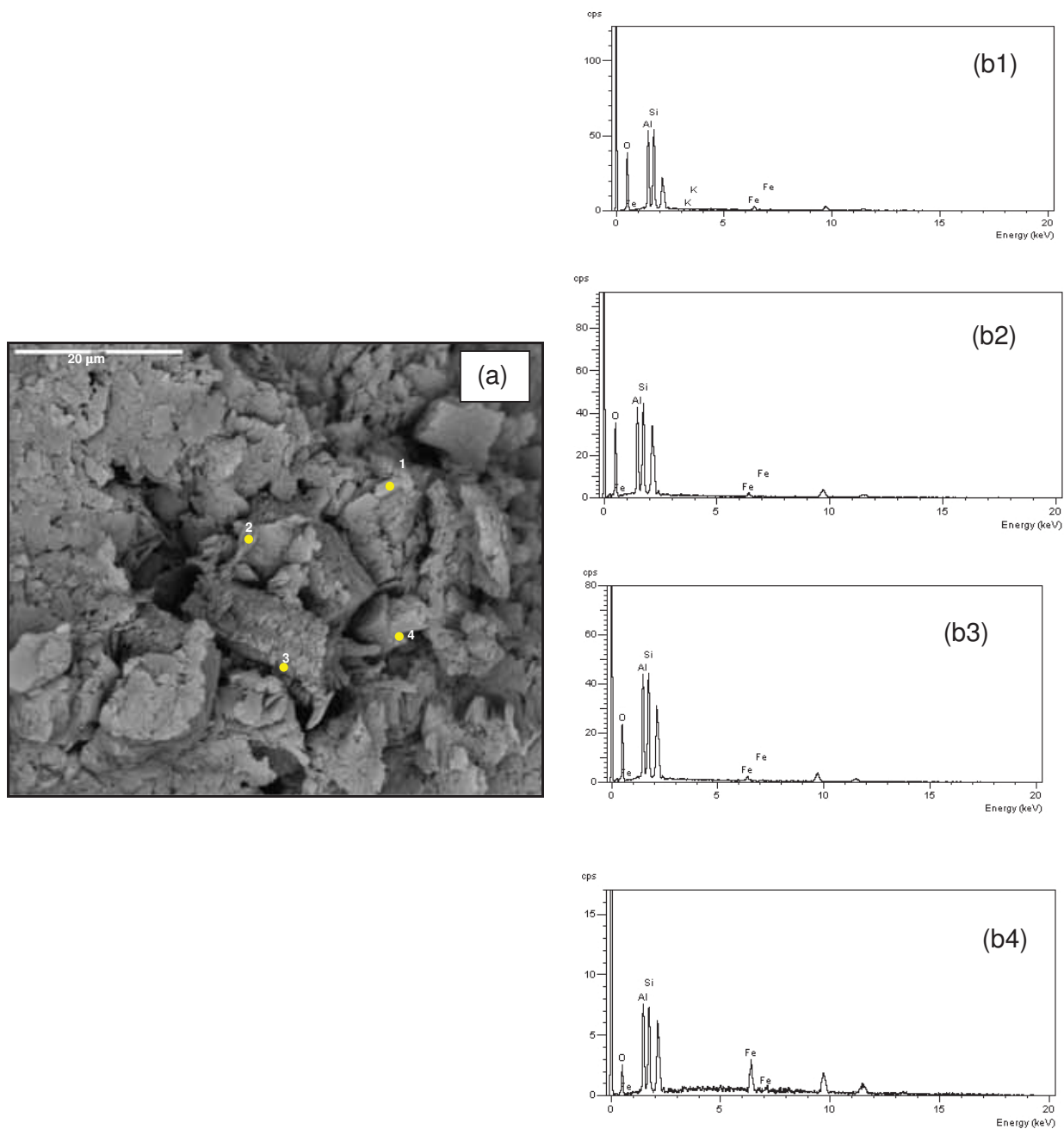


Figura 3.53 - (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com KCl 1000 (ampliação de 5000 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b4) Composição dos pontos marcados na fotomicrografia, determinada por EDS.

A Figura 3.54a mostra grãos de quartzo facetados envolvidos por argilominerais contendo ferro, alumínio e titânio (diagramas 3.54 - b1 e b2). Não foi identificada a presença de precipitados de cobre nos pontos da amostra analisada por EDS percolada com solução de CuCl_2 (250).

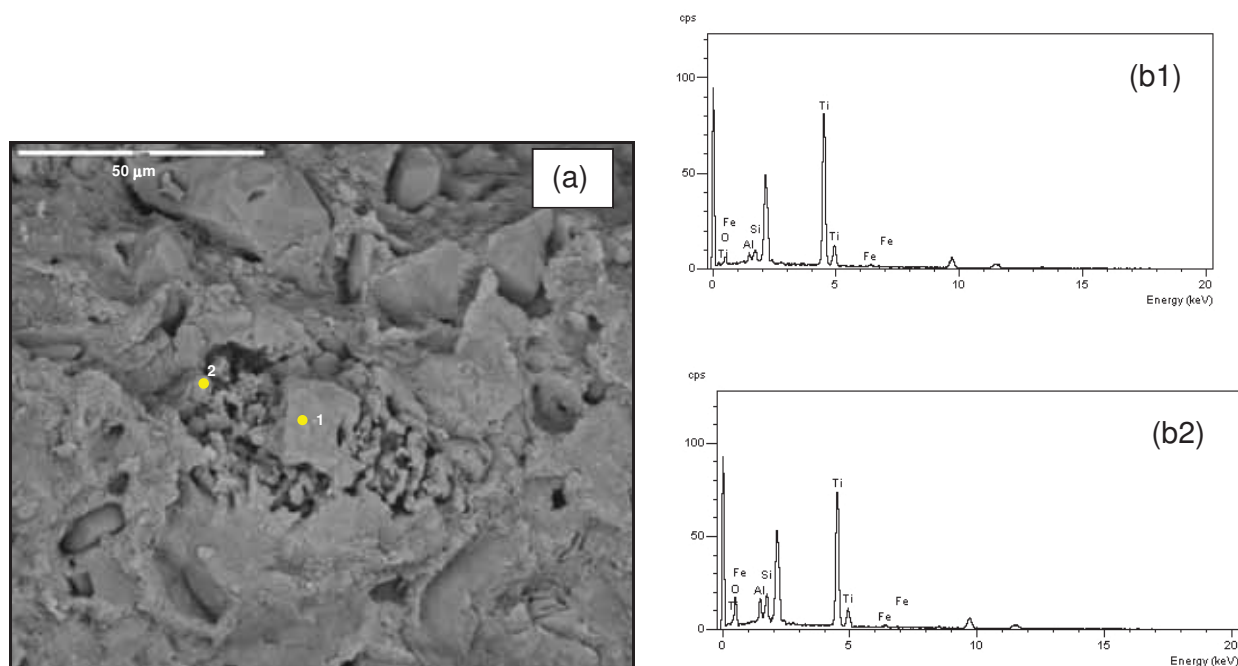


Figura 3.54 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 250 (ampliação de 2500 vezes). (b1) e (b2) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.54-a.

Na Figura 3.55a tem-se um aspecto geral da textura e estrutura da amostra obtida da coluna percolada com CuCl_2 500, com precipitados de cobre dispersos, grãos de quartzo angulosos e pouco arredondados envolvidos por arcabouço síltico-argiloso na forma de agregados. Os diagramas de composição (Figuras 3.55 - b1, b2, b3 e b6) mostram a presença de caulinita, óxidos de Fe e Ti, além de precipitados de cobre e cloreto provenientes da percolação da solução de CuCl_2 .

Os diagramas (Figuras 3.55 – b3 e b6) indicam a presença de K na amostra, indicativo da ocorrência de illita.

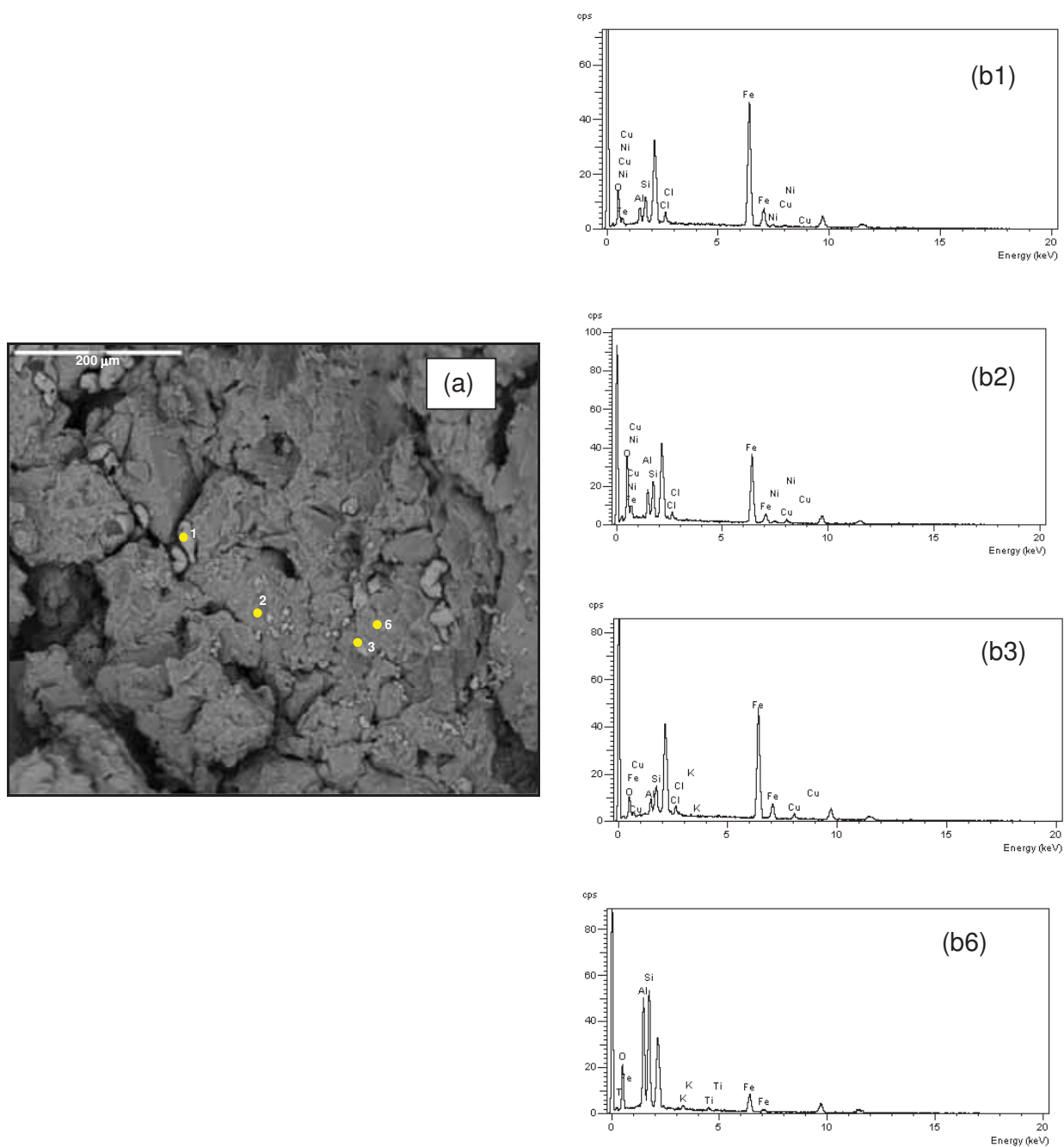


Figura 3.55 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 500 (ampliação de 500 vezes). (b1), (b2), (b3) e (b6) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.55-a.

Na Figura 3.56a tem-se argilominerais do tipo caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Ti que revestem grãos de quartzo facetados. Nos diagramas b2 e b3 tem-se a presença do K indicativo de ocorrência de illita.

A presença de Cu e Cl mostrado nos diagramas (Figuras 3.56-b2-b4) relaciona-se à precipitação da solução de CuCl_2 percolada.

