

Aplicação do Método da Camada Contaminada Equivalente a Resultados de Ensaio de Difusão em Solos Típicos do Distrito Federal

Yuri Paula Leite Paz

Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, yuripaz@gmail.com

Luan Carlos de Sena Monteiro Ozelim

Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, luanoz@gmail.com

André Luís Brasil Cavalcante

Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, abrasil@unb.br

RESUMO: Em situações de aplicação de *liners* para contenção de contaminação, onde são esperadas baixas velocidades advectivas, a difusão tem se mostrado extremamente relevante para o transporte de contaminantes. A forma mais comum de determinação da componente difusiva do fluxo de contaminantes é pela realização do ensaio de fluxo exclusivamente difusivo pelo método do reservatório único. A obtenção do coeficiente de difusão a partir do ensaio, todavia, não segue nenhuma recomendação bem estabelecida. Recentemente, Paz (2015) apresentou uma nova solução da equação que descreve o transporte de contaminantes reativos no solo quando há fluxo unicamente difusivo, a partir das condições inicial e de contorno adequadas ao ensaio de difusão pelo método do reservatório único. Nessa solução, o reservatório contendo solução contaminante é contemplado no domínio de análise por meio de artifício que considera uma espessura de solo contaminado equivalente à solução, razão pela qual convencionou-se chamá-la de solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE). Para verificar a validade da utilização dessa solução na determinação do coeficiente de difusão do solo, foram ajustados à solução CCE as variações da concentração de contaminante no reservatório ao longo do tempo dos ensaios de realizados por Gurjão (2005), nos quais é avaliada a difusão de cobre e zinco em diversos tipos de solo do DF. Em seguida, ajustou-se aos mesmos dados a solução apresentada por Rowe et al. (2004) e os resultados dos ajustes foram comparados. A partir dos ajustes, pôde-se observar que os valores obtidos para os coeficientes de difusão de cada contaminante nos solos ensaiados considerando a solução CCE, conforme esperado, situaram-se abaixo dos limites máximos definidos pelos coeficientes de difusão em solução aquosa livre a 25°C. Na maior parte dos ajustes realizados considerando a outra solução, no entanto, os coeficientes de difusão obtidos situaram-se acima desse limite.

PALAVRAS-CHAVE: Transporte de Contaminantes, Ensaio de Difusão, Coeficiente de Difusão, Difusão Molecular.

1 INTRODUÇÃO

As soluções de engenharia empregadas para evitar ou conter a contaminação do solo e das águas visavam, inicialmente, apenas a redução da condutividade hidráulica do sistema (SHACKELFORD, 2014).

Apenas posteriormente, segundo Shackelford (2014), foi reconhecida a importância do transporte por difusão em materiais de baixa permeabilidade, como *liners* de argila, onde também baixas velocidades são desenvolvidas. Esse mecanismo de transporte mostrou-se extremamente relevante em várias aplicações,

sendo, muitas vezes, determinante no projeto de sistemas de contenção de contaminação.

Quando se deseja estudar o efeito da difusão separadamente dos outros, seja para aplicações onde o fluxo difusivo é o principal responsável pelo transporte de contaminantes ou quando se quer distinguir os efeitos dispersivos proporcionados pela difusão daqueles oriundos da dispersão mecânica, é útil a realização de ensaios em que o fluxo de contaminantes ocorra somente por difusão. Esses ensaios são realizados de forma a impedir que velocidades advectivas sejam desenvolvidas e, portanto, que o transporte de contaminantes seja influenciado apenas pelo efeito do gradiente de concentrações e pelo retardo.

Dentre os diversos métodos para realização destes ensaios, o mais comum, pela facilidade na execução e obtenção dos resultados, é o chamado método do reservatório único (SHACKELFORD & DANIEL, 1991b). Para a interpretação dos resultados, no entanto, é necessário o emprego da solução da equação diferencial parcial que descreve o transporte de contaminantes por fluxo difusivo com retardo. Recentemente foi desenvolvida e apresentada por Paz (2015) uma nova solução da referida equação diferencial considerando a condição inicial e as condições de contorno aplicáveis ao ensaio com fluxo unicamente difusivo pelo método do reservatório único, chamada de Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE). A solução CCE foi apresentada como alternativa a aplicação de soluções usualmente adotadas, que apresentam maior dificuldade de implementação e, muitas vezes, requerem a utilização de programas específicos.

