



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MARIANNA DE MIRANDA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DIFUSIVO DE GEOMEMBRANAS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)**

Bauru/SP
Julho/2018

MARIANNA DE MIRANDA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DIFUSIVO DE GEOMEMBRANAS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus Bauru, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de Concentração: Geotecnia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Lodi
Co-orientadora: Profa. Dra. Sandra Regina Rissato

Bauru/SP
Julho/2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Miranda, Marianna.

Avaliação do Processo Difusivo de Geomembranas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD)/Marianna Miranda, 2018.

101 f.: il

Orientador: Paulo César Lodi

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Bauru. Área de conhecimento: Geotecnia e Tecnologias Geoambientais, 2018.

1. Geomembranas. 2. Difusão. 3. Chorume. 4. BTX

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIANNA DE MIRANDA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 08 dias do mês de junho do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do DTI / FEB / BAURU, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO CESAR LODI - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof^a. Dr^a LARISSA QUARTAROLI do(a) Pós doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. RICARDO MOLTO PEREIRA do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Centro Universitário de Lins - UNILINS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIANNA DE MIRANDA, intitulada **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DIFUSIVO DE GEOMEMBRANAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA----- . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO CESAR LODI

Prof^a. Dr^a LARISSA QUARTAROLI

Prof. Dr. RICARDO MOLTO PEREIRA

Àqueles que em mim sempre acreditam e apoiam, Josiane e Walter, meus pais, minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Josiane e Walter, que, com todo amor, sempre me apoiaram e incentivaram na conquista dessa etapa da minha vida.

À minha irmã, Giovanna, que mesmo à distância torce por mim.

Ao meu orientador, Prof. Paulo Lodi, pela confiança depositada, conhecimento compartilhado e disposição nos momentos de dificuldade.

À minha co-orientadora, Profa. Sandra Rissato sempre atenciosa e disposta a ajudar nos momentos de dúvida.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil da UNESP de Bauru, pelos anos de dedicação.

Aos técnicos, Gustavo Pinheiro, do Laboratório de Engenharia Civil, e Karen Inácio, do Laboratório de Química da UNESP de Bauru, pela imensa ajuda e capacitação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia da UNESP de Bauru, pela oportunidade de aprofundar meus conhecimentos.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que, de alguma forma, tornaram a realização desta pesquisa possível.

RESUMO

As geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) têm grande aplicação em obras que necessitam de estanqueidade, nas quais predominam processos difusivos de fluxo de líquidos ou gases. Face a essa importância e considerando o pouco estudo destinado a esse processo na literatura, este trabalho objetivou a avaliar o processo difusivo em geomembranas de PEAD, utilizando um equipamento previamente projetado, conforme estudos anteriores sobre o assunto. Dessa forma, foi possível avaliar o processo difusivo a que se submetem geomembranas de PEAD de 1mm de espessura quando em contato com chorume, gasolina e óleo diesel, simulando o processo em obras reais. Na avaliação do processo difusivo, buscou-se a determinação da concentração de íons cloreto, sulfato, nitrito, concentração de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) na contaminação pelo chorume, além da determinação da concentração dos compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) na contaminação por combustíveis. Para tanto, foram utilizados o método de Mohr, ensaios de espectrofotometria e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, o método respirométrico para avaliação da DBO e a cromatografia gasosa para determinação de BTX nas amostras de água destilada/deionizada (livres de qualquer substância) retiradas do ensaio. Os equipamentos utilizados no ensaio de difusão, bem como as técnicas de medição, foram capazes de avaliar o processo de difusão pela geomembrana de PEAD. Os principais resultados mostram que não houve contaminação por íons cloreto, sulfato e nitrito, uma vez que as respectivas concentrações encontradas estavam abaixo da taxa máxima permitida por lei (Resolução N°357 do Conama). Porém os resultados para concentração de DBO e compostos BTX demonstraram que a água das amostras, anteriormente livre de qualquer composto, apresentou taxas de DBO e BTX superiores às permitidas pelas Resoluções 357 e 396 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), ou seja, estava contaminada e imprópria para consumo humano.

Palavras-chave: BTX. Chorume. Difusão. Geossintéticos. Solos arenoso e argiloso.

ABSTRACT

High density polyethylene (HDPE) geomembranes have great application in works that require waterproofing, in which diffusive processes of liquid and/or gas flow predominate. Considering this importance and considering the little study destined to this process in the literature, this work aimed at evaluating the diffusive process in HDPE geomembranes by using equipment previously designed in previous studies on the subject. This way, it has been possible to evaluate the diffusive process to which 1mm-HDPE geomembranes are exposed when in contact with slurry, gasoline, and diesel oil, simulating the process in real works. In the evaluation of the diffusive process, the concentration of chloride, sulphate, nitrite, BOD (biochemical oxygen demand) concentration in the slurry, and the concentration of BTX compounds (benzene, toluene, and xylene) in fuel contamination have been determined. For this purpose, the Mohr method, spectrophotometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, the Respirometric method for BOD evaluation, and Gas Chromatography have been used to determine BTX in the samples of distilled/deionized water (free of any substance) removed from the test. The equipment used in the diffusion test, as well as the measurement techniques, have been able to evaluate the process of diffusion by the HDPE geomembrane. The main results show that there has been no contamination by chloride, sulphate, and nitrite ions, since the respective concentrations found were below the maximum allowed by law (Conama Resolution No. 357). However, the results for BOD concentration and BTX compounds have shown that the water of the samples, previously free of any compound, presented BOD and BTX rates higher than those allowed by Resolutions 375 and 396 of CONAMA (National Council for the Environment), had been contaminated and was unfit for human consumption.

Keywords: geosynthetics, diffusion, sandy and clayey soils, slurry, BTX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Exemplos de hidrocarbonetos de cadeia saturada.....	21
Figura 4.2 - Exemplos de hidrocarbonetos de cadeia insaturada	22
Figura 4.3 - Cadeia Aromática	22
Figura 4.4 - Cadeia Alicíclica.....	22
Figura 4.5 - Processo de destilação fracionada para refino de petróleo cru e seus derivados..	23
Figura 4.6 - Distribuição das áreas contaminadas por atividade (2016)	25
Figura 4.7 - Destino final dos resíduos sólidos por unidades de destino no Brasil - 2015/2016.....	27
Figura 4.8 - Aplicações das geomembranas de PEAD	31
Figura 4.9 - Detalhe do ensaio de transmissão de vapor d'água	34
Figura 4.10 - Esquematisação do aparelho de teste (célula difusiva)	36
Figura 4.11 - Separação por interações analito-fase estacionária.....	39
Figura 4.12 - Esquemas das partes básicas de um aparelho de cromatografia a gás.....	41
Figura 4.13 - Ponto final da titulação, precipitação do cromato de prata.....	43
Figura 4.14 - Espectrofotômetro.....	45
Figura 4.15 - Funcionamento de um espectrofotômetro.....	46
Figura 5.1 - Geomembrana de PEAD de 1mm de espessura.....	52
Figura 5.2 - Permeâmetro	53
Figura 5.3 - Detalhe do furo para dissipação dos gases	54
Figura 5.4 - Preparação das Geomembranas de PEAD (furos para encaixe).....	54
Figura 5.5 - Pesagem e introdução do solo em um dos compartimentos do permeâmetro	55
Figura 5.6 - Introdução do contaminante	55
Figura 5.7 - Finalização do conjunto, colocação da água destilada/deionizada.....	56
Figura 5.8 - Ensaio montado em ambiente controlado.....	57
Figura 5.9 - Curva de calibração para determinação da concentração de enxofre (sulfatos)...	61
Figura 5.10 - Curva de calibração para determinação da concentração de nitritos	65
Figura 5.11 - BODTrack, produzido pela Hach	67
Figura 5.12 - Separação da fase bifásica após mistura com hexano.....	70
Figura 5.13 - Evaporação dos béqueres resultantes do funil de separação e preparação das amostras para a cromatografia.....	70
Figura 5.14 - Detalhe do equipamento de cromatografia gasosa	71
Figura 6.1 - Curva granulométrica do solo arenoso	73

Figura 6.2 - Curva granulométrica do solo argiloso.....	74
Figura 6.3 - Teor de cloreto nas amostras	76
Figura 6.4 - Teor de sulfato nas amostras	78
Figura 6.5 - Teor de nitritos nas amostras	80
Figura 6.6 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por óleo diesel em solo argiloso.....	84
Figura 6.7 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por óleo diesel em solo arenoso	84
Figura 6.8 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por gasolina em solo argiloso	87
Figura 6.9 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por gasolina em solo arenoso.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Análise química do chorume coletado no aterro sanitário de Bauru/SP	51
Tabela 5.2 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por chorume	59
Tabela 5.3 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por chorume	60
Tabela 5.4 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por chorume	62
Tabela 5.5 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por chorume	62
Tabela 5.6 - Dados para Confecção da Curva de Calibração (nitrito).....	64
Tabela 5.7 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por chorume	66
Tabela 5.8 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por chorume	66
Tabela 5.9 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por óleo diesel	67
Tabela 5.10 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por óleo diesel	68
Tabela 5.11 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por gasolina	68
Tabela 5.12 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por gasolina	69
Tabela 6.1 - Propriedades físicas das amostras utilizadas	72
Tabela 6.2 - Teor de Cloreto: solo arenoso contaminado com chorume	75
Tabela 6.3 - Teor de Cloreto: solo argiloso contaminado com chorume	75
Tabela 6.4 - Teor de Sulfato: solo arenoso contaminado de chorume	77
Tabela 6.5 - Teor de Sulfato: solo argiloso contaminado de chorume	77
Tabela 6.6 - Teor de Nitrito: solo arenoso contaminado de chorume	79
Tabela 6.7 - Teor de Nitrito: solo argiloso contaminado de chorume.....	79
Tabela 6.8 - Concentração de DBO nas amostras	811
Tabela 6.9 - Concentração de compostos BTX (mg.L ⁻¹) nas amostras de água (diesel/solo argiloso).....	82

Tabela 6.10 - Concentração de compostos BTX (mg.L^{-1}) nas amostras de água (diesel/solo arenoso)	82
Tabela 6.11 - Concentração de compostos BTX (mg.L^{-1}) nas amostras de água (gasolina/solo argiloso).....	83
Tabela 6.12 - Concentração de compostos BTX (mg.L^{-1}) nas amostras de água (gasolina/solo arenoso)	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Generalidades.....	15
2 JUSTIFICATIVA	17
3 OBJETIVOS	20
3.1 Objetivo geral.....	20
3.2 Objetivos específicos	20
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1 Hidrocarbonetos.....	21
4.1.1 Postos e tanques de armazenamento de combustível	25
4.2 Chorume ou Lixiviado.....	26
4.2.1 Disposição final de resíduos.....	27
4.3 Geomembranas	29
4.3.1 Definições.....	29
4.3.2 Características e aplicações	29
4.4 Permeabilidade e difusão na geomembrana.....	31
4.5 Estudos de difusão em geomembranas de PEAD	34
4.5.1 Contexto internacional	34
4.5.2 Contexto nacional.....	37
4.6 Cromatografia	39
4.6.1 Cromatografia Gasosa (CG).....	40
4.6.2 Espectrometria de Massas (CG/MS).....	41
4.7 Ensaio para determinação dos contaminantes provenientes do chorume, da gasolina e do óleo diesel.....	42
4.7.1 Método de Mohr: determinação de cloretos.....	43
4.7.2 Espectrofotometria (Turbidimetria): determinação de sulfatos	44
4.7.3 Espectrofotometria (Colorimetria): determinação de nitritos	46
4.7.4 Método Respirométrico: determinação de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)	47
4.7.5 Metodologia para determinação de compostos BTX	47
5 MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1 Materiais	49

5.1.1 Solos	50
5.1.2 Chorume	50
5.1.3 Combustíveis	51
5.1.4 Geomembranas	51
5.1.5 Permeâmetros	53
5.1.6 Ensaio de difusão	54
5.2 Métodos de análise	57
5.2.1 Procedimento experimental: determinação de cloretos.....	59
5.2.2 Procedimento experimental: determinação de sulfatos	60
5.2.3 Procedimento experimental: determinação de nitritos	63
5.2.4 Procedimento experimental: determinação quantitativa de DBO	66
5.2.5 Procedimento experimental: determinação da concentração de compostos BTX ...	67
5.2.5.1 Extração líquido-líquido	69
Fonte: o próprio autor.	70
5.2.5.2 Análises GC/MS	71
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
6.1 Propriedades físicas e mecânicas da geomembrana	72
6.2 Classificação dos solos	72
6.3 Concentração de cloretos	75
6.3.1 Resultados	75
6.3.2 Discussão.....	76
6.4 Concentração de sulfatos.....	77
6.4.1 Resultados	77
6.4.2 Discussão.....	78
6.5 Concentração de nitritos	79
6.5.1 Resultados	79
6.5.2 Discussão.....	80
6.6 Concentração de DBO	81
6.6.1 Resultados	81
6.6.2 Discussão.....	81
6.7 Concentração de BTX	82
6.7.1 Resultados	82
6.7.2 Discussões	84

6.7.2.1 Contaminante: Diesel	84
6.7.2.2 Contaminante: Gasolina	86
6.7.2.3 Comparação entre contaminação por óleo diesel e gasolina	89
6.7.3 Consideração final sobre difusão de BTX e compostos inorgânicos	90
7 CONCLUSÃO.....	92
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CITADAS E CONSULTADAS	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

O emprego de materiais geossintéticos e, por consequência, das geomembranas no Brasil é relativamente recente, datado da década de 90. Porém, observa-se constante aumento da sua utilização em obras geotécnicas em todo o país e, dessa forma, torna-se importante o estudo do seu comportamento e as diversas formas de interação desse material nas suas aplicações (LODI, 2003; GEROTO, 2008; REBELO, 2009; MARÇAL, 2012).

As geomembranas (GM) são um dos tipos mais comuns de geossintéticos. Constituídas de materiais poliméricos, formam mantas laminadas, contínuas e flexíveis, que possuem baixíssima permeabilidade, cuja função principal é a de barrar e desviar o fluxo de fluídos, gases ou vapores (BATHURST, 2007; REBELO, 2009). Os tipos mais encontrados são aqueles fabricados com polietileno de alta densidade – PEAD ou poli cloreto de vinila – PVC.

As GMs apresentam excelente desempenho quando aplicadas como material impermeabilizante, dada sua reduzida condutividade hidráulica. Essa principal característica é que permite sua aplicação na impermeabilização e proteção dos solos e das águas subterrâneas, garantindo a preservação do meio ambiente.

Nesse particular, a contaminação do solo e dos lençóis freáticos pode ocorrer em fontes projetadas para armazenar, tratar ou dispor substâncias ou resíduos provenientes de áreas de disposição de resíduos (aterros sanitários domésticos/urbanos e industriais, lixões, bota-fora, etc.); lagoas de retenção, armazenamento e tratamento de vários tipos de efluentes e resíduos industriais; depósitos ou pilhas de resíduos de mineração; silos subterrâneos de armazenamento de substâncias; confinamento de áreas contaminadas, entre outras (LODI, 2003).

Nota-se, assim, que as geomembranas têm variada aplicação em projetos geotécnicos de armazenamento e contenção de substâncias nocivas ao meio ambiente e em obras ambientais, cuja finalidade é impermeabilizar ou desviar o fluxo de gases ou de líquidos contaminantes, como o chorume proveniente de aterro sanitário ou hidrocarbonetos aromáticos (BTX) presentes em combustíveis, por exemplo.

Dessa forma, o estudo dos aspectos de permeação e de difusão das geomembranas em obras geotécnicas e ambientais constitui um tema de pesquisa importante e extremamente necessário nos dias atuais, pois possibilita aos engenheiros projetistas a compreensão dos

fenômenos de infiltração, fugas, vazamentos e transporte difusivo que, porventura, possam ocorrer em campo (MARÇAL, 2012).

2 JUSTIFICATIVA

Dada a crescente preocupação com a proteção do meio ambiente e de seus recursos, torna-se indispensável o desenvolvimento e utilização de sistemas de controle e desvio de fluxo de líquidos ou gases nocivos do meio ambiente, mais especificamente sistemas que sejam eficientes na contenção da contaminação dos solos e das águas subterrâneas.

Sendo assim, com o advento dos geossintéticos e, por consequência, das geomembranas, a impermeabilização do solo e a sua proteção, bem como a dos lençóis freáticos e mananciais, tornou-se mais segura e mais efetiva graças a uma série de vantagens que as geomembranas apresentam, dentre as quais se destaca sua elevada capacidade de impermeabilização.

Dentro do contexto de lagoas de armazenamento de chorume e de utilização de aterros sanitários como método para a disposição final de resíduos sólidos, as avaliações do processo difusivo em geomembranas poliméricas são extremamente importantes pelo simples fato de poder-se aprofundar o estudo do fenômeno e garantir que suas propriedades e que as aplicações a que se destinam estejam dentro dos parâmetros previamente projetados.

Da mesma forma, o estudo acerca do comportamento difusivo das geomembranas de PEAD quando aplicadas como impermeabilizantes de diques de contenção em bases de distribuição de combustíveis fósseis e proteção de solos em postos de serviço também é de extrema importância.

Dentro do contexto da poluição por hidrocarbonetos, destacando-se aqui os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno), deve-se ter em mente que, com o aumento das frotas de veículos automotivos movidos a álcool, gasolina e óleo diesel, principalmente nos grandes centros urbanos, houve também um conseqüente acréscimo no número de postos de abastecimento. Isso remete a uma maior probabilidade de ocorrências de vazamentos em tanques de armazenamento de combustível fóssil e, por consequência, à necessidade de se tomar medidas preventivas em relação a esses possíveis acidentes, como a implantação de geomembranas de polietileno de alta densidade na impermeabilização dos solos abaixo dos tanques de combustíveis em postos de serviço e nos diques de contenção em bases de distribuição desses combustíveis.

Diante disso e dos fatos citados anteriormente, é imprescindível que se estudem os parâmetros de permeação que governam o comportamento das geomembranas em obras que envolvam desvio de fluxo ou contenção de líquidos, gases e represamento de substâncias potencialmente contaminantes.

Dessa forma, objetivando a um melhor entendimento das propriedades permeativas e do processo difusivo em geomembranas poliméricas, em particular em geomembranas de polietileno de alta densidade, esta pesquisa utilizou um equipamento previamente projetado para o estudo e análise laboratorial desses processos.

A utilização de um equipamento em laboratório capaz de reproduzir, em menor escala, o funcionamento de um aterro sanitário é uma forma interessante de se avaliar o desempenho das GMs de PEAD quando em contato com solo contaminado de chorume.

Adicionalmente, utilizaram-se de processos químicos analíticos para determinar, nas amostras dos ensaios, a concentração de compostos provenientes do chorume que são considerados poluentes e tóxicos em determinadas taxas caso encontrados na água para consumo humano, assim como determinou-se a concentração dos compostos BTX encontrados na gasolina e no óleo diesel pela técnica da cromatografia gasosa.

Da mesma forma, esse mesmo equipamento possibilita avaliar o comportamento das GMs quando utilizadas para impermeabilizar a base de tanques de armazenamento de combustíveis (gasolina e óleo diesel, por exemplo) na contenção de possíveis vazamentos que possam contaminar solos e águas subterrâneas com esses compostos orgânicos voláteis.

O maior problema da contaminação por gasolina e óleo diesel está relacionado à presença de hidrocarbonetos aromáticos. A presença desses compostos no meio ambiente pode ocorrer de forma natural, como no caso dos vulcões, ou pela ação antropogênica, pelo vazamento de petróleo e derivados, compostos químicos industriais e pela queima ou vazamento de combustíveis fósseis no seu armazenamento.

Devido ao seu alto potencial de intoxicação, os compostos BTXs representam um risco à saúde das pessoas e dos animais. O contato humano com essas substâncias pode levar a problemas de saúde desde irritação da pele, mucosas e olhos, até danos ao sistema nervoso central, além de promover o desenvolvimento de câncer (sabe-se que o benzeno é o mais tóxico dentre eles, comprovadamente carcinogênico). Por esse motivo, no Brasil, o Ministério da Saúde, por meio da Portaria Nº 2914 de 2011, determina que, para os compostos BTEX, os valores máximos permitidos (VMP) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água para consumo humano são de 5, 170, 200 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, e, para alguns HPAs, como o caso do benzo[a]pireno, o valor máximo permitido é de 0,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Se essas substâncias tóxicas (chorume e compostos BTXs) forem capazes, de alguma forma, de atravessar as geomembranas de PEAD, seja por vazamento direto através de furos, falhas na soldagem das emendas, incorreta execução no canteiro de obras, ou difusão de seus

compostos constituintes, orgânicos ou inorgânicos, então as águas subterrâneas, o solo e o meio ambiente estarão comprometidos e esses elementos tóxicos podem chegar aos seres vivos e causar danos graves.

Esta pesquisa tem caráter extremamente relevante, uma vez que os resultados apresentam uma aplicação prática e imediata para se evitar ou atenuar a contaminação dos solos e águas subterrâneas pelo derramamento ou vazamento de substâncias tóxicas nocivas ao meio ambiente e aos seres vivos. Portanto, os resultados obtidos demonstrarão se o desempenho das geomembranas de PEAD, dada sua função impermeabilizante, está dentro dos critérios estipulados em projeto, confirmando sua funcionalidade.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar em laboratório, por meio de equipamento previamente projetado, o processo difusivo em geomembranas de PEAD de 1mm de espessura.

3.2 Objetivos específicos

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo arenoso contaminado por chorume;

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo argiloso contaminado por chorume;

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo arenoso contaminado por óleo diesel;

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo argiloso contaminado por óleo diesel;

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo arenoso contaminado por gasolina;

Avaliar o processo difusivo de geomembranas de PEAD quando em contato com solo argiloso contaminado por gasolina.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Hidrocarbonetos

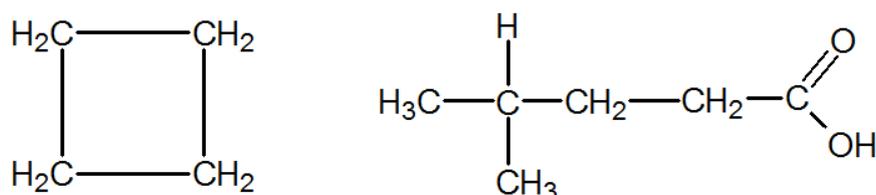
Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por átomos de hidrogênio e carbono, como o próprio nome diz. São apolares e considerados os compostos mais simples da química orgânica (PAC, 1995). São gerados por meio do acúmulo de compostos submetidos por muito tempo a altas pressões no interior da terra, formando os chamados Hidrocarbonetos Naturais. O petróleo, o gás natural, o carvão, entre outros, são compostos oriundos dos hidrocarbonetos naturais e se formaram devido à transição desse material para zonas de menor pressão. Dessa forma, os hidrocarbonetos líquidos são geralmente chamados de petróleo e os gasosos são conhecidos como gás natural.

No geral, esses compostos são de grande importância econômica pelo fato de servirem como combustíveis. Dentre os compostos formados pelos hidrocarbonetos naturais, o petróleo é o que mais se destaca, uma vez que se trata de uma mistura complexa de vários hidrocarbonetos, utilizada como uma das fontes de energia mais importantes, além de ser matéria prima para muitos outros produtos essenciais para a sociedade. Apesar disso, o petróleo constitui a maior classe de contaminantes encontrados (KAIPPER, 2003).

