

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Área de Concentração
Geotecnia

**Comportamento Macro e Microestrutural de Barreiras
Compactadas para Contenção de Lixiviados Ácidos de Resíduos
Industriais e de Mineração**

Eduardo Pavan Korf

Porto Alegre
2014

EDUARDO PAVAN KORF

**COMPORTAMENTO MACRO E MICROESTRUTURAL DE
BARREIRAS COMPACTADAS PARA CONTENÇÃO DE
LIXIVIADOS ÁCIDOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E DE
MINERAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2014

Ficha Catalográfica

K84c Korf, Eduardo Pavan
Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para
contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração /
Eduardo Pavan Korf. – 2014.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de
Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS,
2014.

Orientador: Nilo Cesar Consoli.

Co-orientadores: Pedro Domingos Marques Prietto e Adriana Augustin
Silveira.

1. Solo argiloso – Ensaios. 2. Cimento portland. 3. Lixiviação.
4. Condutividade hidráulica. 5. Resíduos sólidos industriais. I. Consoli, Nilo
Cesar, orient. II. Prietto, Pedro Domingos Marques, co-orient. III. Silveira,
Adriana Augustin, co-orient. IV. Título.

CDU: 624.131(043)

EDUARDO PAVAN KORF

**COMPORTAMENTO MACRO E MICROESTRUTURAL DE
BARREIRAS COMPACTADAS PARA CONTENÇÃO DE
LIXIVIADOS ÁCIDOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E DE
MINERAÇÃO**

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração Geotecnia, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador, co-orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 31 de Outubro de 2014

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph. D. Concordia University - Canadá
orientador

Prof. Pedro Domingos Marques Prietto
Dr. UFRGS
co-orientador

Prof. Armando Miguel Awruch
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Erdin Ibraim (University of Bristol)
Ph. D. Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat (ENTPE) de Lyon - France

Prof. Antonio Thomé (UPF)
Dr. UFRGS

Prof. Fernando Schnaid (UFRGS)
D. Phil. University of Oxford, UK.

Prof. Ana Paula Kirchheim (UFRGS)
Dra. UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a DEUS.

Agradeço à minha família pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos, em especial à minha mãe Rosali (*in memoriam*), meu pai Roberto e minha namorada Andréia.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Nilo Cesar Consoli pela ideia inicial e empenho na orientação do trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto e co-orientadora Prof. Dra. Adriana Augustin Silveira pelo incentivo e ideias, pela confiança e empenho, ambos mostrando-se sempre presentes e prontos para auxiliar e contribuir para a melhoria do trabalho.

Agradeço aos colegas e apoio fornecido pelo Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR e Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP.

Agradeço aos bolsistas e funcionários da Universidade de Passo Fundo pelo auxílio na condução de ensaios e análises e por estarem sempre prontos a auxiliar.

Agradeço a todos os colegas da UPF, UFRGS, ECOMASTER e amigos que de uma forma ou outra contribuíram, apoiaram e auxiliaram na realização do trabalho.

Agradeço ao apoio financeiro obtido do CNPq e da CAPES, financiadores de bolsa de pesquisa e auxílio financeiro em projetos de pesquisa para compra de equipamentos e materiais.

Agradeço ao apoio fornecido pela Universidade de Passo Fundo e pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, quanto à disponibilização de infraestrutura e materiais para realização da pesquisa.

RESUMO

KORF, E. P. Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração Geotecnia/Meio Ambiente) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A lixiviação de resíduos industriais e de mineração usualmente resultam em águas residuárias com pH extremamente ácido. Estes contaminantes podem migrar para o solo ou percolar através de barreiras de fundo em aterros de resíduos sólidos, perturbando a estrutura do solo e modificando a sua condutividade hidráulica. A adição de cimento Portland a este tipo de barreira pode ser uma opção para a neutralização do pH, buscando reduzir os impactos da lixiviação ácida nas águas subterrâneas. Embora muitos estudos abordem o comportamento de barreiras compactadas quando submetidas à ação dos mais diversos tipos de contaminantes, poucos tem explorado os aspectos microestruturais dos materiais componentes das barreiras e suas modificações ao longo do processo de percolação do contaminante. Neste contexto, este trabalho propôs a avaliação do comportamento microestrutural e macroestrutural de um solo argiloso residual compactado, com e sem a adição de cimento Portland (0, 1 e 2%), para fins de aplicação em barreiras impermeáveis submetidas à ação de lixiviados ácidos. Os resultados mostraram uma notável redução da condutividade hidráulica com a percolação de uma solução a 2% de ácido sulfúrico, a qual foi acompanhada pela ocorrência de recalques e redução do pH. Com relação à análise do tamanho e distribuição dos poros, pôde-se concluir que tanto a adição de cimento como a variação do peso específico de compactação, aliadas à ocorrência de recalques, contribuíram para a redução dos microporos e a consequente redução da condutividade hidráulica. Com relação às modificações químicas e mineralógicas, o ataque ácido promoveu principalmente a solubilização de Fe_2O_3 nas camadas superiores das amostras ensaiadas, porém não causou alterações significativas na estrutura dos argilominerais. Pode-se inferir que o peso específico de compactação não influenciou os resultados e que a adição de cimento contribuiu de maneira discreta para reduzir o impacto da percolação ácida, na medida em que produziu compostos de Ca e S nas camadas de meio e inferior das amostras, reduziu os microporos e retardou a solubilização de Fe_2O_3 , a qual ocorreu principalmente nas camadas superiores das amostras ensaiadas.

Palavras-chave: Condutividade Hidráulica; Ataque ácido; Cimento Portland; Porosidade; Microporos.

ABSTRACT

KORF, E. P. Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração Geotecnia/Meio Ambiente) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

The leaching of industrial and mining solid wastes usually result in wastewaters with extremely acidic pH, which might percolate into the ground or through bottom compacted barriers of landfills, disturbing soil structure and increasing hydraulic conductivity. The addition of Portland cement to containment barriers can be an option for pH neutralization, seeking to reduce the impact of acidic leachate to the groundwater. Although many studies have addressed the behavior of compacted barriers subjected to the action of several types of contaminants, a few have explored the microstructural aspects of barriers component materials and their modifications along the contaminant percolation process. In this context, this work proposed the evaluation of microstructural and macrostructural behavior of a compacted residual clayey soil, with and without the addition of Portland cement (0, 1, and 2%), for purposes of application in containment bottom submitted to acidic leachate percolation. The results showed a noticeable reduction in the compacted soil hydraulic conductivity during the percolation of a 2% sulfuric acid solution, which was accompanied by settlements and pH reduction. Regarding the determination of the size and distribution of pores, it can be concluded that both the addition of cement and the variation of specific weights, coupled with the occurrence of settlements, contributed to the reduction of micropores, which consequently resulted in hydraulic conductivity reduction. Concerning the chemical and mineralogical changes, the acidic attack mainly promoted the solubilization of Fe_2O_3 in the upper layers of the specimens tested but caused no significant modification in clay minerals structure. It can be inferred that the specific gravity did not influence the results and that the cement addition contributed discretely to reduce the acidic percolation impact, as it produced compounds of Ca and S in the middle and lower layers, reduced micropores, and slowly delayed Fe_2O_3 solubilization, which occurred mainly in the upper layers of the specimens tested.

Key-words: Acid attack; Portland Cement; Porosity; Micropores.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema do desenvolvimento da microestrutura durante hidratação (LEMOS, 2006)	31
Figura 2: Identificação de fases de produtos cimentantes em microestrutura de argamassa (Adaptado de SCRIVENER, 2004)	32
Figura 3: Estrutura fibrosa dos produtos cimentantes – CSH (partículas fibrosas menores) e etringita (partículas mais largas) (DIAMOND e KJELLEN, 2006)	32
Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento hidratada (LEMOS, 2006)	33
Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento percolada por ácido sulfúrico (LEMOS, 2006).....	33
Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura de granulometria de solo argiloso não-contaminado e contaminado pela percolação de ácido sulfúrico (LEMOS, 2006)	35
Figura 7: Modelo conceitual da interação do ácido sulfúrico com argilas solos em faixa de pH entre 5 e -3 (SHAW e HENDRY, 2009)	36
Figura 8: Relação da permeabilidade da solução com o tempo em mistura solo-cimento (Adaptado de ZHANG et al. , 2004)	39
Figura 9: Faixa de aplicação das principais metodologias para a caracterização de espaços porosos (MARTÍNEZ, 2003)	42
Figura 10: Resultado de análise tomográfica com imagem reconstruída que permite a verificação da variação da porosidade na amostra (Adaptado de PIRES et al., 2010).....	46
Figura 11: Imagem reconstituída em tomógrafo de raios-x para verificação da estrutura, porosidade e caminhos de fluxo (a) e Avaliação do movimento do contaminante através da atenuação de raios-x (b) (Adaptado de LUO et al., 2008).....	48
Figura 12: Curvas de TG e DTG de amostras de calcário (SCHNITZLER et al., 2000).....	51
Figura 13: Análise térmica diferencial de cimento hidratado em diferentes períodos (Adaptado de RAMACHANDRAN, 2002)	52
Figura 14: Análise de DRX de rejeito cimentado curado em 20 °C, durante 7 dias (adaptado de FALL et al., 2010)	53
Figura 15: Fluxograma da Pesquisa.....	56
Figura 16: Câmara de ensaio do equipamento de coluna modificado (Adaptado de KNOP, 2007).....	57
Figura 17: Equipamento de coluna modificado projetado por Santos (2013).....	58
Figura 18: Esboço do Leiaute do Equipamento (SANTOS, 2013)	60
Figura 19: Difratoograma de caracterização mineralógica do Cimento Portland CPV-ARI	69
Figura 20: Ensaio de adensamento vertical no solo de estudo na energia proctor normal e modificada	71
Figura 21: Porta-amostra juntamente com os mecanismos de vedação da amostra.....	77
Figura 22: Principio da técnica de tomografia de raios-x (Adaptado de LIMA et al., 2007)...	79

Figura 23: Microtomógrafo de raios-x utilizado	81
Figura 24: Preparação da amostra	81
Figura 25: Interações elétron-matéria: elétrons que escapam da superfície da amostra e são detectados de diferentes maneiras e ângulos (MURR, 1991).....	83
Figura 26: Princípio básico da técnica de DRX (TONEY, 1992).	86
Figura 27: Exemplo de difratograma de raios-x de amostra de basalto em pó (SILVEIRA, 2007).....	87
Figura 28: Interação para a variação da condutividade hidráulica na fase de percolação ácida (k_5/k_{15}) (TÍMBOLA, 2014).....	96
Figura 30: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP1 a CP3	97
Figura 31: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP4 a CP6.....	98
Figura 32: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP7 e CP8.....	99
Figura 33: Monitoramento da concentração de Ca na solução percolada ao longo do ensaio (TÍMBOLA, 2014)	100
Figura 34: Monitoramento da concentração de Fe na solução percolada ao longo do ensaio (TÍMBOLA, 2014)	100
Figura 35: Resistência à compressão diâmetral das amostras “branco” em função da % de cimento e peso específico estudado.....	101
Figura 36: Resistência a compressão diâmetral das amostras percoladas por contaminante em função da % de cimento e peso específico estudado	102
Figura 37: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP1B.....	104
Figura 38: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP2B.....	105
Figura 39: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP3B.....	106
Figura 40: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP4B.....	107
Figura 41: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP5B.....	108
Figura 42: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP6B.....	109
Figura 43: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP7B.....	110
Figura 44: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP8B.....	111
Figura 45: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP1	116

Figura 46: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP2	117
Figura 47: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP3	118
Figura 48: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP4	119
Figura 49: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP5	120
Figura 50: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP6	121
Figura 51: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP7	122
Figura 52: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP8	123
Figura 53: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por PIM	131
Figura 54: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre Microporosidade medida por PIM	132
Figura 55: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Superiores “Branco” e Contaminadas – PIM	133
Figura 56: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - PIM	133
Figura 57: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Inferiores “Branco” e Contaminadas - PIM	134
Figura 58: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada superior ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas – PIM (a) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)	135
Figura 59: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada meio ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas - PIM) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)	136
Figura 60: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada inferior ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas - PIM) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)	137
Figura 61: Exemplo de visualização 2D das amostras analisadas (a) e após binarização (b)	138
Figura 62: Inserção dos tons de cinza a partir da binarização	139
Figura 63: Visualização 3D das amostras ensaiadas (Vazios = cinza; Solo = Marrom)	139
Figura 64: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1B, CP2B, CP3B e CP4B pela técnica de μ -CT	142
Figura 65: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5B, CP6B, CP7B e CP8B pela técnica de μ -CT	143
Figura 66: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1, CP2, CP3 e CP4 pela técnica de μ -CT	147

Figura 67: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5, CP6, CP7 e CP8 pela técnica de μ -CT.....	148
Figura 68: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por μ -CT.....	152
Figura 69: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Superiores “Branco” e Contaminadas - μ -CT	153
Figura 70: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - μ -CT.....	153
Figura 71: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Inferiores “Branco” e Contaminadas - μ -CT.....	154
Figura 72: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1B, CP2B, CP3B e CP4B pela técnica de MEV	160
Figura 73: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5B, CP6B, CP7B e CP8B pela técnica de MEV	161
Figura 74: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1, CP2, CP3 e CP4 pela técnica de MEV.....	167
Figura 75: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5, CP6, CP7 e CP8 pela técnica de MEV.....	168
Figura 76: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por MEV – Amostras M - Branco e percoladas por contaminante.....	169
Figura 77: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - μ -CT	170
Figura 78: Comparação dos valores de teor de SiO_2 e Fe_2O_3 dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados)	192
Figura 79: Comparação dos valores de teor de CaO e SO_3 dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados)	193
Figura 80: Comparação dos valores de teor de Fe_2O_3 dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados).....	194
Figura 81: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de Fe_2O_3 – Camada Superior	195
Figura 82: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de CaO – Camada Meio.....	196
Figura 83: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de CaO – Camada Inferior	197
Figura 84: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de SO_3 – Camada Meio.....	198
Figura 85: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de SO_3 – Camada Inferior	199
Figura 86: Análise de DRX da amostra “branco” CP1B.....	201
Figura 87: Análise de DRX da amostra CP1	201

Figura 88: Análise de DRX da amostra CP2B	202
Figura 89: Análise de DRX da amostra CP2	202
Figura 90: Análise de DRX da amostra CP3B	203
Figura 91: Análise de DRX da amostra CP3	203
Figura 92: Análise de DRX da amostra CP4B	204
Figura 93: Análise de DRX da amostra CP4	204
Figura 94: Análise de DRX da amostra CP5B	205
Figura 95: Análise de DRX da amostra CP5	205
Figura 96: Análise de DRX da amostra CP6B	206
Figura 97: Análise de DRX da amostra CP6	206
Figura 98: Análise de DRX da amostra CP7B	207
Figura 99: Análise de DRX da amostra CP7	207
Figura 100: Análise de DRX da amostra CP8B	208
Figura 101: Análise de DRX da amostra CP8	208
Figura 102: Análise de DRX da amostra CP8Bd	209
Figura 103: Análise de DRX da amostra “branco” com 1 % de cimento anidro	209
Figura 104: Análise de DRX da amostra “branco” com 2 % de cimento anidro	210
Figura 105: Exemplo de mapeamento realizado da imagem a partir da quantificação da composição química por meio de EDS.....	211
Figura 106: Análise da morfologia das partículas de duas amostras CP4 (0 % cimento) e CP6 (2 % cimento) em comparação da amostra Branco e percolada por contaminante.....	221
Figura 107: Identificação de fase de Quartzo + Argilomineral por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4	222
Figura 108: Identificação de fase de Hematita por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4	223
Figura 109: Identificação de fase de Argilomineral por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4	224
Figura 110: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP1B.....	228
Figura 111: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP1 percolada por contaminante	228
Figura 112: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP2B.....	229
Figura 113: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP2 percolada por contaminante	229
Figura 114: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP3B.....	229
Figura 115: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP3 percolada por contaminante	229
Figura 116: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP4B.....	230
Figura 117: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP4 percolada por contaminante	230
Figura 118: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP5B.....	230
Figura 119: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP5 percolada por contaminante	230

Figura 120: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP6B.....	231
Figura 121: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP6 percolada por contaminante	231
Figura 122: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP7B.....	231
Figura 123: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP7 percolada por contaminante	231
Figura 124: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP8B.....	232
Figura 125: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP8 percolada por contaminante	232
Figura 126: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP8B3d.....	232
Figura 127: Análise de TG/DTG/DSC da amostra 1 % e 2 % Anidro.....	232

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Variáveis de controle.....	61
Quadro 2: Planejamento experimental do experimento principal	63
Quadro 3: Detalhamento do programa experimental dos experimentos principais e secundários	64
Quadro 4: Técnicas de Avaliação Microestrutural	74
Quadro 5: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Retroespalhados – Amostras “Branco”	155
Quadro 6: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Retroespalhados – Amostras percoladas por contaminante	162
Quadro 7: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras Branco.....	217
Quadro 8: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras “branco” (continuação).....	218
Quadro 9: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras percoladas por contaminante	219
Quadro 10: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras percoladas por contaminante (continuação)	220
Quadro 11: Identificação dos picos observados conforme eventos da literatura	227

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise química básica	66
Tabela 2: Caracterização geotécnica do solo.....	66
Tabela 3: Composição do Cimento Portland CPV-ARI.....	67
Tabela 4: Análise Química do Cimento Portland CPV-ARI.....	67
Tabela 5: Caracterização mecânica do Cimento Portland CPV-ARI.....	68
Tabela 6: Parâmetros monitorados por Tímbola (2014) ao fim da percolação de água e ácido sulfúrico.....	92
Tabela 7: Variação da condutividade hidráulica ((k_{15}/k_5)), recalque ($\Delta H/H$) e pH em cada fase do ensaio (valor inicial/valor final) (adaptado de TÍMBOLA, 2014)	92
Tabela 8: Análise de variância do comportamento hidráulico (adaptado de TÍMBOLA, 2014)	94
Tabela 9: Resistência à compressão simples do Cimento Portland CPV-ARI com e sem a imersão de solução ácida	103
Tabela 10: Valores de porosidade obtida por porosimetria em comparação com os valores teóricos – Amostras “branco”	113
Tabela 11: Valores de porosidade obtida por porosimetria em comparação com os valores teóricos – Amostras percoladas por contaminante	125
Tabela 12: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Superior	127
Tabela 13: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Meio.....	127
Tabela 14: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Inferior.....	127
Tabela 15: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Superior.....	128
Tabela 16: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Meio.....	128
Tabela 17: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Inferior	128
Tabela 18: Valores de porosidade por μ -CT em relação à porosidade obtida por PIM – Amostras “Branco”	140
Tabela 19: Valores de porosidade por μ -CT em relação à porosidade obtida por PIM – Amostras percoladas por contaminante	145
Tabela 20: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Superior	149
Tabela 21: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Meio	149

Tabela 22: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Inferior	149
Tabela 23: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Superior	150
Tabela 24: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Meio	150
Tabela 25: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Inferior	150
Tabela 26: Valores de porosidade por MEV em relação à porosidade obtida por PIM e μ -CT – Amostras “Branco”	159
Tabela 27: Valores de porosidade por MEV em relação à porosidade obtida por PIM e μ -CT – Amostras percoladas por contaminante	166
Tabela 28: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1B e CP8B	172
Tabela 29: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1B e CP8B	172
Tabela 30: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2B.....	173
Tabela 31: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2B	173
Tabela 32: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3B.....	174
Tabela 33: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3B	174
Tabela 34: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4B.....	175
Tabela 35: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4B	175
Tabela 36: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5B.....	176
Tabela 37: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5B	176
Tabela 38: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6B.....	177
Tabela 39: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6B	177
Tabela 40: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7B.....	178
Tabela 41: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7B	178
Tabela 42: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8BS3d	179

Tabela 43: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8BS3d	179
Tabela 44: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x –Cimento Anidro	180
Tabela 45: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x –Cimento Anidro	180
Tabela 46: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1	181
Tabela 47: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1	182
Tabela 48: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2	182
Tabela 49: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2	183
Tabela 50: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3	183
Tabela 51: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3	184
Tabela 52: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4	184
Tabela 53: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4	185
Tabela 54: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5	185
Tabela 55: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5	186
Tabela 56: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6	186
Tabela 57: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6	187
Tabela 58: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7	187
Tabela 59: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7	188
Tabela 60: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8	188
Tabela 61: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8	189
Tabela 62: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP1B, CP2B e CP3B	211
Tabela 63: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP4B, CP5B e CP6B	212

Tabela 64: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS –CP7B e CP8B.....	212
Tabela 65: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP1, CP2 e CP3	214
Tabela 66: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP4, CP5 e CP6	214
Tabela 67: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP7 e CP8	215

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	22
1.1 PROBLEMA DA PESQUISA	22
1.2 JUSTIFICATIVA	23
1.3 OBJETIVOS	25
1.3.1 Objetivo Geral	25
1.3.2 Objetivos Específicos	25
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 BARREIRAS COMPACTADAS IMPERMEÁVEIS E REATIVAS	26
2.2 REAÇÕES SOLO-CIMENTO E PERCOLAÇÃO ÁCIDA	29
2.3 COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DE LONGA DURAÇÃO	37
2.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DE MEIOS POROSOS	42
2.4.1 Avaliação da Porosidade	42
2.4.1.1 Porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM)	42
2.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
2.4.1.3 Tomografia computadorizada	45
2.4.1.4 Combinação de técnicas	48
2.4.1.5 Avaliação da porosidade por análise de imagens	49
2.4.2 Caracterização química de materiais	49
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS	54
3.1 FLUXOGRAMA DO TRABALHO	54
3.2 DESENVOLVIMENTO DO EQUIPAMENTO: EXECUÇÃO, INSTRUMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO	57
3.3 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ESTUDO	61
3.4 MATERIAIS DE ESTUDO	65
3.4.1 Solo	65
3.4.2 Cimento	67
3.5 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO	69
3.6 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO	72
3.7 AVALIAÇÃO MICROSCÓPICA	73
3.7.1 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	74
3.7.1.1 Considerações gerais sobre a técnica	74
3.7.1.2 Procedimentos utilizados	75
3.7.2 Microtomografia computadorizada de raios-x (μ -CT)	78

3.7.2.1	Considerações gerais sobre a técnica.....	78
3.7.2.2	Procedimentos utilizados.....	80
3.7.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS	82
3.7.3.1	Considerações gerais sobre a técnica.....	82
3.7.3.2	Procedimentos utilizados.....	84
3.7.4	Difração de raios-x (DRX)	85
3.7.4.1	Considerações gerais sobre a técnica.....	85
3.7.4.2	Procedimentos utilizados.....	88
3.7.5	Fluorescência de raios-x (FRX).....	88
3.7.5.1	Considerações gerais sobre a técnica.....	88
3.7.5.2	Procedimentos utilizados.....	89
3.7.6	Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DSC).....	89
3.7.6.1	Considerações gerais sobre a técnica.....	89
3.7.6.2	Procedimentos utilizados.....	89
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES		91
4.1	AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO ...	91
4.2	AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO	101
4.2.1	Resistência à compressão diâmetral	101
4.2.2	Resistência à compressão do cimento	102
4.3	AVALIAÇÃO MICROSCÓPICA	103
4.3.1	Avaliação do tamanho e distribuição dos poros	103
4.3.1.1	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)	103
4.3.1.1.1	Amostras “Branco”	103
4.3.1.1.2	Amostras percoladas por contaminante	115
4.3.1.1.3	Comparações.....	127
4.3.1.2	Microtomografia computadorizada de raios-x (μ -CT)	137
4.3.1.2.1	Amostras “Branco”	137
4.3.1.2.2	Amostras percoladas por contaminante	144
4.3.1.2.3	Comparações.....	149
4.3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	154
4.3.1.3.1	Amostras “Branco”	154
4.3.1.3.2	Amostras percoladas por contaminante	162
4.3.1.3.3	Comparações.....	169
4.3.2	Avaliação de mudanças na composição química e mineralógica.....	170
4.3.2.1	Fluorescência de raios-x (FRX).....	170
4.3.2.1.1	Amostras “Branco”	170
4.3.2.1.2	Amostras percoladas por contaminante	181
4.3.2.1.3	Comparações.....	189

4.3.2.2	Difratometria de raios-x (DRX)	200
4.3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso de EDS	210
4.3.2.3.1	Amostras “Branco”	210
4.3.2.3.2	Amostras percoladas por contaminante	213
4.3.2.3.3	Comparações	215
4.3.2.4	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG/DSC) 225	
4.4	DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS	233
CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		240
5.1	CONCLUSÃO	240
5.2	MODIFICAÇÕES NO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DOS POROS	240
5.3	MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	241
5.4	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	243
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		244

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA DA PESQUISA

Águas residuárias provenientes da lixiviação de resíduos industriais e de mineração são uma importante fonte de impacto ambiental, em decorrência de sua constituição ácida, o que pode provocar efeitos tóxicos aos organismos expostos e sua cadeia alimentar. O maior agravante é que essas águas residuárias oferecem elevada mobilidade aos contaminantes dissolvidos devido ao pH ácido e têm o seu principal destino sobre o solo, o qual não representa o ponto final dessas substâncias tóxicas presentes. Em muitos casos, essa disposição é realizada de forma inadequada, sem a utilização de técnicas de engenharia que proporcionem a adequada contenção e tratamento dos poluentes (WOWK e MELO, 2005; YONG et al. 1992; DANIEL, 1993; REPETTO, 1995; OGA, 1996; CARDOSO e CHASIN, 2001; COSTA, 2002; RANA, 2006).

De acordo com diversos autores (por exemplo, BRODERICK e DANIEL, 1990; FAVARETTI et al., 1994; HUECKEL et al., 1997; KNOP, 2007; KNOP et al., 2008) a percolação com agentes químicos agressivos, como ácidos, pode afetar a estrutura do solo, resultando no aumento da condutividade hidráulica e conseqüente redução do poder reativo, em função das mudanças na estrutura e floculação das partículas. O contato com esses tipos de contaminantes pode afetar ao longo do tempo, a durabilidade de barreiras de solo compactado, em locais de disposição de resíduos com potencial de lixiviação de águas residuárias ácidas. Nestes casos, o aumento da condutividade hidráulica ao longo do tempo pode ocasionar a contaminação do solo e das águas subterrâneas, bem como provocar problemas físicos estruturais nessas barreiras, devido à mobilização de sua deformabilidade e redução de sua resistência.

1.2 JUSTIFICATIVA

Considerando os potenciais problemas causados devido a percolação de solos compactados por lixiviados ácidos, se faz necessário o estudo de alternativas viáveis do ponto de vista tecnológico, ambiental e econômico, capazes de garantir a mitigação do fluxo desses poluentes no subsolo, buscando identificar uma condição ideal de durabilidade estrutural e de contenção química e física.

Em locais de disposição de resíduos com constituintes metálicos ou em áreas contaminadas, para contenção da evolução de plumas de contaminantes, são requeridos sistemas de impermeabilização que funcionam como barreiras impermeáveis de contenção da carga de poluentes (*liners*), limitando o escape físico com propagação em subsuperfície e a migração química por processos difusivos, pelos quais há o transporte de zonas de alta concentração para zonas de baixa concentração (ROWE, 1995; SHARMA e REDDY, 2004).

No contexto atual, técnicas complementares têm sido estudadas em conjunto com as barreiras impermeáveis convencionais, de modo a realizar a atenuação dos contaminantes que as permeiam e também garantir a sua estabilização e preservação estrutural. Uma barreira impermeável ideal seria aquela que proporcionasse baixa permeabilidade, boa durabilidade estrutural e um retardamento dos contaminantes que as permeiem. Com relação à durabilidade estrutural, a estabilização química, com adição de cimento ou cal, por exemplo, poderá aumentar a capacidade de preservação de sua estrutura e reduzir a floculação com o tamponamento parcial dos poros, perante ao contato com substâncias corrosivas, além de agregar resistência mecânica pela densificação da massa de solo e, conseqüentemente, preservar a condutividade hidráulica. Sob o ponto de vista reativo e de retardo dos contaminantes, diversos materiais vêm sendo estudados nos últimos anos para diferentes tipos de compostos inorgânicos, dentre eles os metais, e orgânicos, derivados de solventes de origem industrial e de petróleo. Dentre os principais estudos encontrados na literatura citam-se o uso de calcáreo, cimento portland, cinzas e bentonita em misturas ou em aplicação individual em solos compactados (BRODERICK e DANIEL, 1990; FAVARETTI et al., 1994; HUECKEL et al., 1997; WU e LI, 1998; WANG e TAO, 2004; LEMOS, 2006; JESUS et al., 2008; NOBRE et al., 2007; VISUDMEDANUKUL, et al., 2007; KNOP, 2007; KNOP et al., 2008; AMADI, 2011).

A condutividade hidráulica de uma barreira composta por agentes cimentantes é resultado de complexas interações entre os diversos componentes da mistura (LEMOS, 2006). O cimento Portland pode interferir na capacidade de uma mistura compactada para atingir

baixos valores de condutividade hidráulica, pois poderá ocasionar variações. Alguns autores comentam que a adição de cimento pode ocasionar um aumento dos valores, no entanto, também existem evidências de que, quando o cimento é adicionado em baixos teores, a contínua hidratação do cimento pode provocar a redução da condutividade hidráulica em longo prazo (PEARLMAN, 1999; RYAN e DAY, 2002; LEMOS, 2006).

De acordo com Rowe (1995), CETESB (1995) e Manassero et al. (2000), é necessário que estas barreiras possuam uma condutividade hidráulica tal, que atenda à requisitos como valores inferiores à 10^{-9} m.s⁻¹, além de, proporcionar uma capacidade de durabilidade estrutural e manutenção desses valores também à longo prazo, perante ao contato com contaminantes oriundos de águas residuárias ácidas (ASTM, 1991; USEPA, 1992; DANIEL e KOERNER, 1995; AUSTIN, 1992; DANIELS e STEWART, 1992; KNOP, 2007; NASCENTES, 2006; STAVRIDAKIS, 2005; YONG et al., 1999, FRANCISCA e GLATSTEIN, 2010).

Na literatura sabe-se que a percolação de contaminantes ácidos alteram a condutividade hidráulica das barreiras contendo cimento, podendo causar aumento nesta, quando adicionados altos teores de cimento e reduções na condutividade hidráulica quando menores teores são adicionados. Porém, existe a necessidade de estudos mais aprofundados que possam explicar o real comportamento desses materiais sob o ponto de vista macro e microestrutural, frente à percolação de contaminantes ácidos ao longo do tempo.

Embora muitos estudos encontrados na literatura abordem o comportamento de barreiras compactadas quando submetidas à ação dos mais diversos tipos de contaminantes, poucos têm explorado os aspectos microestruturais dos materiais componentes das barreiras e suas modificações ao longo do processo de percolação do contaminante, entendendo-se por aspectos microestruturais, aqueles relacionados principalmente com a porosidade e a composição química/mineralógica do solo compactado com ou sem adições de cimento.

Nesse sentido, a presente pesquisa busca responder a seguinte questão:

Quando da percolação de águas residuárias ácidas, em barreiras de solo-cimento compactado, existe possibilidade de ocorrer mudanças sob o ponto de vista macroestrutural (parâmetros hidráulicos, reativos, de deformabilidade e de resistência) e microestrutural (tamanho e distribuição dos poros e composição química/mineralógica)?

Quais seriam as relações de causa e efeito entre as variações nas características macroestruturais e as mudanças passíveis de serem observadas nos principais aspectos microestruturais do material constituinte da barreira?

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento microestrutural e macroestrutural de um solo argiloso residual compactado, com e sem a adição de cimento Portland, para fins de aplicação em barreiras impermeáveis de fundo em aterros de resíduos sólidos industriais e de mineração, quando percolado por lixiviado ácido.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o comportamento microestrutural e sua influência sobre o comportamento macroestrutural hidráulico e mecânico das amostras ensaiadas através da observação das modificações no tamanho e distribuição dos poros, com e sem a percolação de contaminante;
- b) Avaliar o comportamento microestrutural e sua influência sobre o comportamento macroestrutural hidráulico e mecânico das amostras ensaiadas através da observação das mudanças na composição química e mineralógica das amostras, com e sem a percolação de contaminante.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BARREIRAS COMPACTADAS IMPERMEÁVEIS E REATIVAS

As barreiras de solo compactado (*liners do tipo CCL*) podem ser definidas como sendo uma camada de material argiloso, que serve como barreira horizontal impermeável, utilizada com objetivo de reduzir a infiltração de efluentes líquidos (ROWE, 1988). Tais barreiras são tecnologias de retenção de poluentes aplicadas *in-situ* e utilizadas com a finalidade de prevenção da propagação de contaminantes em subsuperfície (SHARMA e REDDY, 2004). Os *liners* devem apresentar características como baixas condutividades hidráulicas, além de agirem como filtro químico, absorvendo ou atenuando certos compostos (KALTEZIOTIS et al, 1994; ROWE et al., 1995).

As barreiras compactadas podem ser utilizadas como forma de contenção física para barragens de rejeitos de mineração, afim de minimizar a propagação destes compostos tóxicos, de um local para o outro, através da limitação do escape físico. Algumas soluções adotadas incluem o uso de *liners* em lagoas, para contenção de resíduos e para proteção em casos de derramamentos em volta de tanques de armazenamento de produtos perigosos (ROWE, 2001).

Dentre os principais tipos de resíduos que são normalmente dispostos sobre essas barreiras, destacam-se os resíduos sólidos perigosos de origem industrial ou da mineração. As águas residuárias provenientes da lixiviação deste tipo de resíduos representam uma importante fonte de impacto ambiental, em decorrência da presença de contaminantes tóxicos e de sua constituição ácida.

De acordo com Ribeiro et al. (2010), o comportamento reativo das barreiras compactadas submetidas ao contato com lixiviados advindos da mineração (Drenagem ácida da mineração - DAM) é afetado pela alta acidez gerada quando minerais sulfetados (pirita - FeS_2) presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) se oxidam devido a presença de água. O percolado produzido é enriquecido com metais tóxicos dissolvidos e ácido sulfúrico, o que confere alto grau de acidez (SOARES e TRINDADE, 2003; BLODAU, 2006; GUEVARA, 2007).

Essas águas residuárias ácidas provenientes da lixiviação de resíduos inorgânicos levam combinações de enxofre e pH ácido para as águas superficiais e podem infiltrar no

solo, produzir alterações na composição mineral de origem e degradação de sua estrutura pela acidificação, transportando os contaminantes presentes e contaminando as águas subterrâneas (SOARES e TRINDADE, 2003; KNOP, 2007; JESUS et al., 2008). Segundo Sucha et al. (2002), quando a DAM é distribuída nos poros e água dos solos, sua interação com diferentes componentes reativos podem produzir reações complicadas, resultando em alterações da composição mineral e originais propriedades físico-químicas de solos afetados. Deste modo, a prevenção da contaminação é fundamental porque o processo inverso deste é extremamente custoso e difícil.

Em aterros de resíduos e barragens de contenção de rejeitos de mineração, os sistemas de barreiras impermeáveis de fundo têm papel fundamental na impermeabilização e retenção do fluxo desses poluentes e são constituídos geralmente de mantas de geossintéticos impermeáveis associadas à camadas de solo impermeável (OLIVEIRA e JUCÁ, 2004).

As barreiras impermeáveis de solo compactado apresentam grande vantagem, quando utilizadas em aterros de resíduos sólidos, pois, de acordo com Oliveira e Jucá (2004), são alternativas de baixo custo, além de se mostrarem bem eficientes para impermeabilização de fundo, lateral e superior. Segundo Knop (2007), as barreiras de argila compactada para contenção de resíduos são as mais tradicionalmente empregadas, pois possuem um baixo custo de execução e o material argiloso é abundante e fácil de ser encontrado, muitas vezes no próprio local de aplicação.

As barreiras impermeáveis são tecnologias que podem ser usadas tanto na zona saturada como na zona não-saturada (vadosa) e incluem a combinação ou a utilização individual de um dos seguintes componentes: Barreiras verticais para limitar a propagação lateral de poluentes e barreiras de fundo para limitar o fluxo descendente de poluentes. Juntamente com estas técnicas pode-se realizar a aplicação de outras técnicas de remediação de poluentes auxiliares (SHARMA e REDDY, 2004).

De acordo com Souza (2009) e Basso (2003), estas camadas impermeabilizantes, de solo compactado, possuem a função de evitar a contaminação do subsolo e de aquíferos subjacentes pela migração de poluentes. Dessa forma, uma barreira impermeável ideal, seria aquela que proporcionasse baixa permeabilidade e um retardamento dos contaminantes. Segundo Sharma e Reddy (2004), tais barreiras devem ser construídas com solo argiloso compactado. O critério de seleção do material argiloso deve prover a mais alta densidade e mais baixa permeabilidade. Oliveira (2002) comenta que estas barreiras devem apresentar quantidades suficientes de argilominerais para garantir baixas permeabilidades e reduzir a migração de contaminantes.

Os mais diversos materiais reativos vêm sendo estudados nos últimos anos a fim de propiciar uma melhor remediação/degradação para diferentes tipos de compostos inorgânicos, dentre eles os metais, e orgânicos, derivados de solventes de origem industrial e derivados de petróleo. Dentre os principais estudos encontrados na literatura citam-se o uso de calcário, cimento portland, bentonita e cinzas em misturas ou em aplicação individual em solos compactados (THAKUR et al. 1992; JESUS et al., 2007; NOBRE et al., 2007; KNOP et al., 2008, AMADI et al. 2011).

As barreiras solo + bentonita + cimento ou solo + cimento são uma forma de constituição das barreiras impermeáveis. A adição de cimento nestas barreiras pode ocasionar modificação da permeabilidade nas mesmas, porém, há um acréscimo na capacidade reativa para a imobilização de contaminantes e da resistência tornando-se frágil e dilatante, funcionando como um material de contenção e remediação ao mesmo tempo (SHARMA e REDDY, 2004).

Segundo Sharma e Reddy (2004), as barreiras solo-bentonita são uma alternativa utilizada para contenção de resíduos industriais. De acordo com os autores, adotando um teor de 1 % até 5 % de bentonita nas barreiras impermeáveis, é possível atingir condutividades hidráulicas entre 1.10^{-8} m/s a 1.10^{-10} m/s. Essa técnica é amplamente aplicada em solos compactados que não possuem capacidade de atingir permeabilidades inferiores a 10^{-8} m/s com a compactação na umidade ótima e com a aplicação de altas energias de compactação.

A umidade do solo, o método de compactação e a energia de compactação têm influência direta sobre a condutividade hidráulica do solo compactado. Estudos de laboratório têm mostrado que quando o solo é compactado na umidade ótima e com altas energias de compactação obtém-se baixa condutividade hidráulica. Para obter condutividade hidráulica inferior que 10^{-9} m/s⁻¹, valores requerido pela legislação e órgãos de controle ambiental, os materiais da composição de barreiras devem conter porcentagem de finos ≥ 20 % a 30 %, índice de plasticidade ≥ 7 % a 10 %, porcentagem de pedregulho ≤ 30 % e máximo tamanhos das partículas de 25 mm a 50 mm (DANIEL, 1993; EPA, 1992; CETESB, 1995, DANIEL e KOERNER, 1995; ROWE, 1995, MANASSERO et al., 2000).

No caso da disposição de resíduos sólidos sobre as barreiras impermeáveis, também há a preocupação em relação à influência da carga vertical da massa de resíduos aplicada sobre a barreira. Neste caso, o fluxo dos contaminantes poderá ser modificado em virtude da adição de uma sobrecarga sobre a barreira, a qual poderá favorecer ou dificultar a migração dos contaminantes em função de possíveis mudanças estruturais decorrentes da deformabilidade, bem como mudanças na sua resistência. Segundo Knop (2007), no caso da disposição de

resíduos sobre camadas compactadas, as mesmas podem sofrer variação em sua compressibilidade, apresentando recalques mediante ao contato de resíduos agressivos quimicamente, como os de pH ácido. Segundo estudos (por ex., LO et al., 2003), tensões aplicadas sobre solo compactado promovem mudanças no transporte físico dos contaminantes, quando ocorre a percolação em decorrência de processos de consolidação, mas isto não influencia no comportamento reativo dos contaminantes com o solo.

2.2 REAÇÕES SOLO-CIMENTO E PERCOLAÇÃO ÁCIDA

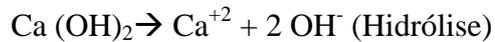
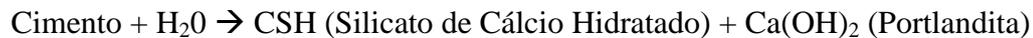
Segundo Metha e Monteiro (2014), o cimento portland é obtido através da moagem do clínquer manufaturado e da adição de sulfatos de cálcio (5-10%), em cada tipo em específico, para moderar ou retardar o início da pega, sendo composto por grãos de vários tamanhos e formas, geralmente variando de 1 μm a 50 μm .

Segundo Grande (2003), o clínquer, tem composição química específica de uma série de compostos anidros, dos quais os principais são, nessa ordem: Silicato Tricálcico ou alita ($\text{C}_3\text{S} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Silicato dicálcico ou belita ($\text{C}_2\text{S} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Aluminato Tricálcico ($\text{C}_3\text{A} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e Ferroaluminato Tetracálcico ou Ferrita ($\text{C}_4\text{AF} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Segundo Neville (1997), o cimento apresenta, ainda, compostos secundários como MgO , TiO_2 , MnO_2 , K_2O e Na_2O , os quais compõem uma pequena parte do cimento.

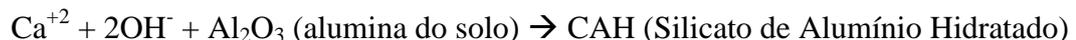
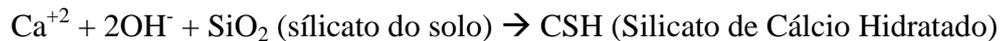
Segundo Taylor (1990), a Alita (C_3S) é o mais importante dos constituintes do cimento, compondo de 50 a 70 % de sua constituição. Na sua constituição química ela possui sua composição modificada, com a incorporação de íons de Mg^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} , no interior do cristal. Ela reage facilmente com a água e é um dos mais importantes constituintes responsáveis pelo desenvolvimento da resistência. Já a belita (C_2S), constitui de 15 a 30 % da composição do cimento, reage com a água, mas contribui muito pouco para o incremento de resistência. As demais fases constituem cerca de 5 a 15 % da composição total do cimento.

Segundo Lemos (2006), a hidratação do cimento é entendida como a reação entre os seus constituintes na forma hidratada e a água, provocando mudanças químicas e físico-químicas, conduzindo à pega e ao endurecimento. As principais reações do cimento ocorrem após a hidratação com água, sendo que segundo Moh (1965) existem dois tipos de reações, as primárias e as secundárias, as quais estão detalhadas a seguir:

a) Reações primárias:



b) Reações Secundárias:



As reações apresentadas por Moh (1965) são detalhadas por Mehta e Monteiro (2006), que explica que a hidratação do cimento ocorre quando o C_3S e C_2S reagem com a água formando silicato de cálcio hidratado (CSH), o qual é um dos principais responsáveis pela resistência mecânica e representa de 50 a 60 % do volume de sólidos produzidos. O hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 - \text{CH}$) ou mesmo a cal produzida nesta hidratação, representa de 20 a 25 % do volume de sólidos, mas sua presença de efeitos desfavoráveis quanto à durabilidade, solubilidade e liberação de diversos íons devido à hidrólise, além de interagir em reações secundárias com os argilominerais do solo formado, promovendo, por exemplo, reações físico-químicas de estabilização, devido a formação de agentes cimentantes.

Quanto à microestrutura de uma pasta de cimento, Lemos (2006) apresenta esquematicamente como ocorre o desenvolvimento durante as reações de hidratação, o que é apresentado na Figura 1. Inicialmente, as partículas de cimento ficam dispersas, quer individualmente, quer sob a forma de flocos (Figura 1a). Logo após ocorre a formação da fase CSH, ocorrendo um emaranhamento da estrutura e a presença de cristais de Portlandita e Etringita, conforme visto na Figura 1b. Ao fim de 2 ou 3 dias, situação representada na Figura 1c, já ocorre aumento da resistência, devido a maior densidade de agentes cimentantes CSH (silicatos de cálcio hidratados). Ao final do período de hidratação e hidrólise, a estrutura ocorre como na Figura 1d, em que podem se observar a presença de produtos de hidratação em maior densidade, cristais de Portlandita, resíduos de partículas não-hidratadas e espaços vazios, bem menos presentes.

Segundo Scrivener (2004), a técnica analítica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ser utilizada para caracterização da microestrutura. Segundo a autora, imagens geradas em modo elétrons retroespalhados em argamassa de cimento podem ser úteis para identificação de fases, uma vez que diferentes tons de cinza podem indicar diferentes

composições químicas. A Figura 2 apresenta uma imagem em elétrons retroespalhados, com a identificação de fases dos produtos cimentantes e microestrutura formada pelos produtos cimentantes. Diamond e Kjellsen (2006) apresentam em imagens em modo elétrons secundários a estruturas de produtos cimentantes como CSH, que apresenta estrutura fibrosa. Na Figura 3, os autores apresentam uma imagem em da estrutura fibrosa dos produtos cimentantes, demonstrando CSH em formato de partículas fibrosas menores e etringita, as partículas mais largas.

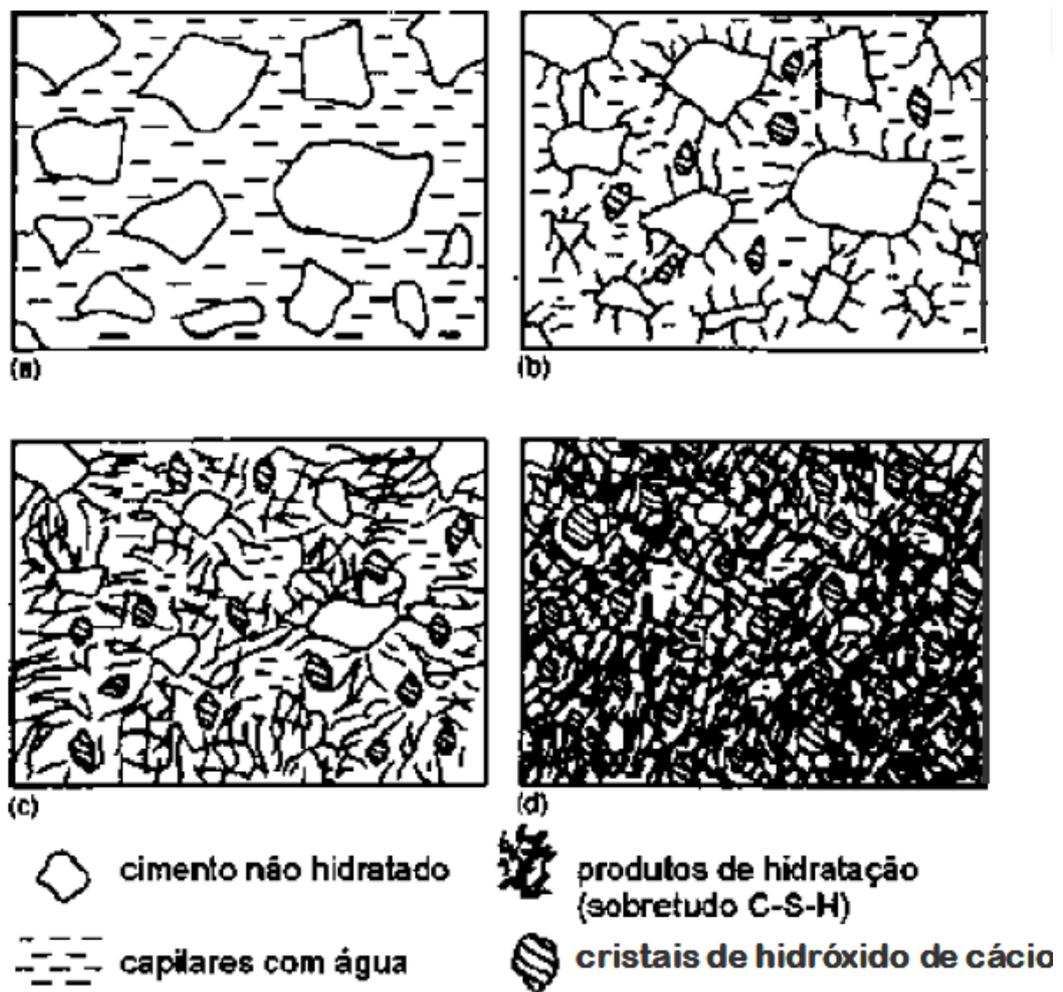


Figura 1: Esquema do desenvolvimento da microestrutura durante hidratação (LEMOS, 2006)

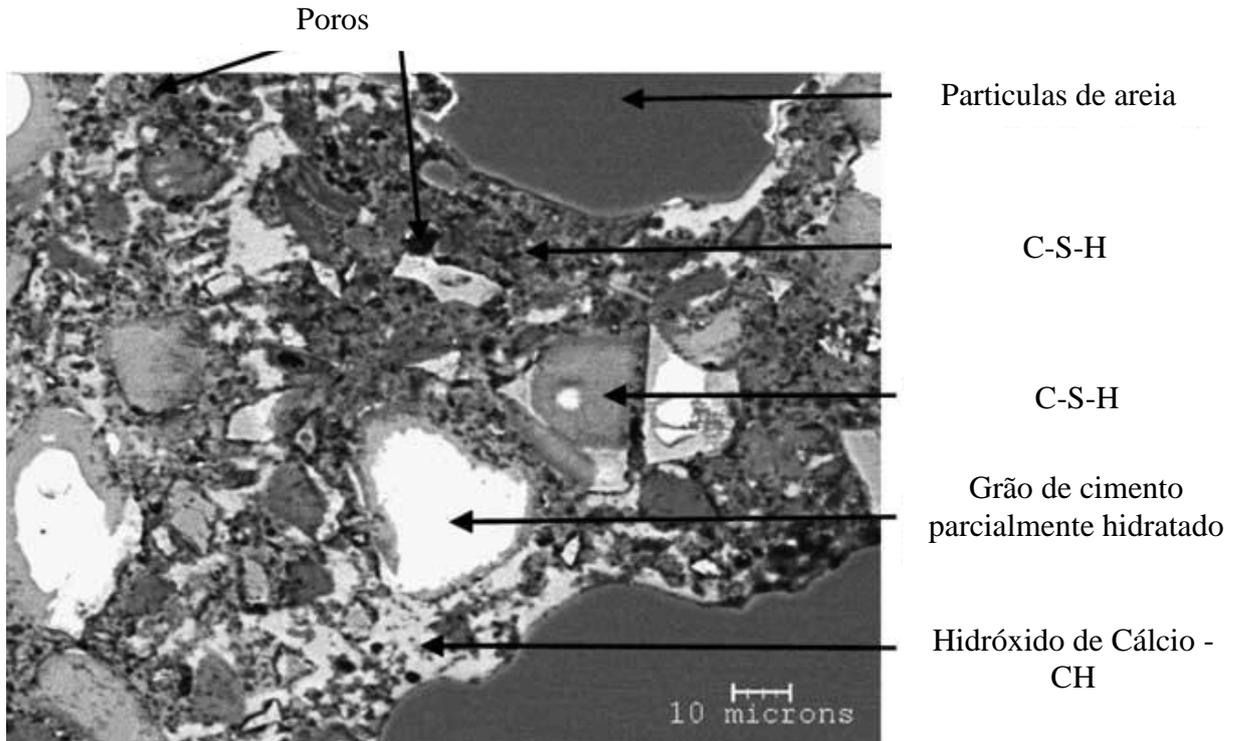


Figura 2: Identificação de fases de produtos cimentantes em microestrutura de argamassa (Adaptado de SCRIVENER, 2004)

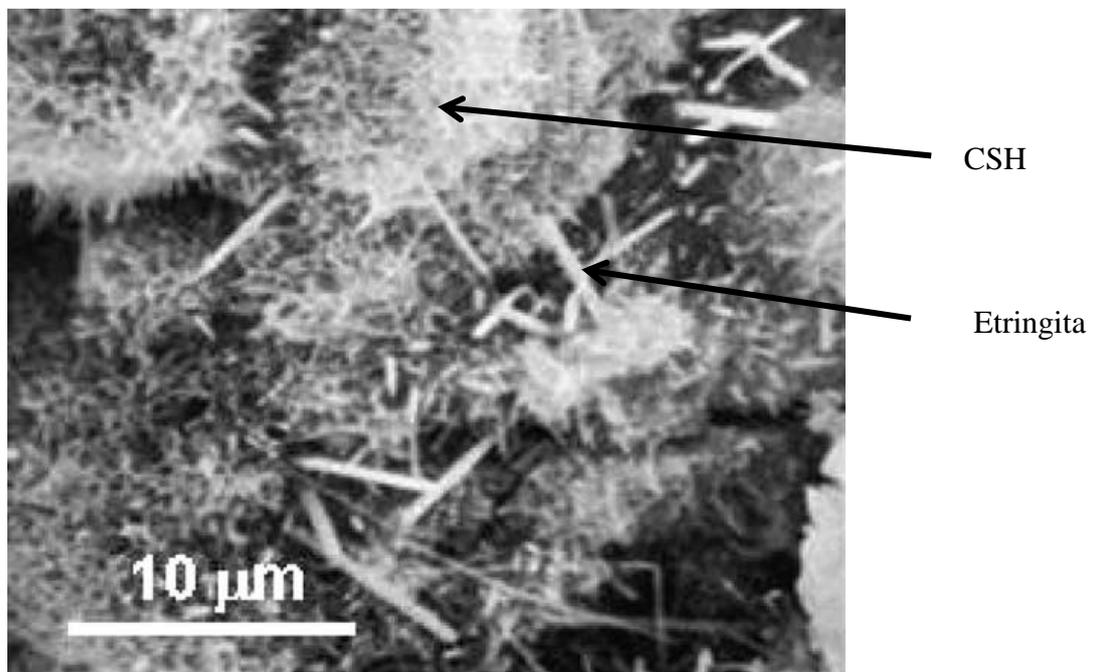


Figura 3: Estrutura fibrosa dos produtos cimentantes – CSH (partículas fibrosas menores) e etringita (partículas mais largas) (DIAMOND e KJELLEN, 2006)

Lemos (2006) também autor avaliou a modificação da microestrutura de pasta de cimento CPV hidratado e contaminada por ácido sulfúrico, apresentando a comparação por meio de imagens oriundas de análise em microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, respectivamente na Figura 4 e Figura 5. A análise destes resultados pelo autor denota que houve desestruturação do cimento quando misturado com ácido sulfúrico, no entanto evidencia a presença de uma estrutura fibrosa, o que caracteriza que ainda continua a evolução da cura do cimento e a presença de produtos cimentantes.

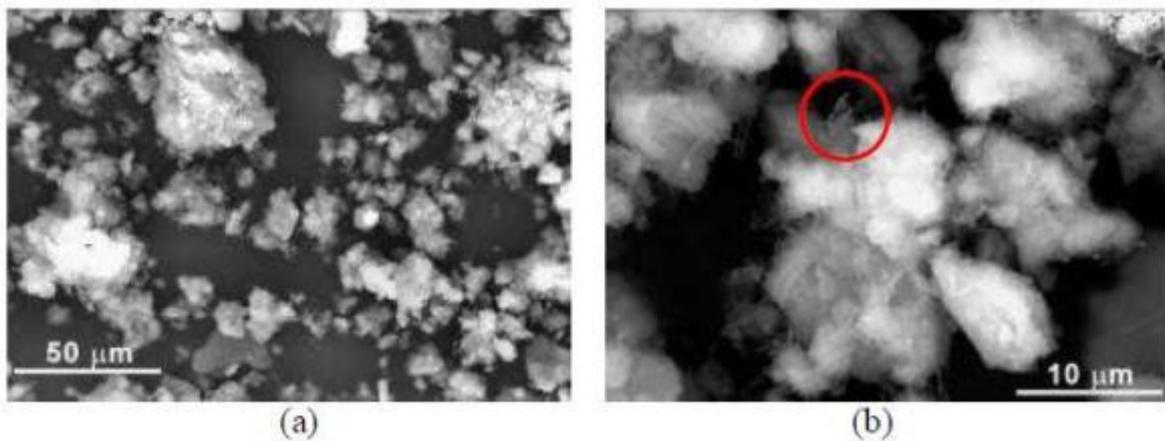


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento hidratada (LEMOS, 2006)

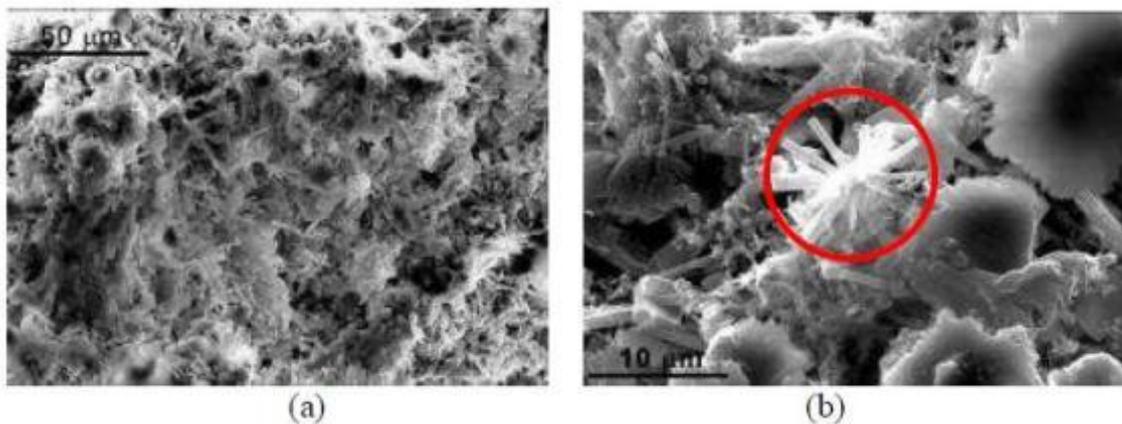
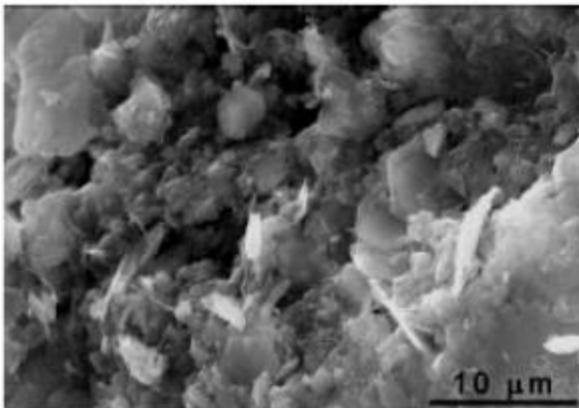


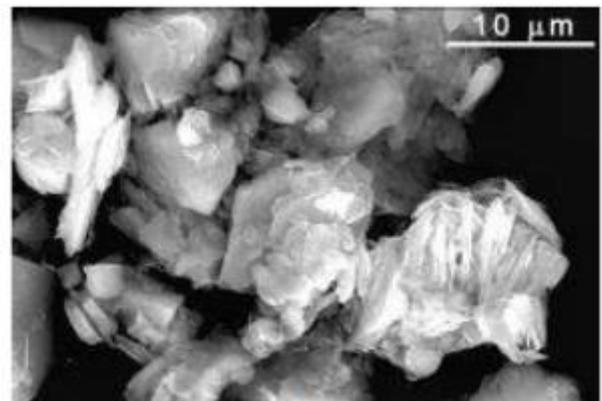
Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento percolada por ácido sulfúrico (LEMOS, 2006)

Lemos (2006) retrata os principais processos que são responsáveis pela deteriorização da estrutura por meio do contato com substâncias agressivas. O autor explica que em uma pasta de cimento bem hidratada ocorre o estado de equilíbrio com valores de pH elevados, devido, principalmente a elevadas concentrações de íons Na^+ , K^+ e OH^- . Dessa maneira, qualquer meio com pH menor que 12,5 pode ser qualificado como agressivo porque a redução da alcalinidade dos poros levaria, a uma desestabilização dos produtos cimentícios da hidratação. O CO_2 livre em água e os íons com caráter ácido como SO_4^{2-} , Cl^- e H^+ são frequentemente responsáveis pela redução do pH abaixo de 6, o que é considerado agressivo à estrutura do cimento.

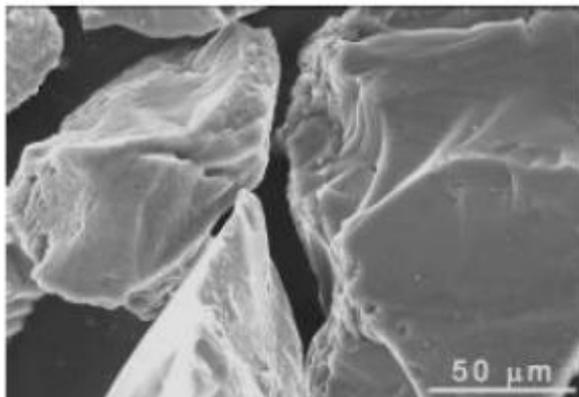
Lemos (2006) também estudou o impacto da percolação de ácido sulfúrico em um solo residual de arenito botucatu. O autor avaliou separadamente as frações argila, silte e areia, antes e após percolação de ácido, conforme pode ser visualizada na Figura 7. Segundo o autor, após o ataque do ácido sulfúrico as partículas parecem ter sido corroídas e recobertas em suas bordas pelo contaminante, com algumas perfurações, sofrendo modificações em sua morfologia.



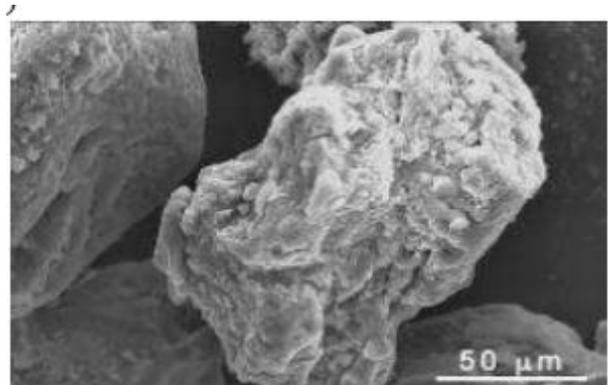
Fração argilosa não-contaminada



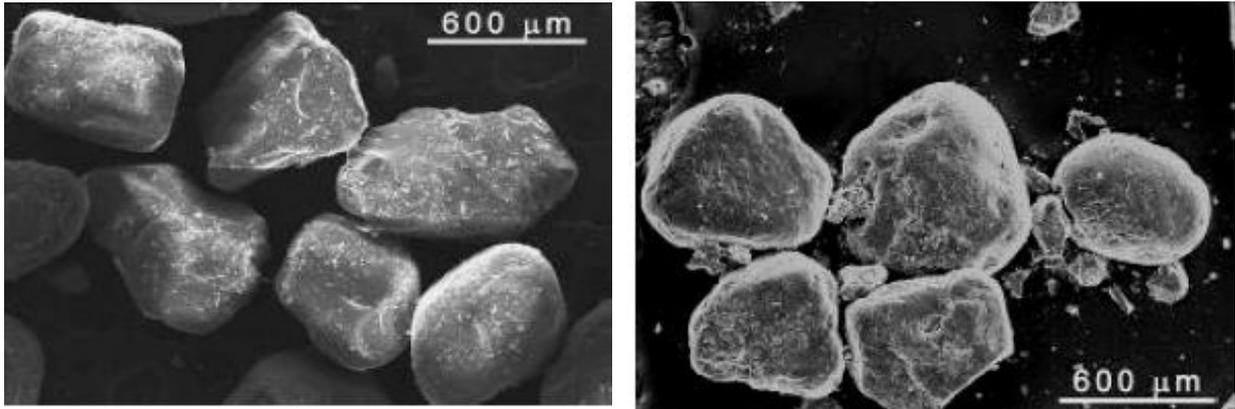
Fração argilosa contaminada



Fração Silte não-contaminada



Fração silte contaminada



Fração arenosa não contaminada

Fração arenosa contaminada

Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura de granulometria de solo argiloso não-contaminado e contaminado pela percolação de ácido sulfúrico (LEMOS, 2006)

Shaw e Hendry (2009) apresentam um modelo conceitual de como ocorre a interação do ácido sulfúrico com argilas na fase geoquímica e mineralógica de solos em faixa de pH entre 5 e -3. Este esquema está apresentado na Figura 7, em que pode-se observar os processos de dissolução do aluminossilicato e precipitação da fase sílica amorfa com o decréscimo do pH.

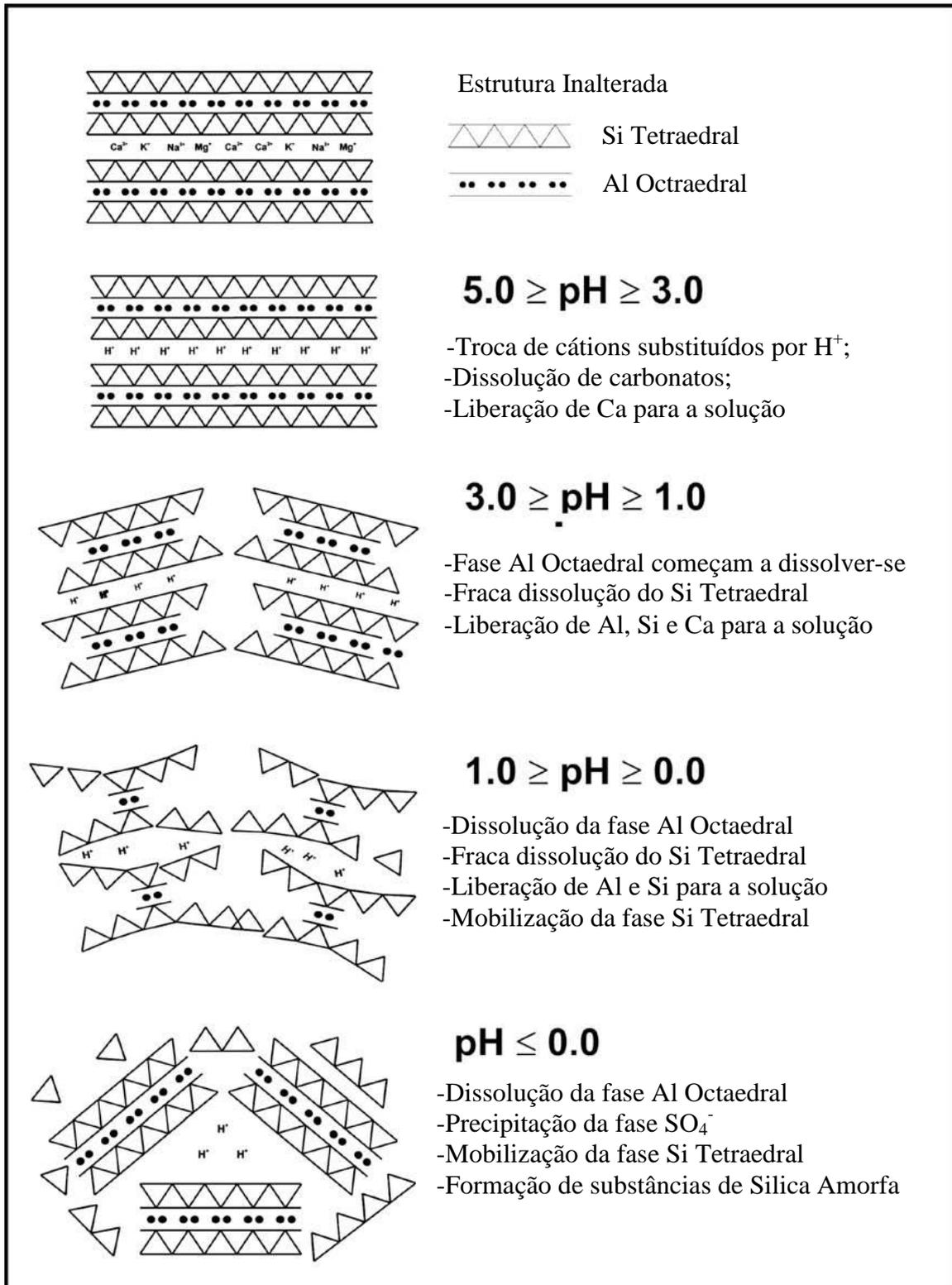


Figura 7: Modelo conceitual da interação do ácido sulfúrico com argilas solos em faixa de pH entre 5 e -3 (SHAW e HENDRY, 2009)

2.3 COMPORTAMENTO HIDRÁULICO DE LONGA DURAÇÃO

Em barreiras de solo impermeáveis e reativas, quando submetidas à contaminantes ácidos agressivos, os estudos mais aplicáveis na literatura (por ex. PIERCE e WITTER, 1986; BRODERIC e DANIEL, 1990; HEINECK, 2002;ZHANG et al., 2004; LEMOS, 2006; KNOP, 2007; AMADI, 2011) para avaliar a condutividade hidráulica, são os ensaios de longa duração, porque são capazes de avaliar o comportamento, eficácia e durabilidade ao longo do tempo, perante o contato com contaminantes ácidos agressivos.

A condutividade hidráulica, segundo Souza (2009) e Bedin (2010), é um parâmetro que depende de uma variedade de fatores, tais como: teor de umidade na moldagem, grau de saturação, método de compactação, gradiente hidráulico, tamanho das partículas do solo, tamanho dos poros, composição química do fluido permeante, estrutura e índice de vazios.

Em laboratório, a condutividade hidráulica pode ser medida, com a utilização de permeâmetro de parede rígida ou flexível ou mesmo em ensaios triaxiais, procedendo a realização dos ensaios sempre observando o controle do ingresso de fluido na amostra, podendo este ser realizado de tais formas, testes com carga constante, carga variável ou taxa de fluxo constante (BEDIN, 2010).

Já em campo, para determinação da condutividade hidráulica, destacam-se os ensaios de sondagem de simples reconhecimento, piezômetros, ensaios de infiltração e bombeamento para determinação do coeficiente de condutividade hidráulica. Porém, essa determinação em campo resulta em valores de grande dispersão, devido ao fato da composição do solo apresentar grande heterogeneidade em um mesmo horizonte. De acordo com Bedin (2010), os ensaios de laboratório podem ser bastante precisos no que se refere as amostras ensaiadas, mas muitas vezes as amostras não representam bem a realidade que se tem em campo.

A principal preocupação no projeto das barreiras de contenção é a condutividade hidráulica. O seu desempenho a longo prazo competente de sistemas de revestimento e de base são uma questão crítica na concepção e construção de depósitos de resíduos, devido as diversas interações associadas ao lixiviado gerado pelos resíduos ou rejeitos (AMADI et al. 2011). Por mais que existam outros parâmetros de grande importância para projetos de engenharia, como o custo, a resistência dos materiais e os métodos utilizados, é importante avaliar a condutividade hidráulica pelo fato de que, com esta, torna-se possível prever o comportamento das barreiras hidráulicas contaminadas por substâncias perigosas (LEMOS, 2006).

O cimento se constitui um agente com potencial uso em barreiras impermeáveis, pois é capaz de atuar como elemento reativo quando utilizado em barreiras impermeáveis de contenção e poderá agregar poder reativo às barreiras sem que comprometam suas baixas permeabilidades, além de melhorar parâmetros como resistência mecânica. Notadamente, este material é largamente utilizado na construção civil, sendo assim de fácil aquisição. Devido ao seu poder reativo e de contenção, se faz necessário um estudo mais amplo quanto a sua utilização como mistura em pequenas quantidades em barreiras impermeáveis, de modo a verificar se o mesmo possui significativa influência no aumento da permeabilidade e se pode ser empregado como um material integrante na construção dessas barreiras agregando caráter reativo, proporcionando contenção, aumentando a resistência e não modificando as baixas permeabilidades.

A condutividade hidráulica de uma barreira composta por agentes cimentantes é resultado de complexas interações entre os diversos componentes da mistura (LEMOS, 2006). O cimento Portland pode interferir na capacidade de uma mistura compactada para atingir baixos valores de condutividade hidráulica. Alguns autores comentam que a adição de cimento pode ocasionar um aumento dos valores, no entanto, também existem evidências de que, quando o cimento é adicionado em baixos teores, a contínua hidratação do cimento pode provocar a redução da condutividade hidráulica em longo prazo (PEARLMAN, 1999; RYAN e DAY, 2002; LEMOS, 2006).

De acordo com Zhang et al. (2004), a condutividade hidráulica da barreira compactada solo-cimento permeado com água diminui gradualmente com o tempo até tornar-se praticamente constante, como mostra a Figura 8. A conquista desta estabilidade é devido à total hidratação da argila e do cimento da barreira, e conseqüentemente à constante infiltração.

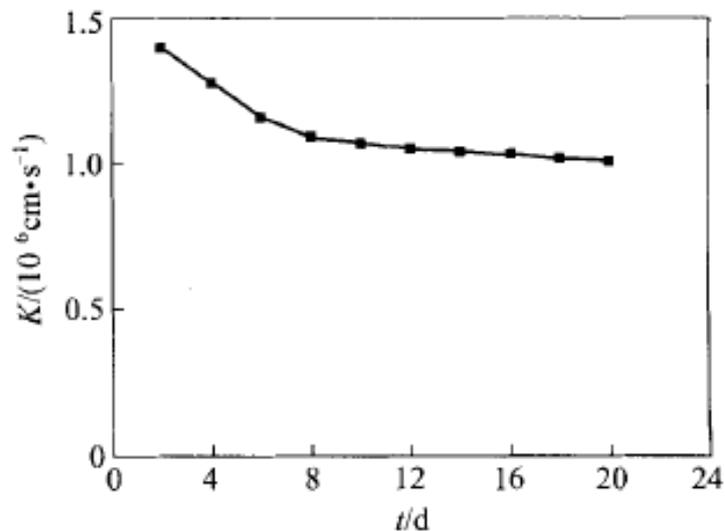


Figura 8: Relação da permeabilidade da solução com o tempo em mistura solo-cimento (Adaptado de ZHANG et al. , 2004)

De acordo com Boscov (1997) e Daniel (1993), a permeabilidade pode sofrer alterações significativas, quando estiver expostas por tempos prolongados, à ácidos fortes, solventes orgânicos e outros produtos químicos cáusticos, podendo dissolver os materiais do solo, formando canais preferenciais e resultar em vazamentos elevados através de barreiras de revestimento devido ao aumento na condutividade hidráulica. Por isso, nesse tipo de barreira o estudo mais aplicável é o de condutividade hidráulica de longa duração porque ele é capaz de avaliar o comportamento perante o contato com contaminantes ácidos agressivos, no que diz respeito à eficácia e durabilidade das barreiras do ponto de vista estrutural, observada na resistência. Quando ácidos concentrados são permeados pelo solo, a condutividade hidráulica apresenta declínio inicial e seguidos aumentos. Com isso, revestimentos com a funcionalidade de reter somente água, podem apresentar percolações bastante superiores àquelas esperadas.

A permeabilidade média quando em contato com ácido sulfúrico, segundo Lemos (2006) e Knop (2007), sofrerá um sensível redução quando adicionados pequenos teores de cimento. Isso é corroborado por Korf (2011), o qual também investigou aumento inicial da permeabilidade, acompanhado de redução em dias subsequentes à percolação em barreira compactada percolada por lixiviados com características ácidas e contendo elementos metálicos tóxicos.

Alguns autores (JESUS et al., 2007; NOBRE et al., 2007; KNOP et al., 2008; LEMOS, 2006) citam na literatura a possibilidade da utilização de misturas em pequenas

quantidades, de calcário e cimento, com a finalidade de reduzir a condutividade hidráulica ocorrente em barreiras compactadas

Estudos recentes, como os de Lemos (2006) e Knop (2007), têm revelado que a adição de cimento portland em barreiras de solo contribui na atenuação dos contaminantes ácidos, aumentando o pH e diminuindo a sua mobilidade, além de reduzir a condutividade hidráulica das barreiras quando adicionado em baixos teores, melhorando, desta forma a capacidade da barreira em controlar, ao mesmo tempo, as componentes física e físico-químicas do transporte de contaminantes. Estudos relacionando a permeabilidade de misturas solo-cimento compactadas indicam que amostras com diferentes proporções de sólido-líquido ou com a mesma proporção sólido-líquido, mas com proporções de cimento-argila diferenciadas, tem sua condutividade hidráulica alterada (ZHANG et al., 2004).

De acordo com Broderick e Daniel (1990); Favaretti et al. (1994); Braga et al. (2007) e Knop (2007), a percolação de fluidos compostos por agentes químicos agressivos, como ácidos, podem afetar a estrutura do solo dessas barreiras, resultando no aumento ou redução da condutividade hidráulica, possivelmente em função das mudanças na estrutura, como a redução do esqueleto do solo e a floculação das partículas. Nesse sentido, Grim (1953), relatou que lixiviados com $\text{pH} < 3$ ou $\text{pH} > 11$ são os que mais afetam o solo, pois, esses ácidos e bases fortes possuem a capacidade de dissolver os materiais constituintes da fração fina do solo, ocorrendo fissuras que poderão formar canais preferenciais ao fluxo e conseqüentemente, aumentando a sua condutividade hidráulica.

Neste contexto, os agentes químicos podem atacar os minerais do solo e modificar a estrutura do solo. De acordo com Boscov (1997), os minerais do solo normalmente não são dissolvidos pelo ataque de contaminantes, salvo sob acentuados valores de pH. Segundo Madsen (1994), somente soluções com altas concentrações influenciam a estrutura dos solos.

No entanto, de acordo com Madsen e Mitchell (1989), os efeitos das substâncias químicas inorgânicas são consistentes, sendo que o pH pode causar dissolução de minerais do solo. Os ácidos tendem a causar floculação dos mesmos, modificando assim o espaço dos vazios. Dessa forma, os efeitos dos ácidos em barreiras podem ser significativos quando as partículas não são impedidas de se moverem.

Alguns autores relatam que as variações da condutividade hidráulica em camadas compactadas de argila, podem aumentar quando esta é exposta a percolados químicos oriundos de áreas de disposição de resíduos (por ex. FERNANDEZ e QUIGLEY, 1991; KACZMAREK et al., 1997; NASCENTES, 2003).

Segundo estudos de Bastos et al. (2008), que avaliaram a permeabilidade à água de quatro materiais para utilização como barreiras compactadas para aterros de resíduos, concluíram que os solos argilosos apresentam-se como os mais apropriados para esta aplicação. Outros estudos desenvolvidos por Silveira et al. (2007), também avaliaram a permeabilidade a água de um Latossolo Amarelo distrófico de Bacarena - PA e obtiveram valores da ordem de 10^{-10} m/s, para o material compactado na energia normal e umidade ótima, o que garante a aplicação do solo como material de impermeabilização de depósito de rejeitos.

Peirce e Witter (1986) comentam que em se tratando de ensaios de permeabilidade, não existem consensos em relação a quando os ensaios devem ser encerrados. Isso torna-se ainda mais importante, quando nestes ensaios, os corpos de prova são percolados por líquidos contaminantes, contendo características ácidas, pois, devem ser estabelecidos os momentos em que estas substâncias são introduzidas. Frequentemente é adotado o ponto em que supõe-se que o solo tenha atingido a constância de vazão.

De maneira geral, na literatura sabe-se que a percolação de contaminantes ácidos alteram a condutividade hidráulica das barreiras que contenham adição de cimento, podendo ocasionar no aumento dependendo do teor adicionado e redução, em decorrência das reações de hidratação ao longo do tempo. Diversos estudos encontrados na literatura (por ex. PEIRCE e WITTER, 1986; BRODERIC e DANIEL, 1990; HEINECK, 2002; ZHANG et al., 2004; LEMOS, 2006; KNOP, 2007; FRANCISCA e GLATSTEIN, 2010; AMADI et al, 2011) realizaram ensaios de longa duração, em equipamentos, tanto de, parede rígida como de parede flexível. Na maioria dos estudos, foram conduzidos ensaios desde alguns dias até mais de 1 ano, o que caracteriza uma variabilidade de tempo bem elevada. De maneira geral, com a permeação de contaminantes líquidos ácidos pelas amostras, os autores relatam sensíveis reduções na condutividade hidráulica para as amostras que continham material cimentante, cal, bentonita e cinzas e incremento na mesma para as amostras naturais de solo, observando-se em alguns casos o carreamento dos finos e, também a conseguinte desestruturação das amostras, reduzindo a sua resistência.

Porém, existe a necessidade de estudos mais aprofundados que possam explicar o real comportamento desses materiais, frente à percolação de contaminantes ácidos ao longo do tempo. Como não há uma padronização e um consenso sobre o tempo ideal de ensaio, constitui-se este também um elemento a ser aprofundado em pesquisas que possam executar ensaios de longa duração.