Ensaio de difusão pelo método do reservatório único foram realizadas por Gurjão (2005) utilizando soluções contaminantes de cobre e zinco com objetivo de estudar características geoambientais de solos tropicais encontrados no Distrito Federal. Para análise dos resultados e determinação do coeficiente de difusão, Gurjão (2005) utilizou a solução implementada no programa POLLUTE, com relatos da autora de dificuldades no ajuste e na interpretação dos resultados.

O objetivo deste artigo é, portanto, ajustar os resultados dos ensaios realizados por Gurjão

(2005) à Solução CCE e obter faixas de ocorrência do coeficiente de difusão de solos tropicais tipicamente encontrados na região do Distrito Federal. Espera-se ainda verificar quais dos solos ensaiados são mais adequados para emprego em situações que se aproximam a de fluxo apenas difusivo com retardo por sorção considerando os contaminantes utilizados. Em seguida, espera-se comparar a aplicação da solução desenvolvida por Paz (2015) com uma solução similar à utilizada no programa POLLUTE, apresentada por Rowe et al. (2004).

2 TEORIA DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO

Para a compreensão do processo de transporte de contaminantes, é útil avaliar o acúmulo da massa de soluto no referido volume em volume elementar representativo do solo em um pequeno intervalo de tempo. Considerando o princípio da conservação de massa, a variação da massa de contaminante no volume seria igual ao fluxo de soluto que entra no elemento menos o fluxo de soluto que sai, incluindo, ainda, a perda ou ganho de soluto devido a reações que podem ocorrer em seu interior.

Com essa abordagem, conforme apresentado por Freeze and Cherry (1979), os processos físicos de advecção, dispersão mecânica e difusão influenciam os fluxos de entrada e saída do elemento. Já os processos bio-físico-químicos, que incluem reações químicas, biológicas, interações físicas ou mesmo o decaimento radioativo, estariam relacionados ao ganho ou a perda de massa de soluto no elemento.

Uma solução que considere todos os processos bio-físico-químicos pode tornar-se bastante complexa e algumas das reações podem apresentar, em casos específicos, pouca influência no transporte total resultante. De todo o universo de reações possíveis, as reações de sorção e o decaimento radioativo são considerados com maior frequência nos modelos adotados (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a). Para algumas análises, no entanto, considera-se que a meia vida dos contaminantes estudados é consideravelmente

maior do que a duração dos ensaios realizados e do horizonte de projeto considerado. Segundo Shackelford (2014), essa consideração permite que o decaimento seja frequentemente desconsiderado sem que haja prejuízos significativos na acurácia dos modelos para os contaminantes usualmente analisados.

Sendo assim o transporte de contaminantes, que considera a advecção, a dispersão hidrodinâmica, com suas componentes difusiva e de dispersão mecânica, e a sorção em um modelo unidimensional, considerando um meio saturado, é representado, segundo Freeze & Cherry (1979), pela Equação (1):

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -\frac{v_p}{R} \frac{\partial c_w}{\partial x} + \frac{D_{dh}}{R} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (1)$$

onde, c_w = concentração média de soluto na fase líquida [$M.L^{-3}$]; t = variável tempo [T]; v_p = velocidade média de percolação do solvente [$M.T^{-1}$]; R = fator adimensional de retardo, a depender do modelo de isoterma de sorção considerado; x = variável espaço [L]; D_{dh} = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$];

Observa-se que o termo negativo da equação representa, caso desconsidere-se o efeito do retardo, o transporte advectivo, onde o deslocamento do soluto é proporcionado pelo fluxo do solvente apresentando velocidade é igual à velocidade média de percolação (v_p). O sinal negativa indica que a velocidade é proporcional mas com sentido contrário ao gradiente hidráulico estabelecido.

Já termo positivo representa um mecanismo de transporte relacionado a tendência ao espalhamento macroscópico com relação à trajetória esperada de um fluxo unicamente advectivo, chamado de dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica é resultado da influência conjunta de dois mecanismos microscópicos: a dispersão mecânica, que se deve, segundo Bear (1972), à existência de variações tanto de magnitude quanto de direção da velocidade real de fluxo (v_p) em pontos diferentes do fluido, e a difusão molecular, que, por sua vez não está relacionada à velocidade de percolação e acontece mesmo na ausência do movimento advectivo.