A classificação para os hidrocarbonetos definida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (IUPAC, 2017) é:

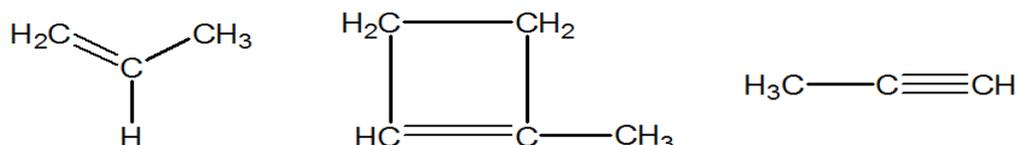
a) Hidrocarbonetos Saturados: são conhecidos como os tipos mais simples por possuírem apenas ligações simples entre os átomos de carbono e por serem saturados por hidrogênio. Os carbonos saturados são as bases dos combustíveis fósseis e são encontrados tanto como estruturas lineares, quanto como ramificadas (Figura 4.1). Como exemplo de hidrocarbonetos saturados, podemos citar, entre outros, metano, propano e etano.

Figura 4.1 - Exemplos de hidrocarbonetos de cadeia saturada



b) Hidrocarbonetos Insaturados: possuem uma ou mais ligações duplas ou triplas entre átomos de carbono. Os compostos que possuem ligações duplas são chamados de alquenos e os compostos com ligações triplas são chamados de alquinos (Figura 4.2). Entre os hidrocarbonetos insaturados, temos o etileno, propileno e buteno.

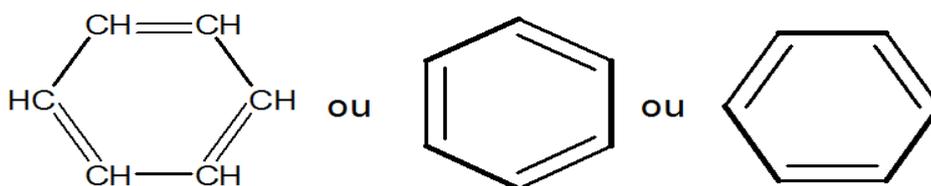
Figura 4.2 - Exemplos de hidrocarbonetos de cadeia insaturada



Fonte: Site quimik.webnode.com.br/

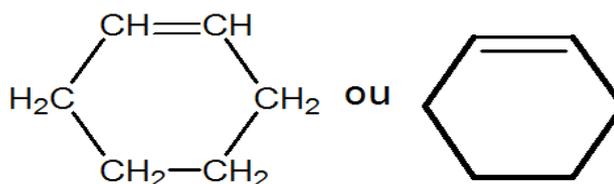
c) Hidrocarbonetos Aromáticos: são hidrocarbonetos cíclicos insaturados que possuem um padrão de ligação que os deixa quimicamente estáveis. São anéis compostos por seis átomos de carbono com três duplas ligações. Esse anel chama-se benzênico. Se a cadeia é fechada em anel benzênico, ela é denominada alicíclica (Figuras 4.3 e 4.4). Dentre os aromáticos, podem-se citar benzeno e tolueno.

Figura 4.3 - Cadeia Aromática



Fonte: Site quimik.webnode.com.br/

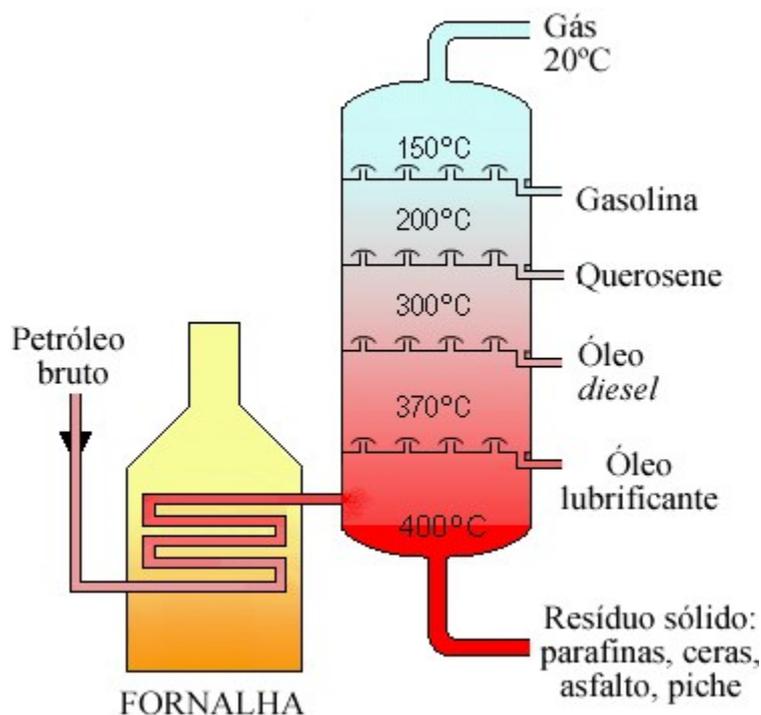
Figura 4.4 - Cadeia Alicíclica



Fonte: Site quimik.webnode.com.br/

Com o refino do petróleo cru, é possível a extração de vários subprodutos de grande importância para a humanidade. Entre os derivados, encontram-se: gasolina, óleo diesel, gás de cozinha, querosene, lubrificantes, GLP, querosene de aviações e muitos outros. Para a realização do refino, é necessário que as frações (como são chamados os diferentes tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo cru) sejam separadas umas das outras usando um processo chamado destilação fracionada. Esse processo é baseado no princípio de que diferentes substâncias entram em ebulição a diferentes temperaturas. Assim, quando o petróleo tem a sua temperatura elevada e, logo após, é resfriado, algumas frações condensarão, enquanto outras apenas irão condensar quando a temperatura de aquecimento for maior e, dessa forma, são obtidos seus subprodutos. O principal equipamento para refino é um cilindro grande, conhecido como fracionador ou coluna de destilação (Figura 4.5). Esse equipamento possui bandejas horizontais dispostas em diferentes alturas. Cada altura coleta diferentes frações, de acordo com os diferentes pontos de ebulição e condensação (PETROBRÁS, 2018).

Figura 4.5 - Processo de destilação fracionada para refino de petróleo cru e seus derivados



Fonte: Site mundoeducacao.bol.com.br

Com os processos de refino, armazenagem e transporte do petróleo e derivados, acidentes como derramamentos e vazamentos podem vir a acontecer e causar problemas ambientais sérios. Entre os contaminantes contidos nesses compostos, são conhecidos dois

grupos altamente nocivos à saúde humana e ambiental. Tratam-se dos compostos conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e dos HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (BRASIL, 2010).

Os compostos do grupo dos HPAs, ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, caracterizam-se por serem constituídos por dois ou mais anéis benzênicos condensados. Estão presentes no petróleo, no carvão, em processos de combustão de material orgânico e em muitas outras fontes. São compostos que podem afetar a saúde humana por meio da inalação, contato dérmico e até ingestão de água ou comidas contaminadas e estão diretamente associados ao mecanismo de intoxicação que ocorre, principalmente, através da inalação de aerossóis atmosféricos, sendo considerados cancerígenos e mutagênicos (ALVES, 2016).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xileno (BTX), juntos, possuem quase a mesma estrutura química e representam os hidrocarbonetos com apenas um anel aromático. São derivados do petróleo, constituem os combustíveis e se encontram presentes na indústria química e petroquímica, cuja utilização é em larga escala (TRIGUEIROS, 2008). Por possuírem alta solubilidade em água, são os contaminantes que atingirão primeiro o lençol freático.

Além disso, são extremamente tóxicos, responsáveis por atuarem como depressores do sistema nervoso central e apresentarem toxidades crônicas, sendo o benzeno considerado como pertencente a um grupo que comprovadamente causa câncer (GRIMMER, 1983).

Em relação à contaminação por BTEX, sabe-se que exposição ao benzeno pode causar intoxicação aguda e crônica. O benzeno é um agente mielotóxico regular, leucemogênico e cancerígeno até mesmo em doses inferiores a 1 ppm. O quadro clínico de toxicidade ao benzeno pode se caracterizar pelo comprometimento da medula óssea, sendo a causa básica de diversas alterações hematológicas (BRASIL, 2006b).

A toxicidade aguda do tolueno e do xileno é semelhante à do benzeno. As vias de exposição são inalação, ingestão e contato com a pele. Os órgãos afetados por essa exposição são o sistema nervoso central, fígado, rins e pele. É narcótico em altas concentrações (BRASIL, 2010).

Frente à necessidade cada vez maior de preservação dos recursos ambientais, é crescente a busca por tecnologias que minimizem os impactos causados pela presença desses compostos tóxicos no meio ambiente.

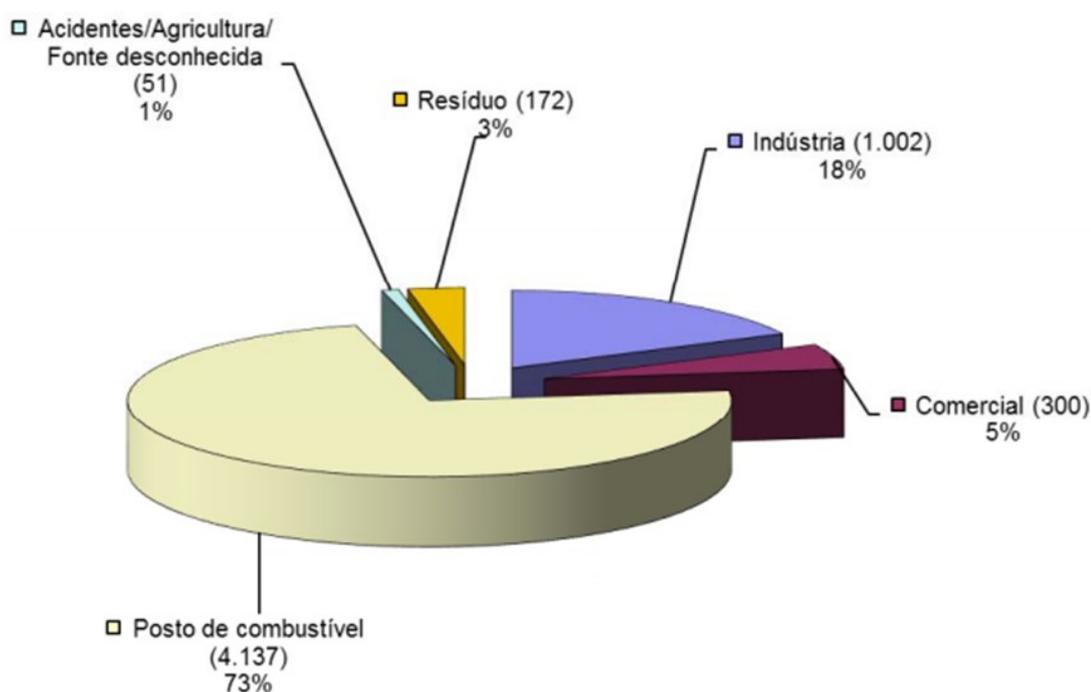
4.1.1 Postos e tanques de armazenamento de combustível

A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos. A existência de uma área contaminada pode gerar problemas como danos à saúde, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades, além de danos ao meio ambiente (CETESB, 2016).

Em maio de 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 delas no Estado de São Paulo. O registro das áreas contaminadas é frequentemente atualizado e, após a última atualização, ocorrida em dezembro de 2016, foram totalizados 5.662 registros no Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo.

A Figura 4.6 apresenta a distribuição, em porcentagem, por atividade, das áreas contaminadas, segundo a CETESB, em 2016:

Figura 4.6 - Distribuição das áreas contaminadas por atividade (2016)



Fonte: CETESB, 2016.

O aumento constante do número de áreas cadastradas é devido à ação rotineira de fiscalização e ao licenciamento dos postos de combustíveis, das fontes industriais e comerciais, de tratamento e disposição de resíduos e do atendimento a acidentes.

Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas refletem o número delas que o foi pela atividade de revenda de combustíveis, destacando-se solventes aromáticos (basicamente representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais, TPH e solventes halogenados (CETESB, 2016).

4.2 Chorume ou Lixiviado

De acordo com a NBR 8.419, o chorume é um líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, tendo como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (demanda bioquímica de oxigênio).

Christensen et al. (2001) definem o chorume como sendo um líquido escuro, de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos em um aterro. Carreado pela água de chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, o chorume se transforma em uma matriz aquosa de extrema complexidade, que apresenta, em sua composição, altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos nas formas dissolvida e coloidal (lixiviado ou percolado).

Dada a necessidade de se proteger o meio ambiente desse poluente tão nocivo, propõe-se que os sistemas de impermeabilização dos aterros sanitários sejam compostos não somente por camadas de solos naturais, mas que sejam associados a materiais sintéticos, no caso, geomembranas de PEAD, para maximizar os resultados de proteção. Uma vez que as geomembranas apresentam baixíssima permeabilidade, a percolação de lixiviados e gases nocivos provenientes dos aterros sanitários é minimizada, evitando que esses poluentes atinjam o solo e as águas subterrâneas. Um aterro sanitário sustentável possui, além da camada de solo de baixa permeabilidade compactado e da geomembrana de PEAD, uma estrutura de drenagem e coleta dos fluídos provenientes do aterro, em particular, o chorume.

Para Valentin (2008), a lixivia dos lixos químicos e de alguns resíduos constituintes de solventes, geralmente industriais, pode permear através da geomembrana por um processo difusivo, apesar de esse material ser impermeável a líquidos.

É por esse motivo, portanto, que a interação entre geomembrana de PEAD e chorume (ou lixiviado) deve ser estudada e analisada, uma vez que, se houver difusão desse composto através da geomembrana, solos e águas superficiais ou subterrâneas estarão comprometidos.

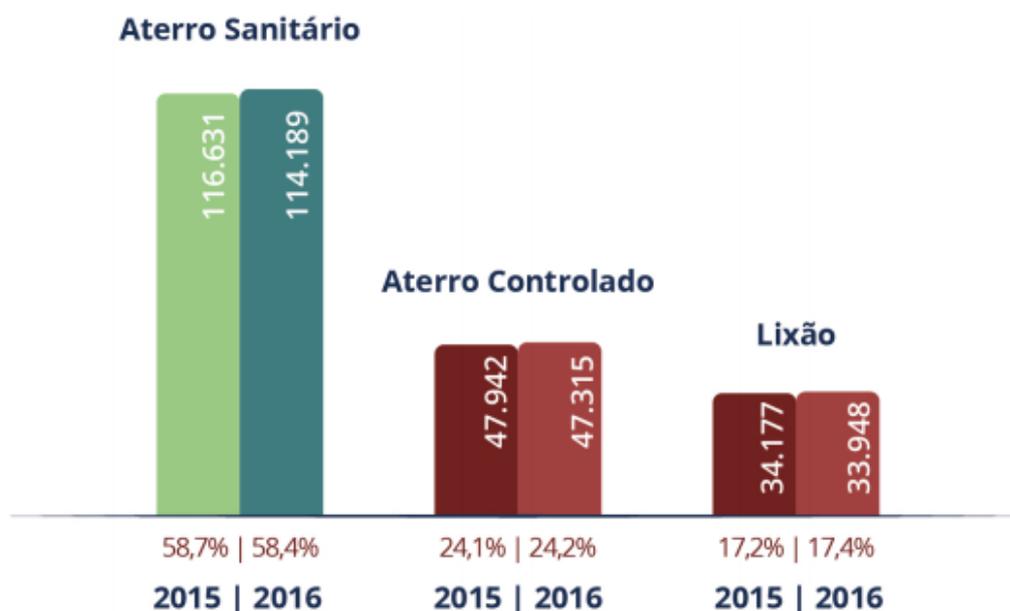
4.2.1 Disposição final de resíduos

No Brasil, a destinação final dos resíduos sólidos constitui sério problema. Segundo dados da ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016):

Os índices de disposição final de RSU (resíduos sólidos urbanos) apresentaram retrocesso no encaminhamento ambientalmente adequado dos RSU coletados, passando a 58,4% do montante anual disposto em aterros sanitários. As unidades inadequadas como lixões e aterros controlados ainda estão presentes em todas as regiões do país e receberam mais de 81 mil toneladas de resíduos por dia, com elevado potencial de poluição ambiental e impactos negativos na saúde.

A Figura 4.7 mostra a evolução da destinação final dos resíduos sólidos por unidades de destino dos resíduos entre 2015 e 2016.

Figura 4.7 - Destino final dos resíduos sólidos por unidades de destino no Brasil – 2015/2016



Fonte: Abrelpe - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016).

Percebe-se que entre 2015 e 2016, que a porcentagem de municípios cuja destinação de seus resíduos sólidos eram os “lixões” subiu de 17,2% para 17,4%, enquanto os que utilizavam aterros sanitários diminuíram de 58,7% para 58,4 %.

De qualquer forma, a porcentagem de utilização de lixões a céu aberto ainda é alta e configura um panorama complicado dada a importância e a necessidade de se proteger o meio ambiente e a saúde humana de contaminações provenientes dos “lixões”.

Os “lixões” não possuem nenhum tipo de controle a respeito da disposição dos resíduos que nele chegam. Não discriminam quanto ao tipo de resíduos recebidos e não atendem às medidas de segurança necessárias para minimizar ou evitar emissões de poluentes para o meio ambiente.

A disposição inadequada dos resíduos sólidos e a não utilização de técnicas de impermeabilização eficientes em lixões e aterros controlados promovem a contaminação do solo, do ar e das águas superficiais e subterrâneas, por intermédio da infiltração dos líquidos percolados, ou chorume, provenientes da passagem de água através dos resíduos em processo de decomposição.

O chorume possui elevada carga de poluentes orgânicos e inorgânicos e, ao entrar em contato com o solo, pode modificar, de forma intensa, suas características físicas e biológicas, bem como as das águas subterrâneas, caso consiga alcançá-las (LEITE et al., 2004).

Sabe-se que a maioria dos regulamentos recomenda que aterros sanitários modernos sejam revestidos por um sistema de atenuação que atue como barreira contra a migração de contaminantes (VERTEMATTI, 2004). O sistema é normalmente composto por um revestimento de GM e uma camada de argila compactada (CCL) ou forro de argila geossintético (GCL).

Dada a necessidade de se proteger o meio ambiente, propõe-se que os sistemas de impermeabilização dos aterros sanitários sejam compostos não somente por camadas de solos naturais, mas que sejam associados a materiais sintéticos, no caso, geomembranas de PEAD, para maximizar os resultados de proteção. Uma vez que as geomembranas apresentam baixíssima permeabilidade (aproximadamente 10^{-10} a 10^{-13} m.s⁻¹), a percolação de lixiviados e gases nocivos provenientes dos aterros sanitários e outros métodos de disposição final de resíduos são minimizados, evitando que esses poluentes atinjam o solo e as águas subterrâneas.

4.3 Geomembranas

4.3.1 Definições

A ABNT NBR ISO 10318 define as geomembranas como barreiras geossintéticas poliméricas: estruturas planas, industrialmente fabricadas, constituídas de materiais geossintéticos, que servem como um revestimento impermeável. É um produto bidimensional de baixíssima permeabilidade, composto predominantemente por materiais termoplásticos, elastoméricos e asfálticos, utilizadas para controle de fluxo e separação.

A *International Geosynthetic Society* (IGS) define as geomembranas como mantas contínuas e flexíveis constituídas de um ou mais materiais sintéticos. Elas possuem baixíssima permeabilidade e são usadas como barreiras para fluidos, gases ou vapores (BATHURST, 2007).

As geomembranas não são completamente impermeáveis. Sua permeabilidade está entre 1×10^{-10} a 1×10^{-13} m.s⁻¹, sendo este parâmetro medido através do ensaio de permeabilidade de vapor d'água em laboratórios (KOERNER, 1998; GEROTO, 2008).

4.3.2 Características e aplicações

A atividade antrópica é responsável por causar sérios danos ao meio ambiente, entre eles, as queimadas, o desperdício de recursos naturais, a queima e derramamento de combustíveis fósseis, a disposição inadequada de resíduos, a contaminação de efluentes e muitos outros. Além disso, as alterações climáticas, desastres ecológicos e ambientais, elevadas temperaturas, entre outros acontecimentos, têm levado o homem a procurar alternativas sustentáveis que visam à proteção do meio ambiente e à recuperação e mitigação das áreas degradadas. Dessa forma, vêm-se intensificando diversas ações que propõem, por exemplo, a redução da produção ou reciclagem e reaproveitamento de resíduos produzidos pelas diferentes atividades humanas. Porém, mesmo com essas ações e técnicas de gerenciamento desses resíduos, é inevitável a presença de acúmulo de materiais residuais no meio físico, os quais necessitam ser remanejados para lugares apropriados, causando a disposição desses remanescentes em aterros sanitários e industriais e em lagoas de efluentes (REBELO, 2009).

Ainda segundo Rebelo (2009), esses lugares de deposição de resíduos precisam estar equipados com sistemas de barreiras de controle e desvio de fluxo na fundação, com a finalidade

de se evitar a transmissão de substâncias contaminantes para o solo e águas subjacentes e também de possuir uma cobertura adequada, servindo como forma de confinar o material depositado longe do ambiente superficial e com a finalidade de minimizar a formação de percolados (LOCASTRO; DE ANGELIS, 2016). Além disso, essas barreiras ajudam a evitar a liberação indesejada de gases para o entorno, sejam os solos de fundação ou a atmosfera. Outras substâncias que são contaminantes para o meio ambiente devem ser devidamente estocadas, a fim de evitar-se o vazamento das mesmas, o que levaria à contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas, ou ainda, à intoxicação de animais, plantas e do próprio ser humano, como é o caso da gasolina e do óleo diesel, extremamente nocivos.

Em virtude dessas características necessárias para a contenção dessas substâncias poluentes, encontram-se, nas geomembranas, aspectos ideais para incorporá-las na constituição desses tipos de estruturas e, por isso, é elemento bastante presente na maioria das barreiras de controle e desvio de fluxo, podendo ficar em contato direto com diferentes materiais, pois são extremamente resistentes.

Porém, são necessários alguns cuidados tanto no processo de instalação, quanto nos materiais que entrarão em contato com a geomembrana, pois a pequena espessura do geossintético (de 1 a 2mm), somada a materiais salientes, pesados e pontiagudos, à queda de instrumentos durante a aplicação da geomembrana, à movimentação de equipamentos, entre outros fatores, pode causar danos por punção, tensão ou deformações indesejadas, gerando o aparecimento de vazamentos por meio de micro furos (furos com dimensões inferiores à espessura da geomembrana) e, nos casos mais graves, furos (dimensões iguais ou superiores à espessura da geomembrana), afetando as funções de permeabilidade do produto, o que acaba por anular a função vital do material, que é a impermeabilização, e coloca a perder toda a estrutura realizada (MARÇAL, 2012). Dessa forma, a fim de reduzir esses riscos, é feito o uso associado de outros tipos de geossintéticos para proteção e para garantir a vida útil da geomembrana em obras geotécnicas, como é o caso dos geotêxteis e geocompostos (em algumas situações).

Com relação à durabilidade, sabe-se que a questão de degradação de materiais sintéticos quando enterrados vem sendo objeto de preocupação constante e crescente, visto que esses materiais são empregados em obras permanentes, cujos tempos de vida útil podem superar 100 anos (LODI, 2003).

As geomembranas de PEAD são versáteis e podem ser empregadas em obras geotécnicas e de proteção ambiental, assim como em aplicações de transportes (ROLLIN;

RIGO, 1991; LODI, 2003, GEROTO, 2008). Impermeabilização e proteção de solos, canais, lagoas de tratamento de efluentes, contenção de substâncias perigosas, impermeabilização do solo sob tanques de armazenamento de combustíveis, estações de tratamento de efluentes (ETEs), aterros sanitários urbanos ou industriais são algumas das suas principais aplicações (Figura 4.8).