2.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DE MEIOS POROSOS

2.4.1 Avaliação da Porosidade

Existem diversas metodologias que caracterizam os espaços porosos. As principais estão apresentadas na Figura 9, em escala de faixa de aplicação quanto aos diâmetros dos poros, determinada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1972). Na sequência serão aprofundadas as aplicações das técnicas de quantificação da porosidade.

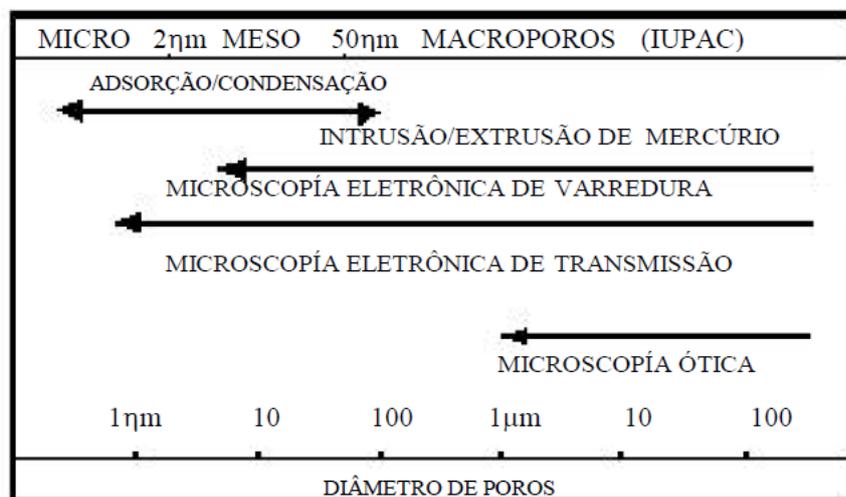


Figura 9: Faixa de aplicação das principais metodologias para a caracterização de espaços porosos (MARTÍNEZ, 2003)

De acordo com a Figura 9, segundo a IUPAC (1972), os espaços porosos podem ser classificados como macroporos, mesoporos e microporos, onde os macroporos são poros de diâmetro superior a 0,05 μm, os mesoporos correspondem a um diâmetro entre 0,002 μm e 0,05 μm e os microporos são os poros menores que 0,002 μm (BROWN et al., 1991). Por outro lado, Metha e Monteiro (2014) classificam a porosidade na ciência dos materiais, em apenas macroporos e microporos, sendo que estes últimos correspondem à fração inferior a 0,05 μm.

2.4.1.1 Porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM)

A faixa que a técnica de porosimetria aplica para a medição dos poros varia de 0,003 μm e 400 μm, sendo mais adequada a faixa de 0,1 μm a 100 μm (MARTÍNEZ, 2003).

Segundo McDonnell e Walsh (1988), a técnica de determinação da porosidade por intrusão de mercúrio (PIM) é muito vantajosa, pois em um único ensaio é possível a determinação da densidade, distribuição do tamanho e volume dos poros e da área específica do material.

O ensaio de porosimetria fornece curvas como a de acúmulo de volume intrudido na amostra e a de distribuição dos diferentes diâmetros de poros, em que é possível obter-se, para um determinado diâmetro de poro, as porcentagens, em relação ao volume de vazios total da amostra, dos poros de diâmetro maior ou menor que o considerado (OLIVEIRA, 2006; YOUNG, 2010).

Segundo McDonnell e Walsh (1988), a análise dos resultados, em termos de tamanho de poro, geralmente admite que todos os poros são cilíndricos e tem ângulo de contato constante independente da amostra, considerações estas que, em geral, não representam a característica do material ensaiado, caracterizando-se como uma desvantagem da técnica. Diamond (2000), além da admissão de que o formato dos poros é cilíndrico, comenta que a técnica também considera que os poros são igualmente e inteiramente disponíveis à intrusão do fluido, o que não é verdadeira, principalmente em se tratando de materiais com cimento. Além disso, Diamond (2000) comenta que em materiais cimentícios existe o entrelaçamento da estrutura entre os poros devido à produtos resultantes da sua hidratação, o que pode também ser um fator que impeça a intrusão completa do mercúrio ou, também, modificar ainda mais o formato cilíndrico proposto pela teoria da determinação da porosidade. Kendall (1983) também avaliou a porosidade de amostras cimentadas por PIM e concluiu que a técnica subestimou os valores previstos, uma vez que o cimento promoveu o fechamento dos poros e a redução do tamanho dos poros.

Entretanto, Mascarenha et al. (2008) argumenta que a PIM apresenta algumas vantagens: menor tempo de realização do ensaio; obtenção da curva característica praticamente de maneira contínua, e não ocorre nenhuma alteração considerável nos valores de índice de vazios do solo. Mesmo sendo a PIM uma técnica eficiente, Mascarenha et al. (2008) não descarta a relevância em correlacionar os resultados com outros ensaios de mesmo objetivo.

2.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Amirtharaj (2003) e Rouquerol et al. (2011), a técnicas de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e microscopia ótica podem ser utilizadas para determinação da porosidade, por meio da análise de imagens, sendo que a primeira

fornece resolução em escala menor do 1 μm e a segunda permite a avaliação do tamanho dos poros apenas acima de 1 μm .

Diamond (2000) e Kendall (1983) que utilizaram a microscopia para determinar a porosidade por meio da análise de imagens em comparação com a técnica da porosimetria argumentam que a análise de imagens consegue reproduzir muito melhor o formato da distribuição dos poros de uma amostra, principalmente de amostras cimentadas. Isso porque essas técnicas conseguem reproduzir o formato não necessariamente cilíndrico dos poros e permitem avaliar e quantificar poros que podem não estar acessíveis à intrusão de mercúrio, devido a presença de produtos cimentantes. No entanto, os autores colocam como contraponto a questão de que as técnicas podem não ter uma resolução tão elevada e chegar a tamanhos de poros tão pequenos devido à resolução das imagens obtidas, sendo, neste caso, a técnica de MEV a que traz melhores resultados. Outro problema também seria a pouca representatividade de técnica, pois analisa pequenos pedaços da amostra, que podem não ser representativos do todo.

Hu e Stroeven (2003) quantificaram a porosidade de pasta de cimento com imagens no modo elétrons retroespalhados proveniente de MEV. Os autores avaliaram diferentes resoluções das imagens de 0,488 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, 0,293 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ e 0,146 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ e optaram por utilizar uma resolução de 0,185 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, em imagens com ampliação de 2000 x. A técnica foi útil para os autores também para avaliação da distribuição do tamanho dos poros e da influência do tempo de hidratação na porosidade.

Abel et al. (1999) utilizaram a combinação de Porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) com a análise de imagens provenientes de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar e validar ambas as técnicas, com o objetivo de caracterização da porosidade e distribuição dos poros de materiais a base de cimento. Observando dados quantificados de porosidade a partir de análise de imagens de MEV e dados obtidos por meio da PIM, os autores concluíram que a PIM apresenta limitação, uma vez que não consegue diferenciar e quantificar as fases de hidratação do cimento na amostra, que podem representar diferença de porosidade, devido à ocupação dos vazios pelos produtos de hidratação.

Gribble et al. (2011) também compararam a técnica de porosimetria e análise de imagens de MEV em materiais filtrantes de metais, fibra de vidro, celulose, para determinação da porosidade e distribuição do tamanho dos poros e observaram resultados satisfatórios e semelhantes sobre o ponto de vista de comparação. Roels et al. (2001) também compararam ambas as técnicas para a caracterização da estrutura dos poros e observam que o uso conjunto das técnicas permite um melhor conhecimento da distribuição do volume dos

poros, propriedades de introspecção da geometria dos poros e conectividade, problemas estes que apresentam-se como limitações com o uso da técnica de porosimetria de forma isolada.

Fan et al. (2012) avaliaram a caracterização da porosidade de concreto exposto à ambiente ácido, por meio da investigação de diversas técnicas de análise microestrutural. Dentre as técnicas o autor utilizou a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterizar a microestrutura do concreto e determinar a porosidade de distribuição do tamanho dos poros, com o uso de análise de imagens e identificação de tons de cinza de 70 a 82 para definição de poros. Os autores observaram aumento da porosidade quanto maior foi a acidez da solução submetida e constaram que as técnicas de quantificação apresentaram boa correlação entre elas, sendo considerada eficaz para a caracterização realizada.

2.4.1.3 Tomografia computadorizada

Segundo Neto et al. (2011), a microtomografia de raios-x é uma técnica não-destrutiva que permite a análise de centenas de seções tomográficas e visualização tridimensional interna das amostras, além de quantificações automatizadas de área e volume. No estudo da porosidade, por exemplo, são fornecidos dados qualitativos e quantitativos relacionados à forma, tamanho, distribuição, volume, área e conectividade dos poros, em microescala. Além dos poros, é possível separar e quantificar fases minerais com atenuações diferentes de raios-x, tendo como limitação a resolução atingida.

Lima et al. (2007) afirma que o processo tomográfico consiste em rotacionar um corpo de prova em passos de ângulos iguais até completar uma rotação de 360°. A cada passo, são adquiridos vários quadros gerando-se, no final, uma imagem. Após a captura das imagens as mesmas são reconstruídas, para que possa ser possível sua visualização tridimensional.

A técnica de TC tem sido utilizada em pesquisas para medir a densidade e porosidade do solo, a distribuição e tamanho dos poros, a distribuição do conteúdo de água e o seu movimento no solo, determinação da constituição mineral e presença de constituintes, caracterização da biota do solo, fluxo preferencial de poluentes, estudo de transporte de poluentes e construção de curvas de chegada, bem como mudanças na estrutura e compactação do solo. Além disso, o fato da TC ser uma técnica não destrutiva possibilita avaliar modificações temporais da estrutura do solo em uma mesma amostra, o que não é possível com técnicas tradicionais de análise de imagens como a micromorfologia. Atualmente, tem sido comum o uso de tomógrafos de segunda e terceira geração, os quais proporcionam resolução micrométrica (OLSEN et al., 1999; MOONEY, 2002; PIRES et al., 2005; FERNANDES et al., 2007; FOURIE, et al., 2007; TAINA et al., 2012; LUO et al.,

2008; ALLAIRE et al., 2009; KÖHNE et al., 2009; PIRES et al., 2010; ANDERSON e LIU, 2011; ILLMAN et al., 2011).

A tomografia aplicada ao estudo da porosidade, por exemplo, visa suprir algumas deficiências de outras técnicas, como a porosimetria por intrusão de gás e mercúrio, pois essas técnicas fornecerem apenas informações sobre o volume de porosidade e não permitem observação direta dos poros, além de outros problemas relacionados à penetração ineficiente do gás ou geração de porosidade na própria injeção de mercúrio (NETO et al., 2011).

A Figura 10 apresenta um resultado da técnica de tomografia por raios- γ , em que se observa a distribuição da porosidade na imagem reconstruída pela técnica, a qual também permite avaliar a estrutura, estimar a porosidade média e a densidade.

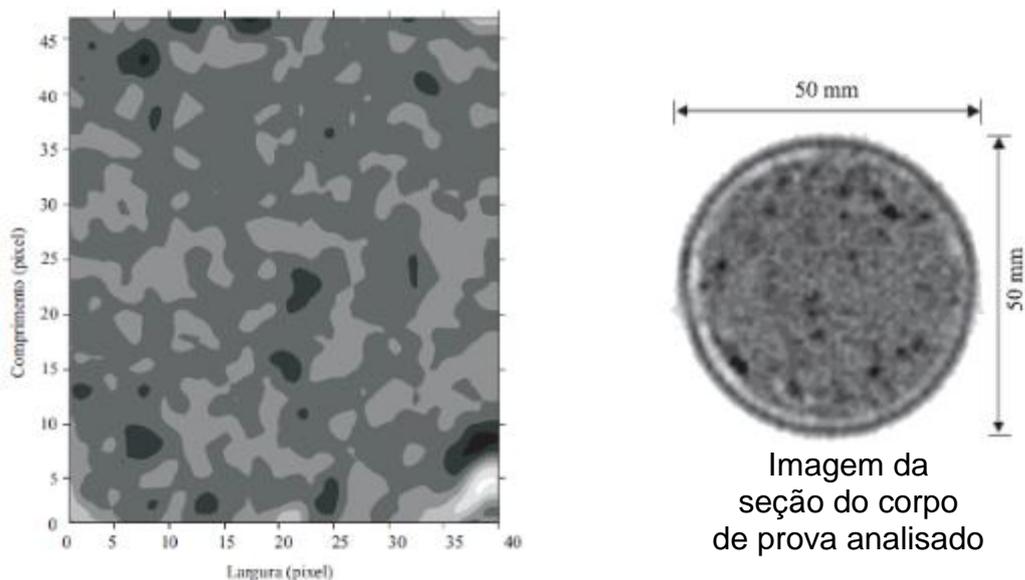


Figura 10: Resultado de análise tomográfica com imagem reconstruída que permite a verificação da variação da porosidade na amostra (Adaptado de PIRES et al., 2010)

Segundo Pires et al. (2010), os tomógrafos de raios-x podem fornecer imagens de escala micrométrica e permitir a análise da distribuição e tamanho dos poros, mas possuem a limitação de que o tamanho da amostra analisada não deve exceder alguns poucos centímetros. Em contrapartida, os tomógrafos de raios- γ fornecem apenas imagens com resolução milimétrica, mas possuem a vantagem de se trabalhar com amostras com dimensões superiores a 10 cm de comprimento, utilizando-se fontes de ^{137}Cs . Os tomógrafos de raios- γ também não possibilitam a investigação de distribuições de tipos e tamanhos de poros, sendo

apenas úteis para inferir sobre modificações da porosidade da amostra, com base em valores médios de densidade.

Pires et al. (2005) e Pires (2006) estudaram mudanças da estrutura do solo na distribuição do tamanho dos poros, devido à ciclos de umedecimento e secagem que afetam a distribuição da umidade do solo e processo de determinação da densidade do solo, o qual necessita de amostragem invasiva. Para análise os autores utilizaram um TC de raios- γ de primeira geração, o qual permitiu a obtenção de perfis de unidades tomográficas e imagens 2-D. Como resultados, o autor pôde concluir sobre o aumento da porosidade do solo e desenvolvimento de macroporos, bem como modificações nas propriedades físicas e estruturais devido à procedimentos de amostragem para determinação de propriedades físicas do solo.

Já Borges (2011), usou o mesmo tipo de tomógrafo e técnica para avaliar a área elementar representativa para medição de propriedades físicas do solo. O emprego da TC permitiu avaliar o comportamento das medidas de porosidade e densidade ao longo da região de amostragem, bem como verificar qual a área representativa de amostragem.

Luo et al. (2011) estudaram a estrutura do solo e realizaram estudo de fluxo preferencial de poluentes em tempo real de um ensaio de coluna. O estudo foi realizado em um tomógrafo de raios-x de terceira geração com uma solução de Iodeto de potássio (KI), traçador não-reativo. Foi possível a reconstrução de imagem 3D dos corpos de prova ensaiados, as quais permitiram a determinação da porosidade e de sua distribuição, bem como investigação dos caminhos de fluxo do poluente, o que também permitiu a determinação das curvas de chegada do poluente (*breakthrough*), por meio da atenuação de raios-x no material ensaiado e implementação por método numérico. A técnica apresentou-se como efetiva para monitoramento do ensaio e para investigação da microestrutura dos corpos de prova. A Figura 11a apresenta uma visão tridimensional da imagem reconstruída 3D, a qual permitiu analisar a distribuição da porosidade e os caminhos preferenciais de fluxo. A Figura 11b apresenta o resultado da investigação do movimento do contaminante no corpo de prova, obtido através da atenuação de raios-x pelo material em diversos tempos de ensaio.

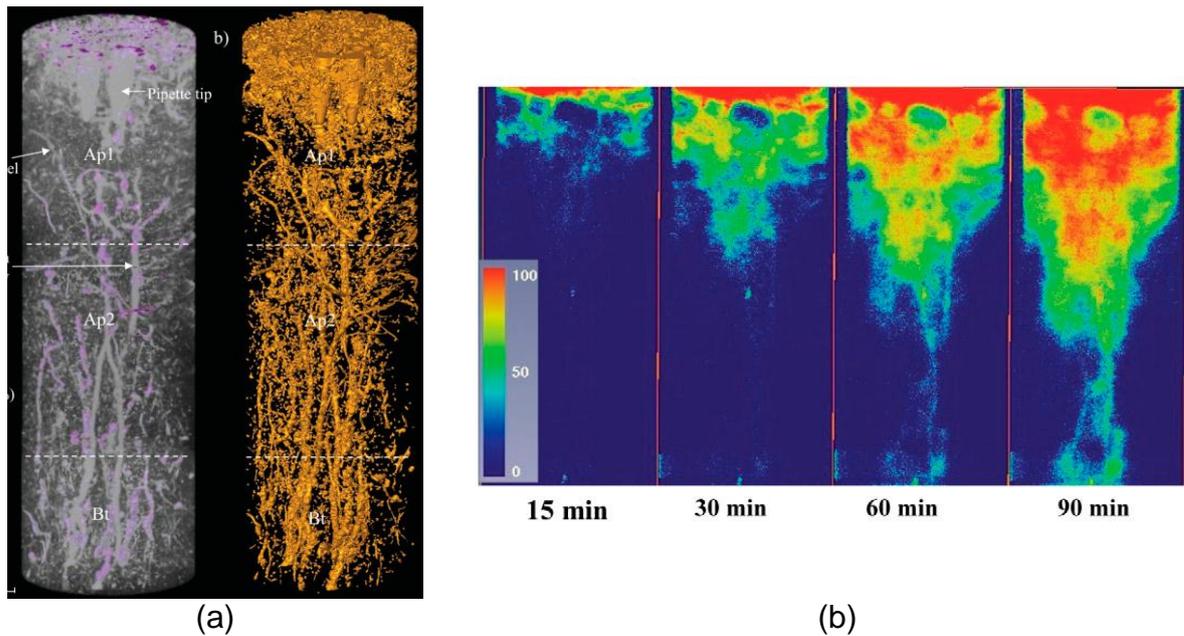


Figura 11: Imagem reconstituída em tomógrafo de raios-x para verificação da estrutura, porosidade e caminhos de fluxo (a) e Avaliação do movimento do contaminante através da atenuação de raios-x (b) (Adaptado de LUO et al., 2008)

Lima et al. (2007) estudaram a caracterização de materiais cerâmicos através de microtomografia de raios-x 3D. A análise dos autores possibilitou entender a morfologia das amostras uma vez que nela tem-se a noção espacial de como as conexões internas estão dispostas e interligadas. Além disso, pôde-se quantificar a porosidade das amostras ensaiadas.

2.4.1.4 Combinação de técnicas

Rouquerol et al. (2011) afirmam que cada técnica de caracterização microestrutural apresentam suas vantagens e limitações, as quais dependem de princípios físicos da técnica, natureza e complexidade da estrutura do meio. Dessa maneira, nenhum método em individual deve ser esperado para conceder uma avaliação definitiva quanto à quantificação e distribuição do tamanho dos poros. Sem dúvida, o método de caracterização mais adequado consiste na combinação de diversas técnicas e no uso de análise de imagens e modelagem avançada para obtenção de parâmetros de interesse.

Segundo Amirtharaj (2003), as técnicas de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e a microtomografia de raios-x são duas técnicas viáveis de fornecer dados de microestrutura de meios porosos em escala menor do 1 μm , por meio da análise de imagens. Com relação à microscopia ótica, Rouquerol et al. (2011) afirma que a técnica permite a avaliação do tamanho dos poros acima de 1 μm .

Já a porosimetria de intrusão de mercúrio é útil para caracterização de materiais porosos em escala de 500 μm a 3,5 nm, porém apresenta limitações devido a impossibilidade de análise de imagens, e quanto à real quantificação do tamanhos dos poros, uma vez que ela determina o maior tamanho de um poro com geometria definida, o que pode não ser representativo do real formato e dimensão. Além disso, a técnica pode quantificar de forma equivocada a porosidade de uma amostra, devido a compactação do material ou mudanças estruturais da amostra quando submetida à aplicação dos incrementos de pressões (WITH e GLASS, 1997; GIESCHE, 2006).

2.4.1.5 Avaliação da porosidade por análise de imagens

Técnicas de análise e processamento de imagens têm sido muito utilizadas na literatura (por ex: SCHOONDERBEEK et al., 1983; TOVEY et al. 1994; TOVEY e HOUNSLOW, 1995; LABUS, 2001; AMIRTHARAJ, 2003; ROZEMBAUM et al. 2007; MARCELINO et al. 2007; TRONG, et al. 2008; FAN, et al. 2012) para parametrização de imagens resultantes de microscopia ótica, eletrônica de varredura e microtomografia de raios-x. Nessas técnicas, é realizada binarização e segmentação binária, buscando definir-se o limiar de tons de cinzas que corresponde, por exemplo, aos poros. Em seguida, é realizada caracterização de parâmetros estruturais, como cálculo da porosidade, por meio de cálculo da % da área correspondente na imagem.

As mais diversas técnicas de análise de imagens utilizadas na literatura se apoiam de softwares com algoritmos para processamento. Diversos estudos na literatura (por ex: WESZKA, 1978; KOHLER, 1981; TOVEY et al. 1994; TOVEY e HOUNSLOW, 1995; BRUCKSCHEN et al. 2005; MOREIRA et al. 2009; FERNANDES et al., 2007; MARCELINO et al. 2007; ROZEMBAUM et al. 2007; MOREIRA, 2011, FAN, et al. 2012) relatam o uso de softwares como Imago, CTan, ImageJ, ImagePro e linguagens desenvolvidas em Matlab, C++ e Excel, principalmente na fase de segmentação binária, com o propósito de identificar o limiar de cinzas de maneira automática e otimizada, baseando-se em critérios como similaridades de pixels, maximização de contrastes e interlocução entre objetos, como os poros.

2.4.2 Caracterização química de materiais

Para caracterização química de materiais cerâmicos ou em solos normalmente existe a intenção de avaliar os elementos químicos ou minerais presentes na amostra. Em materiais cimentícios o interesse é ainda maior, em especial para avaliação dos produtos cimentantes

formados ou mesmo da reação dos mesmos com contaminantes do meio. Nesse sentido, são bastante úteis as técnicas de Difração de Raios-x (DRX), Fluorescência de Raios-x (FRX), Termogravimetria (TG/DTG ou DTA) e Detecção de raios-x por EDS em MEV (RAMACHANDRAN et al., 2002).

A espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) é uma das técnicas não-destrutivas mais utilizadas na geoquímica, especialmente porque permite a quantificação de diferentes elementos químicos na amostra, ao contrário do DRX que em geral é utilizada como uma técnica apenas semi-quantitativa e utilizada para avaliação das fases mineralógicas presentes. Já a Termogravimetria (TG) permite a avaliação também das transformações químicas e perda de massa, as quais possuem temperatura específica de aquecimento e reação com o calor e devido a estas peculiaridades podem ser identificadas. A TG nesse sentido é bastante útil para avaliação de materiais cimentícios e seus produtos (DUTRA e GOMES, 1984; REIDINGER, et al., 1988; TURI et al., 1988; HUANG, 1992; KIRCHHEIM, 2008).

Schnitzler et al. (2000) avaliaram amostras de calcário da região de Ponta Grossa por meio de TG e DTG (primeira derivada da análise TG, utilizada para avaliar por meio dos pontos de inflexão as substâncias que sofrem decomposição em temperaturas características), avaliando a decomposição térmica dos minerais carbonato de cálcio (CaCO_3) e magnésio (MgCO_3) em termos de óxidos (CaO e CaCO_3). Os autores observaram de acordo com a literatura técnica de que as temperaturas de decomposição dos diferentes minerais são diferentes, sendo a temperatura de decomposição do MgCO_3 é menor que a do CaCO_3 e após determinaram o teor de cada um dos minerais e por estequiometria química o teor dos óxidos resultantes. A Figura 12 apresenta os resultados obtidos pelo autor (curva TG em azul e DTG em vermelho), por meio da qual o mesmo identificou concentrações de MgCO_3 de 39,61 % e CaCO_3 de 52,01 %, por meio da análise da área das inflexões observadas.

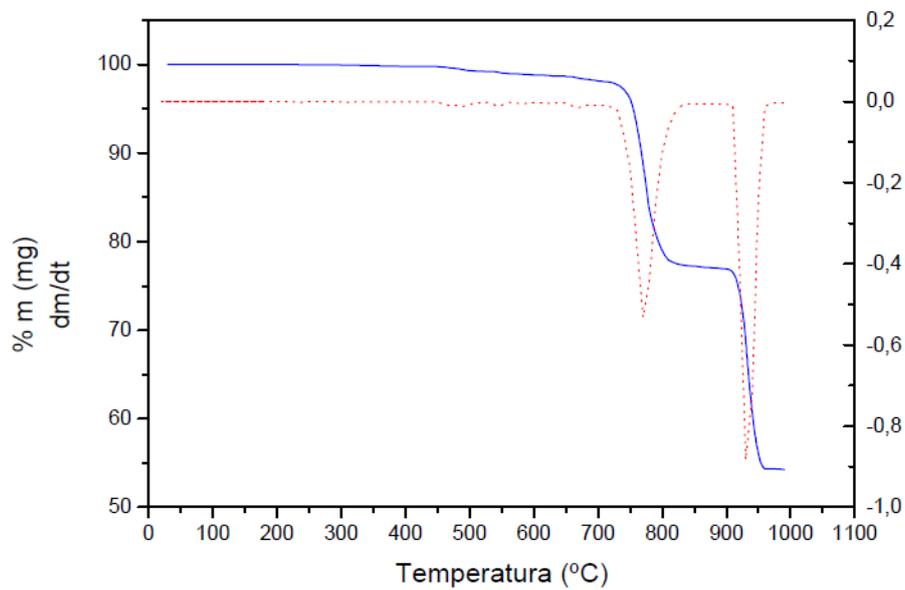


Figura 12: Curvas de TG e DTG de amostras de calcário (SCHNITZLER et al., 2000).

Ramachandran et al. (2002) apresenta resultados analisados por análise térmica diferencial (DTA) de cimento hidratado em diferentes tempos, uma técnica que gera resultados semelhantes a DTG e que conduzem à mesma forma de interpretação, os quais estão apresentados Figura 13. Segundo o autor, com a análise da figura, o efeito térmico de 140°C a 170 °C, caracteriza a presença de gipsita (CaSO_4) e os picos entre 500°C e 800°C, caracterizam a decomposição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 . Com a hidratação, dentro de poucos minutos, um efeito endotérmico aparece em 130 °C, o qual é causado pela decomposição da etringita, sendo a gipsita parcialmente consumida, devido à redução do pico. Em menos de uma hora há um incremento no pico de etringita e redução da gipsita que está sendo consumida. O surgimento de um pico em aproximadamente 500 °C, depois de 4 horas, mostra a existência de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, devido a hidratação da fase C_3S . Em 800 °C observa-se o aumento de um pico de CaCO_3 , formado devido às reações da cal com água.

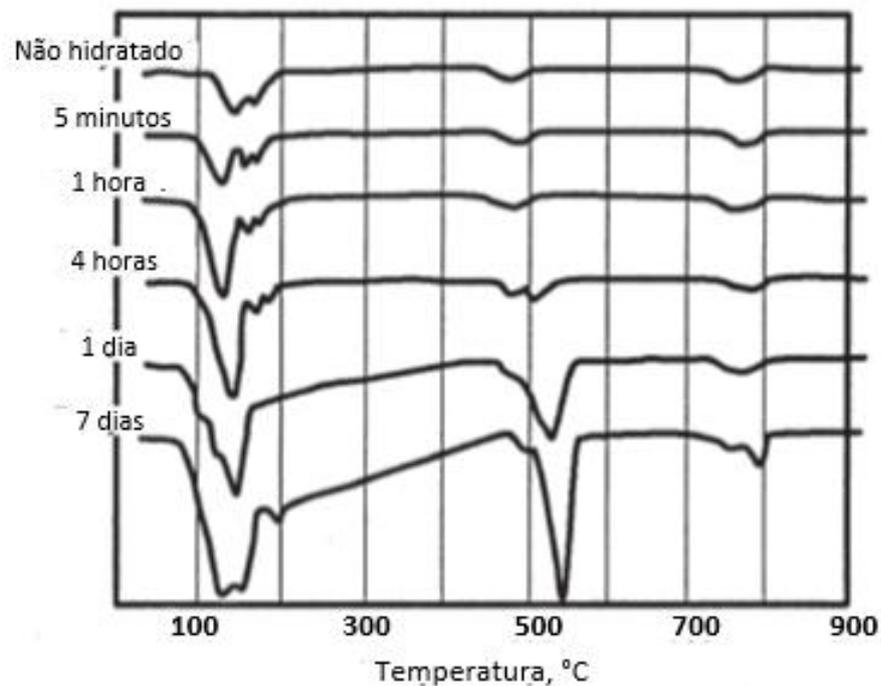


Figura 13: Análise térmica diferencial de cimento hidratado em diferentes períodos (Adaptado de RAMACHANDRAN, 2002)

Fall et al. (2010) avaliou as propriedades mecânicas de rejeitos da mineração sujeitos à cimentação e estudo a composição química do material após a cura de 7 dias. O autor utilizou as análises de DRX e TG para detectar os produtos cimentantes e avaliar a relação causa x efeito de ganho ou perda de resistência. A Figura 14 mostra um exemplo de resultados obtidos pelo autor, em que o mesmo pode detectar os compostos químicos presentes na amostra cimentada e produtos cimentantes: etringita, CaSO_4 , CaCO_3 , CSH, monossulfato, etc. Esta técnica é uma técnica que pode servir de detecção para os compostos químicos e também para avaliação comparativa de minerais presentes em maior/menor quantidade entre diferentes materiais.

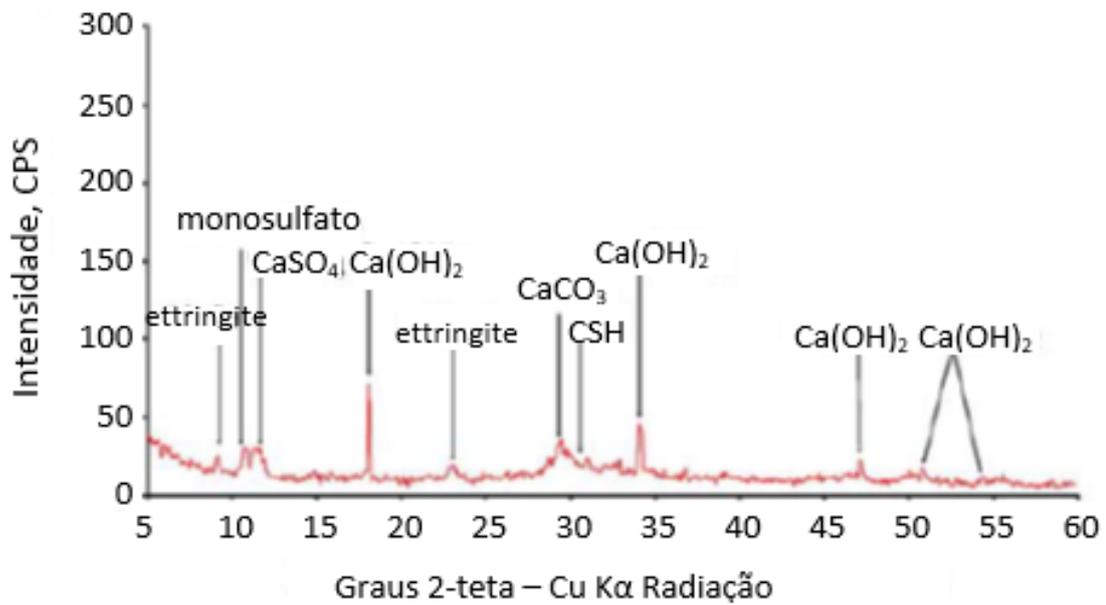


Figura 14: Análise de DRX de rejeito cimentado curado em 20 °C, durante 7 dias (adaptado de FALL et al., 2010)

Shaw e Hendry (2009) avaliaram o impacto sobre o transporte de ácido sulfúrico através de dois tipos de argilas compactadas, por meio de ensaio de difusão, durante 216 dias. O autor utilizou análises de DRX para avaliar o impacto da acidez, resultado que mostrou a dissolução de aluminossilicatos e precipitação de CaSO_4 e outros compostos de Al, os quais mitigaram e serviram como poder tampão ao impacto do ácido sobre o solo.

CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 FLUXOGRAMA DO TRABALHO

Esta pesquisa está vinculada a um projeto de pesquisa mais abrangente e com apoio financeiro aprovado nos editais 003/2011 – PRONEM FAPERGS/CNPq e 014/2011 – UNIVERSAL/CNPq, dos quais também participam a Universidade Federal de Viçosa e Universidade de Passo Fundo, pelo programa de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGENG-UPF). Este projeto está dividido basicamente em seis etapas, descritas na sequência e detalhadas na Figura 15.

- 1) Desenvolvimento de equipamento, com execução, instrumentação e validação para avaliar a percolação de contaminantes ácidos;
- 2) Definição das variáveis de estudo;
- 3) Avaliação Macroscópica do comportamento hidráulico;
- 4) Avaliação Macroscópica do comportamento reativo;
- 5) Avaliação Macroscópica do comportamento mecânico.
- 6) Avaliação Microscópica com investigação de mudanças físicas e químicas de amostras de solo percolado antes e depois de ser ensaiado, buscando explicar as mudanças Macroscópicas observadas.

Conforme a Figura 15, a execução da pesquisa está dividida em 4 blocos, os quais serão executados separadamente. O primeiro bloco, corresponde as etapas 1 e 2 de projeto de equipamento e definição das variáveis. O projeto e desenvolvimento do equipamento foi tema de uma dissertação de mestrado do Programa de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UPF (PPGENG-UPF) realizada por Santos (2013). O segundo bloco foi tema de uma dissertação de mestrado também do PPGENG-UPF desenvolvida por Tímbola (2014). Este bloco corresponde à avaliação Macroscópica do comportamento hidráulico e reativo (etapas 3 e 4), as quais foram analisadas simultaneamente nos mesmos ensaios, no equipamento projetado na etapa 1. O terceiro bloco é a avaliação macroscópica do comportamento mecânico, a qual abrange a etapa 5 e foi tema também de dissertação de mestrado do PPGENG-UPF de Comparin (2014). O quarto bloco será desenvolvido

exclusivamente nesta tese de doutorado. Ele corresponde à avaliação microscópica, a qual irá ser conduzida simultaneamente às etapas 3, 4 e 5 e terá como objetivo explicar mudanças macroscópicas observadas nas amostras ensaiadas, através do estudo microestrutural dos materiais ensaiados. Nesta tese foram expostos alguns resultados obtidos na etapa 3 e 5, de modo a avaliar e explicar o comportamento macroestrutural, por meio dos resultados microestruturais da Etapa 6.

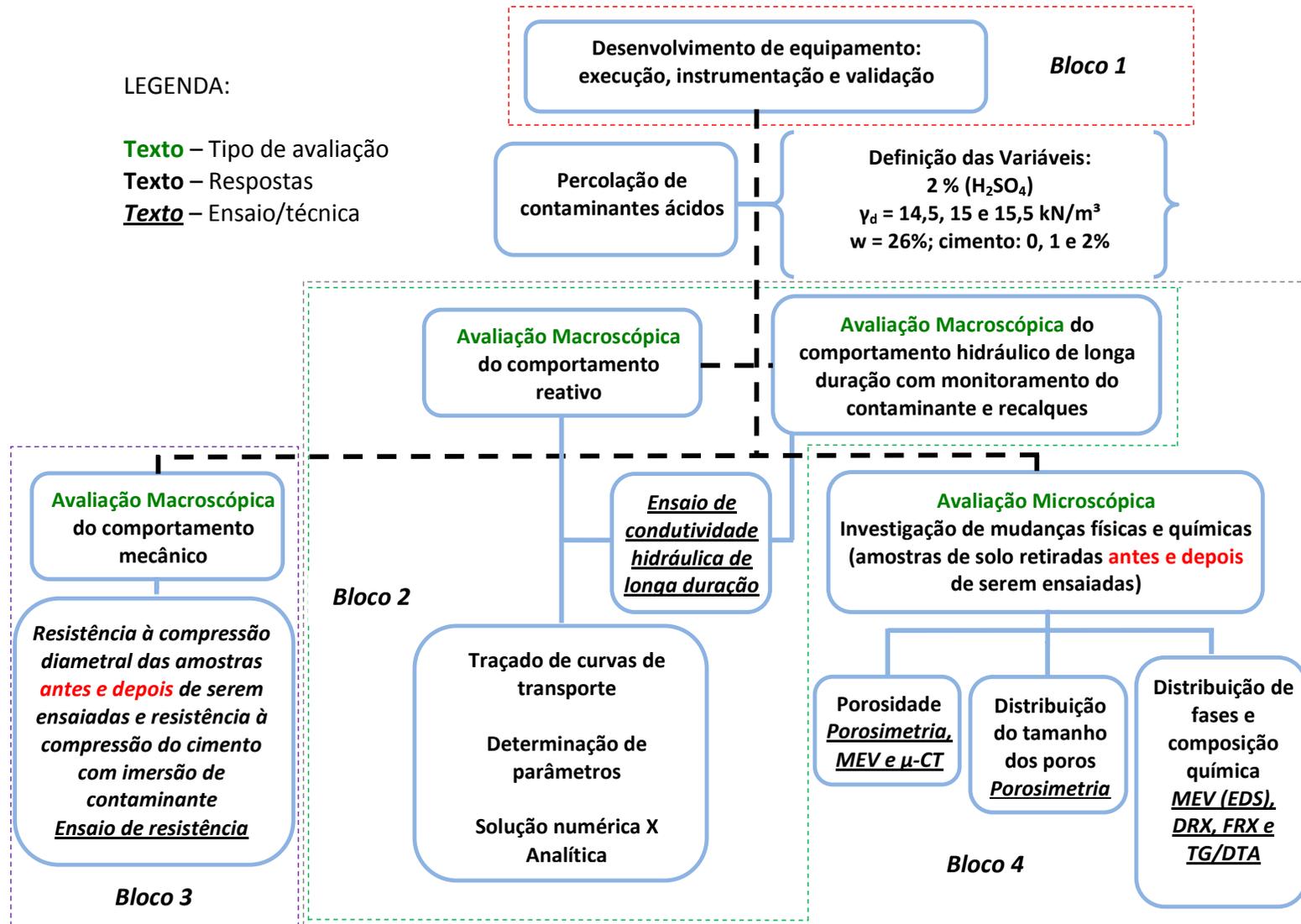


Figura 15: Fluxograma da Pesquisa

3.2 DESENVOLVIMENTO DO EQUIPAMENTO: EXECUÇÃO, INSTRUMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO

O equipamento de coluna modificado foi desenvolvido por Santos (2013). O equipamento de coluna modificado permite ensaiar, de forma simultânea, todos os tipos de amostras com baixa condutividade hidráulica que necessitem de longo prazo de observação do comportamento hidráulico. Ele conta com um sistema de aplicação de carga vertical, com o intuito de simular sobrecargas semelhantes àsquelas sob as quais as barreiras (*liners*) são submetidas, quando integrantes de sistemas de impermeabilização de fundo de aterros de resíduos sólidos. As câmaras de ensaio utilizadas para ensaiar os corpos de prova, foram adaptadas de um projeto realizado por Knop (2007) e foram desenvolvidas em aço inox e cilindros de acrílico para moldagem dos corpos de prova em parede rígida. O esboço da câmara de ensaio e do equipamento projetado por Santos (2013) e adaptado de Knop (2007) estão apresentados, respectivamente na Figura 16 e na Figura 17.

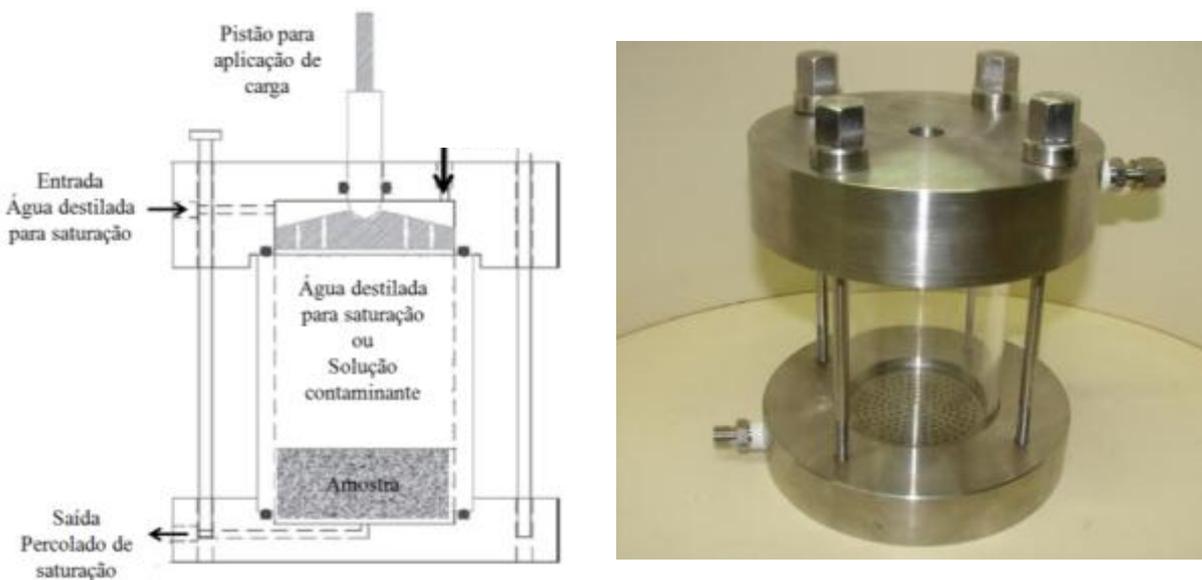


Figura 16: Câmara de ensaio do equipamento de coluna modificado (Adaptado de KNOP, 2007).



Figura 17: Equipamento de coluna modificado projetado por Santos (2013)

O equipamento encontra-se no laboratório de geotecnia ambiental e tecnologias de remediação da UPF e está montado em um pórtico metálico com a possibilidade de posicionar até seis câmaras, conforme ilustra a Figura 18, de forma a permitir a realização simultânea e de forma totalmente independente seis ensaios de longa duração.

De acordo com a Figura 18, a aplicação da carga vertical é realizada em cada uma das câmaras através do sistema constituído por cilindros pneumáticos, os quais são alimentados por um compressor de ar, controlados por reguladores de pressão de precisão, válvulas de exaustão e confirmação das pressões aplicadas com a verificação de um transdutor de pressão, dispositivo conectado ao sistema eletrônico de aquisição de dados.

A aplicação de carga hidráulica é realizada com auxílio de cilindros de armazenamento em acrílico e aço inox, os quais armazenam água e solução contaminante, sendo alimentados por um compressor de ar, controlado por reguladores de pressão de precisão e aferidas por transdutores de pressão.

O equipamento também possui câmaras pressurizadas para coleta de percolado por balanço de massa acopladas à células de carga, para quantificação do volume percolado e transdutores de deslocamento, do tipo LVDTs, para monitoramento dos recalques ao longo do ensaio.

Acoplado ao equipamento foi desenvolvido um sistema de aquisição e leitura de dados digitais, obtidos através pelos transdutores de pressão, transdutores de deslocamento vertical e células de carga.

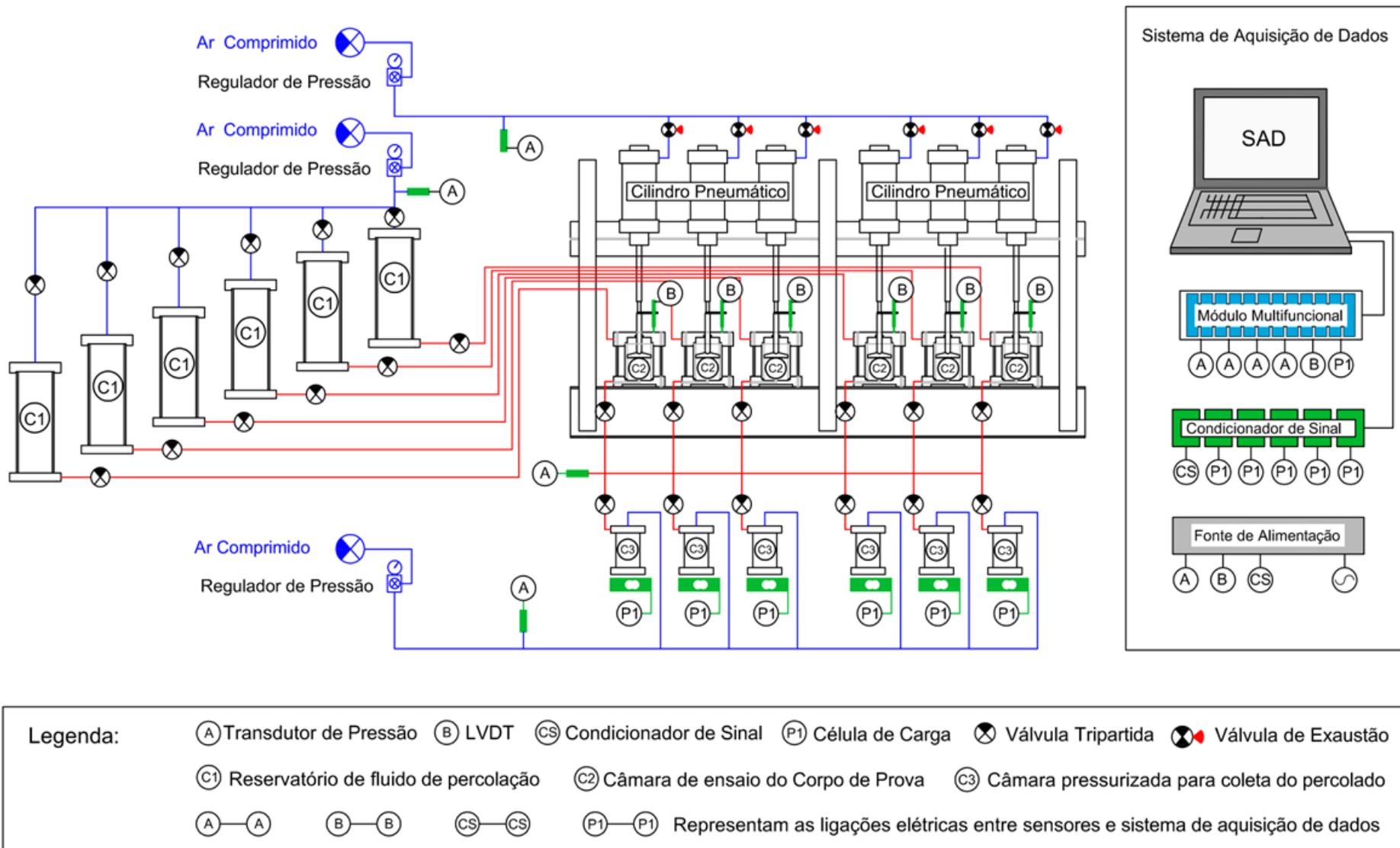


Figura 18: Esboço do Leiaute do Equipamento (SANTOS, 2013)

3.3 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ESTUDO

As variáveis a serem investigadas no programa experimental desta pesquisa estão apresentadas no Quadro 1. A justificativa do uso de cada faixa de variação ou do valor de cada variável será apresentada nos itens subsequentes.

Quadro 1: Variáveis de controle

Variável de controle	Faixa de variação
Fixados	
% de ácido sulfúrico	2
Carga Hidráulica (kPa)/ Gradiente Hidráulico	5/8,33
Carga vertical estática (kPa)	280
Umidade de compactação (%)	26
Variados	
Teor de cimento adicionado ao solo (%)	0, 1 e 2
Peso específico seco de compactação (kN/m ³) ou Índice de vazios (e)	14,5 (0,83), 15 e 15,5 (0,71)

Toda a pesquisa foi planejada em torno de um experimento principal, por meio de ensaios de longa duração para avaliação do comportamento hidráulico e reativo (etapas 3 e 4) e experimentos secundários desenvolvidos em paralelo ou em forma simultânea para avaliação do comportamento mecânico (etapa 5) e microscópico (etapa 6). Esta tese desenvolveu apenas os experimentos previstos na etapa 6, utilizando as amostras ensaiadas e resultados obtidos nas demais etapas de avaliação macroscópica. Além disto, nesta tese foram sintetizados alguns resultados obtidos na etapa 3 e 5, de modo a avaliar e explicar o comportamento macroestrutural, por meio dos resultados microestruturais da Etapa 6.

As variáveis de resposta obtidas no experimento principal (ensaio de condutividade hidráulica de longa duração - etapas 3 e 4) por Tímbola (2014) foram a condutividade hidráulica, monitoramento do contaminante (pH e lixiviação de contaminantes) e a deformabilidade monitorada. As variáveis de resposta dos experimentos secundários realizados por Comparin (2014) (etapa 5) foram: resistência à compressão diâmetral e resistência à compressão do cimento; e as variáveis de resposta obtidas nos experimentos realizados (etapa 6) nesta tese foram: a porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros e a distribuição de fases e composição química nas frações do solo ensaiado. As variáveis de ruído foram definidas como: contaminações em vidrarias e equipamentos, erros de leitura das análises realizadas em equipamentos, contaminação em água destilada e reagentes dos

Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

laboratórios de análise, o efeito da temperatura sobre o transporte e disponibilidade do contaminante em solução, defeitos no preparo amostras para análise microestrutural, baixa representatividade das imagens obtidas, entre outras.

O experimento principal para avaliação da condutividade hidráulica e por consequência os demais experimentos secundários foram desenvolvidos adotando-se como base inicial um projeto fatorial 2^k ($k = 2$) com adição de pontos centrais (MONTGOMERY, 2001). Este delineamento possui uma representação geométrica espacial de um quadrado referenciado a um sistema de coordenadas cartesianas, onde cada eixo representa um dos fatores de controle e as combinações entre os níveis extremos dos dois fatores de controle que receberam variação (teor de cimento e peso específico de compactação), denominados pontos fatoriais, são representados pelos vértices do quadrado. No centro do quadrado está representado o chamado ponto central, o qual resulta da combinação entre os níveis médios dos fatores de controle.

A utilização de pontos centrais permite a quantificação do erro experimental. Os experimentos foram realizados com as quatro combinações fatoriais e quatro pontos centrais, permitindo apenas a avaliação do comportamento linear entre as variáveis. Este planejamento resultou em 8 pontos experimentais. As repetições neste experimento, de papel fundamental na quantificação do erro experimental, foram previstas somente para o tratamento correspondente ao ponto central. Com este planejamento, após análise dos resultados, caso existir indícios do comportamento não linear das variáveis, é possível a realização de novas combinações contendo pontos axiais, os quais contêm um nível extremo e um nível médio de cada fator.

Esta forma de delineamento experimental, além de econômica, permite a avaliação estatística, através da técnica conhecida como análise de variância (ANOVA), dos efeitos isolados e combinados dos fatores de controle sobre as variáveis de resposta e torna possível a modelagem, através da técnica da regressão linear múltipla, de uma superfície de resposta de primeira ordem (linear), relacionando as variáveis.

O Quadro 2 apresenta o resumo do planejamento experimental para o experimento principal, no qual podem ser observados os tratamentos previstos para cada uma das etapas, as repetições, bem como a ordem de coleta dos dados. A aleatorização da coleta dos dados foi utilizada como forma de minimizar a influência dos fatores de ruído nos resultados do experimento. O Quadro 3 apresenta o programa experimental detalhando a programação do experimento principal, em que serão realizadas todas as combinações previstas e o programa dos experimentos secundários de avaliação macroscópica do comportamento mecânico e

microscópico, os quais estão vinculados às variáveis do experimento principal. Também foram realizadas repetições em amostras denominadas “branco” conforme apresentado no Quadro 3, com o propósito de avaliar o comportamento das amostras ensaiadas com e sem a percolação de contaminante.

Quadro 2: Planejamento experimental do experimento principal

Ordem de Execução	Ordem Padrão	Tipo de ponto^(*)	Teor de cimento (%)	Peso específico de compactação (kN/m³)
3	1	1	0	15,5
7	2	0	1	15,0
6	3	0	1	15,0
1	4	1	0	14,5
5	5	0	1	15,0
4	6	1	2	15,5
8	7	0	1	15,0
2	8	1	2	14,5

(*) 0 – Ponto Central; 1 – Ponto Fatorial.

Quadro 3: Detalhamento do programa experimental dos experimentos principais e secundários

Teor de cimento (%)	Peso específico de compactação (kN/m ³)	Avaliação macroscópica do comportamento hidráulico		Avaliação macroscópica do comportamento mecânico	Avaliação microscópica (investigação de mudanças físicas e químicas perante a percolação ácida)				
		Monitoramento da Condutividade hidráulica	Monitoramento do contaminante e deformabilidade	Medição da Resistência à compressão diametral e resuistência a compressão do cimento*	MEV	μ-CT	Porosimetria	DRX e FRX	TG/DTA
0	15,5								
1	15,0								
1	15,0								
0	14,5								
1	15,0								
2	15,5								
1	15,0								
2	14,5								
Legenda:									
	Realização dos ensaios “brancos” e percolados por contaminante em todos os pontos assinalados								
	Realização dos ensaios “brancos” em todos os pontos e percolados por contaminante apenas nos pontos fatoriais								
*Ensaio realizado apenas com amostra de cimento, com e sem o contato com a solução contaminante.									

3.4 MATERIAIS DE ESTUDO

3.4.1 Solo

O solo investigado é proveniente do Campo Experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo – RS, localizado ao lado do Centro Tecnológico de Engenharia e Arquitetura.

Este solo é um material residual de basalto, que apresenta classificação pedológica, segundo Streck et al. (2008), de um Latossolo Vermelho Distrófico húmico (unidade Passo Fundo). Estes solos são muito profundos, drenados e altamente intemperizados, apresentando uma sequência de horizontes A-B_w-C, onde B_w é do tipo latossólico. Estes solos têm pouco incremento de argila com a profundidade, transição gradual entre os horizontes e, por serem muito intemperizados, tem predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que lhes proporciona baixa CTC (<17 cmol_c/dm³), acentuada acidez, baixo estoque de nutrientes, baixa matéria-orgânica. A coloração vermelha confere baixa saturação por bases (<50%) e elevado teor de Ferro (>18%), o que os caracteriza como distroféricos (STRECK et al., 2008). A classificação geotécnica, baseada em ensaios de caracterização, indica que é uma argila de alta compressibilidade - CH, segundo o sistema unificado - SUCS (ASTM, 1993).

A utilização deste solo na pesquisa se justifica em razão das suas características adequadas ao uso como barreira compactada e da sua predominância na região norte do Rio Grande do Sul. A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam respectivamente, as características químicas básicas e a caracterização geotécnica do solo de estudo. A caracterização química foi realizada no Laboratório de Análise de Solos da Universidade de Passo Fundo, segundo o método de Tedesco et al. (1995). A área superficial específica (ASE) foi realizada de acordo com EMBRAPA (1997) no Laboratório de Uso e Manejo do Território e de Recursos Naturais da Universidade de Passo Fundo. A caracterização geotécnica foi realizada no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, seguindo as normas: NBR 6459, NBR 6508, NBR 7180, NBR 7181 (ABNT, 1984a, 1984b, 1984c, 1984d).

Tabela 1: Análise química básica

Parâmetro	Valor
Argila (%)	60,0
pH H ₂ O	5,5
Índice/pH SMP	5,4
MO (%)	<0,8
P (mg.kg ⁻¹)	4,0
K (mg.kg ⁻¹)	334,0
S (mg.kg ⁻¹)	33,0
Al (cmol _c .dm ⁻³)	1,7
Ca (cmol _c .dm ⁻³)	0,5
Mg (cmol _c .dm ⁻³)	0,3
H + Al (cmol _c .dm ⁻³)	8,7
CTC (cmol _c .dm ⁻³)	10,3
Saturação por bases (%)	16,0
Saturação por Alumínio (%)	51,0
Saturação por potássio (%)	8,3
B (mg.kg ⁻¹)	0,2
Mn (mg.kg ⁻¹)	9,0
Zn (mg.kg ⁻¹)	1,4
Cu (mg.kg ⁻¹)	2,5
Área Superficial Específica - ASE (m ² /g)	33,86

Tabela 2: Caracterização geotécnica do solo

Parâmetro	Valor
Argila (%)	68
Silte (%)	5
Areia (%)	27
Limite de Liquidez (%)	53
Limite de Plasticidade (%)	42
Índice de Plasticidade (%)	11
Peso específico real dos grãos (kN.m ⁻³)	26,7
Umidade Natural (%)	34,0

3.4.2 Cimento

Para moldagem dos corpos de prova ensaiados nas etapas 3, 4 e 5 desta pesquisa foi utilizado cimento Portland Classe 40 CPV-ARI, devido as suas características de reatividade. Este é composto de clínquer e adições. A Associação Brasileira de Cimento Portland (ABPC, 2002) apresenta a sua composição típica (Tabela 3).

Tabela 3: Composição do Cimento Portland CPV-ARI

Tipo	Clínquer + Gesso (%)	Material Carbonático (%)
CPV-ARI	100 – 95	0 – 5

Fonte: ABPC, 2002.

Na Tabela 4 está apresentada a composição química de uma amostra do cimento utilizado nesta pesquisa, segundo ensaio de Fluorescência de raios-x realizado no laboratório de análises inorgânicas do CIENTEC-RS. A análise foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-x, marca Rigaku, modelo RIX3100. Conforme a Tabela 4, percebe-se quantidades significativas de SiO₂, CaO, na amostra. As frações de óxidos apresentadas na tabela não necessariamente referem-se às substâncias que estão presentes na amostra e sim à fração oxidável analisada da amostra. Por exemplo, o cimento contém diversos compostos de Ca, os quais são oxidados à CaO quando a amostra é analisada.

Tabela 4: Análise Química do Cimento Portland CPV-ARI

Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	18,00
Fe ₂ O ₃	2,68
Al ₂ O ₃	4,19
CaO	66,20
TiO ₂	0,28
K ₂ O	0,80
SO ₃	1,79
MgO	2,43
Perda ao fogo (1000°C)	3,58
Resíduo Insolúvel	0,70

Além disso, foi realizada caracterização físico-mecânica do cimento, realizando-se ensaios de resistência à compressão simples (fc) do cimento em 3, 7, 14 e 28 dias de cura, massa específica real e tempo inicial e final de pega de acordo com as normas NBR 7215

(ABNT, 1997), NBR NM 23 6474 (ABNT, 2001) e NBR NM 65 (ABNT, 2003), respectivamente. Os resultados desses ensaios estão apresentados na Tabela 5. Percebe-se pelos resultados que o cimento apresenta alta resistência já à 3 dias de cura e após esse tempo o aumento da resistência não é tão expressivo, chegando a 40 MPa, valor coerente com a classe do cimento utilizado (40). Com relação ao tempo de pega, os tempos iniciais e finais estão de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante, inicial 160 minutos e final 265 minutos, bem como propostos pela NBR 5733 (BRASIL, 1991), que fixa tempo inicial maior ou igual a 60 minutos e final menor ou igual a 600 minutos. A Figura 19 apresenta o difratograma de caracterização mineralógica do cimento CPV-ARI, em que se pode verificar que são identificados os principais minerais cristalinos: C_2S , C_3S , Calcita e Gesso.

Tabela 5: Caracterização mecânica do Cimento Portland CPV-ARI

Parâmetro	Valores
fc - 3 dias (MPa)	31,86
fc - 7 dias (MPa)	35,60
fc - 14 dias (MPa)	38,22
fc - 28 dias (MPa)	40,43
Massa específica real do cimento (g/cm^3 ou kN/m^3)	3,11 ou 31,10
Tempo inicial de pega (minutos)	166
Tempo final de pega (minutos)	271

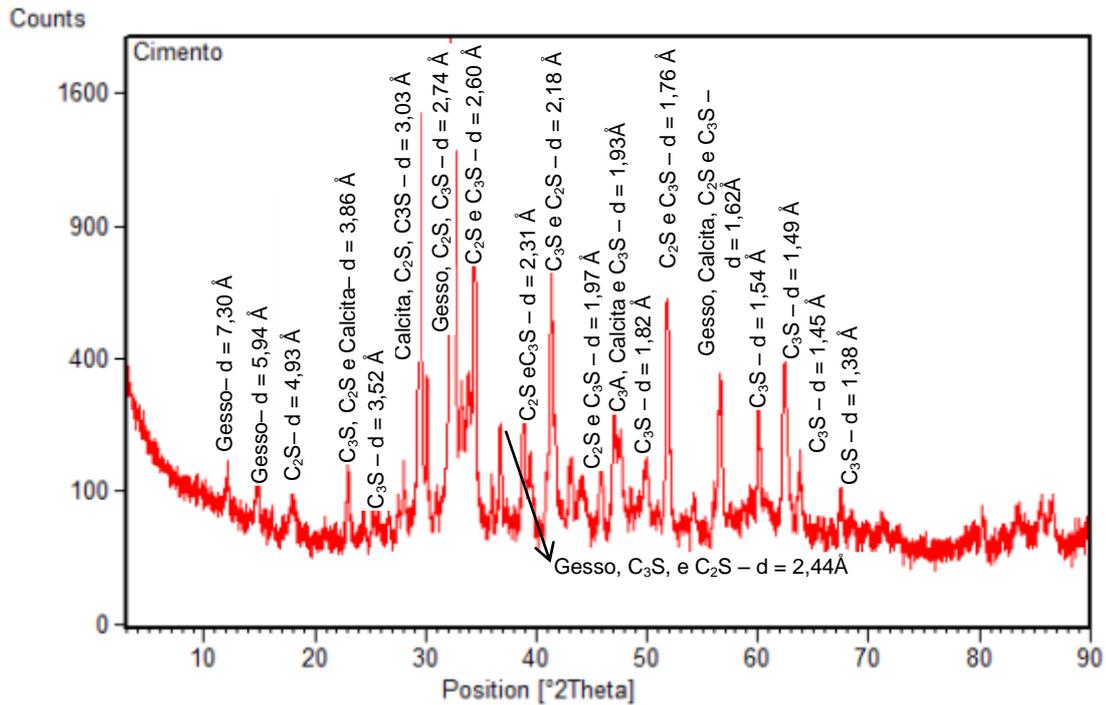


Figura 19: Difratograma de caracterização mineralógica do Cimento Portland CPV-ARI

3.5 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO

Esta etapa foi desenvolvida por Tímbola (2014), sendo que os dados produzidos pelo autor, bem como as amostras ensaiadas foram utilizadas neste trabalho para análise do comportamento microscópico, como apresentado anteriormente. Tímbola (2014) apenas realizou os ensaios correspondentes à realização da Etapa 1 do planejamento experimental, em função de limitação de tempo para realização de todos os ensaios (Quadro 2). Na sequência foi realizada uma síntese da metodologia dos experimentos desenvolvidos por Tímbola (2004), uma vez que os materiais e amostras utilizadas neste trabalho são parte integrante destes experimentos.

O programa experimental desta etapa objetivou a investigação do comportamento hidráulico de longo prazo das misturas compactadas (corpos de prova), com e sem a adição de cimento e diante da percolação de contaminantes ácidos. O objetivo principal foi estabelecer relações de causa e efeito para as variações na condutividade hidráulica em barreiras compactadas, submetidas à percolação por lixiviados ácidos. Esta etapa consistiu no

desenvolvimento dos ensaios de condutividade hidráulica de longa duração para os experimentos principais relatados no programa experimental.

Estes ensaios foram desenvolvidos por Tímbola (2014) no equipamento de coluna projetado por Santos (2013). Foram avaliados corpos de prova de dimensões nominais de 6 cm de altura e 7 cm de diâmetro, sendo que os parâmetros de moldagem foram utilizados conforme referência das energias de compactação proctor normal e modificada do solo com e sem cimento. Dessa forma, foram realizados ensaios conforme as variáveis apresentadas no programa experimental: pesos específicos de 14,5; 15 e 15,5 kN/m³ e teores de cimento de 0, 1 e 2 %.

O autor realizou a cura inicial dos corpos de prova moldados, durante 48 h e após promoveu a aproximação da saturação das amostras até completar pelo menos 7 dias, por meio da determinação da % de saturação das amostras, com base na verificação da contrapressão da câmara de ensaio e na percolação de pelo menos 5 volume de vazios percolados. Após foi percolado o contaminante, o qual consistiu na diluição de ácido sulfúrico concentrado em água destilada, buscando-se atingir a concentração volumétrica de 2 %, a fim de simular uma solução característica de drenagem ácida de mineração. O autor utilizou nos ensaios carga hidráulica de 30 kPa e gradiente hidráulico de 50, para a fase de percolação de água, e carga hidráulica de 20 kPa com gradiente hidráulico de 33,33, para a fase de percolação de contaminante. A carga vertical aplicada nos ensaios foi de 280 kPa, a qual foi estimada de acordo com estudo realizado por Bedin (2010), em resíduos de mineração de ouro em uma barragem de rejeito do estado do Rio Grande do Sul.

Conforme a Figura 20 que apresentou resultados de ensaio de adensamento para o solo de estudo, pode-se perceber que a carga aplicada de 280 kPa, em termo de tensão efetiva considerando-se o meio saturado, encontra-se na faixa pré-adensada de ambas as curvas, tendo como referência à energia normal (peso específico seco máximo de 14,5 kN/m³ e 26 % de umidade) e modificada (peso específico seco máximo de 15,5 kN/m³ e 28 % de umidade) de compactação deste solo. Neste caso, avaliando-se o ensaio de adensamento, considerando o carregamento de 280 kPa e observando-se a variação do índice de vazios referente ao carregamento do gráfico, tem-se que a variação de porosidade esperada é de: (1) 0,438 a 0,418, para o peso específico seco máximo de 14,5 kN/m³; ou (2) 0,422 a 0,398, para o e peso específico seco máximo de 15,5 kN/m³.

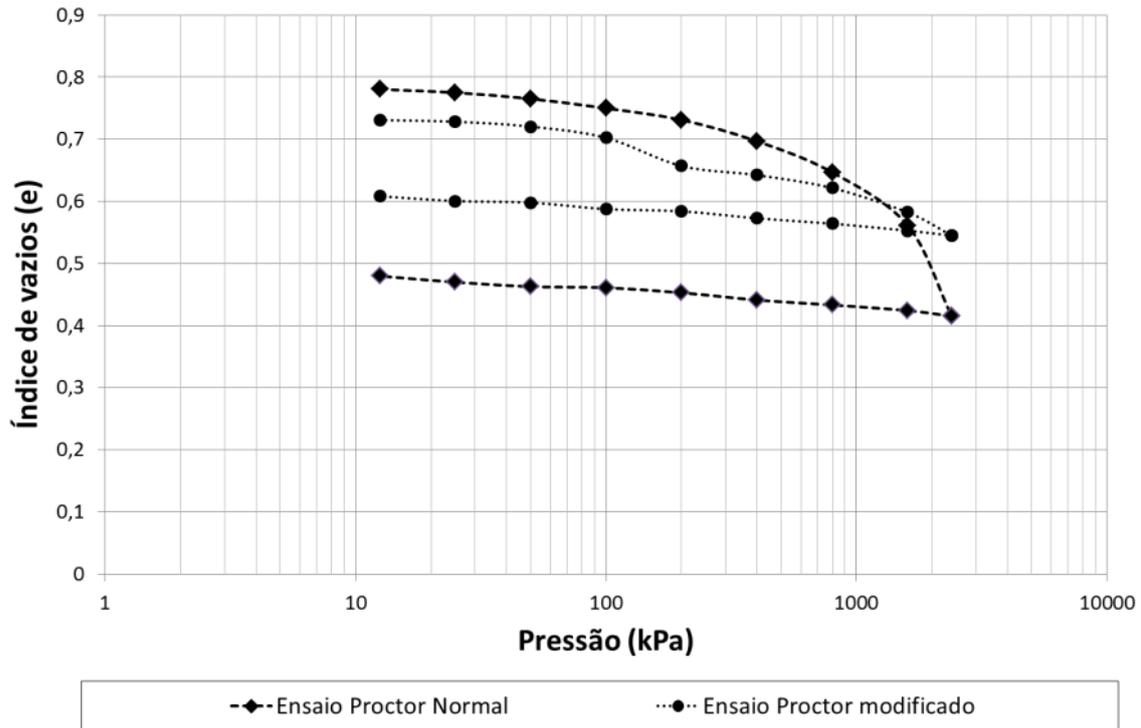


Figura 20: Ensaio de adensamento vertical no solo de estudo na energia proctor normal e modificada

A percolação do contaminante foi realizada em tempos variáveis, até no máximo 76 dias, sendo que o critério de encerramento do ensaio foi atingir pelo menos 15 volumes de vazios percolados e a estabilização da condutividade hidráulica, tendo variabilidade inferior a 5 %. O tempo total de ensaio adotado foi definido com base em ensaios pilotos e com outros estudos da literatura que avaliaram ensaios de longa duração (por ex. PEIRCE e WITTER, 1986; BRODERIC e DANIEL, 1990; HEINECK, 2002; ZHANG et al., 2004; LEMOS, 2006; KNOP, 2007; AMADI, 2011), buscando-se garantir que as reações de hidratação do cimento na barreira tenham estabilizado e possa-se verificar mudanças na condutividade hidráulica ao longo do tempo.

Durante os ensaios, Tímbola (2014) monitorou o pH do percolado, bem como os deslocamentos sofridos pela barreira ao longo do tempo, por meio da avaliação das deformações ao longo dos ensaios, que foi realizado com o auxílio de medidores de deslocamento vertical, uma vez que os transdutores de deslocamento LVDTs ainda não haviam sido adquiridos.

Conforme apresentado no programa experimental, além dos ensaios previstos no planejamento dos experimentos, foi realizado um ensaio em paralelo para cada uma das combinações ensaiadas, com apenas a etapa de percolação de água destilada e aproximação da

saturação, tendo duração de 7 dias, com fim de serem avaliadas as mudanças microestruturais antes e depois da percolação de contaminante.

Os corpos de prova ensaiados por Tímbola (2014), após ensaio foram utilizados nesta pesquisa para análises microestruturais, sendo seccionados em 3 camadas (denominadas Superior, Meio e Inferior, considerando fluxo descendente) e cada uma delas submetidas a preparo para análises microestruturais cujo procedimento será descrito posteriormente.

3.6 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

A avaliação do comportamento mecânico foi realizada por Comparin (2014), a qual realizou ensaios de resistência à compressão diâmetral, sendo utilizados os resultados para análise do comportamento microscópico. Este trabalho também avaliou a resistência à compressão do cimento, quando em contato com contaminante.

Para os ensaios resistência à compressão diâmetral, foram ensaiadas amostras com a mesma constituição realizada por Tímbola (2014), segundo o planejamento experimental apresentado, sendo que as amostras eram submetidas a 48 h de cura, percoladas com água destilada até completar pelo menos 5 volumes de vazios por cerca de 7 dias e após percoladas por contaminante até completar 30 dias.

O ensaio de resistência à compressão diâmetral foi realizado por Comparin (2014), de acordo com a NBR 7222 (ABNT, 2011). Para a realização destes ensaios, não foi necessária a submersão prévia dos corpos de prova em água destilada e/ou contaminante, devido ao fato de que os corpos de prova foram submetidos à cura inicial por 48 h e percolados anteriormente à ruptura. Foram ensaiadas de forma independente amostras “branco”, apenas com a percolação de água, e percoladas por contaminante.

Para avaliação da resistência à compressão do cimento quando em contato com contaminante, foram realizados ensaios de resistência à compressão simples (fc) do cimento em 7, 14 e 28 dias de cura, sendo que após 6 dias de cura, os corpos de prova eram submetidos à imersão em solução de ácido sulfúrico 2 %, com características idênticas às utilizadas nos ensaios de condutividade hidráulica de longa duração. Os ensaios foram realizados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1997) e os resultados foram comparados com resultados dos mesmos ensaios realizados sem a imersão de ácido, os quais foram apresentados no item 3.4.2 a título de caracterização do cimento.

3.7 AVALIAÇÃO MICROSCÓPICA

O comportamento microestrutural das misturas compactadas, com e sem a adição de cimento, foi avaliado através da utilização de várias técnicas de investigação, com a finalidade de avaliar as modificações ao longo do tempo na micro e macroporosidade e na composição química das amostras, antes e após a avaliação hidráulica e mecânica.

As técnicas que foram propostas para esta avaliação estão apresentadas no Quadro 4 e serão descritas cada uma nos itens subsequentes. As amostras submetidas nesta etapa são provenientes da secção das amostras provenientes após o término do ensaio de condutividade hidráulica de longa duração (etapas 3) e seguem o planejamento experimental anteriormente apresentado (Quadro 3).

Quadro 4: Técnicas de Avaliação Microestrutural

Técnica	Resposta	Local de realização
Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	Determinação da porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros	USP
Micro-Tomografia de raios-x Computadorizada com análise de imagens (μ -CT)	Determinação da porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros	UFPR
Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS com análise de imagens (MEV)	Distribuição das fases, determinação da porosidade e do tamanho dos poros; composição química	UPF
Difração de raios-x (DRX), Fluorescência de raios-x (FRX)	Modificações na composição química e mineralógica	UFPR
Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DSC)	Modificações na composição química e mineralógica	USP

3.7.1 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

3.7.1.1 Considerações gerais sobre a técnica

A técnica de PIM se baseia no fato de que o mercúrio se comporta com um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias e por consequência disso, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras desses materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele (WEBB e ORR, 1997; MARTÍNEZ, 2003; MASCARENHA et al., 2008; OLIVEIRA, 2006; YOUNG, 2010).

Segundo Martínez (2003) e McDonnell e Walsh (1988), a porosimetria por intrusão de mercúrio é um método comparativo, uma vez que a maioria dos métodos diferentes não permite um cálculo absoluto das dimensões dos poros. O método de porosimetria visa determinar o espectro de dimensões dos poros, injetando-se mercúrio sob pressão crescente em uma amostra de solo previamente seca e submetida à vácuo e medindo-se o volume de líquido penetrante em função da pressão aplicada. A pressão introduzida nos poros é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros.

Reduzindo-se a o nível de mercúrio capilar (h) juntamente com a pressão aplicada, uma curva de porosimetria é obtida informando qual volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio à uma dada pressão. Martínez (2003) explica que esse procedimento é comumente feito aplicando-se pressões em incrementos discretos, na forma de patamares, medindo-se o volume de mercúrio intrudido após um intervalo de tempo em que é atingida a estabilização.

A curva de porosimetria de um determinado material é traçada com base em parâmetros de ensaio como ângulo de contato, densidade do mercúrio, volume do penetrômetro, pressão de preenchimento, pressão aplicada na primeira etapa, pressão máxima aplicada no final do ensaio e massa do corpo de prova ensaiado.

Segundo Mascarenha et al. (2008), o procedimento de ensaio consiste em imergir a amostra num recipiente com mercúrio. Genericamente, os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio fornecem resultados de volume de mercúrio intrudido em relação ao teor de material presente nos corpos-de-prova. A Equação (1) relaciona os diâmetros dos poros com a pressão aplicada.

$$D = -\frac{1}{P} 4\gamma \cos \phi$$

Na Equação (1), D é o diâmetro do poro, P é a pressão absoluta que foi aplicada, γ é a tensão superficial do mercúrio e ϕ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra (MASCARENHA et al., 2008; WEBB e ORR, 1997). Os valores de parâmetro são determinados de acordo com cada porosímetro. Dando valores apropriados para tensão superficial do mercúrio e ângulo de contato interfacial, o diâmetro do poro pode ser determinado em qualquer pressão aplicada (MCDONNELL e WALSH, 1988).

Segundo Becerra (2009), para determinação do diâmetro dos poros, utiliza-se a equação de Washburn, a qual é baseada no modelo de poros cilíndricos e descreve o fluxo capilar em meios porosos. Como mostra a Equação (2) tendo-se o valor da pressão capilar (PC ou h) é possível calcular o raio (r) do poro e então o diâmetro. Na equação θ é o ângulo de contato Hg-sólido e γ é a tensão superficial do mercúrio. Usualmente é considerado para rochas $\gamma = 0,48 \text{ N/m}$ e $\theta = 130^\circ$.

$$PC = \frac{2\gamma}{r \cos \theta}$$

3.7.1.2 Procedimentos utilizados

Para realização deste ensaio as amostras foram segmentadas dos corpos de prova ensaiados, em formato prismático, de dimensões aproximadas de 2,0 cm x 0,7 cm x 0,7 cm,

de característica sólida e não compressível, para serem inseridos em porta amostra específico (MCDONNELL e WALSH, 1988).

Para que a análise de PIM tenha resultado de qualidade, é necessário que a amostra seja previamente condicionada ao ensaio. Segundo Oliveira (2006) e Young (2010), para realização da PIM é necessário que a amostra seja seca, para permitir a total intrusão do mercúrio nos poros. Quando os ensaios incluem cimento em sua amostra, segundo Tolentino e Vasconcelos (1999), o cimento Portland continua hidratando-se mesmo após a interrupção da cura úmida. Nesse sentido, foi necessária a secagem da amostra. A partir disso, é preferível a secagem do material com auxílio de outro fluido, como o álcool isopropílico, ao invés da secagem direta do material em estufa.

Para realização desta análise, as amostras foram preparadas conforme procedimento descrito por Silveira (2007). Elas inicialmente foram imersas em acetona por 24 horas, sendo após secas em estufa a uma temperatura de 40°, para que não ocorram fissuras, até sua constância de massa. Assim que a amostra foi retirada da estufa e resfriada à temperatura ambiente, a mesma foi mantida em um dessecador até ser analisada no porosímetro. As amostras após ensaio de percolação foram apenas secas em estufa a uma temperatura de 40°, devido a fato de que a imersão em acetona desestruturou as amostras.

As análises foram realizadas na escola politécnica da Universidade de São Paulo, no laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. O equipamento utilizado é um porosímetro Autopore IV – Marca Micrometrics e as análises foram executadas com o procedimento descrito na norma ISO 15901-1 (ABNT, 2005). As seguintes condições analíticas foram utilizadas nas análises: ângulo de contato 130°, pressão de enchimento de 0,53 psi, pressão máxima de até aproximadamente 60.000 psi, tempo de equilíbrio de 10 s, Tensão superficial do mercúrio de 485 dinas/cm e densidade do mercúrio de 1353,35 kg/m³.

Inicialmente quantificou-se a massa da amostra em balança analítica e introduziu-se a um porta-amostra que permite amostras com dimensões máximas de 16 mm x 22 mm x 22 mm. Após isso, a amostra foi vedada com um anel de vedação e foi inserida uma pasta selante da marca Dow Corning a fim de encapsular o material no porta-amostra. O sistema mecânico de vedação da amostra e a sua introdução ao porta-amostra pode ser observado na Figura 21.



Figura 21: Porta-amostra juntamente com os mecanismos de vedação da amostra

Quando o porta-amostra estava pronto, o mesmo foi inserido no equipamento para a análise, a pressão no equipamento é zerada (vácuo). O processo de intrusão de mercúrio na amostra se dá, então, em duas etapas, uma de baixa pressão e outra de alta pressão, buscando atingir mesoporos e microporos, respectivamente.

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio forneceram resultados de volume de mercúrio intrudido em relação ao teor de material presente nos corpos-de-prova. O diâmetro dos poros é determinado através de relação entre o diâmetro dos poros e a pressão aplicada, conforme apresentado nas equações (1) e (2). Tendo valores apropriados para tensão superficial do mercúrio e ângulo de contato interfacial, o diâmetro do poro pode ser determinado em qualquer pressão aplicada e é fornecido diretamente ao usuário através de um sistema de aquisição de dados acoplado ao porosímetro (MCDONNELL e WALSH, 1988). O sistema de aquisição de dados do porosímetro forneceu o volume total da amostra, o volume total intrudido e a porosidade, sendo que esta última também pode ser calculada de maneira teórica, considerando o volume total intrudido, como o volume de vazios da amostra.

3.7.2 Microtomografia computadorizada de raios-x (μ -CT)

3.7.2.1 Considerações gerais sobre a técnica

Segundo Lima et al. (2007, p.1), “a tomografia computadorizada (TC) é uma técnica não-destrutiva que possibilita obter informações sobre o posicionamento e a forma tridimensional (3D) de um detalhe do objeto inspecionado e, entre outros, a estrutura interna do mesmo.” Esse tipo de análise é possibilitada obtendo-se projeções de um corpo de prova em diferentes dimensões.

Segundo Pires et al. (2010), o primeiro tomógrafo foi desenvolvido entre a década de 60 e 70, acompanhado do desenvolvimento da técnica de reconstrução de imagem, tendo no início o enfoque de interesse da medicina. O primeiro relato do uso da tomografia em solos foi na década de 80, resultado de uma publicação anos depois, com medidas de densidade e movimento de água no solo.