A difusão molecular é gerada a partir da existência da energia térmico-cinética natural das moléculas a temperaturas acima do zero absoluto e relaciona-se ao gradiente de concentrações existente e, Segundo Crank (1975), é resultado do movimento aleatório de moléculas. Em uma solução em que há gradientes de concentração de soluto esse movimento aleatório permite que, em um determinado intervalo de tempo, na média, mais moléculas saiam das regiões de maior concentração em direção às regiões de menor concentração do que o contrário. Assim, é observada a transferência da massa de soluto por difusão na direção contrária ao gradiente de concentrações.

Além dos mecanismos advectivos e dispersivos, não se pode desconsiderar sem prejuízos ao modelo, os efeitos de mudança na concentração gerada por reações bio-físico-químicas que podem ocorrer no solo (BOSCOV, 2008). As mudanças de concentração podem ocorrer por reações que acontecem unicamente na fase aquosa do sistema ou envolver a transferência de massa de soluto da fase líquida para as fases sólida e gasosa.

2.1 Ensaio com Fluxo Exclusivamente Difusivo pelo Método do Reservatório Único

Tendo em conta a importância da difusão seja no transporte de contaminantes em solos finos ou em situações onde o gradiente hidráulico é baixo, faz-se necessária a avaliação da difusão separadamente dos outros mecanismos de transporte. Nesse sentido, diversos ensaios com fluxo unicamente difusivo já foram utilizados e muitos deles encontram-se descritos por Shackelford (1991). No entanto, por sua facilidade de execução, o método de ensaio mais empregado com o objetivo de determinar o coeficiente de difusão efetiva (D^*) para amostras de solo compactado é o do reservatório único.

No ensaio de fluxo apenas difusivo com reservatório único, segundo montagem realizada por Barone et al (1992) e apresentada de forma esquemática na Figura 1, uma amostra indeformada ou compactada de solo é

posicionada em uma célula cilíndrica, tomando o cuidado de garantir a estanqueidade no contato entre o solo e a célula e, então, é promovida a saturação da amostra por imersão.

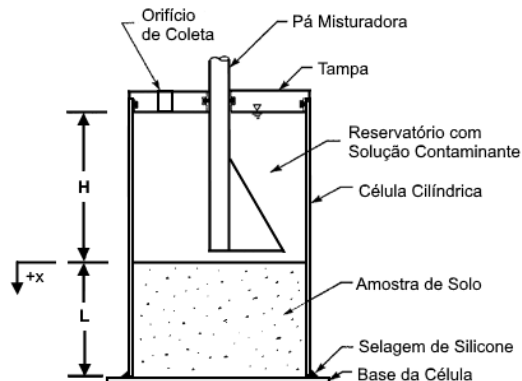


Figura 1. Representação esquemática do Ensaio de Difusão com Reservatório Único. (Modificado – BARONE et al., 1989).

Conforme se pode observar na Figura 1, rente à face inferior do solo é fixada a base e promove-se, em seguida, a selagem do contato entre o molde cilíndrico e a base por meio da aplicação de silicone, garantindo a estanqueidade do sistema. Posteriormente, uma solução contaminante de determinada concentração inicial (c_0) é introduzida no reservatório da parte superior da célula até uma altura H e, então, o topo da célula é vedado por meio de uma tampa acoplada a uma pá misturadora que garantirá a homogeneidade da solução contaminante durante todo o ensaio.

Mantendo a temperatura constante, permite-se, em seguida, que o contaminante migre para o solo enquanto, em intervalos de tempo pré-definidos, pequenas amostras da solução contaminante são retiradas através do orifício existente na tampa superior para que leituras da concentração no reservatório sejam realizadas.

Pelas características do ensaio apresentado, é possível notar que um modelo que considere o transporte unidimensional de contaminantes com fluxo unicamente difusivo, além do retardo por sorção, consiste em uma boa aproximação da situação observada.

2.2 Equação do Transporte Unidimensional de Contaminantes por Difusão com Retardo

Considerando que, no ensaio descrito, o fluxo

se dá unicamente por difusão, uma vez que velocidades advectivas não são desenvolvidas, a aplicação da Equação (1) ao caso específico do ensaio toma a seguinte forma:

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

onde D^* é coeficiente de difusão efetiva no solo [$L^2.T^{-1}$].