Figura 4.8 - Aplicações das geomembranas de PEAD



(a) Aterro sanitário



(b) Canal de adução



(c) Obra ornamental



(d) Bacia de contenção de águas pluviais

Fonte: www.neoplastic.com.br

4.4 Permeabilidade e difusão na geomembrana

Permeabilidade é a propriedade de um corpo de permitir a passagem de fluidos através de si e difusão consiste na passagem das moléculas do soluto do local de maior concentração para o local de menor concentração, até estabelecer um equilíbrio. A passagem de substâncias através da membrana se dá em resposta ao gradiente de concentração (LODISH et al., 2000). Leite (2001) afirma que esse mecanismo é dominante quando a velocidade de percolação se aproxima de zero.

Para Guimarães (2011), a difusão é a tendência espontânea de migração de partículas a fim de se eliminar variações espaciais de composição, encaminhando-se para um estado de equilíbrio entre os meios.

Segundo Harbert et al. (2006), geomembranas de polietileno densas não porosas são aplicadas na separação de moléculas de baixa massa molar, além disso, o contato da substância com a composição química e estrutural do polímero que compõe a geomembrana é de grande importância para possibilitar essa separação, que acontece por processos de sorção (fenômeno decorrente da interação de substâncias no interior ou nas superfícies de outras) ou difusão.

O conceito de permeabilidade, no sentido convencional (isso é, de acordo com a lei de Darcy), não é aplicável a geomembranas, uma vez que são materiais não porosos. Contudo, os gases e líquidos (lixiviados) podem migrar através das geomembranas intactas por um processo de difusão ativada, diferente do processo de convecção líquida, que ocorre através dos poros de solos porosos.

A difusão de moléculas penetrantes através da geomembrana pode ser descrita pela Lei de Fick. De acordo com a lei de difusão de Fick, o transporte de massa ocorre na direção do gradiente de concentração e isso gerará uma história de perfis de concentração na geomembrana (CRANK, 1975). No entanto, a integridade estrutural das geomembranas sintéticas pode ser comprometida por altas concentrações de certos produtos químicos. Supondo que o fabricante forneça informações sobre os perigos impostos por certos níveis de concentração química, é tarefa do engenheiro determinar o tempo, a duração e o valor da concentração que podem aparecer na geomembrana através do processo de transporte de massa por difusão molecular.

Dessa forma, torna-se necessário realizar ensaios para mensurar a propriedade de difusão para determinados fluídos com os quais as geomembranas estarão em contato durante toda sua vida útil (ROLLIN; RIGGO, 1991).

Uma variedade de métodos de ensaio está disponível para a avaliação dos parâmetros de permeação de geomembranas (por exemplo, difusão, solubilidade, porcionamento, coeficientes de permeabilidade), tais como métodos de permeação/difusão, imersão/testes de sorção, testes de bolsa, etc.

Os métodos utilizados para a avaliação da difusão, solubilidade e coeficientes de permeabilidade podem ser classificados em duas categorias: métodos de imersão/sorção e métodos de permeação/difusão. A maior diferença entre esses dois grupos reside na maneira como ocorre o contato do material com o permeante durante os dois testes (SANGAM; ROWE, 2001).

A avaliação da eficácia do revestimento de geomembrana durante o processo de projeto requer a estimativa dos parâmetros que controlam o processo difusivo e a migração, especialmente os coeficientes de particionamento, difusão e permeação. Esses parâmetros geralmente são obtidos pela realização de testes de sorção ou difusão. No entanto, não há métodos simples disponíveis para estimar esses parâmetros (SANGAM; ROWE, 2001).

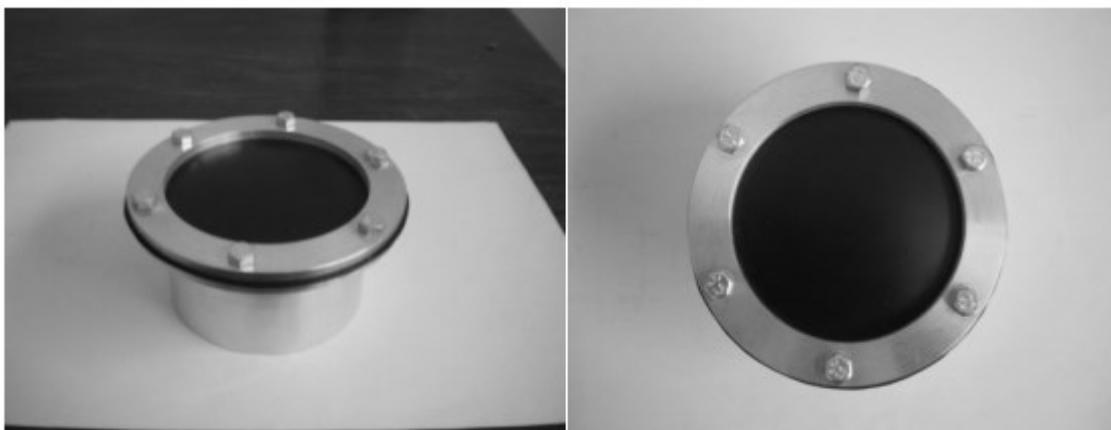
No estudo de Min-Gyun Park et al. (2011), os coeficientes de partição e difusão para compostos orgânicos voláteis (COVs) em geomembranas de PEAD são obtidos e comparados usando testes de lote cinético e testes de compartimento duplo (CD). Este último também foi utilizado nesta pesquisa para a avaliação do processo difusivo em GM de PEAD. Em seu estudo, Min-Gyun Park et al. (2011) relatam que testes CD são lentos e produzem maiores coeficientes de partição e menores coeficientes de difusão, devido a perdas no aparelho, porém, representam mais realisticamente o processo de transporte difusivo esperado em geomembranas aplicadas como *liners* em aterros sanitários, enquanto testes de lote cinético são rápidos, exigem um esforço modesto e também retornam coeficientes de partição e difusão, mas não representam realisticamente as condições físicas existentes durante o transporte de compostos voláteis em geomembranas.

Os métodos de permeação/difusão consistem, basicamente, no controle da migração de um fluido permeante de um lado (fonte) da geomembrana ao outro (receptor). Um exemplo da aplicação desse método é o ensaio de difusão de dois compartimentos, no qual a fonte é preenchida com um fluido permeante (ou solução examinada) enquanto que o receptor é preenchido com um fluido de composição conhecida (fluido de referência). Apenas uma face da amostra da geomembrana entra em contato com o fluido permeante e a concentração do permeante no fluido de referência deve ser legível durante o teste. A migração do fluido permeante através da geomembrana deve ser monitorada ao longo do tempo. Esse método é adequado para soluções aquosas ou de lixiviados, pois simula mais precisamente o processo de transporte que é esperado num aterro sanitário (SANGAM; ROWE, 2001).

Quando da caracterização das geomembranas, o ensaio responsável por medir sua permeabilidade é o ensaio denominado Razão de Transmissão de Vapor d'água (*WVT – Water Vapor Transport*), de acordo com a ASTM E96 (*American Society for Testing and Materials – órgão norte americano de normalização*). A ASTM desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços.). O ensaio consiste em alocar uma amostra de geomembrana na superfície de um recipiente de alumínio preenchido com água (100% de umidade relativa), mantendo-a em ambiente com temperatura controlada e umidade

relativa menor. A difusão de vapor de água através da geomembrana ocorre devido a essa diferença de umidade. A Figura 4.9 mostra o esquema de montagem do ensaio.

Figura 4.9 - Detalhe do ensaio de transmissão de vapor d'água



Fonte: Marçal (2012).

4.5 Estudos de difusão em geomembranas de PEAD

Alguns estudos já foram realizados em geomembranas de PEAD a fim de se analisar o comportamento delas em processo difusivo na presença de diferentes compostos inorgânicos ou orgânicos.

4.5.1 Contexto internacional

Rowe et al. (1995) demonstram que o método de determinação do coeficiente de difusão através de uma geomembrana, usando uma fonte finita de solução em um de seus e mantendo-se o controle da mudança de concentração com o tempo na fonte e receptor (do outro lado da geomembrana), pode ser utilizado para obter os coeficientes de difusão para uma espécie iônica (por exemplo, cloreto, Cl^-).

O baixo coeficiente de difusão para o cloreto obtido a partir dos ensaios relatados por Rowe et. al (1995) (e correspondentemente baixo valor para o sódio nesta solução de NaCl) é consistente com os resultados de Haxo (1990), que relatou que, em um teste realizado ao longo de um período de 600 dias, quase não houve alteração na condutividade elétrica do receptor, devido à difusão de cloreto de lítio (LiCl) através da geomembrana. Demonstrou ainda que para

uma geomembrana de PEAD normalmente utilizada há negligenciável difusão de cloreto ao longo de um período de cerca de 900 dias.

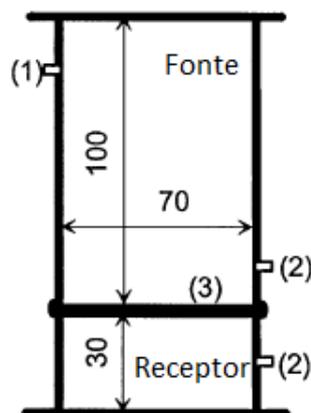
Segundo Rowe (1995), a próxima etapa do estudo seria testar essa hipótese, examinando a difusão de vários compostos orgânicos e inorgânicos de íons de uma solução, simulando a composição química de lixiviados de aterro sanitário.

GMs de PEAD são relativamente impermeáveis a sais inorgânicos em solução aquosa (ROWE et al., 2004), devido ao seu potencial limitado de difusão e a sua matriz não polar de polietileno. Rowe (2012) relatou um coeficiente de permeação de menos de $4.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ para NaCl com base em um teste de 20 anos. Dessa forma, considerando-se essas pesquisas já realizadas, as GMs de PEAD poderiam ser consideradas eficientes na contenção de poluentes inorgânicos.

Em 2001, Sangam e Rowe avaliaram a difusão em geomembranas de PEAD de 2mm de espessura para os quatro compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Segundo eles, a migração de contaminantes através de uma geomembrana intacta é um processo de ativação molecular (difusão) previsto para ocorrer em etapas sob uma série de barreiras potenciais, seguindo o caminho de menor resistência. Para soluções aquosas diluídas, o processo envolve três etapas principais: (i) partição do contaminante entre a superfície interna da geomembrana e do meio contendo o contaminante (adsorção); (ii) difusão do permeante através da geomembrana; e (iii) partição entre a superfície externa da geomembrana e meio externo (dessorção). É importante reconhecer que a extensão de cada fase depende de vários parâmetros entre os quais os mais importantes são o sistema permeante/geomembrana e a temperatura.

Os testes de difusão foram por eles (SANGAM; ROWE, 2001) realizados em células de compartimento duplo, semelhantes às utilizadas por outros pesquisadores, e pode ser observada na Figura 4.9, retirada de seu artigo. Segundo eles, esse tipo de montagem é mais adequado para estudar as propriedades difusivas das geomembranas, simulando um ambiente de aterro sanitário, do que outros métodos, como testes gravimétricos ou de imersão, por exemplo. O aparelho de teste utilizado por Sangam e Rowe, em 2001, mostrado na Figura 4.10, consiste em um sistema fechado com reservatórios, sendo uma fonte e um receptor, separados pela geomembrana examinada. Cada compartimento foi equipado com uma porta que permitia a coleta de amostras para análise cromatográfica (2). Todo o equipamento é muito parecido com o que foi utilizado nesta pesquisa.

Figura 4.10 - Esquematização do aparelho de teste (célula difusiva)



Fonte: Adaptado de Sangam e Rowe (2001).

Como resultado, Sangam e Rowe (2001) obtiveram que as concentrações da fonte diminuíram significativamente durante o teste de difusão para todos os hidrocarbonetos aromáticos estudados (BTEX). Constataram que as concentrações de benzeno e tolueno aumentaram mais no receptor durante o período de teste e que etilbenzeno e xilenos aumentaram o mínimo, de qualquer forma, demonstrando que houve difusão pela geomembrana de PEAD.

Rowe (2007) explica que, embora o mecanismo básico que causa a difusão molecular seja o mesmo para meio poroso, como, por exemplo, em geocompostos argilosos (GCL), argila compactada ou subsolo subjacente, os detalhes de como a difusão ocorre em uma geomembrana sólida são um pouco diferentes. No caso de meio poroso saturado, a difusão ocorre em água, entre os sólidos (sejam eles partículas de solo ou fibras de geotêxtil) e a sorção (conjunto de fenômenos de absorção, adsorção e dessorção) dentro das partículas de solo ou das fibras de geotêxtil, que servem para remover os contaminantes dos poros e, conseqüentemente, do impacto sobre um receptor subjacente. No caso de uma geomembrana sólida, a sorção é o primeiro passo que contribui para a união do contaminante à geomembrana e fornece uma concentração inicial de difusão através dela.

Por isso, é recomendado que as geomembranas sejam instaladas em obras geotécnicas associadas a outros geossintéticos, que sejam capazes de reduzir a concentração de contaminantes que possam atingi-las diretamente, atenuando a difusão de substâncias nocivas ao meio ambiente através das geomembranas.

É preciso lembrar que a GM é um material sólido e que seu nível molecular é composto por cadeias de polímeros que estão vibrando (em função da temperatura ambiente) e que,

portanto, possuem espaços entre elas. Embora não seja visível, esse espaço pode vir a ser significativo no que diz respeito ao tamanho dos átomos e moléculas dos contaminantes.

As restrições de interligação na mobilidade segmentar do polímero tornam o processo de difusão mais dependente do tamanho, forma e concentração da molécula permeante (ROGERS, 1985).

Assim, a difusão de contaminantes através de uma geomembrana intacta ocorre por um processo de ativação das moléculas, seguindo o caminho de menor resistência ou maior espaço da membrana, ou seja, o movimento difusivo depende da energia transferida pela temperatura, da mobilidade, do tamanho e da forma das moléculas suscetíveis à passagem, além da natureza dos polímeros do material e, principalmente, da concentração do contaminante (ROWE, 2007).

Em sua pesquisa, Rowe (2007) ressalta que algumas moléculas polares fortemente penetrantes possuem baixo coeficiente de permeação por materiais de polietilenos (com os coeficientes de permeação seguindo a ordem: Álcoois < Ácidos < Nitroderivados < Aldeídos < Cetonas < Ésteres < Éteres < Hidrocarbonetos) e que houve difusão insignificante de sais de metais pesados (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) de uma solução de ácido concentrado (0,5 M – pH = 1-2) pela geomembrana de PEAD durante um período de teste de quatro anos. Expõe ainda que hidrocarbonetos podem prontamente permear pelas geomembranas de PEAD, no entanto, o coeficiente de permeação vai variar dependendo de fatores, tais quais a cristalinidade da geomembrana, a temperatura e, em alguns casos, a composição química e a concentração na fonte de contaminantes (SANGAM; ROWE, 2001). A difusão de hidrocarbonetos, tal qual benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, pode também ser reduzida, usando uma membrana de PEAD fluorada como alternativa de um produto convencional (SANGAM; ROWE, 2005).

4.5.2 Contexto nacional

No contexto nacional, não existem pesquisas referentes ao estudo do processo difusivo de geomembranas que levem em conta solos arenosos e argilosos contaminados com chorume. Dessa forma, esta pesquisa procurou analisar íons cloreto, sulfato e nitrito, além da demanda bioquímica de oxigênio, que são substâncias que compõem quimicamente o chorume e que apresentam potencial poluidor na difusão em geomembranas de PEAD. Embora as geomembranas poliméricas sejam materiais não porosos e impermeáveis a líquidos, a lixívia dos lixos químicos ou aterros sanitários pode ainda permear através das geomembranas por difusão (VALENTIN, 2008).

Já para o estudo da difusão em geomembranas de PEAD em contato com hidrocarbonetos, no contexto nacional, existem algumas pesquisas que avaliaram esse fenômeno.

Valentin et al. (2012) avaliaram a difusão em geomembranas de PEAD de 2,5mm de espessura em contato com hidrocarbonetos através da técnica da cromatografia gasosa.

Da mesma forma que o presente trabalho, verificou o processo difusivo na geomembrana intacta utilizando-se de um permeâmetro previamente desenvolvido para esta finalidade. O permeâmetro utilizado nesta pesquisa é idêntico ao utilizado por Valentin, proporcionando uma comparação de resultados muito efetiva. Em seu estudo, Valentin avaliou, num período de 6 meses, a concentração de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) encontrados nas amostras de água inicialmente puras. Valentin et al. (2012) avaliou a difusão dos HPAs apenas para o óleo diesel em geomembranas de 2,5mm, enquanto que na presente pesquisa a difusão foi avaliada em geomembranas de 1,00mm de espessura em contato com solos arenoso e argiloso contaminados por óleo diesel e gasolina, contemplando uma gama maior de possibilidades. Como resultado, obteve pequenas concentrações dos HPA's nas amostras após os períodos de ensaio.

Marçal (2012), também realizou estudos de difusão em geomembranas de PEAD intactas em contato com hidrocarboneto (diesel) utilizando a técnica de cromatografia gasosa, para detecção de HPAs, aplicando o mesmo o método de Valentin et al. (2012), para os ensaios de difusão dos contaminantes.

Marçal (2012) observou em seu estudo que houve permeação dos compostos através da geomembrana ao longo do tempo, ainda, que a maior concentração encontrada nas amostras de água ao final de seis meses foi a de antraceno, seguida por naftaleno. Os valores encontrados são baixos, o que mostra uma eficiência da geomembrana como barreira isolante, e estes resultados estão de acordo com os encontrados por Valentin (2012).

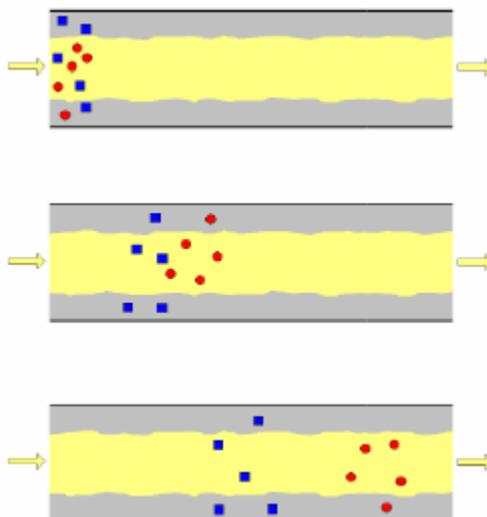
HPAs e BTX são compostos provenientes do refino do petróleo, ambos altamente tóxicos e presentes na gasolina e no óleo diesel, parecidos em sua composição diferenciando-se pelo número de anéis benzênicos, dessa forma, a aplicação da metodologia de análise de Cromatografia Gasosa para estas substâncias em água é a mais utilizada, e, de acordo com os resultados obtidos por outros pesquisadores (MARÇAL; VALENTIN, 2012), eficiente.

4.6 Cromatografia

A cromatografia, segundo Valentin (2008), consiste em um processo através do qual, moléculas presentes em misturas complexas podem ser separadas, com base nas suas solubilidades, em diferentes solventes e, de acordo com suas mobilidades, em diferentes substratos, como resultado de suas partições (sorções diferenciais) em duas fases diferentes, uma estacionária, com uma grande superfície, e uma fase móvel, em contato com a primeira. É importante ressaltar que a cromatografia não se restringe a separações analíticas, podendo servir para a constituição de substâncias puras, estudo de cinéticas de reação, investigação estrutural de moléculas e determinação de constantes físico-químicas, incluindo constantes de estabilidade de complexos, entalpia, entropia e energia livre.

A Figura 4.11 apresenta um esquema do processo de separação de componentes por cromatografia.

Figura 4.11 - Separação por interações analito-fase estacionária



Fonte: Valentin, 2008.

Para a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), a cromatografia é um método de separação em que os componentes de uma amostra se partem em duas fases: uma dessas fases é a estacionária, que possui uma grande área superficial, e a outra é o gás que percola por essa fase estacionária. A amostra é vaporizada e encaminhada pelo aparelho de gás para a coluna. A partição das amostras (já equilibradas) dentro da fase estacionária líquida baseia-se em suas solubilidades a

certa temperatura. Os componentes das amostras, denominados de solutos ou analitos, são separados uns dos outros a partir das suas pressões relativas de vapor e afinidade com a área estacionária. Esse tipo de processo cromatográfico é chamado de Eluição (MCNAIR; MILLER, 2009).

A cromatografia por eluição é um processo em que a fase móvel (eluente) é passada constantemente através ou ao longo do cromatógrafo, durante a fase estacionária, e as amostras são alimentadas dentro do sistema. Os vários processos cromatográficos são nomeados de acordo com o estado físico da fase móvel. Assim, na cromatografia gasosa (*Gas Chromatography - GC*), a fase móvel é um gás e, na cromatografia líquida (*Liquid Chromatography - LC*), a fase móvel é um líquido.

Uma subclassificação é feita de acordo com o estado da fase estacionária. Se a fase estacionária é sólida, a técnica de GC é chamada de cromatografia gasoso-sólida (*Gas-Solid Chromatography - GSC*) e, se é líquida, a técnica é chamada de cromatografia gasoso-líquida (*Gas-Liquid Chromatography - GLC*) (MCNAIR; MILLER, 2009).

4.6.1 Cromatografia Gasosa (CG)

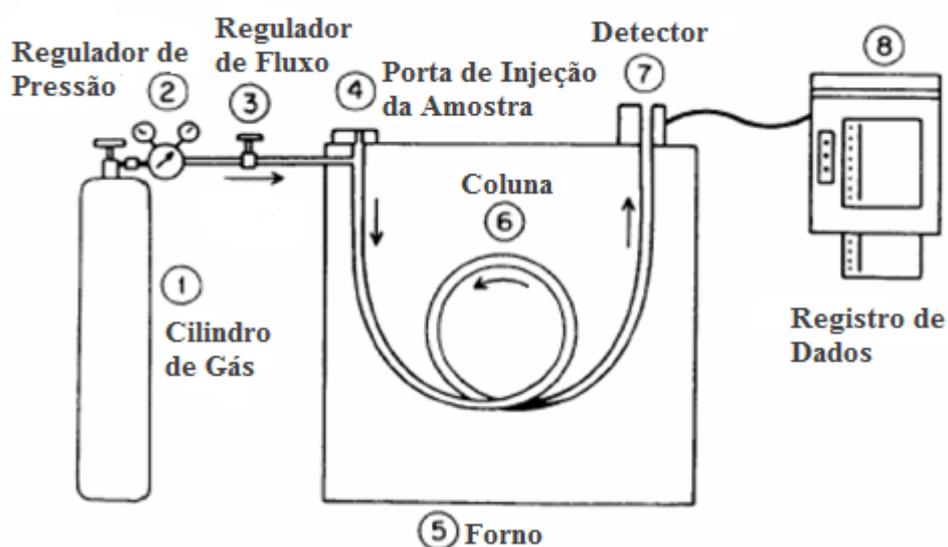
Segundo Braithwaite (1999 *apud* VALENTIN, 2008), a Cromatografia Gasosa (CG) é uma das mais importantes técnicas analíticas, principalmente por ter se tornado disponível comercialmente mais de uma década antes da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography - HPLC*). Esse fato remete ao maior e moderno avanço dos instrumentos de análises e rotinas analíticas.