O princípio da técnica de tomografia consiste na passagem/transmissão de um feixe de raios-x ou raios- γ através de um meio heterogêneo, seguida da atenuação da radiação incidente. A medida desta atenuação representa a integral da linha da distribuição dos coeficientes de atenuação através do caminho percorrido pelo feixe. A medição de vários feixes com diferentes orientações angulares e espaciais geram várias imagens que passam por um processo de reconstrução para visualização tridimensional, fornecendo a distribuição espacial dos coeficientes ou de alguma outra propriedade de interesse com alto grau de resolução. Quando a coleta de dados é automática e a reconstrução da imagem é realizada por um computador, este processo é chamado de tomografia computadorizada (TC) (SILVA et al., 1997; LIMA et. al., 2007; SALVADOR, 2008; BORGES, 2011). Neste processo, os sistemas tomográficos utilizam uma fonte de raios-x ou raios- γ e um detector colocado no lado oposto do objeto a ser estudado, conforme apresenta a Figura 22.

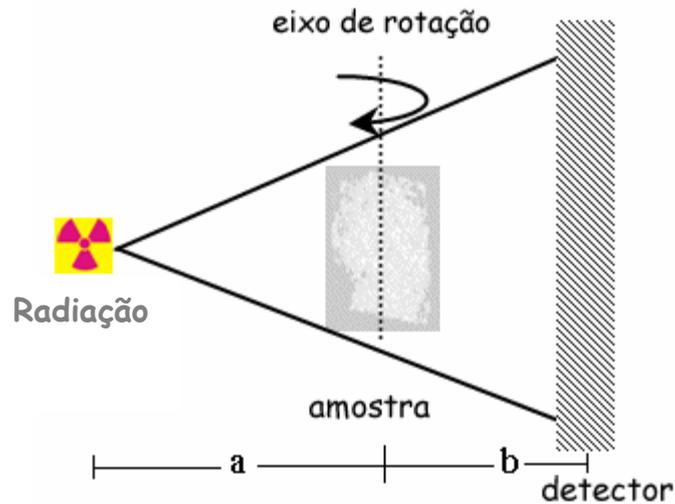


Figura 22: Princípio da técnica de tomografia de raios-x (Adaptado de LIMA et al., 2007)

Conforme abordado, a tomografia por atenuação de raios-x ou gama está baseada no conceito de atenuação da radiação pela matéria. De acordo com Pires (2006), o princípio físico é regido pela lei de Beer-Lambert, que descreve o comportamento de um feixe de radiações, com intensidade I , quando este percorre n regiões de uma amostra com espessuras (x) e coeficientes de atenuação linear diferentes próprios de cada amostra analisada (μ), conforme apresenta a Equação (3).

$$I = I_0 \cdot e^{-\sum_{j=1}^n \mu_j x_j}$$

Uma vez obtido o conjunto das projeções do sistema TC, dá-se então a necessidade de sua reconstrução. O processo de reconstrução constitui num caminho matemático que envolve a obtenção dos coeficientes de atenuação (LIMA et al., 2007). A reconstrução de imagens, segundo Salvador (2008), é realizada por métodos analíticos ou numéricos iterativos. Pires (2006) aborda que os métodos utilizados para reconstrução de imagens realizam o cruzamento de vários feixes de radiação que interagem com o material da amostra e por meio de manipulações matemáticas, relacionam a cada uma das posições do objeto uma unidade arbitrária chamada unidade tomográfica (UT). À essas unidades são atribuídos diferentes valores numéricos. Se o feixe não interage com o material, ou seja, o material é muito poroso, a unidade deve possuir seu valor mínimo (cor branca) e, se interage com a máxima densidade

possível, deve possuir seu valor máximo (cor preta). Aos valores intermediários atribui-se diferentes tons de cinza de modo que se possa obter uma imagem do objeto em estudo (PIRES, 2006; PIRES et al., 2010).

Na obtenção de uma imagem tomográfica de um material homogêneo, o feixe de radiação irá percorrer uma série de direções diferentes ao longo da amostra e cruzar regiões com propriedades físicas distintas, com espessuras L diferentes. Para reconstrução de imagem tomográfica com diferente distribuição de densidade para o plano ou corte escolhido, é preciso utilizar um sistema de coordenadas cartesianas (x,y) para localizar os pontos medidos.

Uma vez já reconstruída, a imagem é mostrada em forma de uma matriz digital $N \times M$ “pixels” dentro de um “voxel”. O “pixel” é a representação de um elemento bidimensional de uma imagem digital e o “voxel”, que constitui uma representação tridimensional com a terceira dimensão significando a espessura do corte da imagem. Para cada valor do “pixel” designa-se um valor ou tom de cinza que, conforme já abordado, é proporcional aos coeficientes de atenuação, ponto a ponto (LIMA et al., 2007).

3.7.2.2 Procedimentos utilizados

Para realização da análise de microtomografia computadorizada (μ -CT), a preparação da amostra seguiu o mesmo procedimento do ensaio de porosimetria, sendo que foi preservada da umidade em dessecador e acondicionada em recipiente fechado com silicagel durante o transporte ao laboratório de análise.

A análise foi realizada no laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em um microtomógrafo de raios-x, modelo 1172, marca Skycan.

A tomografia computadorizada de raios-x baseia-se na absorção/transmissão de raios-x, onde as distintas partes de uma amostra absorvem a radiação de forma diferente. Este tipo de análise permite o estudo de seções transversais de uma amostra de solo de forma não-destrutiva, possibilitando a visualização da estrutura interna do material.

Primeiramente, a amostra foi inserida em um porta-amostra baseado em uma haste fixada à amostra de forma que qualquer movimento da amostra seja impedido durante a análise. Em seguida, a haste com a amostra foi inserida ao microtomógrafo para realização da análise, que é dividida em 3 fases: (1) Aquisição de dados; (2) Reconstrução da imagem; (3) Parametrização e Modelagem. A Figura 23 apresenta a imagem do microtomógrafo de raios-x utilizado e a Figura 24 o detalhamento da preparação da amostra, inserção da amostra na haste e no equipamento.



Figura 23: Microtomógrafo de raios-x utilizado

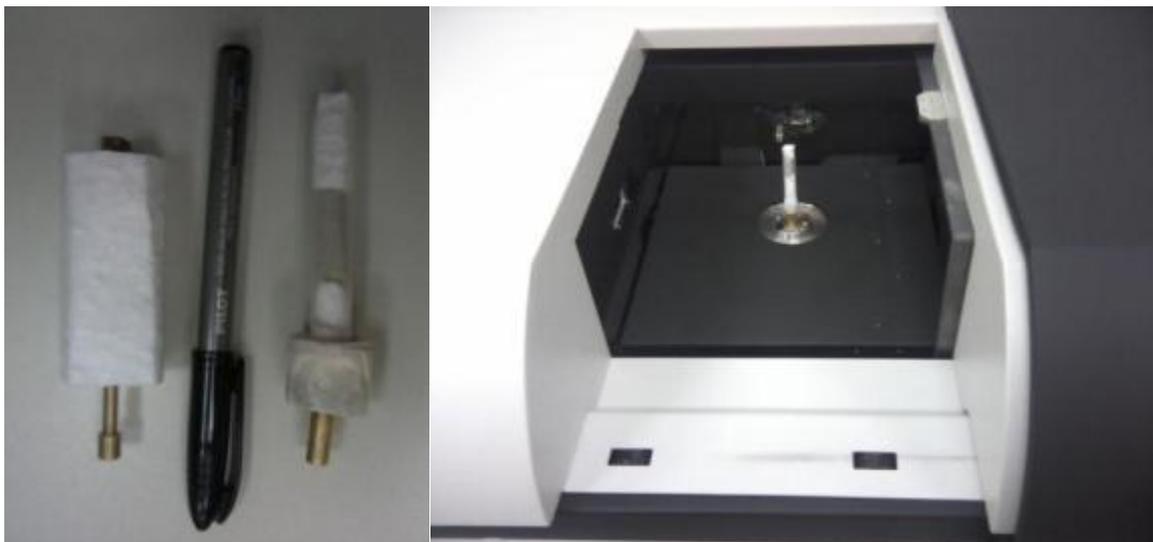


Figura 24: Preparação da amostra

Na fase de aquisição de dados, a amostra foi rotacionada em passos de $0,4^\circ$ para que haja a transmissão de raios-x pela amostra e seja realizada a aquisição dos raios-x transmitidos por todas as seções transversais consideradas da amostra e toda a área lateral da amostra. Esse procedimento para que a análise atinja cerca de $5 \mu\text{m}$ de resolução leva aproximadamente 1 h.

Na segunda fase, após os dados serem adquiridos em sistema de aquisição acoplado ao equipamento, as diversas seções analisadas foram reconstruídas, permitindo a formação de uma imagem 2D e 3D. Esta etapa foi realizada no software Nrcon®, padrão do equipamento.

A terceira fase permite que, a partir da amostra reconstruída, seja realizada a parametrização e geração de modelos 2D e 3D. A parametrização foi realizada com o auxílio do software CTan®, em que foi considerada uma região de interesse que resultou em um volume analisado de cerca de 100 mm³, subdividido em cerca de 60 sessões. Para realização da parametrização o software realiza um tratamento da imagem a partir de uma binarização (apenas cores pretas e brancas) a partir dos diferentes tons de cinza visualizados e por segmentação do limiar de tons correspondentes. Por este processo de binarização o software realiza a quantificação do volume de sólidos, volume de cimento, volume de poros observados e da consequente porosidade do material. Nesta etapa, ainda, o mesmo software CTan® gera o modelo 2D e 3D para serem trabalhadas nos softwares Ctvox® e Ctvol®, permitindo gerar visualização das diferentes seções analisadas, da imagem em profundidade e da microestrutura interna, com a geração de imagens e vídeos.

Para a binarização das imagens geradas e definição do limiar para segmentação dos tons de cinza correspondentes a vazios e a sólidos, foi aplicado um algoritmo numérico (método de Li) existente no software imageJ®, dentre outros métodos. O critério de definição deste método foi utilizando comparações com os demais métodos de análise de imagem. O método de Li foi o que melhor representou a magnitude dos valores de porosidade teóricos e por porosimetria obtidos. Por meio deste método, obteve-se o limiar de tons de cinza para a binarização e este foi utilizado no software CTan®, para parametrização.

3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS

3.7.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

A principal razão deste tipo de análise é a alta resolução na observação das amostras. Geralmente são apresentados, por instrumentos comerciais, valores da ordem de 2 a 5 nm, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm. Apesar da complexidade de seu mecanismo funcional, a leitura dos resultados é de fácil interpretação (DEDAVID et al., 2007, MALISKA, 2011).

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons primários (EP) de pequeno diâmetro, produzido e configurado pela coluna óptico eletrônica e o sistema de lentes, a fim de explorar a superfície da amostra ponto a ponto e em camadas sucessivas, através dos diferentes modos de interação dos EP, conforme mostra a Figura 25, transmitindo

o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura é exatamente sincronizada (ângulo de posição e distância) com a projeção do feixe incidente programado.

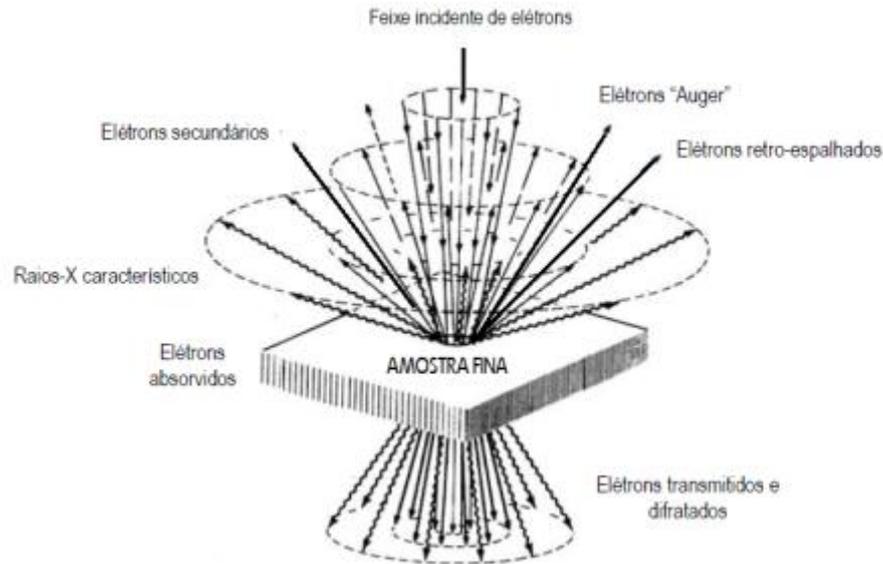


Figura 25: Interações elétron-matéria: elétrons que escapam da superfície da amostra e são detectados de diferentes maneiras e ângulos (MURR, 1991)

Como mostra a Figura 25, o fino feixe de elétrons irradia uma área ou micro volume a ser analisado pelo MEV. A energia de cada elétron pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Sob uma voltagem suficientemente grande - programada pelo operador do equipamento - os elétrons de comprimento de onda extremamente curto e com alto poder de resolução são devidamente produzidos e, por serem focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, ou seja, detectores, são capazes de formar imagens (DEDAVID et al., 2007; MALISKA, 2011).

A incidência do feixe primário na amostra pode gerar 4 principais tipos de interações: elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-x característicos. Os raios-x característicos e elétrons Auger são utilizados para mapear a composição química da amostra e as imagens de maior interesse em MEV são formadas pela irradiação de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). Se captadas corretamente, as radiações de elétrons secundários irão fornecer informações sobre topografia e relevo da superfície da amostra, enquanto os elétrons retroespalhados fornecerão dados de variação de composição química e poros da imagem, devido à visualização de contrastes na imagem, dentre outros modos de

espalhamento (ou radiação) de elétrons que fornecem outros tipos de informação, como cristalografia (KLAUSS, 2003; DEDAVID et al., 2007, MALISKA, 2011).

Com base nas imagens formadas pelos BSE, para se investigar a composição química de um ponto com elevado contraste, ou mesmo para se mapear a composição química de uma imagem, pode-se realizar a microanálise eletrônica, por meio da medida de raios-x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe primário de elétrons. As linhas de raios-x característicos são específicas do peso atômico (z) de cada elemento da amostra, em que o seu comprimento de onda ou sua energia são suficientes para identificar os elementos que estão emitindo a radiação. Todos os elementos da tabela periódica podem obter espectros de raios-x, com exceção do hidrogênio. Elementos como o carbono, oxigênio e nitrogênio, para melhores resultados, podem ser obtidos por estequiometria (DEDAVID et al., 2007).

A microanálise de raios-x possibilita a obtenção de um mapa químico, ou composicional da região observada. Dois tipos de detectores de raios-x característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). O mais utilizado é o por EDS, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. A zona analisada é aquela percorrida pelo feixe. Se o operador do equipamento estiver trabalhando no modo de varredura - formação de uma imagem -, a análise será de toda a superfície da imagem. Há também a possibilidade de avaliação pontual (*spot*), em área ou em linha selecionada na imagem (DEDAVID et al., 2007, MALISKA, 2011).

3.7.3.2 Procedimentos utilizados

Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Parque Científico e Tecnológico e Faculdade de Engenharia e Arquitetura da UPF. Utilizou-se um Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (W ou LaB6), Marca Shimadzu, modelo Vega 3, que também proporciona a análise com EDS, para determinação semi-quantitativa da composição química da amostra.

Para realização da análise, a preparação da amostra seguiu o mesmo procedimento do ensaio de porosimetria, sendo cortada na mesma geometria. A amostra foi primeiramente impregnada com resina de epóxi líquido, em um molde cilíndrico plástico, em um impregnador a vácuo. O conjunto após foi seccionado em uma cortadeira e sua superfície foi lixada e polida, até obter um acabamento liso e espelhado, utilizando-se lixas e pós-abrasivos sucessivamente mais finos. Após, a amostra foi submetida a um banho de ultrassom, para

eliminar ruídos de poeira decorrentes do lixamento e polimento, sendo avaliada, por fim, no microscópio ótico, verificando a presença ou não de ruídos e imperfeições.

Após o preparo, as amostras foram conservadas dentro do molde plástico e assim foram metalizadas e recobertas com material condutor de ouro no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Parque Científico e Tecnológico e Faculdade de Engenharia e Arquitetura da UPF.

Após inseriu-se as amostras em câmara de vácuo e estas forma submetidas a um feixe de elétrons emitidos por uma coluna óptico-eletrônica, cuja interação e detecção posterior é responsável pela geração de imagens. Utilizaram-se imagens no modo elétrons retroespalhados, buscando-se, principalmente, quantificar-se a porosidade com posterior análise de imagem. As imagens passaram por diferentes ampliações. Utilizaram-se também imagens no modo elétrons secundários, em pontos que se observaram perfurações na amostra, com ampliações maiores, buscando-se observar a topografia das amostras. Observou-se, através de detector de raios-x EDS, por mapeamento, a composição química geral da imagem, de modo a verificar a presença e distribuição de elementos químicas da amostra. As seguintes condições analíticas foram utilizadas nas análises: feixe de elétrons de resolução nominal de 3,0 nm, tensão de 20 kV e vácuo de 10^{-4} Pa. O tempo de contagem do EDS foi de 300 s por amostra.

Para a binarização das imagens geradas e definição do limiar para segmentação dos tons de cinza correspondentes a vazios e a sólidos, foi aplicado um algoritmo numérico (método de Li) existente no software imageJ®, dentre outros métodos. O critério de escolha deste método foi utilizando comparações com os demais métodos de análise de imagem. O método de Li foi o que melhor representou a magnitude dos valores de porosidade teóricos e por porosimetria obtidos. Por meio deste método, obteve-se o limiar de tons de cinza para a binarização e no software imageJ® foi realizada a parametrização e quantificação, pois este software permite que a imagem seja pré-tratada para correções no brilho e contraste. A distribuição do tamanho dos poros foi determinada no software CTan®, devido que o software imageJ® não realiza.

3.7.4 Difração de raios-x (DRX)

3.7.4.1 Considerações gerais sobre a técnica

Segundo Toney (1992), a difração de raios-x é uma técnica utilizada para identificar fases cristalinas presentes em materiais e para medir propriedades estruturais, como por exemplo, a composição química.

A DRX é uma técnica não destrutiva. O seu princípio, segundo Formoso et al. (1984) consiste na incidência de raios-x em uma estrutura cristalina de uma amostra (conjunto de átomos), os quais são difratados em função dos planos atômicos e íons presentes, sem mudança no comprimento de onda. A difração resultante constitui uma propriedade física fundamental característica de cada substância, servindo não só para identificação como também para estudo de sua estrutura.

A Figura 26 apresenta o princípio básico da técnica, em que o ângulo de difração 2θ é o ângulo resultante entre os raios-x difratados e os incidentes. Em um típico experimento de DRX a intensidade difratada é medida como função de 2θ . O comprimento de onda dos raios-x é típico de $0,7\text{\AA}$ a 2\AA , o qual corresponde a energia de 6 keV a 17 keV ($E=12,4 \text{ keV}/\lambda$). Na Figura 26 “d” corresponde a distância de espaçamento de planos de átomos, de que são constituídos os cristais e é um valor específico de cada estrutura cristalina (FORMOSO et al., 1984; REIDINGER, et al., 1988; TONEY, 1992).

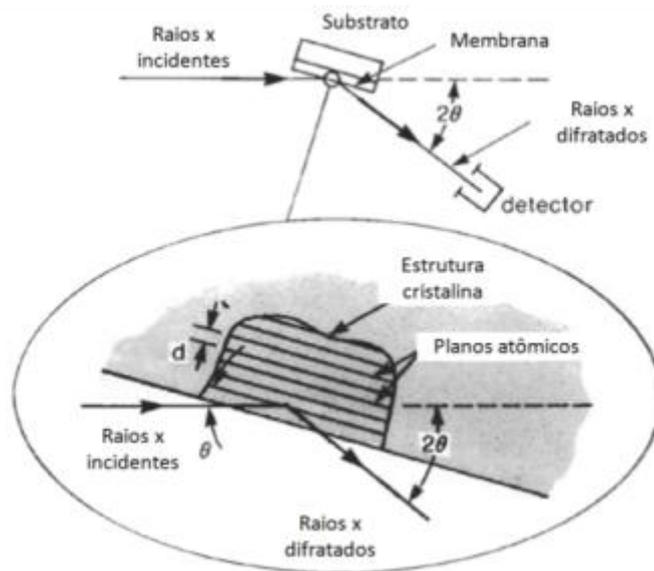


Figura 26: Princípio básico da técnica de DRX (TONEY, 1992).

Conforme a Figura 26, quando um comprimento de onda de raios-x monocromáticos incide sobre um plano cristalino, considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração dos raios-x (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente “ λ ”. Essa condição é expressa pela lei de Bragg na equação (4) (PANSU e GAUTHEYROU, 2003). Nesta equação “n” corresponde a um

número inteiro (ordem da difração) e “d” a distância de espaçamento de planos de átomos, valor específico de cada estrutura cristalina.

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$

Segundo Toney (1992), a análise DRX é realizada em um difratômetro que funciona de maneira semelhante ao esquema da Figura 26, em que ocorre a incidência de um feixe de raios-x, sob um ângulo θ , em relação ao plano horizontal, um goniômetro acoplado move-se com velocidade angular 2θ /passo e rotaciona a amostra com metade da velocidade angular θ , sendo após os raios-x detectados. Por meio dos raios-x detectados, obtém-se um difratograma, como o apresentado na Figura 27, em que cada pico corresponde a um mineral detectado, o qual possui um valor “d” característico. Com o valor de $2\operatorname{sen}\theta$, correspondente ao pico, “ λ ” e “n” característicos da análise, obtém-se o valor de “d”, o qual é tabelado, característico de cada mineral e utilizado na detecção. Por meio da quantificação da área correspondente à cada pico no difratograma, pode-se, também estimar, a proporção de cada substância na amostra para utilização de maneira comparativa e em caráter semi-quantitativo (REIDINGER, et al., 1988; TONEY, 1992).

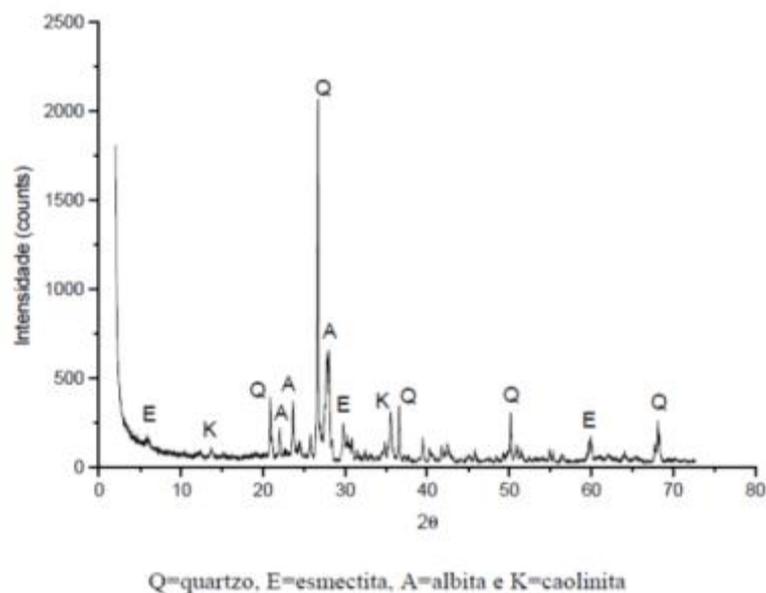


Figura 27: Exemplo de difratograma de raios-x de amostra de basalto em pó (SILVEIRA, 2007)

3.7.4.2 Procedimentos utilizados

O ensaio de DRX permite investigar a estrutura cristalina das fases que compõem um material e nesta pesquisa irá auxiliar na modificação na composição química e mineralógica das amostras ensaiadas como efeito da adição de cimento na amostra e/ou percolação ácida.

As amostras foram analisadas no laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um difratômetro de raios-x marca Panalytical, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator, tubo de cobre. As análises foram realizadas considerando os seguintes parâmetros: Intervalo de ângulos 2θ de 3 a 70° , passos de tempo de 10 s e radiação Cu $K\alpha$. Para realização da análise foi necessária a retirada de cerca de 50 g de amostra de cada camada, sendo a mesma destorroada, seca a 105°C e submetida à peneira com malha # 325, para análise pelo método do pó. Os resultados foram interpretados em Software para análise mineralógica qualitativa X'Pert Highscore Plus®, marca PANalytical®, com banco de dados PDF-2.

3.7.5 Fluorescência de raios-x (FRX)

3.7.5.1 Considerações gerais sobre a técnica

A espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) é uma das técnicas não-destrutivas mais utilizadas na geoquímica, especialmente porque permite a quantificação de diferentes elementos químicos na amostra, ao contrário do DRX que é uma técnica apenas semi-quantitativa. O princípio básico da técnica consiste na emissão de raios-x primários sobre a amostra, atingindo os elementos químicos nela existentes. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios-x primários promovem a transição de elétrons entre níveis energéticos, os quais como resposta emitem raios-x característicos na forma secundária ou fluorescente (fótons), cuja energia corresponde à diferença entre energia dos níveis e subníveis das transições envolvidas (DUTRA e GOMES, 1984; REIDINGER, et al., 1988; HUANG, 1992).

A energia de raios-x fluorescentes emitidos depende do número atômico de cada elemento, sendo uma característica particular e conhecida para cada átomo. De acordo com a Lei de Bragg, o cristal analisado emite raios-x na forma refletida com um comprimento conhecido (λ), medido em um detector e em um dado ângulo (θ) também conhecido, a partir da parcela refletida. Com isso, pela lei de Bragg é possível detectar cada elemento, por meio da sua distância interatômica característica (d) (DUTRA e GOMES, 1984; HUANG, 1992).

3.7.5.2 Procedimentos utilizados

O ensaio de FRX permite quantificar os principais minerais e elementos químicos presentes na amostra e nesta pesquisa irá auxiliar na verificação de modificações na composição química nas amostras ensaiadas como efeito da adição de cimento na amostra e/ou percolação ácida.

As amostras foram analisadas no laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um espectrômetro de fluorescência de raios-x Marca Panalytical, modelo Axios Max: tubo Ródio 4 kv, para análise quali-quantitativa com perda ao fogo, com detecção acima de 0,1 % e tempo de varredura de aproximadamente 6 minutos. Para realização da análise foi necessária a retirada de cerca de 50 g de amostra de cada camada, sendo a mesma destorroada, seca a 105 °C e submetida à peneira com malha # 325.

3.7.6 Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DSC)

3.7.6.1 Considerações gerais sobre a técnica

Este tipo de análise consiste em inserir a amostra em um forno, sendo que a amostra é submetida à pesagem contínua durante o aquecimento. Como resultado, obtém-se um gráfico que relaciona as variações de massa (ganho ou perda), devido a transformações químicas e físicas ocorridas na amostra com o tempo ou a temperatura. Podem-se obter dois tipos de resultados, o primeiro para verificação de resultados devido à variações de massa total (TG) com a temperatura e o segundo com a variação diferencial (DTA ou DTG ou DSC), calculada a partir da derivada primeira da curva TG ou por meio de sensores, permitindo avaliar as temperaturas equivalente ao início e ao fim de reações com os materiais presentes na amostra e também a perda de massa. Esta última forma de visualização dos resultados permite, por meio dos pontos de inflexão da curva formada, avaliar o início e fim da decomposição térmica de uma determinada substância e também avaliar a sua concentração (TURI et al., 1988; SCHNITZLER, et al., 2000; RAMACHANDRAN et al., 2002; KIRCHHEIM, 2008).

3.7.6.2 Procedimentos utilizados

O ensaio de TG/DTG/DSC permite detectar a presença, transformações químicas, bem como a perda/ganho de massa de compostos químicos na amostra que podem ou não sofrer transformação química ao longo do tempo, devido ao aquecimento. Esta técnica é complementar às demais e busca auxiliar na verificação de modificações na composição

química e física das amostras ensaiadas, como efeito da adição de cimento na amostra e/ou percolação ácida.

As amostras foram analisadas no laboratório de microestrutura e eficiência de materiais da Universidade de São Paulo (USP), em um equipamento de termogravimetria da marca Netzsch, modelo STA 409 PC/PG, com aquecimento de 25°C até 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min e em atmosfera de N₂ – 60 mL/min. Para realização da análise foi necessária a retirada de cerca de 50 g de amostra de cada camada, sendo a mesma destorroada, seca a 105 °C e submetida à peneira com malha # 325.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na sequencia são apresentados os resultados da avaliação macroscópica, do comportamento hidráulico e mecânico realizados por Tímbola (2014) e Comparin (2014), bem como a avaliação microscópica. Para fins de identificação e padronização, os resultados serão interpretados com base na identificação do programa experimental da ordem padrão de ensaios (Quadro 2) e com o prefixo CP, designação utilizada em laboratório para corpo de prova ensaiado. Para os corpos de prova das amostras “branco”, estes foram denominados com prefixo CP e sufixo B, CPB.

4.1 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO HIDRÁULICO

A Figura 29, Figura 30 e a Figura 31 apresentam os resultados de monitoramento de condutividade hidráulica e a sua relação com o pH e recalque, obtidos por Tímbola (2014). Os ensaios foram realizados entre o período de 05 de fevereiro a 29 de maio de 2014. Alguns corpos de prova atingiram o número de 15 volumes de vazios percolados antes que outros, determinando um maior fluxo e maior condutividade hidráulica, conseqüentemente. Todas as medições ocorreram na percolação com água e com ácido sulfúrico.

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros monitorados ao fim da percolação com água e ao fim da percolação ácida. Os resultados foram obtidos para condutividade hidráulica, recalque e pH. Foi considerado o número mínimo de 15 volume de vazios percolados para término da percolação ácida e aproximadamente 5 volumes percolados para água.

Segundo Tímbola (2014), pode-se observar que, de forma consistente, todos os corpos de prova apresentaram redução da condutividade hidráulica com a percolação da solução ácida. O recalque e o pH também seguiram esta tendência, o primeiro aumentando conforme a percolação ácida prosseguia e o segundo reduzindo drasticamente a partir da introdução do contaminante ácido. Para deixar mais claro este padrão observado, a Tabela 7 apresenta a variação da condutividade hidráulica (k_{15}/k_5), do recalque ($\Delta H/H$) e do pH, em termos de quociente entre o valor inicial e final de cada parâmetro, separadamente para a fase com água

destilada e de percolação ácida. Como valores finais da fase ácida foram considerados aqueles correspondentes ao volume percolado de 15 volumes de vazios. O final da fase de percolação com água correspondeu à percolação de aproximadamente 5 volumes de vazios.

Tabela 6: Parâmetros monitorados por Tímbola (2014) ao fim da percolação de água e ácido sulfúrico

Corpo de Prova	Peso Específico (kN/m ³)	Cimento (%)	k (m/s)		$\Delta H/H$		pH	
			Água	Solução Ácida	Água	Solução Ácida	Água	Solução Ácida
CP1	15,50	0	9,2610 ⁻⁰⁹	1,0210 ⁻⁰⁹	0,33	0,83	4,30	0,87
CP2	15,00	1	2,6310 ⁻⁰⁸	1,3410 ⁻⁰⁹	0,91	3,34	7,38	1,27
CP3	15,00	1	2,8410 ⁻⁰⁸	5,0310 ⁻⁰⁹	0,43	0,92	7,23	0,98
CP4	14,50	0	8,2810 ⁻⁰⁸	7,7210 ⁻¹⁰	1,29	2,41	5,57	0,74
CP5	15,00	1	3,7510 ⁻⁰⁸	3,0910 ⁻⁰⁹	0,26	0,71	7,53	0,99
CP6	15,50	2	1,6010 ⁻⁰⁸	3,5410 ⁻¹⁰	0,50	0,61	11,42	2,09
CP7	15,00	1	2,3710 ⁻⁰⁸	4,4710 ⁻⁰⁹	0,45	0,70	7,84	3,18
CP8	14,50	2	1,7110 ⁻⁰⁷	9,3110 ⁻⁰⁹	1,85	2,53	9,53	0,99

Tabela 7: Variação da condutividade hidráulica (k_{15}/k_5), recalque ($\Delta H/H$) e pH em cada fase do ensaio (valor inicial/valor final) (adaptado de TÍMBOLA, 2014)

Corpo de Prova	Peso Específico (kN/m ³)	Cimento (%)	k_{15}/k_5		$\Delta H/H$		pH	
			Água	Solução Ácida	Água	Solução Ácida	Água	Solução Ácida
CP1	15,50	0	1,18	9,07	1,18	0,40	1,01	4,94
CP2	15,00	1	1,44	19,64	0,23	0,27	1,09	5,81
CP3	15,00	1	1,16	5,65	1,10	0,47	0,90	7,38
CP4	14,50	0	1,14	107,13	0,99	0,54	0,31	7,53
CP5	15,00	1	1,18	12,15	1,18	0,37	0,97	7,61
CP6	15,50	2	0,88	26,34	0,90	0,82	0,85	5,46
CP7	15,00	1	2,40	5,30	0,89	0,64	0,71	2,47
CP8	14,50	2	1,16	18,42	0,97	0,73	1,09	5,81

Segundo Tímbola (2014), ao analisar os dados na Tabela 7, verifica-se que o CP4 apresentou uma variação de k, na fase de percolação ácida muito acima da média observada para os demais ensaios, o que torna este valor como suspeito de erro experimental e sinaliza o cuidado com todas as análises subsequentes que envolvam tal dado. Segundo Tímbola (2014) este corpo de prova além dos CP1 e CP6 foram os mais lentos, sendo que os tempos foram de 77 dias (CP4), 67 dias (CP1) e 64 dias (CP6). Relacionando-se estes tempos com a redução de

k, talvez esta seja a explicação da elevada redução, devido que o CP4 foi o que teve maior duração, seguido do CP6.

Em geral, Tímbola (2014), com base na comparação da Figura 29, Figura 30 e Figura 31 e análise da Tabela 6 e Tabela 7, realiza algumas discussões acerca do comportamento. Com relação à diferença no recalque entre o início e o fim da percolação com água, pode-se dizer que isto reflete o efeito isolado da carga aplicada na redução do índice de vazios. A partir do início da percolação ácida, os recalques medidos refletem o efeito combinado da carga estática e da interação da solução ácida com a mistura compactada. O início da fase ácida determinou um aumento notável na taxa de recalque e a estabilização foi observada no final do ensaio para todos os corpos de prova ensaiados. A ocorrência deste recalque possivelmente ocorreu em função de que o ataque ácido provocou um inicial aumento da porosidade da amostra e desagregação da estrutura, com colapso da estrutura, sendo imediatamente isso neutralizado pelo efeito da carga, que provocou o recalque, horas após o início do ensaio, como é possível visualizar nas figuras.

Com relação ao efeito das variáveis teor de cimento e peso específico, Tímbola (2014) realizou análise estatística, por meio de análise de variância (ANOVA), observando o planejamento experimental realizado, contemplando apenas a fase I. A Tabela 8 apresenta os valores “p” obtidos pelo autor após análise de variância, sendo que as variáveis de resposta analisadas foram: relação entre condutividades hidráulicas medidas no início e final da fase de percolação ácida (k_5/k_{15}); condutividade hidráulica medida ao final da percolação ácida, correspondente ao volume percolado de 15 volumes de vazios (k_{15}); relação entre recalques medidos no início e final da percolação ácida (ρ_5/ρ_{15}); recalque medido ao final da percolação ácida, correspondente ao volume percolado de 15 volumes de vazios (ρ_{15}); relação entre valores de pH medidos no início e final da fase de percolação ácida (pH_5/pH_{15}) e valor de pH medido ao final da percolação ácida, correspondente ao volume percolado de 15 volumes de vazios (pH_{15}).

Tabela 8: Análise de variância do comportamento hidráulico (adaptado de TÍMBOLA, 2014)

Efeito	k_5/k_{15}	k_{15}	ρ_5/ρ_{15}	ρ_{15}	pH_5/pH_{15}	pH_{15}
	valor p					
A = Peso Específico	0,007	0,077	0,799	0,267	0,580	0,815
B = % Cimento	0,013	0,097	0,391	0,971	0,817	0,383
Interação entre A e B	0,004	0,068	0,687	0,903	0,669	0,876

Como resultado da ANOVA, Tímbola (2014) identificou como significativos, para um nível de significância de 5 %, os efeitos principais do teor de cimento e do peso específico seco, e da interação entre ambos, sobre a variação da condutividade hidráulica na fase de percolação ácida (k_5/k_{15}). Os efeitos sobre o valor da condutividade hidráulica medida no final da fase ácida (k_{15}) são apenas significativos considerando um nível de significância de 10 %. Todas as demais variáveis de resposta não foram afetadas pelo teor de cimento, pelo peso específico seco ou pela interação entre ambos. Deve-se ressaltar, no entanto, que a análise estatística realizada para a resposta (k_5/k_{15}) pode ter sido distorcida pelo valor extremo medido para o ensaio CP4, conforme mencionado anteriormente. Portanto, os valores-p reais para esta análise são possivelmente superiores.

Tímbola (2014) conclui com razoável confiança, que os fatores de controle analisados influenciam o parâmetro condutividade hidráulica (k_{15}) da mistura argilosa compactada percolada com solução ácida. Como o efeito do peso específico seco apresentou um valor ligeiramente menor de significância (valor-p 0,077) em comparação com o efeito do teor de cimento (valor-p 0,097), pode-se inferir que o efeito do peso específico foi um pouco mais pronunciado.

A Figura 28 apresenta a avaliação dos efeitos dos fatores para a variável de resposta k_5/k_{15} . Segundo Tímbola (2014), estes gráficos mostram com maior clareza os efeitos principais e de interação dos fatores de controle: teor de cimento e peso específico seco. Pela análise da figura, pode-se verificar que a adição do cimento provoca menores reduções da condutividade hidráulica para o menor peso específico e que para o maior peso específico, o efeito do cimento torna-se menos pronunciável, o que pode ter sido resultado da interação entre as duas variáveis, denotando-se que por si só, o peso específico já é capaz de promover uma maior estabilização da condutividade hidráulica.

A Figura 32 e a Figura 33 apresentam as concentrações de Ca e Fe também monitoradas na solução percolada ao longo dos ensaios por Tímbola (2014). Pelo

comportamento observado nas Figuras observam-se a redução da concentração de Ca ao longo do ensaio e para o Ferro observa-se um aumento da liberação, o que ocorre devido ao ataque ácido à estrutura.

Analisando-se a Figura 33, pode-se verificar que a lixiviação de Fe foi semelhante em todos os corpos de prova. Para a fase ácida, houve a liberação de Fe em todos os corpos de prova. Até 10 volumes de vazios percolados, todos os corpos de prova tinham atingido a concentração de 100 mg/L de ferro na solução percolada. Até o final do ensaio, a concentração para todos os corpos de prova atingiu 200 mg/L. Como a solução ácida percolante não apresentava qualquer concentração de ferro, todo o ferro liberado foi provindo do solo (TÍMBOLA, 2014).

Ao contrário do Fe, o monitoramento do Ca apresentou liberação inicial já durante a percolação de água para os corpos de prova com e sem adição de cimento, reduzindo as concentrações durante a percolação ácida até chegar a zero para todos os corpos de prova analisados. Percebe-se que menores concentrações de Ca são liberados no CP1 e CP4, os quais possuem 0 % de cimento, o que sugere que a origem de Ca provém em maior parte do cimento adicionado. Possivelmente, as concentrações de Ca já na fase de percolação de água ocorre devido que o cimento adicionado na amostra, que não hidratou completamente, em função de que os corpos de prova ficaram imersos apenas nas 48 h iniciais, sendo até os 7 dias restantes, foi percolado por água. No entanto, fazendo-se um cálculo por balanço de massa, contando que todo o Ca proveniente do cimento seja lixiviado para a solução do solo, isso resulta em concentrações 6000 vezes maior que a monitorada, o que garante que não houve prejuízo ao processo de hidratação e que as concentrações liberadas são insignificantes. Após o início da percolação ácida, a concentração de Ca reduz provavelmente em função de reação ocorrida com o ácido sulfúrico, formando provavelmente compostos com enxofre.

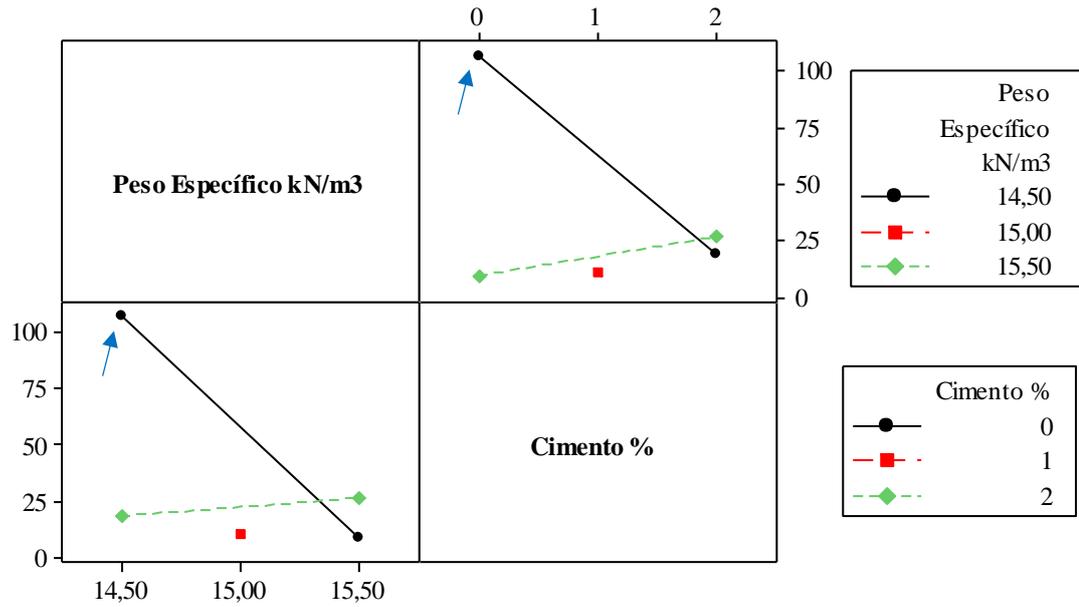


Figura 28: Interação para a variação da condutividade hidráulica na fase de percolação ácida (k_5/k_{15}) (TÍMBOLA, 2014)

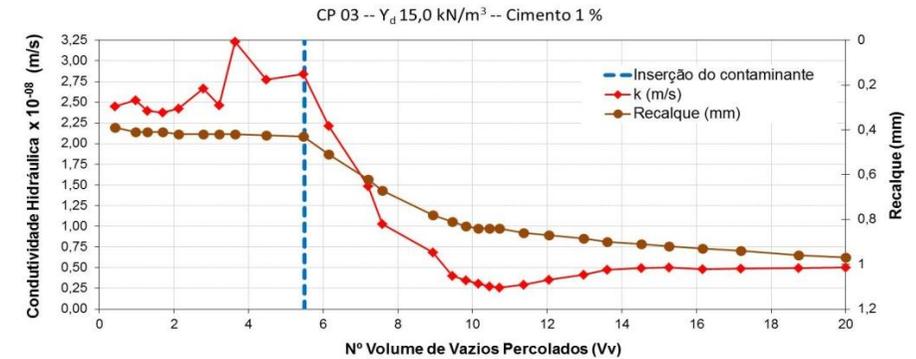
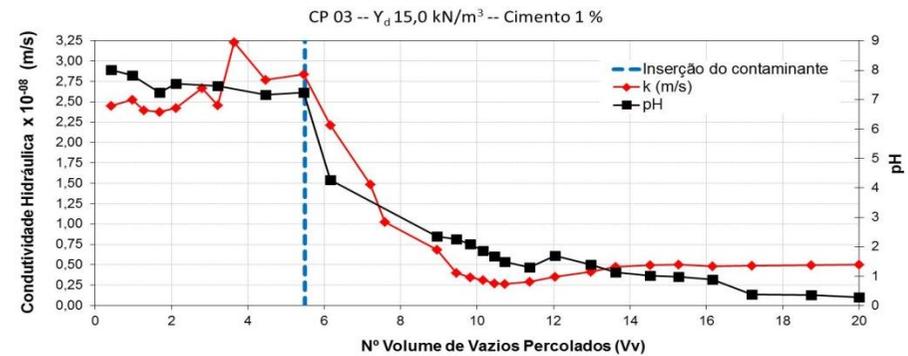
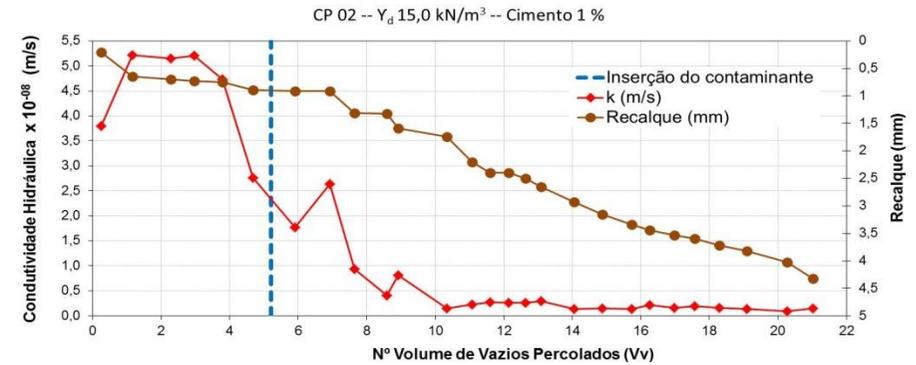
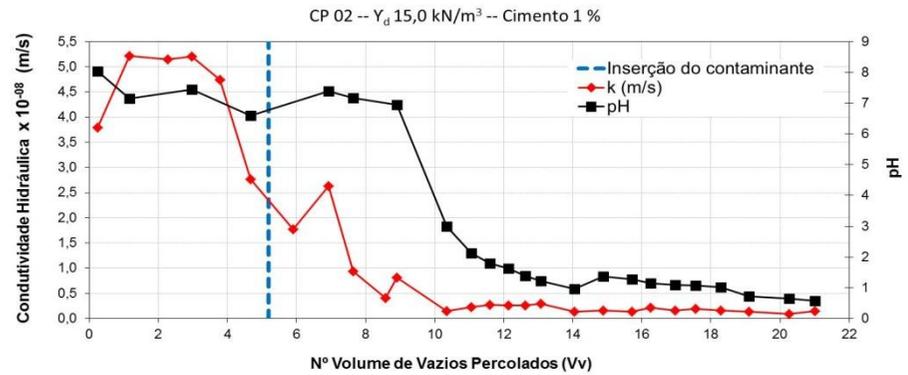
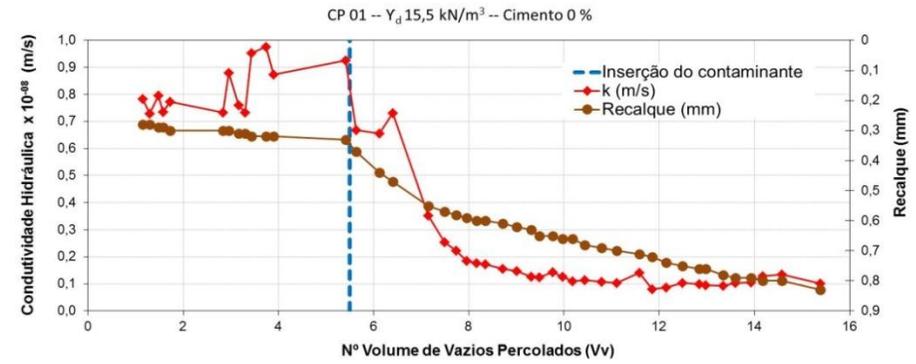
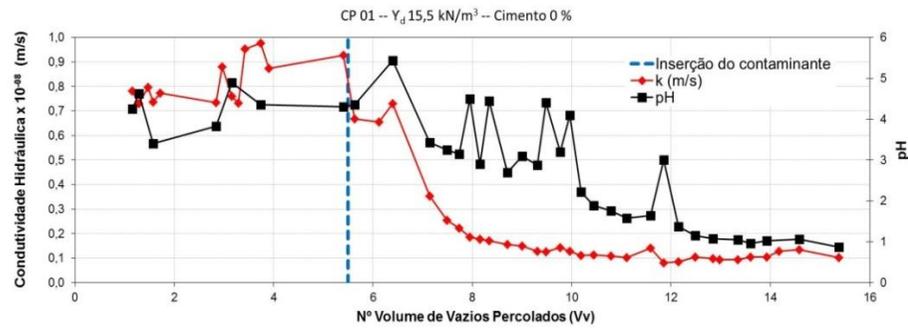


Figura 29: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP1 a CP3

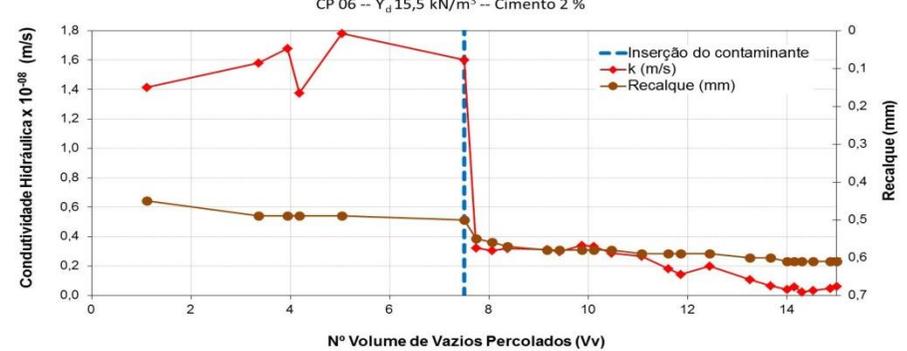
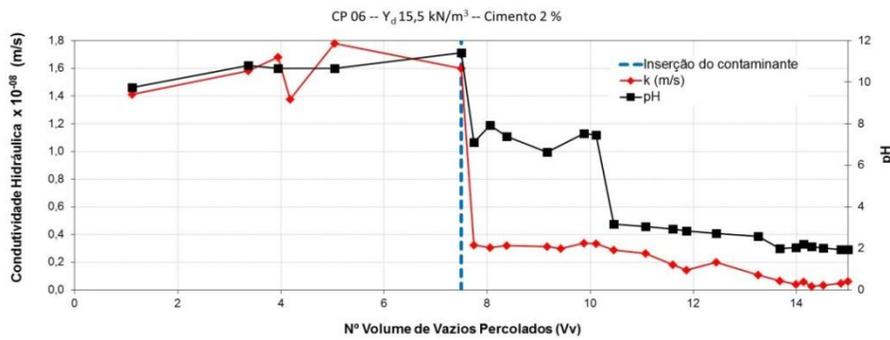
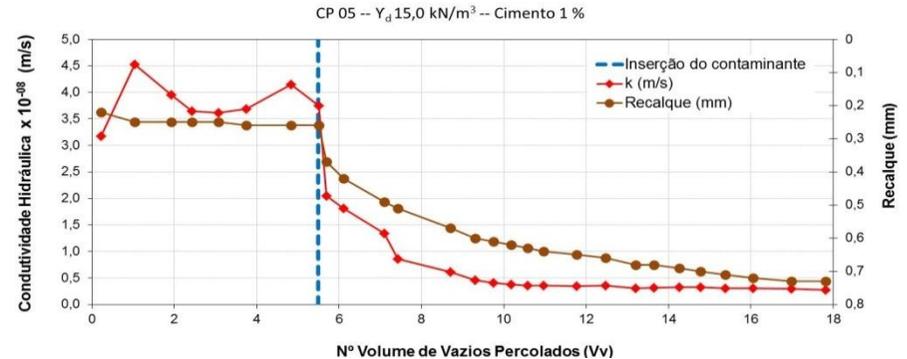
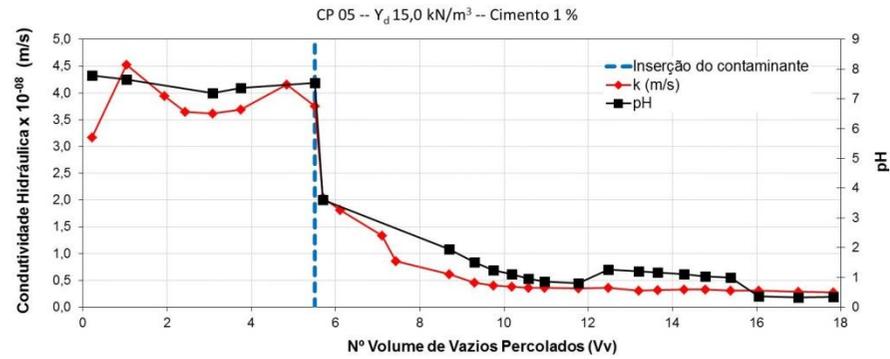
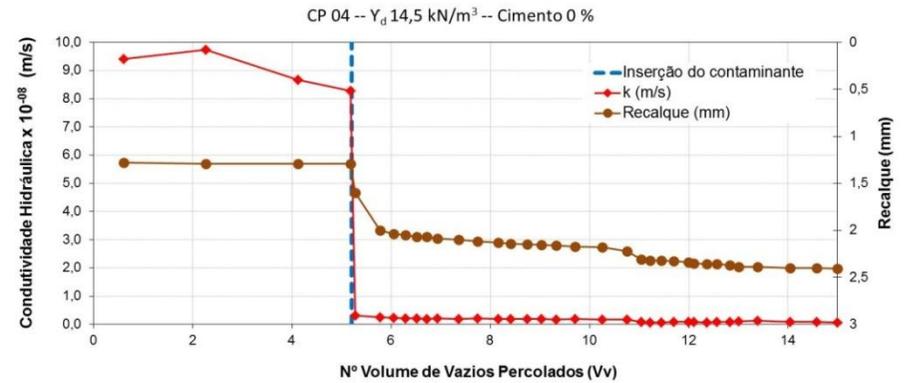
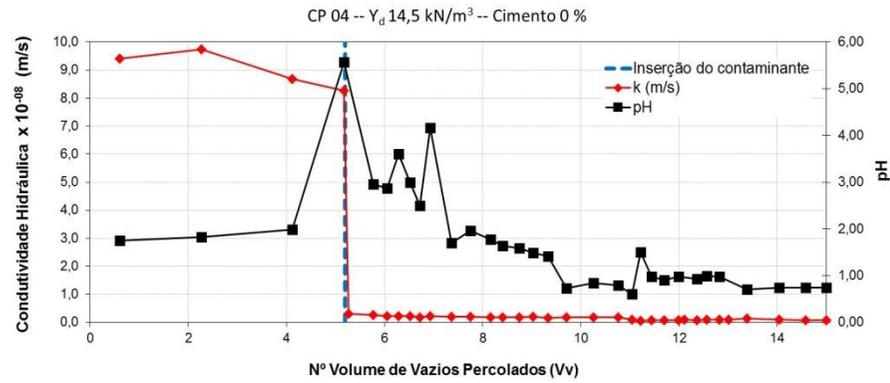


Figura 30: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP4 a CP6

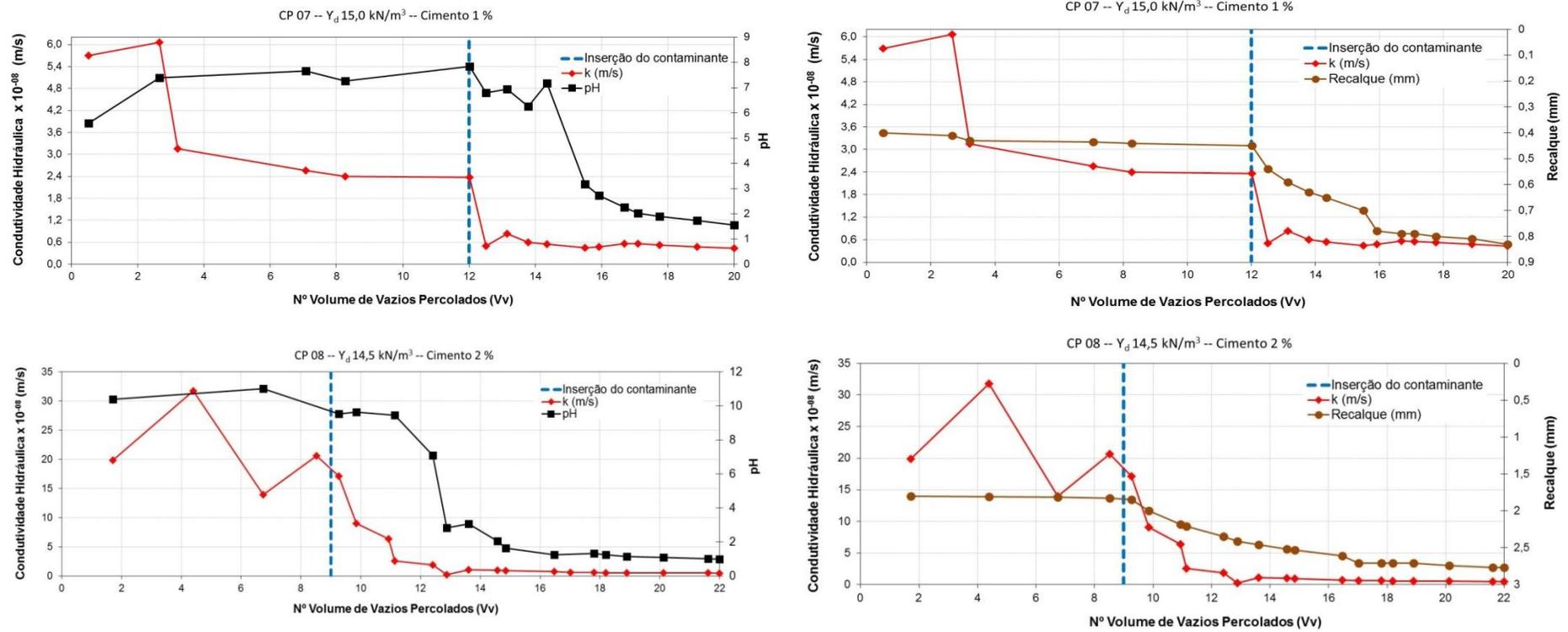


Figura 31: Monitoramento da condutividade hidráulica e recalque realizado por Tímbola (2004) – CP7 e CP8

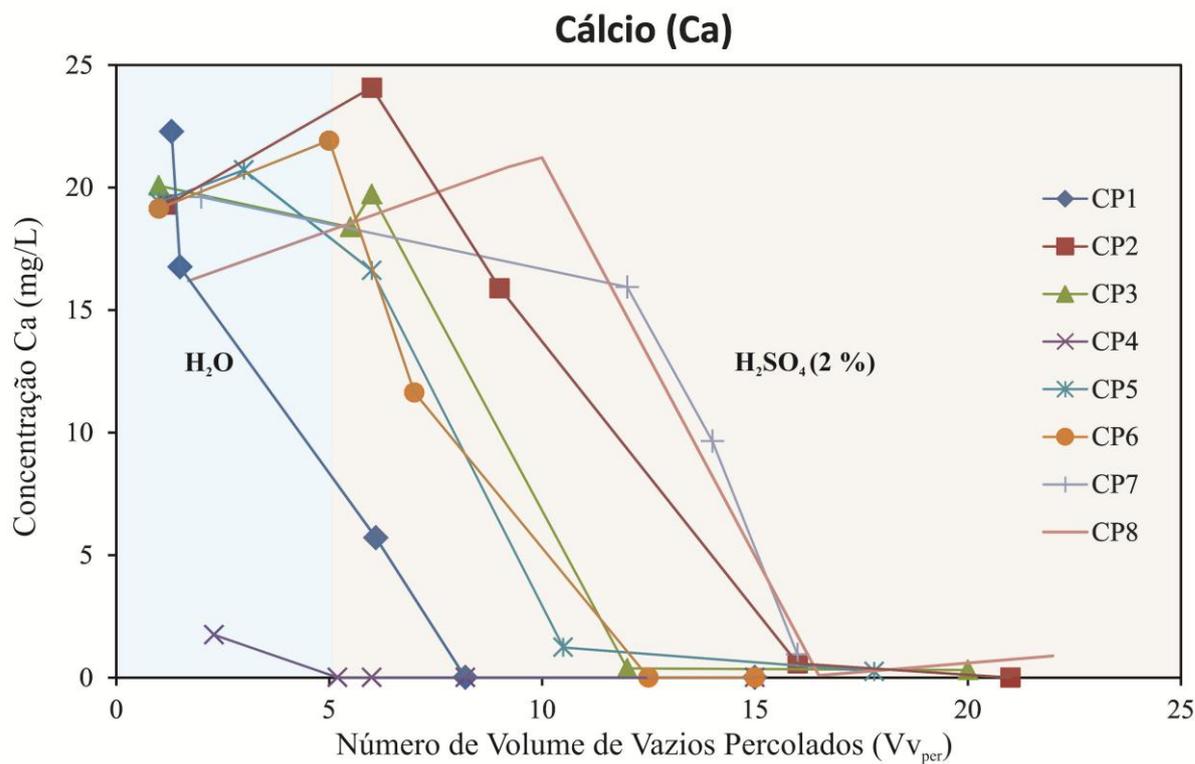


Figura 32: Monitoramento da concentração de Ca na solução percolada ao longo do ensaio (TÍMBOLA, 2014)

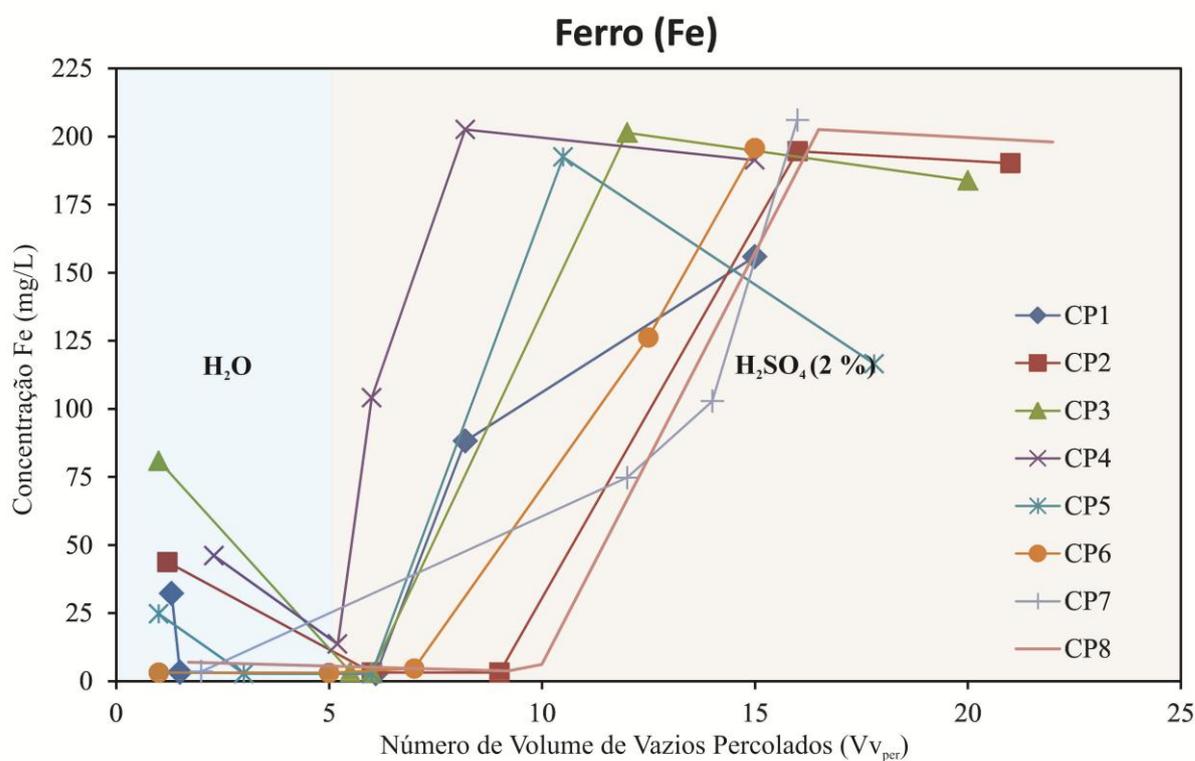


Figura 33: Monitoramento da concentração de Fe na solução percolada ao longo do ensaio (TÍMBOLA, 2014)

4.2 AVALIAÇÃO MACROSCÓPICA DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

4.2.1 Resistência à compressão diâmetral

Comparin (2014) realizou os ensaios segundo o programa experimental desta pesquisa. Os ensaios de Comparin (2014) foram conduzidos seguindo a mesma metodologia de Tímbola (2014), sendo que ao fim do ensaio, as amostras após ensaio foram rompidas para determinação da resistência a compressão diâmetral. A Figura 34 e a Figura 35 apresentam os resultados de Resistência a Compressão Diâmetral (RCD) determinada por Comparin (2014) para os ensaios “brancos” e percolados por contaminante, respectivamente. Pela análise dos resultados de Comparin (2014) percebe-se que para as amostras “branco”, tanto o acréscimo do cimento quanto o aumento do peso específico contribuem para o aumento da resistência.

Comparando-se as amostras “branco” com as amostras percoladas por contaminante, percebe-se para 2 % de cimento uma tendência de um discreto aumento da resistência para as amostras submetidas à percolação ácida, o que pode ter ocorrido devido aos recalques sofridos pela redução da condutividade hidráulica e consequente enriecimento e aumento da resistência. No entanto, nestes ensaios não foi monitorado o recalque.

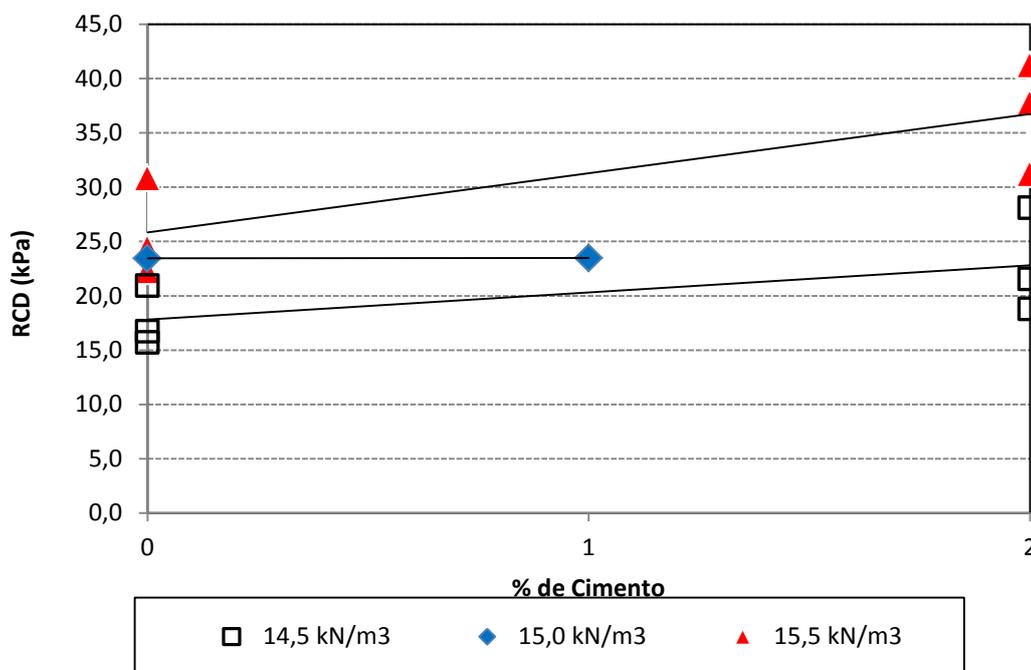


Figura 34: Resistência à compressão diâmetral das amostras “branco” em função da % de cimento e peso específico estudado

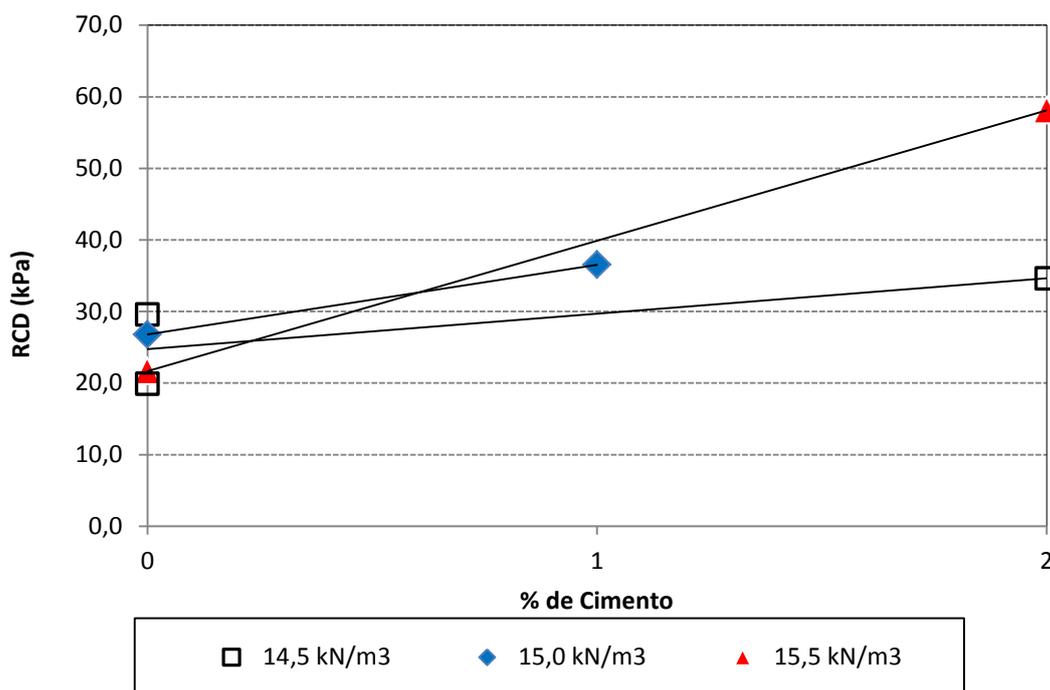


Figura 35: Resistência a compressão diâmetral das amostras percoladas por contaminante em função da % de cimento e peso específico estudado

4.2.2 Resistência à compressão do cimento

Os resultados desses ensaios realizados, observando-se os tempos de cura de 7 e 14 dias, estão apresentados na Tabela 9, comparando-se os corpos de prova com e sem a imersão em solução ácida.

Percebe-se pelos resultados que a mistura de cimento perde resistência após a imersão de solução ácida, comparando-se com os resultados sem imersão, imediatamente aos 7 dias, seguindo em proporção semelhante aos 14 dias. Para o tempo de 3 dias em que ainda não havia imersão, verifica-se que o valor foi muito semelhante ao valor do ensaio correspondente feito sem a imersão em solução, revelando claramente a influência da solução ácida, na redução da resistência, a partir dos 7 dias.

Comparando-se os tempos de 7 dias e 14 dias, verifica-se há um ganho de resistência, mas em proporção menor do que o esperado para as amostras sem o contato com a solução. Já para o tempo de 28 dias a resistência reduz em proporção muito maior, revelando perda de resistência com o tempo.

Tabela 9: Resistência à compressão simples do Cimento Portland CPV-ARI com e sem a imersão de solução ácida

Parâmetro	Sem imersão em solução	Com imersão em solução
	ácida	ácida
fc - 3 dias (MPa)	31,86	29,34
fc - 7 dias (MPa)	35,60	23,11
fc - 14 dias (MPa)	38,22	31,29
fc - 28 dias (MPa)	40,43	18,72

4.3 AVALIAÇÃO MICROSCÓPICA

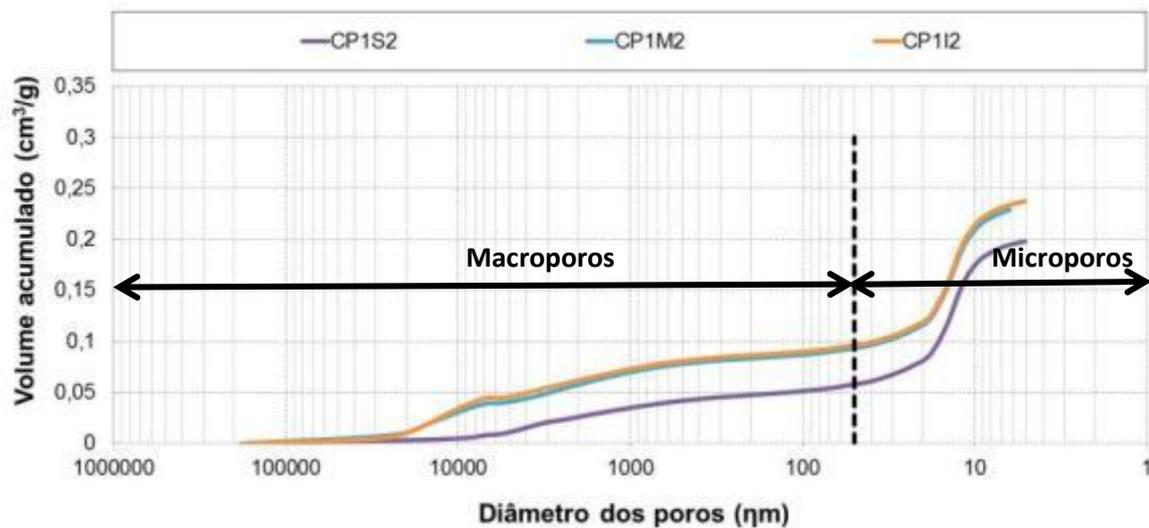
4.3.1 Avaliação do tamanho e distribuição dos poros

4.3.1.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

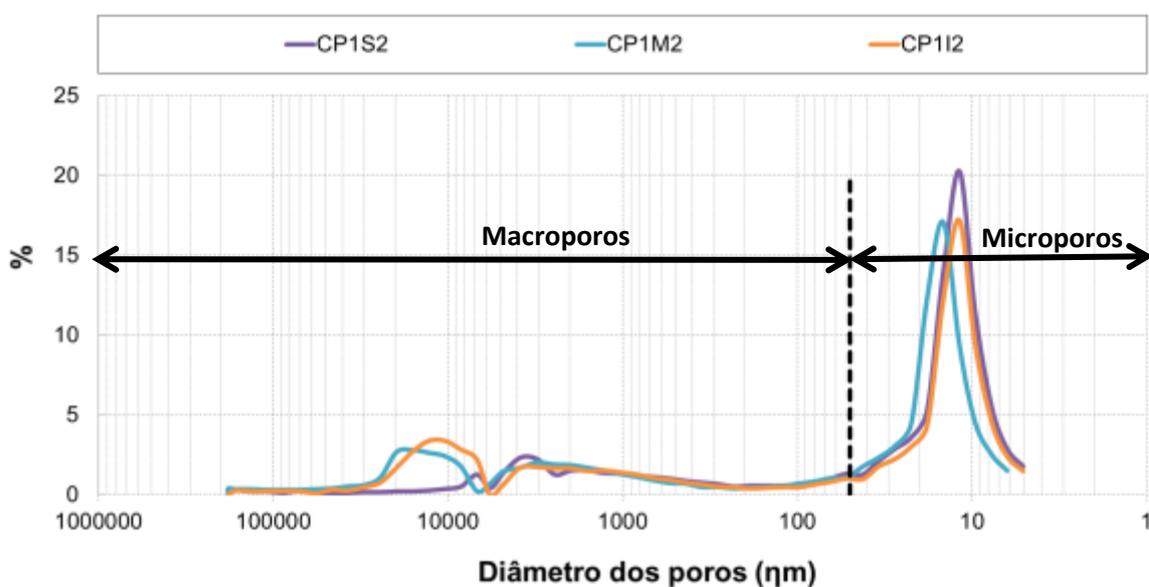
4.3.1.1.1 Amostras “Branco”

Da Figura 36 à Figura 43 estão apresentados os resultados do ensaio PIM das amostras “branco” (CP1B a CP8B), que significam respectivamente, a quantificação do volume de mercúrio intrudido nas amostras e a distribuição do diâmetro dos poros, com relação ao volume acumulado, conforme classificação de Metha e Monteiro (2014).

Com análise da Figura 36a a Figura 43a, pode-se perceber que as avaliações foram realizadas até o volume de intrusão de 5 ηm , dentro da faixa de microporos, segundo classificação de Metha e Monteiro (2014). Observando-se a distribuição do diâmetro dos poros nas amostras (Figura 36b até Figura 43b), pode-se verificar que a maior concentração de poros ocorre na escala de microporos na faixa aproximada de 12 ηm e que a análise atingiu essa faixa e também todo o pico desta distribuição, o qual se encerrou em aproximadamente 5 ηm , diâmetro de limitação da técnica.