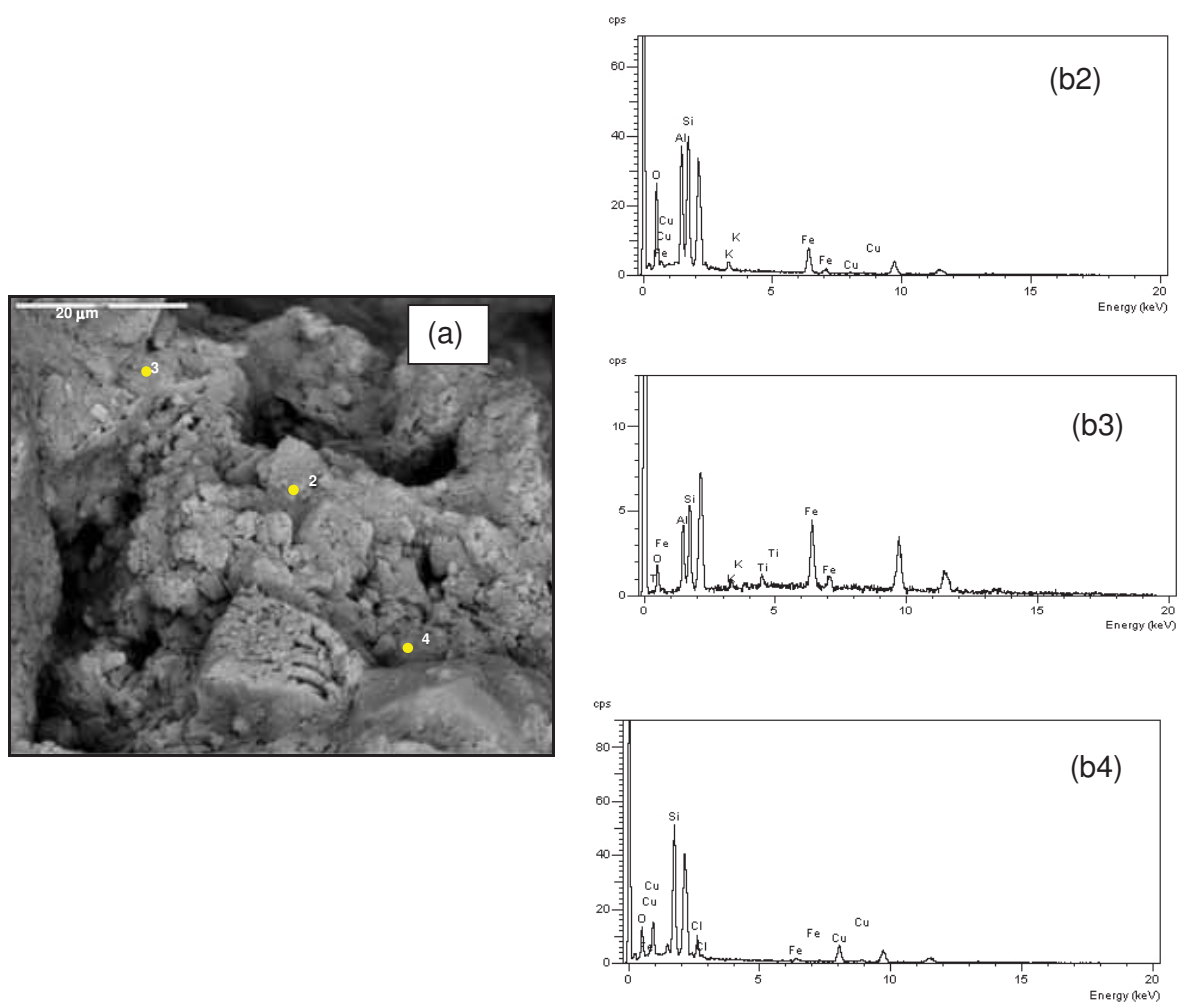


Figura 3.56 (a) Fotomicrografia de MEV em amostra de coluna compactada argilosa, percolada com CuCl_2 1000 (ampliação de 5000 vezes). (b2), (b3) e (b4) diagramas de composição dos pontos marcados na fotomicrografia 3.56-a.

3.8. SIMULAÇÃO GEOQUÍMICA E TRANSPORTE DE MASSA DOS ENSAIOS DE COLUNA

Os resultados da simulação do transporte de contaminantes e das reações químicas, executadas no programa PHREEQC para as colunas de solo, estudadas, fornecem a assembléia das fases sólidas, as fases trocáveis e a composição da solução para cada célula e transferência (*shift*). Estes dados foram exportados para planilha no programa *Excel* (2003) e serviram à confecção de gráficos.

A comparação das curvas de chegada dos ensaios de coluna e da simulação do PHREEQC foi feita considerando a solução da célula 3, buscando representar a solução mais próxima à solução efluente usada na confecção das curvas de chegada dos ensaios de coluna.

Com os resultados da simulação no PHREEQC, os valores de concentração relativa e do tempo foram introduzidos no programa computacional *ogatabanks_fit*, obtendo-se o ajuste de uma curva teórica aos pontos da curva de chegada e novos valores do fator de retardamento (Tabela 3.17). Estes novos valores de R_d foram obtidos para simulação da curva de chegada na célula 3.

As Figuras 3.57 e 3.58 mostram as curvas de chegada obtidas pela simulação no PHREEQC, dos íons K^+ , Cu^{+2} e Cl^- , nas colunas de solo arenoso e argiloso. As simulações das concentrações dos íons presentes nas colunas (célula 3) de solo arenoso e argiloso estão apresentadas nas Figuras 3.59 e 3.60. Estes gráficos foram construídos em duas escalas de concentração (eixo das ordenadas y) com a finalidade de proporcionar uma melhor visualização da variação da concentração em relação à concentração do líquido percolado (KCl e $CuCl_2$).

A simulação do pH nas colunas de solo estão mostradas nas Figuras 3.61 e 3.62.

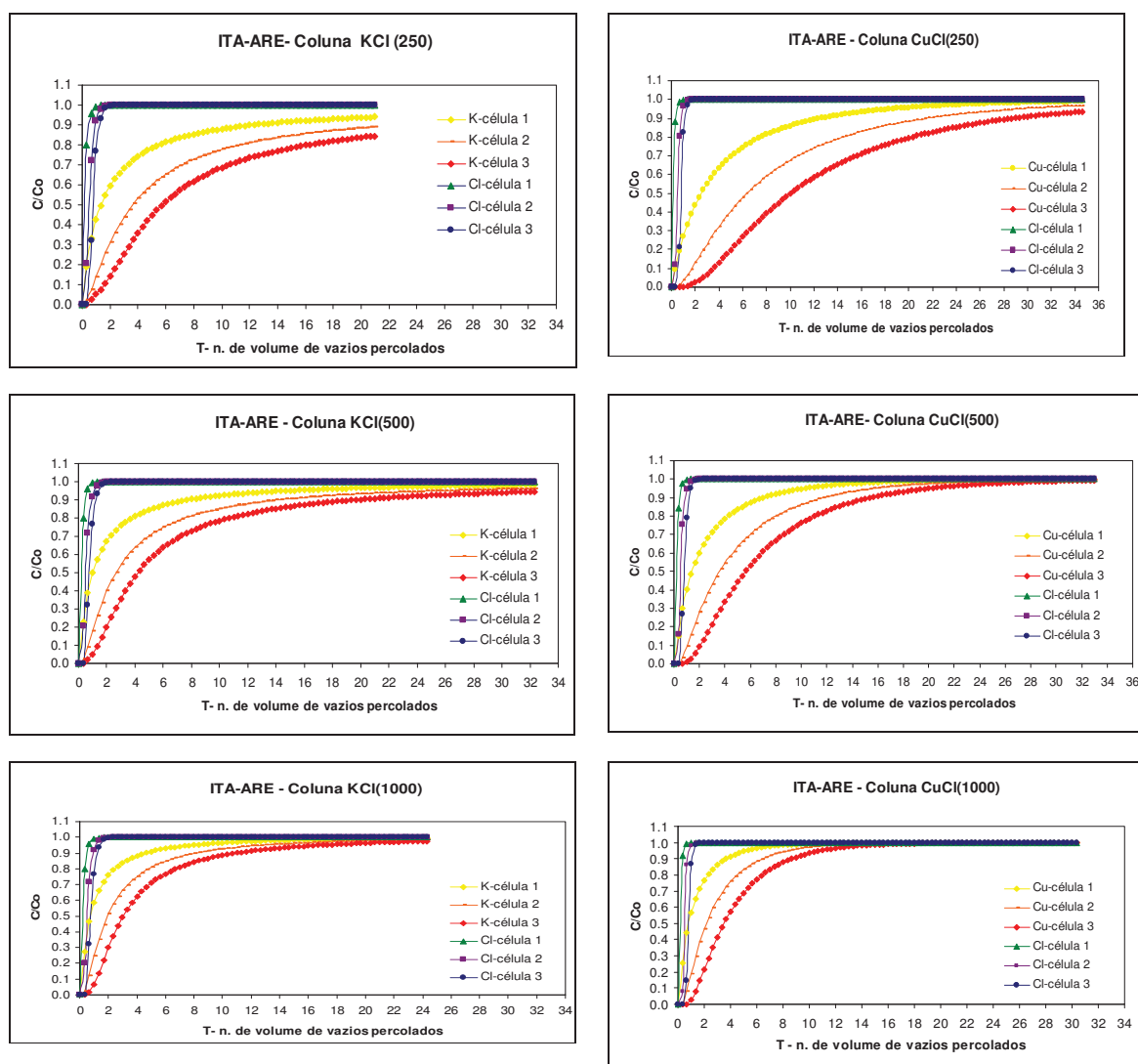


FIGURA 3.57 - Simulação da concentração relativa (C/C_0) dos íons K^+ , Cu^{2+} e Cl^- versus o nº de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARE.

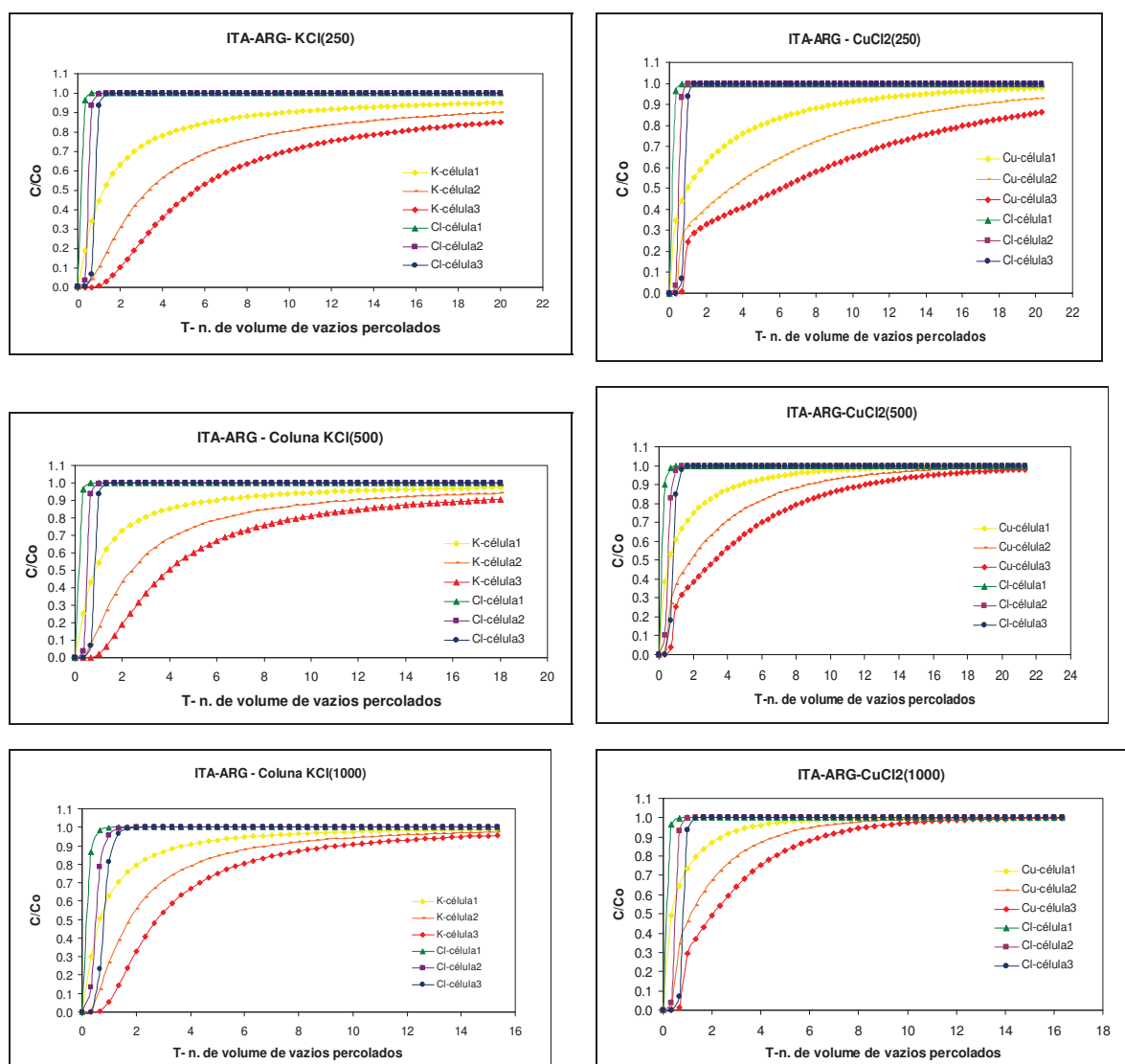


FIGURA 3.58 - Simulação da concentração relativa (C/C_0) dos íons K^+ , Cu^{+2} e Cl^- versus o nº de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARG.