Observa-se que, na ausência da velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_{dh}) torna-se o coeficiente de difusão efetiva já que, conforme esperado, a dispersão mecânica é nula.

Como é comum encontrar na literatura coeficientes de difusão de contaminantes em solução livre (D_0) para diversas espécies contaminantes, é útil correlacioná-lo com o coeficiente de difusão em meio poroso (D^*) através da tortuosidade aparente (τ_a) conforme apresentado na Equação (3).

$$D^* = \tau_a D_0 \quad (3)$$

Essa correlação permite a realização de estimativas do coeficiente de difusão bem como possibilita a comparação do efeito da difusão de um contaminante em solos diferentes.

Como em meios porosos o transporte de contaminantes por difusão molecular é mais lento do que em solução livre, o fator de tortuosidade aparente pode variar no intervalo de 0 a 1, sendo o limite superior o caso em que coeficiente em meio poroso iguala-se ao em solução livre.

O fator de retardo (R) presente nas equações (1) e (2) representa o atraso da movimentação da contaminação no meio devido à transferência de massa de contaminada fase líquida para a fase sólida do solo. Seu cálculo depende do comportamento da sorção com a variação de concentração na solução. A essa variação dá-se o nome de isoterma de sorção e o seu comportamento dependerá, entre outros fatores, da variação de concentração considerada.

Em ensaios laboratoriais como o ensaio de difusão, há controle sobre as condições de ensaio de forma que níveis de concentração

suficientemente baixos podem ser induzidos para que o comportamento da sorção seja descrito pela isoterma linear. Essa consideração gera vantagens de manipulação matemática das equações que descrevem o fenômeno do transporte de contaminantes e pode, muitas vezes, viabilizar a obtenção de soluções para a equação diferencial do transporte de contaminantes. Na situação em que é válida a consideração da isoterma linear, o fator de restardo é obtido de acordo com a seguinte equação:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (4)$$

onde, ρ_d = massa específica aparente seca, definida como a massa do solo seco sobre o seu volume total [$M.L^{-3}$]; K_d = coeficiente de distribuição [$L^3.M^{-1}$]; n = porosidade do solo [adimensional];

Para o ajuste dos resultados do ensaio de difusão e consequente determinação do D^* , faz-se necessária que a Equação Diferencial Parcial da Equação (2) seja resolvida considerando as condições iniciais e de contorno próprias do ensaio.

Considerando a condição inicial de solo não contaminado e concentração constante no reservatório, além das condições de contorno de fluxo nulo tanto na base da amostra quanto no topo do solo contaminado, representando a estanqueidade da base da célula e a migração de contaminante exclusivamente do reservatório para o solo, Paz (2015) desenvolve e apresenta a chamada solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE) reproduzida na Equação (5). O nome da solução faz referência ao sistema equivalente considerado, onde a solução contaminante do ensaio é representada por uma determinada espessura de solo (b) permitindo sua inclusão no domínio de análise sem que haja variação do coeficiente de difusão ao longo da profundidade.

$$\frac{c_w(x,t)}{c_o} = \frac{b}{L+b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{1}{m'} \sin\left(\frac{b.m'.\pi}{L+b}\right) \cdot \cos\left(\frac{m'.\pi.x}{L+b}\right) \cdot \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m'.\pi}{L+b}\right)^2 . t\right) \quad (5)$$

onde b = espessura de solo equivalente à solução contaminante [L]; L = espessura da amostra de solo; m' = índice do somatório da aproximação [adimensional]; D_p^* = coeficiente de difusão da pluma de contaminação dado por D^*/R [$L^2.T^{-1}$].

A Equação (5) descreve a variação da concentração de soluto na fase aquosa do solo em qualquer tempo e profundidade, considerando a origem do eixo “ x ” das posições conforme representado na Figura 1. Como a solução considera as condições adequadas do ensaio de difusão, o coeficiente de difusão da pluma de contaminantes pode ser determinado a partir do ajuste da referida equação aos dados obtidos no ensaio.