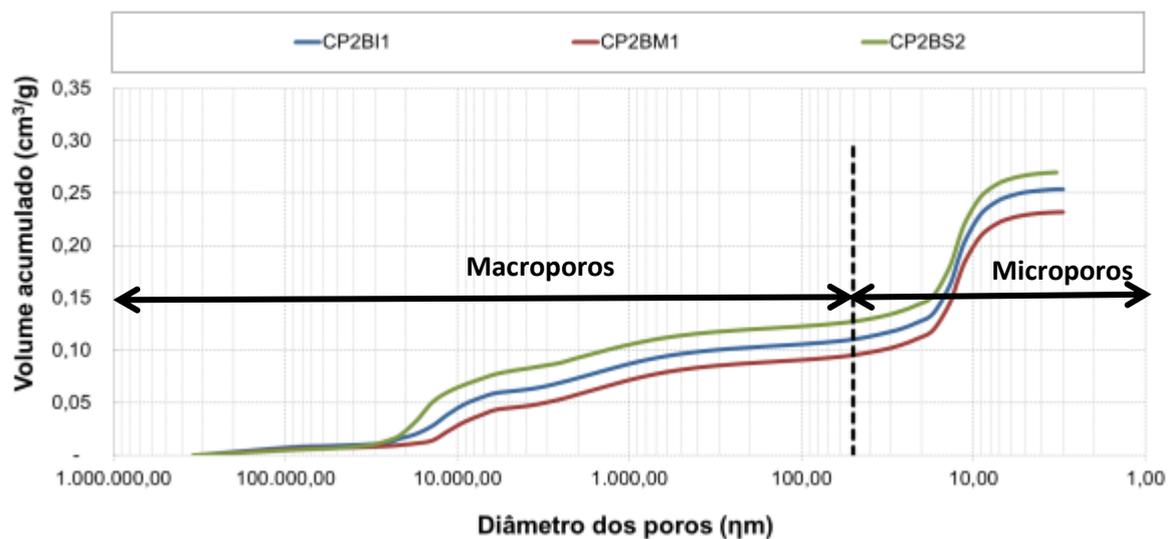


(a)

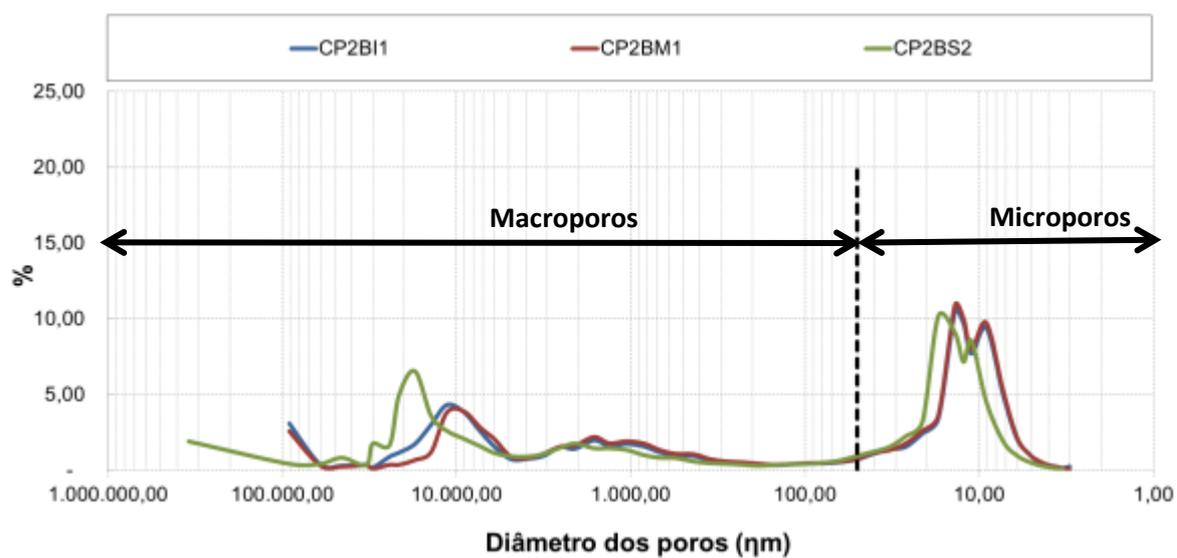


(b)

Figura 36: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP1B

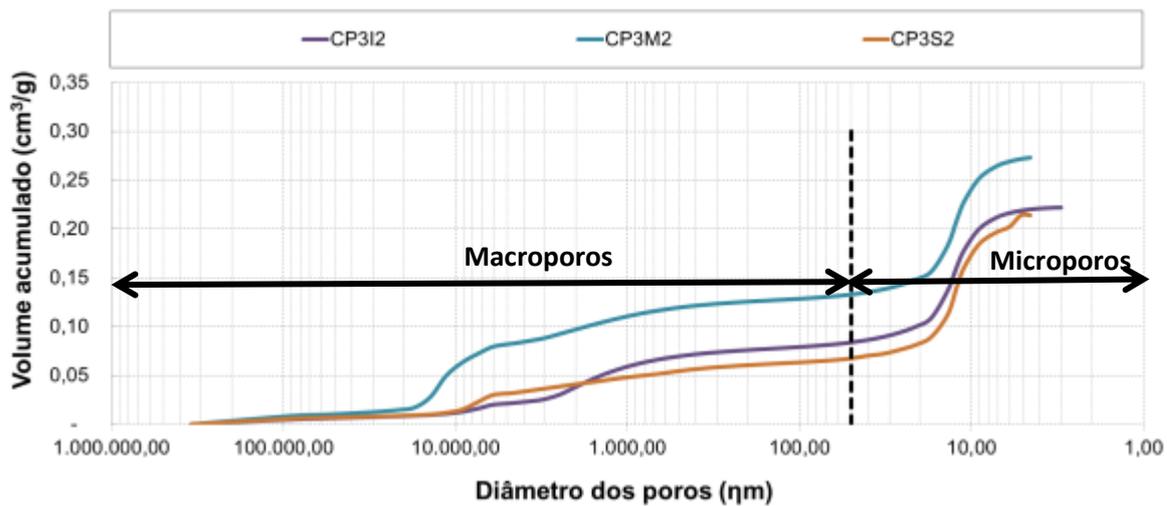


(a)

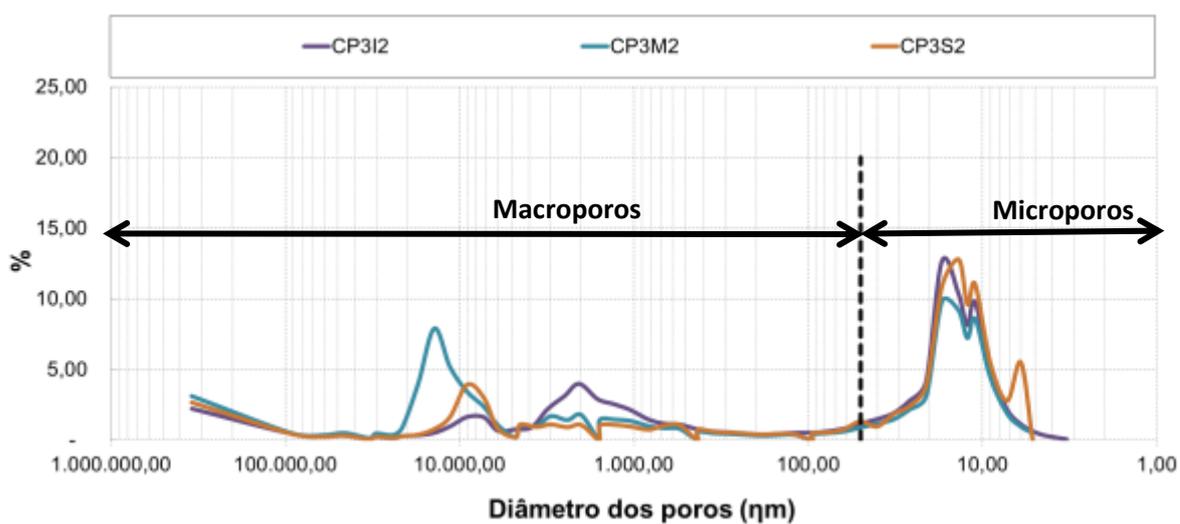


(b)

Figura 37: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP2B

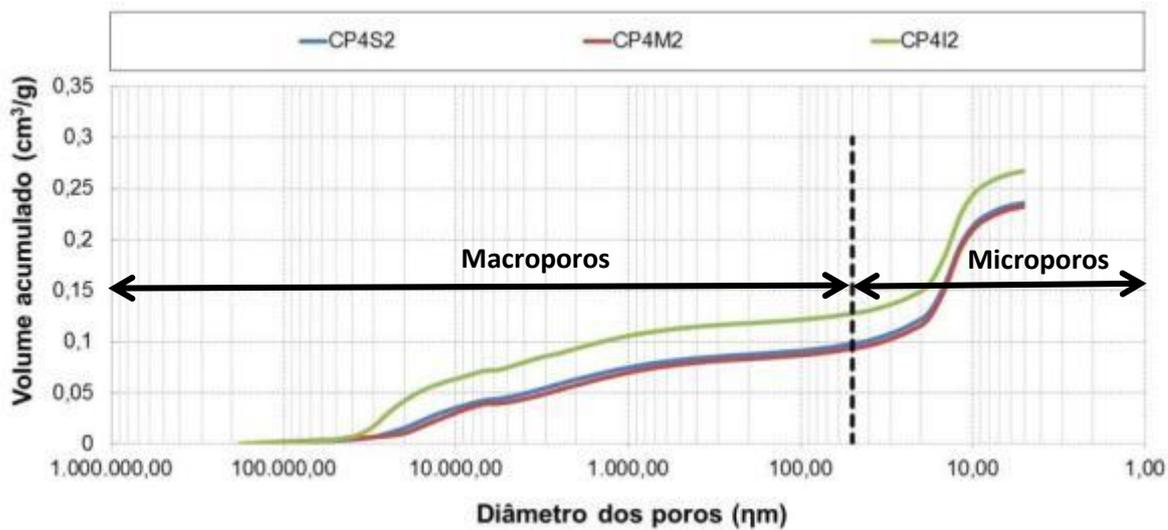


(a)

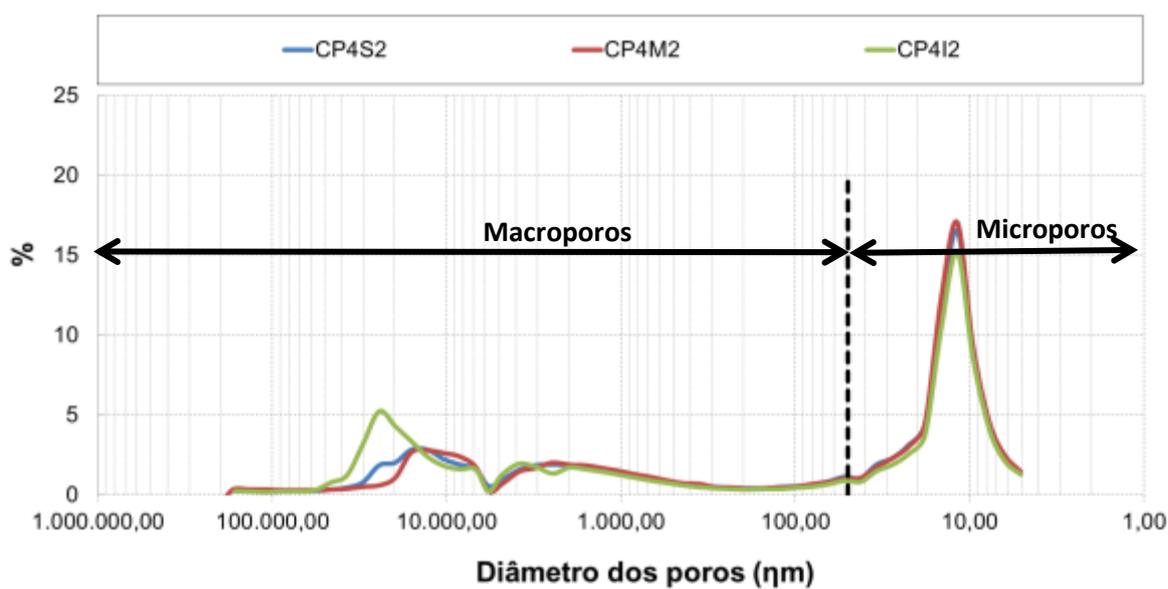


(b)

Figura 38: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP3B

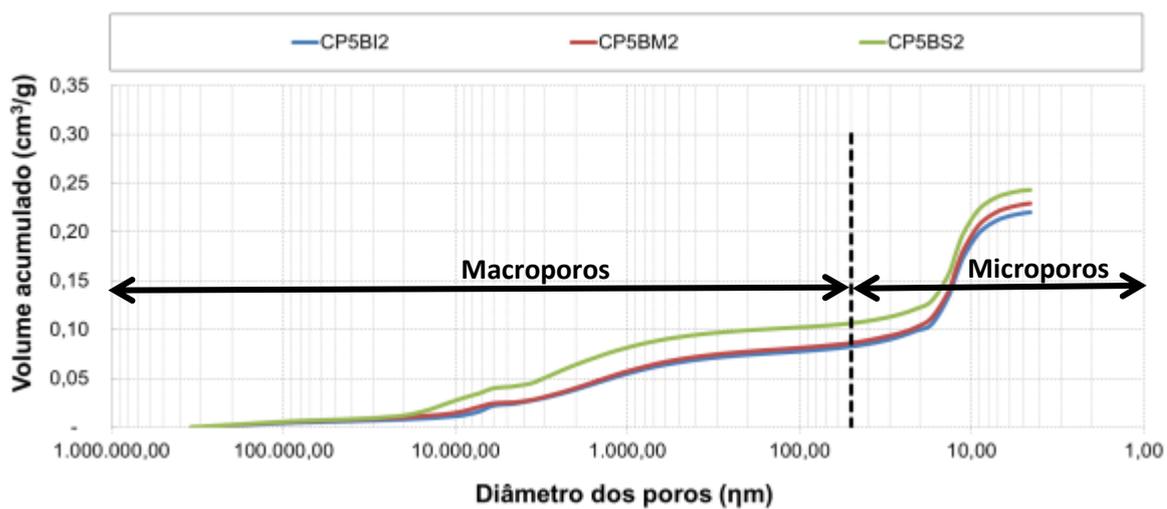


(a)

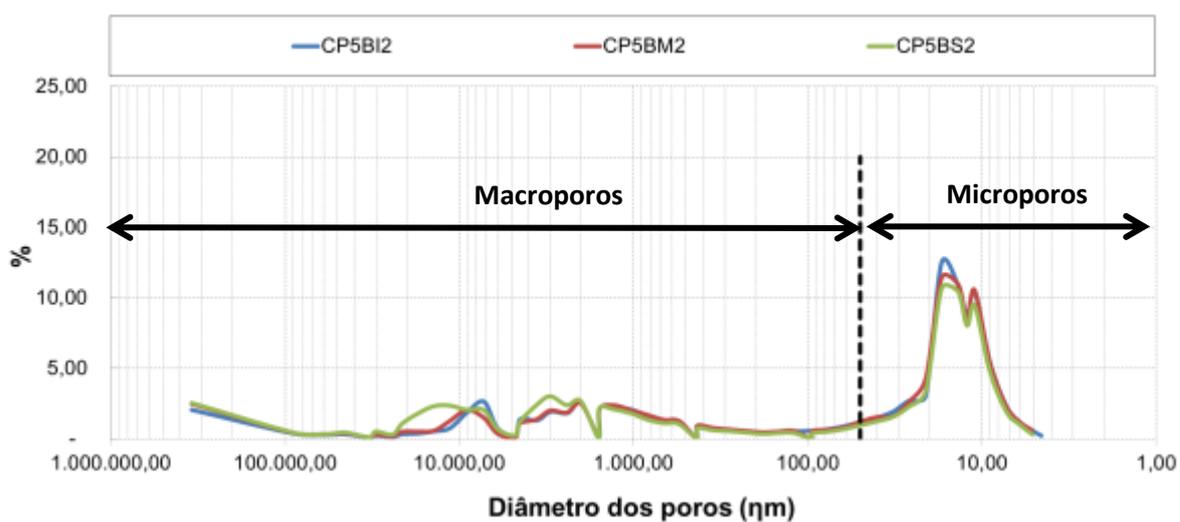


(b)

Figura 39: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP4B

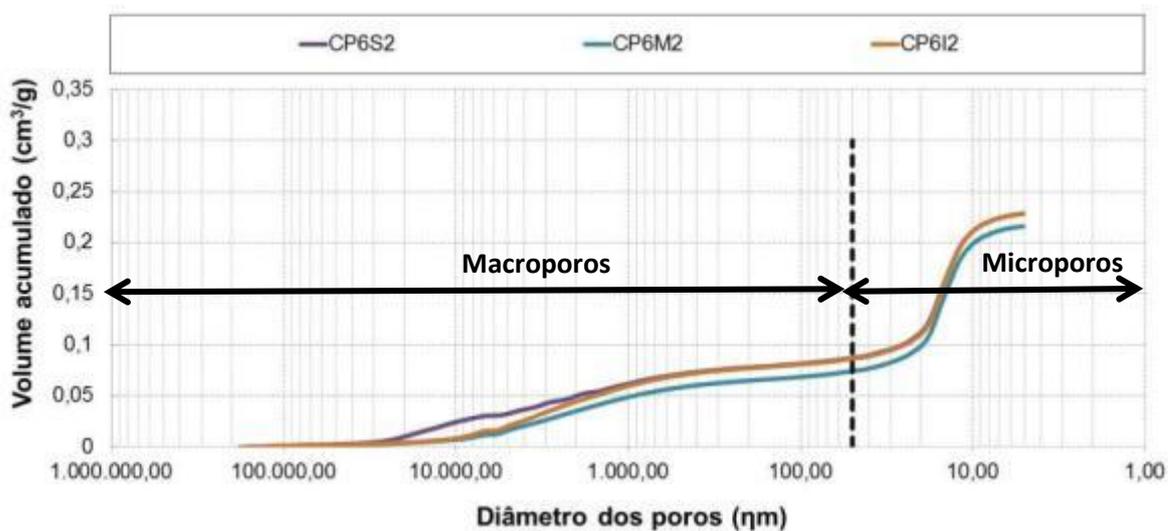


(a)

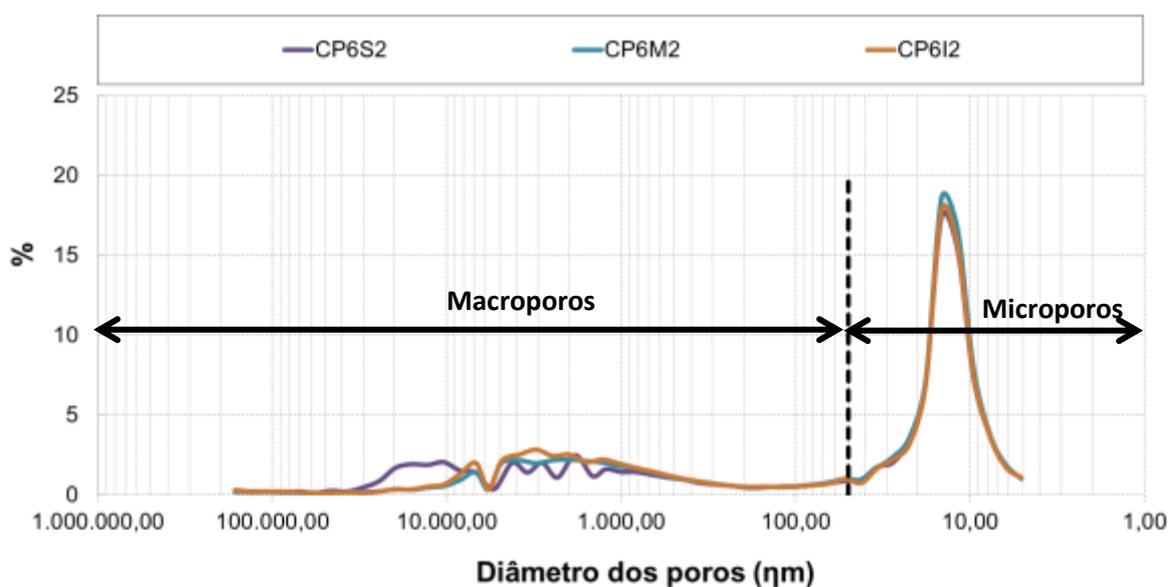


(b)

Figura 40: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP5B



(a)



(b)

Figura 41: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP6B

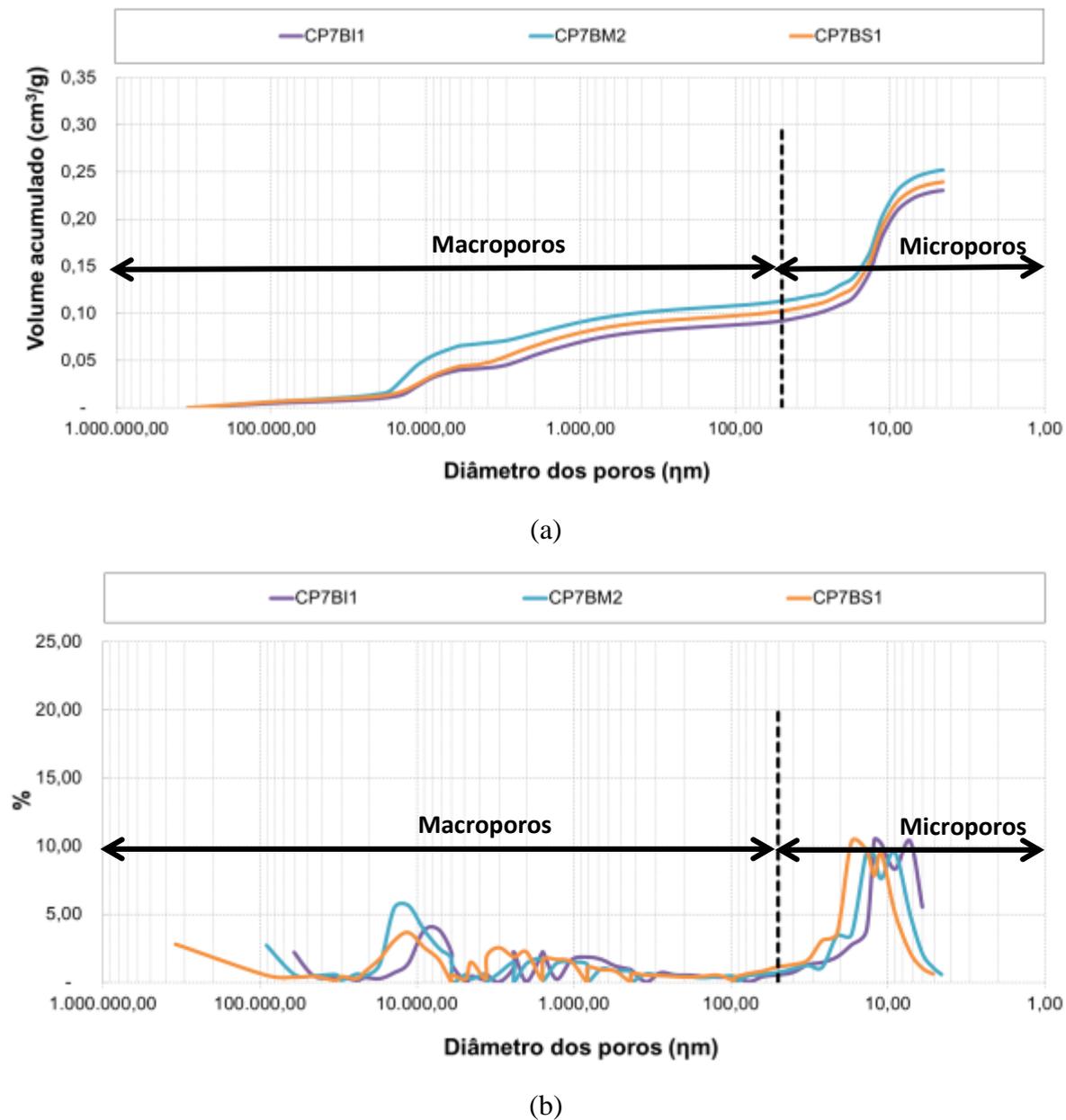
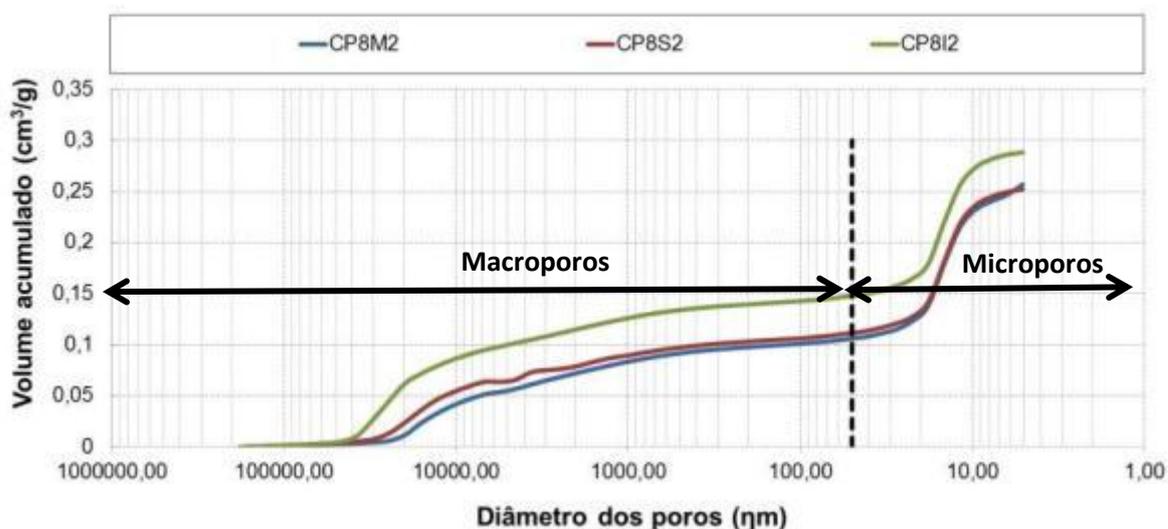
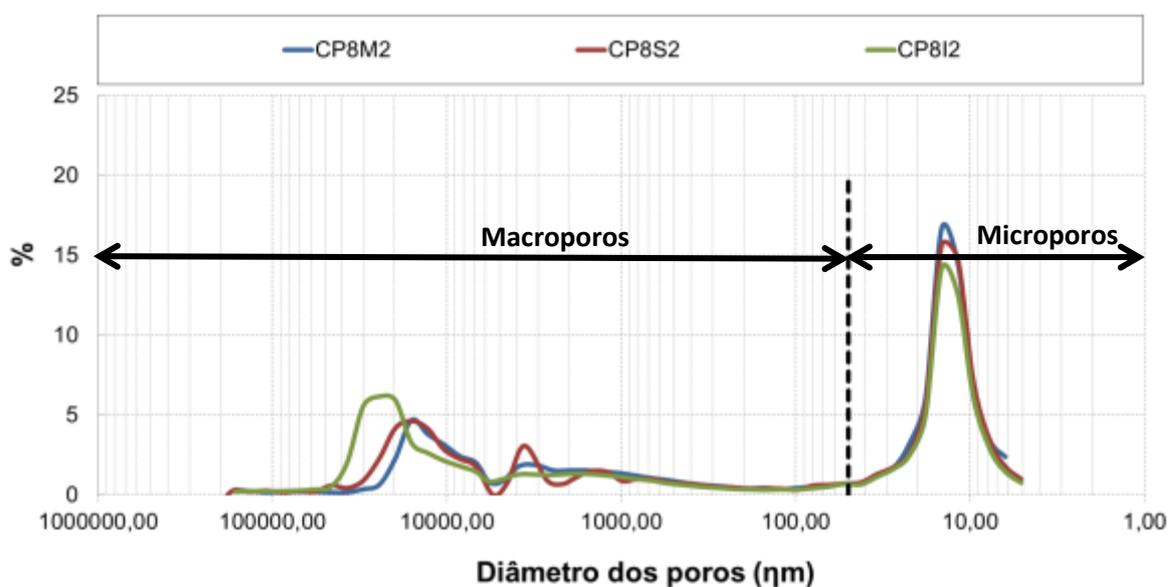


Figura 42: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP7B



(a)



(b)

Figura 43: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP8B

Na Tabela 10 apresentam-se os valores de porosidade das amostras “branco” ensaiadas por porosimetria, em comparação com os valores teóricos de porosidade, calculados com base nos índices físicos e volumes totais exatos quantificados pela análise de porosimetria. Analisando-se os resultados observa-se que, em todas as amostras os valores de PIM obtidos apresentaram-se próximos, mas um pouco abaixo dos valores teóricos das amostras. Isso ocorreu possivelmente pela limitação da técnica de PIM uma vez que não se atingiu por completo a fração de microporos das amostras ou pela ação da carga vertical e recalques.

Observa-se também em comparação com a porosidade das amostras moldadas que tanto os valores teóricos como por PIM encontram-se inferiores, o que pode acontecer devido modificações sofridas ao longo do ensaio, em decorrência da aplicação de carga estática vertical. Neste caso, avaliando-se o ensaio de adensamento (Figura 20) apresentado na metodologia e considerando um carregamento de 280 kPa, equivalente à carga estática dos ensaios, a variação de porosidade esperada é de: (1) 0,438 a 0,418, para o ensaio considerando energia equivalente a proctor normal e peso específico seco máximo de $14,5 \text{ kN/m}^3$; ou (2) 0,422 a 0,398, para o ensaio considerando energia equivalente a proctor modificado e peso específico seco máximo de $15,5 \text{ kN/m}^3$. Avaliando-se de maneira geral os resultados dos valores teóricos e PIM e comparando-se essa variação esperada das amostras ensaiadas com os respectivos peso específicos, pode-se dizer que a variação observada é muito próxima à prevista pelo ensaio de adensamento, o que permite concluir que o que ocorreu é exclusivamente devido à aplicação da carga no ensaio.

Tabela 10: Valores de porosidade obtida por porosimetria em comparação com os valores teóricos – Amostras “branco”

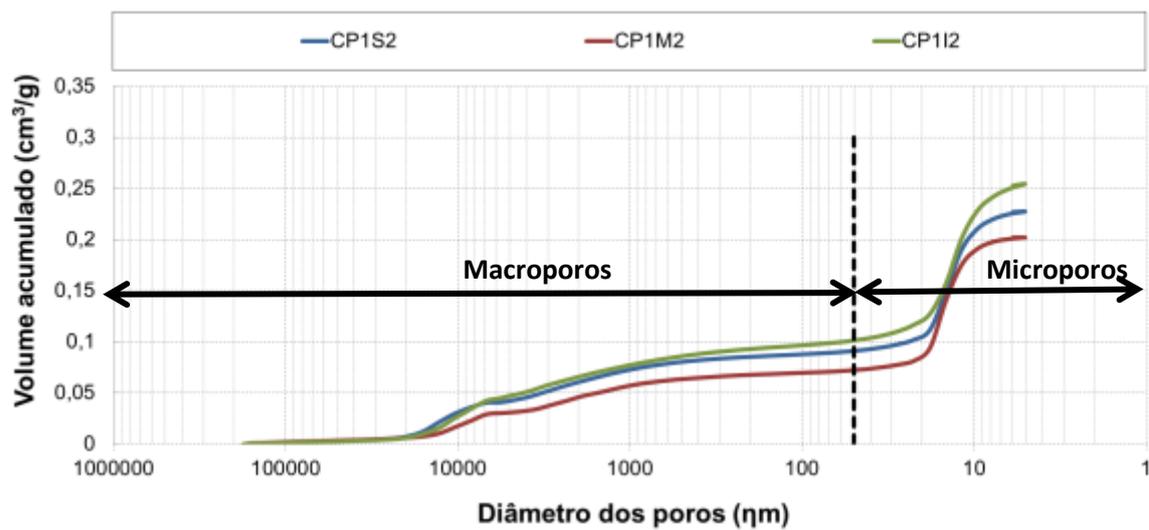
Amostras	CP1B 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4B 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6B 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8B 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico seco das amostras moldadas (kN/m ³)	15,69	15,00	15,09	14,79	14,93	15,35	14,89	14,36
Porosidade das amostras moldadas	0,412	0,438	0,435	0,446	0,441	0,425	0,442	0,462
Peso específico seco das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,92	15,28	15,32	15,04	15,17	17,70	15,22	14,68
Porosidade da amostra após ensaio	0,404	0,428	0,426	0,437	0,432	0,412	0,430	0,45
Amostras Superiores								
Porosidade Teórica	0,356	0,412	0,373	0,392	0,394	0,368	0,402	0,394
PIM	0,341	0,424	0,358	0,383	0,393	0,385	0,382	0,408
Macroporos (%)	29,22	47,23	31,50	41,65	43,82	38,13	42,85	44,28
Microporos (%)	70,78	52,77	68,50	58,35	56,18	61,87	57,15	55,72

Amostras	CP1B 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4B 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6B 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8B 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,367	0,390	0,412	0,366	0,369	0,366	0,413	0,411
PIM	0,356	0,378	0,428	0,386	0,386	0,366	0,396	0,404
Macroporos (%)	40,15	41,15	48,65	40,17	37,63	34,44	44,83	43,04
Microporos (%)	59,85	58,85	51,35	59,83	62,37	65,56	55,17	56,96
Amostras Inferiores								
Porosidade Teórica	0,389	0,381	0,381	0,426	0,376	0,374	0,394	0,394
PIM	0,387	0,411	0,367	0,409	0,366	0,382	0,373	0,359
Macroporos (%)	40,52	44,56	37,73	47,79	37,54	37,96	39,98	51,32
Microporos (%)	59,48	56,44	62,27	52,21	62,46	62,04	60,02	48,68

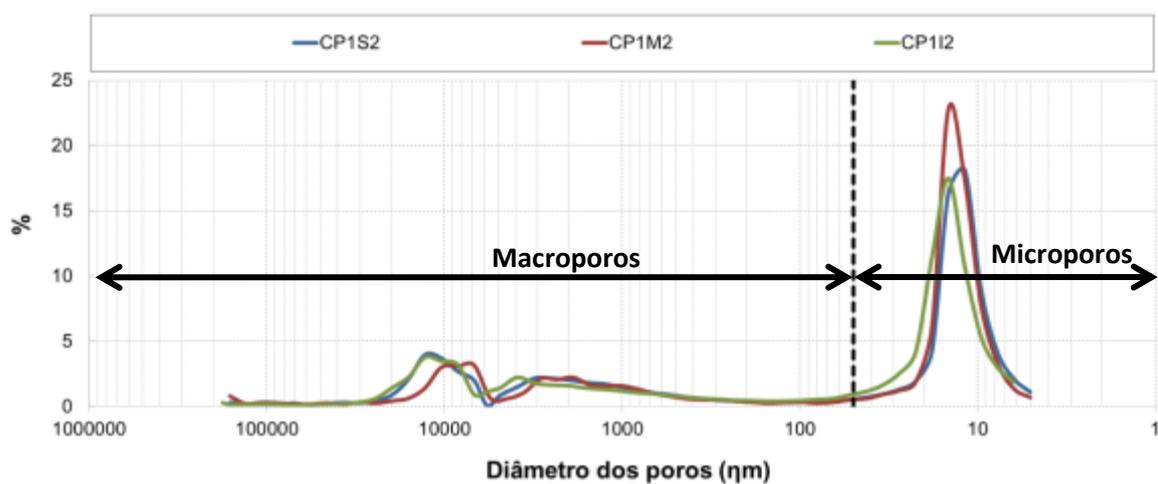
4.3.1.1.2 Amostras percoladas por contaminante

Da Figura 44 à Figura 51 estão apresentados os resultados do ensaio PIM das amostras percoladas por contaminante (CP1 a CP8), que significam respectivamente, a quantificação do volume de mercúrio intrudido nas amostras e a distribuição do diâmetro dos poros, com relação ao volume acumulado, conforme classificação de Metha e Monteiro (2014).

Com análise das Figuras, da mesma forma que se observou nas amostras “branco”, as avaliações indicaram resultados semelhantes, até o volume de intrusão de 5 ηm , dentro da faixa de microporos, segundo classificação de Metha e Monteiro (2014), sendo que a maior concentração de poros ocorre na escala de microporos na faixa aproximada de 12 ηm .

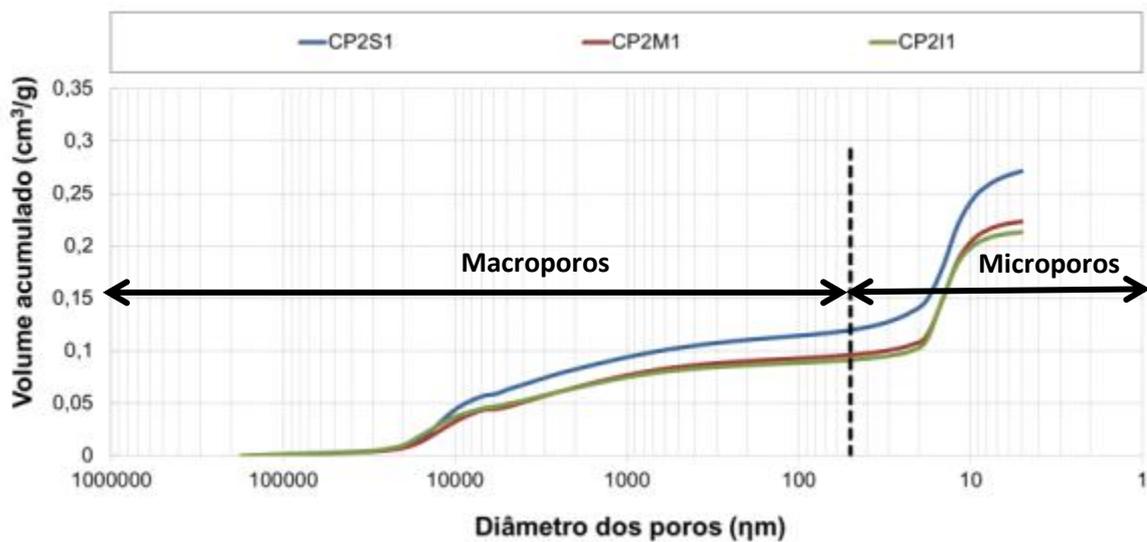


(a)

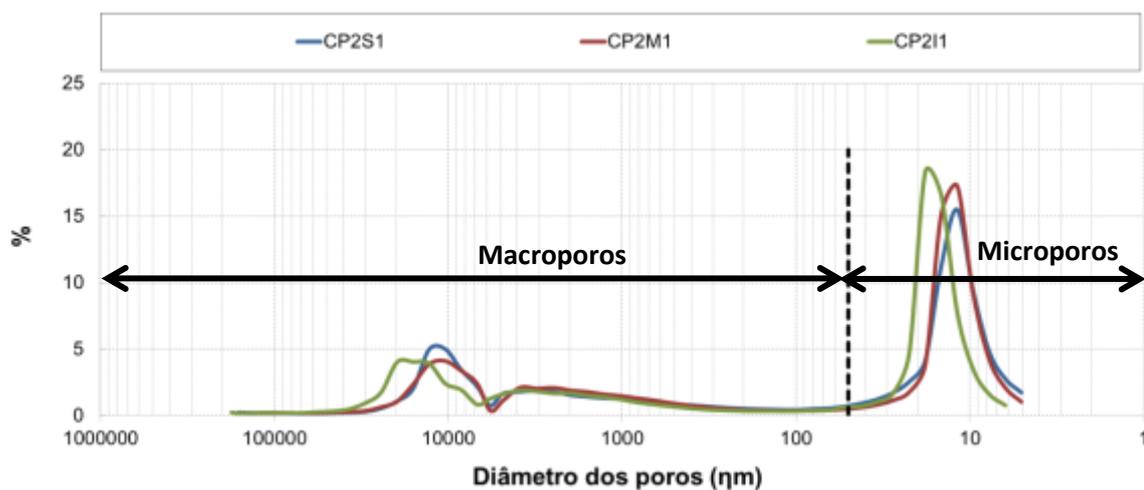


(b)

Figura 44: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP1

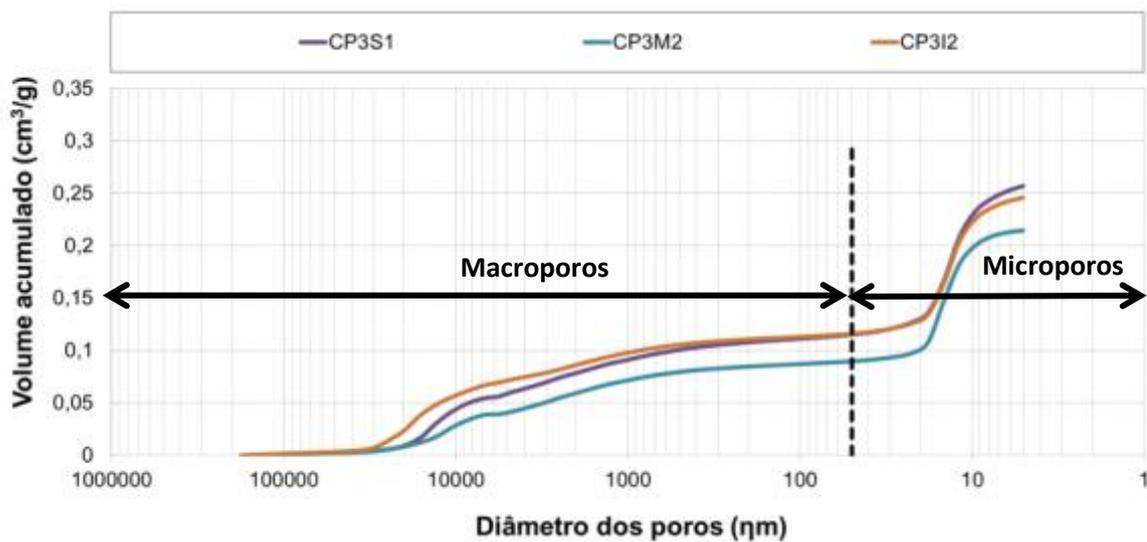


(a)

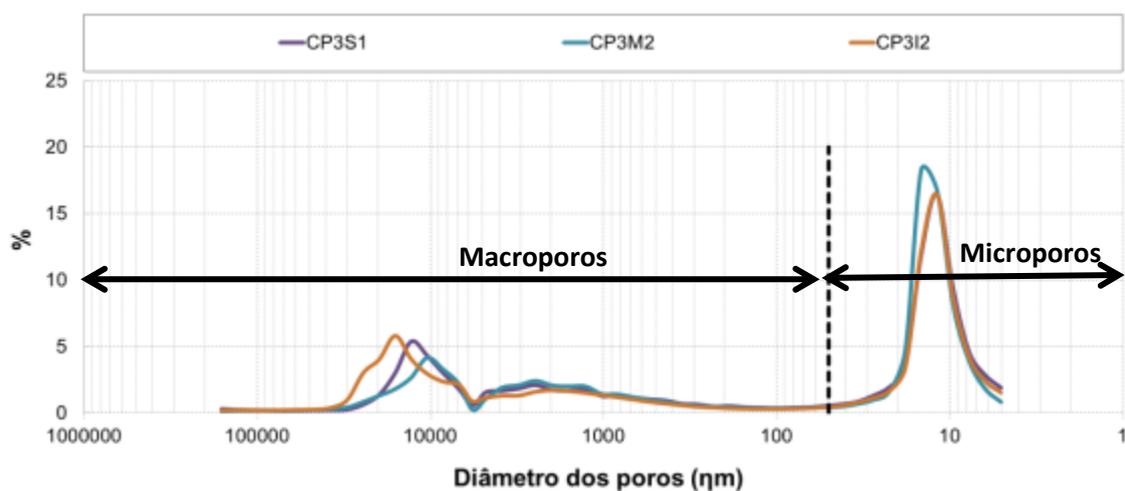


(b)

Figura 45: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP2

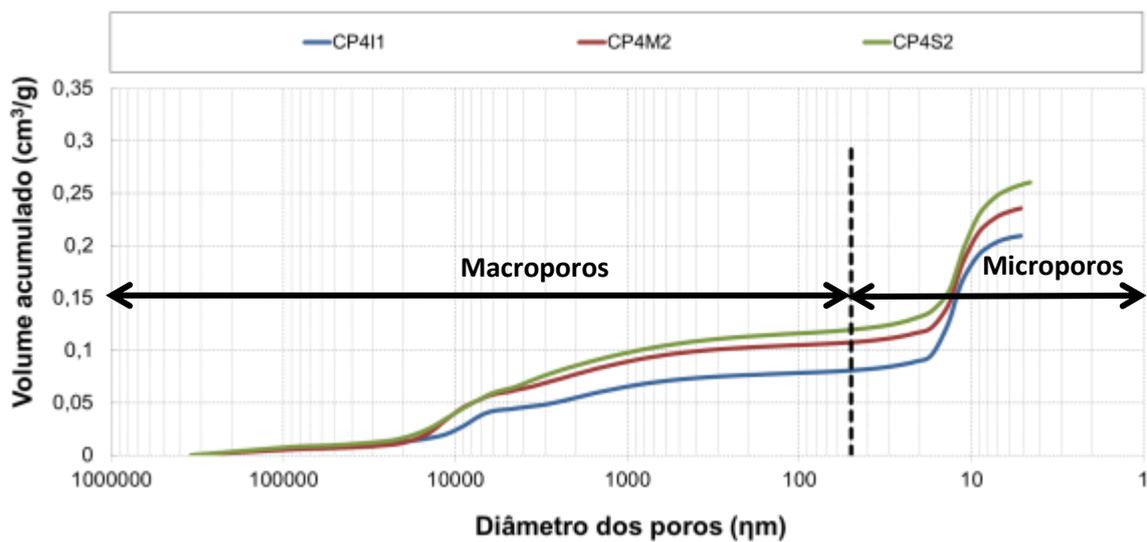


(a)

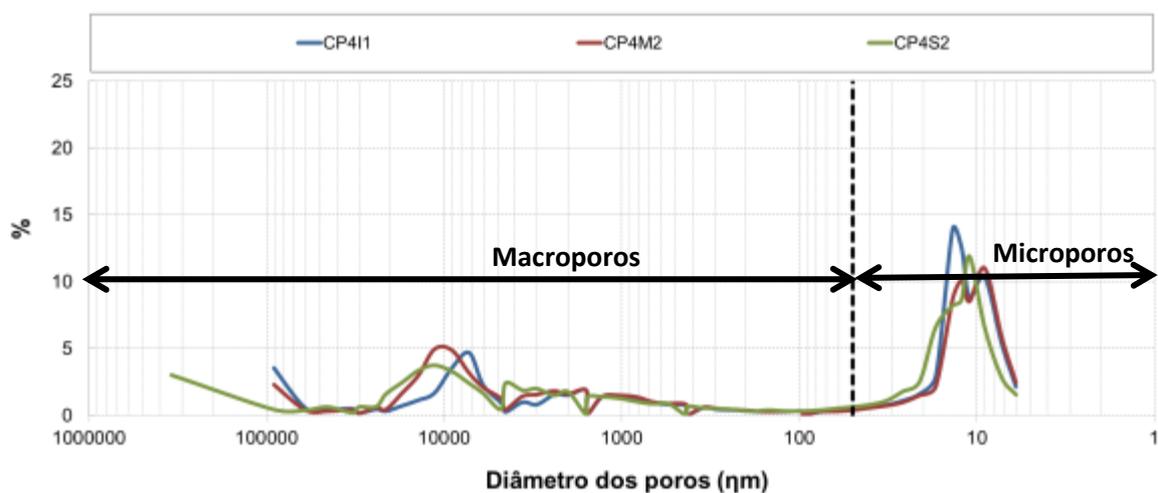


(b)

Figura 46: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP3

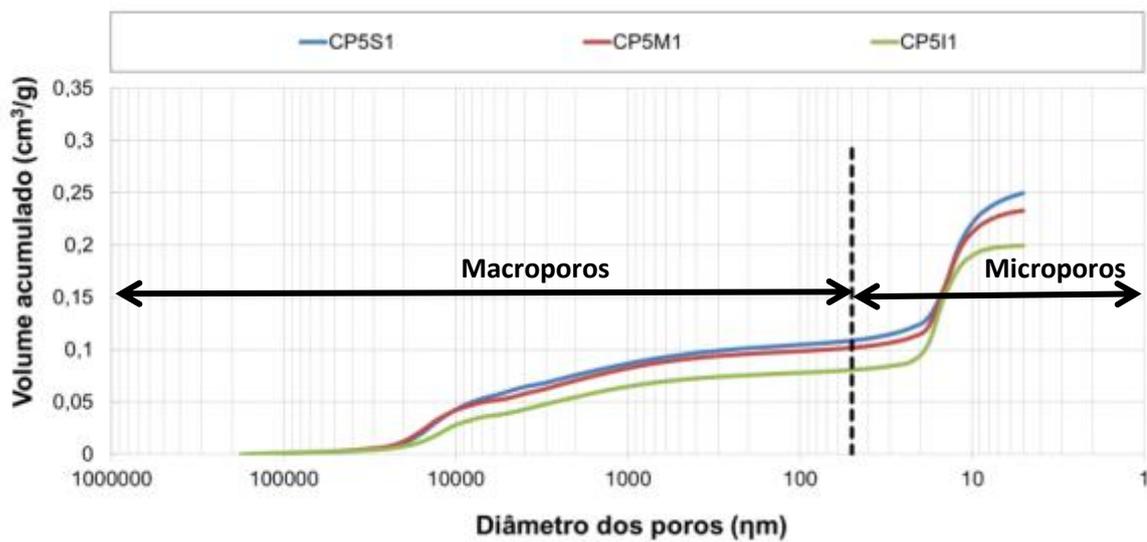


(a)

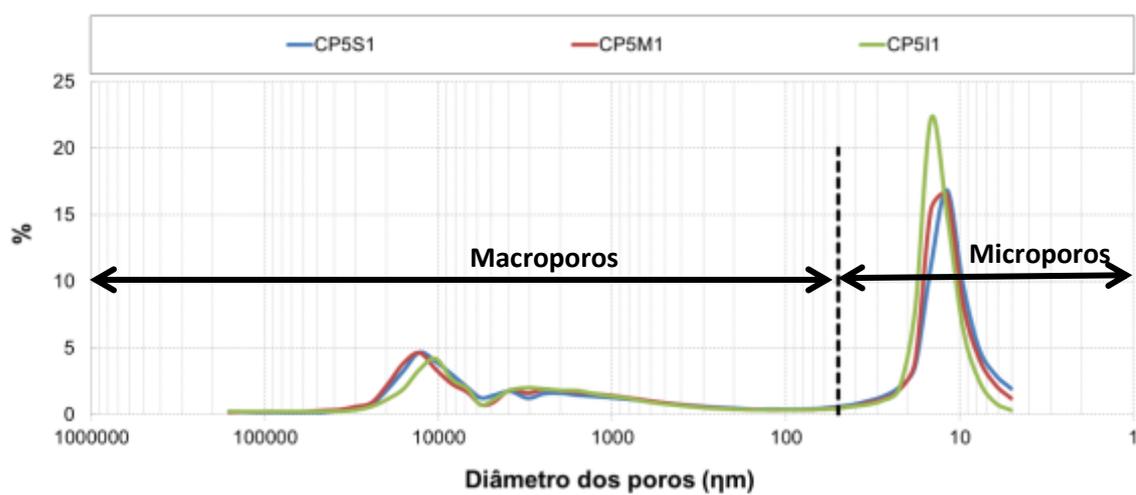


(b)

Figura 47: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP4

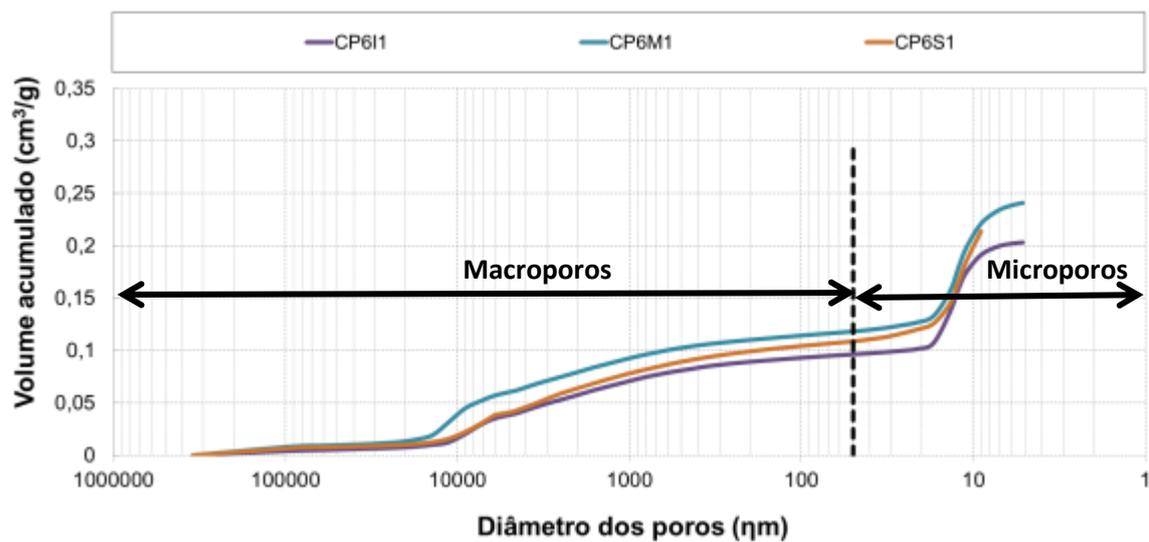


(a)

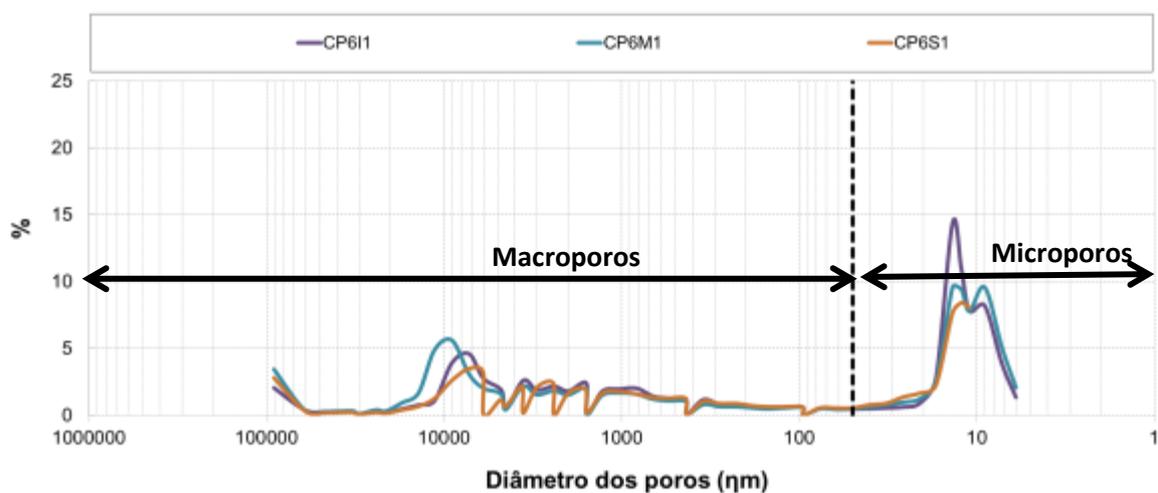


(b)

Figura 48: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP5

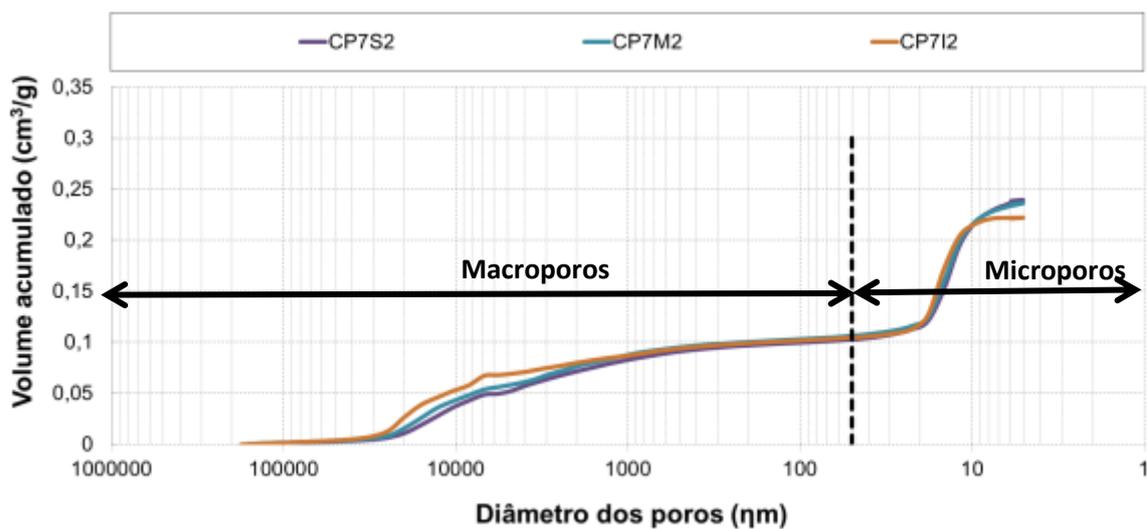


(a)

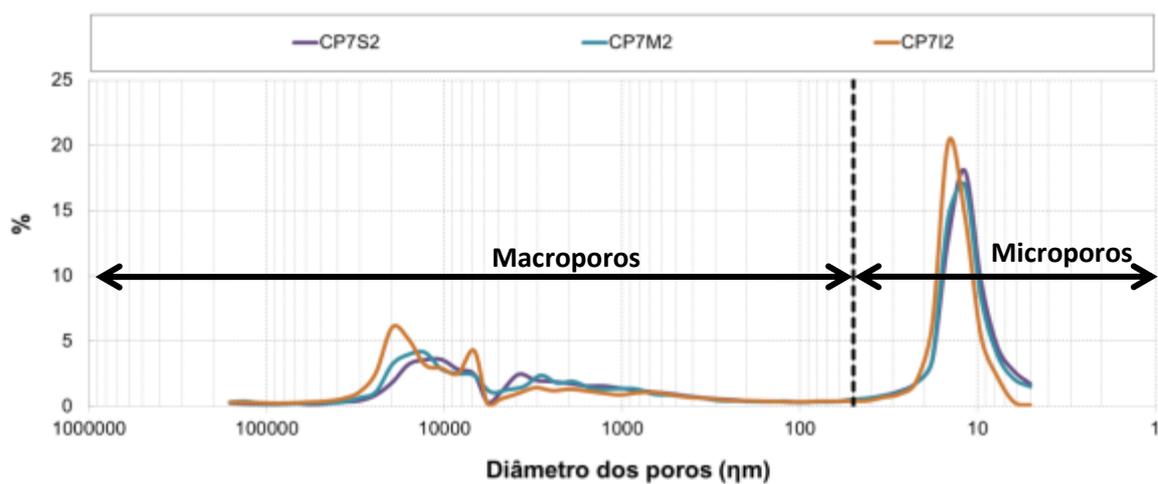


(b)

Figura 49: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP6

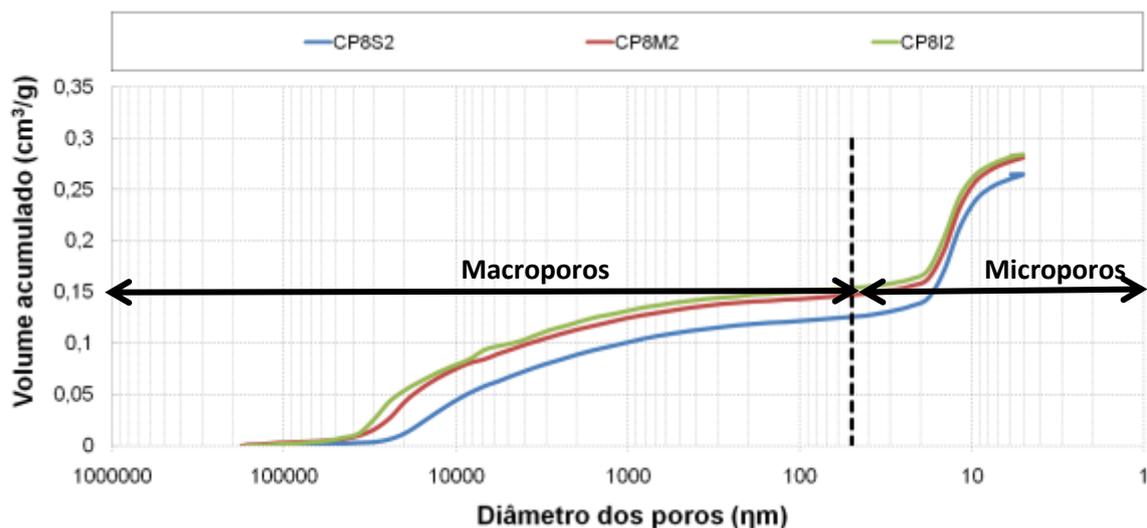


(a)

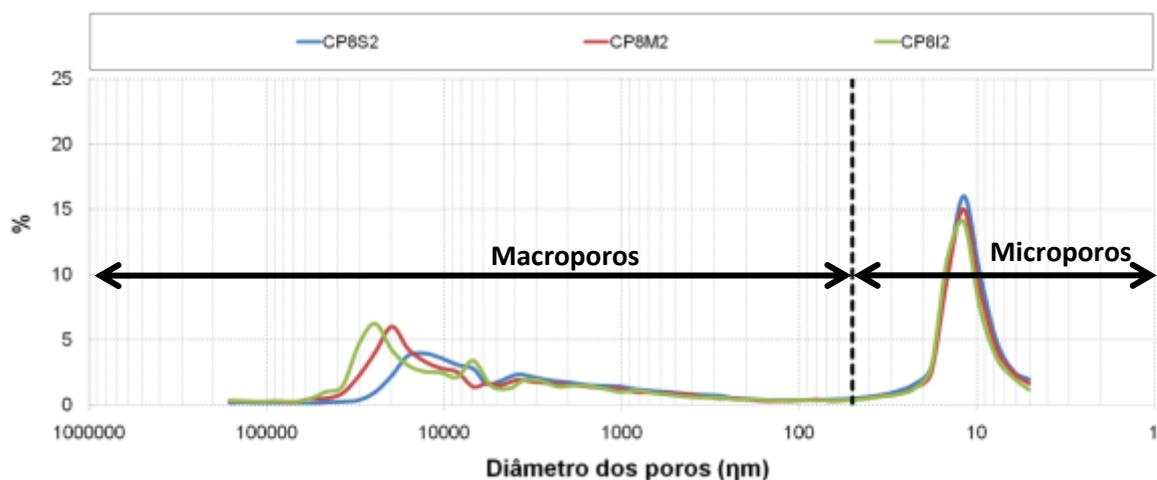


(b)

Figura 50: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP7



(a)



(b)

Figura 51: Curva de distribuição cumulativa (a) e incremental (b) do diâmetro de poros – CP8

Na Tabela 11 apresentam-se os valores de porosidade das amostras percoladas por contaminante, ensaiadas por porosimetria, em comparação com os valores teóricos de porosidade, calculados com base nos índices físicos e volumes totais exatos quantificados pela análise de porosimetria. Analisando-se os resultados observa-se que para todas as amostras, os valores de PIM obtidos apresentaram-se próximos, mas um pouco abaixo dos valores teóricos das amostras. Isso ocorreu possivelmente pela limitação da técnica de PIM uma vez que não se atingiu por completo a fração de microporos das amostras ou pela ação da carga vertical e recalques.

Observa-se também em comparação com a porosidade das amostras moldadas que tanto os valores teóricos como por PIM encontram-se inferiores, o que pode acontecer devido modificações sofridas ao longo do ensaio, em decorrência da aplicação de carga estática
Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

vertical. Neste caso, avaliando-se o ensaio de adensamento (Figura 20) apresentado na metodologia e considerando um carregamento de 280 kPa, equivalente à carga estática dos ensaios, a variação de porosidade esperada é de: (1) 0,438 a 0,418, para o ensaio considerando energia equivalente a proctor normal e peso específico seco máximo de $14,5 \text{ kN/m}^3$; ou (2) 0,422 a 0,398, para o ensaio considerando energia equivalente a proctor modificado e peso específico seco máximo de $15,5 \text{ kN/m}^3$. Avaliando-se de maneira geral os resultados dos valores teóricos e PIM e comparando-se essa variação esperada das amostras ensaiadas com os respectivos pesos específicos, pode-se dizer que a variação observada é muito próxima à prevista pelo ensaio de adensamento, o que permite concluir que o que ocorreu é exclusivamente devido à aplicação da carga no ensaio.

Observando-se as Figuras e as % de distribuição de Macroporos e Microporos das amostras ensaiadas, na Tabela 11, verifica-se que em comparação com os valores de microporosidades visualizadas para as amostras “branco”, o impacto na redução da microporosidade é maior para as amostras percoladas por contaminante. As amostras meio e inferior apresentam ainda os menores valores de microporosidade (48,68 %), o que pode ser devido a estas camadas estarem submetidas à influência da carga vertical aplicada pelas camadas superiores e também serem afetadas pelo preenchimento de materiais lixiviados da percolação ácida, como resíduos de materiais cimentantes e desagregação da estrutura.

Tabela 11: Valores de porosidade obtida por porosimetria em comparação com os valores teóricos – Amostras percoladas por contaminante

Amostras	CP1 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico seco								
das amostras moldadas (kN/m ³)	15,45	14,93	14,18	14,46	15,08	15,19	15,10	14,53
Porosidade das amostras moldadas	0,421	0,441	0,445	0,459	0,435	0,431	0,435	0,456
Peso específico seco								
das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,67	16,07	15,05	15,06	15,26	15,34	15,31	15,23
Porosidade das amostras após ensaio	0,413	0,398	0,436	0,436	0,428	0,425	0,427	0,430
Amostras Superiores								
Porosidade Teórica	0,381	0,420	0,409	0,406	0,404	0,411	0,382	0,407
Porosimetria	0,376	0,420	0,406	0,413	0,397	0,384	0,395	0,419
Macroporos (%)	40,01	44,08	44,82	45,99	43,51	44,47	42,88	47,52
Microporos (%)	59,98	55,92	55,17	54,01	56,49	55,53	57,11	52,48
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,331	0,369	0,364	0,401	0,382	0,397	0,378	0,442
Porosimetria	0,361	0,376	0,364	0,379	0,384	0,390	0,392	0,417

Amostras	CP1 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Macroporos (%)	35,96	43,03	41,88	45,38	43,71	48,79	44,99	52,16
Microporos (%)	64,04	56,97	58,12	54,62	56,29	51,21	55,01	47,84
Amostras Inferiores								
Porosidade Teórica	0,413	0,373	0,416	0,352	0,424	0,339	0,352	0,404
Porosimetria	0,399	0,355	0,383	0,364	0,307	0,360	0,384	0,452
Macroporos (%)	39,74	42,78	47,12	38,45	40,35	47,28	47,15	54,29
Microporos (%)	60,25	57,22	52,88	61,55	59,65	52,72	52,85	45,71

4.3.1.1.3 Comparações

Da Tabela 12 a Tabela 17 está apresentada análise estatística de variância - ANOVA comparando a significância dos efeitos das variáveis estudadas e interação, para cada camada Superior, Meio e Inferior das Amostras “branco” e percoladas por contaminante. A Figura 52 e a Figura 53 apresentam a avaliação dos efeitos das variáveis peso específico seco e % de cimento sobre a microporosidade e redução da porosidade medida por PIM, respectivamente, nas amostras “Branco” e percoladas por contaminante (Contaminadas). A Figura 54, a Figura 55 e a Figura 56 apresentam a comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio, quantificada por porosimetria para as amostras “Branco” e Contaminadas.

Tabela 12: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Superior

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM	Macroporos (%)	Microporos (%)
			(vezes)		
valor p					
A = Peso Específico	0,73	0,23	0,37	0,41	0,41
B = % Cimento	0,19	0,25	0,92	0,21	0,21
Interação entre A e B	0,81	0,72	0,62	0,64	0,64

Tabela 13: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Meio

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM	Macroporos (%)	Microporos (%)
			(vezes)		
valor p					
A = Peso Específico	0,38	0,58	0,95	0,78	0,78
B = % Cimento	0,38	0,22	0,89	0,42	0,42
Interação entre A e B	0,36	0,87	0,91	0,42	0,42

Tabela 14: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras “branco” – Inferior

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM	Macroporos (%)	Microporos (%)
			(vezes)		
valor p					
A = Peso Específico	0,10	0,22	0,1	0,91	0,91
B = % Cimento	0,06	0,98	0,15	0,07	0,07
Interação entre A e B	0,49	0,30	0,26	0,51	0,51

Tabela 15: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Superior

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM (vezes)	Macroporos (%)	Microporos (%)	Redução dos microporos (vezes)	valor p						
							A = Peso Específico	0,377	0,518	0,664	0,043	0,043	0,735
B = % Cimento	0,538	0,022	0,385	0,012	0,012	0,548							
Interação entre A e B	0,832	0,405	0,184	0,404	0,404	0,48							

Tabela 16: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Meio

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM (vezes)	Macroporos (%)	Microporos (%)	Redução dos microporos (vezes)	valor p						
							A = Peso Específico	0,026	0,046	0,114	0,007	0,007	0,131
B = % Cimento	0,021	0,127	0,726	0,028	0,028	0,775							
Interação entre A e B	0,466	0,72	0,558	0,187	0,187	0,342							

Tabela 17: Análise de variância da porosidade obtida por PIM e da distribuição do tamanho dos poros – Amostras percoladas por contaminante – Inferior

Efeito	Porosidade Teórica	PIM	Redução PIM (vezes)	Macroporos (%)	Microporos (%)	Redução dos microporos (vezes)	valor p						
							A = Peso Específico	0,744	0,578	0,703	0,017	0,017	0,083
B = % Cimento	0,952	0,521	0,951	0,386	0,386	0,23							
Interação entre A e B	0,116	0,192	0,216	0,231	0,231	0,886							

Com análise da Tabela 12 a Tabela 17 percebe-se que, desconsiderando-se a porosidade teórica, apenas observou-se significância estatística (valor $p < 0,05$) para a mudança de distribuição do tamanho dos poros (% de Macroporos ou % Microporos), nas amostras percoladas por contaminante e em todas as camadas.

Com análise à Figura 52 percebe-se que as variáveis % de cimento e peso específico não influenciaram na redução da porosidade total (razão porosidade moldada/porosidade medida por porosimetria), o que foi corroborado na análise estatística, comparando-se os

valores das amostras “branco” e contaminadas. Comparando-se as amostras percoladas por contaminante e as amostras “branco” percebe-se que aparentemente não houve diferença, o que pode explicar que a presença de contaminante aparentemente não afeta na porosidade total e porque esta redução, possivelmente é provocada em ambos os casos pela aplicação de carga vertical, conforme já abordado anteriormente confirmando a variação esperada em porosidade, a partir do ensaio de adensamento. Comparando-se as amostras superior, meio e inferior, verifica-se que a redução é maior para a camada inferior, possivelmente porque esta camada é a mais afetada em decorrência da carga aplicada e da redução já sofrida nas camadas superiores, além de materiais lixiviados da percolação ácida, como resíduos de materiais cimentantes e desagregação da estrutura.

Com a Figura 54, a Figura 55 e a Figura 56, pode-se perceber a proximidade dos valores de porosidade total obtida em amostras após ensaio, tanto para os corpos de prova das amostras “branco”, quanto para as percoladas por contaminante. Percebe-se também que o comportamento de redução da porosidade por PIM em comparação com a porosidade moldada, é semelhante, comparando-se as amostra “branco” com as amostras contaminadas, o que sugere que a redução da porosidade total ocorre exclusivamente pela aplicação da carga estática vertical e não pelo contato e ataque ácido. Provavelmente, a redução da condutividade hidráulica e o recalque das amostras observado na etapa de avaliação macroscópica, tenha ocorrido, mas não foi capaz de promover mudanças significativas na porosidade total. Outra hipótese é a de que com o colapso sofrido na estrutura, após o recalque, horas após a aplicação de contaminante, ocorra de maneira com que o ataque ácido aumente a porosidade total e a carga aplicada imediatamente promova o “fechamento da estrutura” neutralizando este efeito.

Com relação à distribuição do tamanho dos poros, percebe-se que para as amostras percoladas por contaminante ambos os fatores peso específico e % de cimento foram significativos (valor $p < 0,05$), a excessão da amostra meio, para peso específico e da amostra inferior para % de cimento. Com análise a Figura 53, porém, pode-se avaliar que os efeitos são pouco pronunciáveis, mas que de maneira geral, a redução da microporosidade (e contrário aumento da macroporosidade) ocorre de maneira tendencial com o acréscimo do teor de cimento e aumento do peso específico das amostras percoladas por contaminante. Possivelmente o impacto da percolação ácida sobre a estrutura, tenha provocado a mudança da estrutura dos poros e distribuição do tamanho dos poros, o que explica o fato de que apenas observou-se influência dos fatores sobre as amostras percoladas por contaminante. O cimento possivelmente reagiu com o ácido, preenchendo dos vazios e ocasionando maior redução dos

Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

microporos, e para o caso dos corpos de prova com menor porosidade (maior peso específico seco), de cuja quantidade e diâmetro dos poros é menor, o preenchimento dos microporos ocorreu com maior intensidade, possibilitando a maior redução dos microporos. Isso pode explicar os resultados de aumento na resistência à compressão diametral nas amostras ensaiadas por Comparin (2014), com 2 % cimento e percoladas por contaminante, pois o preenchimento dos microporos possivelmente seja o responsável pelo enrijecimento da estrutura e aumento da resistência, o qual foi discreto porque possivelmente não houve mudança na porosidade total, apenas nos microporos.

Avaliando-se o comportamento distribuição do tamanho dos poros nas amostras, observa-se que também ocorre uma maior redução da microporosidade, quando as amostras são percoladas por contaminante, em comparação com as amostras “branco”. Esse comportamento pode ser melhor explorado verificando-se a Figura 57, a Figura 58 e a Figura 59. Pela análise das figuras observa-se que a redução da microporosidade é mais afetada nas camadas meio e inferiores e nos CP6 e CP8, os estão entre os mais afetados pelas maiores reduções de condutividade hidráulica e recalque (Tabela 7), na análise do comportamento macroestrutural. Avaliando-se o efeito do peso específico e % de cimento, sobre a redução da microporosidade quando são comparadas as amostras percoladas por contaminante às amostras “branco”, percebe-se na Figura 57b, na Figura 58b e na Figura 59b, que, de maneira geral, que o efeito das variáveis é pouco pronunciável. Porém, verifica-se de maneira tendência que o aumento do teor de cimento provoca uma maior de redução da microporosidade, além de que, como era esperado teoricamente, o aumento do peso específico também parece contribuir para maior redução da microporosidade.

O comportamento evidenciado explica o fato de que não se observam mudanças significativas na porosidade total das amostras ensaiadas percoladas por contaminante, em relação às amostras “branco”, uma vez que a adição de cimento e o ataque ácido ocasionaram a redução da microporosidade, em decorrência da redução do tamanho dos microporos, pelo do recalque e colapso da estrutura, ou também do preenchimento dos microporos, devido a adição de cimento e ao ataque ácido. O ácido possivelmente atacou a estrutura, ocasionando o aumento dos macroporos e redução dos microporos, pelo preenchimento dos resíduos deste processo, não ocasionando por isso, modificação da porosidade total. E com relação ao recalque, este sim pôde ter modificado à porosidade total, mas de maneira similar em todas as amostras devido ao carregamento vertical, conforme anteriormente já evidenciado.