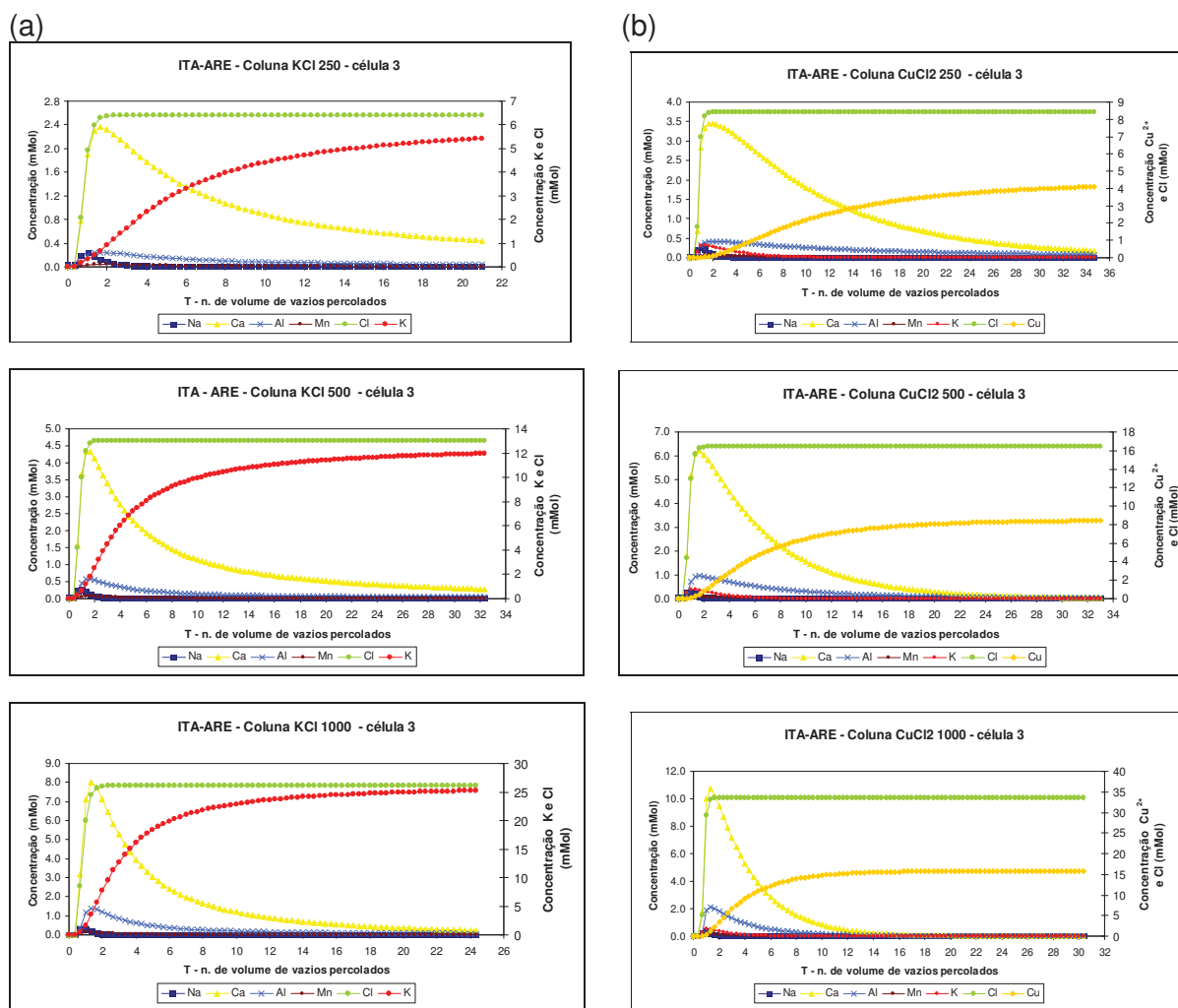


FIGURA 3.59 – (a) e (b) Simulação da concentração dos íons presentes na coluna *versus* nº de volume de vazios percolados na célula 3 das colunas ITA-ARE.

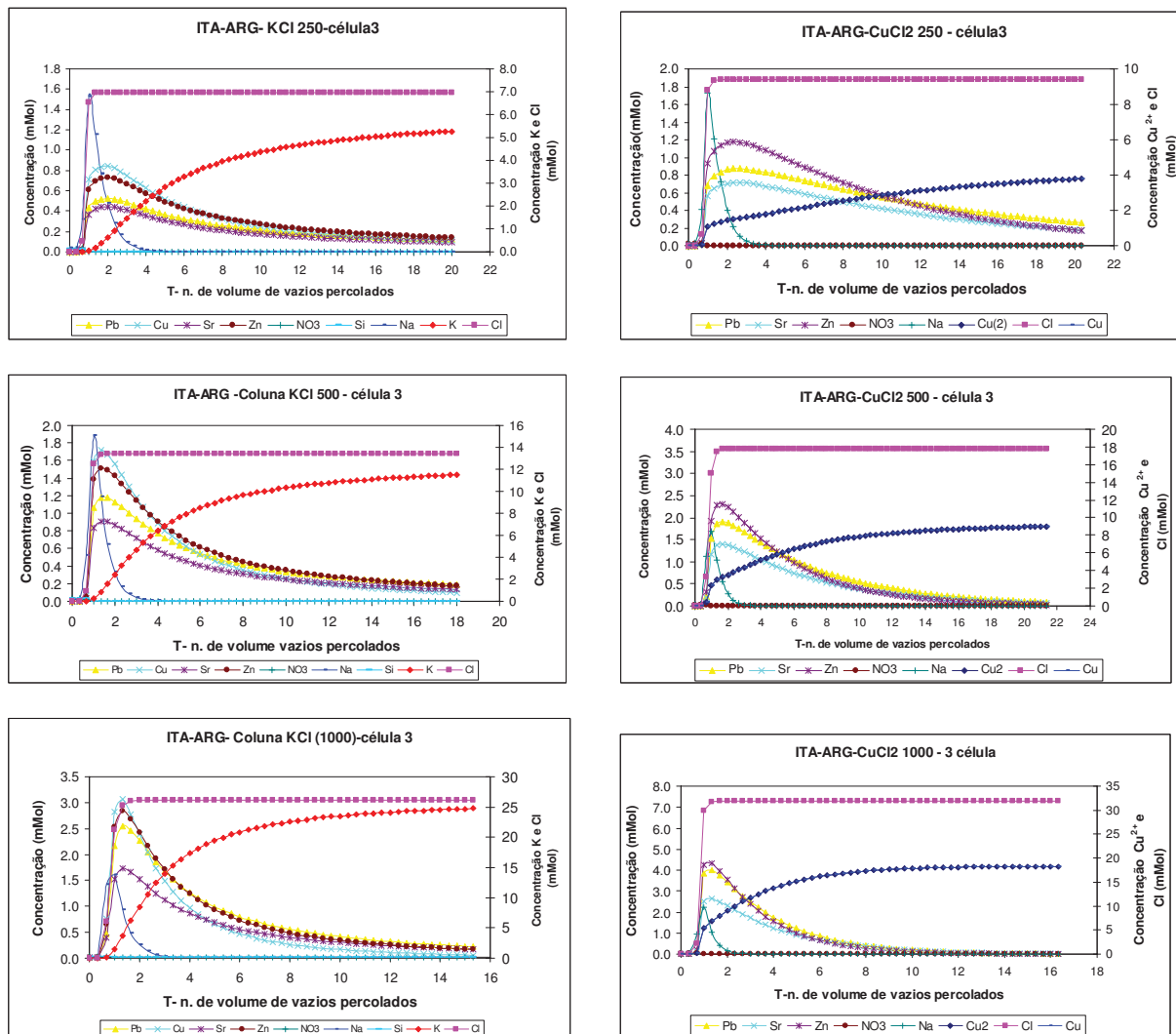


FIGURA 3.60 - Simulação da concentração dos íons presentes na coluna *versus* n^o de volume de vazios percolados na célula 3 das colunas ITA-ARG.

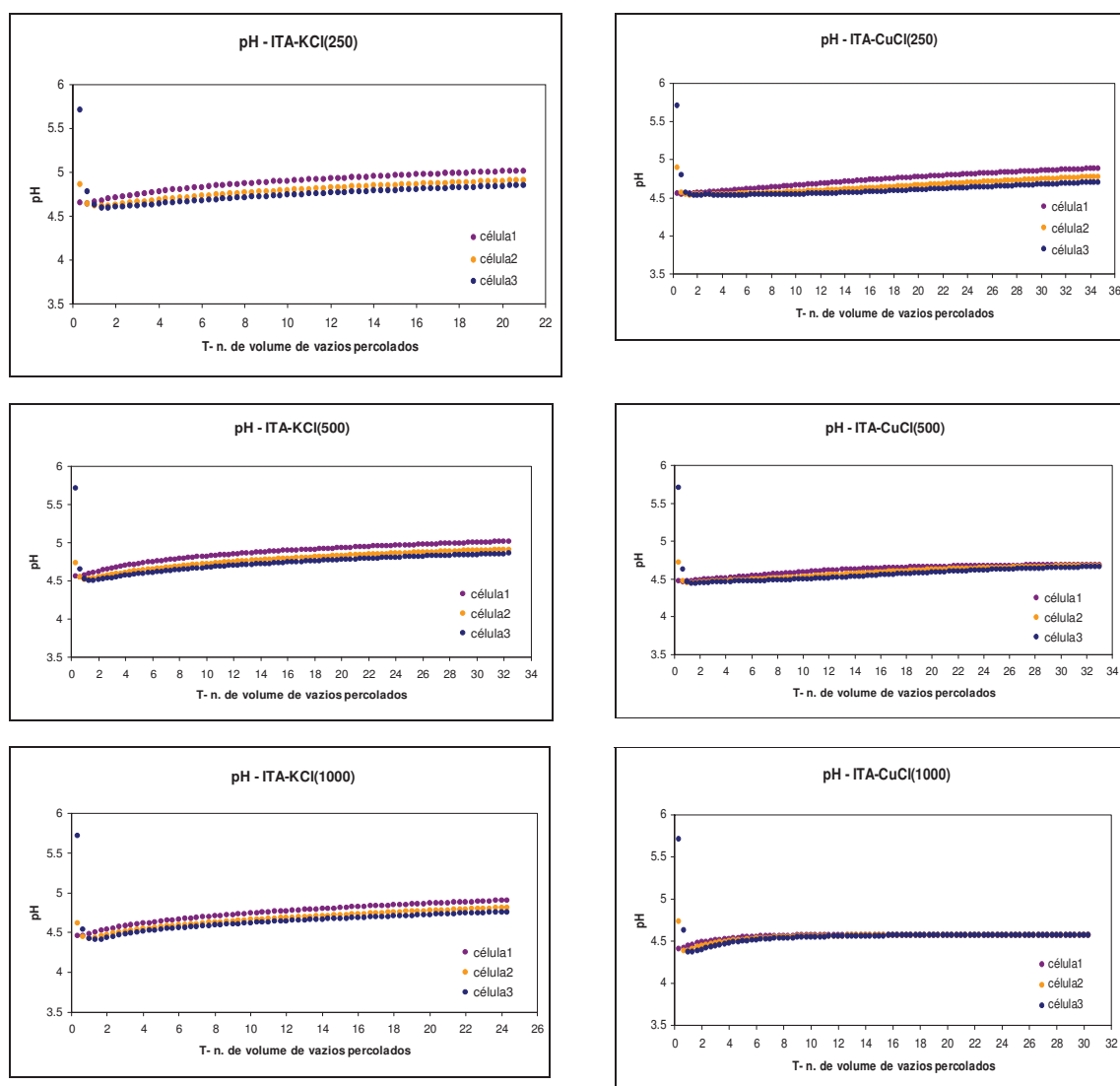


FIGURA 3.61 - Simulação do pH *versus* o nº de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARE.