As teorias da Cromatografia Gasosa se desenvolvem constantemente. A utilização de colunas e detectores seguiram até a introdução das colunas capilares como uma alternativa em relação às colunas empacotadas. Golay propôs, em 1958, que a eficiência da coluna poderia ser aumentada pela eliminação das colunas empacotadas, isso é, usando colunas abertas tubulares que poderiam ser consideravelmente maiores. Desenvolvimentos mais interessantes e rápidos de instrumentação e aplicações continuaram, com a cobertura da fase estacionária das paredes internas inicialmente usando metais e vidro. Colunas mais robustas e com capacidade para maiores temperaturas foram desenvolvidas na década de 1980, a partir da introdução de colunas de sílica pura e de fases estacionárias ligadas na parede interna da coluna. Modificações e novas fases estacionárias são continuamente introduzidas. No entanto, o desenvolvimento, nas últimas décadas, tem sido aperfeiçoado com a engenharia instrumental, usando tecnologias com

microprocessadores, e unindo a CG com as técnicas espectroscópicas, particularmente a espectrometria de massas, auxiliando na identificação dos analitos (BRAITHWAITE, 1999).

A Figura 4.12 representa um cromatógrafo a gás simples.

Figura 4.12 - Esquemas das partes básicas de um aparelho de cromatografia a gás



Fonte: Adaptado de MACNAIR et al. 1997 (*apud* VALENTIN, 2008).

A cromatografia é, portanto, responsável por fazer análises rápidas e a CG tem sido o mais rápido dos métodos. Com a instrumentação atual, a CG permite realizar análises em segundos, com resultados altamente eficientes e precisos, por fornecerem alta resolução e dados sensíveis, detectando facilmente partículas em ordem de grandezas, como ppm (partes por milhão) e, às vezes, ppb (partes por bilhão), requerendo pequenas amostras para realizar as análises (normalmente μL).

4.6.2 Espectrometria de Massas (CG/MS)

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho. O acoplamento de um cromatógrafo ao espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (VÉKEY, 2001).

A combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas é relativamente simples, uma vez que as características de funcionamento do cromatógrafo a gás são suficientemente compatíveis com a necessidade de alto vácuo do espectrômetro de massas (ARDREY, 2003). Quando são utilizadas colunas capilares em CG, é possível conectar a saída da coluna diretamente à fonte do espectrômetro, uma vez que, em condições normais de operação, o sistema de bombeamento do espectrômetro de massas é capaz de captar todo o eluente da coluna (KITSON et al., 1996).

Um método de ionização empregado em CG-EM é a ionização por impacto de elétrons (IE). Na IE a substância de interesse, em fase gasosa, é atingida com grande impacto por elétrons de alta energia (normalmente 70 eV). As moléculas da substância absorvem esta energia desencadeando vários processos, dentre os quais o mais simples é aquele em que o analito é ionizado pela remoção de um único elétron (M^+). Este processo requer tipicamente 10 eV e o restante da energia gera fragmentação das substâncias estudadas (KITSON et al., 1996; ARDREY, 2003).

O íon M^+ é conhecido como íon molecular. Duas das mais importantes propriedades de um íon são a carga (z) e a massa (m). Um espectrômetro de massa mede a relação massa/carga (m/z) de um íon. Esse íon é formado com uma carga unitária positiva e, assim, a razão de troca de massa será equivalente à massa do íon. A massa do íon estará relacionada com a massa molecular relativa da molécula (DAVIS, 1995 *apud* VALENTIN, 2008).

A Cromatografia Gasosa acoplada à um Espectrômetro de Massas (CG/EM) é aplicável a compostos voláteis e termicamente estáveis nas temperaturas relativamente elevadas durante a separação cromatográfica (ARDREY, 2003).

Esse sistema CG/EM é um instrumento capaz de separar misturas em seus componentes individuais e de identificar e dar as respostas quantitativas e qualitativas das quantidades e das estruturas químicas de cada composto (VALENTIN, 2008).

4.7 Ensaio para determinação dos contaminantes provenientes do chorume, da gasolina e do óleo diesel

A seguir, serão apresentadas bases teóricas empregadas na determinação da concentração de cloretos, sulfatos, nitritos, concentração de DBO e compostos BTX, que, quando encontrados em amostras de água em determinadas taxas, podem indicar contaminação e poluição de um corpo d'água. Tal problemática se encontra nos objetivos da presente

pesquisa, que procura avaliar as geomembranas de PEAD quanto à difusão desses compostos contaminantes através delas.

4.7.1 Método de Mohr: determinação de cloretos

Para a determinação da concentração dos cloretos contidos nas amostras de água retiradas mensalmente, foi utilizado o Método de Mohr.

É um método volumétrico desenvolvido no século XVII (GAINES et al, 1984) e determina diretamente as concentrações dos íons cloreto em água (OHLWEILER, 1968ab; JEFFERY et al., 1992).

Nesse método, os íons cloreto das amostras são titulados com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3) na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. Os íons cloreto têm maior afinidade pelos íons prata que pelos íons nitrato, ocorrendo a precipitação do cloreto de prata. Esse é o ponto final da titulação: quando todos os íons Ag^+ se depositam sob a forma de AgCl . O cromato de potássio, utilizado como indicador, também apresenta maior afinidade pela prata que pelo nitrato, porém menor afinidade que o cloreto. Sendo assim, quando todos os íons cloreto da amostra se esgotam, a prata passa a reagir com o cromato e precipita-se na forma de cromato de prata (Ag_2CrO_4) de coloração marrom-avermelhada (Figura 4.13) (MORITA; PIVELI, 1996)

As reações que ocorrem são apresentadas a seguir:

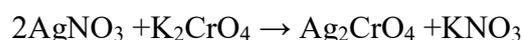
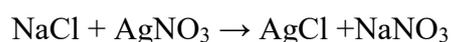


Figura 4.13 - Ponto final da titulação, precipitação do cromato de prata



Fonte: o próprio autor.

Dessa forma, a partir da quantidade necessária de nitrato de prata utilizada para precipitar totalmente os íons cloreto da amostra, é possível determinar matematicamente a quantidade de íons cloreto presentes nas amostras estudadas.

4.7.2 Espectrofotometria (Turbidimetria): determinação de sulfatos

A turbidimetria é um método de medida da redução da transmissão de luz em um meio, causada pela formação de partículas. Ela é determinada graças a um sistema ótico que mede a absorvância de um raio luminoso que atravessa a suspensão.

A quantificação dos sulfatos em uma amostra baseia-se na turbidez formada através da precipitação do enxofre pelo cloreto de bário (BaCl_2), na forma de sulfato de bário (BaSO_4), método turbidimétrico desenvolvido por Tabatabai (1974). A medida de turbidez pode ser realizada utilizando-se um espectrofotômetro na forma de absorvância (A).

Espectrofotometria é o tipo de espectrometria que mede as intensidades das radiações emitidas ou absorvidas pelos sistemas em estudo e é o método de análise óptica mais usado nas avaliações biológicas e físico-químicas.

“O espectrofotômetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto, e uma quantidade conhecida da mesma substância” (PEREIRA et al., 2013). Quando um feixe de luz monocromática atravessa uma solução com moléculas absorventes, parte da luz é absorvida pela solução e o restante é transmitido. A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura da solução – caminho óptico.

“Quando a luz atravessa uma substância, parte da energia é absorvida (absorvância): a energia radiante não pode produzir nenhum efeito sem ser absorvida” (PEREIRA et al., 2013).

Absorvância, também chamada de absorvância, é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em frequência específica. Usualmente, tal propriedade é empregada na análise de soluções em química analítica. “A cor das substâncias se deve à absorção (transmitância) de certos comprimentos de onda da luz branca que incide sobre elas, deixando transmitir aos nossos olhos apenas aqueles comprimentos de ondas não absorvidos” (PEREIRA et al., 2013).

Em geral, um espectrofotômetro possui uma fonte estável de energia radiante (normalmente uma lâmpada incandescente), um seletor de faixa espectral

(monocromatizadores, como os prismas, que selecionam o comprimento de onda da luz que passa através da solução de teste), um recipiente para colocar a amostra a ser analisada (a amostra deve estar em recipientes apropriados como as cubetas e tubos de ensaio) e um detector de radiação, que permite uma medida relativa da intensidade da luz. A base da espectrofotometria, portanto, é passar um feixe de luz através da amostra e fazer a medição da intensidade da luz que atinge o detector. O espectrofotômetro compara quantitativamente a fração de luz que passa através de uma solução de referência e uma solução de teste. Antes de utilizar um espectrofotômetro, sempre é feita uma calibração, que é fundamental para garantir que as medições obtidas no aparelho sejam precisas (BRUNO, 2014).

A Figura 4.14 ilustra o espectrofotômetro utilizado nesta pesquisa.

Figura 4.14 - Espectrofotômetro

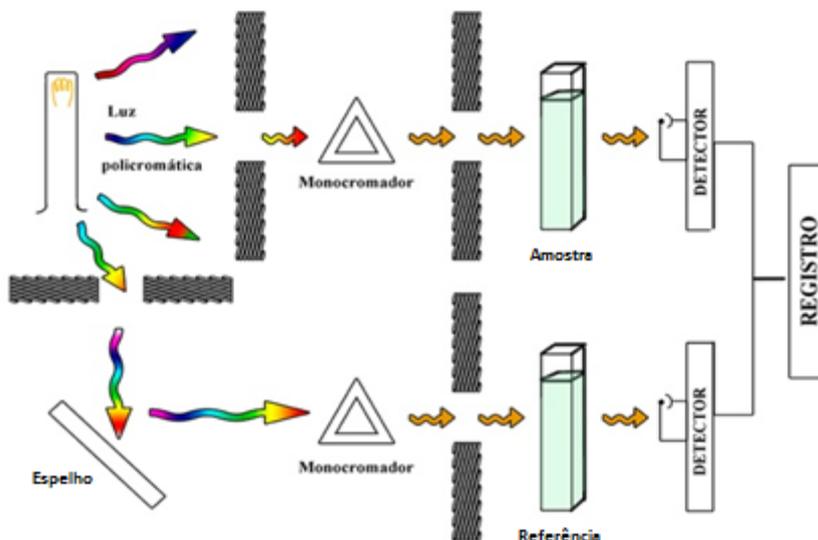


Fonte: o próprio autor.

No caso da determinação de sulfatos em amostras de água, a análise espectrofotométrica é turbidimétrica, ou seja, a dosagem da quantidade de luz transmitida e o cálculo da luz absorvida e, conseqüentemente, da concentração da substância, dependem do número e tamanho de suas partículas (turbidez).

A Figura 4.15 ilustra o funcionamento de um espectrofotômetro.

Figura 4.15 - Funcionamento de um espectrofotômetro



Fonte: www.prolab.com.br (adaptado)

4.7.3 Espectrofotometria (Colorimetria): determinação de nitritos

Quando se faz necessário quantificar substâncias em misturas complexas ou que não absorvam significativamente a luz a nenhum comprimento de onda, utilizam-se os chamados métodos colorimétricos. Neles, uma determinada substância entra em contato com um reagente específico, produzindo, então, uma cor cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração da substância na mistura original (GORDON, 1996).

Assim, da mesma forma que para os sulfatos, a análise da concentração de nitritos também é feita por espectrofotometria, porém, nesse caso, a avaliação é colorimétrica, ou seja, ocorre uma variação da cor do sistema quando há modificação da concentração de certo componente (no caso da avaliação da concentração de nitritos, há a formação de um composto púrpura-avermelhado).

O princípio desse método também é a absorção de luz pela matéria, que permite determinar a concentração de substâncias presentes numa solução e utiliza espectrofotômetro para medição da absorbância de cada amostra a um comprimento de onda específico.

4.7.4 Método Respirométrico: determinação de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)

A DBO de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica, por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumida durante um determinado período de tempo, sob temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20°C é frequentemente usado e referido como DBO_{5,20} (CETESB, 2016).

A DBO é um parâmetro importantíssimo para se avaliar a qualidade das águas, uma vez que a poluição por matéria orgânica torna as águas inapropriadas para consumo. Dessa forma, deve-se avaliar a carga de DBO a que se podem sujeitar as águas subterrâneas e lençóis freáticos presentes abaixo dos aterros sanitários e certificar-se de que as barreiras impermeabilizantes, tais quais as geomembranas de PEAD, estão trabalhando corretamente e impedindo a contaminação das águas pelo chorume gerado pela decomposição dos resíduos depositados nesses aterros.

A DBO é um padrão significativo na classificação das águas naturais e classes menos poluídas em que são exigidos níveis máximos baixos, como consta na legislação federal na Resolução nº357 do CONAMA. Os limites máximos de DBO são 3, 5, 10mg.L⁻¹ para as águas doces de classe 1, 2, 3, respectivamente.

4.7.5 Metodologia para determinação de compostos BTX

A maioria das análises que envolvem amostras reais (ou seja, não apenas padrões analíticos) requer várias etapas da medida da concentração do analito de interesse em um instrumento (UV, HPLC, CG). Entre as várias etapas envolvidas na análise de amostras complexas, algumas comuns são: recuperação, extração e limpeza (*clean up*), concentração, ajustes de condições (por exemplo, pH), ajuste de concentração/volume e outras, antes da medida do analito de interesse (LANÇAS, 2004).

Os procedimentos padrão que envolvem a análise de compostos BTX em amostras podem ser simplificados em separação das soluções padrão (testes de recuperação), procedimentos de extração e limpeza (*clean up*) e, por fim, a análise por Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS).

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros, o uso de materiais de referência, a participação em comparações interlaboratoriais e a realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2007).

Para a análise de compostos BTEX, é comumente utilizado o método de recuperação (RIBANI et al., 2004; CARNEIRO, 2012). Os ensaios de recuperação são utilizados para posterior análise da exatidão do procedimento e na obtenção das curvas de calibração, utilizadas para retornar o valor dos compostos encontrados nas amostras analisadas.

As técnicas convencionais mais utilizadas para a extração de compostos orgânicos em amostras complexas são a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) e a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) (OLIVEIRA et al., 2008).

Os métodos de extração dos analitos de interesse de uma amostra, muitas vezes, podem extrair também compostos que interfiram na análise dos analitos posteriormente. As técnicas de *clean up* podem ser usadas para remover esses interferentes e melhorar a quantificação dos analitos de interesse (KILLOPS, 2005). Ou seja, trata-se de um procedimento de remoção de impurezas das amostras.

Uma vez que a preparação de uma amostra é finalizada (extração e *clean up*), uma grande variedade de técnicas de detecção e quantificação dos compostos do petróleo pode ser utilizada. A Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas é a técnica empregada para a análise de compostos BTX em amostras de água, uma vez que retorna resultados altamente eficientes e precisos, requerendo pequenas quantidades de amostras.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação do processo difusivo na GM de PEAD de 1mm de espessura foi realizado utilizando-se um permeâmetro de alumínio que reproduz um sistema de separação entre um ambiente contaminado e outro não contaminado.

Neste ensaio a GM de PEAD é colocada na interface do permeâmetro como camada impermeabilizante do ambiente contaminado assim permitindo avaliar em laboratório, através da aplicação de métodos para determinação da concentração de substâncias potencialmente perigosas presentes nas amostras de água, anteriormente sem nenhuma contaminação, retiradas do permeâmetro (equipamento).

Para o choro, determinou-se a concentração de cloretos, sulfatos, nitritos e DBO nas amostras de água contaminada, conforme as bases teóricas apresentadas nos itens 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 e 4.7.4, respectivamente.

E a concentração de BTX (benzeno, tolueno e xileno) foi determinada nas amostras do ensaio contendo solo arenoso e argiloso contaminados por gasolina e óleo diesel utilizando-se a Cromatografia Gasosa, teoria apresentada no item 4.7.5 desta Dissertação. Nesse caso, devido a problemas no ajuste da metodologia e à pouca quantidade de amostras disponíveis, não foi possível quantificar o as concentrações de etilbenzeno nas amostras contaminadas.

Os itens seguintes descrevem os materiais e os procedimentos utilizados para a montagem do ensaio de difusão. Em seguida, são apresentadas as metodologias práticas aplicadas para a determinação da concentração dos compostos contaminantes, cloretos, sulfatos, nitritos, DBO e compostos BTX, a fim de demonstrar se houve contaminação da água das amostras pelo processo difusivo dessas substâncias poluentes através das geomembranas de PEAD.

5.1 Materiais

Para a realização dos ensaios de difusão, através da geomembrana de PEAD, das substâncias contaminantes em estudo, foi utilizado um equipamento (permeâmetro), confeccionado com a finalidade de simular um sistema de isolamento ou impermeabilização entre em um ambiente contaminado (solos e choro, gasolina ou óleo diesel) e outro sem contaminação (água destilada/deionizada). Os materiais empregados são descritos nos itens a seguir.

5.1.1 Solos

Foram utilizados dois tipos de solos (arenoso e argiloso) de procedência local. Pelo fato de o solo arenoso possuir partículas mais grosseiras, ele apresenta maior facilidade de liberar componentes em seus vazios, ou seja, não existem forças expressivas de interação com outras moléculas. Por outro lado, o solo argiloso possui argilominerais que apresentam uma interação maior com moléculas de contaminantes. Dessa forma, a utilização de dois tipos de solos é interessante por permitir a comparação dos resultados nesse processo a que se submetem as geomembranas.

Foi necessária a realização do ensaio de granulometria para a caracterização dos solos utilizados. Esse ensaio é caracterizado pela utilização de uma série de peneiras de diferentes aberturas de malha, padronizadas pela ABNT, para caracterização do material grosso (item 6.2). O material grosso é constituído de pedregulho, areia grossa e areia fina. Silte e argila são consideradas materiais finos.

Os solos utilizados (areia e argila) para a realização do ensaio foram previamente preparados, passados na peneira #10, deixados para secar e armazenados.

A caracterização dos solos foi realizada no laboratório de geotecnia da Faculdade de Engenharia de Bauru (UNESP). Foram realizados ensaios de granulometria conjunta de acordo com a ABNT - NBR 7181: Solo - análise granulométrica.

5.1.2 Chorume

O chorume utilizado para a pesquisa foi retirado do aterro controlado da cidade de Bauru – SP, na zona rural, a uma latitude de 22°15' Sul e a uma longitude de 49°08' Oeste, acessado pela Rodovia Marechal Rondon Km 353, ficando a uma distância 15km do centro da cidade.

Os resultados referentes à caracterização do chorume estão apresentados na Tabela 5.1. A análise foi realizada no Laboratório de Hidráulica Geral e Saneamento da UNESP de Bauru. A caracterização inicial do chorume bruto é interessante, uma vez que o que se pretende com esse estudo é analisar a difusão desse composto ou de seus componentes através das geomembranas de PEAD intactas, sendo assim possível comparar quantitativamente esse aspecto difusivo. As análises de $DBO_{5,20}$ e sólidos totais não foram feitas devido às limitações dos laboratórios disponíveis no momento da caracterização do chorume. Pode-se considerar que a $DBO_{5,20}$ é a metade da concentração de DQO.

Tabela 5.1 - Análise química do chorume coletado no aterro sanitário de Bauru/SP

Parâmetros (unidade)	Valor
pH	7,5
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /l)	11500,0
DQO (mg.L ⁻¹)	78250,0
Oxigênio Consumido	3,8
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	1335,6
Nitrato (mg.L ⁻¹)	1057,5
Nitrito (mg.L ⁻¹)	13,3
Zinco (mg.L ⁻¹)	208,1
Cloretos (mg.L ⁻¹)	5331,3
Cobre (mg.L ⁻¹)	215,6
Ferro (mg.L ⁻¹)	216,3
Manganês (mg.L ⁻¹)	425,0
Sulfato (mg.L ⁻¹)	4312,5
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	460,0

Fonte: elaborado pelo autor.

5.1.3 Combustíveis

Foram utilizados gasolina e óleo diesel coletados diretamente da bomba de um posto de serviço da cidade de Bauru – SP.

5.1.4 Geomembranas

As geomembranas foram fornecidas por uma empresa nacional em forma de bobina, como é normalmente comercializada. Foram utilizadas geomembranas de Polietileno de Alta Densidade de 1mm de espessura. Essa escolha se deu pelo fato de que 1mm é a espessura mínima a ser empregada em aterros de pequeno porte.

Rowe et al. (2010a) investigou o efeito da espessura na difusão de antioxidantes em três diferentes espessuras de geomembranas de PEAD (1.5, 2.0 e 2.5 mm). Foi descoberto que a taxa de depleção (ou redução) de antioxidantes diminuiu com o aumento da espessura.

Vale salientar que, em aterros sanitários modernos, a espessura mínima das geomembranas de PEAD é de 1,5mm, porém o sistema que compõe esses aterros é complexo e possui outras camadas de importância estrutural. Nesta pesquisa, buscou-se avaliar simplificadaamente o processo difusivo das geomembranas de PEAD e, dessa forma, a espessura de 1mm foi considerada suficiente para as análises. A Figura 5.1 mostra a geomembrana de PEAD utilizada na pesquisa.

Figura 5.1 - Geomembrana de PEAD de 1mm de espessura



Fonte: o próprio autor.

Adicionalmente, foram realizados ensaios de caracterização nas geomembranas conforme lista a seguir. Os ensaios foram realizados no laboratório de geossintéticos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC – USP).

- a) Determinação da espessura média (ASTM D5199);
- b) Massa por unidade de área (ASTM D3776);
- c) Densidade (ASTM D792).

5.1.5 Permeâmetros

Um permeâmetro é um dispositivo ou equipamento desenvolvido com a finalidade de simular um sistema de isolamento ou impermeabilização entre um ambiente contaminado e outro sem contaminação (VALENTIN, 2008).

Para a realização dos ensaios de difusão, foi utilizado um permeâmetro confeccionado em alumínio, composto por dois compartimentos, adaptado para receber, de um lado (chamado de fonte), solo argiloso e arenoso contaminado com chorume, gasolina ou óleo diesel (chamados fluidos permeantes) e, do outro lado, fluido de composição conhecida – água destilada/deionizada (chamado receptor).

Esses permeâmetros possuem formato de tronco cilíndrico, com diâmetro interno de aproximadamente 93mm, e são alargados e furados nas bordas (para encaixe das geomembranas e posterior fixação dos parafusos). Em um dos compartimentos, foi confeccionado um orifício na extremidade, para posterior recolhimento das amostras. Foram preparadas seis cápsulas, uma para cada tipo de solo e um determinado contaminante, ou seja, três cápsulas contendo solo arenoso contaminado com chorume, gasolina ou óleo diesel e três cápsulas contendo solo argiloso contaminado com chorume, gasolina ou óleo diesel. A Figura 5.2 ilustra o equipamento.

Figura 5.2 - Permeâmetro



Fonte: o próprio autor.

Devido à emissão de gases do chorume, foi verificado que eles causavam pressão interna no equipamento, chegando a empurrar e separar uma de suas partes. Dessa forma, foi executado um pequeno orifício no compartimento que recebeu o solo contaminado com chorume, para

que os gases provenientes deste pudessem se dissipar e, assim, não comprometer o ensaio, como mostra a Figura 5.3 a seguir:

Figura 5.3 - Detalhe do furo para dissipação dos gases

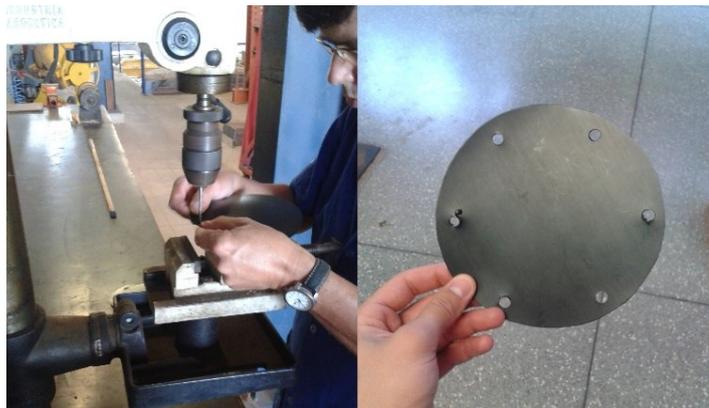


Fonte: o próprio autor.