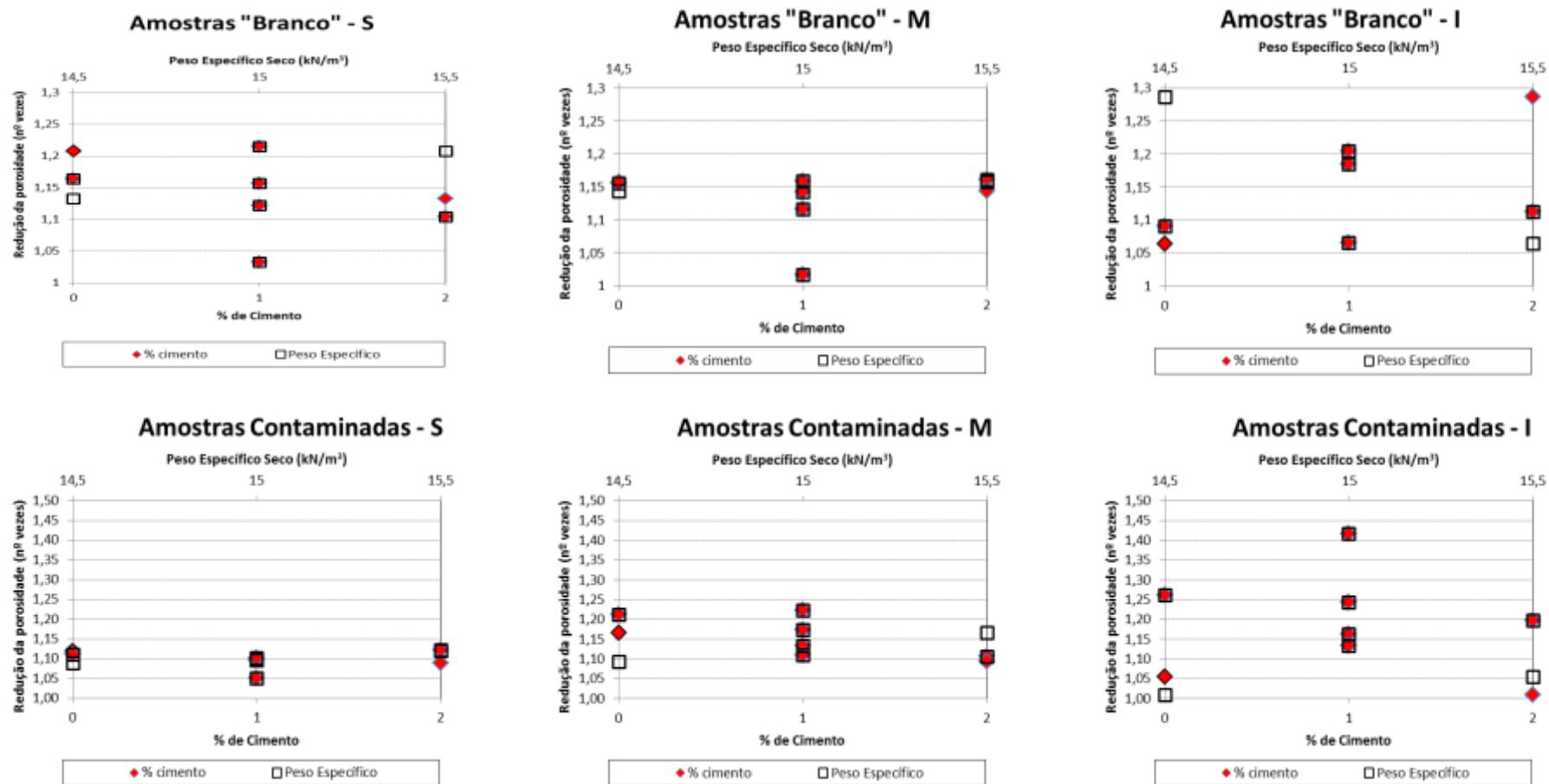


Figura 52: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por PIM

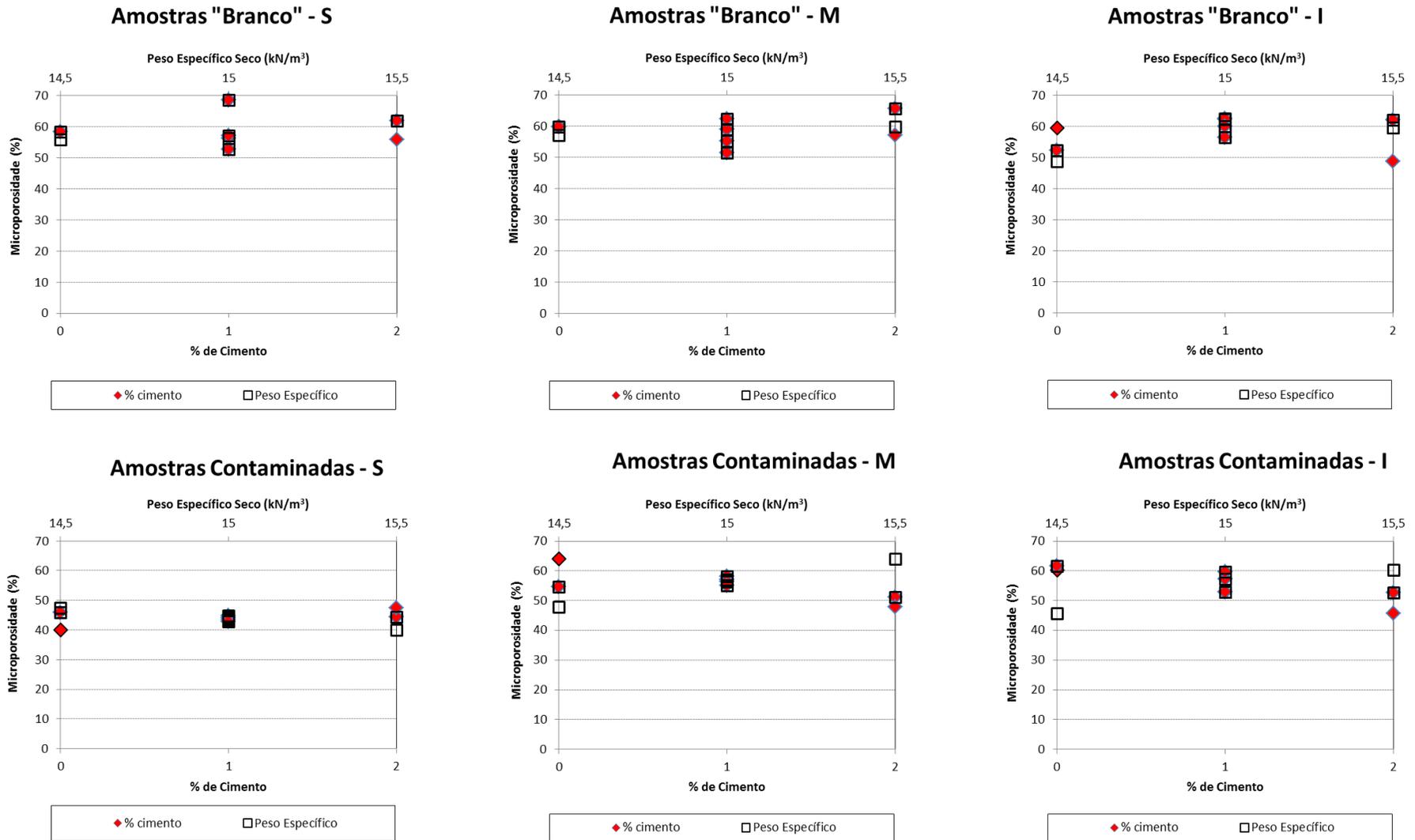


Figura 53: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre Microporosidade medida por PIM

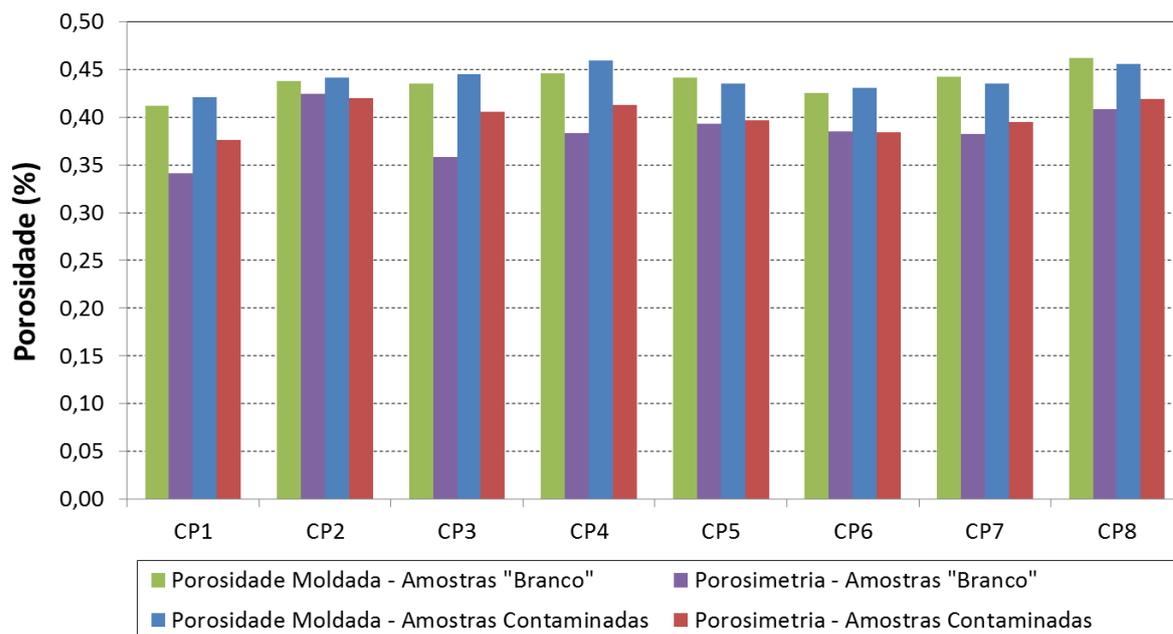


Figura 54: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Superiores “Branco” e Contaminadas – PIM

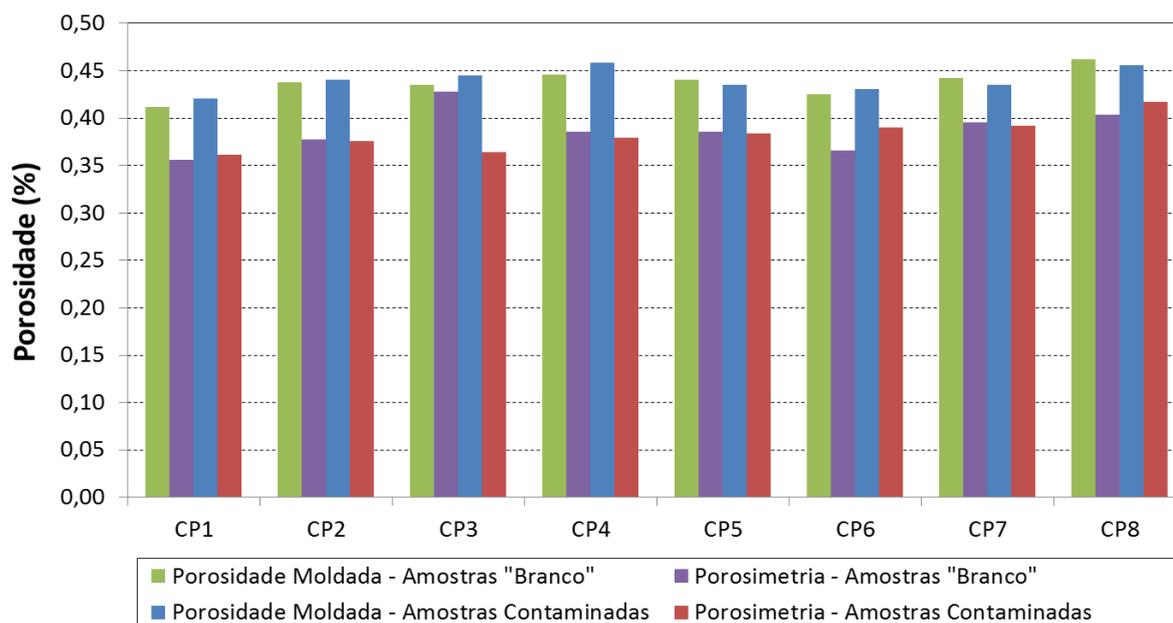


Figura 55: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - PIM

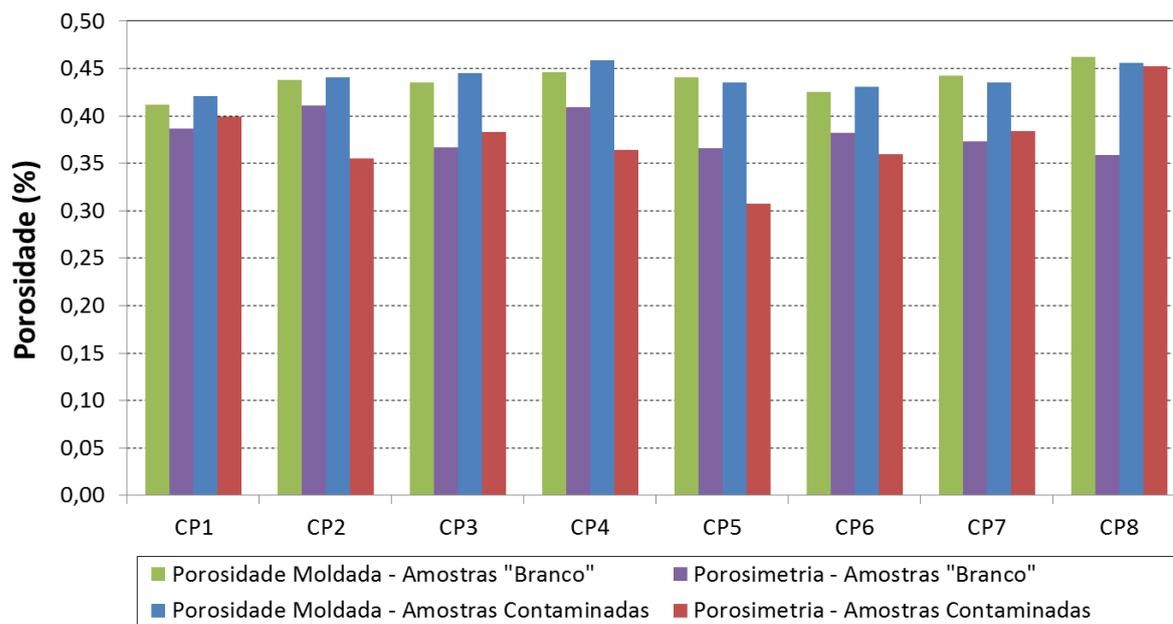
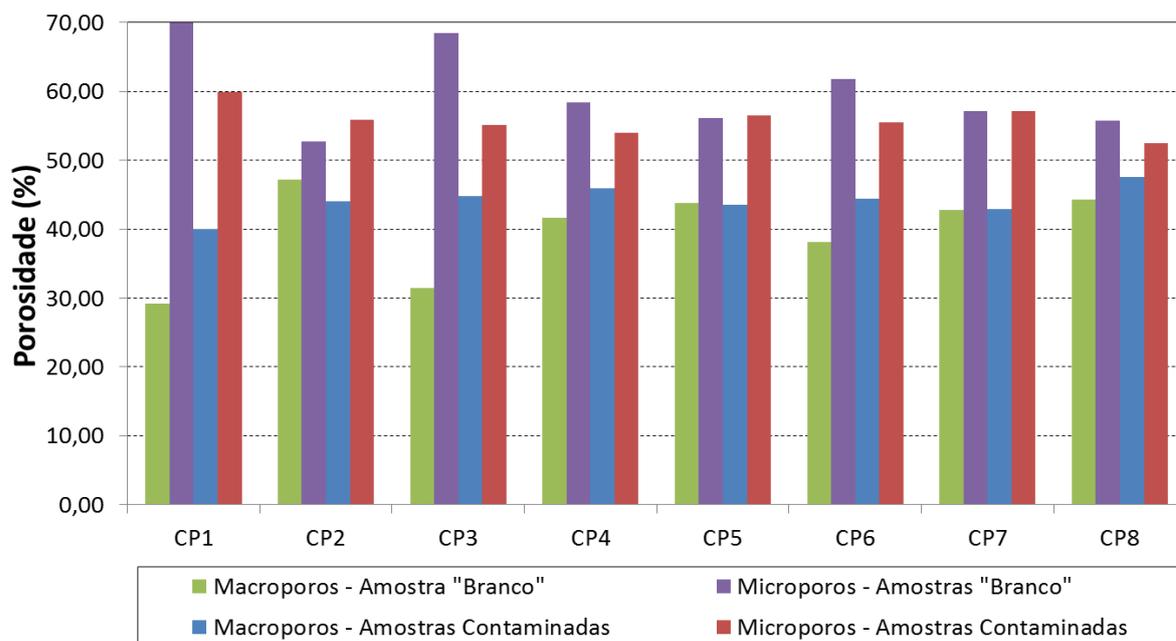
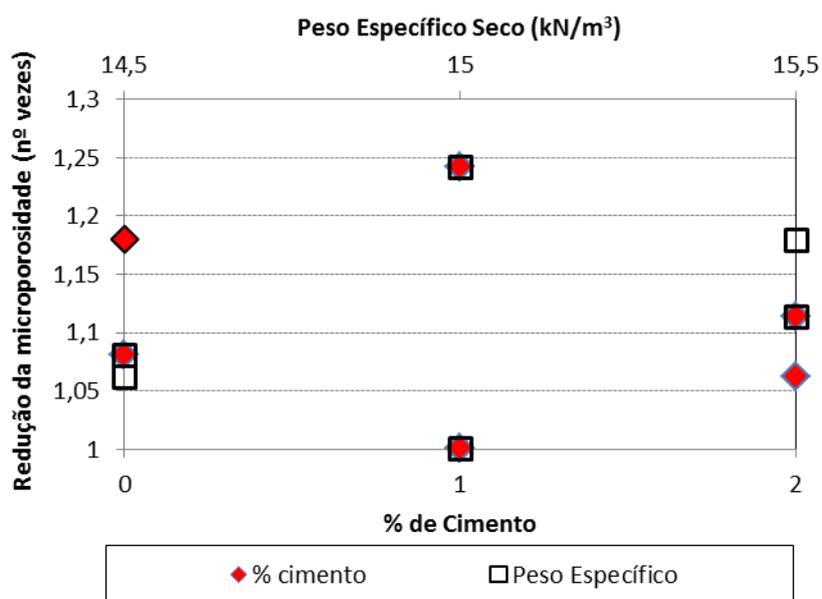


Figura 56: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Inferiores “Branco” e Contaminadas - PIM

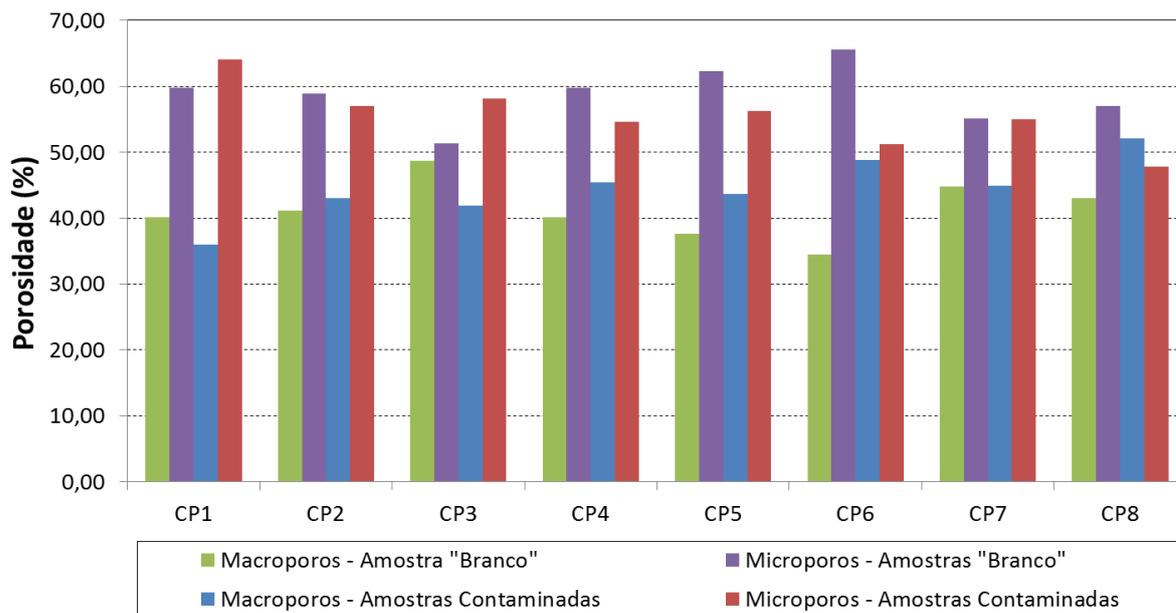


(a)

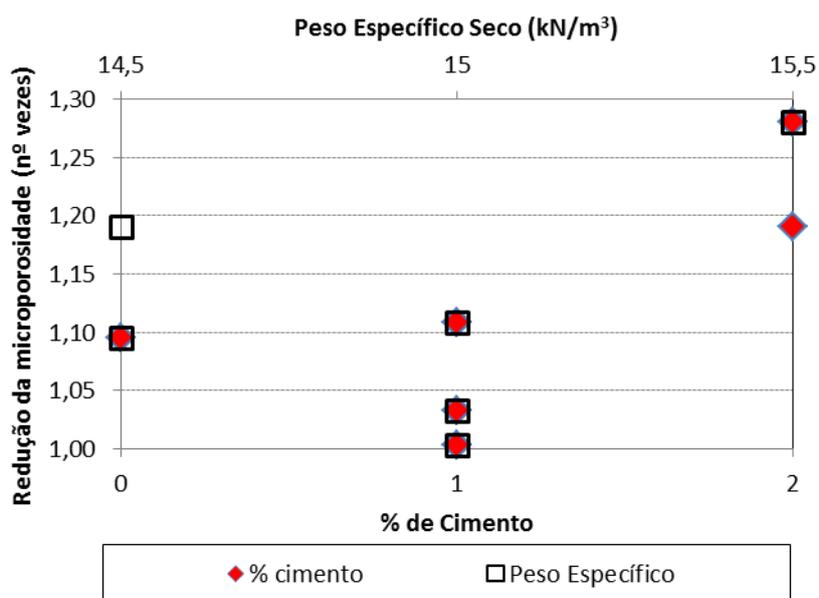


(b)

Figura 57: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada superior ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas – PIM (a) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)

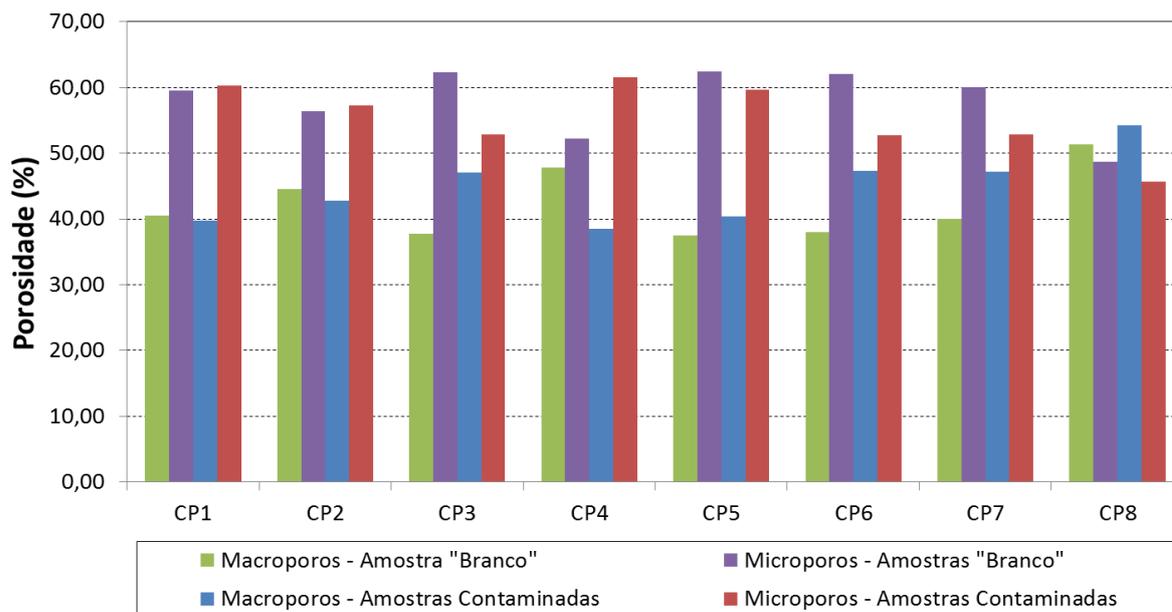


(a)

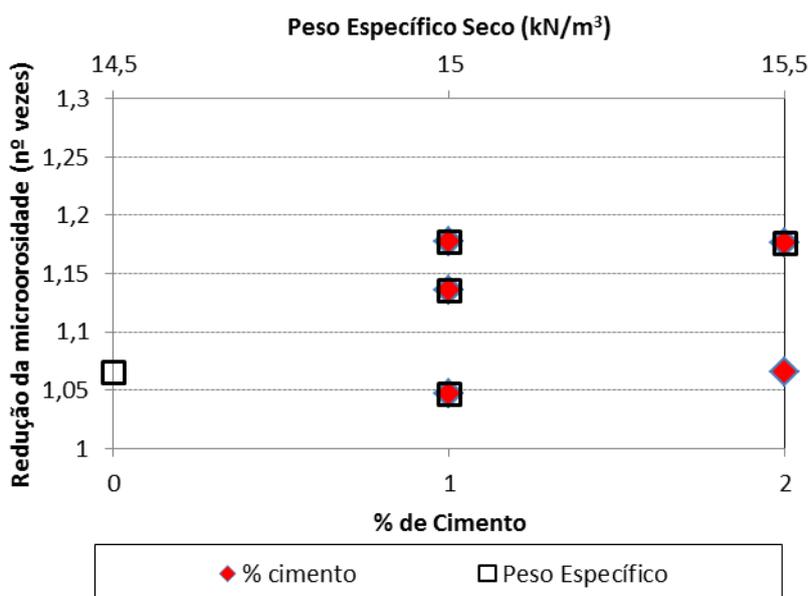


(b)

Figura 58: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada meio ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas - PIM) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)



(a)



(b)

Figura 59: Comparação da quantidade de Macroporos e Microporos da camada inferior ensaiada das amostras “Branco” e Contaminadas - PIM) e redução da microporosidade das amostras contaminadas (b)

4.3.1.2 Microtomografia computadorizada de raios-x (μ -CT)

4.3.1.2.1 Amostras “Branco”

A Figura 60 apresenta a binarização realizada para quantificação da porosidade, nas imagens reconstruídas da μ -CT. A Figura 61 apresenta a segmentação de tons de cinza a partir

Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

da binarização. A Figura 62 apresenta a visualização 3D das amostras analisadas, em que se pode verificar a estrutura do solo que foi submetida à quantificação da porosidade em escala 3D e em cor marrom o solo e cor cinza os vazios. A Tabela 18 apresenta os resultados da análise de μ -CT em que se pode observar a porosidade obtida em comparação com os resultados obtidos pela análise de PIM, também em comparação com os valores teóricos. Na tabela também está apresentado o limiar de tons de cinza considerado para a análise sendo que estes valores foram obtidos por meio da limiarização pelo método numérico de Li no software ImageJ®.

A Figura 63 e a Figura 64 apresentam a distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1B a CP8B. Analisando às Figuras observa-se que a distribuição do diâmetro dos poros é uniforme entre as amostras analisadas, variando de 20 μm a 30 μm , com exceção da amostra CP8B camada inferior, a qual apresentou diferente distribuição, motivo pelo qual a porosidade e o limiar de tons de cinza obtidos apresentaram disparidade nos valores. Em comparação com a PIM, pode-se dizer que a μ -CT abrangeu em sua análise apenas a fração de macroporos, desconsiderando, portanto, o diâmetro dos poros equivalente aos microporos. De certa forma, o que aconteceu é que a técnica de μ -CT estimou a porosidade total normalmente, mas quantificando-se microporos, por macroporos, os quais não foram detectados devido à limitações na resoluções das imagens (5 μm) e provavelmente refletiram uma aglomeração de microporos.

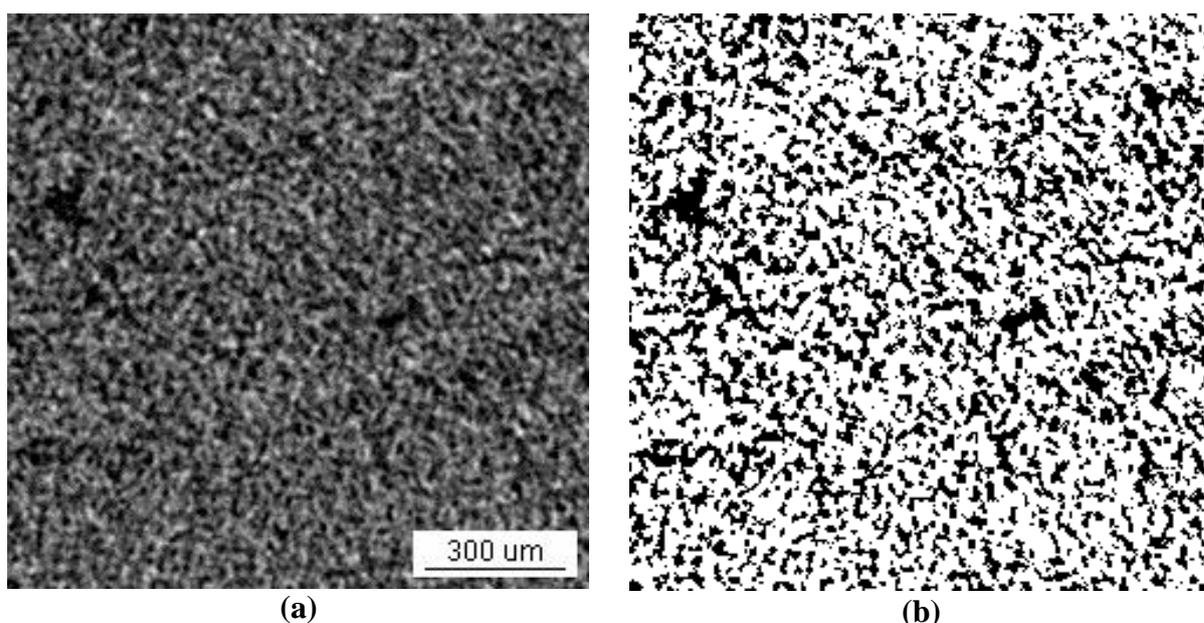


Figura 60: Exemplo de visualização 2D das amostras analisadas (a) e após binarização (b)

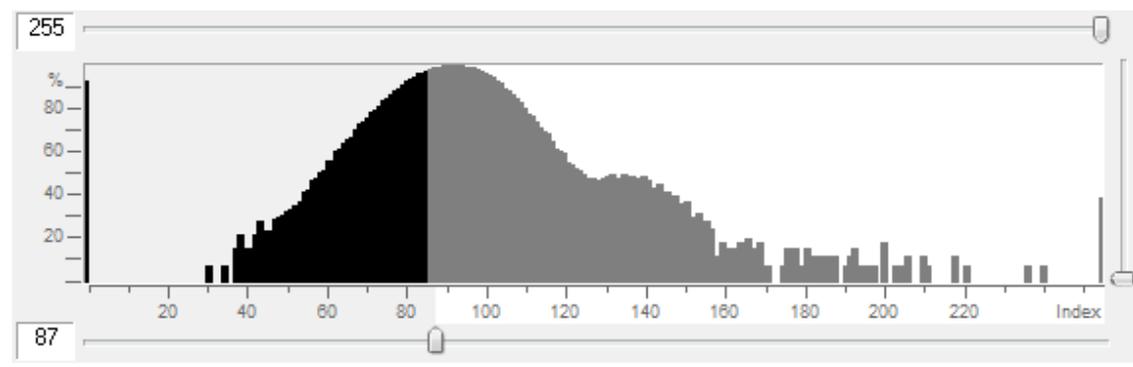


Figura 61: Inserção dos tons de cinza a partir da binarização

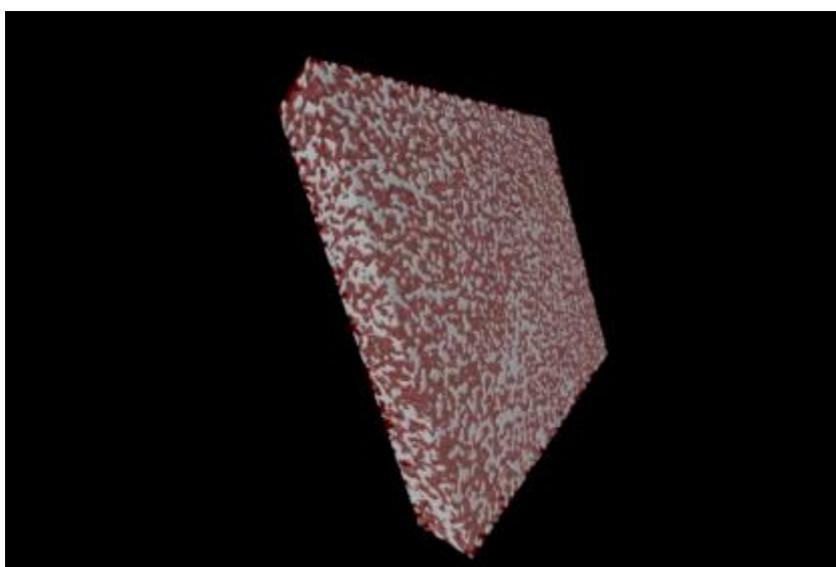


Figura 62: Visualização 3D das amostras ensaiadas (Vazios = cinza;
Solo = Marrom)

Tabela 18: Valores de porosidade por μ -CT em relação à porosidade obtida por PIM – Amostras “Branco”

Amostras	CP1B 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4B 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6B 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8B 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico								
seco das amostras moldadas (kN/m ³)	15,69	15,00	15,09	14,79	14,93	15,35	14,89	14,36
Porosidade das amostras moldadas	0,412	0,438	0,435	0,446	0,441	0,425	0,442	0,462
Peso específico								
seco das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,92	15,28	15,32	15,04	15,17	17,70	15,22	14,68
Porosidade da amostra após ensaio	0,404	0,428	0,426	0,437	0,432	0,412	0,430	0,45
Amostras Superiores								
Porosidade Teórica	0,356	0,412	0,373	0,392	0,394	0,368	0,402	0,394
PIM	0,341	0,424	0,358	0,383	0,393	0,385	0,382	0,408
μ -CT	0,374	0,377	0,348	0,305	0,356	0,335	0,320	0,294
Limiar	71	58	55	53	61	60	62	57

Amostras	CP1B 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4B 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6B 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8B 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,367	0,390	0,412	0,366	0,369	0,366	0,413	0,411
PIM	0,356	0,378	0,428	0,386	0,386	0,366	0,396	0,404
μ -CT	0,367	0,344	0,292	0,384	0,426	0,336	0,271	0,322
Limiar	68	67	55	53	68	64	58	61
Amostras Inferiores								
Porosidade Teórica	0,389	0,381	0,381	0,426	0,376	0,374	0,394	0,394
PIM	0,387	0,411	0,367	0,409	0,366	0,382	0,373	0,359
μ -CT	0,318	0,304	0,403	0,318	0,456	0,326	0,440	0,277
Limiar	59	61	68	51	71	66	70	49

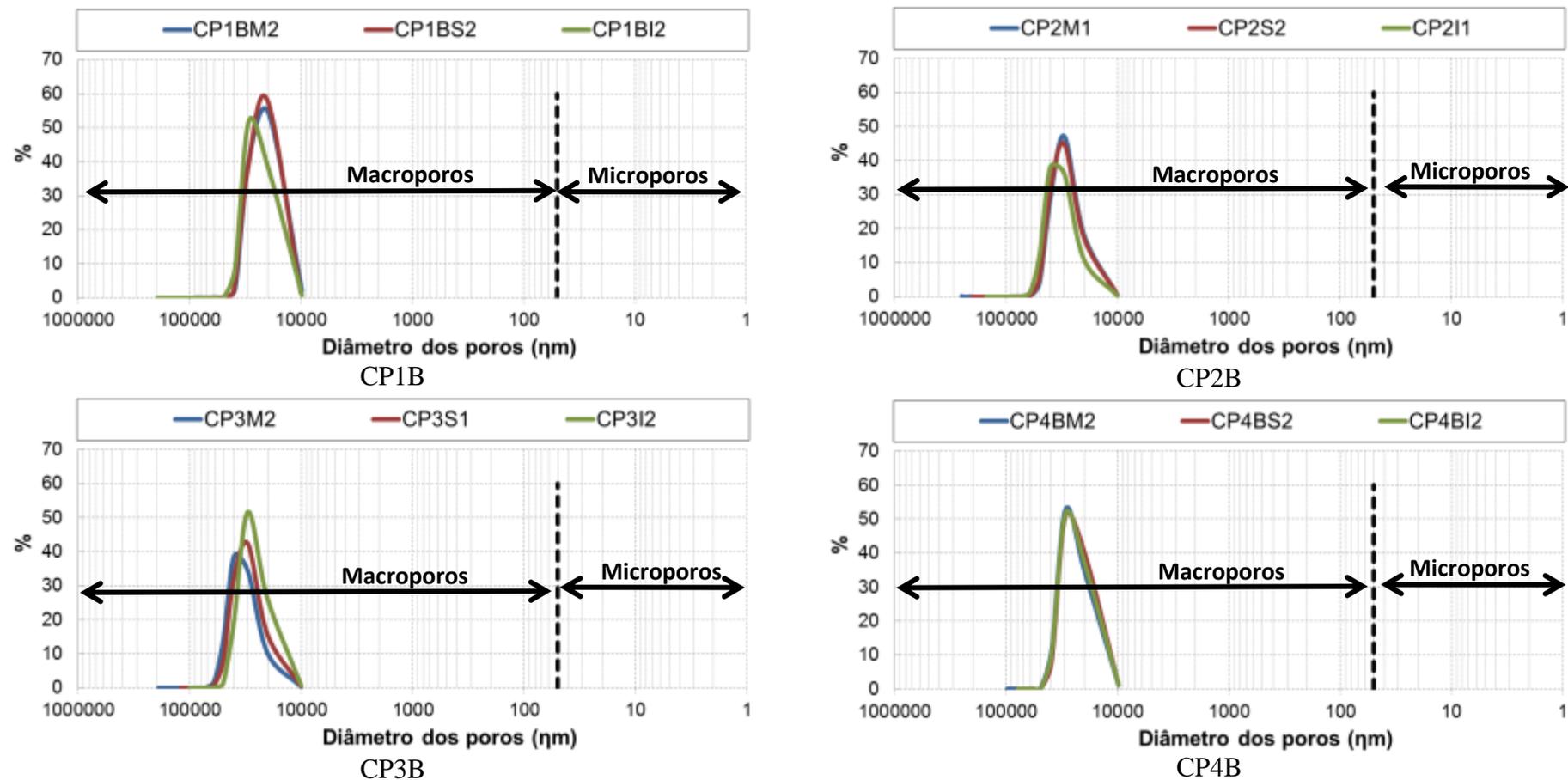


Figura 63: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1B, CP2B, CP3B e CP4B pela técnica de μ -CT

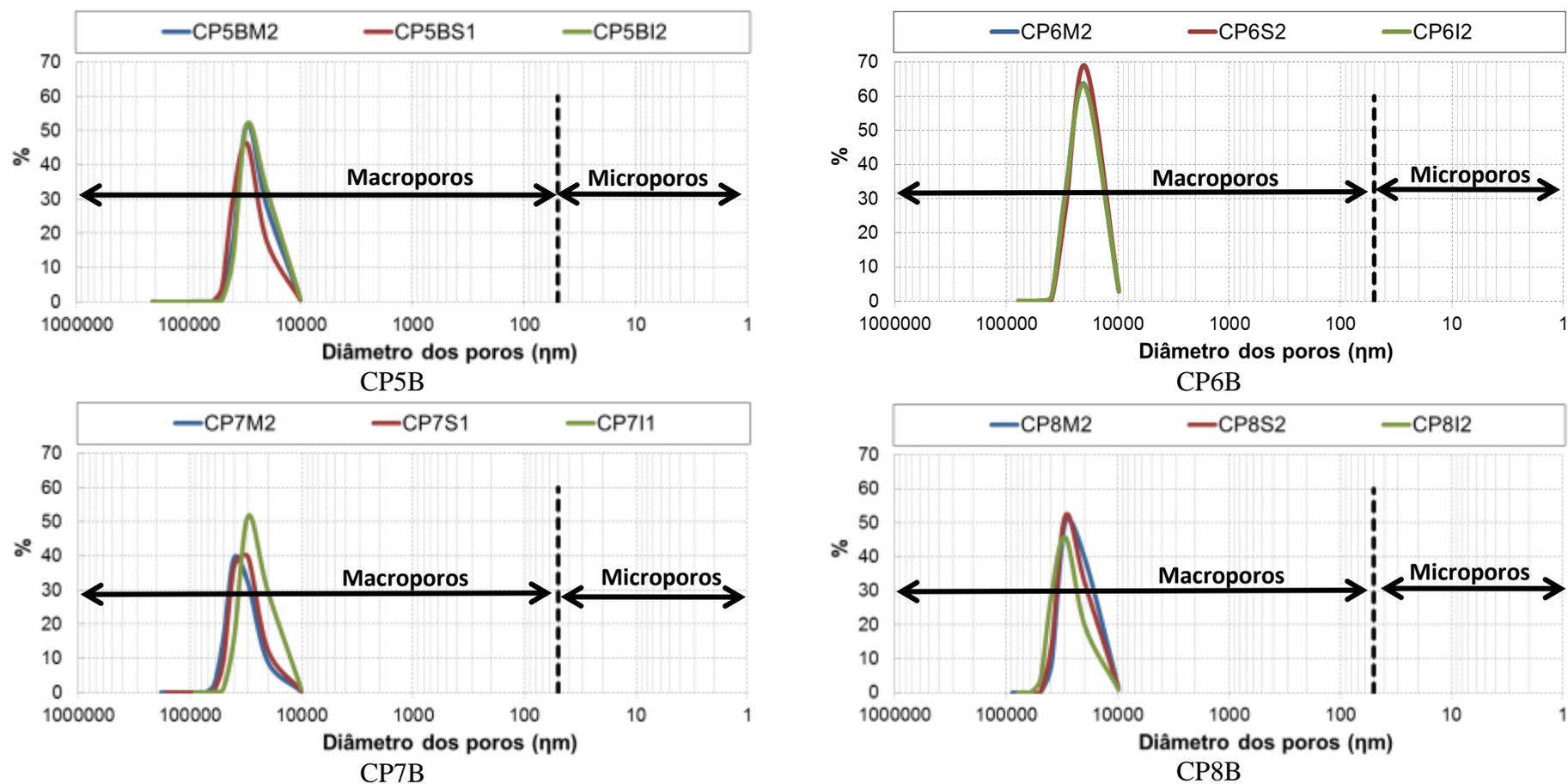


Figura 64: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5B, CP6B, CP7B e CP8B pela técnica de μ -CT

4.3.1.2.2 Amostras percoladas por contaminante

A Tabela 19 apresenta os resultados da análise de μ -CT em que se pode observar a porosidade obtida em comparação com os resultados obtidos pela análise de PIM, também em comparação com os valores teóricos. Na tabela também está apresentado o limiar de tons de cinza considerado para a análise sendo que estes valores foram obtidos por meio da limiarização pelo método numérico de Li no software ImageJ®.

A Figura 65 e a Figura 66 apresentam a distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1 a CP8, percoladas por contaminante. Com análise às Figuras observa-se que a distribuição do diâmetro dos poros é uniforme entre as amostras analisadas, variando de 20 μ m a 30 μ m. Em comparação com a PIM, pode-se dizer que a μ -CT abrangeu em sua análise apenas a fração de macroporos, desconsiderando, portanto, o diâmetro dos poros equivalente aos microporos. De certa forma, o que aconteceu é que a técnica de μ -CT estimou a porosidade total normalmente, mas quantificando-se microporos, por macroporos, os quais não foram detectados devido às limitações na resoluções das imagens (5 μ m) e provavelmente refletiram uma aglomeração de microporos.

Tabela 19: Valores de porosidade por μ -CT em relação à porosidade obtida por PIM – Amostras percoladas por contaminante

Amostras	CP1 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico seco								
das amostras moldadas (kN/m ³)	15,45	14,93	14,18	14,46	15,08	15,19	15,10	14,53
Porosidade das amostras moldadas	0,421	0,441	0,445	0,459	0,435	0,431	0,435	0,456
Peso específico seco								
das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,67	16,07	15,05	15,06	15,26	15,34	15,31	15,23
Porosidade das amostras após ensaio	0,413	0,398	0,436	0,436	0,428	0,425	0,427	0,430
Amostras Superiores								
Porosidade Teórica	0,381	0,420	0,409	0,406	0,404	0,411	0,382	0,407
PIM	0,376	0,420	0,406	0,413	0,397	0,384	0,395	0,419
μ -CT	0,330	0,394	0,316	0,373	0,328	0,422	0,364	0,370
Limiar	52	61	55	61	54	63	62	53
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,331	0,369	0,364	0,401	0,382	0,397	0,378	0,442
Porosimetria	0,361	0,376	0,364	0,379	0,384	0,390	0,392	0,417

Amostras	CP1 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
μ -CT	0,277	0,342	0,345	0,346	0,333	0,282	0,326	0,256
Limiar	59	68	70	64	68	64	62	50
Amostras Inferiores								
Porosidade Teórica	0,413	0,373	0,416	0,352	0,424	0,339	0,352	0,404
Porosimetria	0,399	0,355	0,383	0,364	0,307	0,360	0,384	0,452
μ -CT	0,346	0,278	0,281	0,314	0,354	0,380	0,311	56
Limiar	65	62	61	67	74	75	64	0,262

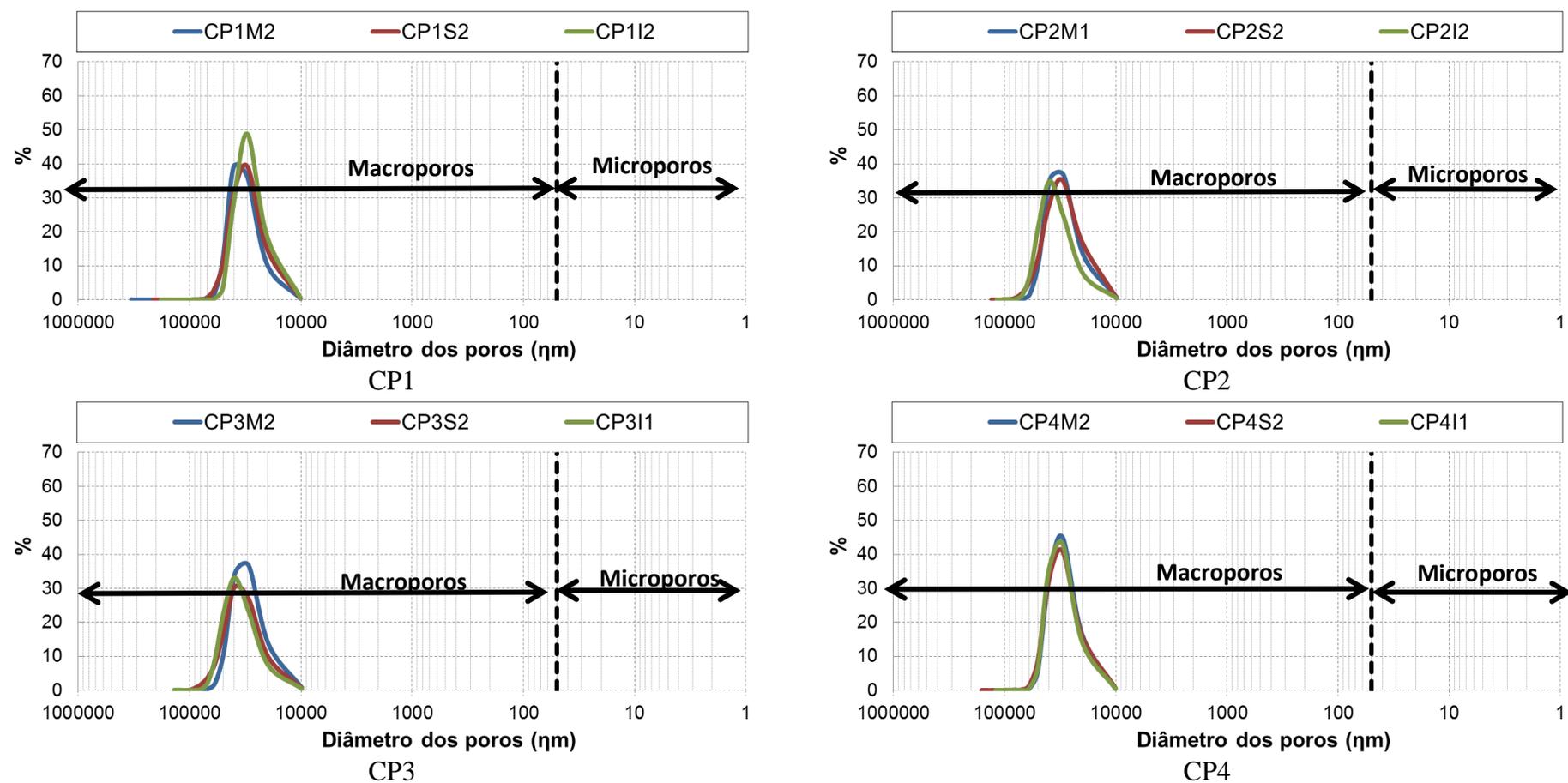


Figura 65: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1, CP2, CP3 e CP4 pela técnica de μ -CT

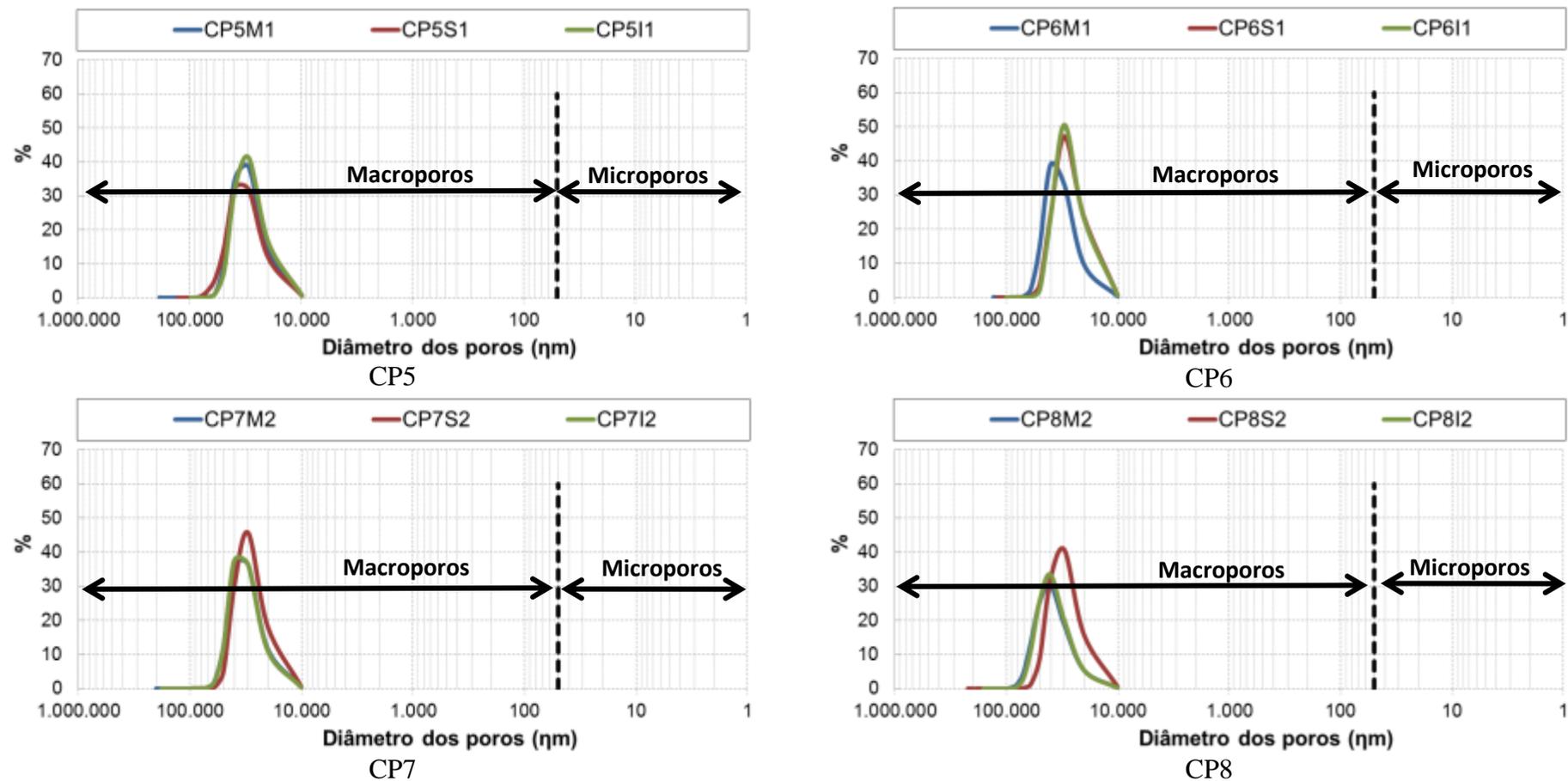


Figura 66: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5, CP6, CP7 e CP8 pela técnica de μ -CT

4.3.1.2.3 Comparações

Da Tabela 20 a Tabela 25 está apresentada análise estatística de variância - ANOVA comparando a significância dos efeitos das variáveis estudadas e interação, para cada camada Superior, Meio e Inferior das Amostras “branco” e percoladas por contaminante. A Figura 67 apresenta a avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por μ -CT, nas amostras “Branco” e percoladas por contaminante (Contaminadas). A Figura 68, a Figura 69 e a Figura 70 apresentam a Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras “Branco” e Contaminadas.

Tabela 20: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Superior

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,394	0,25
B = % Cimento	0,104	0,03
Interação entre A e B	0,622	0,792

Tabela 21: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Meio

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,49	0,433
B = % Cimento	0,982	0,685
Interação entre A e B	0,813	0,797

Tabela 22: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras “branco” – Inferior

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,85	0,651
B = % Cimento	0,79	0,448
Interação entre A e B	0,79	0,67

Tabela 23: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Superior

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,316	0,384
B = % Cimento	0,913	0,556
Interação entre A e B	0,445	0,474

Tabela 24: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Meio

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,274	0,237
B = % Cimento	0,557	0,867
Interação entre A e B	0,23	0,251

Tabela 25: Análise de variância da porosidade obtida por μ -CT – Amostras percoladas por contaminante – Inferior

Efeito	μ -CT	Redução μ -CT (vezes)
	valor p	
A = Peso Específico	0,802	0,56
B = % Cimento	0,089	0,051
Interação entre A e B	0,269	0,307

Com análise da Tabela 20 a Tabela 25 percebe-se que em nenhuma das análises houve significância estatística para afirmar que os efeitos peso específico e % de cimento influenciaram na porosidade total ou na redução da porosidade, quando esta foi comparada com o valor da porosidade moldada. A Figura 67 percebe-se que as variáveis % de cimento e peso específico não influenciaram na redução da porosidade (razão porosidade moldada/porosidade por porosimetria), comparando-se os valores das amostras “branco” e contaminadas. Comparando-se as amostras percoladas por contaminante e as amostras “branco” percebe-se que aparentemente não houve diferença, o que corrobora a hipótese apresentada na análise de PIM que a presença de contaminante aparentemente não afeta na porosidade total e porque esta redução, possivelmente é provocada em ambos os casos pela aplicação de carga vertical.

Com relação a Figura 68, a Figura 69 e a Figura 70, pode-se perceber que o comportamento de redução da porosidade por μ -CT em comparação com a porosidade moldada ocorre de maneira semelhante à PIM e é maior nas camadas meio e inferior para as

amostras percoladas por contaminante, possivelmente pelo preenchimento dos vazios nas camadas inferiores pelos produtos oriundos do ataque químico e com fechamento dos microporos, devido ao impacto da carga aplicada das camadas superiores, com a ocorrência de recalque, como também foi visualizado nos resultados de PIM.

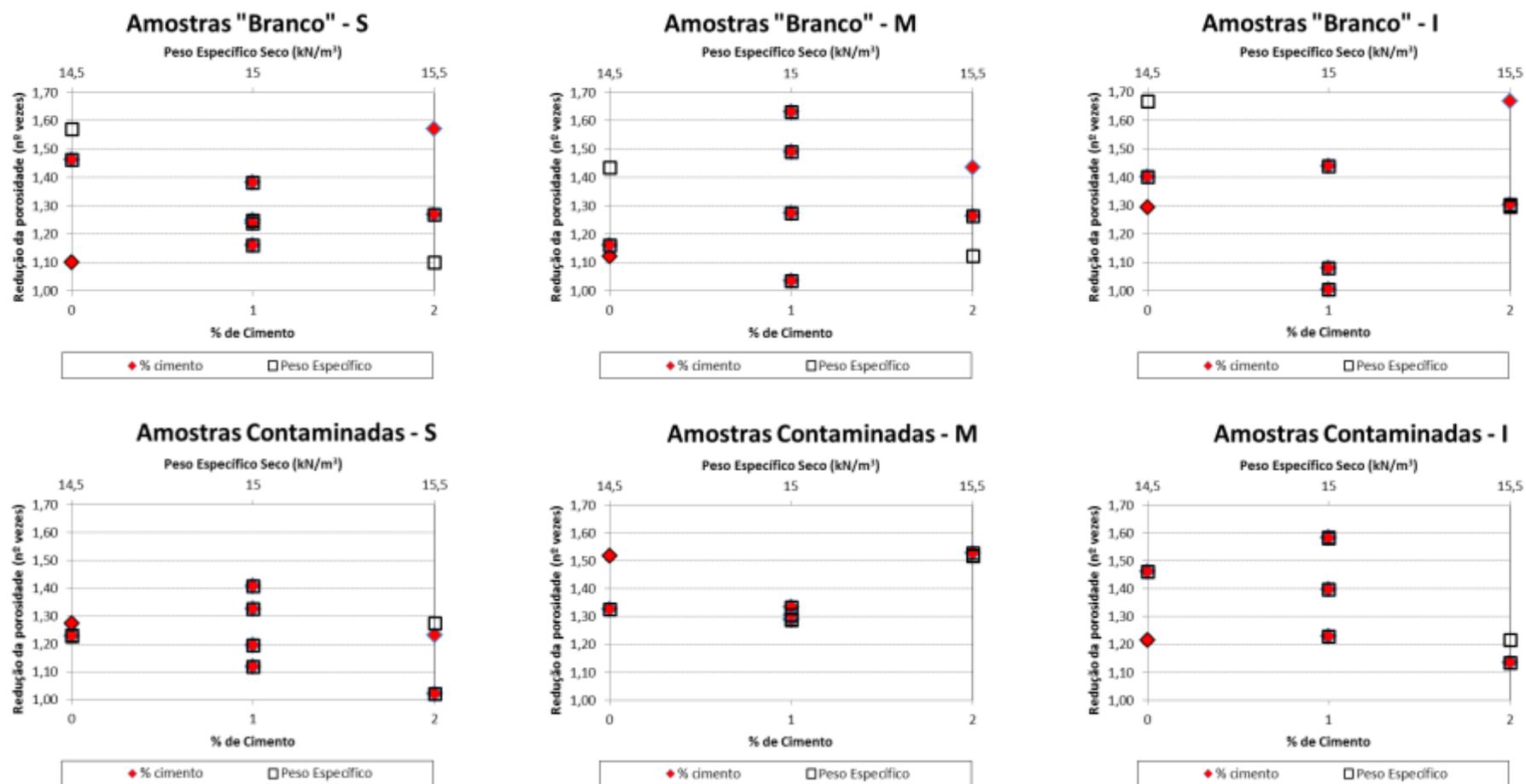


Figura 67: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por μ -CT

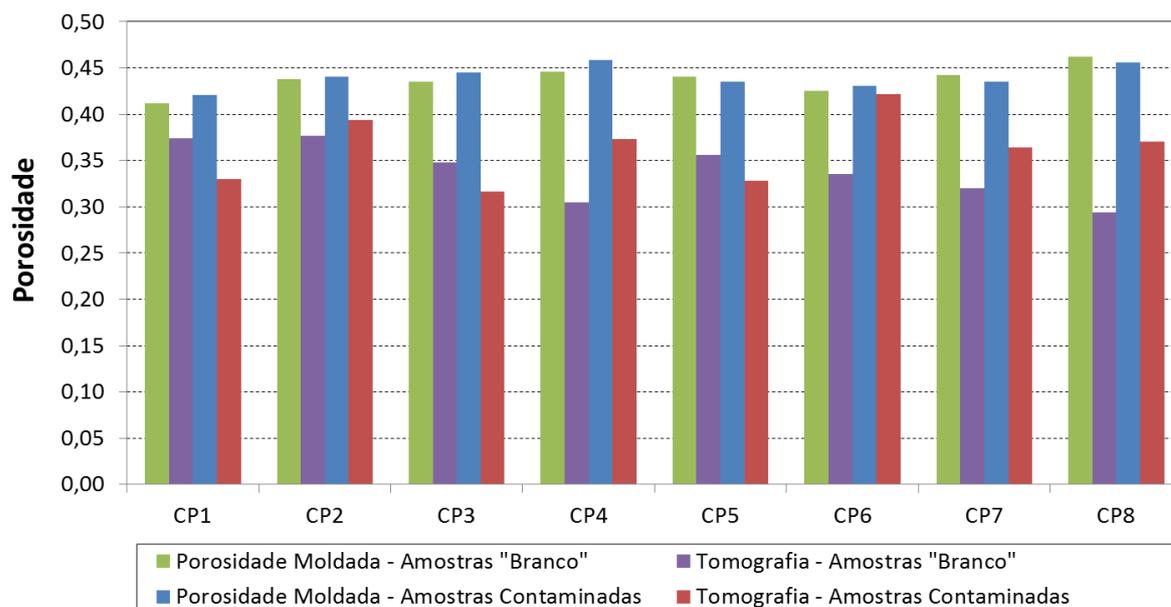


Figura 68: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Superiores “Branco” e Contaminadas - μ -CT

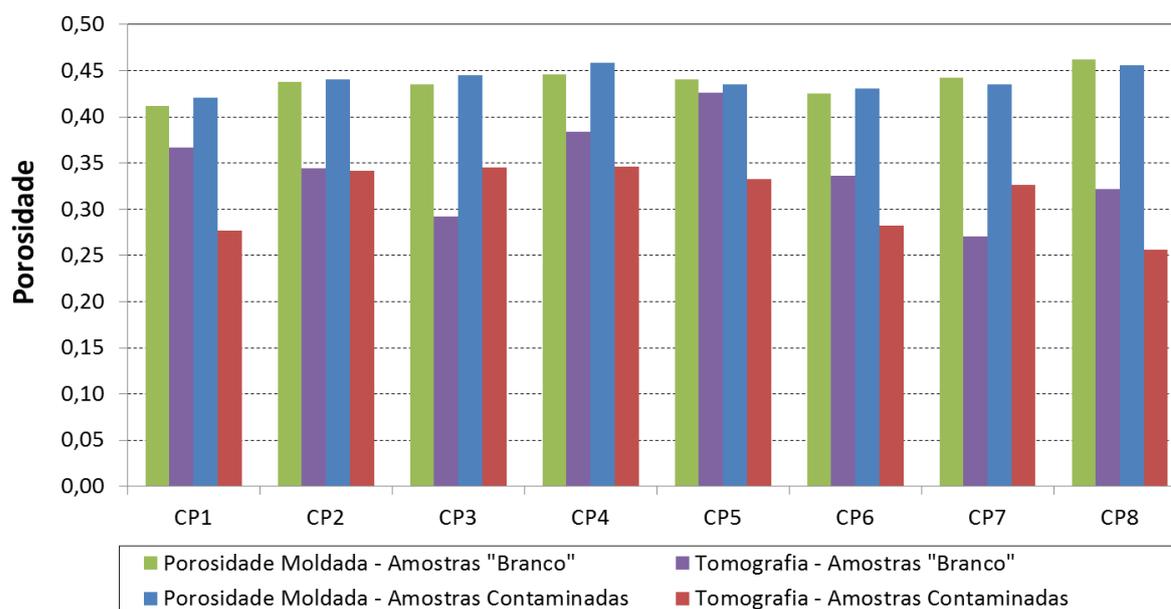


Figura 69: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - μ -CT

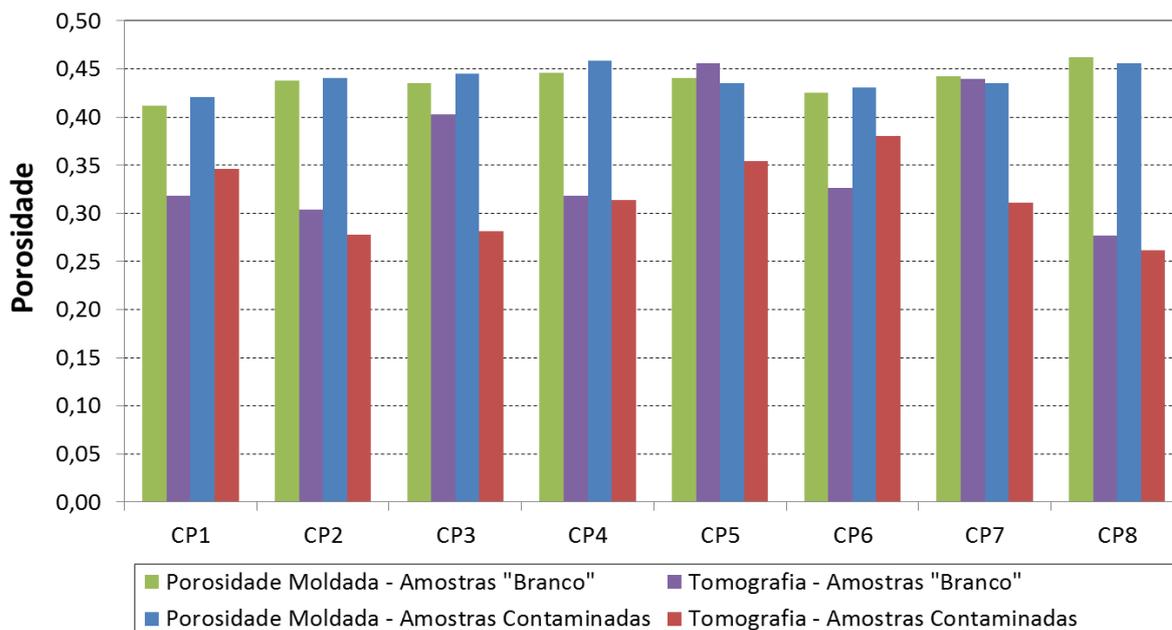


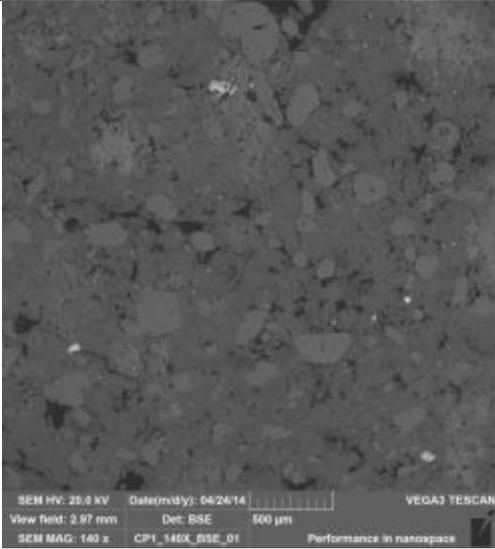
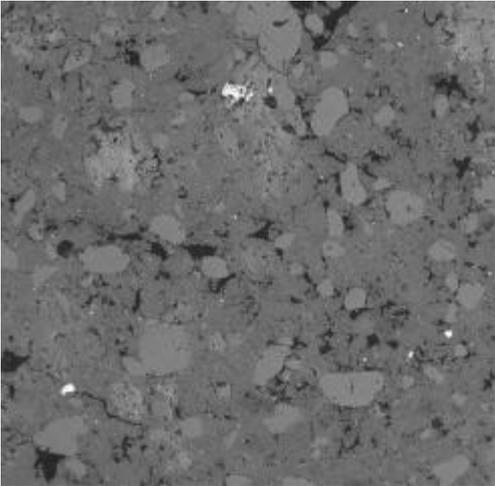
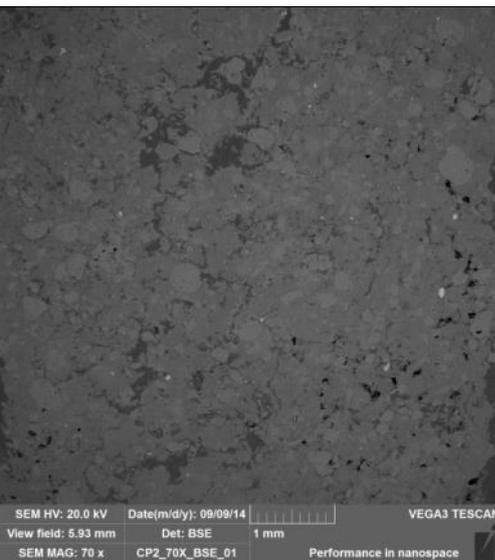
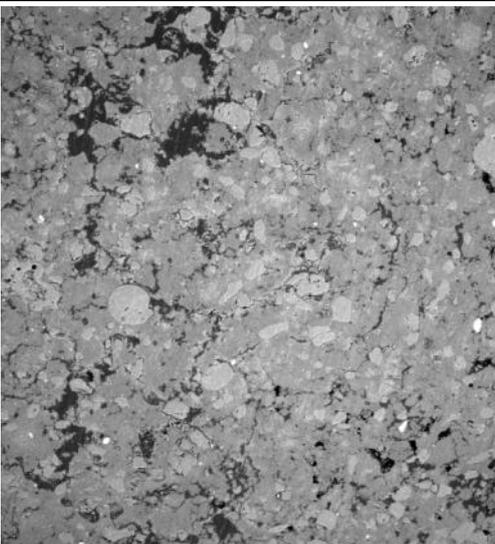
Figura 70: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Inferiores “Branco” e Contaminadas - μ -CT

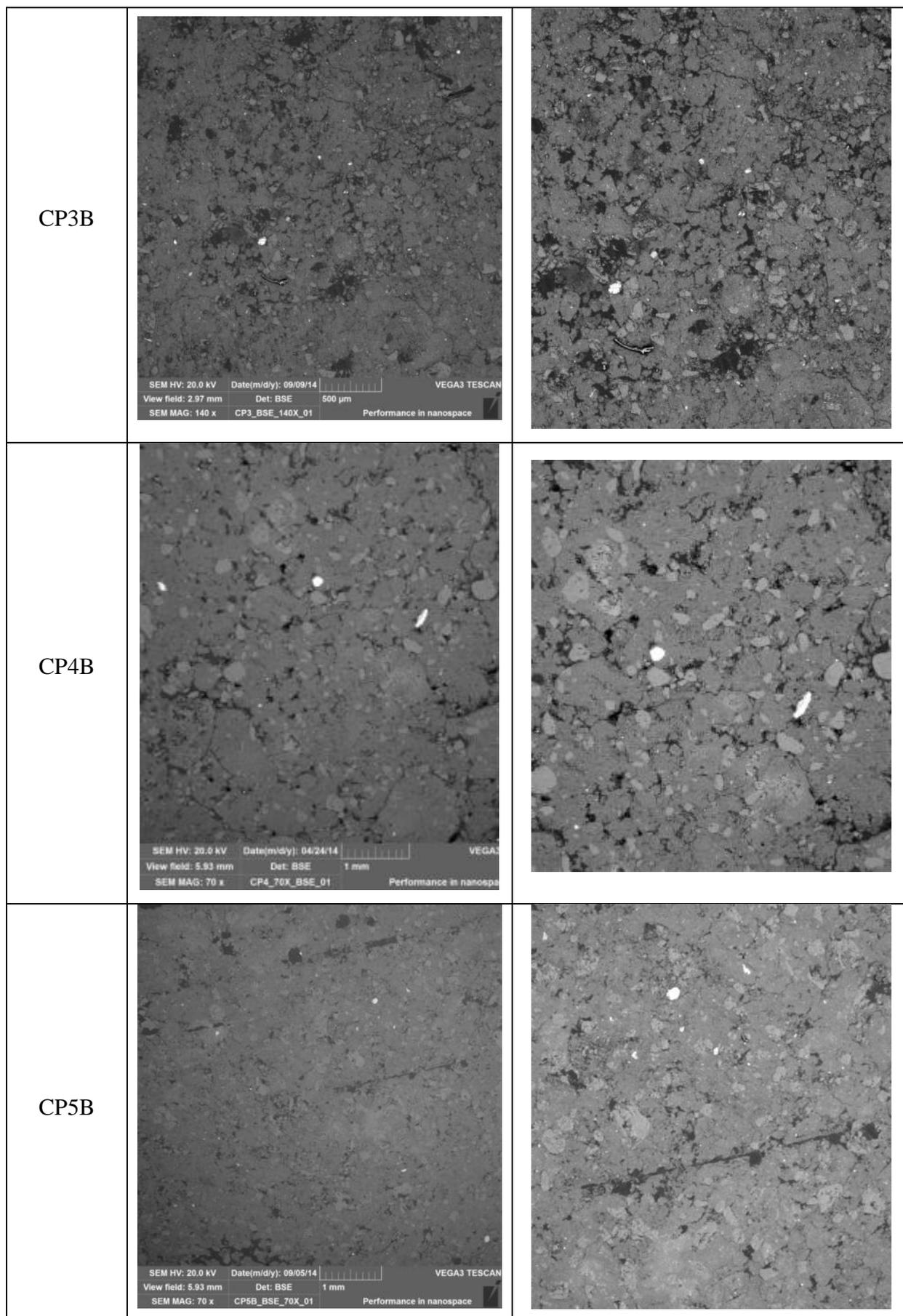
4.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

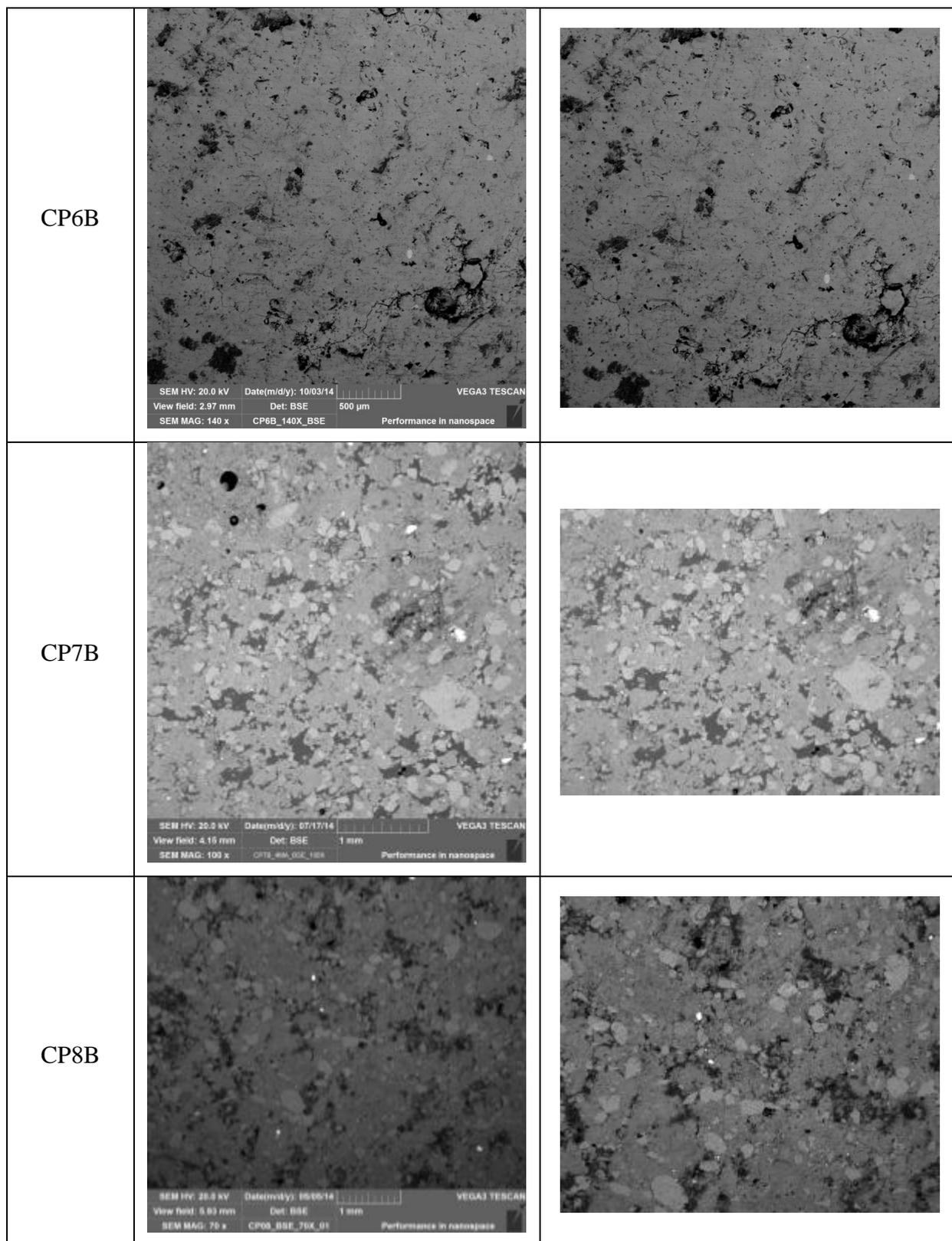
4.3.1.3.1 Amostras “Branco”

O Quadro 5 apresenta a visualização da microestrutura por meio das imagens produzidas no MEV no modo Elétrons Retroespalhados adotando 70 x de ampliação e 140 x, em alguns casos, em que as amostras eram menores devido a problemas no preparo. No Quadro também apresenta-se a fração da imagem analisada e tratada.

Quadro 5: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Retroespalhados – Amostras “Branco”

Amostra	“Branco”	Segmento da imagem analisada e tratada
CP1B		
CP2B		





A Tabela 26 apresenta os resultados da análise de MEV para as amostras “branco” (CP1B a CP8B), em que se pode observar a porosidade obtida em comparação com os resultados obtidos pela análise de PIM e μ -CT, também em comparação com os valores teóricos. Na tabela também está apresentado o limiar de tons de cinza considerado para a análise sendo que estes valores foram obtidos por meio da limiarização pelo método numérico de Li no software ImageJ®. A Figura 71 e a Figura 72 apresentam a distribuição do tamanho dos poros observada.

Com análise à Figura 71 e à Figura 72, observa-se que a distribuição do diâmetro dos poros é uniforme entre as amostras analisadas, variando de 800 μ m a 1000 μ m. Em comparação com a PIM e a μ -CT, pode-se dizer que a análise de MEV abrangeu uma fração menor de macroporos, resultado em imagens de menor resolução. Com maiores ampliações talvez seria possível gerar imagens com maior resolução, no entanto, ao analisar-se as imagens julgou-se necessário atingir uma área da amostra maior, aumentando a representatividade, o que culminou em menor resolução.