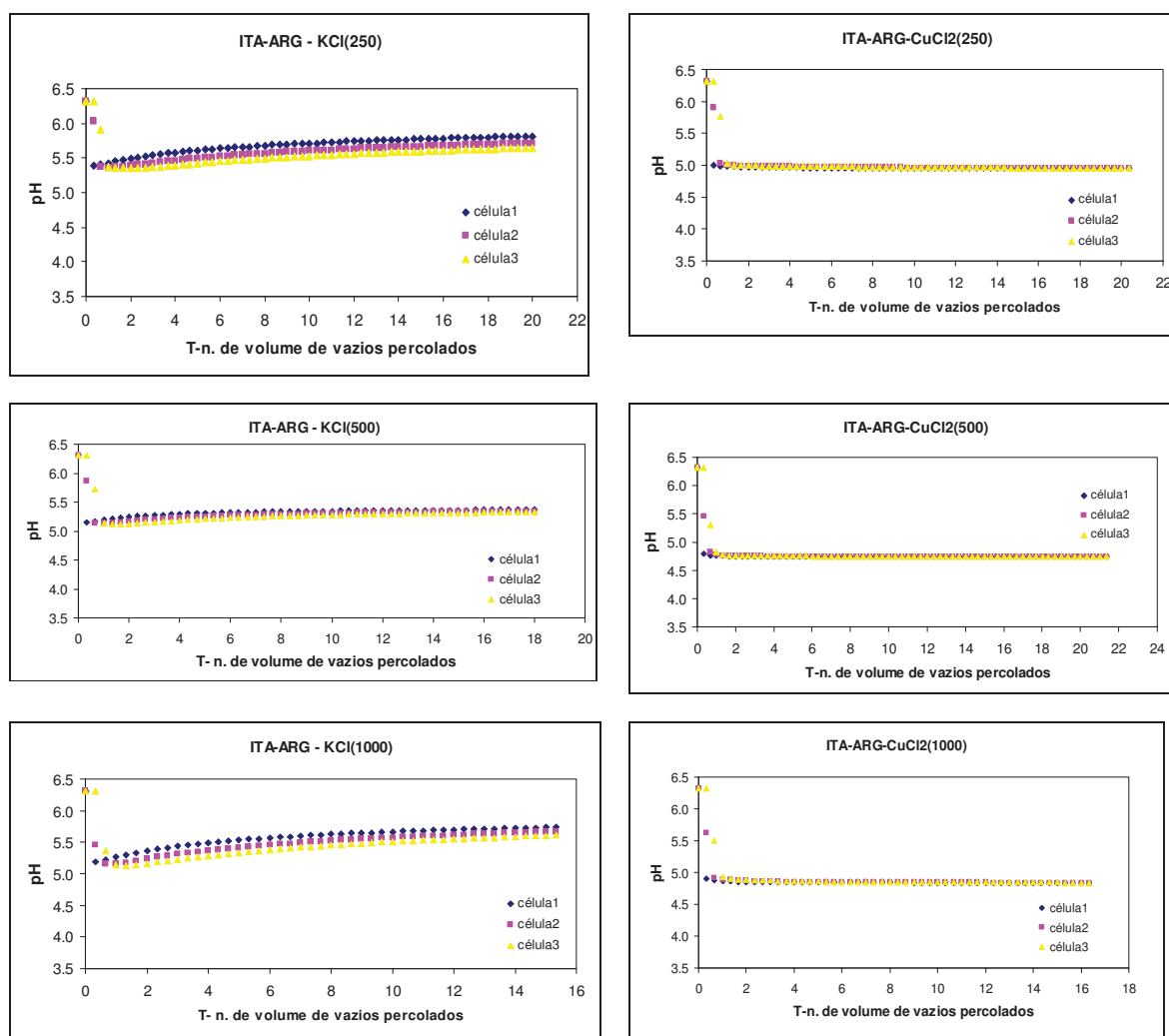


FIGURA 3.62 - Simulação do pH versus o nº de volume de vazios percolados nas 3 células das colunas ITA-ARG.

TABELA 3.17 – Valores de R_d calculados usando dados da simulação geoquímica feita no PHREEQC.

Coluna	R_d (cátion)	erro	R_d (ânion)	erro
ITA-ARE (K250)	12,56	0,099	1	0,016
ITA-ARE (K500)	8,71	0,17	1	0,015
ITA-ARE (K1000)	5,23	0,109	1	0,016
ITA-ARE (Cu250)	14,45	0,055	1	0,016
ITA-ARE (Cu500)	8,13	0,046	1	0,015
ITA-ARE (Cu1000)	4,70	0,038	1	0,15
ITA-ARG (K250)	10,70	0,11	1	nc
ITA-ARG (K500)	7,20	0,13	1	nc
ITA-ARG (K1000)	5,09	0,12	1	nc
ITA-ARG (Cu250)	17,0	0,37	1	nc
ITA-ARG (Cu500)	6,50	0,23	1	nc
ITA-ARG (Cu1000)	3,07	0,15	1	nc

nd- não calculado

3.8.1. Discussão dos resultados

As curvas de chegada obtidas na simulação dos solos arenoso e argiloso mostram que não foi atingida a concentração relativa de $C/Co=1$ para o número de volume de vazios percolados (T), com exceção da coluna $CuCl_2(1000)$. Já nos ensaios de coluna verifica-se que é atingida a estabilidade química para o número de volume de vazios percolados (T), apesar de não alcançada a $C/Co=1$.

A configuração das curvas de chegada obtidas na simulação das colunas ITA-ARG, percolada com solução $CuCl_2$ (Figura 3.58), apresenta-se muito diferente da obtida no ensaio de coluna (Figura 3.40). Em função da alta velocidade linear média destes ensaios, a simulação (PHREEQC) mostra uma saída rápida do contaminante, determinada pelo trecho inicial verticalizado, o que não corresponde ao ensaio. Este modelo de curva também é contrário à tendência de maior retenção do solo no início da percolação, devido aos sítios sorcivos estarem disponíveis e à maior dispersão em função da diluição.

Com a entrada das soluções de KCl e CuCl₂ verifica-se que, dentre os íons presentes na solução aquosa inicial, inicialmente é deslocado o Na⁺, seguido do K⁺ (Figura 3.59-b), e finalmente o Ca²⁺ e o Al³⁺ (Figura 3.59-a e b). Esta seqüência corrobora com as séries de substituição de cátions definidas pelos autores Knox et al.1993 e Yong et al. 1992.

As espécies resultantes da simulação nas colunas de solo arenoso com soluções KCl e CuCl₂ indicam possibilidade de ocorrência de caulinita, mica rica em K e gibsitita (AlOH₃) e, ao final da simulação, somente gibsitita. Nas colunas de solo arenoso percoladas com KCl (250 e 500), verifica-se a possibilidade de ocorrência de MnO₂.

As simulações com soluções de CuCl₂ nas colunas de solo arenoso e argiloso não resultaram em minerais/precipitados com esta composição.

Nas colunas de solo argiloso percoladas com soluções KCl e CuCl₂ verifica-se que, dentre os íons presentes na solução aquosa inicial, os íons Pb, Cu, Zn, Sr e Na apresentaram predomínio de trocas iônicas na simulação. O Si e o NO₃ são lixiviados em praticamente 1 volume de vazios percolados. O Na⁺ é trocado pela entrada do K⁺ ou do Cu⁺² e a partir de 2 volumes de vazios percolados, ele é liberado (Figura 3.60).

Não foi identificada nenhuma fase mineral com índice de saturação maior que 1 na simulação das colunas de solo argiloso.

Verifica-se um comportamento diferente do pH das soluções efluentes (KCl e CuCl₂) entre a simulação e o ensaio de coluna, durante a percolação nas colunas arenosa e argilosa. O pH das soluções na simulação possui tendência a aumentar até atingir valores próximos aos da solução inicial e, nos ensaios de coluna, o pH dos efluentes permanece estável em torno de 4,0, acidificando a solução em relação à solução influente (Figuras 3.27 e 3.28). Em geral, nas colunas ITA-ARE, os valores finais de pH da simulação (Figura 3.61) ficaram abaixo do pH influente, atingindo valor máximo de 4,84, isto porque quase todas as colunas não atingiram a concentração química final (C/Co=1).

Nas colunas de ITA-ARG, os valores finais de pH das soluções de CuCl₂ alcançaram os valores de pH da solução influente, mas somente a coluna ITA-ARG CuCl₂(1000) atingiu a concentração química final em todas as outras colunas o pH da simulação (Figura 3.62) ficou abaixo do pH influente, não atingindo a concentração química final (C/Co=1).

De maneira geral, as simulações das colunas no programa PHREEQC indicaram que as principais trocas iônicas ocorreram no início da percolação com soluções e enquanto o pH permanecia mais ácido; no decorrer do ensaio, em direção ao equilíbrio do sistema, tem-se o aumento do pH até valores próximos ao da solução original e, assim, cessando as reações de troca com os íons K^+ e Cu^{+2} .

Os resultados de R_d obtidos pela simulação no PHREEQC (Tabela 3.17), para as colunas de solo arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, indicam maiores valores dos cátions do que os calculados nos ensaios de coluna (Tabela 3.16).

Os valores de R_d (simulação) obtidos para as colunas da ITA-ARG indicam um menor retardamento dos cátions quando comparados com os resultados de R_d (simulação) das colunas ITA-ARE. A simulação considerou o cloreto como traçador, não ocorrendo sorção deste ânion pelo solo, o que contraria os ensaios realizados nos solos das unidades estudadas.

Algumas observações devem ser avaliadas em relação aos dados da simulação no programa PHREEQC:

- (a) o programa utiliza-se do método de diferenças finitas para resolução da equação de transporte de contaminantes 1D, diferente do programa *ogatabanks_fit* que usa a solução analítica, o que pode ser a causa de diferenças nos valores de R_d ;
- (b) umas das limitações observadas é o uso de um mesmo coeficiente de difusão e de dispersão para todas as espécies químicas envolvidas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O principal avanço deste trabalho foi o uso de simulações geoquímicas acopladas à equação de transporte 1 D, calibradas, com os resultados dos ensaios de coluna e análises mineralógicas. Estas simulações, apesar de simplificadas, demonstraram ser eficientes na previsão do comportamento dos íons e no planejamento de ensaios.

As considerações e conclusões apresentadas a seguir abordam resultados dos ensaios e das análises realizadas.

a) Quanto à caracterização dos solos

A abrangente caracterização dos solos foi importante, pois mostrou que os solos arenoso e argiloso do Subgrupo Itararé, apesar de possuírem variações significativas da fração fina (silte/argila), apresentam características físico-químicas e mineralógicas semelhantes.