5.1.6 Ensaio de difusão

Para a montagem do ensaio de difusão, a geomembrana de PEAD de 1mm de espessura foi cortada e furada de forma que se encaixasse corretamente entre as faces do permeâmetro, para posterior fixação dos parafusos. Foi cortada em formato circular com o mesmo diâmetro dos permeâmetros com as bordas alargadas, de modo que ficassem como mostra a Figura 5.4.

Figura 5.4 - Preparação das geomembranas de PEAD (furos para encaixe)



Fonte: o próprio autor.

Com a utilização de uma balança de precisão, em um dos compartimentos do permeâmetro, foi introduzida uma quantidade de 400g de solo, conforme a Figura 5.5.

Posteriormente, no mesmo compartimento, foi introduzida, para cada cápsula com seu respectivo solo, uma quantidade de 400ml de chorume, gasolina ou óleo diesel, como indica a Figura 5.6 (a e b). Esses valores foram obtidos após tentativas e erros, de forma que essas quantidades se encaixassem nas dimensões do equipamento e em quantidades suficientes para a realização dos ensaios.

Figura 5.5 - Pesagem e introdução do solo em um dos compartimentos do permeâmetro



Fonte: o próprio autor.

Figura 5.6 - Introdução do contaminante



a) Chorume



b) Gasolina

Fonte: o próprio autor.

Após a pesagem e introdução dos respectivos solos e contaminantes em um dos compartimentos, a geomembrana de PEAD previamente cortada e furada foi colocada na interface do permeâmetro. Por fim, a outra extremidade do recipiente (com furo para recolhimento das amostras) foi colocada por cima do conjunto e fixada pelos parafusos.

No outro compartimento foram adicionados 200ml de água destilada/deionizada. Esse volume foi testado anteriormente sendo o que melhor se adequava ao tamanho do reservatório. A Figura 5.7 ilustra esse processo. A colocação da água objetiva à verificação do processo difusivo do solo contaminado para a água através das geomembranas de PEAD, que foi avaliada posteriormente por métodos químicos.

Figura 5.7 - Finalização do conjunto, colocação da água destilada/deionizada



Fonte: o próprio autor.

Dessa forma, tem-se a estrutura final do equipamento, a saber: recipiente de alumínio (com um pequeno orifício) contendo solo (argila ou areia) contaminado com choroume, gasolina e óleo diesel; geomembrana de PEAD de 1 mm de espessura; recipiente de alumínio com orifício contendo água destilada.

O ensaio montado foi mantido na posição horizontal, de forma que o pequeno orifício no recipiente que continha o solo contaminado ficasse na parte superior, para que não houvesse vazamento. O ensaio foi conduzido em local fechado com controle de temperatura e umidade via termo higrômetro (temperatura de 23°C e umidade relativa média de 70%). Segundo Rowe (1998), a temperatura das lixívias pode afetar o desempenho dos *liners* em aterros e possui implicações na taxa de difusão dos contaminantes através das geomembranas. Num aterro sanitário, com o aumento da profundidade aumenta-se também a temperatura. Dessa forma, para uma pesquisa futura, seria interessante realizar o ensaio com variação de temperatura, de

forma a se obter resultados mais precisos quanto à difusão dos compostos contaminantes através das geomembranas.

A Figura 5.8 ilustra o ensaio montado (processo difusivo em andamento).

Figura 5.8 - Ensaio montado em ambiente controlado



Fonte: o próprio autor.

5.2 Métodos de análise

Mensalmente, amostras de água foram retiradas pelo orifício, utilizando-se uma pipeta devidamente lavada e seca, e acondicionadas em frascos de 10ml para encaminhamento ao Laboratório de Química Analítica e Materiais Avançados (Departamento de Química – UNESP – Bauru) para a realização das análises para os compostos inorgânicos. Para os orgânicos (BTX), acondicionados da mesma forma, foram encaminhados para análise no Laboratório de Química Analítica e Cromatografia da UNESP Campus Bauru, em que as amostras de água contaminada foram inicialmente submetidas a um processo de extração líquido-líquido, sendo, em seguida, concentradas e submetidas a análise por GC/MS.

Os ensaios de difusão para os solos contaminados por choroume duraram entre 5 e 7 meses. A partir do quinto mês de ensaio passou-se a retirar uma quantidade de aproximadamente 20 ml para cada tipo de solo contaminado por choroume. Tal fato está relacionado à necessidade de se aumentar a precisão da determinação dos diferentes parâmetros:

cloretos, sulfatos, nitritos e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) para as amostras contaminadas de chorume. Foi necessário, também, para a calibração dos métodos aplicados, uma vez que foram feitos testes nas primeiras amostras e algumas precisaram ser descartadas, pois os métodos ainda estavam sendo ajustados e adaptados para este tipo de ensaio. Para compostos BTX, a quantidade de uma amostra mostrou-se suficiente, uma vez que para as análises destas substâncias são empregadas outras técnicas que não exigem grandes quantidades amostrais.

Pela limitação da quantidade de amostra disponível para a análise laboratorial, nesse quesito, para ambos os contaminantes, não foi possível realizar o ensaio em triplicata, porém recomenda-se fortemente que esse procedimento seja feito em outros trabalhos, para avaliação da precisão do método.

O ideal para esse experimento, a fim de se evitar a indisponibilidade de amostras e permitir maior veracidade das informações, era que fosse inserida uma quantidade maior de água destilada/deionizada no compartimento receptor (provavelmente 400ml ao invés de 200ml) e, ainda, que a cada amostragem fosse reinserta a quantidade de água destilada/deionizada no mesmo volume de retirada das amostras, evitando-se a concentração ao final de ensaio.

É interessante ressaltar os conceitos de precisão e exatidão, uma vez que se trata de uma pesquisa que analisa não apenas a presença de tais contaminantes, mas, principalmente, aspectos quantitativos relacionados à difusão dos compostos provenientes do chorume, da gasolina e do óleo diesel através da geomembrana de PEAD em estudo.

Precisão refere-se a quão próximos os resultados ou medidas estão entre si e exatidão indica o quão próximo do valor real (ou valor normalmente aceito como referência) está o valor medido.

Dessa forma, para a comprovação da precisão e exatidão do método, seria de interesse acadêmico que as análises aqui realizadas fossem refeitas numa pesquisa futura para efetiva comparação dos resultados.

Para cada tipo de substância analisada foi utilizado um procedimento experimental diferente. A seguir, serão descritas as respectivas metodologias empregadas na análise desses elementos e as tabelas relacionando as amostras retiradas, as datas e a idade, para cada tipo de solo (arenoso e argiloso) contaminado por chorume, gasolina e óleo diesel.

5.2.1 Procedimento experimental: determinação de cloretos

Método de Mohr – Conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005)

a) Preparação e padronização de solução de nitrato de prata 0,1mol/l:

Preparou-se uma solução de AgNO_3 (previamente seca em estufa a 150°C por 2h) na concentração de 0,1mol/L.

Padronizou-se a solução de AgNO_3 utilizando aproximadamente 0,17 g de NaCl em um erlenmeyer, adicionando-se 80ml de água e 1,0ml de cromato de potássio 5% (indicador). O ponto final da titulação foi considerado quando a cor avermelhada formada persistiu mesmo após intensa agitação.

Para a correção do branco do indicador, adicionou-se 0,5g de carbonato de cálcio e 1,0ml do indicador a um volume de água igual ao volume final da titulação. Titulou-se com a solução de nitrato de prata até que a cor do branco ficasse igual à da solução titulada.

b) Determinação de cloreto em amostras de água:

Foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína a 5ml da amostra de água em estudo, verificando a basicidade da amostra. Quando a amostra se apresentou básica (adição de fenolftaleína gerando coloração rósea), adicionaram-se, cuidadosamente e sob agitação, gotas de ácido sulfúrico 0,1mol/L até que a amostra permanecesse incolor.

Titulou-se lentamente com o nitrato de prata, segundo o procedimento anterior. Calculou-se a concentração de cloretos da amostra em gramas, utilizando as conversões adequadas.

As tabelas 5.2 e 5.3, a seguir, mostram a nomenclatura das amostras para a determinação da concentração de cloretos, e suas respectivas idades, para cada tipo de solo contaminado por chorume.

Tabela 5.2 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por chorume

SOLO ARENOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₃₀	30	26/06/2015
A ₆₀	60	24/07/2015

A ₉₀	90	25/08/2015
A ₁₂₀	120	28/09/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.3 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por chorume

SOLO ARGILOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₆₀	60	24/07/2015
A ₉₀	90	25/08/2015
A ₁₂₀	120	28/09/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.2 Procedimento experimental: determinação de sulfatos

a) Reagentes

a. Solução-estoque de enxofre (contendo 1.000ppm de S): pesou-se 5,434g de K₂SO₄ P.A., seco em estufa, dissolveu-se e completou-se o volume com água deionizada para 1000ml em um balão volumétrico.

b. Soluções-padrão de sulfato: foram preparadas a partir da solução estoque com alíquotas de 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0 e 5,0ml para soluções de 0,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0, 30,0, 40,0 e 50,0ppm de S em balões volumétricos de 100ml.

c. Solução de HCl 6,0 N (contendo 20 ppm de enxofre): em balão volumétrico de 1.000ml, acrescentou-se 200ml de água deionizada, em seguida 500ml de HCl P.A. (d=1,19 g/l) e 0,1087g de K₂SO₄ P.A., seco previamente em estufa. Agitou-se até a dissolução do sal e completou-se o volume com água deionizada.

b) Procedimentos

a. Obtenção da curva de calibração

- Em um erlenmeyer de 125ml, adicionou-se 10ml das soluções-padrão de sulfato (a prova em branco ou solução 0,0ppm de S correspondente a 10ml de água deionizada);

- Em seguida, adicionou-se 1ml da solução de HCl 6,0 N contendo 20ppm de S;

- Juntou-se cerca de 500mg de cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ às soluções e aguardou-se cerca de um minuto sem agitar.

- Agitou-se durante 30 segundos, dissolvendo os cristais, e realizou-se a leitura num prazo máximo de até 8 minutos após a adição do bário, em um espectrofotômetro a 420 nm, zerando a absorbância (A) com água deionizada (prova em branco);

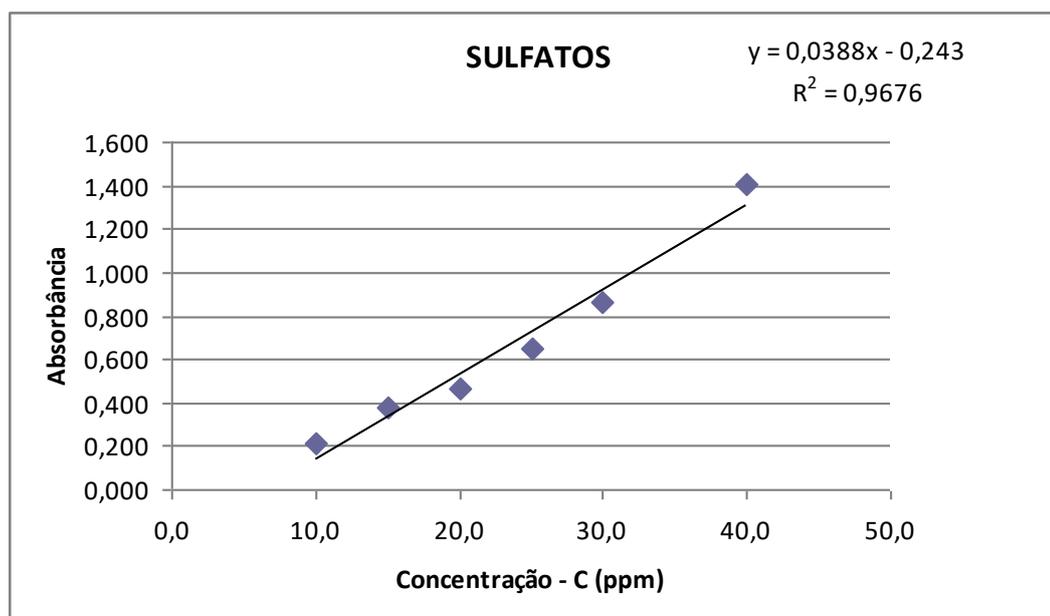
- Colocaram-se, em eixos coordenados, as concentrações de enxofre na abscissa (de 0,0 a 50,0 $\mu\text{g S/ml}$) e, na ordenada, as leituras obtidas (absorbância = A).

b. Amostras de água

- Tomou-se uma alíquota de 2,0ml de amostra de água e procedeu-se conforme o descrito para a obtenção da curva de calibração. Fez-se a leitura dos valores de absorbância (A) gerados pelo espectrofotômetro para cada amostra e, a partir da equação fornecida pela curva de calibração, encontrou-se a concentração de sulfato.

- Para a determinação da concentração de sulfatos nas amostras de água, foi confeccionada a curva de calibração a partir das leituras dos valores de absorbância dos espectrofotômetros, e esses valores foram locados no eixo das ordenadas. No eixo das abscissas, locaram-se as concentrações de enxofre (de 0,0 a 50,0 $\mu\text{g S/ml}$ - ppm), como mostra a Figura 5.9 a seguir.

Figura 5.9 - Curva de calibração para determinação da concentração de enxofre (sulfatos)



Fonte: elaborado pelo autor.

Dados:

$$\text{EQUAÇÃO DA RETA: } Y = A + BX$$

Y = Absorbância

X = Concentração de sulfatos em ppm

$$A = -0,243, B = 0,03884, R^2 = 0,98369$$

A partir da equação da curva de calibração para sulfatos ($Y = -0,243 + 0,03884X$), foi possível determinar a concentração de sulfatos (X) nas amostras de água retiradas dos permeâmetros durante o ensaio e substituem-se os valores de absorbância (Y) lidos a 420nm nos espectrofotômetros.

As tabelas 5.4 e 5.5, a seguir, mostram a nomenclatura das amostras para a determinação da concentração de sulfatos e suas respectivas idades, para ambos os tipos de solo contaminado por choroume.

Tabela 5.4 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por choroume

SOLO ARENOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₃₀	30	26/06/2015
A ₆₀	60	24/07/2015
A ₉₀	90	25/08/2015
A ₁₂₀	120	28/09/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.5 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por choroume

SOLO ARGILOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₆₀	60	24/07/2015
A ₉₀	90	25/08/2015
A ₁₂₀	120	28/09/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.3 Procedimento experimental: determinação de nitritos

Determinação de Nitrito em água – Método da Sulfanilamida e N-(1-naftil) etilenodiamina

O íon nitrito (NO_2^-), em meio ácido (pH entre 2,0 e 2,5), causa a diazotação da sulfanilamida, que formará um complexo de cor vermelho-púrpura com o N-(1-naftil) etilenodiamina.

Aplicação: amostras de água naturais em geral (de abastecimento, residuárias domésticas e industriais e do mar) com concentrações de nitrito entre 0,01 e 0,1 $\text{mg.L}^{-1}\text{NO}_2^-$ em N. Para concentrações superiores, é necessário diluir a amostra. Coletar 500ml de água em recipiente plástico e manter sob refrigeração por no máximo 2 dias. Na estocagem de amostras de água para determinação de nitrito, nunca se deve ácido para a preservação. A determinação deve ser efetuada logo após a coleta, de modo a prevenir a conversão bacteriana do nitrito em nitrato ou amônia. Se necessário, filtrar a amostra em membrana de 0,45 μm . Se o pH não estiver entre 5 e 9, ajustar com HCl 0,1 mol/L ou NaOH 1 mol/L.

a) Reagentes

a. Solução estoque de íons nitrito (100mg NO_2^-/L): em um béquer de 100ml, pesou-se exatamente 0,0150g de nitrito de sódio previamente seco por 2 horas em estufa a 105°C e resfriado em dessecador por 1 hora. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100ml com água bidestilada e deionizada e completou-se o volume (1ml dessa solução contém 0,1mg de NO_2^-).

b. Reagente sulfanilamida: dissolveu-se 0,5g de sulfanilamida em 100ml de ácido clorídrico a 20% (v/v). Manteve-se em frasco âmbar sobre refrigeração.

c. Reagente N-(1-naftil) etilenodiamina: dissolveu-se 0,3g de N-(1-naftil) etilenodiamina em 100ml de ácido clorídrico a 1% (v/v). Manteve-se em frasco âmbar sobre refrigeração.

b) Procedimento

a. Numeraram-se 6 balões volumétricos de 25ml e adicionaram-se volumes de solução de nitrito conforme a Tabela 5.6 a seguir e completou-se o volume com água destilada/deionizada.

b. Fizeram-se as seguintes adições, em todos os balões, inclusive no branco, na ordem indicada:

- 0,5ml de solução de sulfanilamida. Agitou-se e aguardou-se 2 minutos.
- 0,5ml de solução de N-(1-naftil) etilenodiamina. Agitou-se e aguardou-se 10 minutos.

c. Mediu-se a absorvância de todas as soluções em 543nm usando a solução nº1 como branco.

d. Traçou-se a curva analítica com A (Absorvância) x concentração ($\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$), de acordo com os valores contidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Dados para confecção da curva de calibração (nitritos)

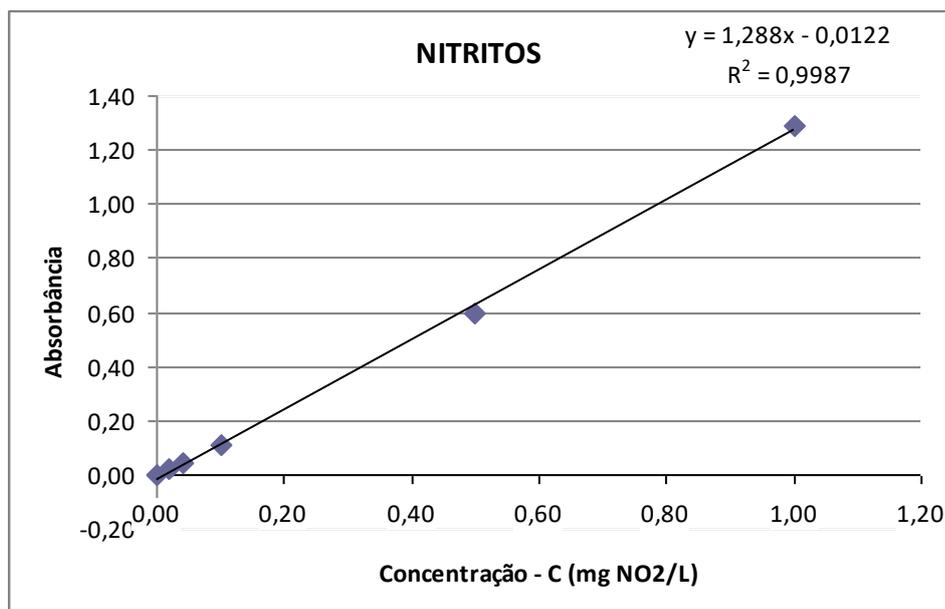
Nº do Balão	Volume (ml) da solução	Concentração
	$1 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$	($\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$)
1 (branco)	-	-
2	0,5	0,02
3	1,0	0,04
4	2,5	0,1
5	12,5	0,5
6	25	1,0

Fonte: elaborado pelo autor.

e. Repetiu-se o mesmo procedimento de adição dos reagentes descrito acima para 25ml de cada amostra de água e, após o tempo de reação, efetuou-se a leitura da absorvância a 543nm. O resultado final foi obtido diretamente da curva de calibração em $\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$. Para a expressão de mg NO_2^- em $\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ utilizou-se a relação: $1 \text{ mg de N} = 3,29 \text{ mg de NO}_2^-$.

Da mesma forma como realizado para os sulfatos, confeccionou-se a curva de calibração para os nitritos, em que constam, no eixo das abscissas, as concentrações padrão de nitrito e, no eixo das ordenadas, suas respectivas absorvâncias, conforme ilustra a Figura 5.10.

Figura 5.10 - Curva de calibração para determinação da concentração de nitritos



Fonte: elaborado pelo autor.

Dados:

EQUAÇÃO DA RETA: $Y = A + BX$

Y = Absorbância

X = Concentração de nitritos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

$A = -0,0122$, $B = 1,288$, $R^2 = 0,9987$

A partir da equação da curva de calibração para nitritos ($Y = -0,0122 + 1,288X$), foi possível determinar a concentração de nitritos nas amostras de água retiradas dos permeâmetros durante o ensaio e, substituindo-se os valores de absorbância lidos a 543nm nos espectrofotômetros, calculou-se a concentração em $\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$.

As Tabelas 5.7 e 5.8, a seguir, mostram a nomenclatura das amostras para a determinação da concentração de nitritos e suas respectivas idades, para ambos os solos contaminados por chumbo.

Tabela 5.7 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por chorume

SOLO ARENOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₉₀	90	25/08/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015
A ₂₁₀	210	21/12/2015
A ₂₄₀	240	25/01/2016
A ₂₇₀	270	29/02/2016

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.8 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por chorume

SOLO ARGILOSO - CHORUME		
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA
A ₆₀	60	24/07/2015
A ₁₂₀	120	28/09/2015
A ₁₅₀	150	26/10/2015
A ₁₈₀	180	23/11/2015
A ₂₁₀	210	21/12/2015
A ₂₄₀	240	25/01/2016
A ₂₇₀	270	29/02/2016

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.4 Procedimento experimental: determinação quantitativa de DBO

Método Respirométrico

A determinação da DBO consistiu em realizar medidas da concentração de oxigênio dissolvido nas amostras, diluídas ou não, antes e após um período de incubação de cinco dias, mantidas no escuro e à temperatura constante, normalmente a 25°C. Quanto maior fosse a quantidade de matéria orgânica biodegradável nas amostras, maior seria o consumo de oxigênio durante os cinco dias de incubação e, portanto, maior seria o valor da DBO.

Neste trabalho, foi utilizada uma alternativa automatizada do método respirométrico para a determinação da DBO das amostras de água retiradas do permeâmetro ao final do

experimento. Essa alternativa utiliza essencialmente a variação da pressão resultante do consumo de oxigênio durante os processos biológicos, segundo Oliveira et al. (2005).

A Figura 5.11 abaixo mostra o aparelho utilizado em laboratório para a determinação da DBO das amostras. Os resultados foram obtidos diretamente pela leitura do aparelho citado.

Figura 5.11 - BODTrack, produzido pela Hach



Fonte: <http://www.hach.com/bodtrak-ii-respirometric-bod-apparatus>

5.2.5 Procedimento experimental: determinação da concentração de compostos BTX

As Tabelas 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, a seguir, mostram a nomenclatura das amostras para a determinação da concentração de BTX em solos arenoso e argiloso contaminados por gasolina e óleo diesel, suas respectivas idades e volume das amostras.