Tabela 26: Valores de porosidade por MEV em relação à porosidade obtida por PIM e μ -CT – Amostras “Branco”

Amostras	CP1B 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4B 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6B 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7B 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8B 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico seco								
das amostras moldadas (kN/m ³)	15,69	15,00	15,09	14,79	14,93	15,35	14,89	14,36
Porosidade das amostras moldadas	0,412	0,438	0,435	0,446	0,441	0,425	0,442	0,462
Peso específico seco								
das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,92	15,28	15,32	15,04	15,17	17,70	15,22	14,68
Porosidade da amostra após ensaio	0,404	0,428	0,426	0,437	0,432	0,412	0,430	0,45
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,367	0,390	0,412	0,366	0,369	0,366	0,413	0,411
PIM	0,356	0,378	0,428	0,386	0,386	0,366	0,396	0,404
μ -CT	0,367	0,344	0,292	0,384	0,426	0,336	0,271	0,322
Limiar	68	67	55	53	68	64	58	61
MEV	0,156	0,154	0,317	0,172	0,301	0,10	0,221	0,289
Limiar	88	105	85	93	130	63	137	81

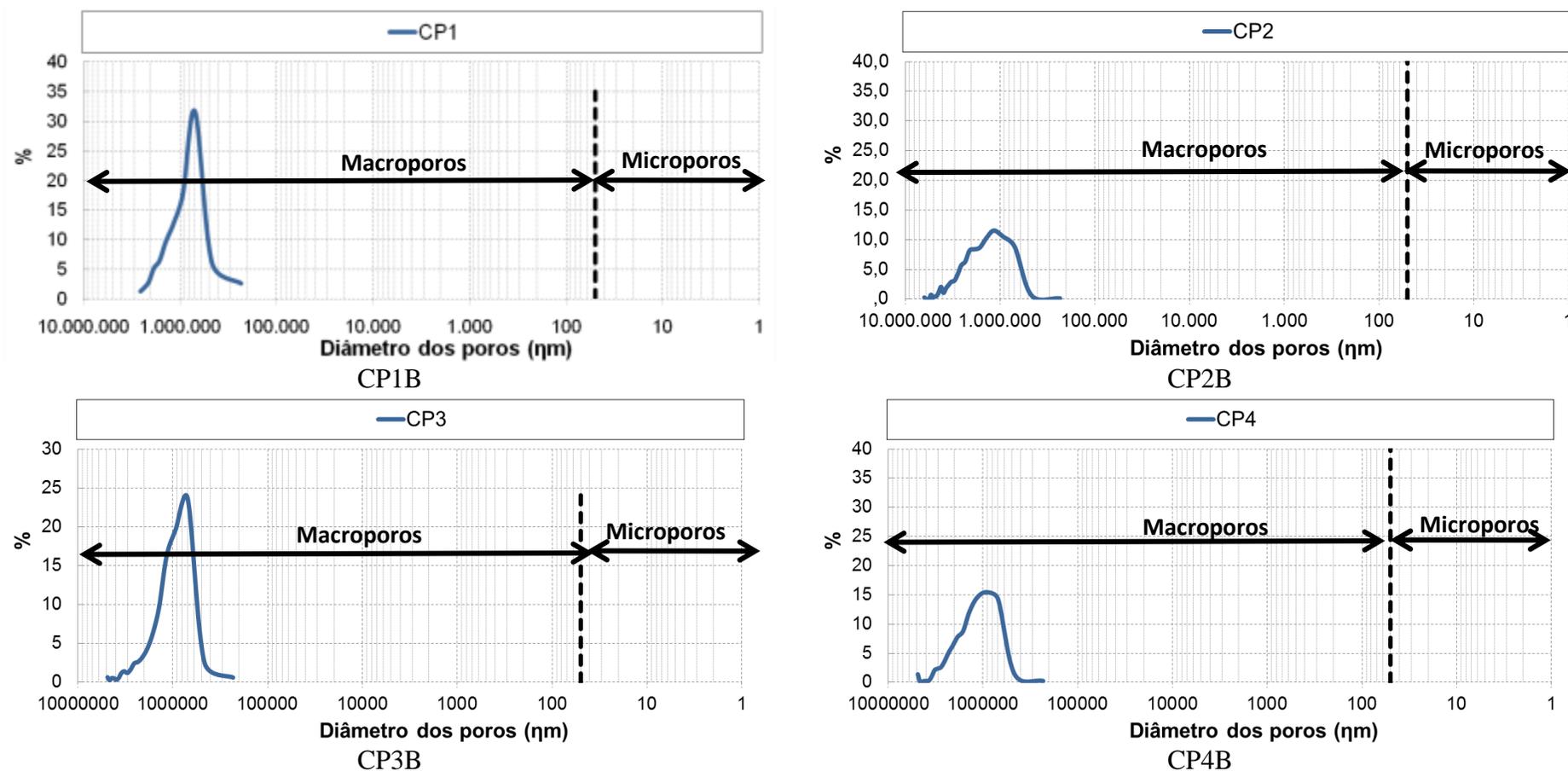


Figura 71: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1B, CP2B, CP3B e CP4B pela técnica de MEV

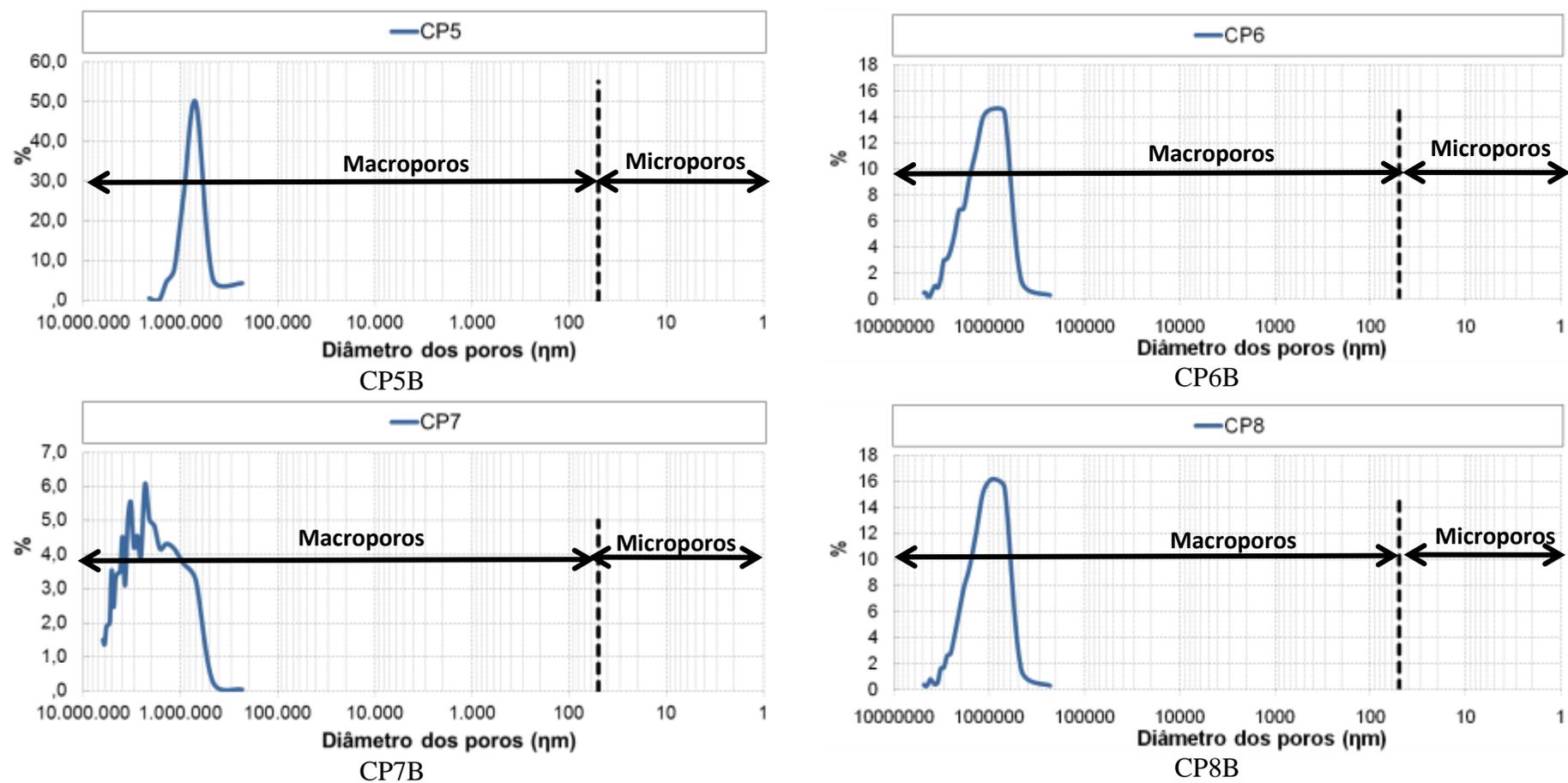
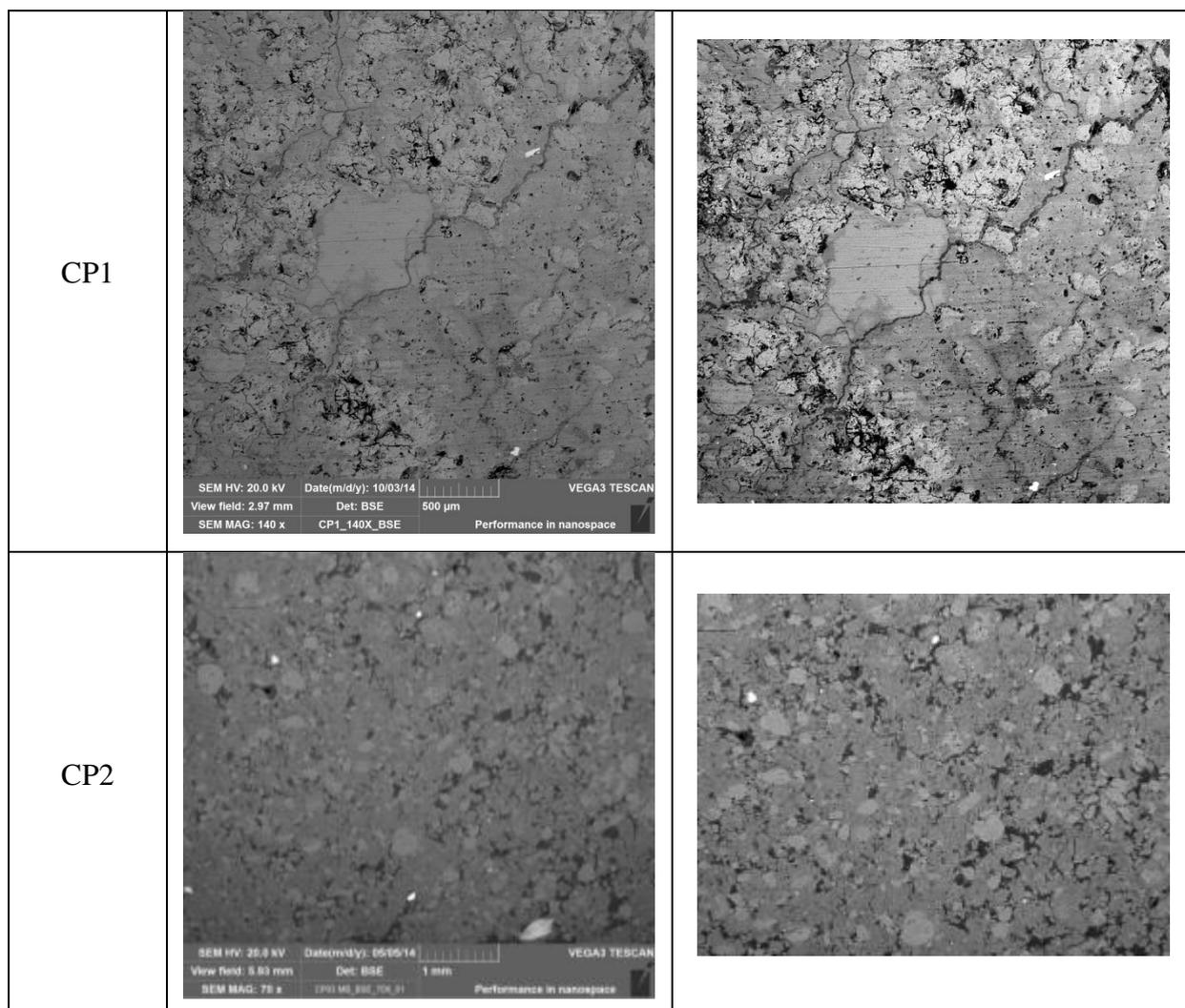


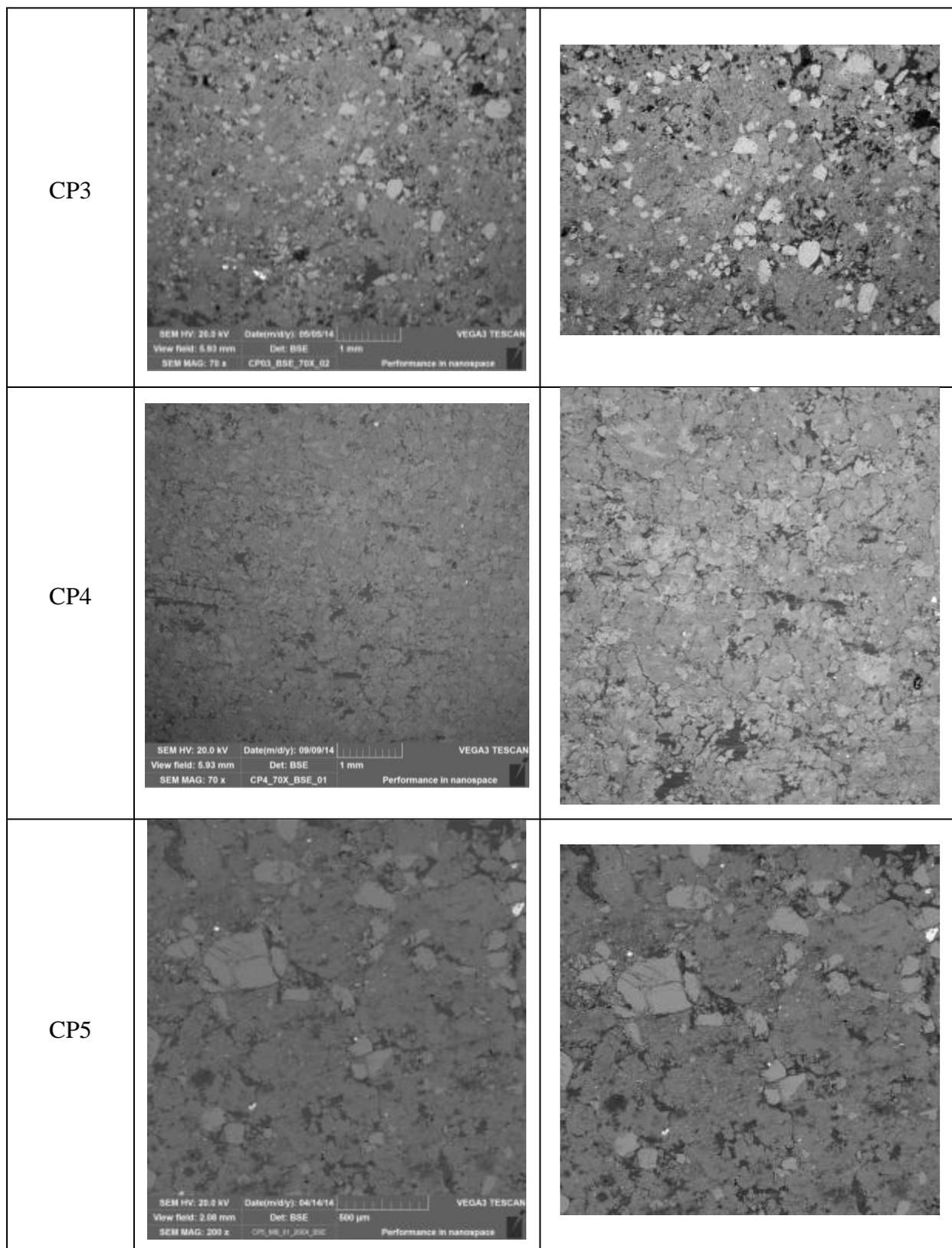
Figura 72: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5B, CP6B, CP7B e CP8B pela técnica de MEV

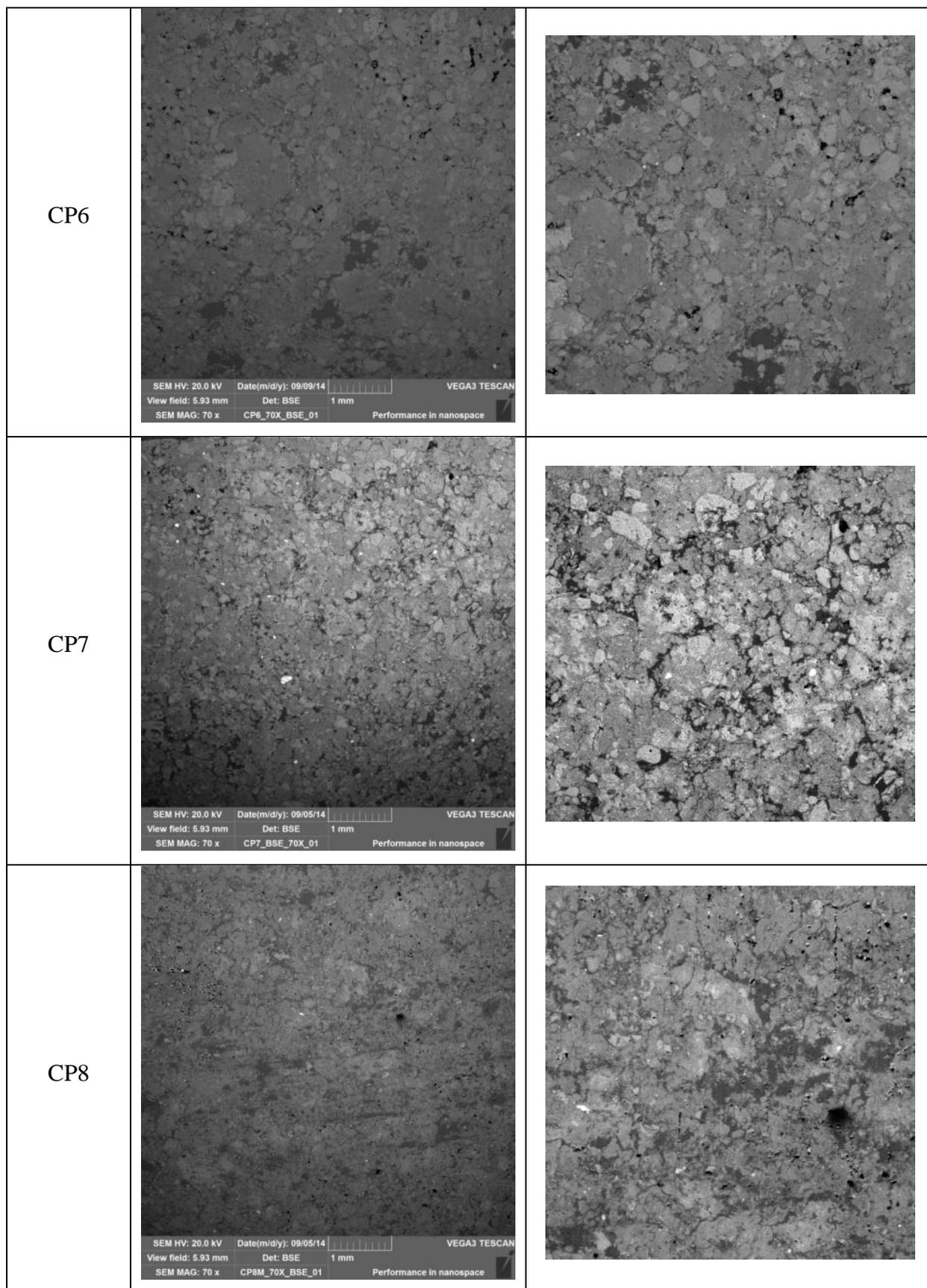
4.3.1.3.2 Amostras percoladas por contaminante

O Quadro 6 apresenta a visualização da microestrutura por meio das imagens produzidas no MEV no modo Elétrons Retroespalhados adotando 70 x de ampliação e 140 x, em alguns casos. No Quadro também se apresenta a fração da imagem analisada e tratada.

Quadro 6: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Retroespalhados – Amostras percoladas por contaminante







A Tabela 27 apresenta os resultados da análise de MEV para as amostras percoladas por contaminante (CP1 a CP8), em que se pode observar a porosidade obtida em comparação com os resultados obtidos pela análise de PIM e μ -CT, também em comparação com os valores teóricos. Na tabela também está apresentado o limiar de tons de cinza considerado para a análise sendo que estes valores foram obtidos por meio da limiarização pelo método numérico de Li no software ImageJ®.

A Figura 73 e a Figura 74 apresentam a distribuição do tamanho dos poros observada. Com análise às Figuras observa-se que a distribuição do diâmetro dos poros é uniforme entre as amostras analisadas, variando de 800 μm a 1000 μm . Em comparação com a PIM e a μ -CT, pode-se dizer que a análise de MEV abrangeu uma fração menor de macroporos, possuindo menor resolução nas imagens.

Tabela 27: Valores de porosidade por MEV em relação à porosidade obtida por PIM e μ -CT – Amostras percoladas por contaminante

Amostras	CP1 0 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP2 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP3 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP4 0 % cimento, 14,5 kN/m ³	CP5 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP6 2 % cimento, 15,5 kN/m ³	CP7 1 % cimento, 15 kN/m ³	CP8 2 % cimento, 14,5 kN/m ³
Peso específico seco								
das amostras moldadas (kN/m ³)	15,45	14,93	14,18	14,46	15,08	15,19	15,10	14,53
Porosidade das amostras moldadas	0,421	0,441	0,445	0,459	0,435	0,431	0,435	0,456
Peso específico seco								
das amostras após ensaio (kN/m ³)	15,67	16,07	15,05	15,06	15,26	15,34	15,31	15,23
Porosidade das amostras após ensaio	0,413	0,398	0,436	0,436	0,428	0,425	0,427	0,430
Amostras Meio								
Porosidade Teórica	0,331	0,369	0,364	0,401	0,382	0,397	0,378	0,442
Porosimetria	0,361	0,376	0,364	0,379	0,384	0,390	0,392	0,417
μ -CT	0,277	0,342	0,345	0,346	0,333	0,282	0,326	0,256
Limiar	59	68	70	64	68	64	62	50
MEV	0,139	0,196	0,338	0,268	0,303	0,259	0,332	0,351
Limiar	98	97	109	135	96	98	119	109

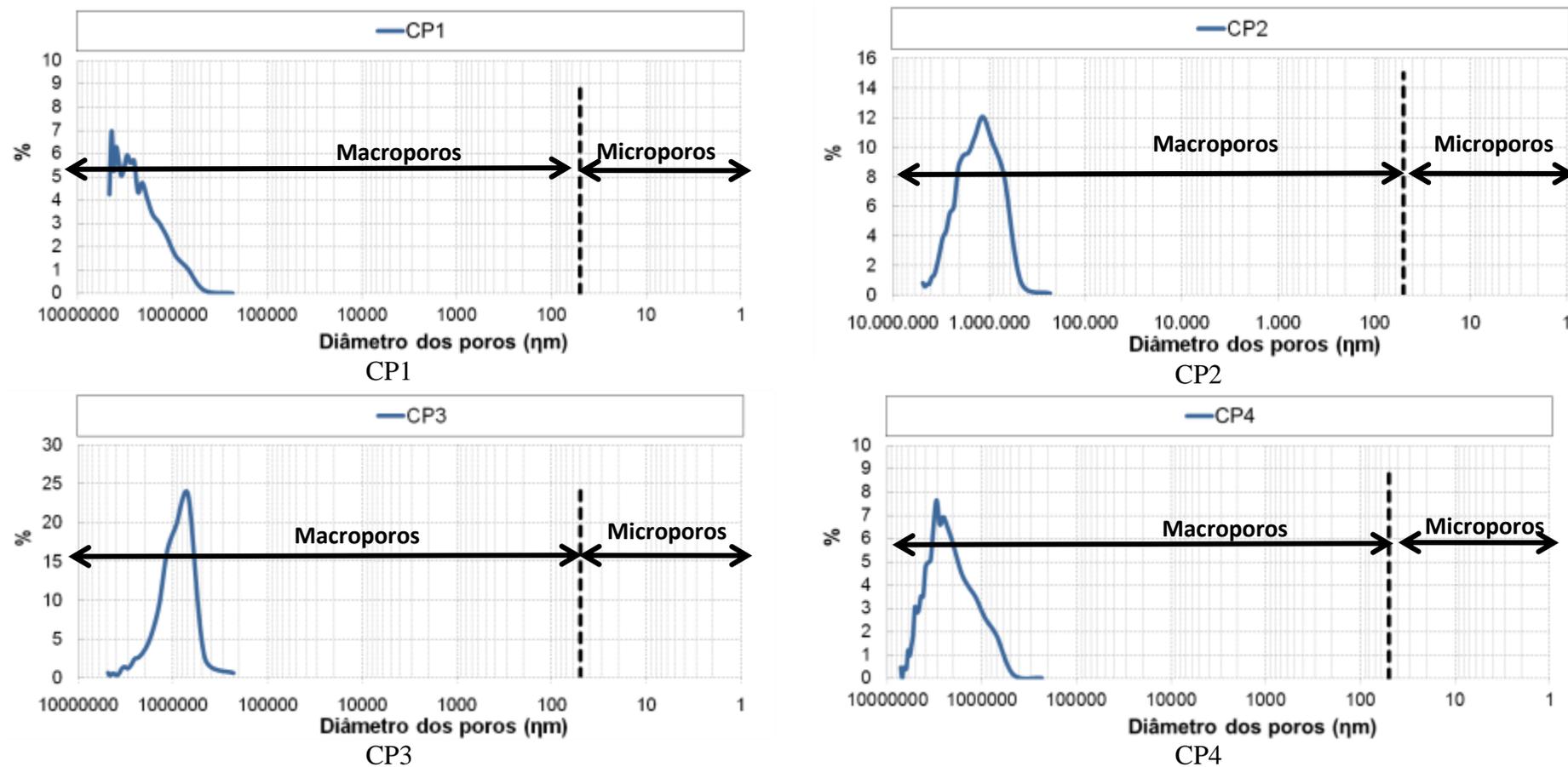


Figura 73: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP1, CP2, CP3 e CP4 pela técnica de MEV

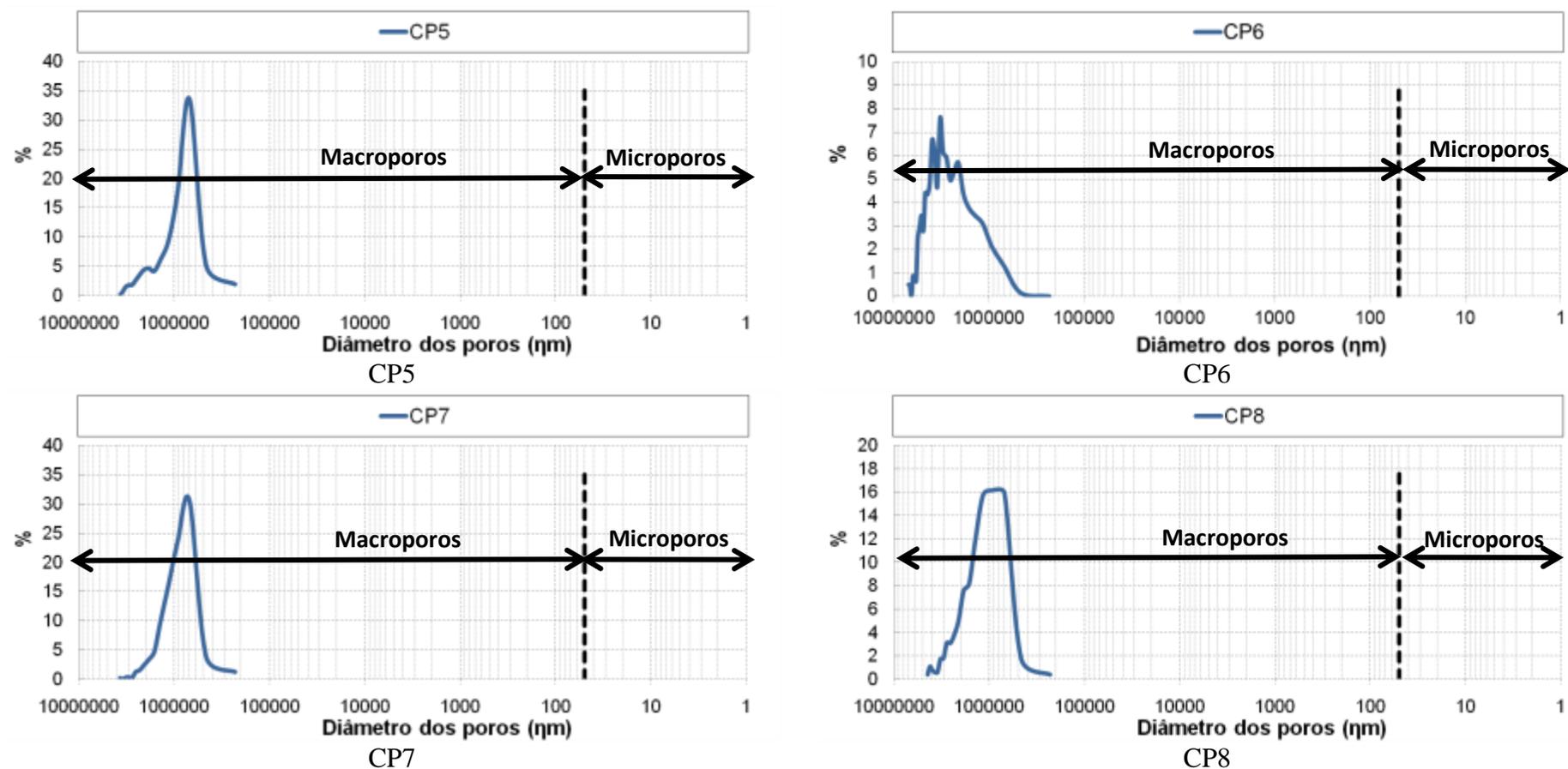


Figura 74: Distribuição do diâmetro e volume dos poros das amostras CP5, CP6, CP7 e CP8 pela técnica de MEV

4.3.1.3.3 Comparações

A Figura 75 apresenta a avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por MEV, nas amostras “Branco” e percoladas por contaminante (Contaminadas). A Figura 76 apresenta a Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as amostras M dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados).

Com análise à Figura 75 percebe-se novamente que as variáveis % de cimento e peso específico não influenciaram na redução da porosidade (razão porosidade moldada/porosidade por porosimetria), comparando-se os valores das amostras “branco” e contaminadas. Comparando-se as amostras percoladas por contaminante e as amostras “branco” percebe-se que aparentemente não houve diferença, o que corrobora a hipótese apresentada na análise de PIM e μ -CT que a presença de contaminante aparentemente não afeta na porosidade total e porque esta redução, possivelmente é provocada em ambos os casos pela aplicação de carga vertical.

Com relação a Figura 68, a Figura 69 e a Figura 70, pode-se perceber que o comportamento de redução da porosidade por MEV em comparação com a porosidade moldada ocorre de maneira semelhante à PIM, μ -CT, mas em maior magnitude, possivelmente pelo limite de detecção da análise de imagens que abrangeu uma faixa de macroporos um pouco menor do que a μ -CT, isto é, proporcionando menor resolução.

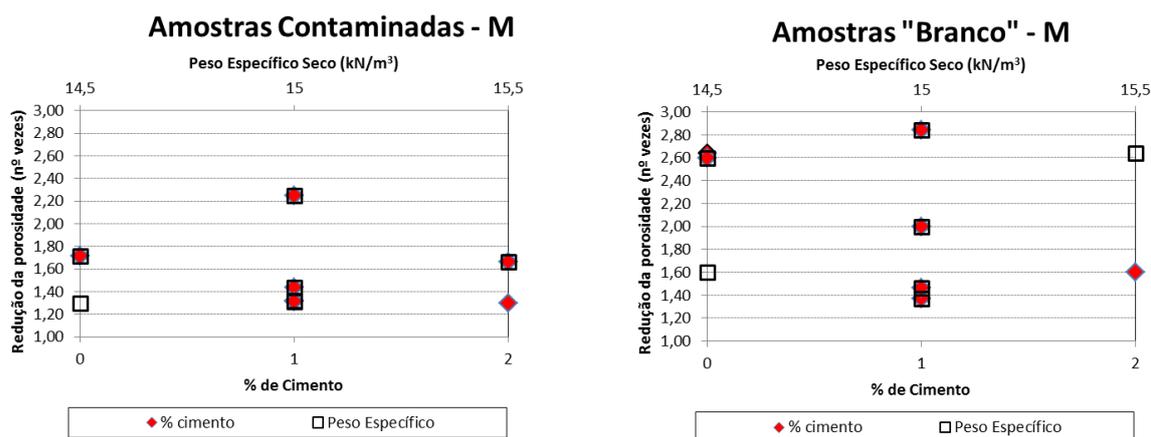


Figura 75: Avaliação dos efeitos das variáveis Peso Específico Seco e % de Cimento sobre a Redução da Porosidade medida por MEV – Amostras M - Branco e percoladas por contaminante

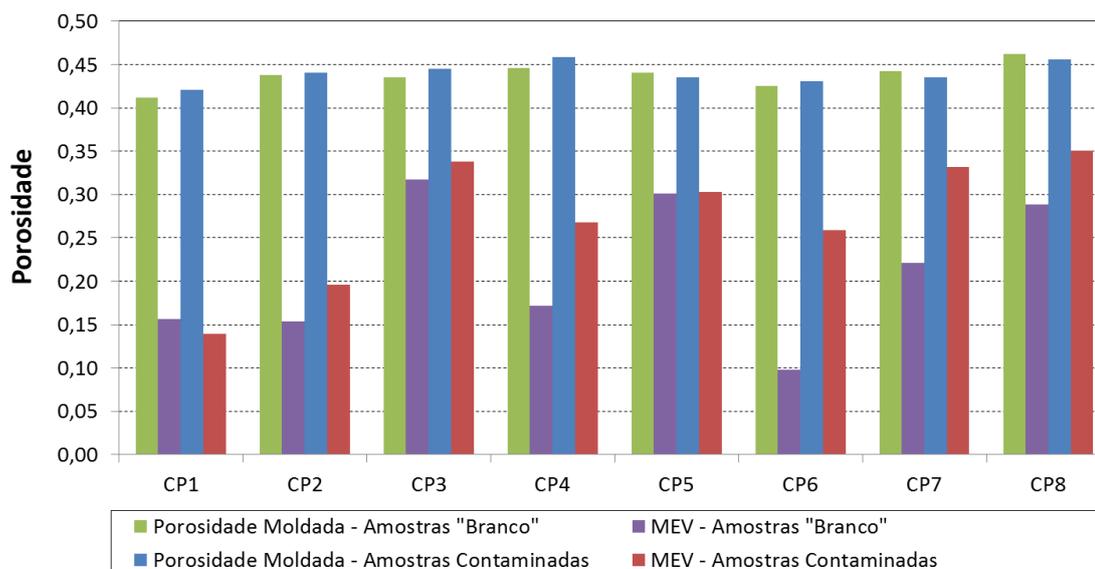


Figura 76: Comparação dos valores de porosidade moldada e após ensaio para as Amostras Meio “Branco” e Contaminadas - μ -CT

4.3.2 Avaliação de mudanças na composição química e mineralógica

Na sequência apresentam-se os resultados de avaliação da composição química, distribuição de fases e formação de novos compostos das amostras, através das técnicas de FRX, DRX, TG/DTA e MEV por EDS.

No caso das análises das amostras “branco”, os corpos de prova CP1B e CP8B apenas foram analisados integralmente, sem a divisão em camadas, por erro na coleta de amostra com quantidade significativa para análise individualizada. De certa forma, isto não caracterizou um problema, pois observando os resultados dos demais pontos fatoriais, CP4B e CP6B equivalentes em teor de cimento adicionado, não se observou diferença significativa entre as camadas.

4.3.2.1 Fluorescência de raios-x (FRX)

4.3.2.1.1 Amostras “Branco”

Da Tabela 28 a Tabela 45 apresentam-se os resultados da concentração dos principais óxidos e elementos químicos das amostras CP1B a CP8B, obtidos por meio de análise química de FRX. É importante salientar que os corpos de prova CP1B e CP8B apenas foram analisados integralmente, sem a divisão em camadas, por erro na coleta de amostra com quantidade significativa para análise individualizada.

Na Tabela 42 e na Tabela 43 apresenta-se resultados de análise do CP8B3d, o qual foi realizado sem a percolação de água, apenas com a imersão em água destilada, buscando-se avaliar a eficiência dos processos de hidratação e a influência da percolação sobre a lixiviação de Ca. Percebe-se uma pequena diferença entre o teor de Ca e CaO, sendo que nesta amostra que não foi percolada, o teor é levemente maior (cerca de 0,3 % comparando-se com a amostra CP6B com 2 % cimento - Tabela 38), o que pode indicar que durante o processo de hidratação, após os 3 dias de repouso e percolação por 7 dias, parte do Ca pode ter sido lixiviado. No entanto, apenas uma pequena parte pode ter sido lixiviada, o que garante que não houve problema com relação ao processo de hidratação, conforme também visualizado no balanço de massa das concentrações monitoradas do lixiviado, durante a avaliação do comportamento hidráulico.

Na Tabela 44 e na Tabela 45 também se apresenta uma análise em amostra de solo cimento anidro sem adição de água, contendo 1% e 2 % de cimento, para avaliação das composições originais sem a ocorrência dos processos de hidratação. Não observa-se diferença da composição das amostras “branco” analisadas, a não ser do teor de Ca e CaO que pode ter sido perdido com a percolação de água durante os 7 dias de hidratação.

Tabela 28: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1B e CP8B

Óxido	CP1B 0 % cimento	CP8B2 % cimento
SiO ₂	47,9	45,9
Fe ₂ O ₃	11,7	11,7
Al ₂ O ₃	26,6	26,7
CaO	<0,1	1,5
TiO ₂	1,7	1,8
K ₂ O	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1
MgO	0,4	0,6
P ₂ O ₅	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,88	11,08

Tabela 29: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1B e CP8B

Elementos	CP1B 0 % cimento	CP8B2 % cimento
Si	22,39	21,46
Fe	8,18	8,18
Al	14,08	14,13
Ca	<0,1	1,07
Ti	1,02	1,08
K	0,33	0,33
Zr	<0,1	<0,1
S	<0,1	<0,1
Mg	0,24	0,36
P	<0,1	<0,1
Mn	<0,1	<0,1
Na	<0,1	-
V	<0,1	<0,1
O	50,63	50,25
C	2,97	3,02

Tabela 30: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2B

Óxido	CP2BS 1 % Cimento	CP2BM 1 % Cimento	CP2BI 1 % Cimento
SiO ₂	46,2	45,2	45,7
Fe ₂ O ₃	12,3	12,6	12,4
Al ₂ O ₃	27,6	28,1	28,1
CaO	0,8	1,0	0,8
TiO ₂	1,9	1,8	1,8
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,5	0,5	0,5
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	9,97	10,03	10,03

Tabela 31: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2B

Elementos	CP2BS 1 % Cimento	CP2BM 1 % Cimento	CP2BI 1 % Cimento
Si	21,60	21,13	21,36
Fe	8,60	8,81	8,67
Al	14,61	14,87	14,87
Ca	0,57	0,71	0,57
Ti	1,14	1,08	1,08
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,30	0,30	0,30
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,03	49,86	50,01
C	2,72	21,13	2,74

Tabela 32: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3B

Óxido	CP3BS 1 % Cimento	CP3BM 1 % Cimento	CP3BI 1 % Cimento
SiO ₂	45,6	45,1	45,3
Fe ₂ O ₃	12,4	12,8	12,6
Al ₂ O ₃	28,2	28,0	27,9
CaO	0,8	1,0	1,0
TiO ₂	1,9	1,9	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	9,93	10,01	10,17

Tabela 33: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3B

Elementos	CP3BS 1 % Cimento	CP3BM 1 % Cimento	CP3BI 1 % Cimento
Si	21,32	21,08	21,18
Fe	8,67	8,95	8,81
Al	14,92	14,82	14,77
Ca	0,57	0,71	0,71
Ti	1,14	1,14	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	49,96	49,83	49,95
C	2,71	2,73	2,78

Tabela 34: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4B

Óxido	CP4BS 0 % Cimento	CP4BM 0 % Cimento	CP4BI 0 % Cimento
SiO ₂	47,8	48,6	47,3
Fe ₂ O ₃	12,2	12,0	12,6
Al ₂ O ₃	26,8	25,8	26,9
CaO	0,1	0,1	<0,1
TiO ₂	1,9	1,8	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,3	0,3	0,3
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,38	10,76	10,35

Tabela 35: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4B

Elementos	CP4BS 0% Cimento	CP4BM 0 % Cimento	CP4BI 0 % Cimento
Si	22,34	22,72	22,11
Fe	8,53	8,39	8,81
Al	14,18	13,65	14,24
Ca	0,07	0,07	0,07
Ti	1,14	1,08	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,18	0,18	0,18
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,00	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,47	50,60	50,35
C	2,83	2,94	2,82

Tabela 36: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5B

Óxido	CP5BS 1 % Cimento	CP5BM 1 % Cimento	CP5BI 1 % Cimento
SiO ₂	46,1	45,7	45,8
Fe ₂ O ₃	11,9	12,5	12,3
Al ₂ O ₃	27,9	27,8	27,6
CaO	0,9	0,9	1,0
TiO ₂	1,9	1,8	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	0,1
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,12	10,17	10,25

Tabela 37: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5B

Elementos	CP5BS 1 % Cimento	CP5BM 1 % Cimento	CP5BI 1 % Cimento
Si	21,55	21,36	21,41
Fe	8,32	8,74	8,60
Al	14,77	14,71	14,61
Ca	0,64	0,64	0,71
Ti	1,14	1,08	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,00	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,07	49,99	50,01
C	2,76	2,78	2,80

Tabela 38: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6B

Óxido	CP6BS 2 % Cimento	CP6BM 2 % Cimento	CP6BI 2 % Cimento
SiO ₂	46,9	46,6	46,1
Fe ₂ O ₃	12,3	12,5	12,2
Al ₂ O ₃	25,6	25,8	26,3
CaO	1,4	1,6	1,5
TiO ₂	1,9	1,7	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	0,1	0,1
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,80	10,72	10,85

Tabela 39: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6B

Elementos	CP6BS 2 % Cimento	CP6BM 2 % Cimento	CP6BI 2 % Cimento
Si	21,92	21,78	21,55
Fe	8,60	8,74	8,53
Al	13,55	13,65	13,92
Ca	1,00	1,14	1,07
Ti	1,14	1,02	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,00	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,17	50,09	50,11
C	2,95	2,93	2,96

Tabela 40: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7B

Óxido	CP7BS 1 % Cimento	CP7BM 1 % Cimento	CP7BI 1 % Cimento
SiO ₂	46,2	45,5	46,4
Fe ₂ O ₃	12,2	12,7	12,0
Al ₂ O ₃	28,0	28,1	28,0
CaO	0,7	0,7	0,7
TiO ₂	1,8	1,9	1,8
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	9,96	9,88	10,02

Tabela 41: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7B

Elementos	CP7BS 1 % Cimento	CP7BM 1 % Cimento	CP7BI 1 % Cimento
Si	21,60	21,27	21,69
Fe	8,53	8,88	8,39
Al	14,82	14,87	14,82
Ca	0,50	0,50	0,50
Ti	1,08	1,14	1,08
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,00	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,05	49,86	50,14
C	2,72	2,70	2,73

Tabela 42: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8BS3d

Óxido	CP8B3dS 2 % Cimento	CP8B3dM 2 % Cimento	CP8B3dI 2 % Cimento
SiO ₂	45,5	44,8	45,0
Fe ₂ O ₃	11,9	12,1	12,2
Al ₂ O ₃	27,1	27,8	27,6
CaO	1,8	1,8	1,8
TiO ₂	1,8	1,8	1,7
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	0,1	0,1	0,1
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,74	10,42	10,42

Tabela 43: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8BS3d

Elementos	CP8B3dS 2 % Cimento	CP8B3dM 2 % Cimento	CP8B3dI 2 % Cimento
Si	21,27	20,94	21,04
Fe	8,32	8,46	8,53
Al	14,34	14,71	14,61
Ca	1,29	1,29	1,29
Ti	1,08	1,08	1,02
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,04	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,00	0,00	0,00
V	0,06	0,06	0,06
O	50,04	49,83	49,83
C	2,93	2,84	2,84

Tabela 44: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x –Cimento Anidro

Óxido	1 % Cimento Anidro	2 % Cimento Anidro
SiO ₂	45,5	44,7
Fe ₂ O ₃	12,3	12,5
Al ₂ O ₃	28,4	28,0
CaO	0,8	1,8
TiO ₂	1,9	2,0
K ₂ O	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1
SO ₃	0,1	0,1
MgO	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1
Na ₂ O	-	-
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	9,88	9,88

Tabela 45: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x –Cimento Anidro

Elementos	1 % Cimento Anidro	2 % Cimento Anidro
Si	21,27	20,90
Fe	8,60	8,74
Al	15,03	14,82
Ca	0,57	1,29
Ti	1,14	1,20
K	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07
S	0,04	0,04
Mg	0,24	0,24
P	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08
Na	0,00	0,00
V	0,06	0,06
O	49,91	49,68
C	2,70	2,70

4.3.2.1.2 Amostras percoladas por contaminante

Da Tabela 46 a Tabela 61, apresentam-se os resultados da concentração dos principais óxidos e elementos químicos, respectivamente, das amostras CP1 a CP8, considerando as 3 camadas superior (S), meio (M) e inferior (I), percoladas por contaminante, obtidos por meio de análise química de FRX. Com análise às tabelas observa-se que há redução do teor de Ferro ou óxido de Fe das camadas superiores dos corpos de prova analisados, possivelmente pelo impacto do ataque ácido que promoveu a sua dissolução. Além disso, percebe-se também que o teor de Ca ou óxido de Ca (CaO), proveniente do cimento reduz nas camadas iniciais, possivelmente decorrente das mesmas reações de dissolução. Houve também o aumento do teor de SO₃, o qual possivelmente é resultado da reação do ácido sulfúrico com o solo e formação de outros compostos.

Tabela 46: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1

Óxido	CP1S 0 % Cimento	CP1M 0 % Cimento	CP1I0 % Cimento
SiO ₂	50,4	44,9	44,4
Fe ₂ O ₃	7,7	12,5	13,3
Al ₂ O ₃	25,6	25,7	25,7
CaO	< 0,1	< 0,1	0,1
TiO ₂	2,1	2,0	1,9
K ₂ O	0,4	0,5	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,7	1,8	1,7
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	< 0,1	0,1	0,1
Perda ao fogo	11,39	11,91	11,79

Tabela 47: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP1

Elementos	CP1S 0 % Cimento	CP1M 0 % Cimento	CP1I 0 % Cimento
Si	23,56	20,99	20,76
Fe	5,39	8,74	9,30
Al	13,55	13,60	13,60
Ca	0,07	0,07	0,07
Ti	1,26	1,20	1,14
K	0,33	0,42	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,68	0,72	0,68
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	51,78	50,75	50,52
C	3,11	3,25	3,22

Tabela 48: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2

Óxido	CP2S 1 % Cimento	CP2M 1 % Cimento	CP2I 1 % Cimento
SiO ₂	51,9	48,0	45,8
Fe ₂ O ₃	6,9	10,2	11,7
Al ₂ O ₃	25,7	25,3	25,5
CaO	0,1	0,2	0,3
TiO ₂	2,0	2,0	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,9	2,1	2,2
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Perda ao fogo	10,57	11,12	11,47

Tabela 49: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP2

Elementos	CP2S 1 % Cimento	CP2M 1 % Cimento	CP2I 1 % Cimento
Si	24,26	22,44	21,24
Fe	4,83	7,13	8,18
Al	13,60	13,39	13,50
Ca	< 0,1	0,14	0,21
Ti	1,2	1,2	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	< 0,1	0,1	< 0,1
S	0,76	0,84	0,88
Mg	0,24	0,24	0,24
P	<0,1	< 0,1	<0,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1
O	51,87	51,14	50,82
C	2,88	3,03	3,13

Tabela 50: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3

Óxido	CP3S 1 % Cimento	CP3M 1 % Cimento	CP3I 1 % Cimento
SiO ₂	52,4	49,9	46,1
Fe ₂ O ₃	6,6	9,2	11,1
Al ₂ O ₃	25,3	24,5	25,6
CaO	0,1	0,1	0,3
TiO ₂	2,1	1,7	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,9	2,1	2,4
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Perda ao fogo	10,66	11,43	11,51

Tabela 51: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP3

Elementos	CP3S 1 % Cimento	CP3M 1 % Cimento	CP3I 1 % Cimento
Si	24,5	23,33	21,55
Fe	4,62	6,43	7,76
Al	13,39	12,97	13,55
Ca	< 0,1	< 0,1	0,21
Ti	1,26	1,02	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	< 0,1	< 0,1	< 0,1
S	0,76	0,84	0,96
Mg	0,24	0,24	0,24
P	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1
O	51,96	51,55	50,99
C	2,91	3,12	3,14

Tabela 52: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4

Óxido	CP4S 1 % Cimento	CP4M 1 % Cimento	CP4I 1 % Cimento
SiO ₂	53,4	48,3	46,1
Fe ₂ O ₃	5,9	10,6	12,3
Al ₂ O ₃	25,4	25,6	25,5
CaO	<0,1	<0,1	<0,1
TiO ₂	2,0	1,9	1,8
K ₂ O	0,5	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,7	1,7	1,8
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	10,37	10,76	11,33

Tabela 53: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP4

Elementos	CP4S 1 % Cimento	CP4M 1 % Cimento	CP4I 1 % Cimento
Si	24,96	22,58	21,55
Fe	4,13	7,41	8,60
Al	13,44	13,55	13,50
Ca	0,07	0,07	0,07
Ti	1,20	1,14	1,08
K	0,42	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,68	0,68	0,72
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	51,98	50,99	50,72
C	2,83	2,94	3,09

Tabela 54: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5

Óxido	CP5S 1 % Cimento	CP5M 1 % Cimento	CP5I 1 % Cimento
SiO ₂	51,6	46,8	45,2
Fe ₂ O ₃	7,1	10,7	11,9
Al ₂ O ₃	25,4	25,6	25,2
CaO	< 0,1	0,3	0,4
TiO ₂	2,0	2,1	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,3
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,9	2,2	2,4
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Perda ao fogo	10,91	11,33	11,96

Tabela 55: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP5

Elementos	CP5S 1 % Cimento	CP5M 1 % Cimento	CP5I 1 % Cimento
Si	24,12	21,88	21,13
Fe	4,97	7,48	8,32
Al	13,44	13,55	13,34
Ca	< 0,1	0,21	0,29
Ti	1,20	1,26	1,14
K	0,33	0,33	0,25
Zr	< 0,1	< 0,1	< 0,1
S	0,76	0,88	0,96
Mg	0,24	0,24	0,24
P	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1
O	51,87	51,08	50,90
C	2,98	3,09	3,26

Tabela 56: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6

Óxido	CP6S 1 % Cimento	CP6M 1 % Cimento	CP6I 1 % Cimento
SiO ₂	49,1	43,8	41,4
Fe ₂ O ₃	8,0	11,0	13,2
Al ₂ O ₃	24,8	24,5	23,5
CaO	0,9	1,4	1,5
TiO ₂	1,9	1,8	1,7
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	2,9	4,0	4,4
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1
V ₂ O ₅	<0,1	<0,1	<0,1
Perda ao fogo	11,37	12,46	13,23

Tabela 57: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP6

Elementos	CP6S 1 % Cimento	CP6M 1 % Cimento	CP6I 1 % Cimento
Si	22,95	20,47	19,35
Fe	5,60	7,69	9,23
Al	13,13	12,97	12,44
Ca	0,64	1,00	1,07
Ti	1,14	1,08	1,02
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	1,16	1,60	1,76
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	51,65	51,14	50,84
C	3,10	3,40	3,61

Tabela 58: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7

Óxido	CP7S 1 % Cimento	CP7M 1 % Cimento	CP7I1 % Cimento
SiO ₂	49,4	44,4	42,5
Fe ₂ O ₃	8,1	11,5	12,6
Al ₂ O ₃	25,9	25,8	25,0
CaO	0,1	0,5	0,8
TiO ₂	1,9	2,0	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,4
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	1,9	2,5	3,0
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	0,1
Perda ao fogo	11,58	12,26	13,10

Tabela 59: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP7

Elemento	CP7S 1 % Cimento	CP7M 1 % Cimento	CP7I1 % Cimento
Si	23,09	20,76	19,87
Fe	5,67	8,04	8,81
Al	13,71	13,65	13,23
Ca	0,07	0,36	0,57
Ti	1,14	1,20	1,14
K	0,33	0,33	0,33
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,76	1,00	1,20
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	51,68	51,00	50,90
C	3,16	3,35	3,57

Tabela 60: Concentração dos principais óxidos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8

Óxido	CP8S 2 % Cimento	CP8M 2 % Cimento	CP8I 2 % Cimento
SiO ₂	49,9	45,1	42,1
Fe ₂ O ₃	7,1	9,4	11,1
Al ₂ O ₃	25,9	24,5	24,0
CaO	0,2	1,4	1,8
TiO ₂	2,0	1,9	1,9
K ₂ O	0,4	0,4	0,3
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1
SO ₃	2,0	3,8	4,4
MgO	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V ₂ O ₅	0,1	< 0,1	< 0,1
Perda ao fogo	11,88	12,85	13,63

Tabela 61: Concentração dos principais elementos em análise química por fluorescência de raios-x – CP8

Elemento	CP8S 2 % Cimento	CP8M 2 % Cimento	CP8I 2 % Cimento
Si	23,33	21,08	19,68
Fe	4,97	6,57	7,76
Al	13,71	12,97	12,70
Ca	0,14	1,00	1,29
Ti	1,20	1,14	1,14
K	0,33	0,33	0,25
Zr	0,07	0,07	0,07
S	0,80	1,52	1,76
Mg	0,24	0,24	0,24
P	0,04	0,04	0,04
Mn	0,08	0,08	0,08
Na	0,07	0,07	0,07
V	0,06	0,06	0,06
O	52,00	51,56	51,26
C	3,24	3,51	3,72

4.3.2.1.3 Comparações

A Figura 77, a Figura 78 e a Figura 79 apresentam, respectivamente, a comparação dos valores de teor de SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , SO_3 e Al_2O_3 , dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados), considerando as amostras Superior, Meio e Inferior. É importante salientar que as concentrações destes compostos obtidas refere-se à forma oxidável que pode ser obtida pela técnica de FRX, não refletindo a constituição química mineralógica do solo de origem.

Da Figura 80 a Figura 84 apresenta-se a avaliação dos efeitos das principais com relação a respostas que mostraram resultados importantes acerca das mudanças na composição química, tais como para os teores de Fe_2O_3 camada superior (Figura 80), CaO camada meio (Figura 81) e inferior (Figura 82) e SO_3 camada meio (Figura 83) e inferior (Figura 84).

Com análise dos resultados das figuras e tabelas observa-se que no caso das amostras “branco” o teor de SiO_2 permanece praticamente constante entre os corpos de prova e camadas analisadas. Percebe-se que quando há formação de compostos de Ca – CaO na forma oxidável - (nas amostras com cimento) reduzem-se os teores de SiO_2 , como é o caso dos CPs 2B, 3B, 5B, 6B e 7B e 8B. Para o CaO , observa-se que os maiores valores ocorrem para o CP6B e CP8B com 2 % de cimento, evidenciando que os compostos de Ca são resultado do

processo de hidratação do cimento. Os teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SO_3 mostraram-se constantes, sendo este último SO_3 , praticamente inexistente nas amostras.

Avaliando-se, porém, os resultados obtidos para as amostras percoladas por contaminante observa-se um comportamento um pouco diferente. Com relação à concentração de SiO_2 , observa-se disparidade nos valores entre as camadas superior, meio e inferior, sendo a camada superior detentora dos maiores valores, seguida da camada meio e inferior.

Comparando-se os valores de CaO , entre as amostras e camadas, observa-se que os maiores valores se encontram na camada inferior, seguido da camada meio e superior. Observa-se também maiores valores, em amostras cimentadas como o CP6 e CP8. Comparando-se a magnitude dos valores com as amostras “Branco”, percebe-se que até as amostras não cimentadas apresentam valores de CaO , evidenciando a formação de compostos de Ca devido à percolação ácida, podendo ser resultado de ataque à estrutura dos argilominerais, com liberação de Ca e reação deste com outros compostos. O fato de que menores concentrações de CaO são observadas nas camadas superiores ocorre apenas nas amostras cimentadas permitindo concluir que o ataque do contaminante pode dissolver o produto cimentante e compostos de Ca gerado nas primeiras camadas dos corpos de prova com maior intensidade, favorecendo a lixiviação para as camadas inferiores. Isso pode ser a explicação também da maior redução da microporosidade observada nas camadas inferiores dos corpos de prova percolados por contaminante. Essa dissolução de compostos de Ca, observada na forma oxidável de CaO - também explica a redução da resistência à compressão do cimento, observada na avaliação do comportamento mecânico das amostras em contato com solução ácida.

No caso do comportamento do Fe_2O_3 entre as camadas e amostras, observa-se o comportamento é inverso do SiO_2 . Ou seja, ocorre menor teor nas camadas superiores (Figura 80), seguindo de meio e inferior, evidenciando claramente que o ataque ácido sobre a estrutura de argilominerais e óxidos promove a dissolução e lixiviação. Provavelmente esta seja a explicação pela qual nestas amostras visualiza-se maiores concentrações de SiO_2 , o que decorre de um balanço de massa dos compostos presentes. Essa explicação pode ser corroborada, comparando-se os valores de SiO_2 e Fe_2O_3 no CP4, que é a amostras que apresenta menor valor de Fe_2O_3 e consequente maior de SiO_2 , dentre todas as demais amostras. Este resultado corrobora o que foi visualizado no comportamento hidráulico e da microporosidade, para o CP4, que foi o corpo de prova que recebeu maior variação da condutividade hidráulica e menor redução da microporosidade, em função do maior ataque ácido sofrido.

No caso do teor de SO_3 , para as amostras percoladas principalmente para as amostras meio e inferior (Figura 83 e Figura 84), observam-se valores bem maiores comparados aos ensaios “Branco” que indicaram valores praticamente inexistentes (0,1 %). Observam-se maiores valores nas amostras CP6 e CP8, com 2 % de cimento, seguido das amostras CP2, CP3, CP5 e CP7 com 1 % de cimento. Observa-se, portanto, que o ataque de ácido sulfúrico reage com a fase cimentante e provavelmente forma compostos de Ca e S, fato que também explica os maiores valores de CaO (Figura 81 e Figura 82) dentre os mesmos CPs mencionados, em especial aos CP6 e CP8.

No caso dos teores de Al_2O_3 , não se observam variações das concentrações entre as camadas e amostras, comprovando que esta fração química dos argilominerais e óxidos não é impactada de maneira significativa pelo ataque ácido. Isso evidencia que a fase de argilominerais é menos atacada que a fase óxido, pelo fato do Al_2O_3 predominar mais nos argilominerais em octaedros de alumínio e pelo fato de ter se observado o forte impacto no Fe_2O_3 , na forma de Hematita, que é um óxido.

Observando-se estes resultados, em especial para o Fe_2O_3 , CaO e SO_3 , que refletem o ataque ácido, pode-se comprovar, principalmente pela análise da Figura 80 a Figura 84, que a variável peso específico não influencia nos resultados e de maneira geral, pode-se sintetizar que a presença de cimento favorece as maiores concentrações destes óxidos, parecendo influenciar de maneira a ocasionar um menor impacto, quando de sua presença, pois além de possível reação Ca oriundo do cimento com S, nas camadas meio e inferior, pode retardar a solubilização de Fe_2O_3 na camada superior, como pode ser observado nos CP6, em comparação com o CP4, com 0 % de cimento, por exemplo. No entanto, este comportamento parece muito discreto e ocorre apenas quando comparados estas duas amostras (Figura 77). Dessa maneira, pode-se dizer que a presença do cimento em baixos teores, é pouco eficiente na neutralização do impacto do ataque ácido, tendo-se que se avaliar com cuidado, pois pode haver sua solubilização e formação de novos compostos que podem ser mais tóxicos.

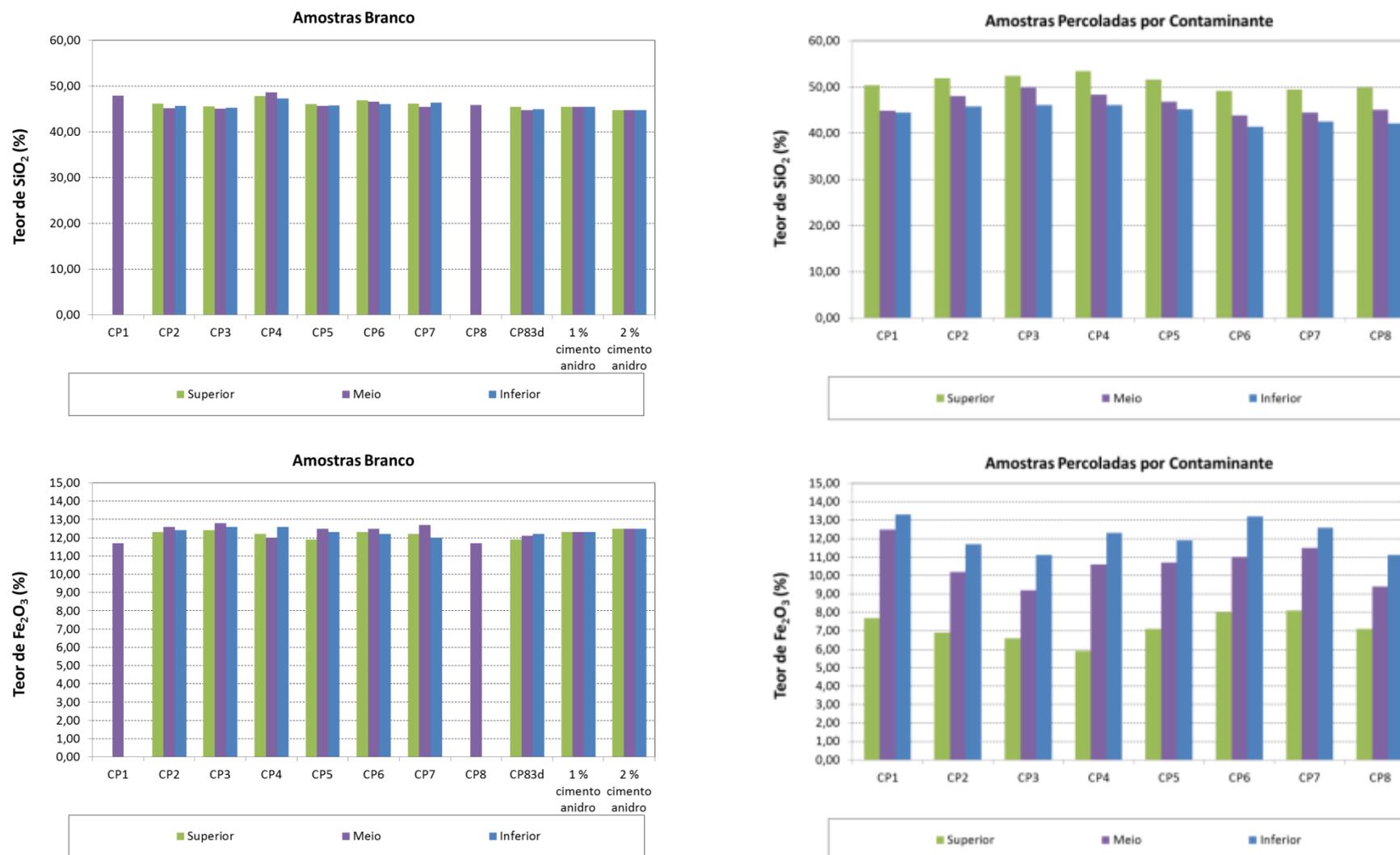


Figura 77: Comparação dos valores de teor de SiO₂ e Fe₂O₃ dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados)

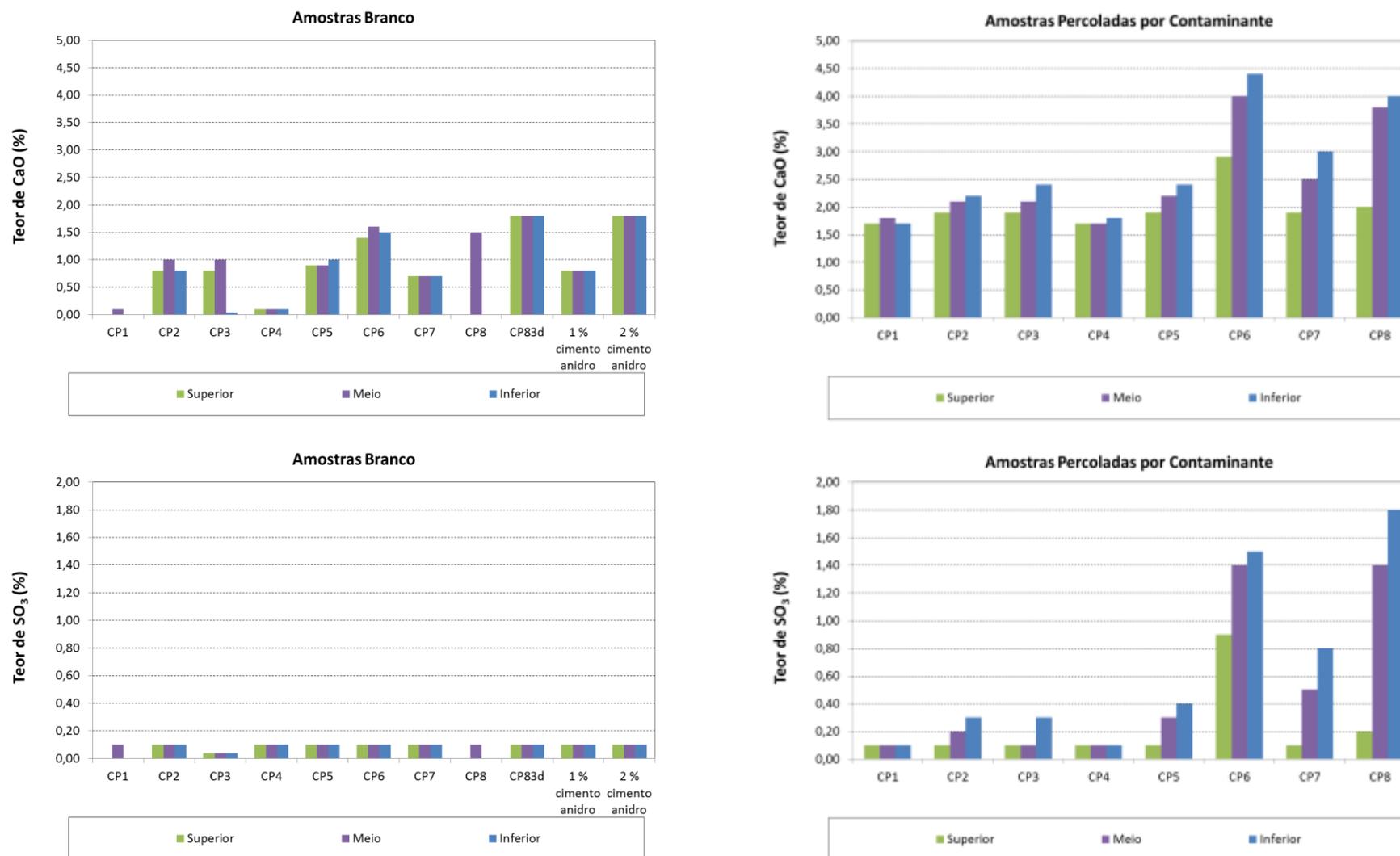


Figura 78: Comparação dos valores de teor de CaO e SO₃ dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados)

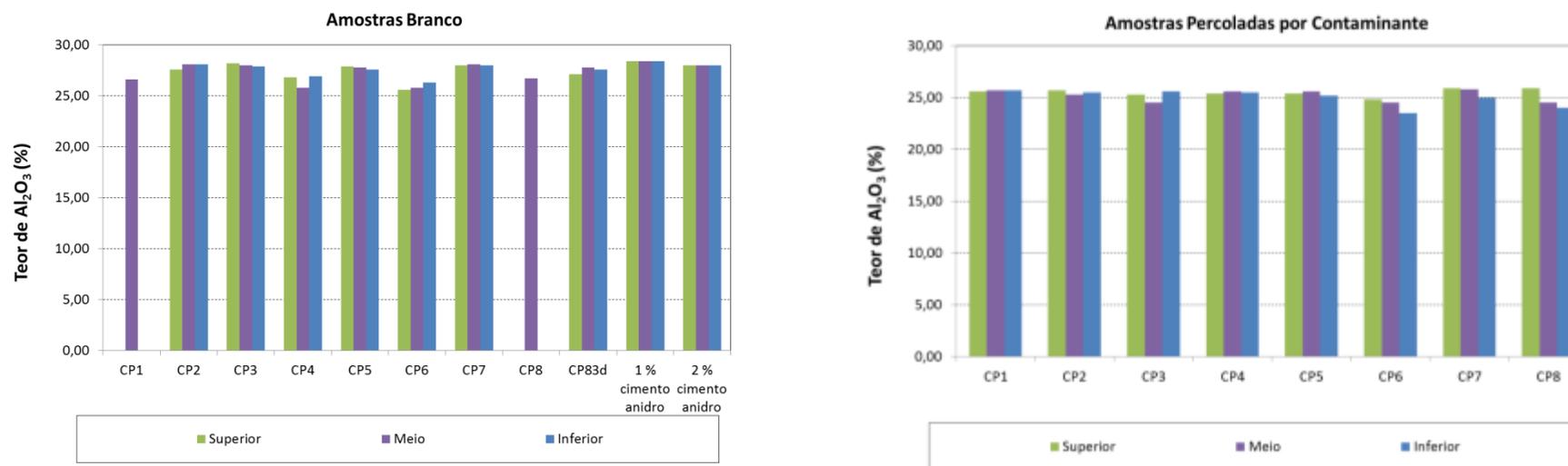


Figura 79: Comparação dos valores de teor de Fe_2O_3 dos ensaios “Branco” e percolados por contaminante (contaminados)

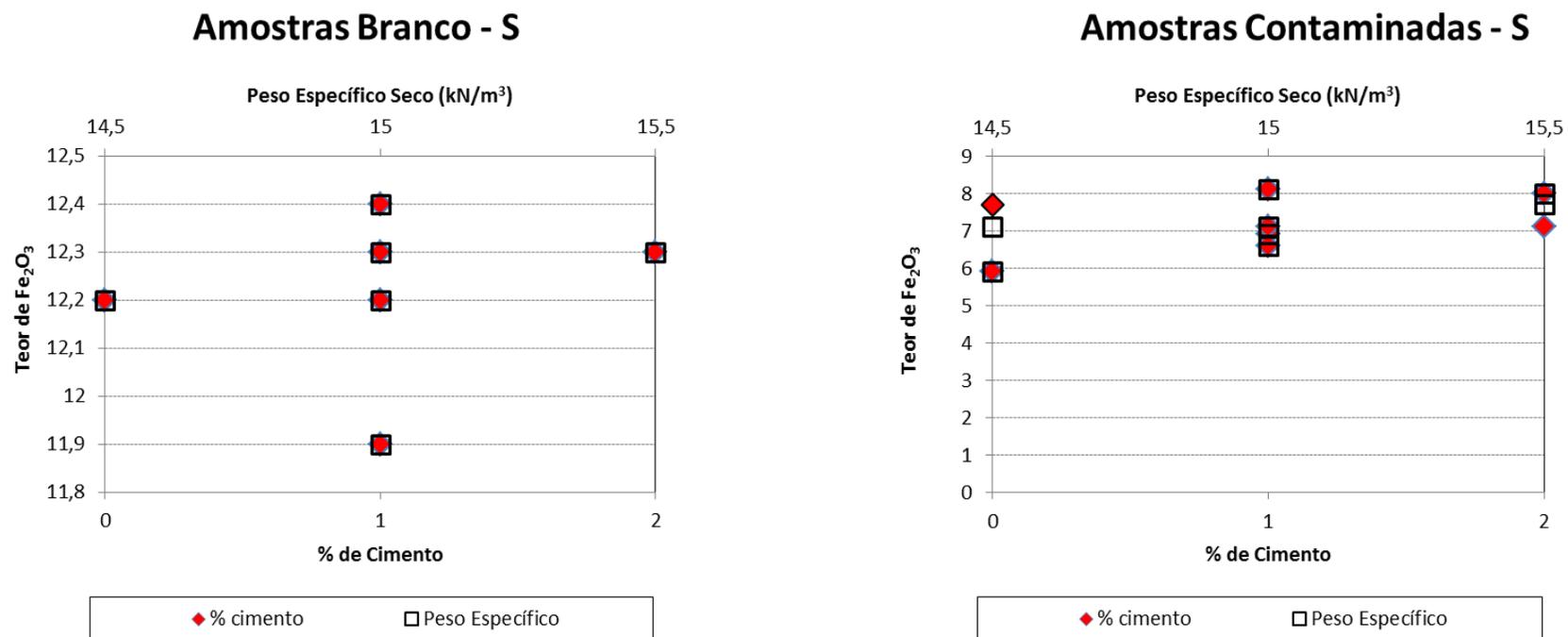
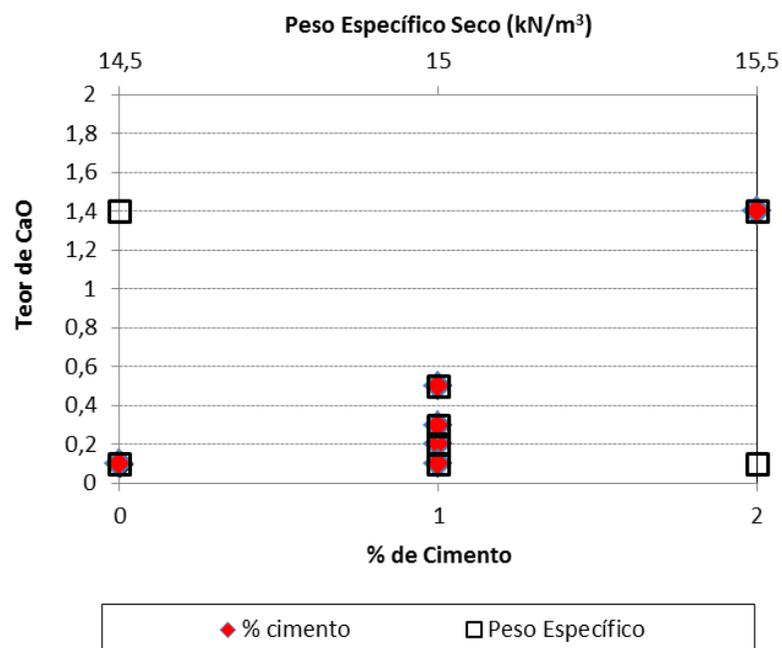


Figura 80: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de Fe₂O₃ – Camada Superior

Amostras Contaminadas - M



Amostras Branco - M

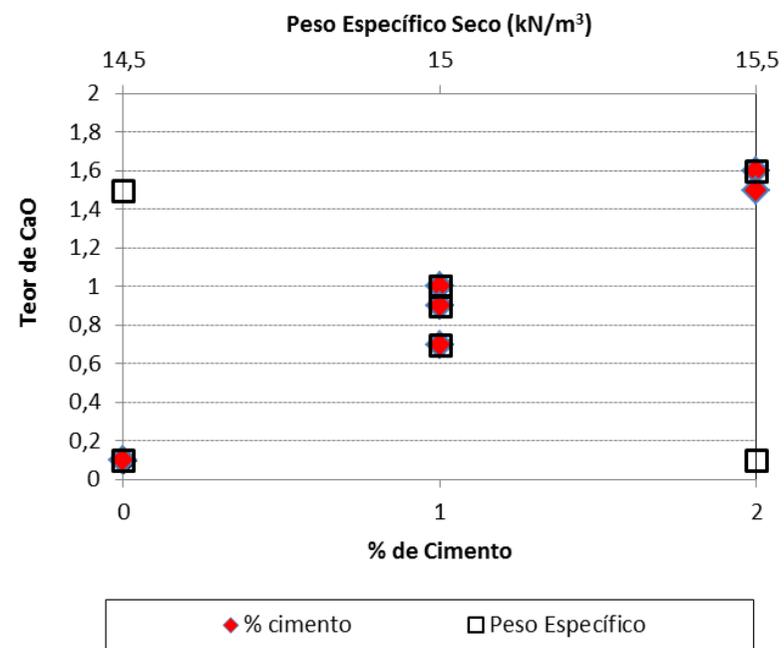
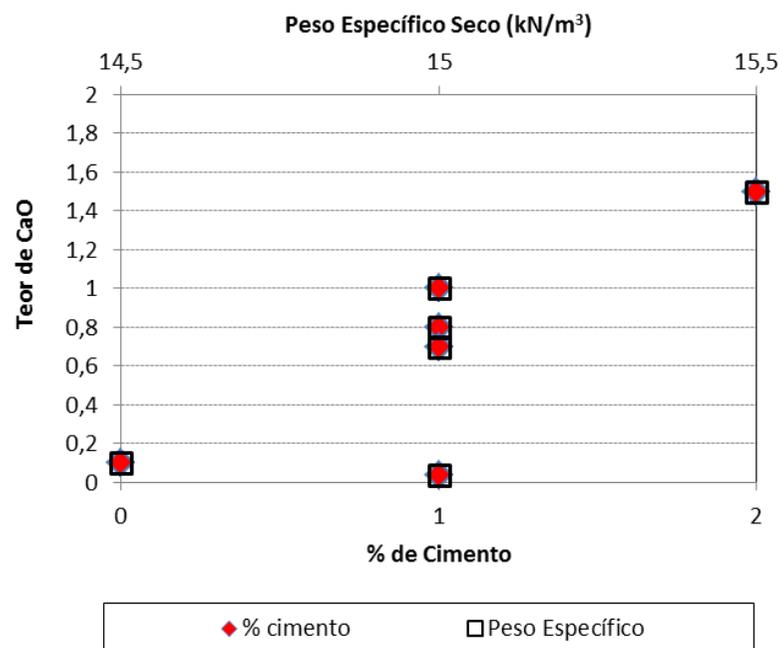


Figura 81: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de CaO – Camada Meio

Amostras Branco - I



Amostras Contaminadas - I

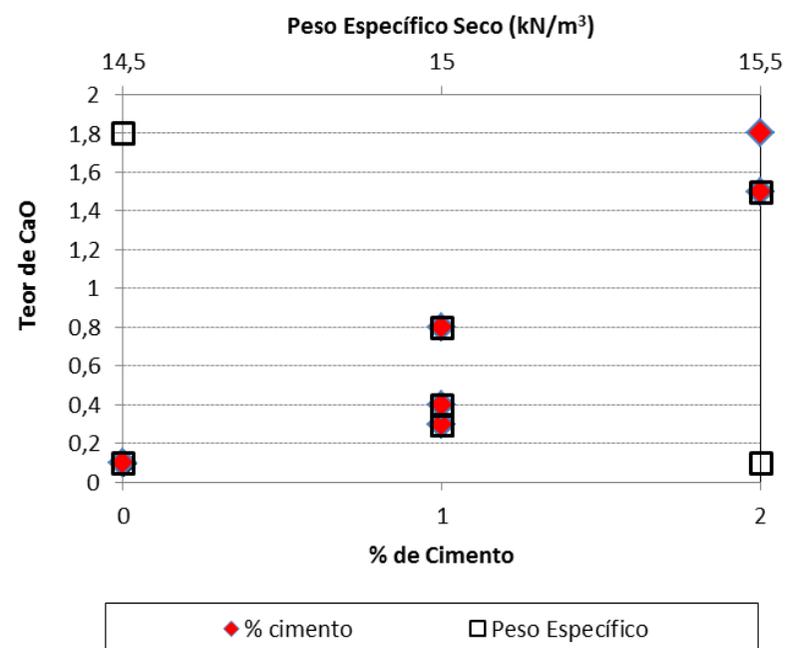
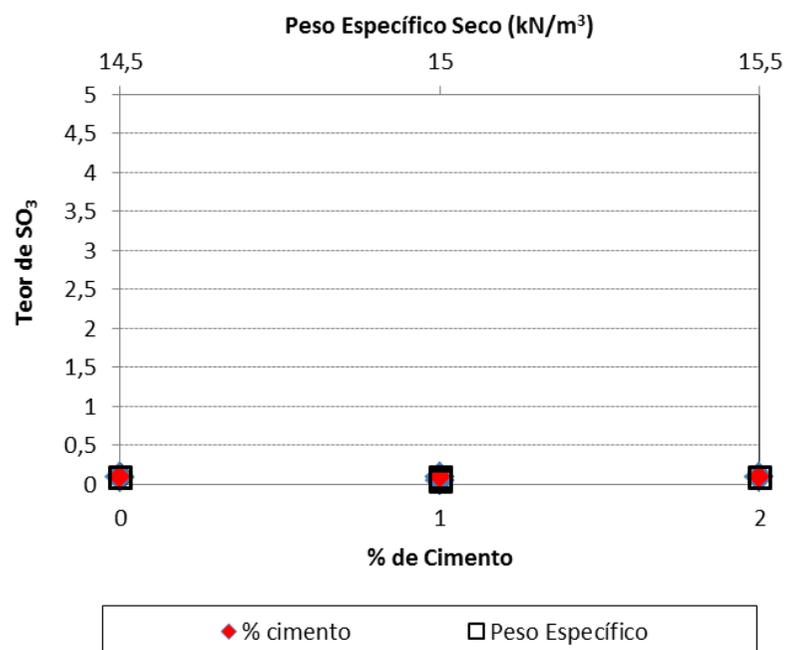


Figura 82: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de CaO – Camada Inferior

Amostras Branco - M



Amostras Contaminadas - M

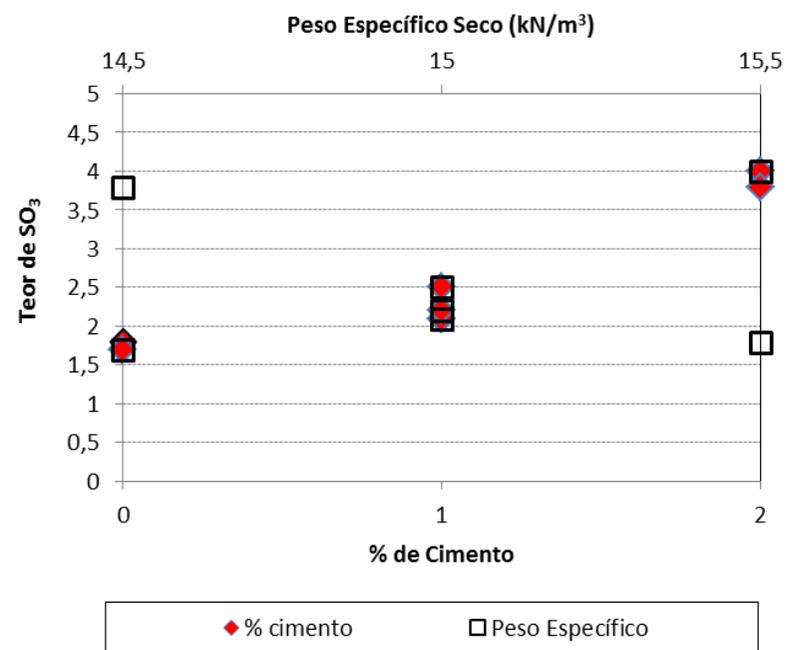


Figura 83: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de SO₃ – Camada Meio

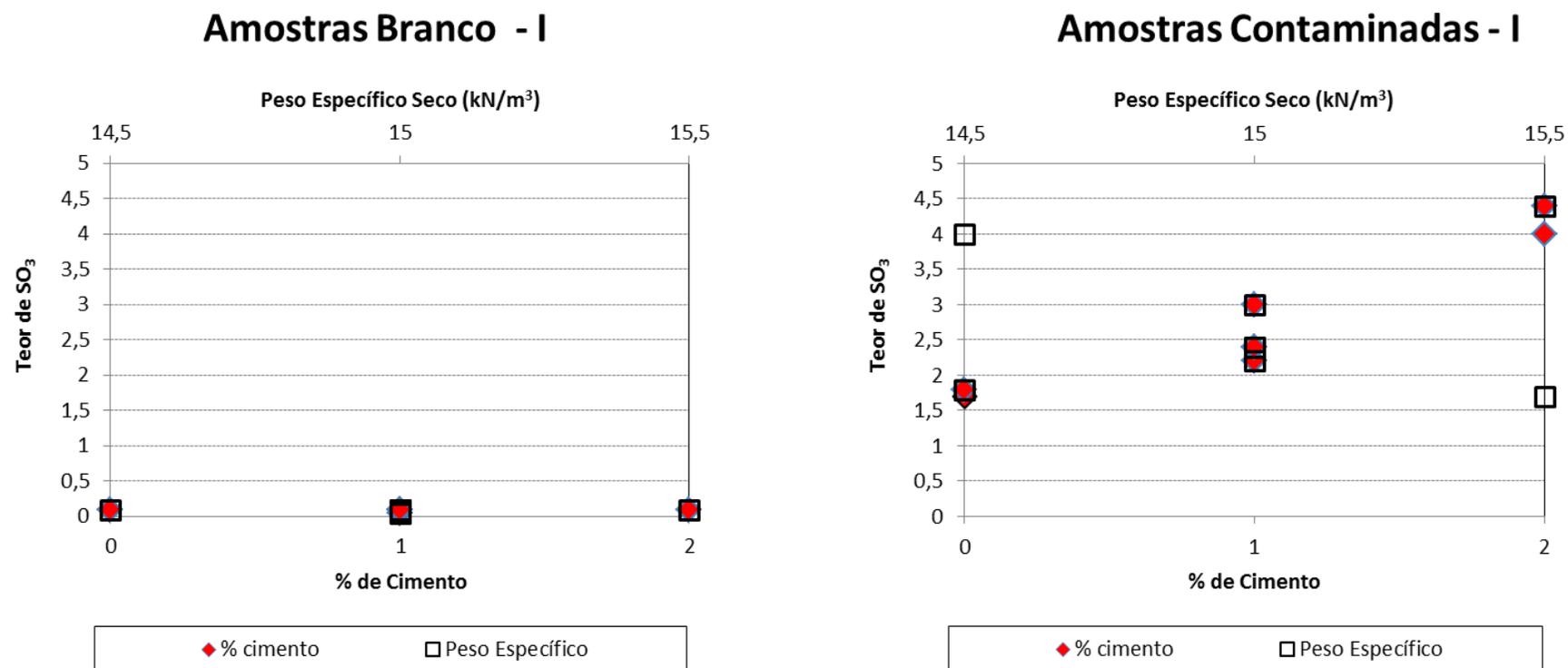


Figura 84: Avaliação dos efeitos das variáveis peso específico e cimento nas amostras “branco” e percoladas por contaminante com relação ao teor de SO₃ – Camada Inferior

4.3.2.2 Difractometria de raios-x (DRX)

Da Figura 85 a Figura 100 apresentam-se os resultados da análise de DRX das amostras “branco” CP1B a CP8B, cada uma delas comparadas com sua amostra equivalente percolada por contaminante CP1 a CP8. Com análises às figuras das amostras “branco” observa-se basicamente que a composição cristalina e mineralógica não difere nas amostras com cimento em comparação com e sem cimento, e entre todas as amostras CP1B a CP8B. Em geral, os minerais identificados foram Caolinita, Hematita, Quartzo e Calcita (CaCO_3), a qual possivelmente não é oriunda do cimento, em função de que não é formada pelo processo de hidratação. É importante salientar que para os corpos de prova CP1B e CP8B apenas foram analisados integralmente, sem a divisão em camadas, por erro na coleta de amostra com quantidade significativa para análise individualizada.

Na Figura 101 apresenta-se resultados de análise do CP8B3d, o qual foi realizado sem a percolação, apenas com a imersão em água destilada, buscando-se avaliar a eficiência dos processos de hidratação e a influência do processo de percolação sobre a lixiviação de Ca. Na Figura 102 e na Figura 103 também se apresenta uma análise em amostra de solo cimento anidro sem adição de água, contendo 1% e 2 % de cimento, para avaliação das composições originais sem a ocorrência dos processos de hidratação. Observa-se que não há diferenças aparentes na constituição mineralógica destas amostras.

Com análises às figuras relacionadas às amostras percoladas por contaminante observa-se basicamente que a composição cristalina e mineralógica não difere dentre as amostras percoladas, entre as camadas e também em comparação com as amostras “Branco”, possivelmente porque a mineralogia da microestrutura não foi impactada pela percolação ácida ou este impacto não resultou em modificação significativa dos picos e, quanto à intensidade e localização (posição 2θ). Nestas análises, os minerais identificados foram os mesmos que nas amostras “Branco”: Caolinita, Hematita, Quartzo e Calcita (CaCO_3). Devido aos baixos teores de cimento ensaiados não foram detectados produtos cimentantes oriundos do processo de hidratação.

Apenas nas amostras que sofreram possivelmente mais impacto do contaminante, tais como o CP4, o qual apresentou maior redução da condutividade hidráulica no comportamento macroscópico e também maior redução da quantidade de microporos, observou-se que os dois primeiros picos do óxido de Fe – hematita ($2,69 \text{ \AA} - 2,51 \text{ \AA}$) reduzem discretamente, nas camadas S, o que corrobora, também, com o resultado visualizado nas quantidades de Fe_2O_3 , na técnica de FRX.