A solução mais aplicada no ajuste dos resultados do experimento segundo a bibliografia consultada, no entanto, é a solução implementada no programa POLLUTE, que foi brevemente apresentada por Rowe & Booker (1985). Neste *software*, segundo Gurjão (2005), a interpretação dos resultados obtidos a partir do ensaio de difusão requer que seja realizada uma retroanálise na qual os valores dos coeficientes K_d e D^* são alterados até que os perfis fornecidos pelo programa ajustem-se visualmente aos resultados do ensaio.

Apesar da solução implementada no POLLUTE não estar completamente disponibilizada para implantação em outras ferramentas, Rowe et al. (2004) apresentam uma solução analítica semelhante à implementada no programa recomendando sua utilização para realização de análises rápidas de sensibilidade, cálculos preliminares ao projeto de *liners*, ou para verificação de resultados obtidos com análises mais complexas. A referida solução, que se encontra apresentada na Equação (6), considera condições semelhantes às encontradas no ensaio de difusão, com massa finita de contaminantes no reservatório e ausência de fluxo na base da amostra, mas foi desenvolvida assumindo um depósito de espessura infinita e, portanto, diverge da situação real do ensaio.

$$\frac{c_w(x,t)}{c_0} = \exp\left(\frac{x(n.R)}{H} + \frac{D_p^* t(n.R)^2}{H^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}{2\sqrt{t}} + \frac{(n.R)\sqrt{t}}{H\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}\right) \quad (6)$$

onde H é a altura da solução contaminante conforme representado na Figura 1.

3 METODOLOGIA

Para verificar a validade da solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE) foram promovidos ajustes dessa solução aos ensaios realizados por Gurjão (2005). Para tal, a solução da Equação (5) foi implantada na versão 10.2.0.0 do software Wolfram Mathematica® onde foram inseridos os dados de evolução da concentração do reservatório ao longo do tempo.

Os ajustes foram realizados utilizando a função “*NonlinearModelFit*” que promove um ajuste não linear de uma equação a determinados dados a partir da definição dos parâmetros a serem ajustados em sucessivos valores da variável explicativa, que, no caso da variação de concentração no reservatório, é o tempo. Os dados de evolução da concentração de contaminante no reservatório foram inseridos permitindo a determinação dos seguintes parâmetros de ajuste: coeficiente de difusão em meios porosos da pluma de contaminação (D_p^*) e espessura de solo equivalente à solução contaminante (b). Para o caso específico dos ensaios utilizando solução contaminante de cloreto de zinco, devido a hipótese levantada por Gurjão (2005) de estar ocorrendo precipitação do contaminante no reservatório nas primeiras leituras do ensaio, adicionalmente, foi seguida a recomendação de Paz (2015) de que, nesses casos, é possível estimar o comportamento sem a precipitação ao considerar-se a concentração inicial (c_0) como um dos parâmetros de ajuste da solução.

Para possibilitar a comparação, os ajustes considerando a solução de Rowe et al. (2004)

foram realizados de forma semelhante, mas considerando apenas D_p^* como parâmetro de ajuste.

3.1 Característica dos Ensaio Considerados

Gurjão (2005) realizou o ensaio de difusão em reservatório único utilizando separadamente os sais cloreto de cobre (CuCl_2) e cloreto de zinco (ZnCl_2) dissolvidos em água destilada como solução contaminante. Para cada um dos sais, foram realizados ensaios com soluções contaminantes de concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 mg/l, com uma altura equivalente total (H) de 6,9 cm.

Foram utilizadas nos ensaios amostras de diferentes solos encontrados no Distrito Federal, representativos de seis classes da classificação MCT (Miniatura, Compactado, Tropical) compactadas estaticamente em energia normal, com espessura de 4,5 cm e desvio de 2% com relação à umidade ótima. As demais características das amostras encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características das amostras de solos ensaiadas por Gurjão (2005)

Classificação MCT das amostras	ρ_d (g/cm ³)	n	K_d (ml/g)	
			Cu ⁺²	Zn ⁺²
Areia não laterítica (NA)	1,58	41,5%	0,9	2,4
Arenoso não laterítico (NA')	1,72	36,3%	1	2,3
Siltoso não laterítico (NS')	1,53	42,2%	0,9	2,4
Argiloso não laterítico (NG')	1,86	29,6%	1,2	2,7
Arenoso laterítico (LA')	1,86	32,0%	1,2	2,6
Argiloso laterítico (LG')	1,50	45,1%	2,6	3,3

4 RESULTADOS E ANÁLISES

4.1 Ajuste à Solução CCE

Pela análise dos ajustes da Solução CCE a resultados de 30 ensaios cujo contaminante utilizado foi o cloreto de cobre, considerando que não há variação do coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) para diferentes concentrações de contaminante na solução, foi possível chegar aos parâmetro médios, mínimos e máximos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Intervalo de D^*_p para $ClCu_2$ após ajuste à solução CCE.