São solos ácidos, caulíníticos, com baixa capacidade de troca catiônica, pouco teor de matéria orgânica e com cargas elétricas variáveis, predominando as negativas. O solo argiloso apresentou as maiores concentrações de Fe, Al e Ti, comum em solos lateríticos, tornando-o mais suscetível à mudança de cargas elétricas nas partículas sólidas, influenciado pelas condições de pH do meio.

b) Quanto aos resultados dos ensaios de transporte e sorção de soluções inorgânicas

Constatou-se a dificuldade no uso do método de equilíbrio em lote, quando aplicado em altas concentrações de soluções e em solos com baixa capacidade sorciva. Em função destas condições, foi necessário o uso de razões de 1:4 e 1:2 de solo:solução e tempo de equilíbrio superior a 24 horas. Entretanto, as 7 isotermas produzidas neste ensaio apresentaram bons ajustes, segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, apesar da baixa capacidade sorciva dos solos e de intervalo contendo altas concentrações das soluções de KCl e CuCl₂.

Um dos aspectos importantes deste método foi a identificação das concentrações de equilíbrio entre o solo e a solução, que são mais influenciadas pelos processos sorcivos, ou seja, aquelas com maior K_d .

O cloreto foi sorvido tanto nos ensaios de equilíbrio em lote quanto nos ensaios de coluna, comprovando que este ânion não pode ser tratado como traçador conservativo, em condições de pH menores ou próximas do PCZ. Observa-se nos ensaios de equilíbrio em lote que em concentrações, abaixo de 200 mg/L, esse ânion é fortemente sorvido, principalmente no solo argiloso.

Os resultados dos 12 ensaios de coluna no solo arenoso, com os fluxos ascendente e descendente de solução contaminante nas mesmas condições de pressão, proporcionaram valores de condutividade hidráulica semelhantes e razoável correlação entre os valores de R_d . O coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi o parâmetro mais sensível, não apresentando boa correlação entre os ensaios.

O controle da variação da pressão (transdutor de pressão) aplicada nos ensaios de coluna foi importante, especialmente no solo arenoso e no argiloso com grande volume de vazios, pois resultaram em intervalos de condutividade hidráulica próximos, dando maior confiabilidade à determinação dos parâmetros de transporte.

O maior volume de vazios nas colunas com solo argiloso resultou em maiores velocidades de fluxo e menores valores do fator de retardamento para os íons Cu²⁺, K⁺ e Cl⁻ do que com solo arenoso.

Não foram comprovadas mudanças na estrutura dos solos compactados nas colunas percoladas com água deionizada e soluções, mas o aumento da condutividade hidráulica ao longo do tempo de ensaio indica alteração na estrutura, sobretudo quando percolados por vários volumes de poros.

O programa “ogatabanks_fit” desenvolvido proporcionou a determinação dos parâmetros de D_h e R_d , com grande confiabilidade e redução do tempo requerido para os cálculos.

Nos ensaios de coluna e de equilíbrio em lote, a sequência de retenção foi de $\text{Cu}^{+2} > \text{K}^+ > \text{Cl}^-$ para os solos arenoso e argiloso, a mesma obtida por Basso (2003) em ensaios de coluna utilizando misturas de solos das formações Botucatu e Serra Geral.

A capacidade retenção de Cu^{2+} , K^+ e Cl^- foi fortemente influenciada pela porcentagem de argila, com maiores K_d no solo argiloso, mas quando esse solo é submetido a ensaios de fluxo e com alta condutividade hidráulica, a retenção torna-se reduzida e semelhante ao solo arenoso.

c) Quanto à simulação geoquímica e transporte 1D

No geral, a simulação geoquímica feita no programa PHREEQC mostrou-se similar à dos ensaios realizados, sendo uma ferramenta eficiente na previsão do comportamento dos íons e na simulação de transporte de contaminantes 1D.

As diferenças nos resultados da simulação geoquímica, obtidas utilizando PHREEQC, em relação aos ensaios de coluna se devem ao uso de cloreto como traçador conservativo, o que provavelmente superestimou o valor de R_d para os cátions; e pelo fato da solução calculada ao final da simulação (curva de chegada calculada) não ter atingido o equilíbrio químico ($C/C_0=1$).

A partir das concentrações dos íons no lixiviado, após percolação com água deionizada nas colunas de solo, e por meio da simulação geoquímica, foi possível determinar os principais íons trocadores com as soluções inorgânicas percoladas. Dentre os íons trocáveis estão o Na, o Ca, o Al e os metais Pb, Cu, Zn, Sr, presentes em pequenas concentrações, provavelmente encontram-se na forma de complexos na solução intersticial do solo.

Apesar da tentativa de induzir a precipitação pelo aumento da concentração das soluções inorgânicas nos ensaios, não foram identificadas mudanças mineralógicas significativas nas amostras de solo percoladas. Isto provavelmente se deve ao curto tempo de duração do ensaio e às condições físico-químicas (pH e Eh).

Potenciais aplicações dos resultados produzidos incluem previsões de comportamento de contaminantes, presentes em efluentes gerados em aterros sanitários domésticos e industriais, em estações de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE) e na vinhaça que é aplicada em solos com frequência na cultura da cana de açúcar.

Também, o produto desta pesquisa poderá ser empregado diretamente na modelagem de poluentes para uso em planejamento urbano, remediação e conservação ambiental na região abrangida pela unidade geológica estudada.

Sugere-se, para trabalhos futuros, o uso complementar da técnica de aplicação de extração sequencial seletiva dos íons, para avaliação da mobilidade dos íons. Também, recomenda-se a utilização de água da chuva (natural ou artificial) ou de água do aquífero na realização dos ensaios, o que representaria melhor às condições do ambiente. E por fim, a realização de ensaios de desorção em colunas para avaliação do transporte e o balanço de massa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALPHA STANDARD METHODS (1995) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater- Method 4500 – Cl. American Public Health Association, Washington, D.C., 19th, pp.4-45.
- ALLEONI, L.R.F; CAMARGO, O. A. (1994) Modelos de dupla camada difusa de gouy-chapman e stern aplicados a latossolos ácidos paulistas. *Sci.agr.*, Piracicaba, 51(2):315-320.
- ALLISON, J.D; BROWN, D.S.e NOVO-GRADAC, K.J. (1991) Miteqa2/Prodefa2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0, USEPA-600-3-911021, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, G.A.
- ALLISON, J.D.; BROWN, D.S.(1995), Miteqa2/Prodefa2 a Geochemical Speciation Model and Interactive Preprocessor, Chemical Equilibrium and Reaction Models, SSSA Special Publication Number 42, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp.241-252.
- ALVES, M.E; LAVORENTI, A (2005) Point of zero salt effect: relationships with clay mineralogy of representative soils of the São Paulo state, Brazil, *Pedosphere*, SCIENCE PRESS, BEIJING , 15(5):545-553.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1998) – Standard Method for Specific Gravity of Soils; (D854)
- APPELO C. A. J.; POSTMA D. (1996) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam. 1 Ed. 535 pp.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Peneiras para ensaio EB22 (NBR 5734/80), Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Análise Granulométrica MB 32 (NBR7181), Rio de Janeiro, 13p.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. MB 31(NBR9180). Rio de Janeiro, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez. MB 30 (NBR6459). Rio de Janeiro, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Determinação do Limite de Contração. MB 55(NBR7183) Rio de Janeiro, 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984) – Solo – Ensaio de Compactação. MB33 (NBR7182) Rio de Janeiro, 10p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1986) – Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. (NBR 6457) Rio de Janeiro.
- BASSO J.B. (2003) Transporte e retenção de K^+ , Cu^{2+} , e Cl^- em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes :procedimentos de homogeneização e adaptações em equipamento de percolação. São Carlos. 168 pp. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BERNER R. A. (1971) Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, new York, 240pp.
- BOFF F.E. (1999) Avaliação do Comportamento de uma mistura compactada de solos lateríticos frente a soluções de Cu^{2+} , K^+ e Cl^- em colunas de Percolação. São Carlos. 180 pp. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BROWN, J. G.; BASSET R.L.; GLYNN P. D. (2000) Reactive transport of metal contaminants in alluvium - model comparison and column simulation. Applied Geochemistry 15, 35-49.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W (1984) X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. edits. Crystal Structures of Clay Minerals and Their x Ray Identification. London Mineralogical Society, p.305-359.
- BUENO, B de S; VILAR, O. M. (1999) Mecânica dos Solos. Ed. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, V.1.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S.(1986) Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo, 94pp.
- CATANI, R. A.; GALLO, J. R. Avaliação da Exigência em Calcário dos Solos do Estado de São Paulo, Mediante Correlação entre o pH e a Porcentagem da Saturação de Bases, Revista de Agricultura, Piracicaba, SP. v: 30, p.49-60, 1995.

- CLEARY, R.W. (1991) Qualidade da água subterrânea, In: PORTO, R.L.L. org Hidrologia Ambiental. São Paulo, EDUSP, p.211-293.
- DOMENICO, P. A.; SHWARTZ, F.W. (1990) Physical and Chemical Hydrology, John Wiley & Sons, New York.
- DREVER J.I. (1997) The Geochemistry of Natural Water , 3 ed. Upper saddle River: Prentice-Hall. 438p.
- DREHER G. B - Elements Of Computer-Assisted Thermodynamic Chemical Equilibrium Modeling As Applied To Waste Treatmentat Coal Mines. Illinois State Geological Survey. Abstract Disponível em < www.mcrcc.osmre.gov/PDF/Forums/CCB/6-2.pdf> Acesso em 20 julho 2008
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1997) Centro Nacional de Pesquisas de Solos Manual de Métodos de Análise do Solo. 2 ed. Rio de Janeiro; EMBRAPA SOLOS, 212p.
- EPA (1999) Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, EPA402-R-99-004A, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., volume I, 212p.
- FETTER C.W. (1993) Contaminant Hydrogeology, New York, Macmillan Publishing Company.
- FIGUEIREDO, O. A. R.; ALMEIDA, J. A. (1992) Quantificação das Formas Trocáveis e Não Trocáveis de Alumínio em Solos Ácidos do Estado de Santa Catarina. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, SP. v: 15, p. 151-156.
- FREEZE & CHERRY (1979) Groundwater. Englewood Cliff. Prentice-Hall.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. (1967) Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York, 450pp.
- HARRIS, D.C. (2001) Análise Química Quantitativa. 5 Ed. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 862p.
- KENG, J.C.W; UEHARA, G (1974) Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. Proceedings of Soil and Crop Sciences Society, v.33, n.1, p.119 – 126.
- KNOX, R.C; CANTER, L.W.; SABATINI, D.A.(1993) Subsurface Transport and Fate Process. Boca Raton, Florida: Lewis publish. p.55-125.
- KRAUSKOPF, K.B.(1967) Introdução a Geoquímica. São Paulo, EDUSP.
- LEITE A.L (2001) Migração de Íons Inorgânicos em Alguns Solos Tropicais, com Ênfase nos Processos de Sorção e Difusão Molecular. Tese de Doutorado.

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, Universidade de São Paulo. pp254.

LEITE J.C. (2000) Estudos laboratoriais de percolação em colunas de misturas de solos lateríticos compactadas: equipamento e ensaios. dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 223pp.

LEITE, J. C.; PARAGUASSÚ, A.B; ZUQUETTE, L.V. (1997). Desenvolvimento de Equipamentos para Percolação de Soluções em Colunas de Solos Compactados Usados em Barreiras de Proteção Ambiental. Geociências . v.17.

LEITE, J. C.; PARAGUASSÚ, A.B; ZUQUETTE, L.V. (1998). An equipment for percolation test in soil columns. In: International Congress on Environmental Geotechnics, 4th, Lisboa, Portugal, Anais., vol. 1, p.211-215.

LEVANTAMENTO PEDOLOGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO (1984) Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Instituto Agrônomo. Quadricula II São Carlos, Memorial Descritivo, Campinas nº98, 188p. Escala1:100.000.

LINDSTROM, F.T.; HAQUE, R.; FREED, V.H.; BOERSMA, L. (1967) Theory on the movement of some herbicides in soils – Linear diffusion and convection of chemicals: Environmental Science and Technology, v.1, p.561-565.

LOYOLA JR., E.; PAVAN, M. A.(1988) Seletividade de Troca de Cátions em Solos Ácidos. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, SP. v: 13, p. 131-138.