Tabela 5.9 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por óleo diesel

ÓLEO DIESEL – SOLO ARGILOSO			
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA	VOLUME DE AMOSTRA (ml)
A ₃₀	30	23/07/2015	10,27
A ₆₀	62	25/08/2015	9,55
A ₉₀	96	28/09/2015	9,2
A ₁₂₀	125	26/10/2015	10,8
A ₁₅₀	151	23/11/2015	10,73
A ₁₈₀	179	21/12/2015	12,1

A ₂₁₀	213	25/01/2016	9,8
A ₂₄₀	247	29/02/2016	5
A ₂₇₀	269	04/03/2016	3,4

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.10 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por óleo diesel

ÓLEO DIESEL – SOLO ARENOSO			
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA	VOLUME DE AMOSTRA (ml)
A ₃₀	30	23/07/2015	10
A ₆₀	62	25/08/2015	10,25
A ₉₀	96	28/09/2015	9,95
A ₁₂₀	125	26/10/2015	10,98
A ₁₅₀	151	23/11/2015	10,54
A ₂₁₀	213	25/01/2016	10
A ₂₄₀	247	29/02/2016	6,5
A ₂₇₀	269	04/03/2016	9,8

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.11 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo argiloso contaminado por gasolina

GASOLINA - SOLO ARGILOSO			
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA	VOLUME DE AMOSTRA (ml)
A ₃₀	34	30/06/2015	9,85
A ₆₀	62	28/07/2015	10,22
A ₉₀	89	25/08/2015	9,75
A ₁₂₀	123	28/09/2015	9,8
A ₁₅₀	152	26/10/2015	10,7
A ₁₈₀	178	23/11/2015	10,45
A ₂₁₀	206	21/12/2015	12,3
A ₂₄₀	240	25/01/2016	10,55
A ₂₇₀	274	29/02/2016	11,3
A ₃₀₀	296	04/03/2016	11,3

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.12 - Nomenclatura das amostras: cápsulas de solo arenoso contaminado por gasolina

GASOLINA - SOLO ARENOSO			
AMOSTRA	IDADE DA AMOSTRA (dias)	DATA DE COLETA	VOLUME DE AMOSTRA (ml)
A ₃₀	34	30/06/2015	9,8
A ₆₀	62	28/07/2015	10,71
A ₉₀	89	25/08/2015	10
A ₁₂₀	123	28/09/2015	10,39
A ₁₅₀	152	26/10/2015	10,6
A ₁₈₀	178	23/11/2015	10,33
A ₂₁₀	206	21/12/2015	12,2
A ₂₄₀	240	25/01/2016	10,3
A ₂₇₀	274	29/02/2016	11,5
A ₃₀₀	296	04/03/2016	6,55

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.5.1 Extração líquido-líquido

O cálculo da concentração de compostos BTX em solução aquosa é usualmente realizado através de técnicas cromatográficas precedidas de etapas como amostragem, extração e pré-concentração dos analitos (FARHADI et al., 2009). O limite de detecção dessas substâncias é baixíssimo, na faixa de $\mu\text{g. L}^{-1}$ – ng. L^{-1} .

As técnicas tradicionais mais utilizadas para a extração de compostos orgânicos voláteis em amostras complexas são a extração em fase sólida (SPE – *solid phase extraction*) e a extração líquido-líquido (LLE, *liquid-liquid extraction*) (OLIVEIRA et al., 2008).

No presente trabalho utilizou-se hexano para extrair os BTX a partir das amostras de água coletadas.

a) Procedimento Experimental

Inicialmente, 10ml da amostra foram extraídos com 1 porção de 15ml de hexano por extração líquido/líquido. A fase superior orgânica foi coletada e a fase aquosa foi re-extraída com mais uma porção de 15ml de hexano. A Figura 5.12 mostra o processo de extração líquido-líquido (separação bifásica).

Em seguida, o extrato foi coletado e concentrado à secra sob fluxo de nitrogênio, sendo seu volume final ajustado para 1mL de hexano e submetido à análise por GC/MS (Figura 5.13).

Figura 5.12 - Separação da fase bifásica após mistura com hexano



Fonte: o próprio autor.

Figura 5.13 - Evaporação dos béqueres resultantes do funil de separação e preparação das amostras para a cromatografia



Fonte: o próprio autor.

5.2.5.2 Análises GC/MS

As análises foram realizadas num cromatógrafo a Gás da *Agilent Technologies*, série 7890^a, acoplado a um espectrômetro de massa da *Agilent Technologies*, série 5975C. O sistema de aquisição e tratamento de dados foi realizado utilizando *software MSD Productivity ChemStation Data Analysis*. As condições cromatográficas encontram-se descritas abaixo e a figura 5.14 ilustra o cromatógrafo utilizado na pesquisa:

- a) Gás de arraste – Hélio grau de pureza 99,9%;
- b) Vazão – 1,19mL.min⁻¹;
- c) Coluna – DB1-dimetilpolisiloxano (50m x 0,22mm x 0,2µm);
- d) Temperatura do injetor – 250°C;
- e) Temperatura inicial – 45°C;
- f) Tempo de espera a 45°C – 4,5 min;
- g) Rampa de temperatura – 10°C.min⁻¹;
- h) Temperatura final – 100°C;
- i) Tempo total de corrida – 10,00 min.

Figura 5.14 - Detalhe do equipamento de cromatografia gasosa



Fonte: o próprio autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Propriedades físicas e mecânicas da geomembrana

Os resultados dos ensaios das propriedades físicas das amostras de geomembranas de PEAD estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Propriedades físicas das amostras utilizadas

Geomembrana	Espessura (mm)		Gramatura (g/m ²)		Densidade Relativa	
	Amostra	Lodi (2003)	Amostra	Lodi (2003)	Amostra	Lodi (2003)
PEAD 1.00 mm	0.980	0.980	1040	1040	0.953	0.950
CV (%)	2.300	2.500	1.900	2.000	0.900	0.900

CV = coeficiente de variação

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 6.1, é possível observar propriedades físicas como espessura, gramatura e densidade. Os valores mostram que as amostras fornecem resultados que se encontram dentro dos valores usuais da literatura (LODI, 2003).

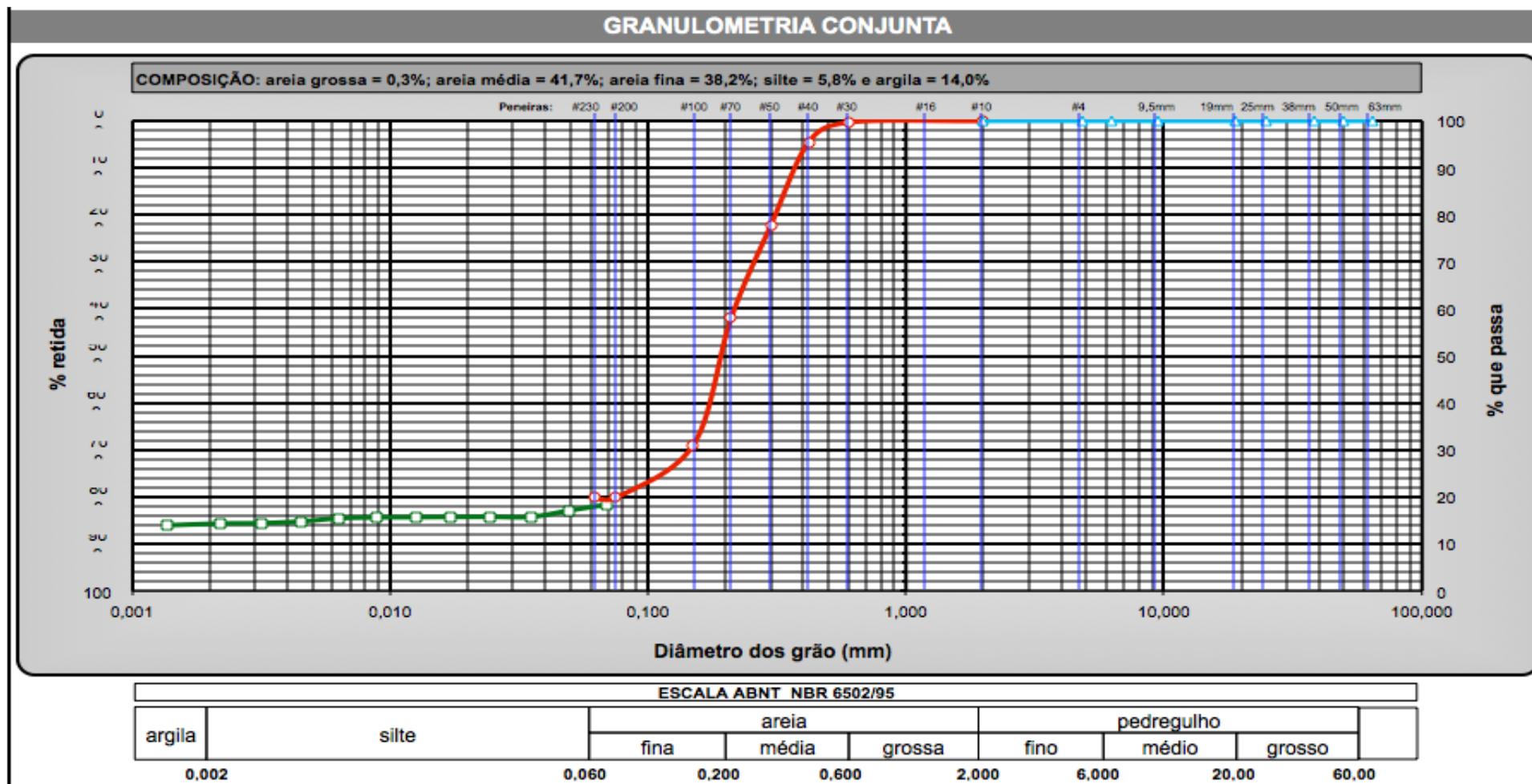
6.2 Classificação dos solos

As Figuras 6.1 e 6.2 ilustram as curvas granulométricas obtidas para os solos arenoso e argiloso, respectivamente. Os solos foram classificados da seguinte maneira:

Solo arenoso: Areia fina argilosa

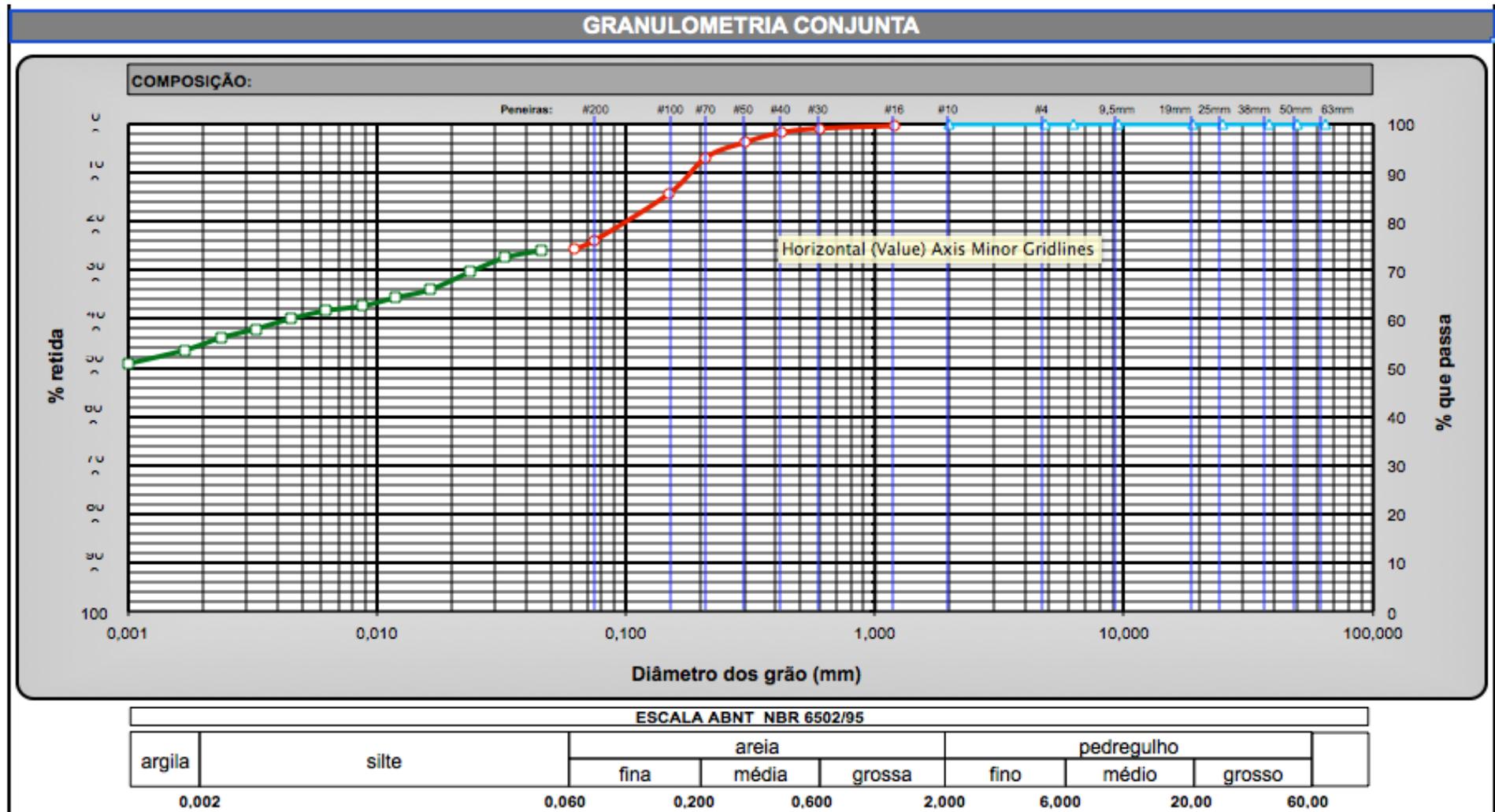
Solo argiloso: Argila siltosa

Figura 6.1 - Curva granulométrica do solo arenoso



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.2 - Curva granulométrica do solo argiloso



Fonte: elaborado pelo autor.

6.3 Concentração de cloretos

6.3.1 Resultados

O resultado das análises de concentração de cloretos nas amostras de água contaminada é apresentado nas Tabelas 6.2 e 6.3 e na Figura 6.3, a seguir. Os resultados foram divididos em duas tabelas por se tratarem de amostras provenientes de ensaios com dois tipos de solo, areia e argila:

Tabela 6.2 - Teor de Cloreto: solo arenoso contaminado com chorume

AMOSTRA	VOLUME AgNO ₃ (lt)	TEOR DE CLORETO (mg)
A ₃₀	1,3 x 10 ⁻³	2,15 x 10 ⁻¹
A ₆₀	1,3 x 10 ⁻³	2,15 x 10 ⁻¹
A ₉₀	1,4 x 10 ⁻³	2,32 x 10 ⁻¹
A ₁₂₀	1,5 x 10 ⁻³	2,48 x 10 ⁻¹
A ₁₅₀	3,0 x 10 ⁻³	4,97 x 10 ⁻¹
A ₁₈₀	3,9 x 10 ⁻³	6,46 x 10 ⁻¹

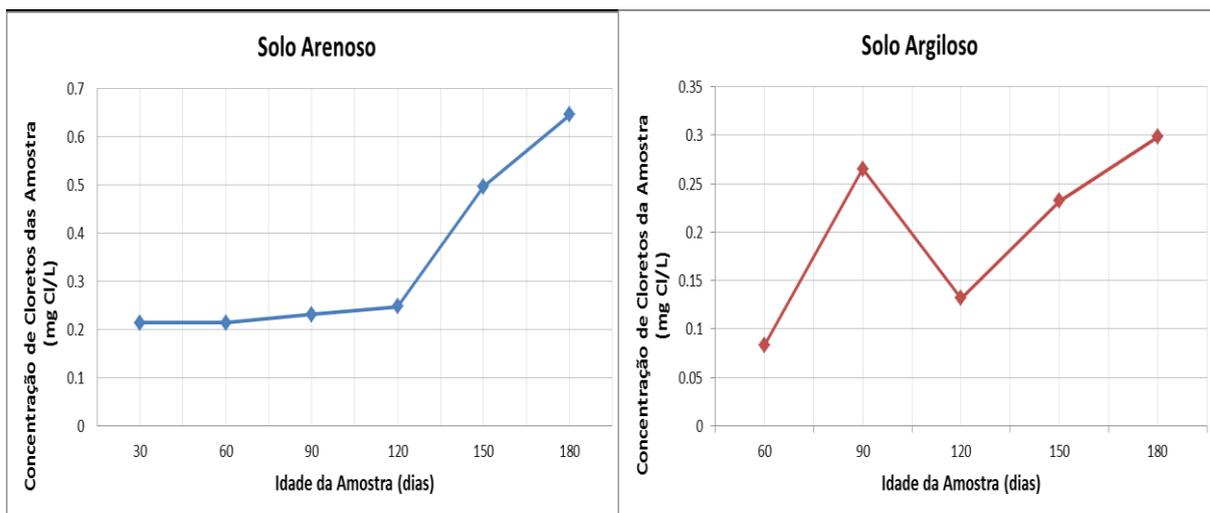
Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.3 - Teor de Cloreto: solo argiloso contaminado com chorume

AMOSTRA	VOLUME AgNO ₃ (lt)	TEOR DE CLORETO mg)
A ₆₀	0,5 x 10 ⁻³	8,29 x 10 ⁻²
A ₉₀	1,6 x 10 ⁻³	2,65 x 10 ⁻¹
A ₁₂₀	0,8 x 10 ⁻³	1,32 x 10 ⁻¹
A ₁₅₀	1,4 x 10 ⁻³	2,32 X 10 ⁻¹
A ₁₈₀	1,8 x 10 ⁻³	2,98 x 10 ⁻¹

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.3 – Teor de cloreto nas amostras



Fonte: o próprio autor.

6.3.2 Discussão

De acordo com a resolução N° 357 do Conama para a Classe I de águas doces, e a resolução N° 396, para águas subterrâneas, também do Conama, ambas próprias para consumo humano, o teor de cloreto máximo não deve ultrapassar 250mg Cl.l^{-1} .

Dessa forma, analisando os resultados obtidos para a concentração de cloretos nas amostras, em ambos os casos, solo arenoso ou argiloso, as concentrações de cloretos não ultrapassaram o limite previsto.

Percebe-se nitidamente que há um aumento da concentração dos cloretos nas amostras, com o passar do tempo, a não ser pela amostra A_{120} , de solo argiloso. Tal discrepância pode ter ocorrido devido a algum erro ou descuido na manipulação da amostra.

O teor máximo encontrado para solo arenoso foi de $0,646\text{mg Cl.l}^{-1}$ e, para solo argiloso, a maior concentração foi de $0,298\text{mg Cl.l}^{-1}$, ambas extremamente distantes da concentração máxima permitida. Esse resultado é compatível com os de Rowe (1995) e Haxo (1990), que demonstraram que a difusão de íons cloreto através da geomembrana é praticamente desprezível.

Em comparação ao chorume bruto, cuja concentração de cloretos era de $5331,3\text{mg.L}^{-1}$ a difusão foi insignificante, comprovando a eficiência da GM em segurar essa substância.

Para ambos os solos, a tendência foi o aumento da concentração de contaminante no receptor. Essas análises foram realizadas num período de até 6 meses. Infere-se, portanto, que, no decorrer de sua vida útil, as geomembranas de PEAD deixariam de ser eficientes na contenção desses contaminantes.

6.4 Concentração de sulfatos

6.4.1 Resultados

Com base na equação da curva de calibração para sulfatos ($Y = -0,243 + 0,03884X$), foi possível determinar a concentração de sulfatos (X) nas amostras de água retiradas dos permeâmetros durante o ensaio, substituindo-se os valores de absorvância (Y) lidos a 420nm nos espectrofotômetros, gerando os resultados mostrados na Tabelas 6.4 e 6.5.

O resultado das análises de concentração de sulfatos nas amostras de água contaminada é apresentado nas Tabelas 6.4 e 6.5 e na Figura 6.4, a seguir. Os resultados foram divididos em duas tabelas, por se tratarem de amostras provenientes de ensaios com dois tipos de solo: areia e argila.

Tabela 6.4 - Teor de Sulfato: solo arenoso contaminado com chorume

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA	CONCENTRAÇÃO EM mg.L ⁻¹
A ₃₀	0,032	7,080
A ₆₀	0,030	7,028
A ₉₀	0,035	7,157
A ₁₂₀	0,109	9,062
A ₁₅₀	0,017	6,694
A ₁₈₀	0,105	8,959

Fonte: elaborado pelo autor.

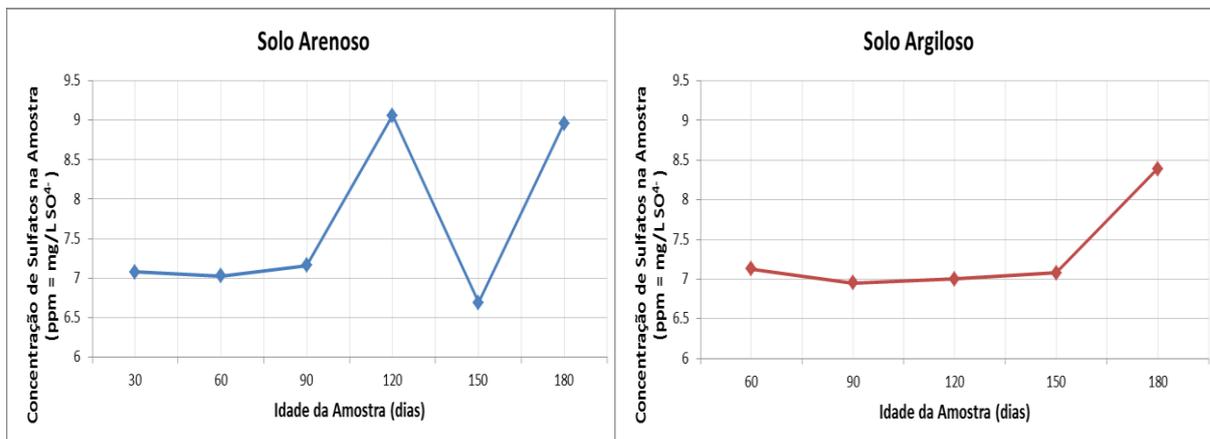
Tabela 6.5 - Teor de Sulfato: solo argiloso contaminado com chorume

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA	CONCENTRAÇÃO EM mg.L ⁻¹
A ₆₀	0,034	7,131
A ₉₀	0,027	6,951

A ₁₂₀	0,029	7,003
A ₁₅₀	0,032	7,080
A ₁₈₀	0,083	8,393

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.4 – Teor de sulfatos nas amostras



6.4.2 Discussão

A primeira característica que se pode notar acerca dos resultados obtidos para a concentração de sulfatos é de que seu teor aumenta, numa tendência mais branda, com o passar do tempo, em relação ao que ocorreu para os cloretos. No caso do solo arenoso, a não ser pela amostra A₁₅₀, devido à um provável erro na manipulação das amostras, a tendência foi o aumento da concentração e aparente estagnação. Para solos argilosos a tendência foi a estagnação, e, apenas na última amostra, A₁₈₀, um aumento de 19,2% em relação à média das concentrações de sulfatos das quatro amostras anteriores. Comparativamente entre os solos, as concentrações não apresentam grande discrepância.

Novamente, segundo as resoluções N^o 357 e 396 do Conama para a Classe I de águas doces e subterrâneas, respectivamente, próprias para consumo humano, a concentração máxima de sulfatos total permitida é de 250mg.L⁻¹ SO₄.

Em comparação com o chorume bruto, cuja concentração de sulfatos era de 4312,5 mg.L⁻¹ após 180 dias, apenas aproximadamente 0,21% dos sulfatos presentes inicialmente se difundiram pela GM, isso desconsiderando a perda por sorção.