Classificação MCT	D^*_p (m ² /s)		
	Mínimo	Máximo	Médio
NS'	2,13E-13	8,63E-13	5,22E-13
NA	2,17E-13	9,08E-13	5,39E-13
LA'	1,75E-13	1,33E-12	6,28E-13
NA'	3,37E-13	2,73E-12	1,11E-12
NG'	2,83E-13	2,48E-12	1,27E-12
LG'	7,53E-13	2,75E-11	6,71E-12

Na Tabela 2 as linhas estão ordenadas do menor para o maior D^*_p médio, indicando que os solos NS', NA e LA' são, respectivamente, os mais adequados para conter a contaminação de cloreto de cobre quando o *liner* estiver submetido a situações que se aproximam do fluxo unicamente difusivo com retardo por sorção.

Quando consideram-se os resultados do ajuste aos outros trinta ensaios realizados com solução de cloreto de zinco como contaminante, considerando a concentração inicial um dos parâmetros de ajuste, os valores médios, mínimos e máximo obtidos são os apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Intervalo de D^*_p para $ZnCl_2$ após ajuste à solução CCE.

Classificação MCT	D^*_p (m ² /s)		
	Mínimo	Máximo	Médio
NA	5,75E-15	1,9E-13	9,61E-14
LA'	1,59E-13	3,82E-13	3,21E-13
LG'	4,41E-14	1,13E-12	3,27E-13
NS'	1,73E-13	7,99E-13	4,18E-13
NG'	1,41E-15	2,45E-12	5,72E-13
NA'	1,16E-13	4,23E-12	1,19E-12

Para a aplicação de *liners* visando conter a contaminação de cloreto de zinco em situações de fluxo apenas difusivo com retardo por sorção, por outro lado, se mostraram mais adequados os solos NA, LA' e LG'.

As faixas de ocorrência do coeficiente de difusão efetiva (D^*) também foram obtidas, considerando o fator de retardo (R) calculado conforme a Equação (4), e encontram-se apresentadas na Tabela 4 e na Tabela 5. Observa-se que os solos que apresentaram

menor D^* médio não são os mesmos que apresentaram menor valor de D^*_p médio, indicando a relevância do papel do retardo por sorção no transporte total de contaminantes.

Tabela 4. Intervalo de D^* para $ClCu_2$ após ajuste à solução CCE.

Classificação MCT	D^* (m ² /s)		
	Mínimo	Máximo	Média
NS'	9,10E-13	3,68E-12	2,23E-12
NA	9,58E-13	4,02E-12	2,38E-12
LA'	1,39E-12	1,06E-11	5,02E-12
NA'	1,93E-12	1,57E-11	6,39E-12
NG'	2,42E-12	2,12E-11	1,09E-11
LG'	7,27E-12	2,65E-10	6,48E-11

Tabela 5. Intervalo de D^*_p para $ClZn_2$ após ajuste à solução CCE.

Classificação MCT	D^*_p (m ² /s)		
	Mínimo	Máximo	Média
NA	5,83E-14	1,92E-12	9,74E-13
LG'	5,29E-13	1,35E-11	3,92E-12
NS'	1,68E-12	7,75E-12	4,06E-12
LA'	2,56E-12	6,16E-12	5,18E-12
NG'	2,53E-14	4,41E-11	1,03E-11
NA'	1,37E-12	5,03E-11	1,42E-11

4.3 Comparação dos Ajustes Realizados

A fim de realizar uma comparação dos ajustes aos resultados dos ensaios realizados por Gurjão (2005) com a solução contaminante de cloreto de cobre, os valores obtidos para o parâmetro D^* a partir dos ajustes das duas soluções analíticas foram comparados ao limite máximo definido pelo coeficiente de difusão em solução livre (D_0) a 25° C que, segundo Li & Gregory (1974), é de $7,33 \times 10^{-10}$ m²/s.