LUDWIG B.; KOLBL A. (2002) Modelling Cation Exchange in Columns of Disturbed and Undisturbed Subsoil. European Journal of Soil Science, Blackwell Science Ltd, 53, 645-653.

MACKENZIE R.C. (1957) The Differential Thermal investigation of Clays. Mineralogical Society (Clay Mineral Group), London. pp.

MATTIGOD S.V. (1995) Chemical Equilibrium and Reaction Models: Applications and Future Trends, Chemical Equilibrium and Reaction Models, SSSA Special Publication Number 42, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp.1-5.

MEKARU, T; UEHARA, G (1972) Anion Adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Science Society of América Proceedings, v.36, n.2, p 296-300.

MITCHELL, J.K. (1993) Fundamentals of Soil Behaviour, John Wiley & Sons , New York.

MOHAMED, A. M.O.; ANTIA, H. E. (1998) Geoenvironmental Engineering, Developments in Geotechnical Engineering, 82. Elsevier Science. Amsterdam. 707p.ISBN 0-444-89847-6.

- NOGUEIRA, J.B.(1995) Mecânica dos Solos – Ensaios de Laboratório. São Carlos: EESC – USP, 248 pp.
- OGATA & BANKS (1961) A solution of the differential equation of longitudinal dispersion on porous media. US Geol . Surv. Prof. Paper, 411-A, 7pp.
- OGATA (1970) Theory of dispersion in a granular medium. US Geol . Surv. Prof. Paper, 411-I
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) – A Computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep. 99-4259,312p.
- PARKHURST D.L., THORSTENSON, D.C., PLUMMER, L.N. (1980) – A Computer Program for Geochemical Calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 195p.
- PARKHURST D.L. (1995) User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation , reactio-path, advective-transport, and inverse geochemical modeling. U.S.Geol. Survey, Water-Resource Invest.,p.95-4227
- PEJON, O. P. (1992) Mapeamento Geotécnico Regional da Folha de Piracicaba – SP (escala 1:100.000): Estudo de Aspectos Metodológicos, de Caracterização e de Apresentação de Atributos. Tese de Doutorado. São Carlos. pp.2v. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PEREIRA, E. M. (2006) Interação solo/solução aquosa através de ensaios de percolação em colunas. Relatório de Atividades CNPq – Pós Doutorado. Rio Claro. Campus Rio Claro. Universidade Estadual Paulista. 80pp.
- PLUMMER L.N., PARKHURST, D.L., FLEMING, G.W. e DUNKLE, S.A. (1988) PHRQPITZ, A computer Program Incorporating Pitzer's equations for Calculation of geochemical reactions in Brines, Water-Resources Investigations Report 88-4153, U.S. Geological Survey, Lakewood, CO.
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. V.; MALAVOLTA, E., (1985) Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v.16, p.245-260.
- RAIJ B.; PEECH (1972) Eletrochemical properties of some Oxisols and Alisols of the tropics. Soil Science Society of America Proceedings. v36. n. 4, p587-593.
- RAIJ B. VAN (1973) Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia, campinas, 32:337-347.
- RAIJ B. VAN; ANDRADE de J.C.; CANTARELLA H.; QUAGGIO J.A. (2001) Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais, Campinas, Instituto Agrônômico, 285p.

- ROY, W.R.; KRAPAC, I.G.; CHOU, S.F.J.; GRIFFIN, R.A. (1992) Batch –Type Procedures For Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA530/SW-87-006-F. 100pp. United States Environmental Protection Agency.
- SANTOS, P. S. (1989) Ciência e tecnologia de argilas. 2°. ed. São Paulo, Edgard Blücher. Vol. 1, 408 p.
- SANYAL, S.K., DE DATTA, S.K. (1991) “Chemistry of phosphorus transformations in soil”. *Advances in Soil Science*, vol. 16, pp. 1 – 120.
- SCHECHER, W.D.; DRISCOLL, C.T. (1995) ALCHEMI: A Chemical Equilibrium Model to Assess the Acid-Base Chemistry and Speciation of Aluminum in Dilute Solutions, *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, SSSA Special Publication Number 42, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 325-356.
- SHACKELFORD C.D. (1993) Contaminant Transport. In :DANIEL, D.E., Ed., *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. London, Chapman & Hall, chap., p.33-65.
- SHACKELFORD C.D. (1994) Critical concepts for column testing. In: *Journal of Geotechnical Engineering Division, ASCE*, 120(10):1804-1828.
- SILVA, D.P. (2005) Influência da contaminação por cloreto de cobre na resistência ao cisalhamento de solos utilizado em liners. São Carlos. 180 pp. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SINGH, U; UEHARA, G (1986) Eletrochemistry of the double layer:principles and applications to soils. In: *Soil Physical Chemistry*, SPARKS, D.L. (Editor) Boca Raton, Florida, CRC Press.
- SOUZA SANTOS, P. (1989) Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo, Edgar Blucher. V.1.
- STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998) 20th Edition
- SPOSITO, G. (1989) *The Chemistry of Soils*. Oxford University press, New York, 277p.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1970) *Aquatic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1 nd edition, 583p.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996) *Aquatic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 3 nd edition, 780p.
- UEHARA, G; GILLMAN, G (1981) *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder. Westview.170p.

- VARGAS, MILTON (1977) Introdução a Mecânica dos Solos. São Paulo, Mcgraw-Hill do Brasil, Ed. Da Universidade de São Paulo.
- WALKLEY, A.; BLACK, I.A. (1934) An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. soil science, Baltimore, v.37, p 29-38.
- YONG, R.N; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. (1992) Principles of Contaminant Transport in Soils. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 327p.
- ZHU, C.; ANDERSON, G. 2002. Environmental applications of geochemical modeling. Cambridge, New York, 284p.

ANEXO 1

DADOS DE ENTRADA USADOS NA SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE E
REAÇÕES QUÍMICAS (PHREEQC) NAS COLUNAS DE SOLO DO SUBGRUPO
ITARARÉ

- **Dados de entrada**

Subgrupo Itararé Arenoso

Solução inicial (1-3) em equilíbrio com a coluna (água)																					
Concentração (mg/L)																					
Ca ²⁺	0,27	K ⁺	0,60	Na ⁺	0,50	Mn ³⁺	0,006	Al ³⁺	0,016	Si ²⁻	0,61	Cl ⁻	0,48	SO ₄ ²⁻	0,27	pH	5,71	pe	5,47	T °C	22,7

Solo – Cátions Trocáveis

CTC - meq/100 g	ρ_d - g/cm ³	n	X ⁻
2,0	1,82	0,32	0,1138

Coluna	Solução contaminante										COLUNA									
	cátion	ânion	pH	pe	T °C	células	t _{total} (s)	L (cm)	Transferência	Vp	Dispersividade (m)	Coeficiente de difusão (m ² /s)	Condição de contorno	Direção de fluxo						
ITA- KCl 250	251	227	6,64	5,93	22,2	3	1309860	15,0	63	21	0,01	2 x 10 ⁻¹⁰	flux	descendente (forward)						
ITA- KCl 500	494	462	5,98	3,63		3	984900	14,96	97	32	0,01									
ITA- KCl 1000	1009	925	5,1	5,58		3	1895160	15,0	73	24	0,01									
ITA- CuCl 250	278	299	4,99	7,66		3	959400	15,0	104	34	0,006				1 x 10 ⁻¹⁰					
ITA- CuCl 500	539	581	4,69	7,24		3	1650900	15,0	99	33	0,008									
ITA- CuCl 1000	1002	1188	4,57	7,17		3	2430300	15,0	91	30	0,004									

pe (potencial elétrico); t_{total} (tempo total); L (comprimento da coluna); Vp (volume percolado)

- **Dados de entrada**

Subgrupo Itararé Argiloso

Solução inicial (1-3) em equilíbrio com a coluna (água)																					
Concentração (mg/L)																					
Pb ⁺	0,022	Cu ⁺	0,014	Sr ⁺	0,009	Zn ⁺	0,011	Na ⁺	0,76	Si ²⁻	1,87	Cl ⁻	0,59	NO ³	0,37	pH	6,31	pe	4,61	T °C	23,7

Solo – Cátions Trocáveis

CTC - meq/100 g	ρ_d - g/cm ³	n	X ⁻
2,8	1,52	0,44	0,097

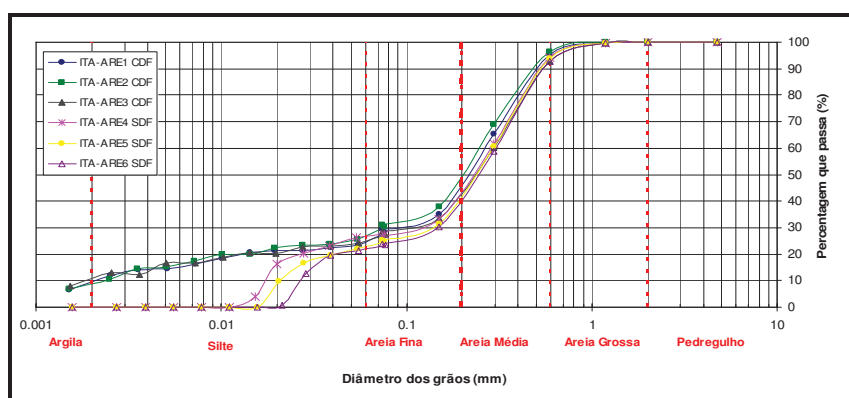
Coluna	Solução contaminante										COLUNA									
	cátion	ânion	pH	pe	T °C	células	t _{total} (s)	L (cm)	Transferência	Vp	Dispersividade (m)	Coefficiente de difusão (m ² /s)	Condição de contorno	Direção de fluxo						
ITA- KCl 250	242	247	6,18	5,22	23,5	3	389604	15,0	60	21	0,003	2×10^{-10}	flux	descendente (forward)						
ITA- KCl 500	496	474	5,39	5,19		3	497890	15,0	54	18	0,002									
ITA- KCl 1000	1011	925	5,81	5,34		3	540877	15,0	46	15	0,01									
ITA- CuCl 250	279	333	4,95	6,78		3	940189	15,0	61	20	0,003	1×10^{-10}								
ITA- CuCl 500	582	631	4,74	6,98		3	450881	15,0	64	21	0,01									
ITA-CuCl 1000	1163	1130	4,84	7,59		3	1243047	15,0	49	16	0,004									

pe (potencial elétrico); t_{total} (tempo total); L (comprimento da coluna); Vp (volume percolado)

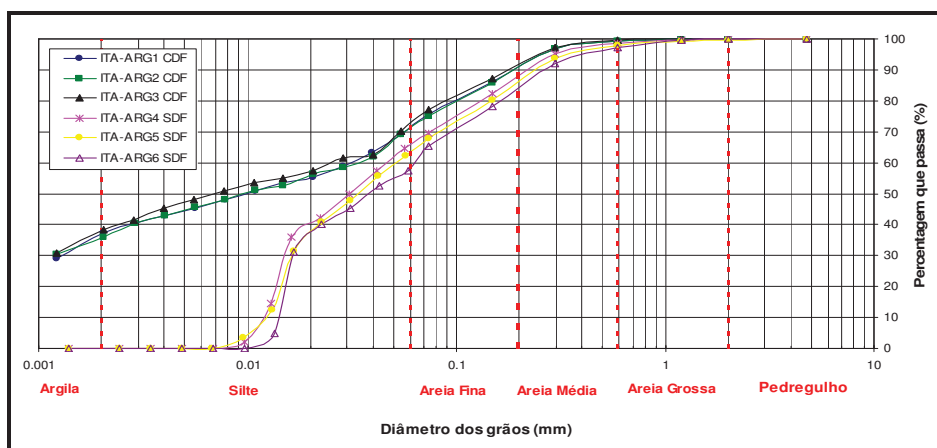
ANEXO 2

CURVAS GRANULOMÉTRICAS DOS SOLOS DO SUBGRUPO ITARARÉ

Curvas granulométricas do material arenoso (ITA-ARE) do Subgrupo Itararé, com defloculante (CDF) e sem defloculante (SDF).