Dessa forma, para solo arenoso contaminado com chorume, a amostra de água que demonstrou maior concentração de sulfatos foi a amostra A₁₂₀, com valor 9,062mg.L⁻¹, ou seja, 9,062mg.L⁻¹ de SO₄. Para solo argiloso, a amostra A₁₈₀, com 8,393mg.L⁻¹ de SO₄,

ambos os valores muito abaixo do teor máximo permitido pela resolução vigente, em média, 96,51% menores.

Para ambos os solos, a tendência foi o aumento da concentração de contaminante no receptor. Essas análises foram realizadas num período de até seis meses. Infere-se, portanto, que, no decorrer de sua vida útil, as geomembranas de PEAD deixariam de ser eficientes na contenção desses contaminantes.

6.5 Concentração de nitritos

6.5.1 Resultados

A partir da equação da curva de calibração para nitritos ($Y = -0,0122 + 1,288X$), foi possível determinar a concentração de nitritos nas amostras de água retiradas dos permeâmetros durante o ensaio e, substituindo-se os valores de absorvância lidos a 543nm nos espectrofotômetros, calculou-se a concentração em $\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$.

O resultado das análises de concentração de nitritos nas amostras de água contaminada é apresentado nas Tabelas 6.6 e 6.7, e na Figura 6.5, a seguir. Os resultados foram divididos em duas tabelas, por se tratarem de amostras provenientes de ensaios com dois tipos de solo: areia e argila:

Tabela 6.6 - Teor de Nitrito: solo arenoso contaminado de chorume

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA	CONCENTRAÇÃO ($\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$)
A ₉₀	0,001	0,0204
A ₁₅₀	0,016	0,0218
A ₁₈₀	0,003	0,0118
A ₂₁₀	0,003	0,0118
A ₂₄₀	0,002	0,0110
A ₂₇₀	0,003	0,0118

Fonte: elaborado pelo autor.

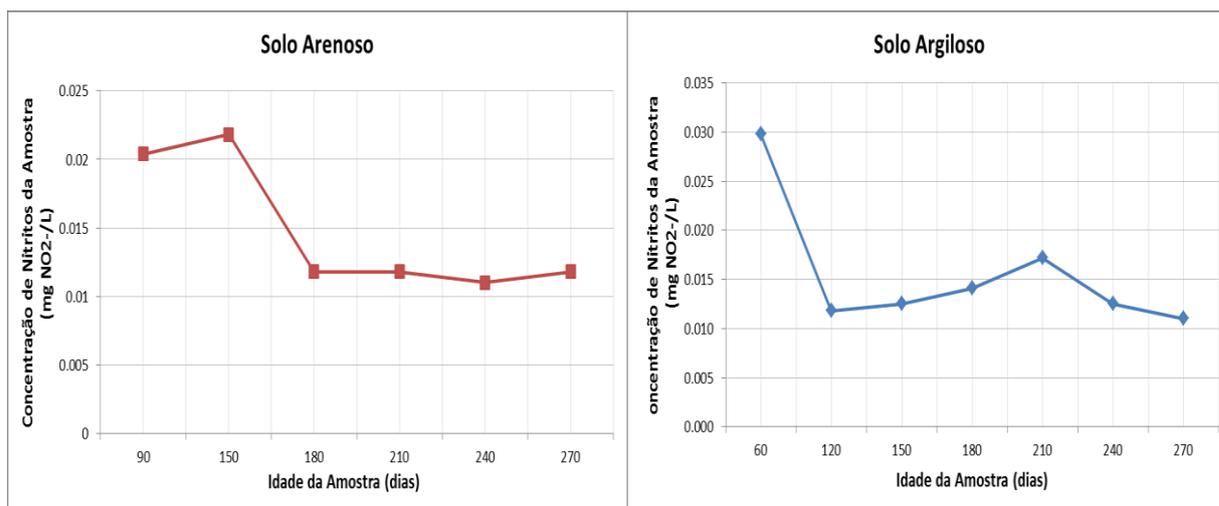
Tabela 6.7 - Teor de Nitrito: solo argiloso contaminado de chorume

AMOSTRA	ABSORVÂNCIA	CONCENTRAÇÃO ($\text{mg NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$)
A ₆₀	0,007	0,0298
A ₁₂₀	0,003	0,0118

A ₁₅₀	0,004	0,0125
A ₁₈₀	0,006	0,0141
A ₂₁₀	0,010	0,0172
A ₂₄₀	0,004	0,0125
A ₂₇₀	0,002	0,0110

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.5 – Teor de nitritos nas amostras



Fonte: o próprio autor.

6.5.2 Discussão

Como exposto anteriormente, segundo o Ministério da Saúde, a água potável deve possuir concentração máxima de 1mg.L^{-1} de N, da mesma forma que a água para consumo humano para o CONAMA (Resoluções 357 e 396).

Sendo assim, analisando os resultados expostos nas tabelas anteriores, tanto para argila, quanto para areia contaminada com lixiviado, os níveis de nitritos encontrados nas amostras estão dentro dos parâmetros limites.

Em comparação ao chorume bruto, cuja concentração de nitritos era de $13,3\text{mg.L}^{-1}$, se considerarmos a máxima concentração encontrada entre todas as amostras, $0,0298\text{mg.L}^{-1}$, a difusão representa apenas 0,224%, desconsiderando-se perdas por sorção na GM. Lembrando que o compartimento para retirada de amostra foi preenchido com água destilada/deionizada, ou seja, a expectativa era de não ser encontrada nenhuma concentração de nenhum contaminante.

É interessante perceber que a concentração de nitritos nas amostras diminuiu com o tempo, e que este fenômeno faz sentido uma vez que, num ambiente isolado (tal qual é, neste caso, o solo contaminado com chorume na presença de oxigênio dentro dos permeâmetros) nas condições ideais, a tendência é a ocorrência da nitrificação, ou seja, processo em que bactérias do tipo *Nitrobacter* presentes oxidam os nitritos (NO_2^-) formando os nitratos (NO_3^-), diminuindo a concentração de nitritos ao longo do tempo (FÉRAY, 2003).

6.6 Concentração de DBO

6.6.1 Resultados

O resultado das análises de concentração de DBO nas amostras de água contaminada é apresentado na Tabela 6.8 a seguir:

Tabela 6.8 - Concentração de DBO nas amostras

Solo	Idade da amostra (dias)	DBO (mg.L^{-1})
Solo Argiloso	250	9,0
Solo Arenoso	250	5,5

Fonte: elaborado pelo autor.

6.6.2 Discussão

Segundo a resolução N° 357 do Conama para a Classe I de águas doces próprias para consumo humano, a DBO_5 a 20 °C máxima permitida é de $3\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$. Dessa forma, fica evidente, pelos resultados apresentados na Tabela 6.8 acima que, após 250 dias de contato com solo contaminado de chorume, a geomembrana de PEAD não foi efetiva em segurar a carga orgânica através dela, ou seja, houve difusão dos compostos orgânicos provenientes do chorume. Vale salientar que a diferença de concentração de DBO entre os dois tipos de solo é alta e que, aparentemente, o solo argiloso facilita parte da difusão de carga orgânica através da geomembrana de PEAD, talvez pela possível reação com seus argilominerais. Isso pode ser explicado pela presença da caulinita nesse tipo de solo. Esse argilomineral facilita o processo advectivo bem como o de difusão permitindo assim um maior fluxo de líquidos e/ou gases.

Mais estudos em relação a esses parâmetros são indicados, uma vez que a análise foi feita apenas uma vez para cada ensaio, devido à falta de amostras disponíveis.

6.7 Concentração de BTX

6.7.1 Resultados

As Tabelas 6.9, 6.10, 6.11 e 6.12, a seguir, apresentam os resultados obtidos para as concentrações dos compostos BTX nas amostras de água contaminadas retiradas dos permeâmetros contendo óleo diesel/solo arenoso, óleo diesel/solo argiloso, gasolina/solo arenoso e gasolina/solo argiloso, respectivamente.

Tabela 6.9 - Concentração de compostos BTX (mg.L^{-1}) nas amostras de água
(diesel/solo argiloso)

DIESEL - SOLO ARGILOSO			
AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	XILENOS
A ₃₀	ND	ND	ND
A ₆₀	ND	ND	ND
A ₉₀	ND	ND	ND
A ₁₂₀	ND	0,01	ND
A ₁₅₀	<0,01	ND	0,01
A ₁₈₀	0,44	<0,01	0,03
A ₂₁₀	0,03	ND	0,11
A ₂₄₀	0,06	0,02	0,15
A ₂₇₀	0,02	0,05	0,17

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.10 - Concentração de compostos BTX (mg.L^{-1}) nas amostras de água
(diesel/solo arenoso)

DIESEL - SOLO ARENOSO			
AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	XILENOS
A ₃₀	ND	ND	ND
A ₆₀	ND	ND	ND
A ₉₀	ND	0,13	<0,01
A ₁₂₀	<0,01	0,44	0,03
A ₁₅₀	0,02	0,22	0,04

A ₂₁₀	0,02	0,38	0,18
A ₂₄₀	0,03	0,33	0,22
A ₂₇₀	0,11	0,4	0,32

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.11 - Concentração de compostos BTX (mg.L⁻¹) nas amostras de água (gasolina/solo argiloso)

GASOLINA - SOLO ARGILOSO			
AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	XILENOS
A ₃₀	ND	ND	ND
A ₆₀	ND	ND	ND
A ₉₀	ND	ND	ND
A ₁₂₀	ND	ND	<0,01
A ₁₅₀	<0,01	ND	<0,01
A ₁₈₀	0,06	ND	0,03
A ₂₁₀	0,05	0,04	0,1
A ₂₄₀	0,09	0,03	0,16
A ₂₇₀	0,15	0,05	0,03
A ₃₀₀	0,19	0,22	0,21

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.12 - Concentração de compostos BTX (mg.L⁻¹) nas amostras de água (gasolina/solo arenoso)

GASOLINA - SOLO ARENOSO			
AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	XILENOS
A ₃₀	ND	ND	ND
A ₆₀	ND	ND	<0,01
A ₉₀	ND	<0,01	<0,01
A ₁₂₀	ND	0,04	0,02
A ₁₅₀	0,03	0,78	0,03
A ₁₈₀	0,06	0,06	0,15
A ₂₁₀	0,12	0,11	0,28
A ₂₄₀	0,17	0,12	0,33
A ₂₇₀	0,23	0,18	0,5
A ₃₀₀	0,35	0,31	0,68

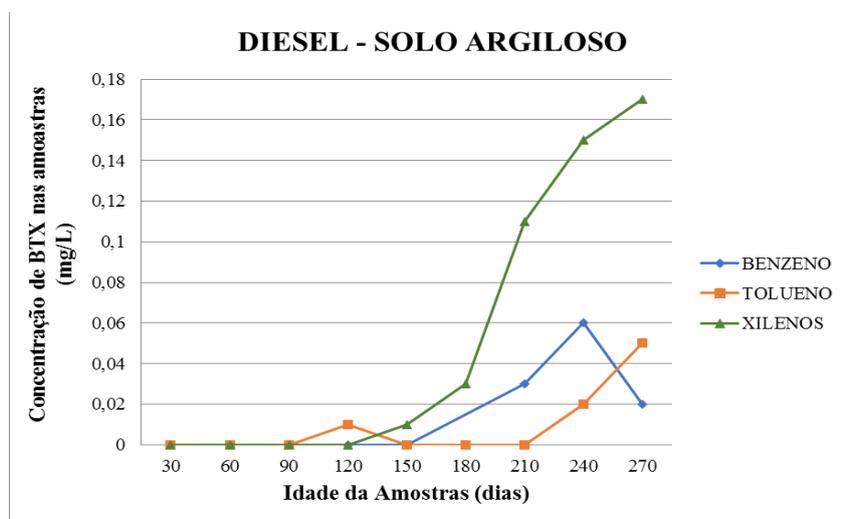
Fonte: elaborado pelo autor.

6.7.2 Discussões

6.7.2.1 Contaminante: Diesel

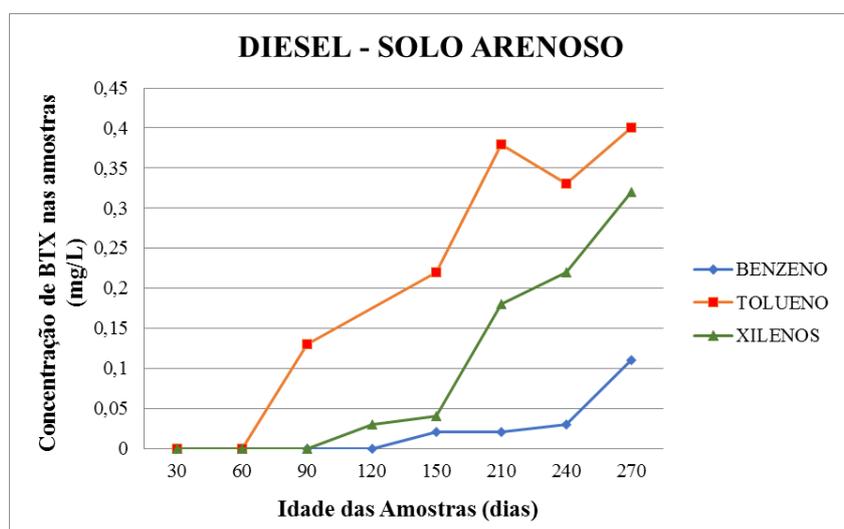
As Figuras 6.6 e 6.7 ilustram graficamente os resultados obtidos expostos nas Tabelas 6.9 e 6.10, respectivamente.

Figura 6.6 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por óleo diesel em solo argiloso



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.7 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por óleo diesel em solo arenoso



Fonte: elaborado pelo autor.

Pontos observados: para todos os hidrocarbonetos aromáticos, as concentrações do receptor aumentaram significativamente durante o teste de difusão, pois houve aumento médio de concentração dessas substâncias ao longo do tempo.

Houve significativa diferença na difusão dos compostos quando comparamos os solos arenoso e argiloso. Para o solo argiloso contaminado com óleo diesel, a substância mais difundida foi o xileno, enquanto que, para o solo arenoso, a substância mais difundida foi o tolueno. Essa diferença pode estar associada a interações moleculares entre as substâncias e a composição do solo, uma vez que o solo argiloso possui argilominerais do tipo caulinita que, como já explicitado, ocasionam maior fluxo advectivo e difusivo em função de cada substância.

Ainda se comparando a difusão entre o xileno e o tolueno, percebe-se que houve maior difusão de tolueno, desconsiderando-se os tipos de solo, possivelmente pelo fato de o mesmo possuir uma estrutura molecular menor que a do xileno. A fórmula molecular do tolueno é C_7H_8 , enquanto que a do xileno é C_8H_{10} , facilitando sua passagem através da geomembrana de PEAD. Pode-se explicar, ainda, que o processo de sorção na GM de PEAD para a substância xileno é maior que para a substância tolueno. Quando a absorção e a adsorção ocorrem simultaneamente, chamamos o efeito de sorção. Absorção é a infiltração de uma substância em um determinado estado em outra substância com um estado físico diferente. Enquanto que a adsorção é a aderência que sofre uma substância na superfície de outra, fisicamente ou molecularmente.

A geomembrana de PEAD possui alta cristalinidade. A cristalinidade torna o polímero mais rígido e mais resistente a penetração de solventes (SANTOS, 2014) e, por isso, era esperado que o benzeno fosse a substância mais difundida através da geomembrana, já que possui a menor estrutura molecular (C_6H_6) e passaria mais facilmente através dela por difusão. Porém, para ambos os solos, foi a que menos difundiu-se. Este resultado pode estar associado ao fato de que na composição percentual de BTX presente no óleo diesel, o benzeno é o que possui menor concentração inicial.

Em termos de concentrações totais (somando-se as concentrações das substâncias analisadas nas últimas amostras), a geomembrana em contato com solo arenoso contaminado por diesel permitiu maior difusão dos contaminantes do que aquela em contato com solo argiloso. A difusão pela geomembrana de PEAD foi em torno de três vezes e meia maior para o solo arenoso contaminado do que para o solo argiloso, indicando que o solo argiloso pode ser determinante na permeação do hidrocarboneto,

por possuir argilominerais capazes de interagir com as moléculas dos compostos, dificulta a difusão dos contaminantes através das geomembranas de PEAD.

A amostra com idade de 180 dias para solo argiloso e substância benzeno, bem como a amostra de 120 dias para solo arenoso e substância tolueno foram desconsideradas graficamente por apresentarem um resultado muito discrepante do padrão esperado. Tal erro provavelmente deve-se ao incorreto manejo das amostras.

A amostra de 270 dias para solo argiloso contaminado por óleo diesel e parâmetro benzeno pode ter apresentado a queda de concentração, devido à pouquíssima amostra disponível ao final do experimento, como pode ser observado na Tabela 6.11, que contém as informações de volume de amostra retirada do permeâmetro para análise.

Comparação com CONAMAS: de acordo com a Resolução nº396 do CONAMA para águas subterrâneas, as concentrações máximas permitidas para compostos BTX, considerando a água para consumo humano são: benzeno, $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,005\text{mg.L}^{-1}$); tolueno, $170\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,170\text{mg.L}^{-1}$) e xileno total (o+m+p), $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,300\text{mg.L}^{-1}$).

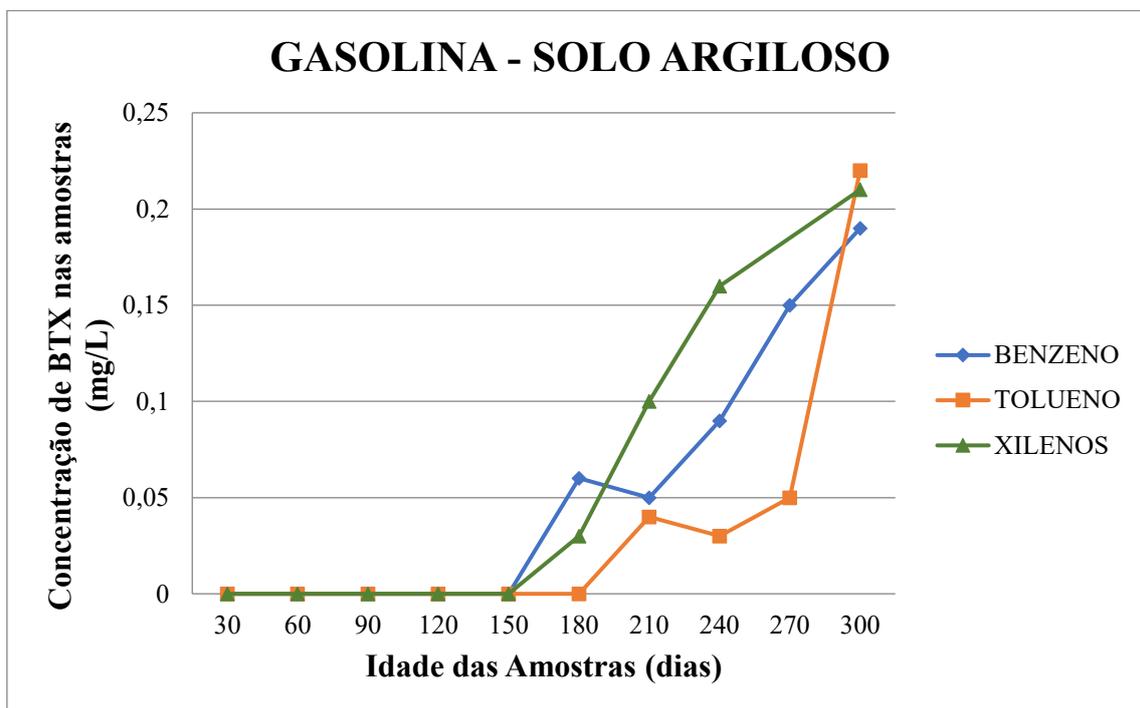
De acordo com a Resolução nº357 do CONAMA para a Classe I de águas doces próprias para consumo humano, as concentrações máximas permitidas para compostos BTX, considerando a água para consumo humano são: benzeno, $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,005\text{mg.L}^{-1}$); tolueno, $2\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,002\text{mg.L}^{-1}$) e xileno total (o+m+p), $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,300\text{mg.L}^{-1}$).

Dessa forma, comparando-se as legislações do CONAMA com os resultados obtidos, ao final de 270 dias, a água das amostras estaria contaminada e imprópria para consumo humano, uma vez que as máximas concentrações encontradas nas amostras contaminadas por BTX provenientes do óleo diesel (descartando-se outliers) foram $110\mu\text{g.L}^{-1}$ de benzeno, $400\mu\text{g.L}^{-1}$ de tolueno e $320\mu\text{g.L}^{-1}$ de xileno total, todas acima do permitido por lei, principalmente o benzeno, cuja concentração máxima na amostra está 22 vezes maior que o aceitável.

6.7.2.2 Contaminante: Gasolina

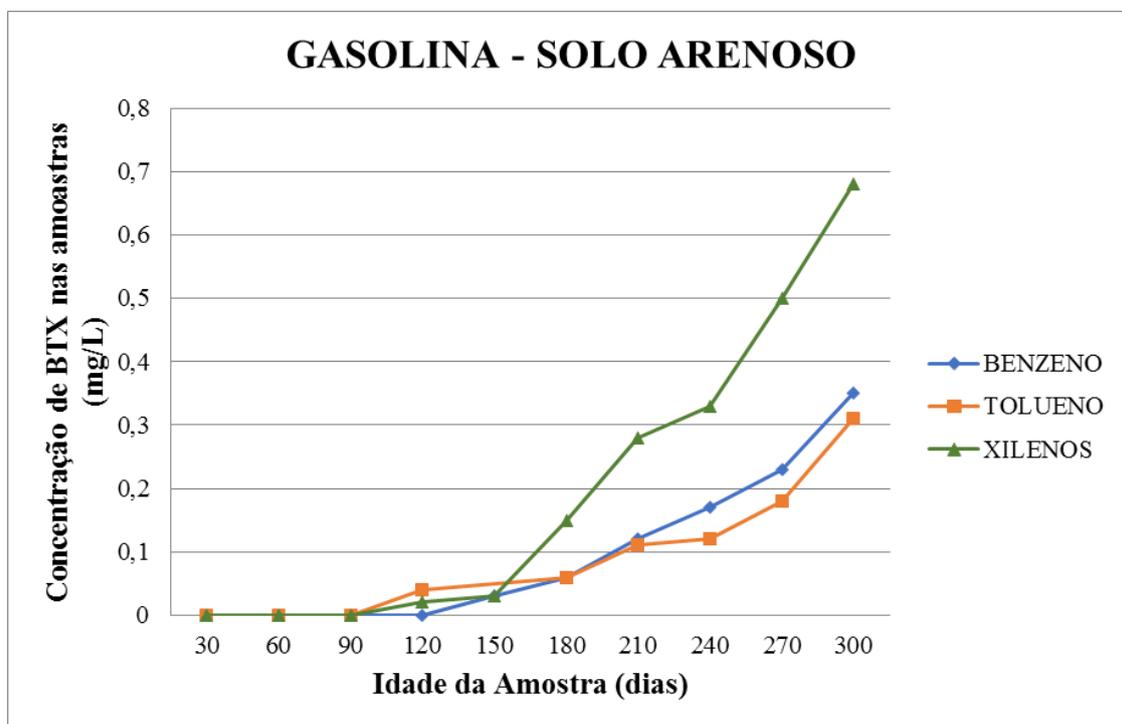
As Figuras 6.8 e 6.9 ilustram graficamente os resultados obtidos expostos nas Tabelas 6.11 e 6.12, respectivamente.