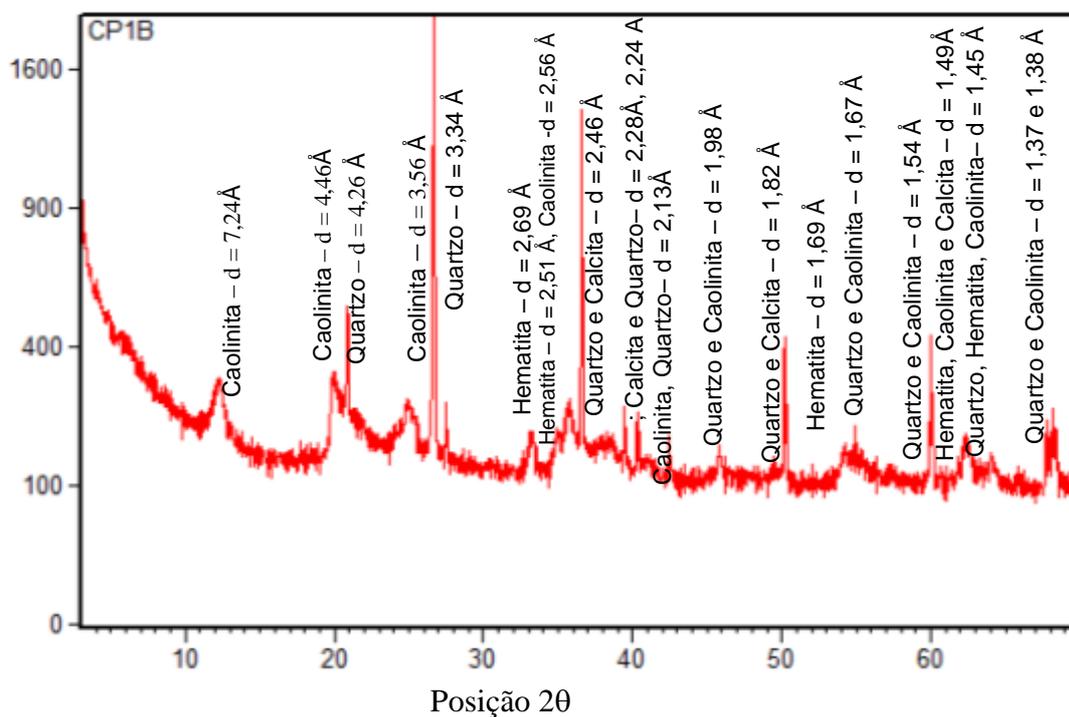
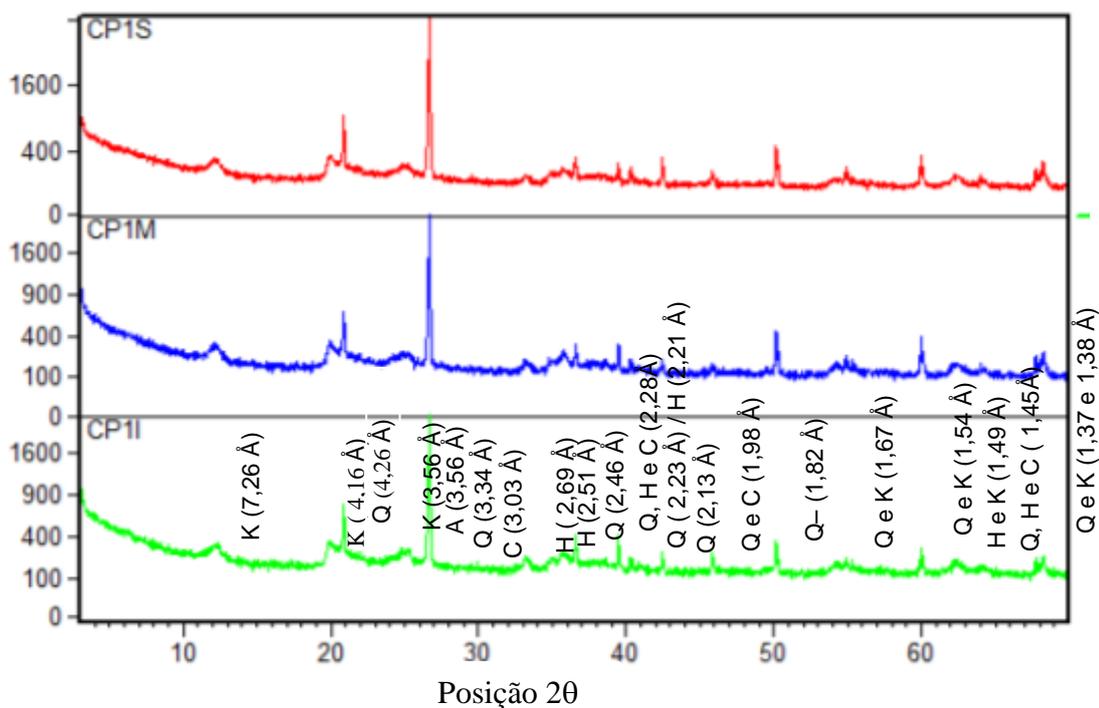
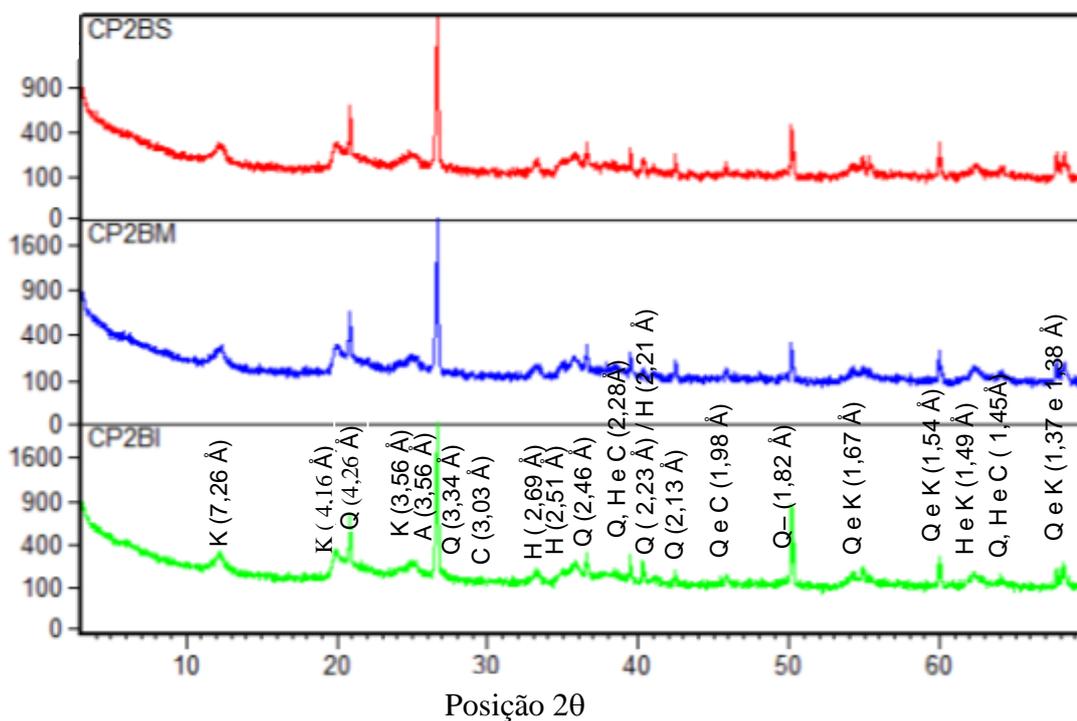


Figura 85: Análise de DRX da amostra “branco” CP1B



*K – Caolinita; Q – Quartzo; A – Anatásio; C – Carbonato de cálcio; H – Hematita.

Figura 86: Análise de DRX da amostra CP1



*K – Caolinita; Q – Quartzo; A – Anatásio; C – Carbonato de cálcio; H – Hematita;

Figura 87: Análise de DRX da amostra CP2B

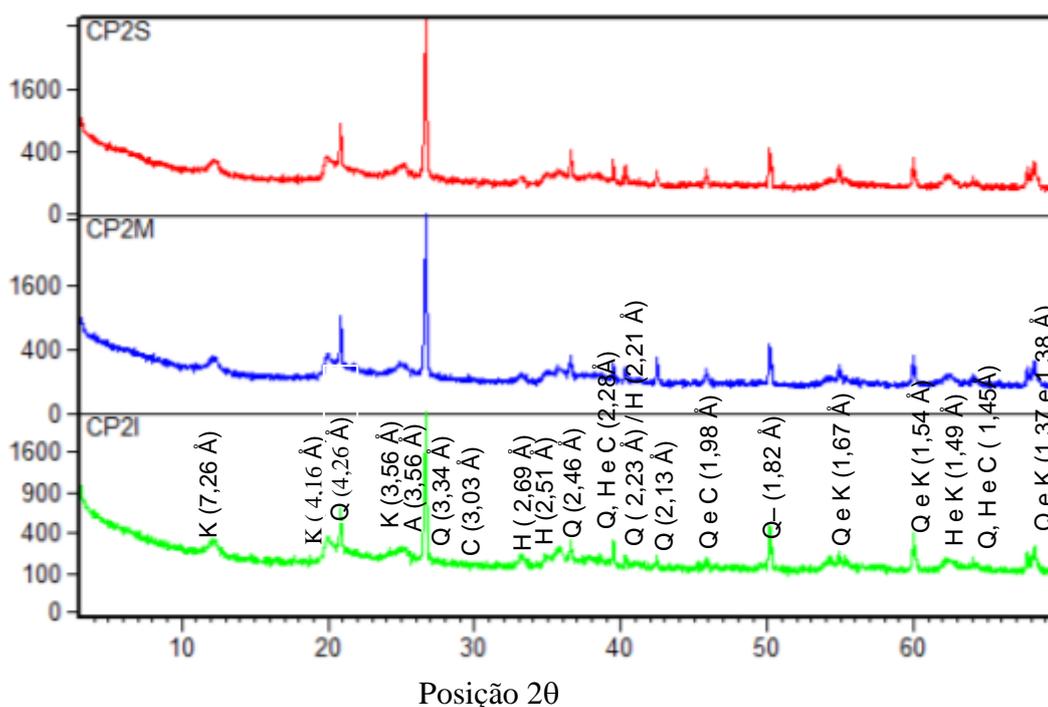


Figura 88: Análise de DRX da amostra CP2

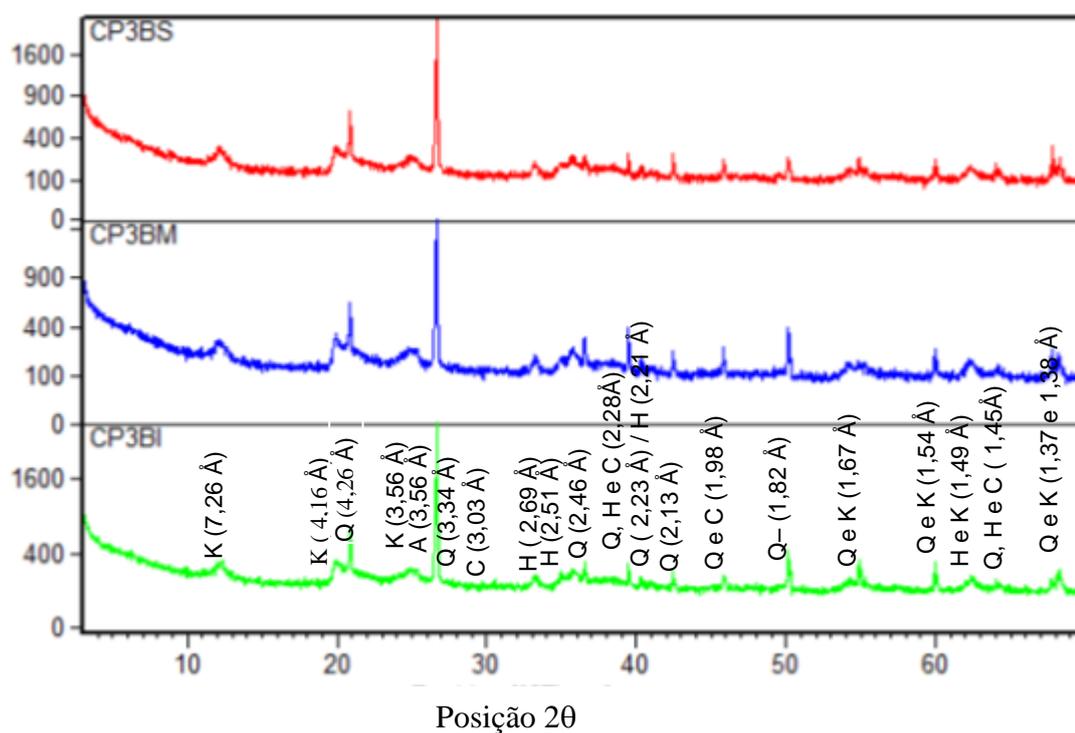


Figura 89: Análise de DRX da amostra CP3B

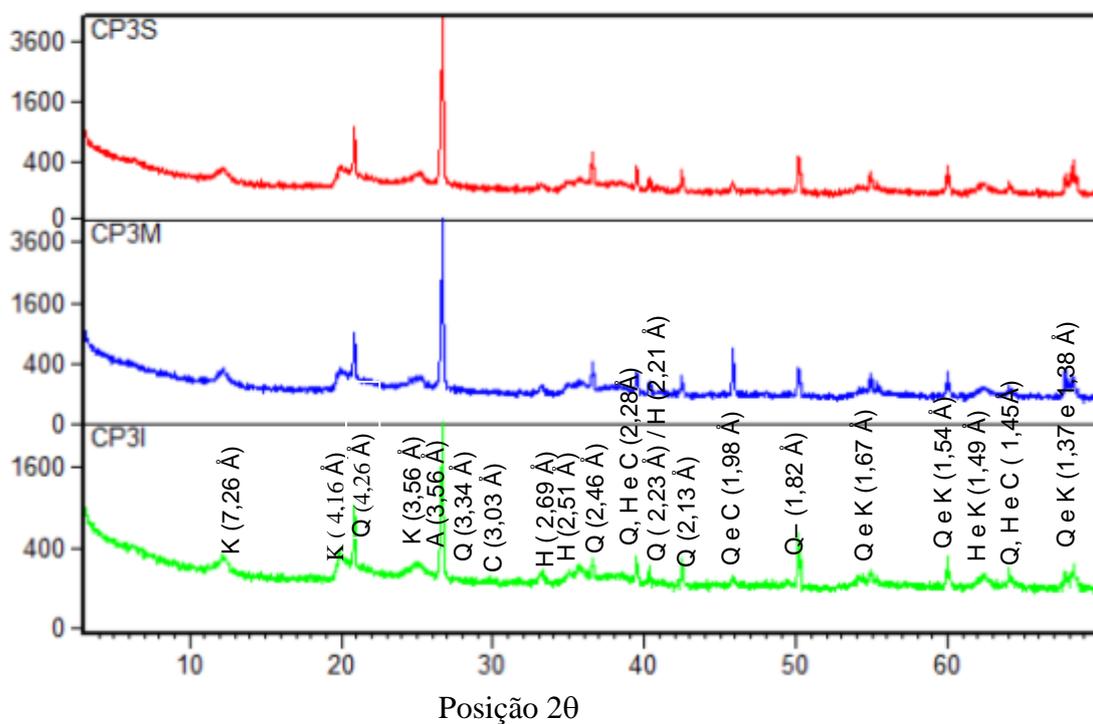


Figura 90: Análise de DRX da amostra CP3

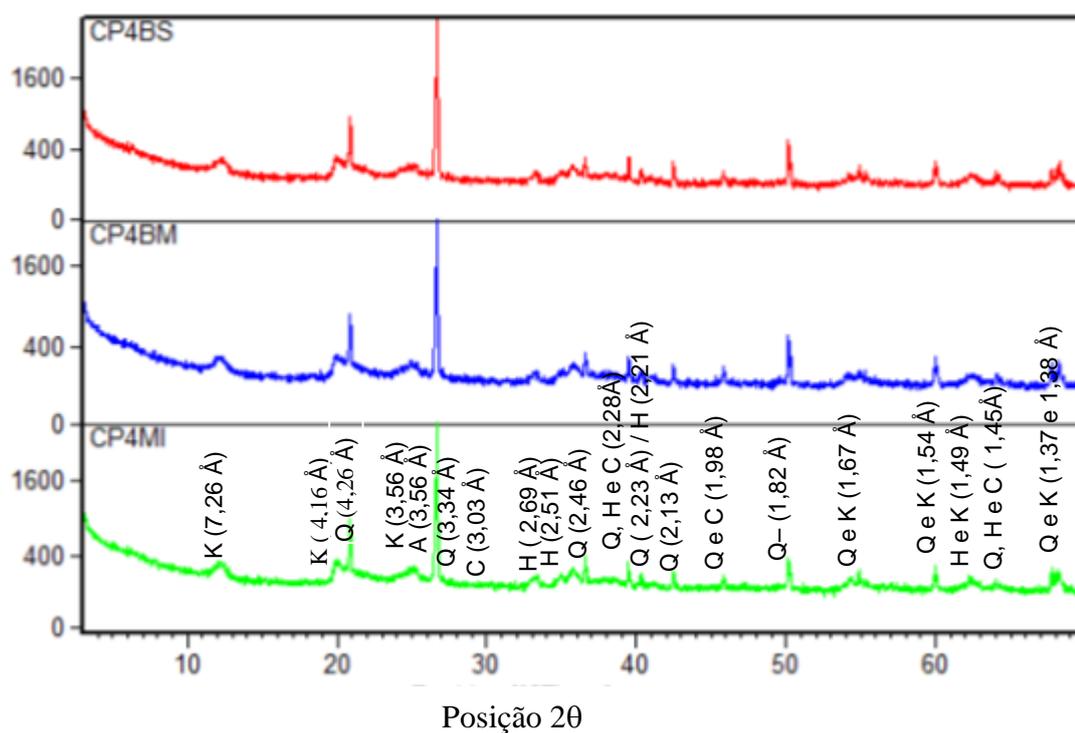


Figura 91: Análise de DRX da amostra CP4B

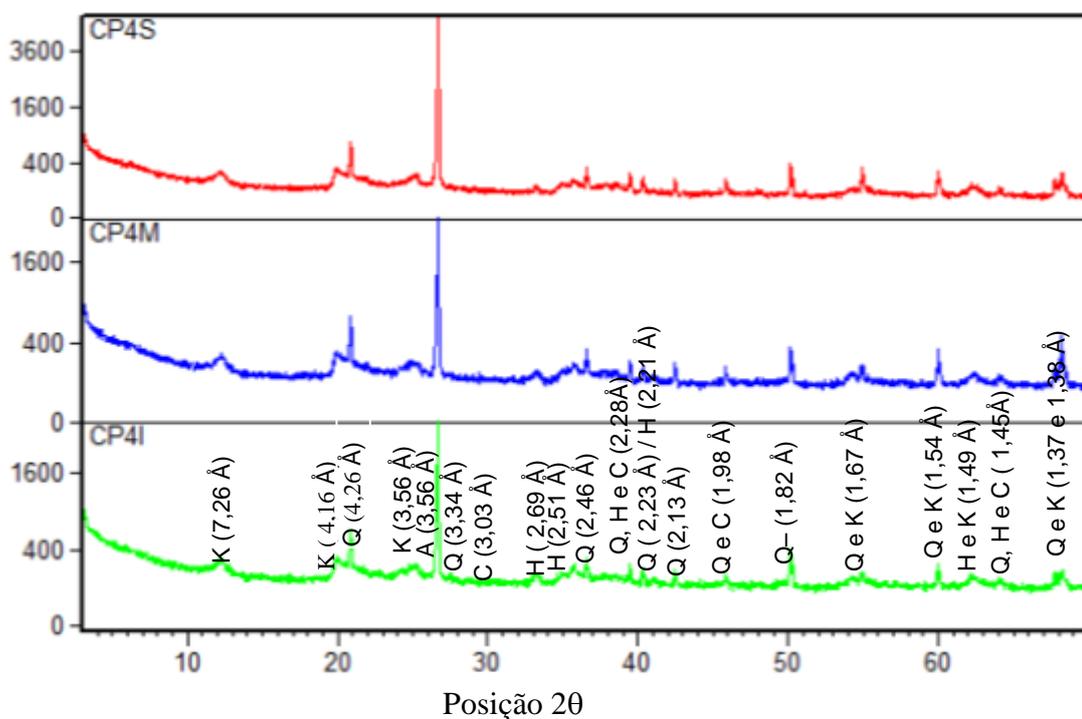


Figura 92: Análise de DRX da amostra CP4

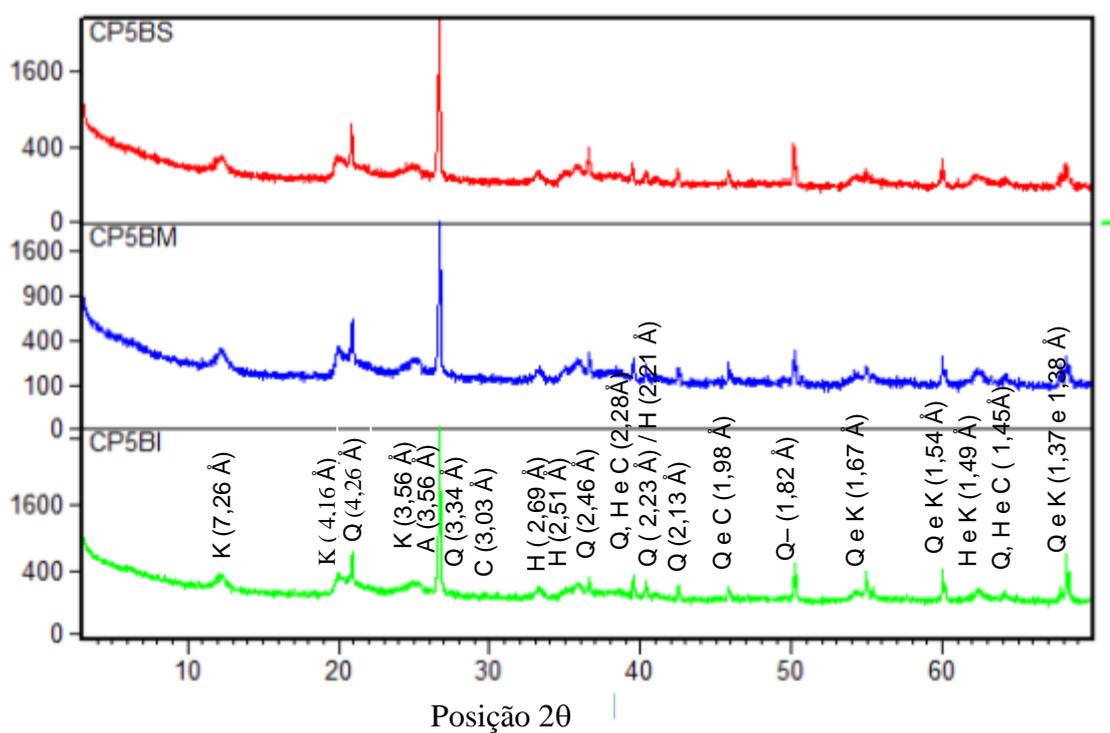


Figura 93: Análise de DRX da amostra CP5B

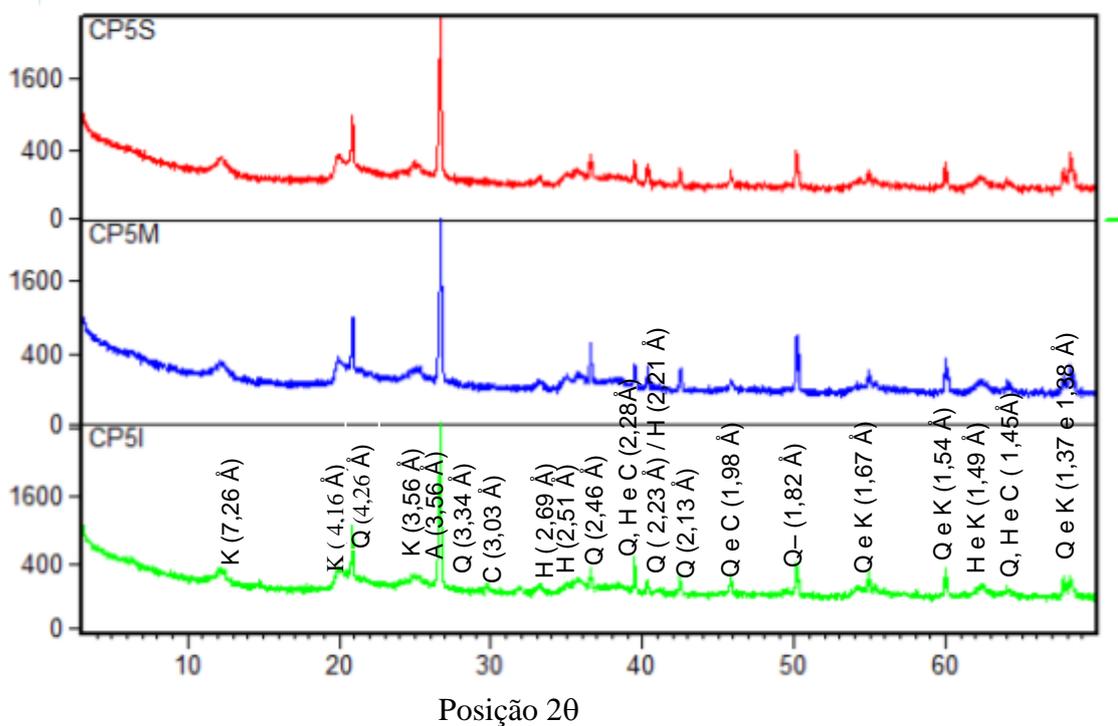


Figura 94: Análise de DRX da amostra CP5

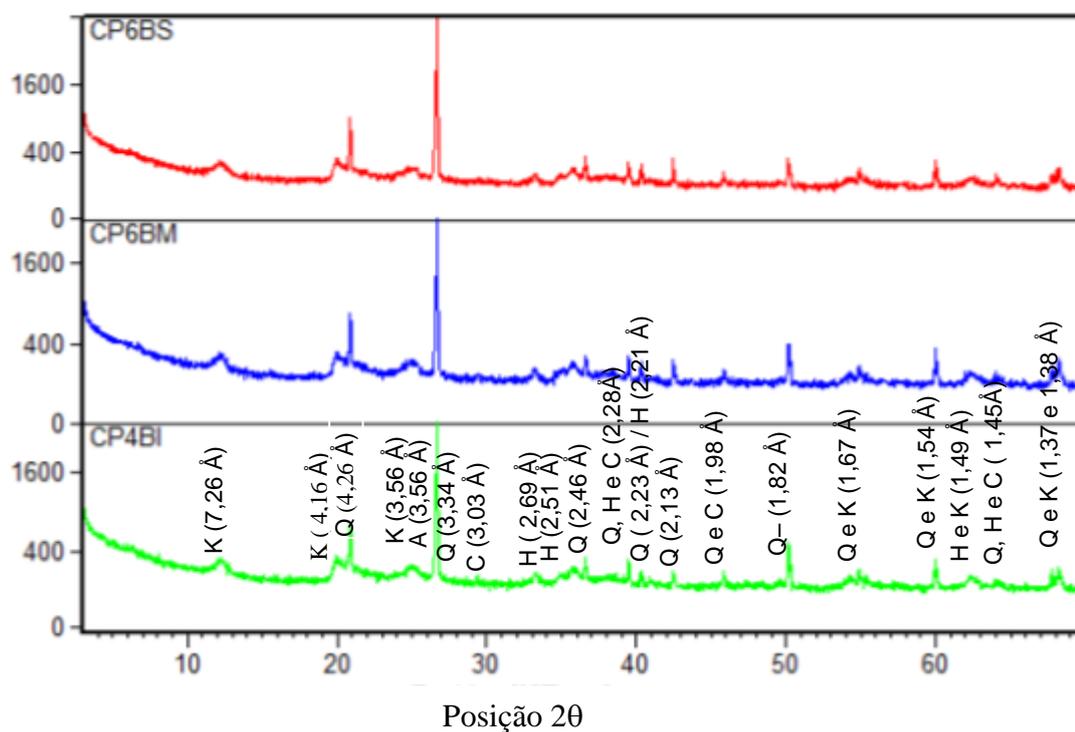


Figura 95: Análise de DRX da amostra CP6B

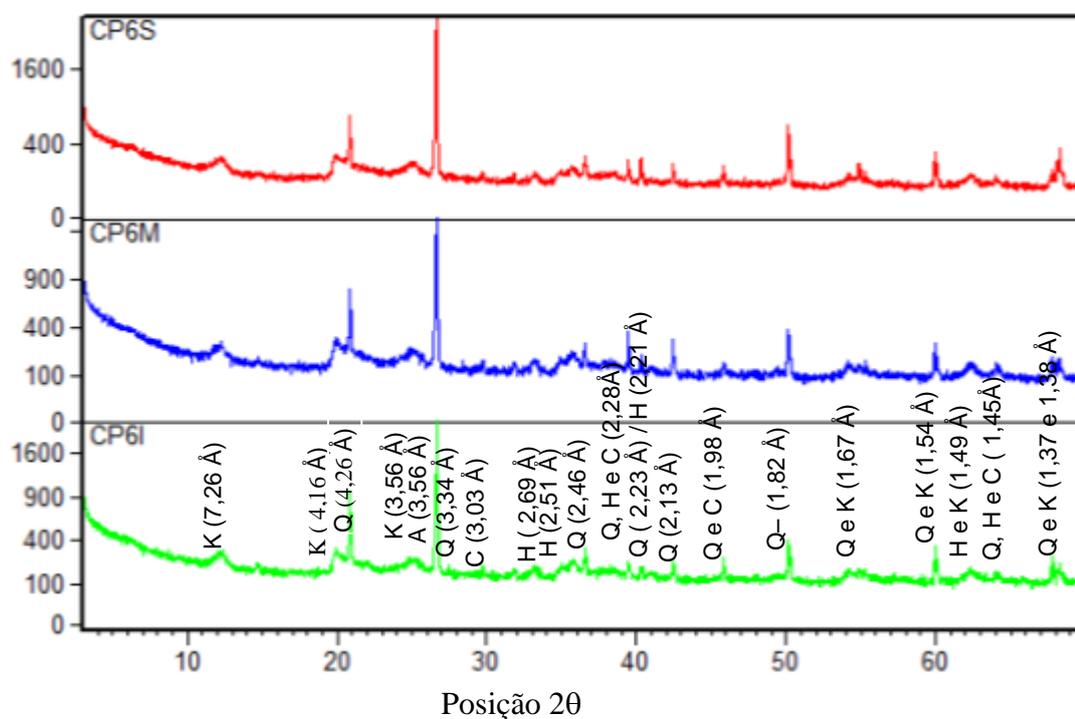


Figura 96: Análise de DRX da amostra CP6

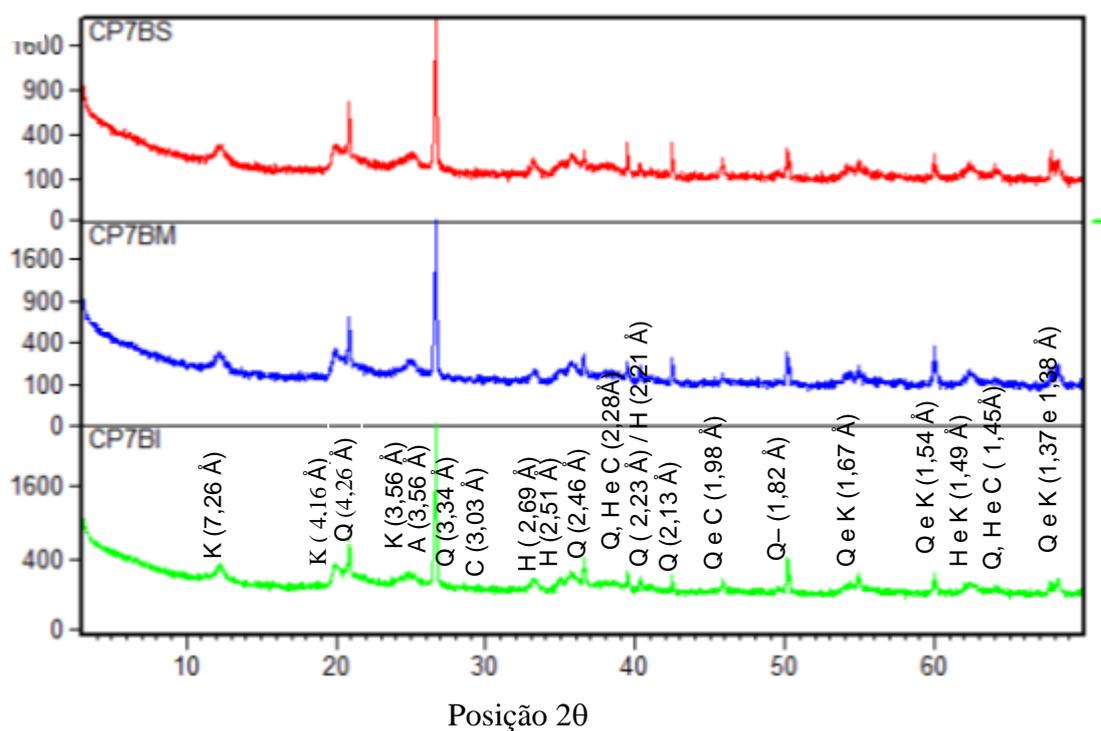


Figura 97: Análise de DRX da amostra CP7B

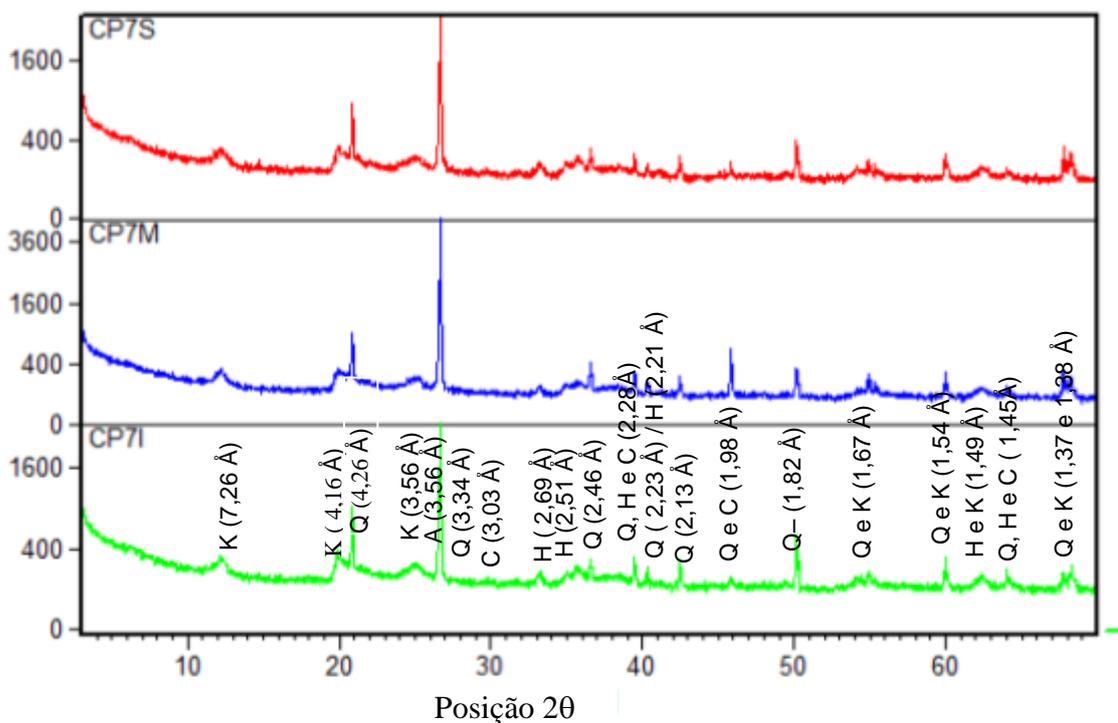


Figura 98: Análise de DRX da amostra CP7

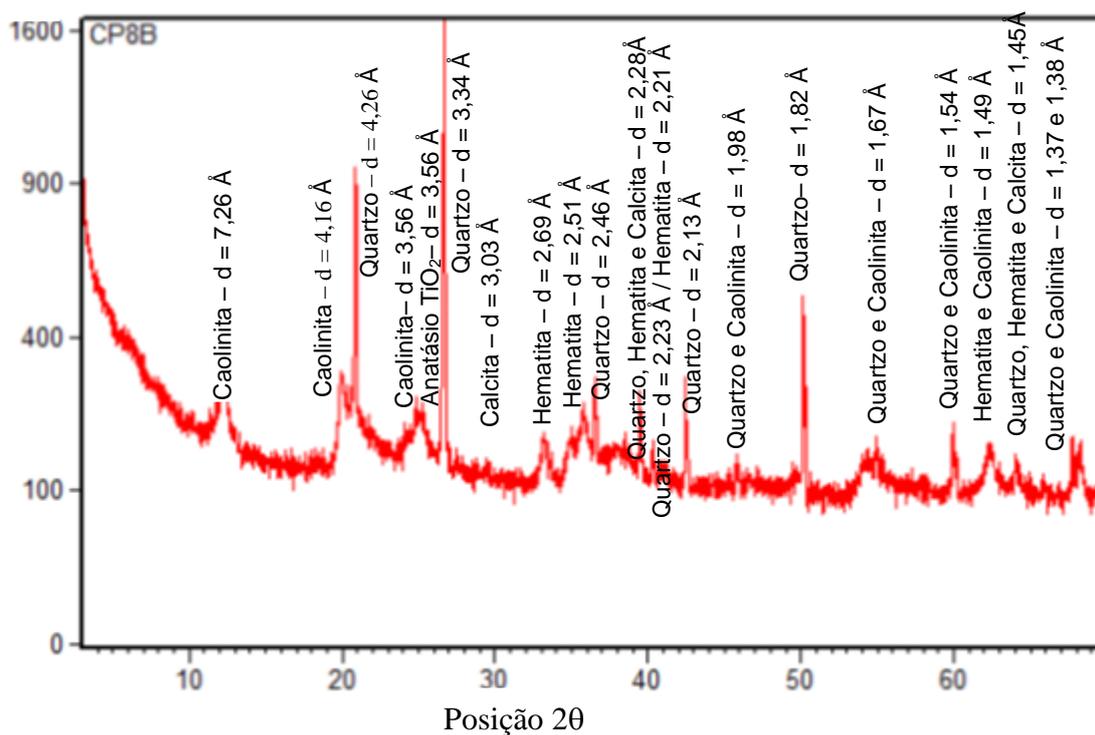


Figura 99: Análise de DRX da amostra CP8B

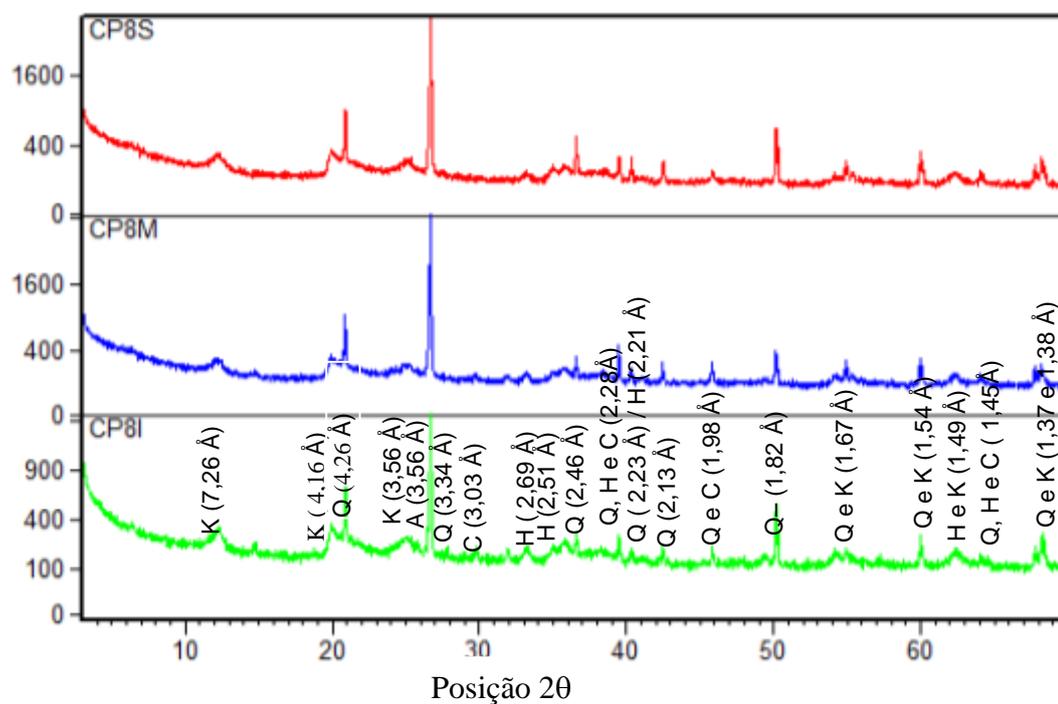


Figura 100: Análise de DRX da amostra CP8

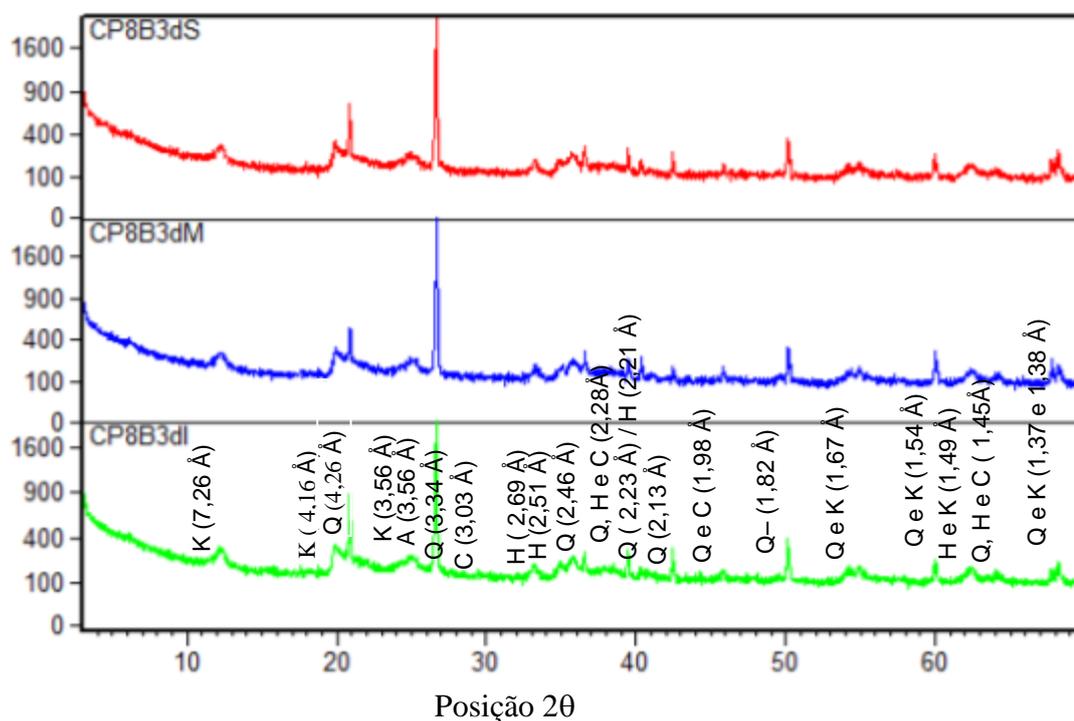


Figura 101: Análise de DRX da amostra CP8Bd

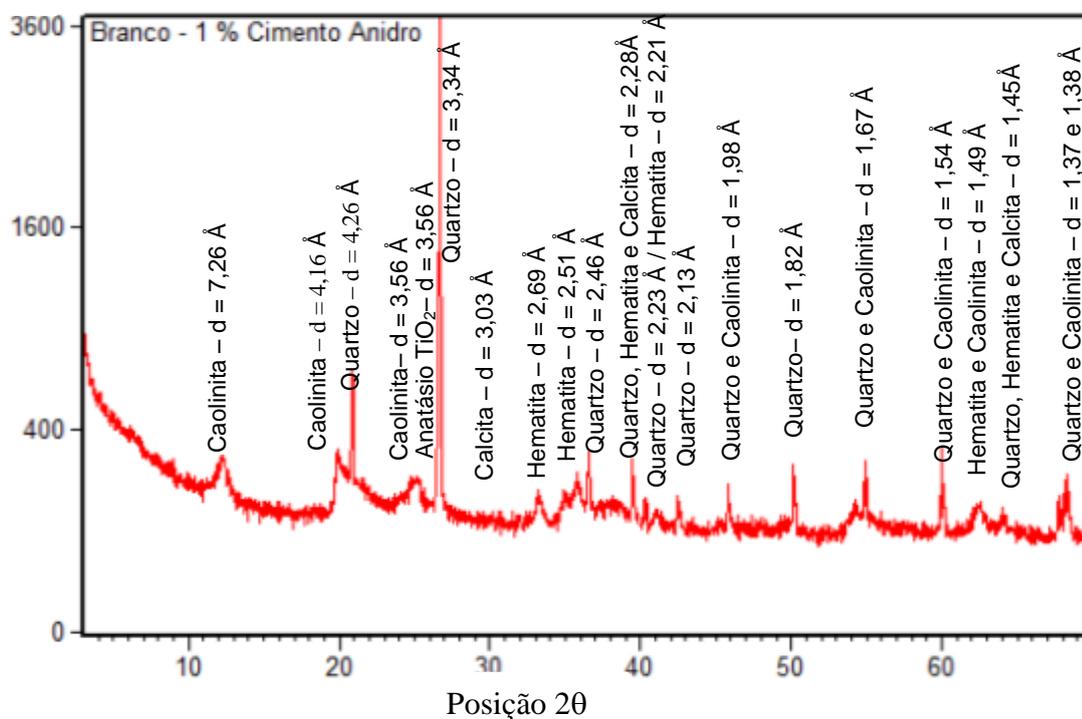


Figura 102: Análise de DRX da amostra "branco" com 1 % de cimento anidro

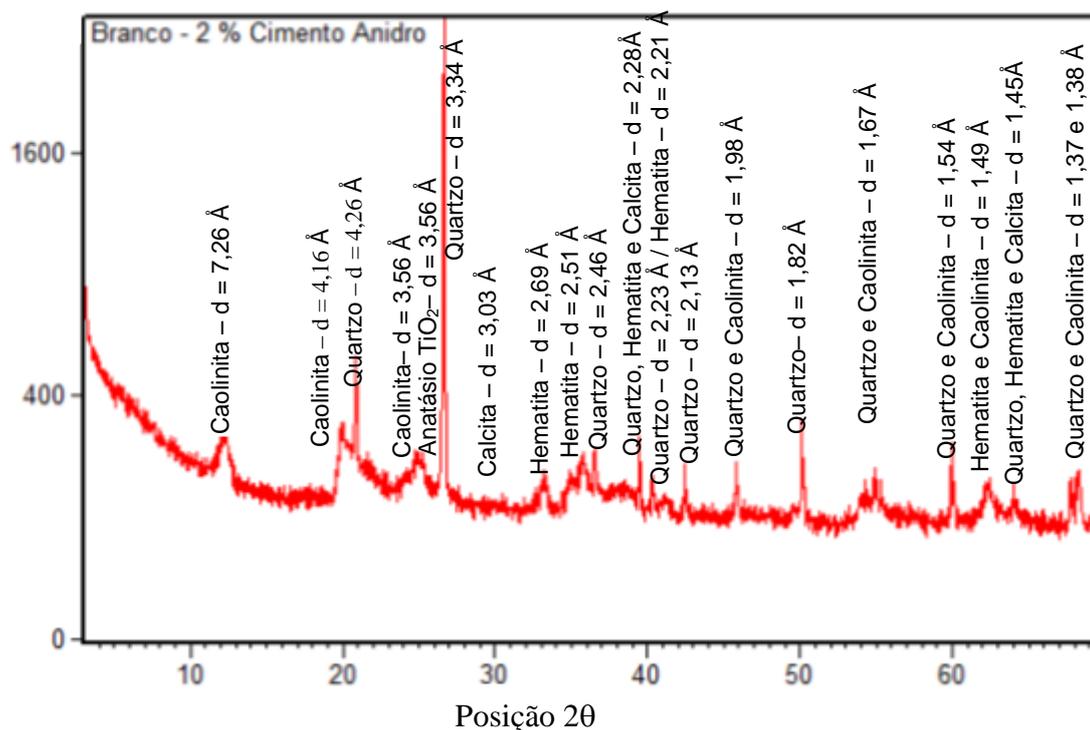


Figura 103: Análise de DRX da amostra “branco” com 2 % de cimento anidro

4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso de EDS

4.3.2.3.1 Amostras “Branco”

Da Tabela 62 a Tabela 64 apresentam-se os resultados da concentração dos principais elementos químicos, respectivamente, das amostras M de cada corpo de prova CP1B a CP8B, obtidos por meio de análise química de EDS. A Figura 104 apresenta um exemplo de mapeamento realizado da imagem a partir da quantificação da composição química por meio de EDS

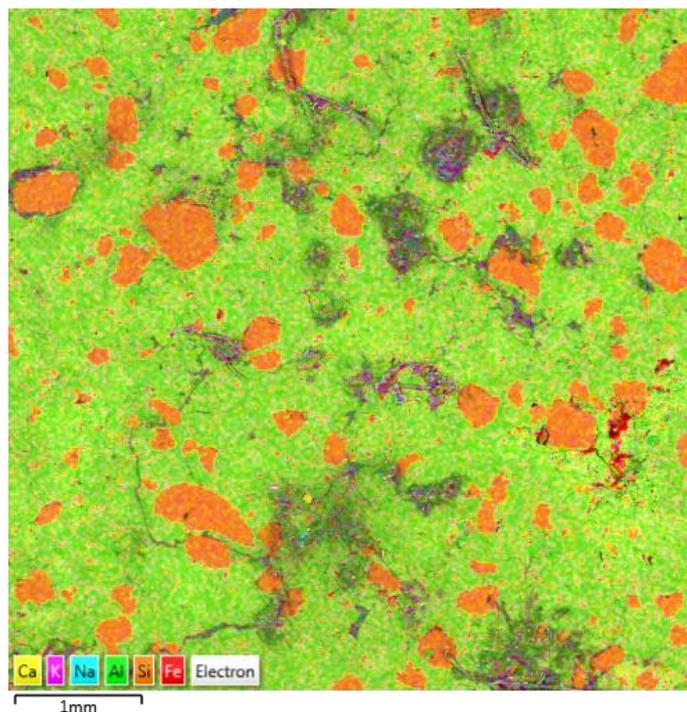


Figura 104: Exemplo de mapeamento realizado da imagem a partir da quantificação da composição química por meio de EDS

Tabela 62: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP1B, CP2B e CP3B

Óxido	CP1B 0 % cimento	CP2B 1 % Cimento	CP3B 1 % Cimento
Si	31,0	40,5	28,7
Fe	8,1	7,0	10,6
Al	14,6	8,8	20,0
Ca	0,3	1,5	0,9
Ti	1,2	0,6	1,0
K	0,6	0,2	0,4
Zr	-	-	-
S	0,3	0,6	0,1
Mg	0,3	0,2	0,4
P	0,0	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0	0,0
Na	0,4	0,1	0,0
V	0,0	0,0	0,1
O	42,8	40,8	37,5

Tabela 63: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP4B, CP5B e CP6B

Óxido	CP4B 0 % cimento	CP 5B 1 % cimento	CP 6B 2 % cimento
Si	54,0	41,6	35,3
Fe	2,0	5,4	11,9
Al	6,3	8,2	15,0
Ca	0,7	1,0	1,5
Ti	0,3	1,4	1,2
K	0,1	0,4	0,5
Zr	-	-	-
S	0,1	0,0	0,5
Mg	0,0	0,2	0,4
P	0,0	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0	0,0
Na	0,1	0,1	0,1
V	0,0	0,0	0,0
O	36,3	39,3	33,7

Tabela 64: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS –CP7B e CP8B

Óxido	CP7B 1 % Cimento	CP8B 2 % Cimento
Si	31,2	36,9
Fe	12,2	7,5
Al	17,0	10,8
Ca	0,7	1,8
Ti	1,3	0,8
K	0,4	0,3
Zr	-	-
S	0,1	0,2
Mg	0,3	0,5
P	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0
Na	0,1	0,2
V	0,1	0,0
O	36,6	41,0

4.3.2.3.2 Amostras percoladas por contaminante

Na Tabela 65, Tabela 66 e Tabela 67, apresentam-se os resultados da concentração dos principais elementos químicos, considerando um mapa químico das amostras M de cada corpo de prova CP1 a CP8, obtidos por meio de análise química de EDS.

Tabela 65: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP1, CP2 e CP3

Óxido	CP1M 0 % Cimento	CP2M 1 % Cimento	CP3M 1 % Cimento
Si	31,1	43,1	34,5
Fe	10,0	6,7	5,4
Al	12,0	10,1	14,0
Ca	1,6	2,5	1,6
Ti	1,2	0,8	1,0
K	0,4	1,3	0,8
Zr	-	-	-
S	0,4	1,5	0,9
Mg	0,2	0,2	0,3
P	0,0	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0	0,0
Na	0,0	0,7	0,3
V	0,0	0,0	0,0
O	43,0	33,1	41,1

Tabela 66: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP4, CP5 e CP6

Óxido	CP4M 0 % Cimento	CP5M 1 % Cimento	CP6M 2 % Cimento
Si	46,5	31,1	46,4
Fe	6,9	10,0	7,7
Al	8,8	12,0	9,3
Ca	1,7	1,6	1,5
Ti	0,9	1,2	0,7
K	0,4	0,4	0,2
Zr	-	-	-
S	0,8	0,4	-
Mg	0,2	0,2	0,2
P	0,0	0,0	0,0
Mn	0,0	0,0	0,0
Na	0,2	0,0	0,0
V	0,0	0,0	0,0
O	33,8	43,0	33,9

Tabela 67: Concentração dos principais elementos em análise química por EDS – CP7 e CP8

Óxido	CP7M 1 % Cimento	CP8M 2 % Cimento
Si	36,9	38,7
Fe	5,3	4,0
Al	10,3	11,4
Ca	0,5	0,4
Ti	0,8	1,1
K	0,4	0,4
Zr	-	-
S	1,5	0,9
Mg	0,2	0,2
P	0,0	0,0
Mn	0,2	0,0
Na	0,2	0,2
V	0,0	0,0
O	43,9	42,7

4.3.2.3.3 Comparações

Fazendo-se uma análise dos resultados da Tabela 62 até a Tabela 67, verifica-se que existem uma grande variabilidade e disparidade nos valores, comparando-se as amostra entre si e também comparando-se as amostras percoladas por contaminante. Percebe-se que nas amostras percoladas por contaminante em algumas delas observam-se menores teores de Fe, o que é um indicio do ataque ácido à esta fase mineralógica, já também evidenciado na técnica de FRX. Para os demais elementos dificilmente afirma-se alguma mudança de comportamento com relação às variáveis e com a percolação ou não de contaminantes. Um exemplo disso é o Ca que varia sem relação com a % de cimento da amostra e/ou relação com o contaminante e não segue relações próximas ao observado nas outras técnicas. Isso pode ser um indicativo de que os resultados apresentados por esta técnica não são confiáveis a ponto de se avaliar o valor quantitativo para este nível, nem a título de comparabilidade. Sabe-se que a técnica analítica utilizada possui um limite de detecção e que para variações menores do que 5 % não há precisão no resultado.

O Quadro 7 e o Quadro 9 apresentam a visualização da microestrutura por meio das imagens produzidas no MEV no modo Elétrons Secundários sob diferentes ampliações para as amostra “branco” e percoladas por contaminante, respectivamente.

Por meio das imagens apresentadas no Quadro 7 percebe-se que nas amostras “branco” as partículas aparecem com um formato geometricamente definido, sendo que nas amostras cimentadas (a excessão do CP1B e CP4B), observa-se a formação de partículas

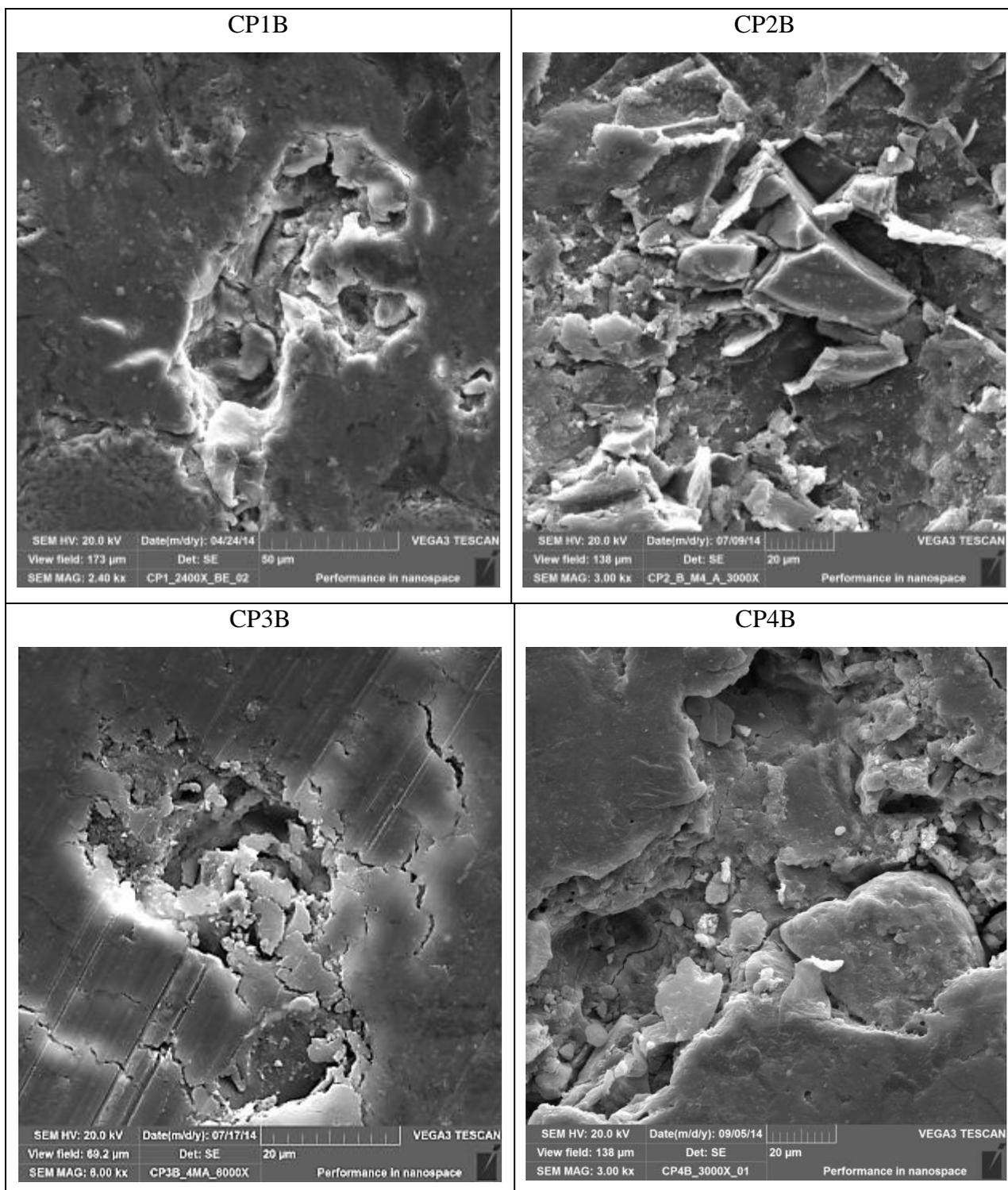
menores, possivelmente devido à influência do cimento e em alguns casos floculada, como é possível ver no CP8, que recebeu adição 2 % de cimento.

Para as amostras percoladas por contaminante (Quadro 9), observam-se poucas mudanças na morfologia de uma parte das partículas, além de que parece que houveram depósitos de pequenas partículas no interior de um vazio (por exemplo CP6), o que corrobora o que foi mencionado sobre a redução dos microporos, na discussão da técnica de porosimetria, devido ao preenchimento por essas minúsculas partículas, prováveis resíduos do ataque químico do ácido sulfúrico. Isso indica que houve um ataque parcial à estrutura mineralógica. Nota-se que este efeito é visualizado também nos corpos de prova sem a presença de cimento (CP1 e CP4) evidenciando o ataque à um componente do solo, o que corrobora o ataque aos óxidos de Fe, evidenciado na técnica de FRX.

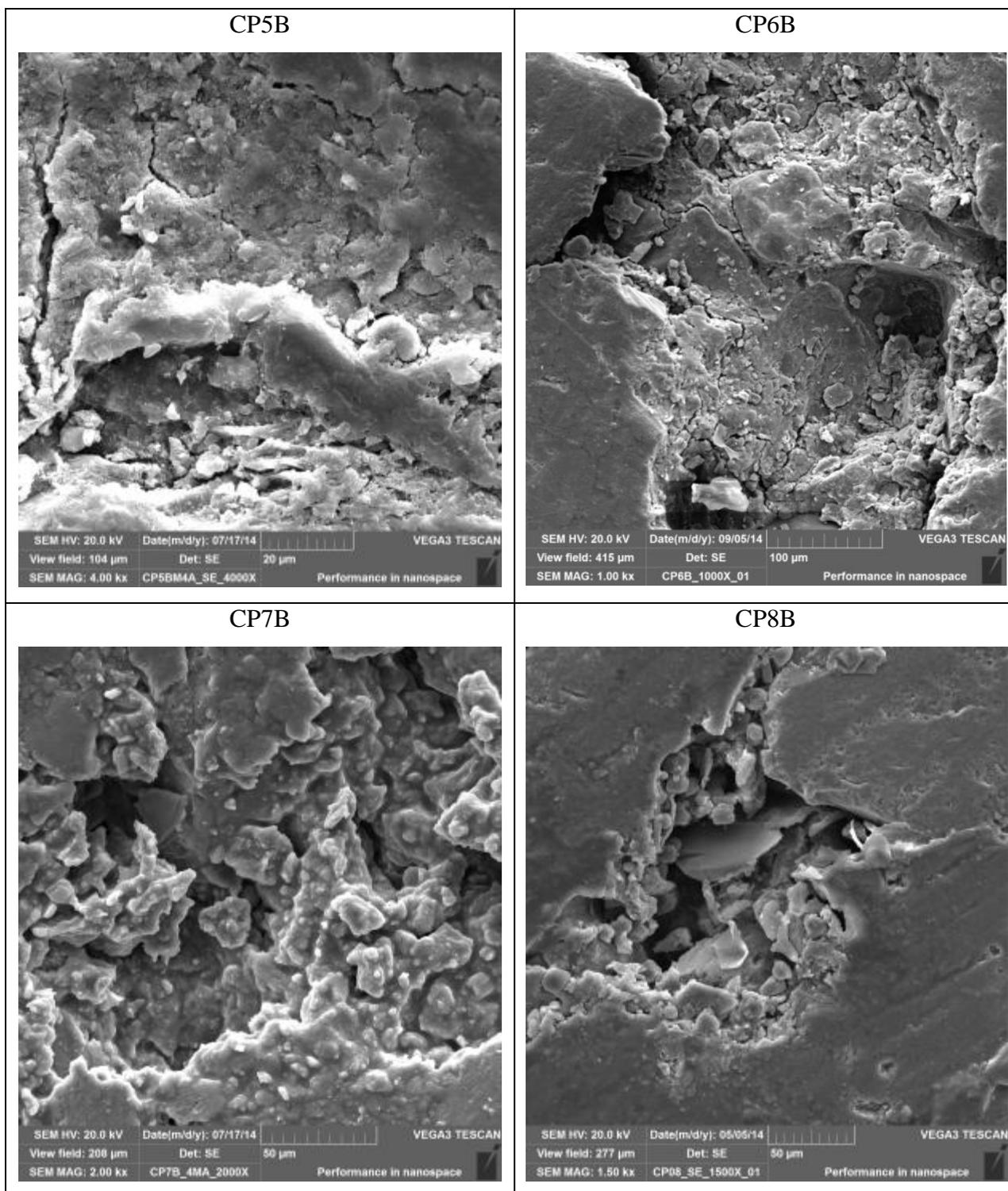
A Figura 105 apresenta a análise da morfologia das partículas de duas amostras CP4 (0 % cimento) e CP6 (2 % cimento) em comparação da amostra “branco” e percolada por contaminante. Por meio da análise destas amostras praticamente não se observa influência da adição de cimento na morfologia das partículas, possivelmente devido aos poucos teores de cimento estudados e baixa ampliação das imagens. Em comparação de ambas as amostras percoladas por contaminante com a respectiva amostra “branco”, observa-se em especial na amostra do CP4 que aparece maior quantidade de partículas menores, devido ao ataque ácido e que não ocorre aparentemente mudança na morfologia das partículas, corroborando o que já foi abordado na análise química, de que não houveram alterações significativas na estrutura dos argilominerais, apenas na fração óxido.

A Figura 106, a Figura 107 e a Figura 108 apresentam a identificação de algumas fases de uma amostra percolada por contaminante, em que se pode visualizar a presença de argilominerais, quartzo e hematita. Visualiza-se a presença de Fe de maneira distribuída na amostra, o que pode ser resultado do ataque ácido que promoveu a dissolução de Fe. Também pode-se inferir que, pelo aspecto da partícula de Hematita, esta é muito similar às pequenas partículas que se depositaram no interior dos vazios, conforme foi observado nas imagens do Quadro 9, as quais, junto com Ca e S, podem ter promovido o fechamento dos poros e redução dos microporos.

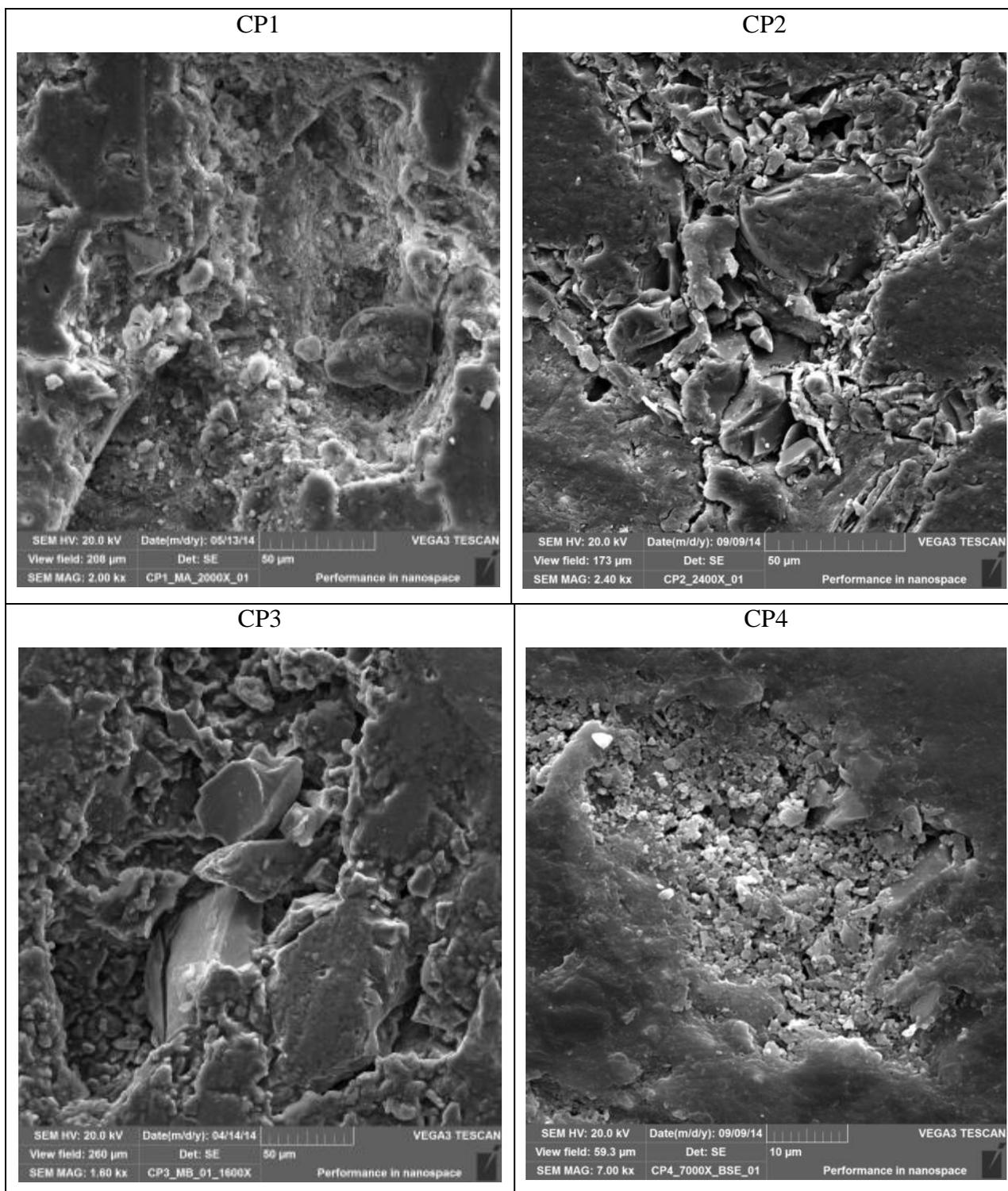
Quadro 7: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras Branco



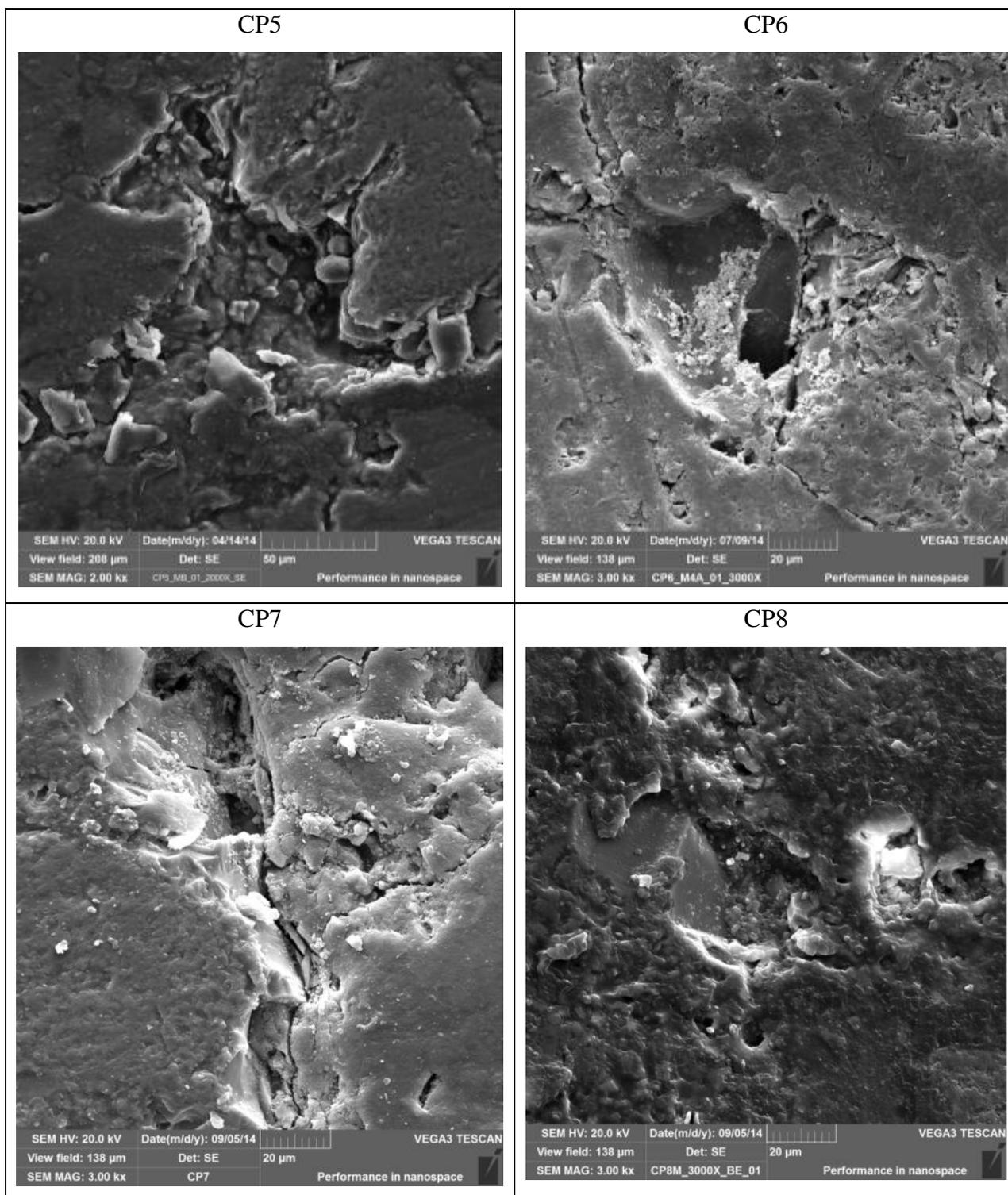
Quadro 8: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras “branco” (continuação)



Quadro 9: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras percoladas por contaminante



Quadro 10: Visualização da microestrutura por meio de imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura – Modo Elétrons Secundários – Amostras percoladas por contaminante (continuação)



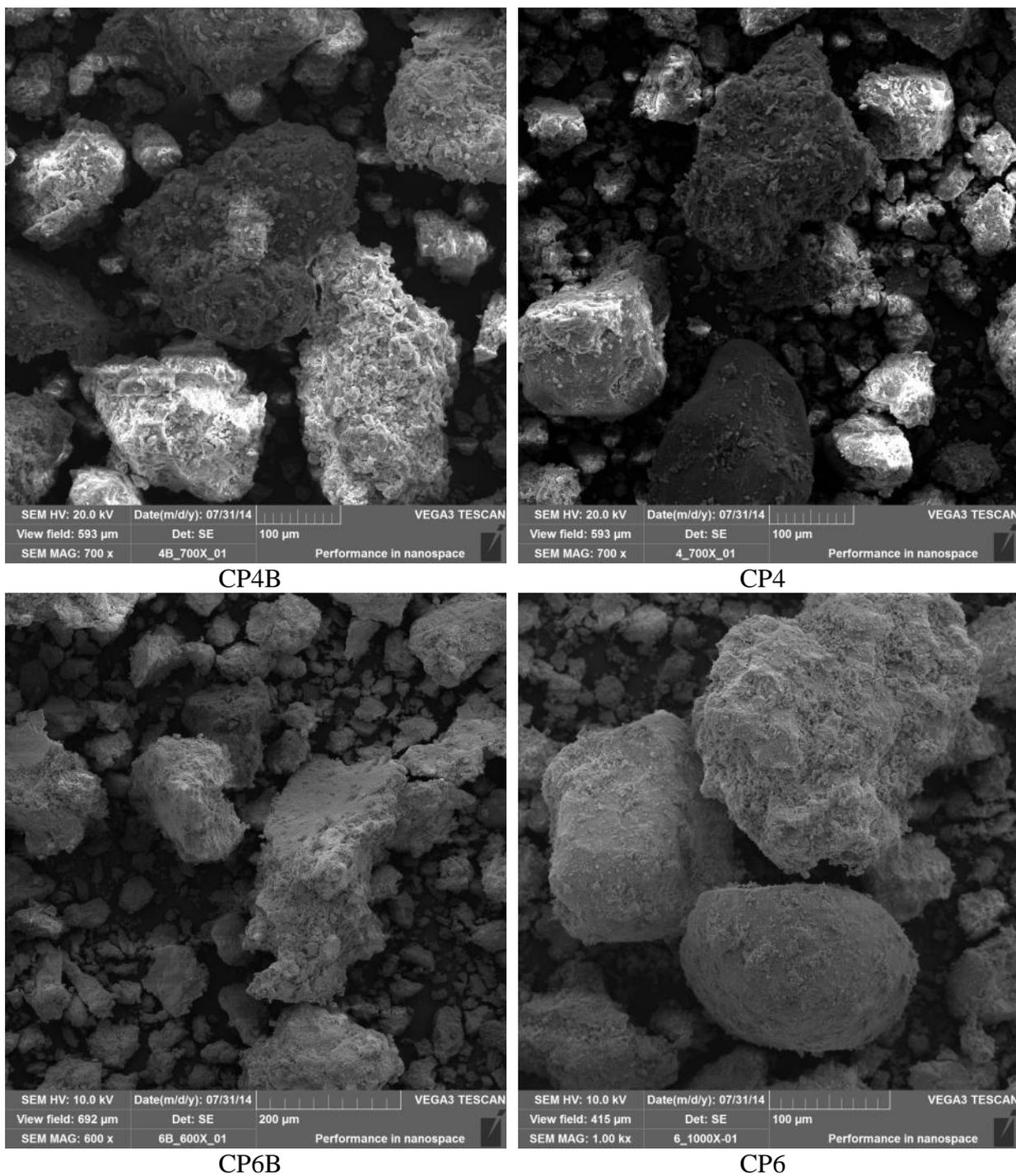


Figura 105: Análise da morfologia das partículas de duas amostras CP4 (0 % cimento) e CP6 (2 % cimento) em comparação da amostra Branco e percolada por contaminante

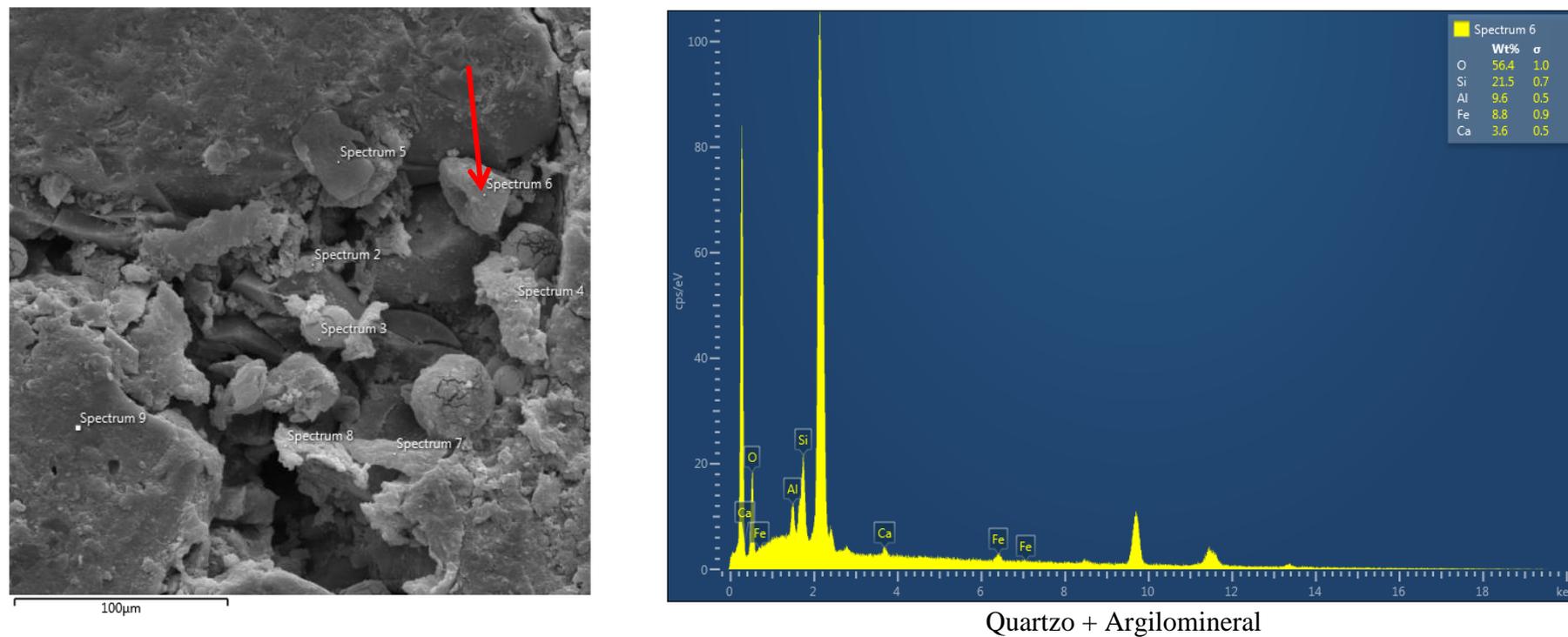


Figura 106: Identificação de fase de Quartzo + Argilomineral por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4

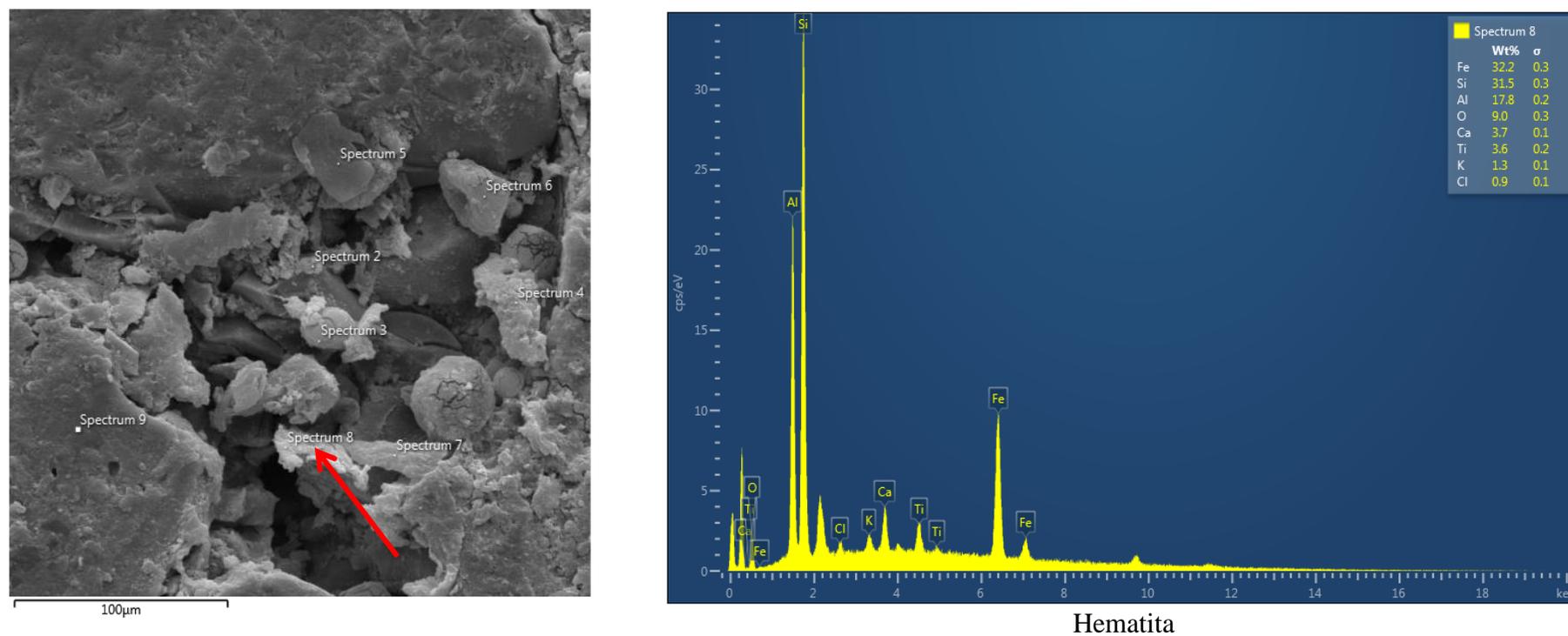
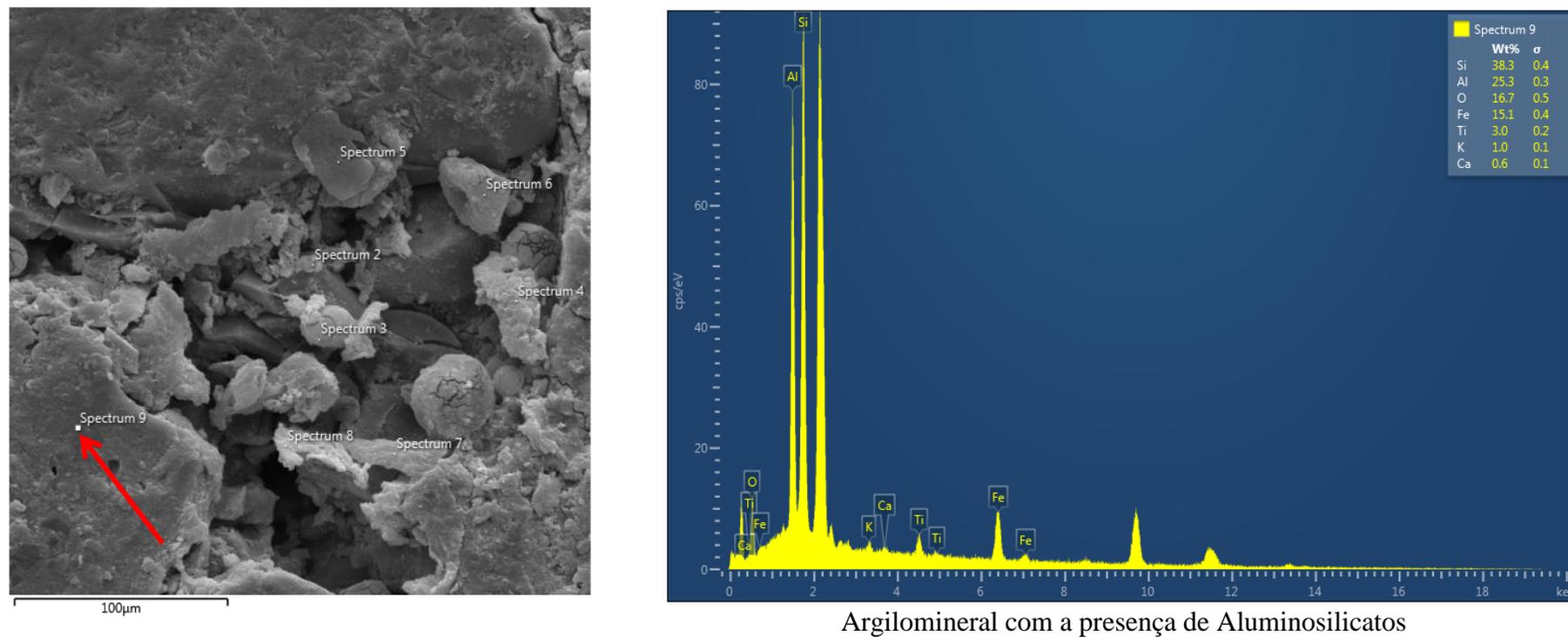


Figura 107: Identificação de fase de Hematita por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4



Argilomineral com a presença de Aluminosilicatos

Figura 108: Identificação de fase de Argilomineral por EDS pontual em uma amostra percolada por contaminante - CP4

4.3.2.4 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG/DSC)

Da Figura 109 a Figura 124 apresentam-se os resultados da análise de TG/DTG/DSC das amostras “branco” CP1B a CP8B, cada uma delas comparadas com sua amostra equivalente percolada por contaminante CP1 a CP8. É importante salientar que os corpos de prova CP1B e CP8B apenas foram analisados integralmente, sem a divisão em camadas, por erro na coleta de amostra com quantidade significativa para análise individualizada.