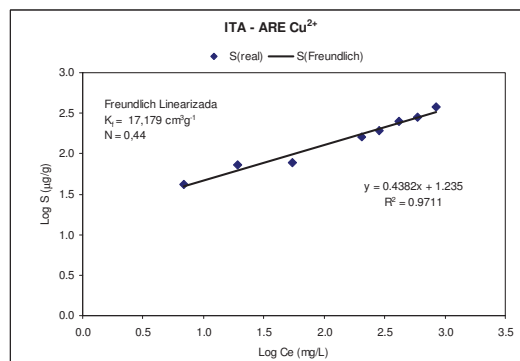
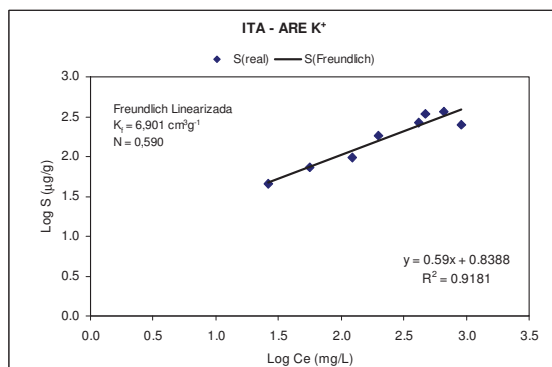
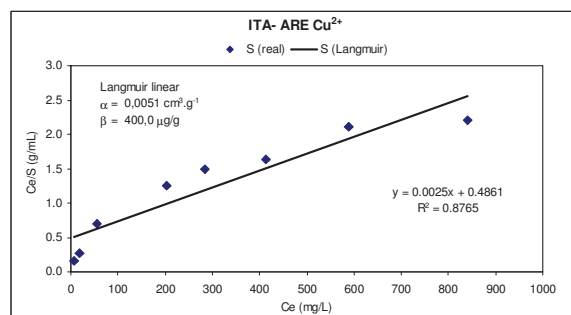
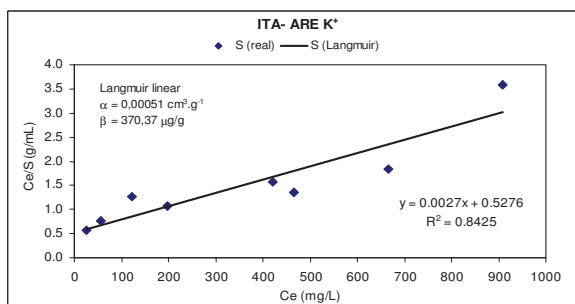
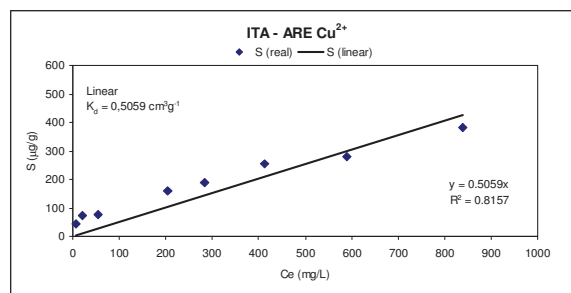
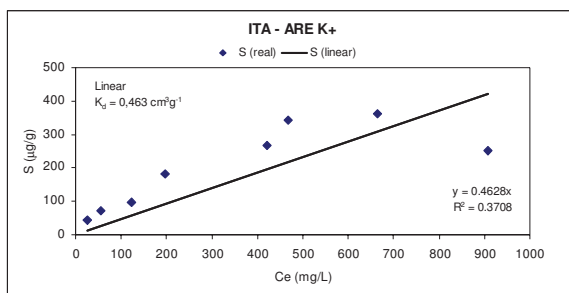
Curvas granulométricas do material argiloso (ITA-ARG) do Subgrupo Itararé, com defloculante (CDF) e sem defloculante (SDF).



ANEXO 3

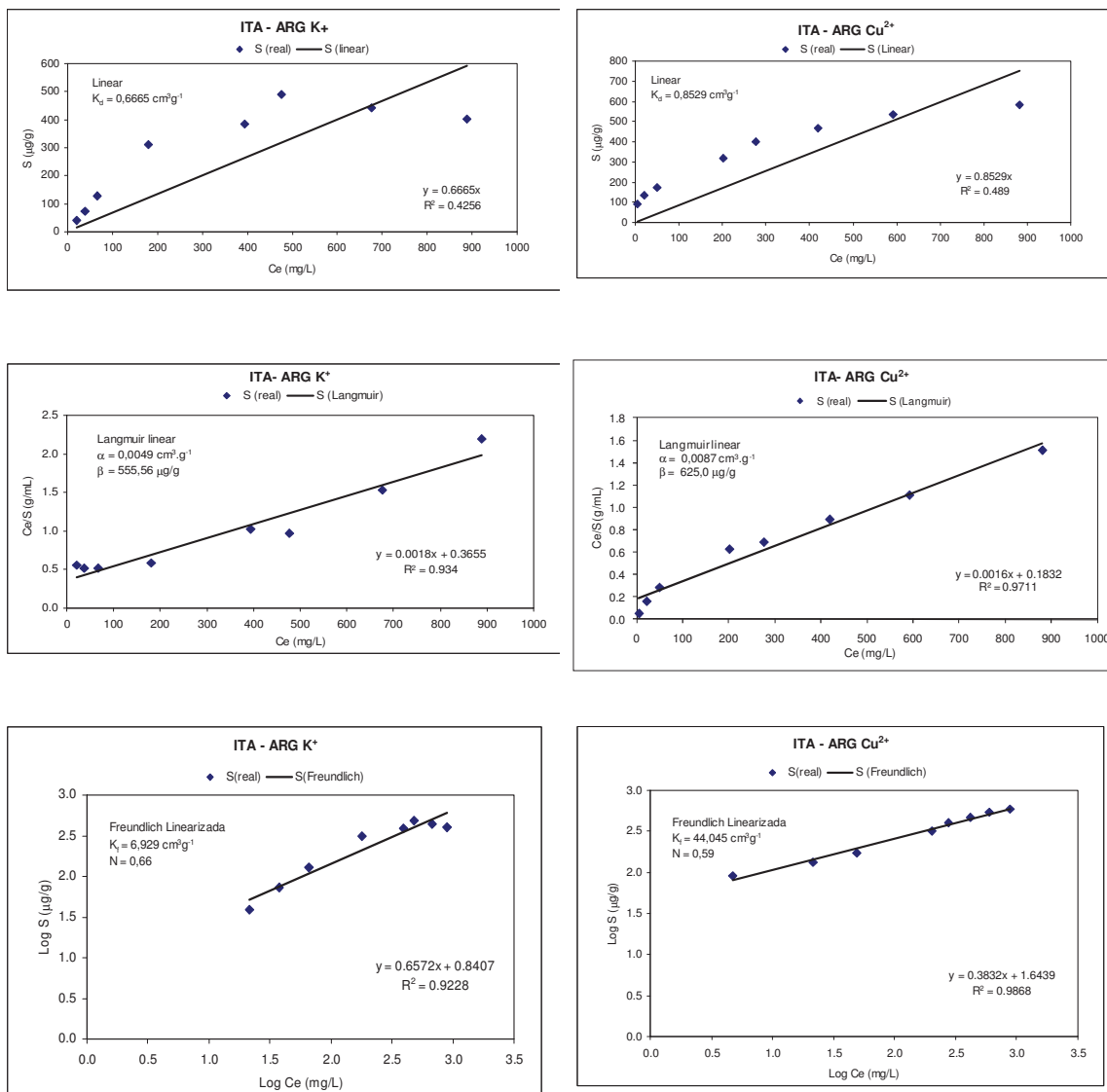
RESULTADOS DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE –
AJUSTES DOS DADOS EXPERIMENTAIS SEGUNDO OS MODELOS: LINEAR,
LANGMUIR E FREUNDLICH.

Ajustes dos modelos, Linear, Langmuir e Freundlich linearizados, aos dados experimentais, parâmetros sorcivos obtidos e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o solo ITA-ARE.



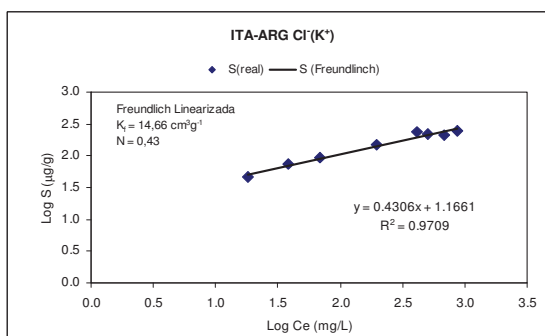
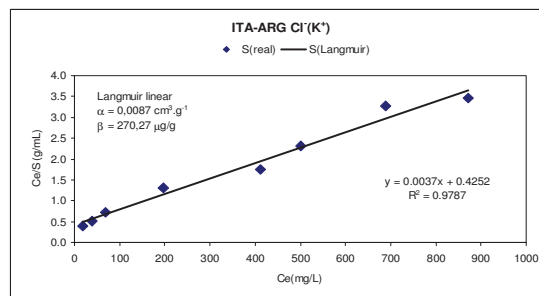
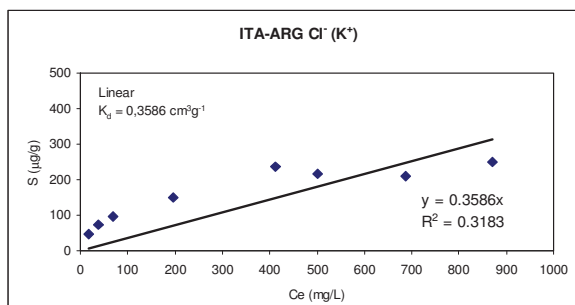
K_d (coeficiente de distribuição); K_f (coeficiente de partição de Freundlich); N (coeficiente exponencial de Freundlich); α (constante de adsorção) β (quantidade máxima de soluto adsorvido)

Ajustes dos modelos, Linear, Langmuir e Freundlich linearizados, aos dados experimentais, resultados dos parâmetros sorcivos e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o solo ITA-ARG.



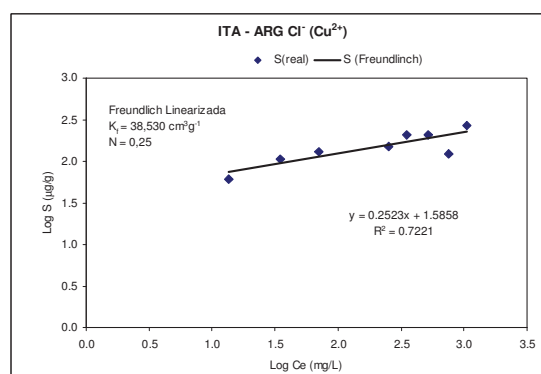
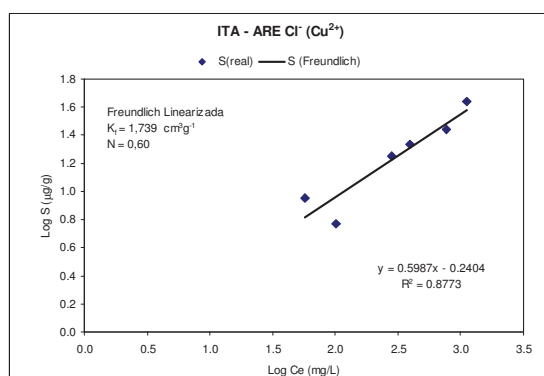
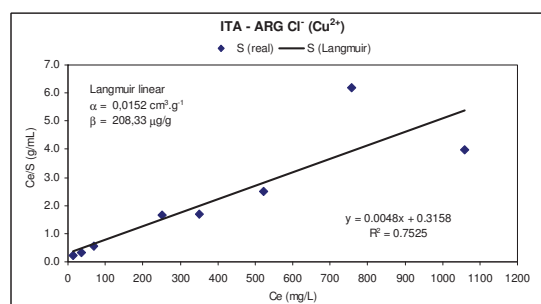
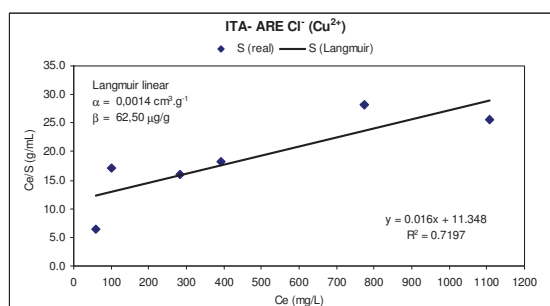
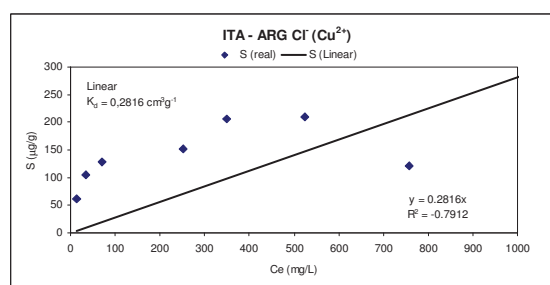
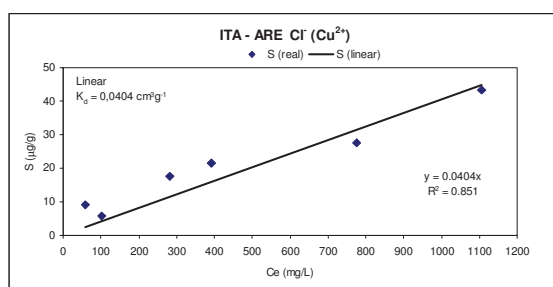
K_d (coeficiente de distribuição); K_f (coeficiente de partição de Freundlich); N (coeficiente exponencial de Freundlich); α (constante de adsorção) β (quantidade máxima de soluto adsorvido)