Observou-se que, enquanto todos os 30 valores ajustados considerando a solução CCE situaram-se abaixo desse valor máximo, os ajustes realizados considerando a solução de Rowe et al. (2004) extrapolaram esse limite em 13 (43,3%) dos ensaios.

Considerando, agora, os ajustes aos resultados dos ensaios cujo contaminante utilizado foi o cloreto de zinco, com D_0 a 25°C, segundo Li & Gregory (1974), igual a $7,15 \times 10^{-10}$ m²/s, os ajustes realizados à solução CCE

aplicada diretamente, sem considerar a concentração inicial como um parâmetro de ajuste, apresentou 23 (76,7%) dos resultados menores que o valor de D_0 . Já a solução de Rowe et al. (2004) apresentou todos os valores 30 valores de D^* acima do limite máximo, indicando inconsistência.

Considerando agora o novo ajuste da solução CCE que considerou c_0 como parâmetro de ajuste para estimar o comportamento sem a precipitação, observou-se que todos os 30 valores de D^* obtidos encontram-se abaixo do limite superior definido por D_0 .

5 CONCLUSÕES

Segundo os ajustes realizados considerando a Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE), apresentada por Paz (2015), conclui-se que, dentre os solos ensaiados por Gurjão (2005), os classificados como NS', NA e LA' são mais adequados para utilização em liners que visam conter a contaminação de Cu^{2+} , enquanto os classificados NA, LA' e LG' são mais adequados para contenção do ânion Zn^{2-} . Pela comparação dos ajustes realizados, observou-se que os Coeficientes de Difusão Efetiva no Solo (D^*) obtidos do ajuste da solução CCE foram, tanto para os ensaios com solução contaminante de cloreto de cobre como para as com cloreto de zinco, mais consistentes que os obtidos pelo ajuste da solução apresentada por Rowe et al. (2004).

Por fim, verificou-se que, quando se considerou a concentração inicial como um dos parâmetros de ajuste da solução CCE, os valores de D^* obtidos mostraram-se mais consistentes, reforçando a hipótese de ocorrência de precipitação de contaminante durante o ensaio.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Professora Cláudia Márcia Gurjão, do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília por, além de disponibilizar os dados de sua tese de doutorado, ter apoiado com as discussões

realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- Barone, F.S., Rowe, R.K., e Quigley, R.M. (1992). A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil. *Journal of contaminant hydrology*, 10(3): 225-250.
- Barone, F.S., yanful, E.K., Quigley, R.M., e Rowe, R.K. (1989). Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 26(2): 189-198.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. Eisevier, New York, USA, 1 vol., 764 p.
- Boskov, M.E.G., (2008). *Geotecnia Ambiental*. Oficina de textos, São Paulo, SP, 1 vol., 248 p.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, USA, 2nd ed., 1 vol., 414 p.
- Freeze, R.A. e Cherry, J.A., (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, USA, vol.1, 604 p.
- Gurjão, C.M.C., (2005). *Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais*. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, DF, 257 p.
- Li, Y. e Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 38(5): 703-714.
- Paz, Y.P.L., (2015). *Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura*. Dissertação de Mestrado, UnB, Brasília, DF, 139 p.
- Rowe, R.K. e Booker, J.R. (1985). 1-D pollutant migration in soils of finite depth. *Journal of Geotechnical Engineering*, 111(4): 479-499.
- Rowe, R.K., Quigley, R.M., Brachman, R.W. e BOOKER, J.R. (2004). Barrier systems for waste disposal facilities. Spon press. 2nd ed. 1 vol., 586 p.
- Shackelford, C.D. (1991). Laboratory diffusion testing for waste disposal—a review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 7(3): 177-217.
- Shackelford, C.D. (2014). The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics. *Canadian Geotechnical Journal*, 51(11): 1219-1242.
- Shackelford, C.D. e Daniel, D.E. (1991a). Diffusion in saturated soil. I: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*. 117(3): 467-484.
- Shackelford, C.D. e Daniel, D.E. (1991b). Diffusion in saturated soil. II: Results for compacted clay. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3), 485-506.