Figura 6.8 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por gasolina em solo argiloso



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6.9 - Concentração de compostos BTX nas amostras contaminadas por gasolina em solo arenoso



Fonte: elaborado pelo autor.

Pontos observados: para todos os hidrocarbonetos aromáticos analisados, as concentrações do receptor aumentaram significativamente durante o teste de difusão, pois houve aumento médio de concentração dessas substâncias ao longo do tempo, conforme é possível visualizar nas Figuras 6.8 e 6.9.

Diferentemente do que ocorreu para as amostras contaminadas por óleo diesel, não houve significativa diferença na difusão das substâncias, comparando-as entre si para ambos os solos. Para o solo argiloso contaminado com gasolina, ao final dos 300 dias de ensaio, as concentrações de tolueno, xileno e benzeno estavam muito próximas, na faixa de $0,21\text{mg.L}^{-1}$, não existindo, portanto, uma substância mais difundida pela GM de PEAD para o solo argiloso, enquanto que, para o solo arenoso, a substância mais difundida foi o xileno. Ainda assim, foi uma diferença muito pequena, se comparada à difusão pela GM em contato com solo contaminado por óleo diesel. Para o solo argiloso, ao final do ensaio, as concentrações de benzeno e tolueno estavam muito próximas, na faixa de $0,33\text{mg.L}^{-1}$.

Novamente, era esperado que o benzeno fosse a substância mais difundida através da geomembrana por possuir a menor estrutura molecular (C_6H_6), mas, da mesma forma que para os solos contaminados por óleo diesel, foi a que menos difundiu-se pela GM de PEAD.

Em termos de concentrações totais (somando-se as concentrações das substâncias analisadas nas últimas amostras), assim como para a GM em contato com solos contaminados por óleo diesel, a geomembrana em contato com solo arenoso contaminado por gasolina permitiu maior difusão dos contaminantes do que aquela em contato com solo argiloso. Porém, dessa vez, a difusão pela geomembrana de PEAD foi em torno de 2 vezes maior para o solo arenoso contaminado do que para o solo argiloso.

A amostra com idade de 270 dias para solo argiloso e substância xileno, bem como a amostra de 150 dias para solo arenoso e substância tolueno, foram desconsideradas graficamente por apresentarem um resultado muito discrepante do padrão esperado. Tal erro provavelmente deve-se ao incorreto manejo das amostras.

Comparação com CONAMAS: de acordo com a Resolução nº396 do CONAMA para águas subterrâneas, as concentrações máximas permitidas para compostos BTX, considerando a água para consumo humano são: benzeno, $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,005\text{mg.L}^{-1}$); tolueno, $170\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,170\text{mg.L}^{-1}$) e xileno total (o+m+p), $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,300\text{mg.L}^{-1}$).

De acordo com a Resolução nº357 do CONAMA para a Classe I de águas doces próprias para consumo humano, as concentrações máximas permitidas para compostos

BTX, considerando a água para consumo humano são: benzeno, $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,005\text{mg.L}^{-1}$); tolueno, $2\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,002\text{mg.L}^{-1}$) e xileno total (o+m+p), $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,300\text{mg.L}^{-1}$).

Dessa forma, comparando-se as legislações do CONAMA com os resultados obtidos, ao final de 300 dias, a água das amostras estaria contaminada e imprópria para consumo humano, uma vez que as máximas concentrações encontradas nas amostras contaminadas por BTX provenientes da gasolina (descartando-se *outliers*) foram $350\mu\text{g.L}^{-1}$ de benzeno, $310\mu\text{g.L}^{-1}$ de tolueno e $680\mu\text{g.L}^{-1}$ de xileno total, todas acima do permitido por lei, principalmente o benzeno, cuja concentração máxima na amostra está 70 vezes maior que o aceitável.

Vale lembrar que estas substâncias, BTX, são extremamente tóxicas aos seres humanos ainda que em baixíssimas concentrações.

A exposição ao benzeno pode causar intoxicação aguda e crônica. O benzeno é um agente mielotóxico regular, leucemogênico e cancerígeno até mesmo em doses inferiores a 1ppm. O quadro clínico de toxicidade do benzeno pode se caracterizar pelo comprometimento da medula óssea, sendo a causa básica de diversas alterações hematológicas (BRASIL, 2006b).

A toxicidade aguda do tolueno e do xileno é semelhante à do benzeno. As vias de exposição são inalação, ingestão e contato com a pele. Os órgãos afetados por essa exposição são o sistema nervoso central, fígado, rins e pele. É narcótico em altas concentrações (BRASIL, 2010).

6.7.2.3 Comparação entre contaminação por óleo diesel e gasolina

Comparando-se os resultados das concentrações das substâncias BTX entre os tipos de contaminantes, percebem-se alguns pontos:

Em termos de concentrações totais, ao final do experimento, somando-se as concentrações dos contaminantes nas últimas amostras do ensaio, percebeu-se que houve maior contaminação da água pela gasolina do que pelo óleo diesel.

Para ambos os contaminantes houve maior difusão através da GM de PEAD em contato com solo arenoso.

Ainda, tanto para contaminação por óleo diesel, quanto por gasolina, as menores concentrações encontradas nas amostras ao final dos ensaios foram as de benzeno.

A tendência foi sempre o aumento da concentração das substâncias contaminantes nas amostras ao longo do tempo, ou seja, se considerarmos um período ainda maior, por

exemplo, tempo de vida útil da aplicação de uma GM em projetos geoambientais, poderíamos inferir que não há garantia de sucesso na contenção da contaminação de solos e águas subterrâneas.

Sugere-se fortemente que os ensaios aqui realizados sejam replicados, de preferência em triplicata, para garantir a eficácia e a eficiência dos métodos utilizados.

E, por fim, para ambos os contaminantes, a técnica de cromatografia gasosa foi efetiva na determinação das substâncias BTX nas amostras de água contaminadas.

6.7.3 Consideração final sobre difusão de BTX e compostos inorgânicos

Os resultados mostram que a técnica como um todo (permeâmetro associado à cromatografia) pode ser utilizada para eventuais pesquisas de contaminação de hidrocarbonetos em contato com geomembranas de PEAD. Nesse sentido, a técnica de cromatografia gasosa foi eficiente na determinação da concentração das substâncias BTX que permearam a geomembrana, comprovando-se a presença do processo difusivo para as três substâncias analisadas.

Assim percebe-se que a geomembrana de PEAD é permeável aos compostos contaminantes presentes no óleo diesel e na gasolina, seja em contato com o solo arenoso ou com o solo argiloso. Porém, notou-se, nesta pesquisa, uma maior facilidade de permeação de contaminantes através da geomembrana em contato com solos arenosos.

Para todos os ensaios, ou seja, GM de PEAD em contato com solos arenoso e argiloso contaminados por chorume, gasolina e óleo diesel, não se levou em consideração a perda por sorção na geomembrana e recomenda-se fortemente que em próximos estudos esse parâmetro seja avaliado, uma vez que, pelo ensaio de compartimentos e pela literatura, sabe-se que essa perda ocorre inevitavelmente.

Nesse estudo, também não foi considerado o efeito da temperatura no processo difusivo, e sabe-se que esse parâmetro influencia fortemente o processo de difusão, uma vez que pode agir como catalizador, alterando a resposta das geomembranas em contato com agentes contaminantes, como ocorre na prática, podendo levar ao aumento da permeação de contaminantes através das GM.

Os ensaios, nesta pesquisa, foram realizados entre 6 e 9 meses e, em face aos resultados obtidos, pode-se especular que, no longo prazo, as geomembranas de PEAD têm a propensão de perder eficiência na contenção de contaminantes, pois, em todos os ensaios, a tendência foi o aumento da concentração dos contaminantes no receptor.

Apesar de serem consideradas impermeáveis, permitiram a difusão de contaminantes através dela.

7 CONCLUSÃO

Face aos resultados obtidos, as principais conclusões podem ser elencadas:

Para as análises químicas nas amostras de água retiradas dos permeâmetros, encontraram-se diferentes concentrações de íons cloreto, sulfato e nitrito, e de DBO, para os dois tipos de solos avaliados.

Os resultados demonstraram que as geomembranas de PEAD de 1mm, se instaladas corretamente, sem furos ou vazamentos, apesar de permitirem a difusão de uma taxa muito pequena dos íons de cloreto, sulfato e nitrito, são capazes de conter o fluxo desses íons em quantidades consideradas contaminantes e poluentes ao solo e às águas, não afetando maleficamente o meio ambiente, nem promovendo riscos à saúde humana.

As concentrações dessas substâncias encontradas nas amostras num período de análise de seis meses não ultrapassaram os limites exigidos pelo CONAMA. Se levar-se em conta somente esse parâmetro, ter-se-á como resultado a eficiência da geomembrana de PEAD de 1mm na contenção dos processos difusivos de compostos inorgânicos.

Para o parâmetro DBO, a geomembrana foi ineficiente na contenção, uma vez que a concentração encontrada na amostra final está acima do permitido por legislação e pelo CONAMA, e essa água seria classificada como contaminada e imprópria para consumo.

Os resultados mostram que a técnica como um todo (permeâmetro associado à cromatografia) pode ser utilizada para pesquisas de contaminação de hidrocarbonetos em contato com geomembranas de PEAD.

O ensaio de difusão, bem como as técnicas de medição utilizadas, foi capaz de avaliar o processo de difusão pela geomembrana. Assim, é possível afirmar que um *liner* de aterro sanitário formado apenas por GM de PEAD (1mm), quando em contato com chorume, não é eficiente na contenção de substâncias poluentes e pode permitir a contaminação dos solos e das águas subterrâneas. Analogamente, na aplicação como impermeabilizante de base de tanques de combustível, por exemplo, a GM de PEAD de 1mm de espessura também não alcança os parâmetros de eficiência desejados na contenção das substâncias contaminantes presentes em combustíveis fósseis.

Obviamente, os resultados obtidos nesta pesquisa referem-se somente ao contexto avaliado, não podendo ser tomados como parâmetros de projetos ou algo similar. Análises mais aprofundadas, com diferentes situações da prática, são necessárias para maior

entendimento do assunto (aplicando uma variação/aumento de temperatura, por exemplo).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos passos, é possível elencar alguns pontos de relevância para pesquisas futuras:

Realização das análises químicas sempre em triplicata para fins de verificação da precisão do método.

Análise de difusão, considerando-se a perda por sorção na geomembrana. Recomenda-se fortemente que, em próximos estudos, esse parâmetro seja avaliado, uma vez que, pelo ensaio de compartimentos e pela literatura, sabe-se que essa perda ocorre inevitavelmente.

Avaliação do efeito da temperatura no processo difusivo. Sabe-se que esse parâmetro influencia fortemente o processo de difusão, uma vez que pode agir como catalizador, alterando a resposta das geomembranas em contato com agentes contaminantes, como ocorre na prática, podendo levar ao aumento da permeação de contaminantes através das GM.

Avaliação do efeito da variação da idade da geomembrana nos ensaios de difusão.

Avaliação do efeito da variação na intacticidade da geomembrana nos resultados do ensaio de difusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CITADAS E CONSULTADAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181/1984**: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8419/1992**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 10318:2013**: Geossintéticos - termos e definições. Rio de Janeiro, 2013.

ALONSO, T.P. **Condutividade hidráulica de solos compactados em ensaios com permeâmetro de parede flexível**. 2005. 113p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2005.

ALVES, L. **Riscos à exposição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados a PM1.0**. Salão UFRGS 2016: SIC - XXVIII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS, Campus do Vale – UFRGS, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96 / E96M-16**. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH OF WATER AND WASTEWATER (APHA). **Standard method for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: America Public Health Association, Washington, D.C. 2005.

ARDREY, R. E. **Liquid chromatography-mass spectrometry: An Introduction**. Wiley: Huddersfield, 2003.

BATHURST, R.J. **Geosynthetics classification**. IGS leaflets on Geosynthetics Applications, 2007. Disponível em: <www.geosyntheticssociety.org> Acesso em 11 jun. 2016.

BRAITHWAITE, A; SMITH, F.J. **Chromatographic methods**. 5 ed. London: Blackie, 1999. p. 6-7.

BRASIL, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2016). Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>> Acesso em 26/06/2018.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – **Resolução N°396/2008, de 03 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação DOU n° 66, de 07/04/2008, págs. 66- 68.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico**. Brasília : Editora do Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Câncer relacionado ao trabalho: leucemia mielóide aguda – síndrome mielodisplásica decorrente da exposição ao benzeno**. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância do câncer ocupacional e ambiental**. Rio de Janeiro: INCA, 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional Do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução nº357, de 17 de março de 2005 publicada no dou nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em 4 fev. 2016.

BRASIL. **Resolução RDC nº 274, de 22/09/2005**. Regulamento Técnico para Águas Envasadas e Gelo. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRUNO, A. N. **Biotecnologia I: Princípios e Métodos Série Tekne**. Artmed Editora, 2014.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTX em biorreatores anaeróbio sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.

CETESB, 2016. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo-1.pdf>> Acesso em 8 fev. 2017.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H. J.; HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v.16, p. 659-718, 2001.

CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**, 2 ed., Clarendon: Oxford, 1975.

FARHADI, K.; TAHMASEBI, R.; MALEKI, R. Preparation and application of the titania sol-gel coated anodized aluminium fibers for headspace solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples. **Talanta**, 77, 1285-1289, 2009.

FÉRAY, C., MONTUELLE, B. **Chemical and microbial hypotheses explaining the effect of wastewater treatment plant discharges on the nitrifying communities in freshwater sediment**. *Chemosphere* 50 919–928. 2003.

GAINES, T. P.; PAKER, M. B.; GASCHO, G. J. Automated determination of chlorides in soil and plant tissue by sodium nitrate extraction. **Agronomy Journal**, Madison, v. 76, n.3, May/june1984, pp. 371 – 374, 1984.

GEROTO, R. E. **Desempenho de camadas de proteção para geomembranas**. 2008. 188 f. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2008.

GORDON, D. B. Spectroscopic techniques. In: **Principles and techniques in practical biochemistry**. K. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

GRIMMER, G. In: **Environmental Carcinogens Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. Chemistry, Biochemistry, Carcinogenicity. Edited by Gernot Grimmer 1983.

GUIMARÃES, A. P. **Estudo sobre a difusão de hidrocarbonetos em materiais microporosos**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE.

HARBERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2006.

HAXO, H. E.; NELSON, N. A. Factors in the durability of polymeric membrane liners. **Proceedings of the International Conference on Geomembranes**, Denver, CO, IFAI Publishers, St. Paul, MN, Vol. II, 1984, pp. 287-292, 1984.

HAXO, H. E. J. R. Determining the transport through geomembranes of various permeants in different applications. **Geosynthetic Testing for Waste Containment Applications**, Koerner, R. M., Editor, ASTM Special Publication 1081, Proceedings of Symposium, Las Vegas, NV, USA, January 1990, pp. 75-94, 1990.

HSUAN, Y. G.; KOERNER, R. M. Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranas. **Journal Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE**, 1998, p. 532-541, 1998.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008 – Revisão 02, 2007.

IUPAC. União Internacional da Química Pura e Aplicada. Disponível em: <https://iupac.org/>. 2018.

JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNY, R. C. V. **química analítica quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. Tese (Doutorado em Química Analítica), Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. s. l.: Blackwell Publishing, 2005.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N.; **Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide**, Academic: London, 1996.

KOERNER, G. R.; KOERNER, R. M. Temperature behavior of field deployed PEAD geomembranes. In: **GEOSYNTHETICS**, 95. Proceedings... Nashville: IFIA. p. 921-937, 1995.

KOERNER, R. M. **Designing with geosynthetics**. 1998. 3th ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall Publ. Co. 1998. p. 426 – 429, 1998.

KOERNER, R. M, LORD, A. E., J. R.; HSUAN, Y. H. **Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation geotextyles and geomembranas**. p. 151-153 – Elsevier Science Publishers LTD, England, 1992.

KOERNER, R. M. **Test standarts and their classification**. 2005. RILEM Report of Technical Committee 103 – MGH – Mechanical and Hydraulic Testing of Geomembranes -Geomembranes: Identification and Performance Testing – Rollin, A. L.; Rigo, J. M., eds., Chapman and Hall, Cambridge, Great Britain, 2005.

LANÇAS, F. M. **Métodos cromatográficos de análise 4, extração em fase sólida**. São Carlos: RiMa, 2004. 10p.

LEITE, A. L. **Migração de íons Inorgânicos em alguns solos tropicais com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**”. 2001. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2001.

LEITE, C. M. B.; BERNARDES, R. S.; OLIVEIRA, S. A. Método Walkley-Black na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por chorume. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 111-115, Apr. 2004.

LOCASTRO, J. K.; DE ANGELIS, B. L. D. Barreiras de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, Brasil, 2016.

LODI, P. C. **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e poli cloreto de vinila (PVC)**. 2003. 284 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, Universidade de São Paulo- USP, São Carlos, 2003.

LODISH, H., BERK, A., ZIPURSKY, S. L., MATSUDAIRA, P., BALTIMORE, D., and DARNELL, J. (2000). **Overview of membrane transport proteins**. In *Molecular cell biology* (4th ed., section 15.2). New York, NY: W. H. Freeman. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK21592/>.

M.-G. PARK et al. Comparison of batch and double compartment tests for measuring voc transport parameters in geomembranas. **Geotextiles and Geomembranes**, p. 1-16, 2012.

MARÇAL, R. **Avaliação da permeabilidade em geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia do Campus de

Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP). Ilha Solteira, 2012.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic gas chromatography**. 2. ed. New Jersey, 2009.

MORITA, D. M.; PIVELI, R. P., "Ânions de interesse nos estudos de controle da qualidade das águas". In: **Caracterização de águas residuárias**. Curso elaborado para a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP. São Paulo, Janeiro, 1996.

OHLWEILER, O. A. **Teoria e prática a análise quantitativa inorgânica**. Brasília: Universidade de Brasília, 1968a, v.2, 536p.

OLIVEIRA, A. R. M. et al. Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p.637-644, 2008.

OLIVEIRA, E. L. et al. "**Métodos respirométricos para o monitoramento de processos biológicos.**" Engenharia Sanitária e Ambiental. Eduardo Luiz de Oliveira, Gianni Andreottola, Paola Foladori, Loris Dallago, Maria Cadonna, p. 14-23, 2005.

PAC, 1995, 67, 1307 – Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (**IUPAC Recommendations 1995**) on page 1341.

PEREIRA, F. K. P.; FACCIO, M. T.; SANTO, J. A. M; ALMEIDA, C. L. A.; ARAÚJO, M. L. M; SILVA, R. O.; ARAUJO, F. T. S. Construção de curva de calibração por padrão externo para determinação de teor de cobre em água potável da cidade Brejo do Cruz – Paraíba por Espectrofotometria de Absorção Molecular. In: **5º Congresso Norte-Nordeste de Química**. Natal – RN – UFRN, 2013.

PETROBRÁS, 2018. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>. Acesso em 02/07/2017.

REBELO, K. M. **Avaliação de camadas de proteção para geomembranas de PVC e PEAD**. 2009. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.

RIBANI, M. et al., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n° 5, p. 771-780, 2004.

ROGERS, C.E. Permeation of gases and vapours in polymers. In: **Polymer Permeability**, J. Comyn, (Ed.), Chapter 2, pp. 11-73, 1985.

ROLLIN, A. L.; RIGO, J. M. **Geomembranes – identification and performance testing**. 1991. Report of Technical Committee 103 – MGH: Mechanical and Hidraulic Testing of Geomembranes – RILEM, Rollin, A. L.; Rigo, J. M., Eds. Chapman and Hall, Cambrige, Great Britain, 1991.

ROWE, R. K. Geosynthetics and the minimization of contaminant migration through barrier systems beneath solid waste. In: **Sixth International Conference on Geosynthetics, Conference Proceedings**, Rowe, R. K., Ed. Atlanta., Georgia, USA, 25 a 29 March, v. 1, pp. 27 – 102, 1998.

ROWE, R. K. Long-term performance of contaminant barrier systems. **Géotechnique**, Vol. 55, n°9, 2005, pp. 631 - 678.

ROWE, R. K., ISLAM, M. Z.; HSUAN, Y. G. Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an PEAD geomembrane. **Geosynthetics International**, 15, N. 2, p. 136-151, 2008.

ROWE, R. K.; HOSNEY, M.S. **A systems engineering approach to minimizing leachate leakage from landfills**. Theme lecture, 9th Int. Conf. on Geosynthetics, Guarujá, Brazil, May 2010, pp. 501 - 510.

ROWE, R. K. **Leachate characterization for MSW landfills**. Proceedings of the fifth International Landfill Symposium, Sardinia, Italy 2, p. 327-344, 1995.

ROWE, R. K. Design and construction of barrier systems to minimize environmental impacts due to municipal solid waste leachate and gas, **3rd Indian Geotechnical Society: Ferroco Terzaghi Oration**. Ind. Geotech. J. 42 (4), 223-256, 2012.

ROWE, R. K.; HRAPOVIC, L.; KOSARIC, N. Diffusion of chloride and dichloromethane through an PEAD Geomembrane. **Geosynthetics International**, Vol. 2, No. 3, p. 507-36, 1995.

ROWE, R. K.; ISLAM, M. Z.; HSUAN, Y. G. Effects of thickness on the ageing of HDPE geomembranes. **ASCE J. Geotech. Geoenviron. Eng.** 136 (2), 299-309, 2010a.

ROWE, R. K.; LAKE, C. B.; PETROV, R. J. Apparatus and procedures for assessing inorganic diffusion coefficients through geosynthetic clay liners. **ASTM Geotechnical Testing Journal**, 23 (2), 2000, pp. 206-214, 2000.

SANGAM, H. P.; ROWE, R. K. **Durability of PEAD geomembranas: a review**. 2002a. *Geotextiles and Geomembranes*, 20, No. 2, 2002, pp. 77 – 95.

SANGAM, H. P.; ROWE, R. K. Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (PEAD) geomembranes. **Canadian Geotechnical Journal**, 30, No. 6, 2002, pp. 1221 – 1230, 2002b.

SANGAM, H. P.; ROWE, R. K. Migration of dilute aqueous organic pollutants through PEAD geomembranes. **Geotextiles and Geomembranes**, 19, No. 6, 2001, pp. 329 – 357, 2001.

SANGAM, H. P. **Performance of PEAD geomembrane liners in landfill applications**. 2001. PhD thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Western Ontario, Ontario, Canada, 400 pp, 2001.

SANTOS, L. S. **Estudo da durabilidade de geomembranas utilizadas na impermeabilização de reservatórios das barragens de rejeito de mineração de ouro.** 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.

TABATABAI, M. A. A rapid method for determination of sulfate in water sample. **Environmental Letters**, v. 7, n. 3, p. 237-243, 1974.

TRIGUEIROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de degradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTX) e fenol.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo/PR.

VALENTIN, A. C.; BUENO, B. S.; LODI, P. C. Uso da cromatografia gasosa para avaliação da difusão em membrana de polietileno de alta densidade (PEAD) em contato com hidrocarboneto. **Jornal Ciência e Engenharia**. Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos. 2012.

VALENTIN, C. A. **Estudo da degradação de geomembrana de polietileno de alta densidade de 2,5 mm de espessura frente à gasolina, óleo diesel e álcool combustível.** 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

VÉKEY, K.; *J. Chromatogr., A* 2001, 921, 227.

VERTEMATTL, J.C. **Manual brasileiro de geossintéticos.** 1. ed. Editorial Edgard Blücher, São Paulo, 2004.