Ajustes dos modelos, Linear, Langmuir e Freundlich linearizados, aos dados experimentais, parâmetros sorcivos obtidos e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o solo ITA-ARG.



K_d (coeficiente de distribuição); K_f (coeficiente de partição de Freundlich); N (coeficiente exponencial de Freundlich); α (constante de adsorção) β (quantidade máxima de soluto adsorvido)

Ajustes dos modelos, Linear, Langmuir e Freundlich linearizados, aos dados experimentais, parâmetros sorcivos obtidos e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para o solo ITA-ARE e ITA-ARG.



K_d (coeficiente de distribuição); K_f (coeficiente de partição de Freundlich); N (coeficiente exponencial de Freundlich); α (constante de adsorção) β (quantidade máxima de soluto adsorvido)

ANEXO 4

PARÂMETROS HIDRÁULICOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE SATURAÇÃO
E DE PERCOLAÇÃO COM SOLUÇÕES, DAS COLUNAS DE SOLOS ARENOSO E
ARGILOSO DO SUBGRUPO ITARARÉ

Valores médios, mínimo e máximo dos parâmetros hidráulicos obtidos durante as fases de saturação e de percolação com soluções, sob fluxo ascendente, das colunas de solo arenoso do Subgrupo Itararé.

Colunas / solo arenoso	K* = 250mg/L 1A			K* = 500mg/L 2A			K* = 1000mg/L 3A			Cu = 250mg/L 4A			Cu = 500mg/L 5A			Cu = 1000mg/L 6A			
	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	
Percolação água																			
Q (cm ³ .s ⁻¹)	8,4.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	9,6.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	6,5.10 ⁻³	8,6.10 ⁻³	5,1.10 ⁻³	4,3.10 ⁻³	6,3.10 ⁻³	6,5.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³	9,4.10 ⁻³	7,2.10 ⁻³	6,1.10 ⁻³	1,0.10 ⁻²	6,7.10 ⁻³	5,6.10 ⁻³	9,4.10 ⁻³	
K (cm.s ⁻¹)	9,6.10 ⁻⁶	8,1.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	8,7.10 ⁻⁶	7,6.10 ⁻⁶	9,9.10 ⁻⁶	5,9.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻⁶	7,3.10 ⁻⁶	7,4.10 ⁻⁶	6,2.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	8,3.10 ⁻⁶	7,0.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	7,6.10 ⁻⁶	6,4.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	
Grupo amostral	15			15			14			14			13			14			
Percolação solução																			
Q (cm ³ .s ⁻¹)	9,2.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	7,7.10 ⁻³	5,3.10 ⁻³	9,6.10 ⁻³	4,8.10 ⁻³	3,6.10 ⁻³	7,6.10 ⁻³	8,4.10 ⁻³	6,4.10 ⁻³	1,3.10 ⁻²	7,8.10 ⁻³	5,0.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	5,6.10 ⁻³	4,7.10 ⁻³	8,8.10 ⁻³	
K (cm.s ⁻¹)	1,6.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁵	2,2.10 ⁻⁵	9,0.10 ⁻⁶	6,0.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	5,3.10 ⁻⁶	4,0.10 ⁻⁶	8,7.10 ⁻⁶	8,9.10 ⁻⁶	6,8.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	8,5.10 ⁻⁶	5,4.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁵	6,2.10 ⁻⁶	5,1.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	
v (cm.s ⁻¹)	3,9.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	5,3.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻⁴	5,5.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	
Grupo amostral	13			16			14			13			17			18			

Q (vazão); K (condutividade hidráulica); v (velocidade linear média)

Valores médios, mínimo e máximo dos parâmetros hidráulicos obtidos durante as fases de saturação e de percolação com soluções, sob fluxo descendente, das colunas de solo arenoso do Subgrupo Itararé.

Colunas / solo arenoso	K* = 250mg/L 1B			K* = 500mg/L 2B			K* = 1000mg/L 3B			Cu = 250mg/L 4B			Cu = 500mg/L 5B			Cu = 1000mg/L 6B			
	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	méd	min	máx	
Percolação água																			
Q (cm ³ .s ⁻¹)	5,6.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	7,3.10 ⁻³	1.10 ⁻²	8,2.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²	7,4.10 ⁻³	6,3.10 ⁻³	8,9.10 ⁻³	9,5.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	8,1.10 ⁻³	6,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻²	8,9.10 ⁻³	7,6.10 ⁻³	1,7.10 ⁻²	
K (cm.s ⁻¹)	6,4.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁶	8,8.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁵	8,2.10 ⁻⁶	7,1.10 ⁻⁶	9,3.10 ⁻⁶	1,1.10 ⁻⁵	8,5.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁶	7,3.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	8,6.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	
Grupo amostral	14			16			16			15			15			15			
Percolação solução																			
Q (cm ³ .s ⁻¹)	5,9.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	8,4.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	8,6.10 ⁻³	2,2.10 ⁻²	4,8.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³	1,3.10 ⁻²	8,5.10 ⁻³	2,1.10 ⁻²	7,5.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	1,2.10 ⁻²	4,6.10 ⁻³	3,2.10 ⁻³	1,0.10 ⁻²	
K (cm.s ⁻¹)	6,9.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻⁶	9,8.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	8,9.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻⁶	3,7.10 ⁻⁶	9,6.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁵	8,2.10 ⁻⁶	4,8.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	5,1.10 ⁻⁶	3,6.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	
v (cm.s ⁻¹)	2,5.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	3,7.10 ⁻⁴	9,3.10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	5,6.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁴	8,9.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁴	4,9.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	4,5.10 ⁻⁴	
Grupo amostral	22			24			25			24			29			30			

Q (vazão); K (condutividade hidráulica); v (velocidade linear média)

ANEXO 5

DADOS DE COMPACTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DOS ENSAIOS DE
COLUNA

Dados de compactação dos corpos de prova – solo arenoso (fluxo ascendente).

Dados de compactação	K ⁺ = 250mg/L		K ⁺ = 500mg/L		K ⁺ = 1000mg/L		Cu = 250mg/L		Cu = 500mg/L		Cu = 1000mg/L	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Altura (cm)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Diâmetro (cm)	9,68	9,68	9,69	9,68	9,68	9,67	9,68	9,68	9,66	9,66	9,66	9,67
Área (cm ²)	73,59	73,59	73,75	73,59	73,59	73,44	73,59	73,59	73,29	73,29	73,29	73,44
Volume (cm ³)	1104,67	1101,1	1106,57	1103,15	1103,15	1100,87	1103,15	1103,15	1099,11	1099,11	1099,11	1100,87
M _{coluna} (g)	424,03	413,91	415,08	422,02	422,02	423,84	422,02	422,02	425,25	425,25	425,25	423,84
M _{solo compactado} (g)	2150,65	2144,32	2155,66	2148,14	2148,14	2143,62	2148,14	2148,14	2133,97	2133,97	2133,97	2143,62
M _{solo compactado+coluna} (g)	2574,68	2558,23	2570,74	2570,16	2570,16	2567,46	2570,16	2570,16	2565,22	2565,22	2565,22	2567,46
W _{anel indeformado} (%)	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13
W _{compactação} (%)	7,13	7,43	7,40	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13
ρ _s (g/cm ³)	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665
ρ _{d compactação} (g/cm ³)	1,817	1,813	1,813	1,818	1,818	1,818	1,818	1,818	1,817	1,817	1,817	1,818
Grau de compactação	94,1	93,9	93,9	94,2	94,2	94,2	94,2	94,2	94,1	94,1	94,1	94,2
Índice de vazios	0,466	0,467	0,469	0,466	0,466	0,466	0,466	0,466	0,466	0,466	0,466	0,466
Porosidade	31,8	32,0	31,9	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
V _v (cm ³)	351	352	353	351	351	350	351	351	350	350	350	350
Sr	0,407	0,421	0,420	0,408	0,408	0,408	0,408	0,408	0,407	0,407	0,407	0,408
Gradiente hidráulico médio	11,66	11,57	11,91	11,76	11,76	11,65	11,76	11,76	11,62	11,62	11,62	11,65

Dados de compactação dos corpos de prova – solo arenoso (fluxo descendente).

Dados de compactação	K ⁺ = 250mg/L		K ⁺ = 500mg/L		K ⁺ = 1000mg/L		Cu = 250mg/L		Cu = 500mg/L		Cu = 1000mg/L	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Altura (cm)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Diâmetro (cm)	9,66	9,68	9,67	9,69	9,68	9,66	9,66	9,68	9,69	9,68	9,68	9,66
Área (cm ²)	73,29	73,59	73,44	73,75	73,59	73,29	73,29	73,59	73,75	73,59	73,59	73,29
Volume (cm ³)	1099,11	1101,1	1100,87	1106,57	1103,15	1099,11	1099,11	1103,15	1106,57	1103,15	1103,15	1099,11
M _{coluna} (g)	425,25	413,91	423,84	415,08	422,02	425,25	425,25	422,02	415,08	422,02	422,02	425,25
M _{solo compactado} (g)	2141,21	2144,18	2143,43	2154,64	2148,37	2140,49	2140,49	2148,37	2154,64	2148,37	2148,37	2140,49
M _{solo compactado+coluna} (g)	2566,46	2558,09	2567,27	2569,72	2570,39	2565,74	2565,74	2570,39	2569,72	2570,39	2570,39	2565,74
W _{anel indeformado} (%)	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13	7,13
W _{compactação} (%)	7,41	7,18	7,11	7,18	7,18	7,18	7,18	7,18	7,18	7,18	7,18	7,18
ρ _s (g/cm ³)	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665	2,665
ρ _{d compactação} (g/cm ³)	1,814	1,817	1,818	1,817	1,817	1,817	1,817	1,817	1,817	1,817	1,817	1,817
Grau de compactação	94,0	94,1	94,2	94,1	94,1	94,1	94,1	94,1	94,1	94,1	94,1	94,1
Índice de vazios	0,469	0,467	0,466	0,467	0,467	0,467	0,467	0,467	0,467	0,467	0,467	0,467
Porosidade	31,9	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8	31,8
V _v (cm ³)	351	350	350	352	351	352	352	351	352	351	351	352
Sr	0,421	0,410	0,407	0,410	0,410	0,407	0,407	0,410	0,410	0,410	0,410	0,407
Gradiente hidráulico médio	11,82	11,46	11,55	11,50	11,56	11,52	11,52	11,56	11,50	11,56	11,56	11,52