No Quadro 11 apresenta-se a identificação dos picos observados, conforme literatura, em relação aos eventos enumerados nas Figuras, principalmente por meio da análise DSC. Avaliando-se o Quadro 11, observa-se a presença de Caolinita (3), Gibsita (2) (CaSO_4), Quartzo (4) e Calcita (5) (CaCO_3), devido aos eventos endotérmicos e exotérmicos característicos. A presença destes últimos ocorre em menor proporção, sendo a presença de CaCO_3 é claramente mais definida nas amostras com cimento e não é oriunda dos produtos de hidratação, mas sim de carbonação do Ca presente nas amostras, em função do aquecimento. O evento 6 ocorre com a cristalização da fase alumínio amorfa da amostra, formando novos compostos com o aquecimento, demonstrando a presença desse elemento nas amostras. Pelas análises não foi possível observar eventos relacionados à produtos cimentantes, possivelmente pelos baixos teores utilizados nos ensaios, mesmo motivo que na técnica de difração de raios-x.

Na Figura 125 apresenta-se resultados de análise do CP8B3d, o qual foi realizado sem a percolação, apenas com a imersão em água destilada, buscando-se avaliar a hidratação e a influência do processo de percolação sobre a lixiviação de Ca. Percebe-se com análise desta Figura um resultado muito semelhante às demais amostras, possivelmente devido aos baixos teores de cimento ensaiados, não resultando em nenhum novo evento observado ou que desapareceu.

Na Figura 126 também se apresenta uma análise em amostra de solo cimento anidro sem adição de água, contendo 1% e 2 % de cimento, para avaliação das composições originais sem a ocorrência de hidratação. Percebe-se com análise a esta figura que a hidratação não influencia na ocorrência de eventos endotérmicos ou exotérmicos, ou seja, que os compostos identificados são oriundos do solo ou da adição de cimento em si.

Comparando-se as amostras percoladas por contaminante com as amostras “branco” percebe-se pelas curvas DSC uma clara mudança a partir do evento endotérmico 5, em que as amostras percoladas por contaminante reduzem o evento endotérmico, possivelmente demonstrando que ocorre reação entre o Ca e S ou que há dissolução de Ca. Com relação à

perda de massa, comparando-se as amostras entre suas 3 camadas (Superior – S, Meio – M e Inferior – I), percebe-se que as amostras I, em geral, são as que apresentam maior perda de massa, possivelmente porque ocorreu maior perda de óxidos de ferro, em se tratar da última camada e também pela microestrutura estar mais frágil e modificada quimicamente, possivelmente devido à redução dos microporos observada, pelo preenchimento de resíduos do ataque químico e compostos produzidos pela reação de Ca com S.

Quadro 11: Identificação dos picos observados conforme eventos da literatura

Pico	Temperatura (°C)	Tipo de composto (Faixa de temperatura)	Autor
Endotérmico 1	60 a 80	Desidratação da água dos poros	
Endotérmico 2	240 a 280	Gipsita - CaSO ₄ (250°C)	Karathanasis and Hajek (1982)
		Gipsita - CaSO ₄ (315°C)	Tan et al. (1986)
		Gipsita - CaSO ₄ (287-297°C)	Critter e Airoidi (2006)
		Gipsita - CaSO ₄ (100-250°C)	Kauffman e Dilling (1950)
Endotérmico 3	480 a 520	Caolinita (400 a 600 °C)	Jackson (2005)
		Caolinita (499 a 513°C)	Critter e Airoidi (2006)
		Caolinita (550 a 700 °C)	Kauffman e Dilling (1950)
		Caolinita (600 a 800 °C)	Lopez (2009)
Endotérmico 4	560-600	Quartzo (573 °C)	Bartenfelder e Karathanasis (1989)
Endotérmico 5	860 a 920	Carbonato de Cálcio - CaCO ₃ (828°C)	Borlini et al. (2005)
		Carbonato de Cálcio - CaCO ₃ (890 a 920°C)	Rowland (1954)
		Carbonato de cálcio - CaCO ₃ (750-990°C)	Todor (1976)
		Carbonato de cálcio - CaCO ₃ (900 a 950°C)	Schnitzler et al. (2000)
Exotérmico 6	920 a 960	Cristalização da fase alumínio amorfa	Kauffman e Dilling (1950)

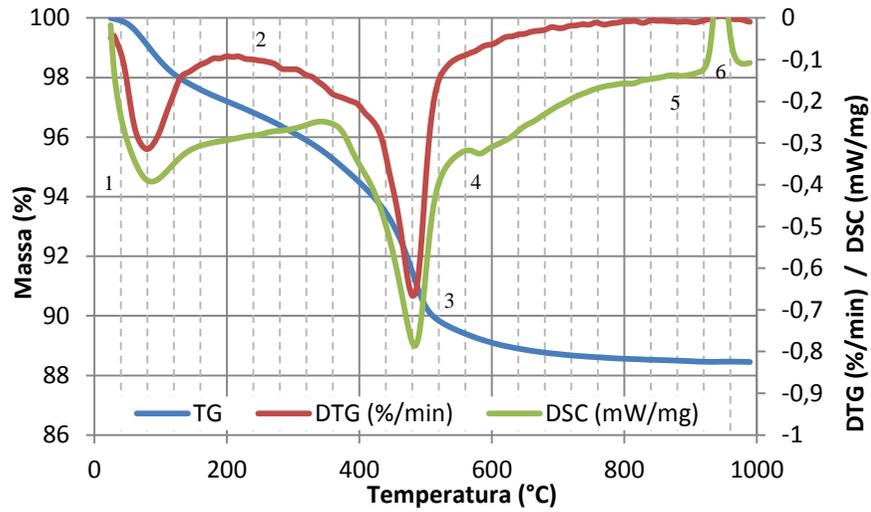


Figura 109: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP1B

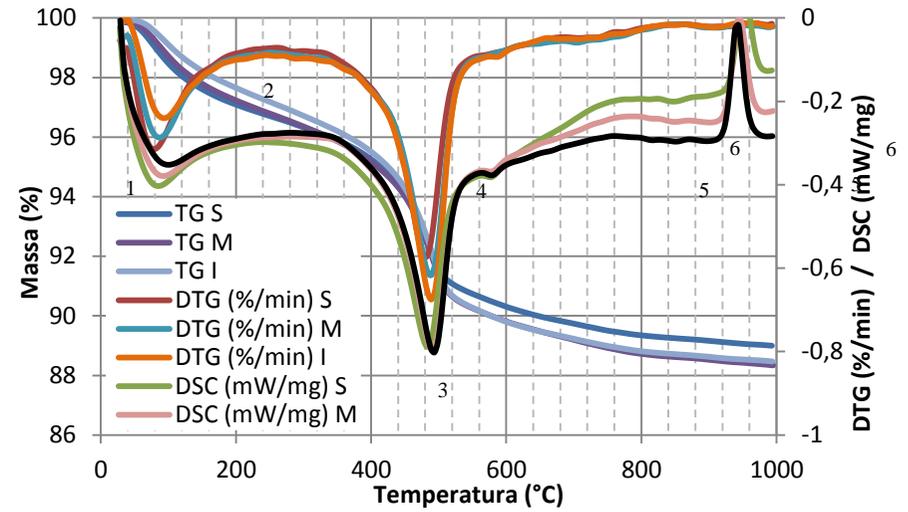


Figura 110: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP1 percolada por contaminante

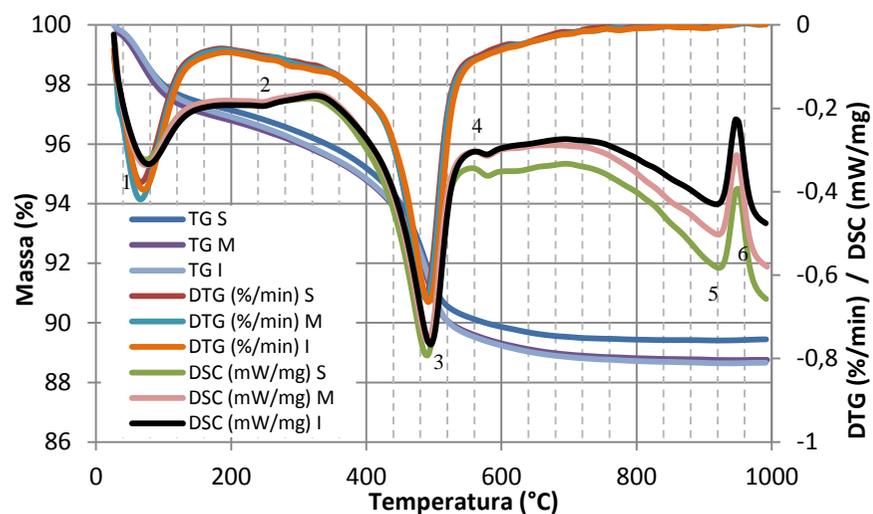


Figura 111: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP2B

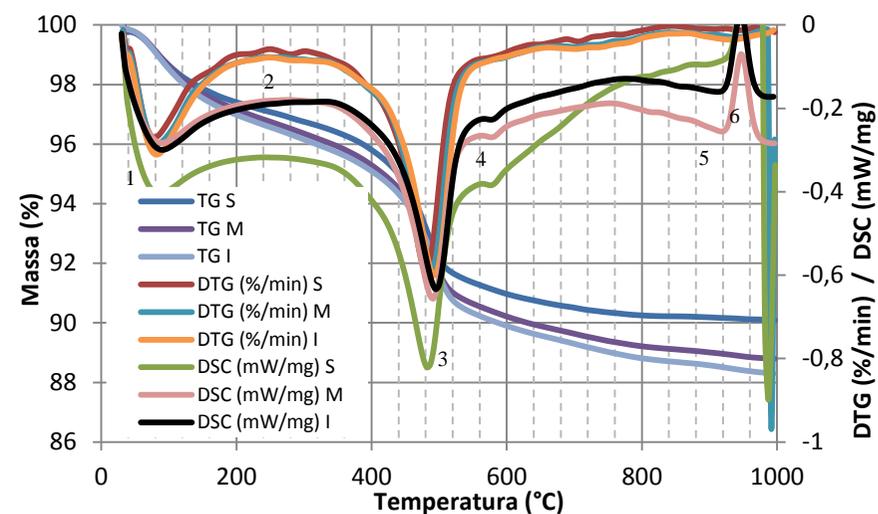


Figura 112: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP2 percolada por contaminante

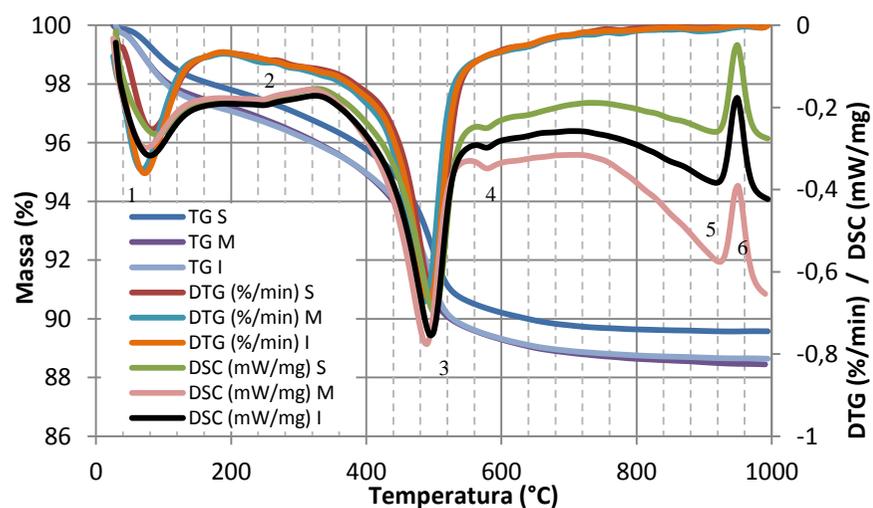


Figura 113: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP3B

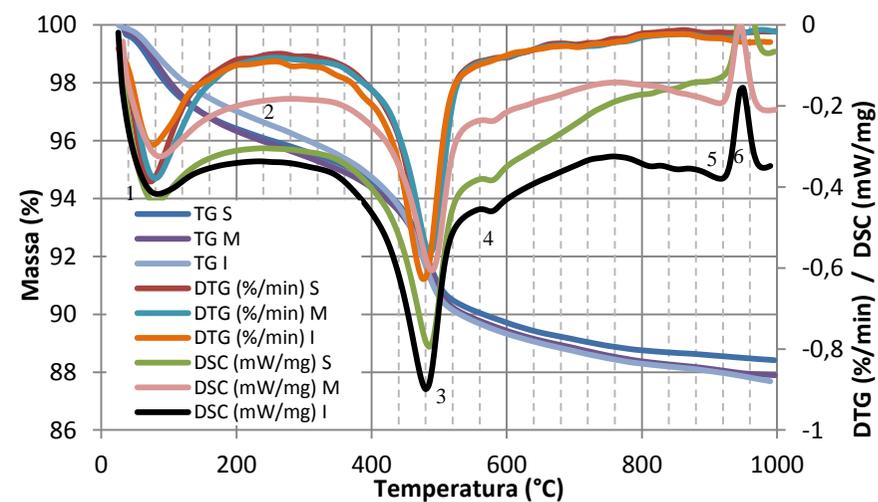


Figura 114: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP3 percolada por contaminante

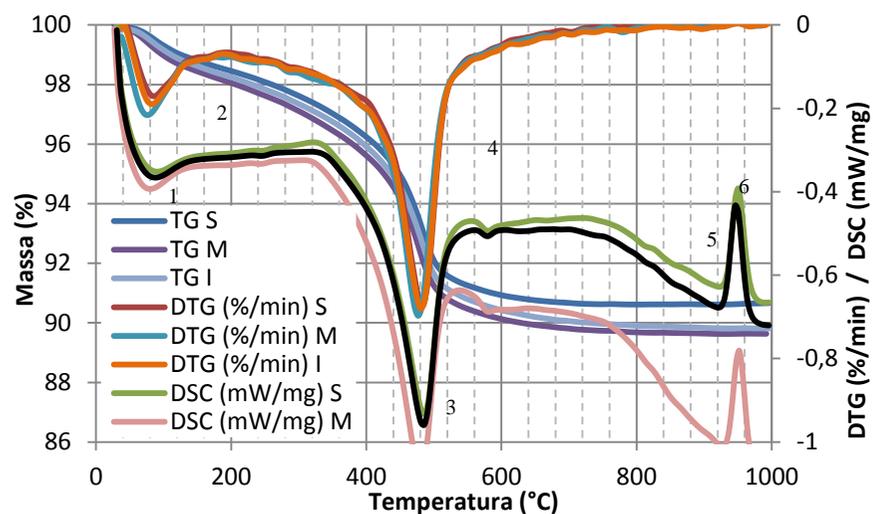


Figura 115: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP4B

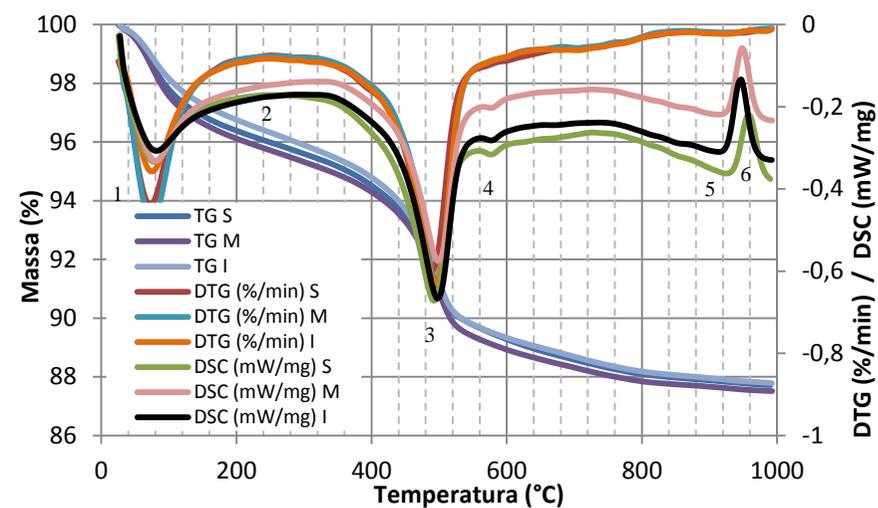


Figura 116: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP4 percolada por contaminante

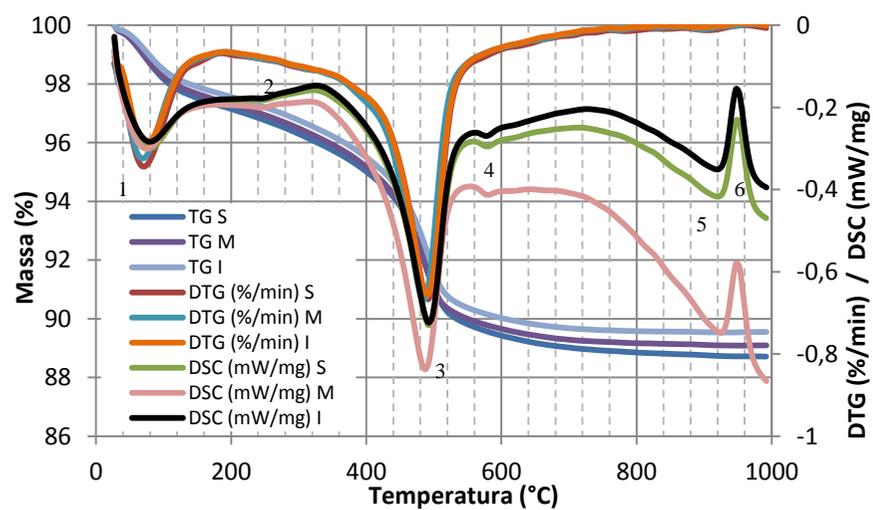


Figura 117: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP5B

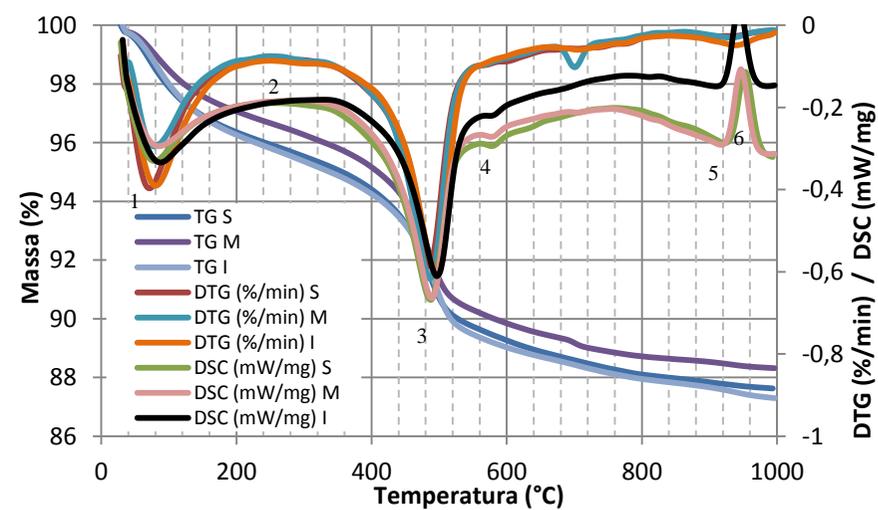


Figura 118: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP5 percolada por contaminante

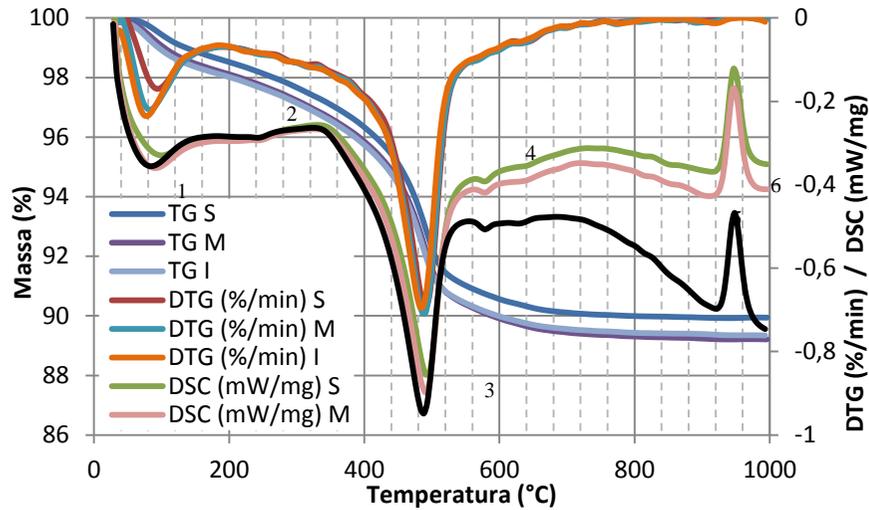


Figura 119: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP6B

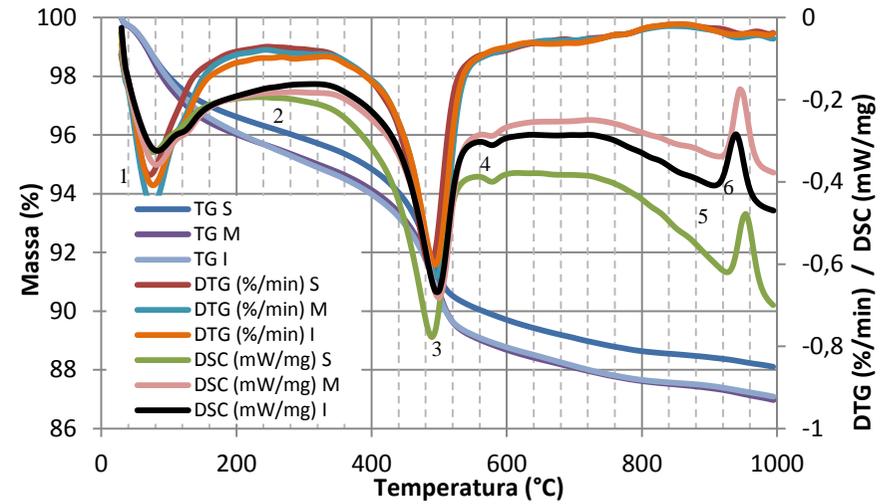


Figura 120: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP6 percolada por contaminante

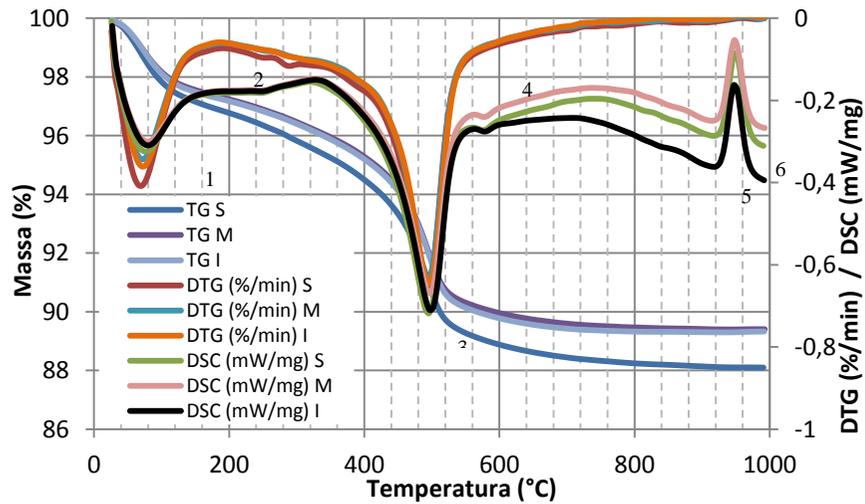


Figura 121: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP7B

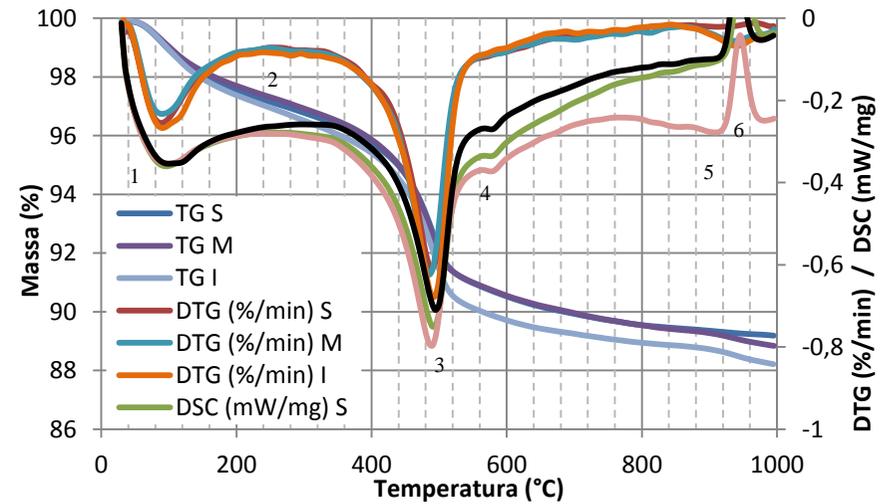


Figura 122: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP7 percolada por contaminante

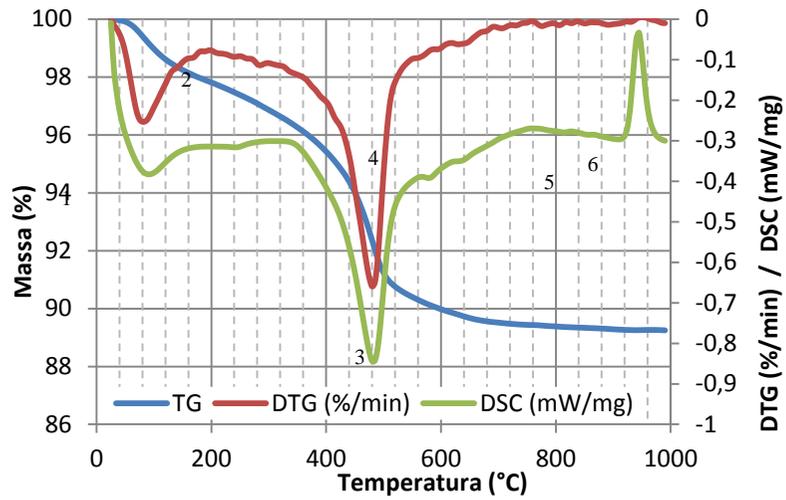


Figura 123: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP8B

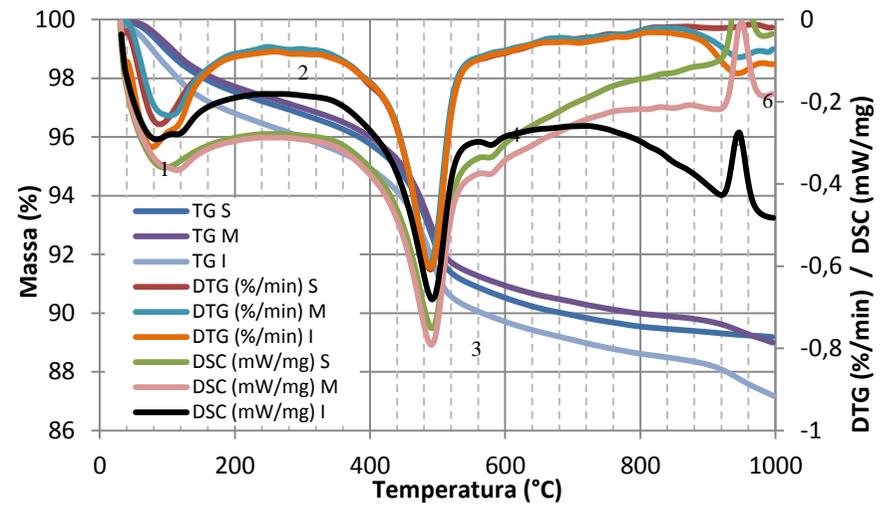


Figura 124: Análise de TG/DTG/DSC da amostra CP8 percolada por contaminante

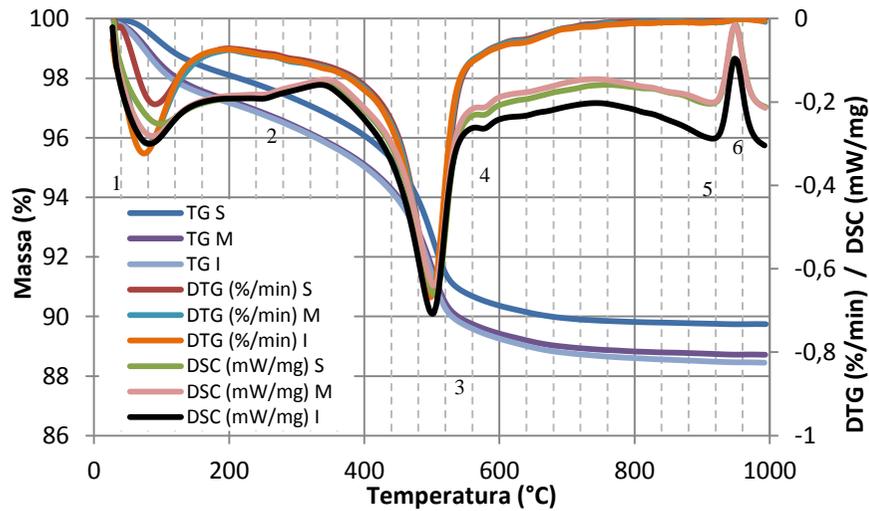


Figura 125: Análise de TG/DTG/DSC da amostra “branco” CP8B3d

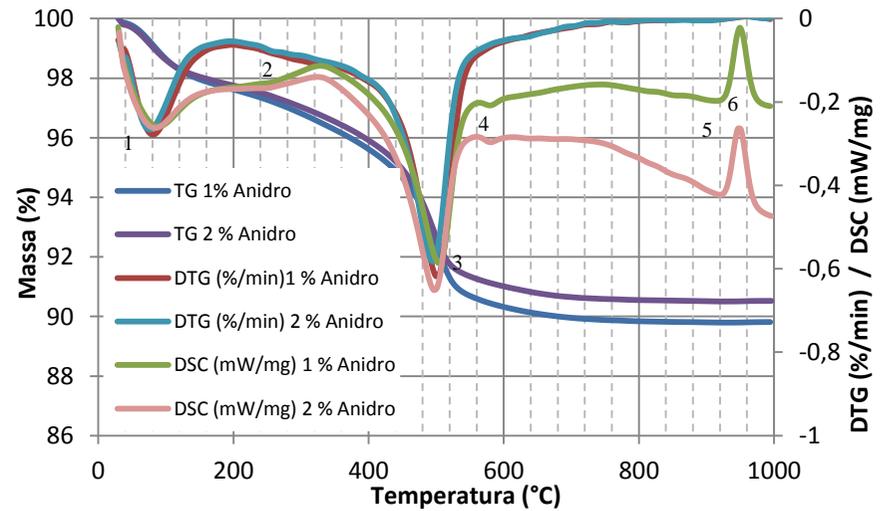


Figura 126: Análise de TG/DTG/DSC da amostra 1 % e 2 % Anidro

4.4 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Com relação ao comportamento macroestrutural, pode-se perceber que é notável a redução da condutividade hidráulica com a percolação da solução ácida, sendo que esta ocorreu devido à ocorrência de recalques e foi acompanhada da redução do pH durante a percolação ácida. O teor de cimento e o peso específico foram considerados como fatores significativos para a redução da condutividade hidráulica, sendo que a adição do cimento provoca menores reduções da condutividade hidráulica para o menor peso específico e para o maior peso específico, o efeito do cimento torna-se menos pronunciável, denotando-se que por si só, o peso específico já é capaz de promover uma maior estabilização da condutividade hidráulica.

Com relação ao comportamento microestrutural, em relação à porosidade, pode-se perceber a partir das análises realizadas com porosimetria, que não há mudanças significativas na porosidade total das amostras, com relação às variáveis estudadas e também comparando as amostras percoladas por contaminante com as amostras “branco”. O que ocorreram foram mudanças na macro e microporosidades. Apenas para as amostras percoladas por contaminante, o acréscimo de ambos os fatores peso específico e adição de cimento promoveu uma tendência de redução dos microporos e aumento dos macroporos, o que também foi corroborado pela análise estatística. Ocorreu também redução da microporosidade, comparando as amostras percoladas por contaminante com as amostras “branco”, possivelmente devido à adição de cimento e o ataque ácido, provocando a redução do tamanho dos microporos, no caso do recalque e aplicação de carga estática, ou também o preenchimento dos microporos, no caso da adição de cimento e ataque ácido. A microporosidade teve mais redução após percolação de contaminante nas camadas meio e inferiores, para os corpos de prova que estão entre os que tiveram maiores reduções de condutividade hidráulica.

A redução da microporosidade observada também pode explicar os resultados de discreto aumento na resistência à compressão diametral nas amostras com cimento percoladas por contaminante ensaiadas por Comparin (2014). Nas amostras, o preenchimento dos microporos possivelmente foi o responsável pelo enrijecimento da estrutura e aumento da resistência, o qual pode ter sido discreto porque não houve mudança na porosidade total, apenas nos microporos.

O ataque ácido possivelmente desagregou parte da estrutura dos poros, ocasionando o aumento dos macroporos e redução dos microporos, pelo preenchimento dos resíduos deste processo, não ocasionando, por isso, modificação da porosidade total. Comparando-se as camadas superior, meio e inferior das amostras percoladas por contaminante em relação às amostras “branco”, verifica-se que a redução é maior para a camada inferior, possivelmente porque esta camada é a mais afetada em decorrência da carga aplicada e da redução já sofrida nas camadas superiores.

Com relação ao recalque, este sim modificou a porosidade total, mas de maneira similar em todas as amostras “branco” e percoladas por contaminante, sendo este efeito provocado exclusivamente pela carga vertical aplicada, o que não é confirmado em muitos estudos da literatura com percolação ácida que visualizaram aumento ou pouca redução da condutividade hidráulica (PEARLMAN, 1999; RYAN e DAY, 2002; LEMOS, 2006), porque nenhum deles utilizou carga estática para simulação. Provavelmente, a redução da condutividade hidráulica e os recalques das amostras observado na etapa de avaliação macroscópica, tenha ocorrido, mas não foi capaz de promover mudanças significativas na porosidade. Outra hipótese é a de que com o colapso sofrido na estrutura, horas após a aplicação de contaminante, ocorra de maneira com que o ataque ácido aumente momentaneamente a condutividade hidráulica e a porosidade, sendo que a carga aplicada imediatamente tenha promovido o “fechamento da estrutura” neutralizando este efeito.

Com avaliação dos resultados apresentados pelas demais técnicas, verifica-se o mesmo comportamento pela técnica de μ -CT e MEV, em que não houve mudança na porosidade total das amostras, o que também foi corroborado pela análise estatística. Também não se observaram mudanças na distribuição do tamanho dos poros e macro e microporosidade, com a percolação ácida e com a avaliação dos efeitos das variáveis. As técnicas de μ -CT e PIM apresentam valores mais próximos e semelhantes, quando comparados entre as camadas analisadas e entre ambas as técnicas. Já a técnica de MEV apresentou valores menores, com disparidade entre as camadas e quando comparados com as demais técnicas. Isso pode ter sido resultado de problemas tais como: (1) preparo da amostra que pode provocar a compactação superficial e fechamento de poros; (2) baixa resolução, tendo em vista que apenas quantificou a parcela dos macroporos; ou também (3) a pouca representatividade e alta variabilidade da imagem em relação ao todo da amostra e camada do corpo de prova ensaiado.

Com relação à representatividade da análise de MEV, Isaia (1995) discute sobre a determinação da % de amostragem. No caso das amostras que foram ensaiadas nesta pesquisa que possuem tamanho médio de $0,7 \text{ cm}^3$, verifica-se que elas representam 0,93 % de todo

volume de uma camada de um corpo de prova ensaiado. Avaliando-se, ainda, a superfície de imagem do MEV, considerando 70 x de ampliação para as análises em modo elétrons retroespalhados, a representatividade passa a ser de aproximadamente 0,01 % da superfície de estudo, o que mostra que realmente a representatividade da imagem avaliada sobre o todo da amostra é muito baixa.

Dentre todas as técnicas avaliadas para quantificação da porosidade e distribuição dos poros, pode-se dizer que a PIM apresentou-se como a mais satisfatória, pois além de quantificar a porosidade total, forneceu dados da distribuição do tamanho dos poros das amostras até a escala de microporos. A técnica de μ -CT acarretou resultados de porosidade total com magnitude satisfatória e próximo dos valores obtidos por porosimetria, embora tenha quantificado microporos por macroporos, que refletiram uma aglomeração de microporos, devido à limitações na resoluções das imagens (5 μ m). Essa é uma das principais limitações da μ -CT, devido à baixa resolução das imagens obtidas, não sendo a técnica capaz de fornecer a distribuição do tamanho dos poros corretamente. Apesar de a técnica apresentar como ponto positivo a possibilidade de determinação da porosidade total, pode-se dizer que a técnica fornece um indicativo com relação à porosidade e é imprópria para caracterizar amostras que possuem quantidades significativas de microporos. Da mesma forma que a μ -CT, a técnica de MEV também apenas limitou-se a quantificar parte da parcela de macroporos, além de não ter quantificado adequadamente a porosidade total, não apresentando-se também adequada.

Cabe salientar que poderia-se obter maior resolução e precisão nas técnicas μ -CT e MEV que utilizam análise quantitativa de imagens. Com a técnica de μ -CT, isso possivelmente validaria a mesma para caracterização da distribuição do tamanho dos poros, para amostras semelhantes às ensaiadas neste estudo. No entanto, isso demandaria de maiores custos e tempo de aquisição/reconstrução de imagens, bem como memória computacional para parametrização.

De acordo com Amirtharaj (2003), a técnica de MEV pode fornecer resultados bem melhores sem tantos investimentos como seria necessários para a μ -CT, em escala menor do que 1 μ m, avaliando-se maiores ampliações, no entanto isso fica condicionado ao bom preparo da amostra e à escolha de pontos representativos no interior da imagem analisada.

Com relação à técnica de μ -CT, conforme anteriormente já abordado, são muitos os aspectos positivos da técnica que são apresentados na literatura. O principal deles refere-se a técnica ser do tipo não-destrutiva. Em diversos trabalhos, tais como Pires et al. (2005) e Pires (2006), Borges (2011), Luo et al. (2011), Lima et al. (2007) e Neto et al. (2011) observam-se

Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

resultados satisfatórios do uso da técnica para quantificar a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros. Em alguns casos, utiliza-se inclusive a técnica para modelagem 3D da percolação de contaminantes. No entanto, em todos esses estudos avaliaram-se materiais muito porosos e com diâmetro de partícula superior à fração argila, o que condiciona imagens de excelente resolução e maior precisão na determinação dos resultados, apenas na escala de macroporos. Possivelmente este é o fato pelo qual a técnica não foi satisfatória neste estudo, uma vez que o solo estudado além de ser predominantemente argiloso, é compactado, o que reduz o tamanho dos poros.

Apesar da técnica de PIM apresentar-se neste trabalho satisfatória, isso não é corroborado na literatura. Segundo With e Glass (1997) e Giesche (2006), esta técnica é útil para caracterização de materiais porosos em escala de 500 μm a 3,5 nm, mas possui limitação, pois pode quantificar de forma equivocada a porosidade de uma amostra, devido a compactação do material ou mudanças estruturais da amostra quando submetida à aplicação dos incrementos de pressões. Além disso, a técnica apresenta impossibilidade de análise de imagens, e também há problemas quanto a real quantificação do tamanho dos poros, uma vez que ela determina o maior tamanho de um poro com geometria definida, o que pode não ser representativo do real formato e dimensão. Abel et al. (1999), afirma também que a PIM apresenta limitação, uma vez que não consegue diferenciar e quantificar as fases de hidratação do cimento na amostra, que podem representar diferença de porosidade, devido à ocupação dos vazios pelos produtos de hidratação.

No entanto, neste trabalho a técnica demonstrou boa precisão na análise, foi útil para quantificação em escala de macro e microporos, além de apresentar resultados com menor disparidade, mais confiáveis e homogêneos do que as outras técnicas e apresentou a distribuição do diâmetro dos poros, o que é útil para interpretação da resolução da análise de imagens, que indicou que necessita ter escala de microporos.

Buscando cobrir a limitação observada nesta técnica alguns autores, entre eles Abel et al. (1999), Roels et al. (2001), Gribble et al. (2011) e Fan et al. (2012) utilizaram a combinação de PIM com MEV ou também com Tomografia computadorizada como complemento para avaliação da porosidade de meios porosos, o que também foi realizado neste trabalho e possibilitou ampliar a análise não somente a porosidade e distribuição, mas também a estrutura dos poros, perante à análise de imagem do MEV (modo elétrons secundários e retroespalhados e μ -CT).

Com relação ao comportamento microestrutural relacionado às modificações químicas sofridas nas amostras submetidas à percolação ácida, pode-se perceber, por meio dos ensaios

de fluorescência de raios-x, que o ataque ácido promove a dissolução de Fe_2O_3 , óxidos de Ferro presente no solo, sendo este comportamento mais saliente nas camadas superiores, o que pode promover a redução de praticamente a metade dos valores originais. Além disso, percebe-se a presença de compostos de Ca nos corpos de prova que contém cimento e, para os corpos de prova percolados por ácido, teores ainda maiores de Ca acompanhados de altos teores de S, principalmente nas camadas meio e inferior das amostras, o que sugere a formação de compostos de Ca e S, decorrente da percolação ácida e explica o fato dos maiores valores de resistência à compressão diâmetral das amostras percoladas por contaminante, com 2 % de cimento, pela formação de novos compostos, preenchimento dos microporos e enriquecimento da estrutura.

A presença de cimento nesta avaliação também sugere que ocorre retardo da dissolução de Fe. Esses resultados corroboram também o que foi observado nas concentrações elevadas de Fe avaliadas no lixiviado do ensaio de condutividade hidráulica e também baixas de concentrações de Ca.

Avaliando-se a mineralogia do material por meio dos ensaios de difração de raios-x, pode-se dizer que não ocorreu alteração na composição química cristalina dos argilominerais, comparando-se as amostras “branco” com as percoladas por contaminante. Isso corrobora os resultados visualizados de dissolução dos óxidos de Fe e não modificações das concentrações de Al_2O_3 , o qual é composição predominante dos argilominerais.

Com relação à análise microscópica eletrônica de varredura, por meio da análise de imagens de MEV em modo elétrons secundários e quantificação química por EDS, percebe-se uma grande variabilidade e disparidade nos valores dos elementos quantificados, comparando-se as amostras entre si e também se comparando as amostras percoladas por contaminante. Isso pode ser um indicativo de que os resultados apresentados por esta técnica não são confiáveis a ponto de se avaliar o valor quantitativo para este nível, nem a título de comparabilidade. Sabe-se que a técnica possui um limite de detecção e que para variações menores do que 5 % não há precisão no resultado.

Com relação à visualização da microestrutura por meio de imagens do MEV praticamente não se observam mudanças na morfologia das partículas, além de que parece que houveram depósitos de pequenas partículas no interior dos vazios, o que corrobora o mencionado sobre a redução dos microporos, na discussão da técnica de porosimetria, devido ao preenchimento por essas minúsculas partículas, prováveis resíduos do ataque químico do ácido sulfúrico. Esse ataque e desagregação formando pequenas partículas pode também explicar a redução da resistência à compressão do cimento das amostras que tiveram contato

Comportamento macro e microestrutural de barreiras compactadas para contenção de lixiviados ácidos de resíduos industriais e de mineração

com a solução contaminante ácida. Isso indica que houve um ataque parcial à estrutura mineralógica. Este efeito também foi visualizado nos corpos de prova sem a presença de cimento evidenciando o ataque predominante do ácido à um componente do solo, o que corrobora o ataque aos óxidos de Fe, evidenciados na técnica de FRX.

Lemos (2006) também realizou análise da morfologia das partículas de solo percolado por ácido sulfúrico. Segundo o autor, após o ataque do ácido sulfúrico as partículas parecem ter sido corroídas e recobertas em suas bordas pelo contaminante, com algumas perfurações, sofrendo modificações em sua morfologia, o que corrobora o avaliado neste trabalho, uma vez que pequenos fragmentos de partículas e alterações na morfologia também foram visualizadas nas imagens e possivelmente foram o motivo da redução da microporosidade.

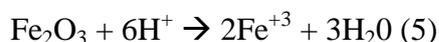
Por meio da técnica de TG/DTG/DSC foi possível identificar alguns componentes característicos do solo e mistura solo-cimento ensaiada. Comparando-se com as amostras “branco” percebeu-se que as amostras percoladas por contaminante reduzem o evento endotérmico relacionado ao Ca (CaCO_3), possivelmente demonstrando que ocorre reação entre o Ca e outros compostos ácidos ou que há dissolução de Ca provocada pelo ataque ácido. Com relação à perda de massa, percebe-se que as amostras inferiores, em geral, são as que apresentam maior perda de massa, possivelmente porque após esta camada não há possibilidade de haver retenção de compostos, como óxidos de ferro e Ca, em camadas adjacentes. De qualquer maneira, também é nas camadas inferiores das amostras percoladas por contaminante que ocorrem redução do evento endotérmico relacionado ao Ca, o qual mostra que o Ca pode ter reagido com S, conforme visualizado nos resultados de FRX, e preenchido os microporos, explicando a redução da microporosidade observada.

Shaw et al. (2009) avaliaram a dissolução de minerais perante ao contato de ácido sulfúrico, em pH de 1 a 3, buscando simular o impacto da drenagem ácida da mineração, para um solo argiloso. Para avaliação os autores realizaram ensaio em laboratório de batelada com 3 misturas de solo argiloso com diferentes razões de argilominerais. O autor realizou um ensaio de espectroscopia de absorção de raios-x.

Os resultados observados por Shaw et al. (2009) são muitos semelhantes aos obtidos neste trabalho, com relação ao ataque à estrutura dos argilominerais. Os autores verificaram que o impacto maior foi na Si do que no Al e inclusive discutem que essas modificações podem ter ocorrido de maneira pouco expressiva, não sendo possível avaliar-se por meio de outras técnicas como difratometria de raios-x. Os autores observaram que na fração Si estudada ocorre a dissolução de parte da parcela presente nos argilominerais para um tempo maior que 14 dias de contato e persistência da parte de Si existente no quartzo, sendo que o

resultado foi a formação de uma nova fase de sílica amorfa. No caso do Al, os autores observaram maior persistência na dissolução, com a formação apenas de uma fase precipitada.

Baseando-se no fato de que houve o ataque ácido de maneira muito intensa nos óxidos de ferro, o que predomina, segundo a pedologia deste solo é a hematita (STRECK et al., 2008). MacCrathy et al. (2014) estudou a dissolução de hematita e quartzo provenientes de um solo laterítico, com constituição semelhante à este estudo. Os autores realizaram ensaios de dissolução em batelada em solução 98 % de H₂SO₄ e KNO₃, com pH 1 e 25 °C. Os resultados observados pelos autores mostraram que a dissolução da hematita foi significativamente maior do que a do quartzo, para o período de 4 h. Os autores explicam que a dissolução de hematita, a partir da reação com ácido sulfúrico, ocorre a partir da equação (5). O íon Fe⁺³ reage com o ânio sulfato SO₄⁻², proveniente do ácido sulfúrico, podendo formar complexos tais como: Fe(SO₄)⁻², Fe(SO₄)⁺ ou Fe(SO₄)⁰, dependendo do pH e potencial elétrico. O autor relata a partir de micrografias que o impacto do ácido sobre as partículas de hematita e quartzo foi na superfície das partículas, provocando um aumento da rugosidade e não ocorreram mudanças significativas e marcantes na morfologia e distribuição granulométrica das partículas, o que também foi visualizado e corroborado neste trabalho.



CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Na sequencia estão apresentadas as conclusões acerca do comportamento microestrutural e macroestrutural da mistura de solo-cimento argiloso residual compactado, para aplicação em barreiras impermeáveis de fundo em aterros de resíduos sólidos industriais e de mineração, quando percolado por lixiviado ácido.

As conclusões obtidas acerca do comportamento microestrutural visam explicar o comportamento macroestrutural evidenciado na literatura por Timbola (2014) e Comparin (2014), o qual é sintetizado na sequencia:

- a) Redução da condutividade hidráulica com a percolação da solução ácida, a qual é influenciada pelos recalques e redução do pH;
- b) A adição do cimento provoca menores reduções da condutividade hidráulica para o menor peso específico. Para o maior peso específico, o efeito do cimento é menos pronunciável, denotando-se que por si só, o peso específico já é capaz de promover uma estabilização da condutividade hidráulica;
- c) A adição de cimento ocasiona um aumento da resistência à compressão diâmetral das amostras submetidas à percolação ácida, o que pode ocorrer devido aos recalques sofridos pela redução da condutividade hidráulica e conseqüente enrijecimento e aumento da resistência.

5.2 MODIFICAÇÕES NO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DOS POROS

- a) Por meio das análises realizadas com porosimetria, percebeu-se que não há mudanças significativas na porosidade total das amostras. O recalque, aliado à aplicação de carga, modificou a porosidade total de maneira similar em todas as amostras;
- b) Ocorreram mudanças na macro e microporosidades. Apenas para as amostras percoladas por contaminante, o acréscimo de ambos os fatores peso específico e adição de cimento promoveu uma tendência de redução dos microporos e aumento dos macroporos;
- c) Comparando-se as amostras “branco” e percoladas por contaminante, verificou-se que a adição de cimento e o ataque ácido ocasiona a redução da microporosidade principalmente

- nas camadas meio e inferior, em decorrência da redução do tamanho dos microporos, no caso do recalque e colapso na estrutura, ou também do preenchimento dos microporos, no caso da adição de cimento e ataque ácido. O ácido possivelmente ataca a estrutura, ocasionando o aumento dos macroporos e redução dos microporos, pelo preenchimento dos resíduos deste processo, não acarretando, por isso, modificação da porosidade total;
- d) Isso explica as maiores reduções na condutividade hidráulica e aumento da resistência à compressão diametral em amostras percoladas por contaminante e com adição de cimento;
 - e) O mesmo comportamento foi observado pelas técnicas de μ -CT e MEV, em que não há mudança na porosidade total das amostras. As técnicas de μ -CT e PIM apresentam valores mais próximos e semelhantes, quando comparados entre as camadas analisadas e entre ambas as técnicas. Já a técnica de MEV apresenta valores menores, com disparidade entre as camadas e quando comparados com as demais técnicas, o que pode ter sido resultado de problemas como o preparo da amostra, baixa resolução e a pouca representatividade das imagens em relação ao todo da amostra ensaiada;
 - f) Com relação às variáveis estudadas, pode-se concluir que quando as amostras do solo compactado estudado forem submetidas ao ataque ácido, tanto o acréscimo de cimento como os maiores pesos específicos estudados, aliado à ocorrência de recalques, contribuem de maneira tendencial para a maior redução dos microporos, o que possibilitou a redução da condutividade hidráulica e aumento da resistência à compressão diâmetral, quando da presença de cimento, nas amostras ensaiadas. Dessa maneira, para uma barreira de solo compactado, conforme o material de estudo, são favoráveis os maiores pesos específicos e o acréscimo de cimento, nesta ordem de importância.

5.3 MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

- a) Com relação às modificações químicas sofridas nas amostras submetidas à percolação ácida, pode-se perceber, por meio dos ensaios de fluorescência de raios-x, que o ataque ácido promove a dissolução de Fe_2O_3 , como a hematita, sendo este comportamento mais saliente nas camadas superiores, o que pode promover a perda de praticamente a metade dos valores originais, o que também explica as concentrações observadas de Fe no lixiviado dos ensaios de condutividade hidráulica. Também se observa pela avaliação dos efeitos que o acréscimo do cimento promove, de maneira discreta, uma menor perda de Fe_2O_3 ;

- b) Percebe-se a presença de compostos de Ca nos corpos de prova que contém cimento e para os corpos de prova percolados por ácido, evidencia-se teores ainda maiores de Ca acompanhados de altos teores de S, principalmente nas camadas meio e inferior, o que sugere a formação de compostos de Ca e S, decorrente da percolação ácida, os quais juntamente com os óxidos de Fe podem ter causado o preenchimento dos vazios de maneira mais significante nas camadas meio e inferior, explicando a redução da microporosidade e o aumento da resistência à compressão diâmetral;
- c) Os ensaios de difração de raios-x mostraram que não ocorreu alteração na composição química cristalina, comparando-se as amostras “branco” com as percoladas por contaminante. Isso corrobora os resultados visualizados na FRX de dissolução dos óxidos de Fe e não modificações das concentrações de Al_2O_3 , o qual é composição predominante dos argilominerais;
- d) Por meio da análise de imagens pela técnica de MEV, modo elétrons secundários, observa-se poucas mudanças na morfologia das partículas, para as amostras percoladas por contaminante, além de que houveram depósitos de pequenas partículas no interior dos vazios, as quais possivelmente reduziram o tamanho e a quantidade de microporos. Isso indica que houve um ataque parcial à estrutura mineralógica, pois isso também ocorreu nas amostras sem cimento;
- e) A avaliação termogravimétrica mostrou que as camadas meio e inferior, principalmente, das amostras percoladas por contaminante, apresentam maior perda de massa e menor pico endotérmico de $CaCO_3$, o que sugere que pode ter havido reação do Ca e S e isto promoveu fragilidade na estrutura com maior possibilidade de perda de massa, além do preenchimento dos microporos e redução da microporosidade;
- f) Com relação às variáveis estudadas, pode-se inferir que a variável peso específico não influencia nos resultados e de maneira geral, pode-se sintetizar que a presença de cimento contribui para reduzir o impacto do ataque ácido, quando de sua presença, pois além de reagir e produzir compostos de Ca e S, nas camadas meio e inferior e reduzir os microporos, pode lentamente retardar o impacto da solubilização de Fe_2O_3 na camada superior. Mesmo assim, pode-se dizer que a presença do cimento em baixos teores, é pouco eficiente na neutralização do impacto do ataque ácido, sendo que seria necessária uma análise mais aprofundada, pois pode haver solubilização e formação de novos compostos que podem ou não ser lixiviados e causar maior toxicidade.

5.4 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Avaliar a porosidade por técnica de tomografia computadorizada de raios-x com geração de imagens com maior resolução, para quantificação de microporos;
- b) Realização de ensaios de porosimetria por adsorção de gás Nitrogênio/Helio e comparação com porosimetria por intrusão de mercúrio;
- c) Realização de plano de amostragem para avaliação de imagem pela técnica de microscopia eletrônica de varredura;
- d) Realização de ensaio de condutividade hidráulica de longa duração monitorando os recalques, mas sem aplicação de carga, buscando-se avaliar os efeitos da carga aplicada sobre o recalque e redução da porosidade;
- e) Realização de ensaios de ressonância magnética nuclear, tanto para quantificar a porosidade por análise de imagens, quanto para avaliar-se mudanças na composição química e mineralógica de amostras percoladas por contaminante;
- f) Realização de ensaios de absorção de raios-x para avaliar-se mudanças na composição química e mineralógica de amostras percoladas por contaminante;
- g) Realizar ensaios mecânicos de monitoramento de rigidez de amostras “branco” e percoladas por contaminante;
- h) Complementação do planejamento experimental desta pesquisa, possibilitando a avaliação de combinações de pontos axiais, buscando-se modelar superfície de resposta para avaliar o comportamento não-linear dos dados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A. B. WILLIS, K. L.; LANGE, D. A. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, 1999, p. 39-44.

ALLAIRE, S. E.; ROULIER, S.; CESSNA, A. J. Quantifying preferential flow in soils: a review of different techniques. **Journal of Hydrology**, 2009. p. 179-204.

AMADI, A. A. Hydraulic Conductivity Tests for Evaluating Compatibility of Lateritic Soil—Fly Ash Mixtures with Municipal Waste Leachate. **Geotech Geol Eng**, v. 29, 2011, p. 259-265.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Guia Prático de Utilização do cimento Portland**: Boletim técnico. 7. ed. São Paulo: ABCP. 2002. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/downloads/arquivos_pdf/BT106_2003.pdf>. Acesso em: 12. abr. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7222**: 1994 - Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. 5 p.

_____. **NBR 6459**: 1984. Solo - determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro., 1984. 6 p.

_____. **NBR NM 23**: 2001. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio Janeiro, 2001. 5 p.

_____. **NBR 5733**: 1991. Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

_____. **NBR 6508**: 1984. Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 1984. 8 p.

_____. **NBR 7180**: 1984. Solo - determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984. 3 p.

_____. **NBR 7181**: 1984. Solo - análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

_____. **NBR 7182**: 1986. Solo – Ensaio de Compactação. Rio de Janeiro, 1986.

_____. **NBR 7215**: 1997. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 8 p.

_____. **NBR NM 65**: 2003. Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 4 p.

_____. **ISO 15901-1**: 2005. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-- Part 1: Mercury porosimetry. ABNT, 2005. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D1973**: Standard Guide for Design of a Liner System for Containment of Wastes. Philadelphia, 1991. 13 p.

_____. **D2487**: Standard Classification of Soils for Engineering Purposes. Philadelphia. 1993. 11.p

_____. **D4646**: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. Philadelphia, 2008.

AMIRTHARAJ, E.; IOANNIDIS, M. A.; MACDONALD, I. F. Statistical Synthesis of image analysis and mercury porosimetry for multiscale pore structure characterization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE SOCIETY OF CORE ANALYSTS HELD IN PAU. **Proceedings...**France, 2003.

ANDERSON, S. H.; LIU, X. Pollutant transport in geomedia using X-ray computed tomography. **SciVerse ScienceDirect**, 2011. p. 481-486.

AUSTIN, T. **Landfill-cover conflict**. Civil Engineering, New York, v. 62, n. 12, p. 70-71, 1992.

BARTENFELDER, D. C., KARATHANASIS, A. D., 1989. A differential scanning calorimetry evaluation of quartz status in geogenic and pedogenic environments. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, n.3, p. 961–967.

BASSO, J. B. **Transporte e retenção K, Cu e Cl em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes**: Procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas. 2003. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de São Carlos, São Paulo - SP, 2003.

BASTOS, C. A. B.; SOUZA, E. W.; CAMARGO, K. R. Avaliação da permeabilidade de solos compactados do litoral sul do rio grande do sul e adjacências para o uso como barreiras impermeáveis em obras de aterro de resíduos. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA D ENGENHARIA E AMBIENTAL, 2008, Pernambuco. **Anais...** Pernambuco: ABGE, 2008. CD-ROM.

BECERRA, J. E. B. **Avaliação da susceptibilidade aos processos de deterioração dos calcários ornamentais da formação la tampa usados na construção civil de Medellín - Colômbia.** 2009. Tese (doutorado em Geologia Econômica e Aplicada) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

BEDIN, J. **Estudo do comportamento geomecânico de resíduos de mineração.** 2010. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BLODAU, C. A Review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. **Science of the Total Environment**, v. 369, 2006. p. 307-332.

BORGES, J. A. R. **Área elementar representativa para medidas da densidade e porosidade do solo usando tomografia computadorizada de raios gama.** 2011. Dissertação (Pós-graduação em Ciências/Física) – Setor de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

BORLINI, M. C. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha. Parte I: características da cinza. **Cerâmica**, v. 51, p. 192-196, 2005.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos.** 1997. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BRAGA, R. M. Q. L.; COSTA, M. L.; BOSCOV, M. E. G. Avaliação da Compatibilidade entre uma Camada de Solo Compactado e uma Solução de Hidróxido de Sódio. 2007. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO 2007. Recife. **Anais...** Recife: ABMS/IGS-Brasil, 2007. CD-ROM.

BRODERICK, G. P.; DANIEL, D. Stabilizing compacted clay against chemical attack. **Journal of Geotechnical Engineering**, New York, ASCE, 116, n. 10, 1990, p. 1549-1567.

BROWN, P.H.; SHY, D.; SKALNY, J. Porosity/Permeability Relationships. In: Skalny, J. and Mindess, S. (ed.) **Materials Science of Concrete II**, The American Ceramic Society, Inc., p.73-109, 1991.

BRUCKSCHEN, et al. Comparing Different Porosity Measurement Methods for Characterisation of 3D Printed Bone Replacement Scaffolds. **Biomedizinische Technik**, v. 50, 2005.

CARDOSO, L.M.N; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA, v. 6, 2001. p. 121.

CASTRO, L. A. S. de. **Processamento de amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002.

COMPARIN, I. **Estudo das variações de rigidez e na resistência em misturas de solo-cimento compactadas submetidas à percolação por lixiviados ácidos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia, Universidade de Passo Fundo, 2014.

COSTA, P. O. S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Saúpe/Ba**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

CRITTER, S.A.M.; AIROLDI, C. Thermal analysis of Brazilian tropical soils originating from different sources. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, p. 1250-1258. 2006.

DANIEL, D. E. Clay liners. In: GEOTECHNICAL PRACTICE FOR WASTE DISPOSAL. London. **Proceedings...** London: Chapman & Hall, 1993. p. 33-65.

DANIEL, D. E.; KOERNER, R. M. **Waste containment facilities: Guidance for construction, quality assurance and quality control of liner and cover systems**. New York, ASCE, 1995. p. 354.

DANIELS, W. L.; STEWART, B. R. Physical and chemical properties of coal refuse from Southwest Virginia. **Journal of Environmental Quality**. n. 21, 1992. p. 635-642.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DIAMOND, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement & Concrete Research**, v. 30, 2000. P. 1517-1525.

DIAMOND, S.; KJELLEN, K. O. Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination, **Cement & Concrete Composites**, v. 28, 2006. P. 130-132.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A fluorescência de raios x na geologia. In: FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1984. p. 84-120.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

FALL, M. CÉLESTIN, J. C.; POKHAREL, M; TOURÉ, M. A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill. **Engineering Geology**, v. 114, n. 3–4, 2010. p. 397-413.

FAN, Y. F.; LUAN, H. Y.; ZHANG, S. Y. Multiscale Investigation of Porosity Characteristic in Concrete Exposed to Acidic Environment. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, 2012.

FAVARETTI, M.; MORACI, N.; PREVIATELLO, P. Effects of Leachate on the hydraulic and Mechanical Behavior of Clay Liners. In: 1st CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS. **Proceedings...**Edmonton, BiTech, 1994. p. 221-226.

FERNANDES, J. S.; APPOLONI, C. R.; MOREIRA, A. C.; FERNANDES, C. P. Porosity and pore size distribution determination of tumblagooda formation sandstone by x-ray microtomography. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE. **Anais...** Santos – SP: ABEN, 2007.

FERNANDEZ, F. e QUIGLEY, R.M. Interactions by Application of Effective Stresses. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 28, n. 3, 1991. p. 388-398.

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1984. 218 p.

FOURIE, W.; SAID, R.; YOUNG, P.; BARNES, D. L. The simulation of pore scale fluid flow with real world geometries obtained from X-ray computed tomography. In: THE COMSOL CONFERENCE. **Anais...**Boston, 2007.

FRANCISCA, F. M.; GLATSTEIN, D. A. Long term hydraulic conductivity of compacted soils permeated with landfill leachate. **Applied Clay Science**, v. 49, 2010. p. 187-193.

GIESCHE, H. Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview. **Part. Part. Syst. Charact.**, v. 23, p. 1 – 11, 2006.

GRANDE, F. M. **Fabricação de tijolos modulares de solo-cimento por prensagem manual com e sem adição de sílica ativa**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos – SP, 2003. 165 p.

GRIBBLE, C. M.; et al. Porometry, porosimetry, image analysis and void network modeling in the study of the pore-level properties of filters. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 16, p. 3701-3709, 2011.

GUEVARA, L. R. Z. **Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

HEINECK, K. S. **Estudo do comportamento hidráulico e mecânico de materiais geotécnicos para barreiras horizontais impermeáveis**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. 275 p.

HU, J.; STROEVEN, P. Application of Image Analysis To Assessing Critical Pore Size For Permeability Prediction Of Cement Paste. **Imag Anal Stereol**, v. 22, p. 97-103, 2003.

HUANG, T. C. X-Ray Fluorescence. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**. Butterworth-Heinemann, 1992. 751 p.

HUECKEL, T.; KACZMAREK, M.; CARAMUSCIO, P. Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants. **Canadian Geotechnical Journal**, Ottawa, v. 34, 1997. p. 588-603.

ILLMAN, W. A.; BERG, S. J.; YEH, T. J. Comparison approaches for predicting solute transport: sandbox experiments. **National Ground Water Association**, 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II - Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n.4, p. 577-638, 1972.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Civil, 1995. 280 p.

JACKSON, M.L. (Ed.). **Soil Chemical Analysis—Advanced Course**. 2.ed Madison, WI, 1975.

JESUS, S. C.; ALVES, G. M.; GUIMARÃES, L.; AZEVEDO, I. Determinação de parâmetros de transporte de metais em solo residual compactado considerando calagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2008, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2008. CD-ROM.

KACZMAREK, M.; HUECKEL, T.; CHAWLA, V.; IMPERIALI, P. Transport Through a Clay Barrier with the Contaminant Concentration Dependent Permeability. **Transport in Porous Media** v. 29, 1997. p. 159-178.

KALTEZIOTIS, N.; SARSBY, R. W.; ZERVOGIANNIS, H. Compacted clay for landfill liners. In: XII International Conference on soil mechanics and foundation engineering, New Delhi. **Proceedings...**v. 4, 1994. p. 1591-1594.

KARATHANASIS, A.D., HAJEK, B.F. Revised methods for rapid quantitative determination of minerals in soil clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, p. 419–425, 1982.

KAUFFMAN, A. J. e DILLING, D. Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used. **Economic Geology**, v. 45, p. 222-244, 1950.

KENDALL, K.; HOWARD, A. J.; BIRCHALL, J. D. The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advance cement-base materials. **Phil. Trans. R. Soc. Land.** n. 310, 1983, 139-153.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008. 220 p.

KLAUSS, Priscila. **Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva.** 2003. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KNOP, A. **Estudo do comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico.** 2007. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KNOP, A.; VANGULCK, J.; HEINECK, K. S.; CONSOLI, N. C. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v.155, 2008. p. 269-276.

KOHLER, R. A Segmentation System Based on Thresholding. **Computer Graphics and image processing**, v.15, p. 319-338, 1981.

KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S.; SIMÚNEK, J. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport. **Journal of Contaminant Hydrology**, 2009. p. 4-35.

KORF, E. P. **Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras impermeáveis de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Meio Ambiente) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LABUS, M. Comparison of computer image analysis with mercury porosimetry in sandstone porosity measurement. **Geological Quarterly**, v. 45, n.1, p. 75-79, 2001.

LE MOS, R. G. **Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

LIMA, I.; APPOLONI, C.; OLIVEIRA, L.; LOPES, R. T. Caracterização de materiais cerâmicos através da microtomografia computadorizada. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**. v.1, n.2, 2007. p. 22-27.

LO, I. M. C. et al. Effect of soil stress on cadmium transport in saturated soils. **Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management**, v.7, n.3, 2003.

LOPEZ, R. F. **Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries**. 2009. Thesis (Doctoral em Science et Génie des Matériaux) - Programme Doctoral em Science et Génie des Matériaux, École Polytechnique Fédérale de Lausanne). 2009.

LUO, L.; LIN, H.; HALLECK, P. Quantifying soil structure and preferential flow in intact soil using x-ray computed tomography. **Soil Science Society of America**, v.72, n.4, 2008. p. 1058-1069.

MACCARTHY, J. et al. Dissolution and rheological behaviour of hematite and quartz particles in aqueous media at pH 1. **Chemical Engineering Research and Design**, 2014.

MADSEN, F. T. Clay and synthetic liners – Durability against pollutants attack. XIII INTERNATIONAL CONFERENCE SOIL MECHAN FOUND ENG, **Anais...**, New Dalhi, Índia, 1994. p. 287-288.

MADSEN, F. T.; MITCHELL, J. K. Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination. **Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik**, Eidgenössische Technische Hochschule Zurich, Zurich, 1989. p. 135.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. UFSC, Florianópolis. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 15 de dezembro de 2011.

MANASSERO, M.; BENSON, C. H. e BOUAZZA, A. Solid Waste Containment Systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GEOTECHNICAL & GEOLOGICAL ENGINEERING-GEOENG 2000. **Proceedings...** Melbourne, Australia, 2000. p. 19-24

MARCELINO, V.; CNUUDE, V; VANSTEELANDT, S; CARO, F. An evaluation of 2D-image analysis techniques for measuring soil microporosity. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n.1, p. 133-140, 2007.

MARTÍNEZ, G. S. S. **Estudo do comportamento mecânico de solos lateríticos da formação barreiras**. 2003. Tese (doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

MASCARENHA, M. M. A.; NETO, M. P. C.; NETO, O. M. S.; MORALES, E. R. Utilização da Porosimetria por Injeção de Mercúrio (MIP) na determinação de curvas características em solos deformáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA. **Anais...** Rio de Janeiro, 2008.

MCDONNELL, M. E; WALSH, E. K. Physical Properties of Particles and Polymers. In: SIBILIA, J. P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. New York: VCH Publishers, 1988. p. 251 – 269.

METHA, P.K.; MONTEIRO. P. **Concrete: Microstructure, Properties and Methods**. 4. Ed. New York: McGraw-Hill. 2014.

MOH, Z. C. Reactions of soil minerals with cement and chemicals. **Highway Research Record**, Washington, D. C., v. 198, p. 39-56, 1965.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de soluto associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. 2004. Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 684.

MOONEY, S. J. Three-dimensional visualization and quantification of soil macroporosity and water flow patterns using computed tomography. **Soil Use and Management**, 2002. p. 142-151.

MOREIRA, A. C. Effects Of Manual Threshold Setting On ImageAnalysis Results Of A Sandstone Sample StructuralCharacterization By X-Ray Microtomography. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE. **Anais...** Rio de Janeiro, 2009.

_____. **Métodos para segmentação binária para imagens em tons de cinza.** Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 15, n. 2, Londrina – PR, LFNATEC, 2011.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MURR, L. E. **Electron and Íon Microscopy and Microanalysis – principles and applications.** 2. Ed, Marcel Dekker Inc. New York, 1991, 837 p.

NASCENTES, C. R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Viçosa, Viçosa, 2006.

NASCENTES, C.R. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003. p. 117.

NETO, J. M. R.; FIORI, A. P.; LOPES, A. P.; MARCHESE, C.; COELHO, C. V. P.; VASCONCELLOS, E. M. G.; SILVA, G. F.; SECCHI, R. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, 2011. p. 498-508.

NEVILLE, A. M; **Properties of concrete.** São Paulo: Pini, 1997.

NOBRE, M. M. M. et al. Ensaio de Laboratório para Garantia de Qualidade da Execução de uma Barreira Reativa Permeável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

OGA, Seizi. **Fundamentos de toxicologia.** São Paulo: Atheneu., 1996. p. 515.

OLIVEIRA, E. O. **Caracterização bio-físico-químico-mineralógica e micromorfológica de um perfil de alteração de granito-gnaiss de Curitiba - Paraná.** 2006. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Civil – Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.9, n.3, p. 211-217, jul/set. 2004.

OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

OLSEN, P. A.; BINLEY, A.; POULTER, S. H.; TYCH, W. Characterizing solute transport in undisturbed soil cores using electrical and X-ray tomographic methods. **Hydrological Processes**, v.13, 1999. p. 211-221.

PEARLMAN, L. **Subsurface Containment and Monitoring Systems: Barriers and Beyond**, 1999. Disponível em <www.slurrywall.com/articles/4.pdf> Acesso em: 15 out. 2011.

PIERCE, J. J.; WITTER, K. A. Termination criteria for clay permeability testing. **ASCE, Journal of Geotechnical Engineering**, v. 112, n. 9, 1986. p. 841-854.

PIRES, L. F. **Tomografia computadorizada, atenuação de raios gama e análise micromorfológica na avaliação de alterações na estrutura e retenção de água pelo solo**. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de energia nuclear e agrícola da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PIRES, L. F.; BORGES, J. A. R.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Twenty-five years of computed tomography in soil physics: a literature review of the Brazilian contribution. **Soil e Tillage Research**, 2010. p. 197-210.

PIRES, L. F.; PILOTTO, J. E.; TIMM, L. C.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. **Qualitative and quantitative analysis of soil samples by computerized tomography**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2005.

RAMACHANDRAN, V. S., R. M. PAROLI, et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Norwich, New York, U.S.A.: NOYES PUBLICATIONS – WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2002

RANA, S. V. S. **Environmental pollution: health and toxicology**. 1 reimp. Merrut – India: Alpha Science International Ltd, 2006.

REIDINGER, F. MURTHY, N. S.; CORREALE, S. T. X-Ray Analysis. In: SIBILIA, J. P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. New York: VCH Publishers, 1988. p. 251 – 269.

REPETTO, M. **Toxicología avanzada**. Madrid: Díaz de Santos, 1995. p. 621.

RIBEIRO, A. G. C.; AZEVEDO, R. F.; AMORIN, N. R.; HELENO, A. F. Análise numérica de sistemas de cobertura na mina Rio Paracatu Mineração (RPM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 2010, Gramado. **Anais...** Gramado: ABMS, 2010. CD-ROM.

ROELS, S.; ELSÉN, J.; CARMELIET, J.; HEMS, H. Characterisation of pore structure by combining mercury porosimetry and micrography. **Materials and Structures/Matériaux et Constructions**, v. 34, p. 76-82, 2001.

ROUQUEROL, J. et al. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials. **Pure And Applied Chemistry**, v. 84, n.1, p. 107-136, 2011.

ROWE, R. K. Contaminant migration through groundwater – the role of modeling I the desing of barriers. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 25, 1988. p. 778-798.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R.M.; BOOKER, J.R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. E&FN Spon: London –EUA, 1995. p. 390.

ROWE, R.K. (Coord.) **Geotechnical and geoenvironmental engineering handbook**. Boston: Kluwer Academic, 2001. p. 1088.

ROWLAND, R.A. Differential Thermal Analysis Of Clays And Carbonates. **Clays Clay Technol**, v. 169, p. 151-164. 1954.

ROZENBAUM, O; LE TRONG, E; ROUET; J. L; BRUAND, A. 2D-image analysis: A complementary tool for characterizing quarry and weathered building limestones. **J Cult Heritage**, v 8., p.151–159, 2007.

RYAN, C. R.; DAY, S. R. **Soil-cement-bentonite slurry walls**. 2002. Disponível em <www.geo-solutions.com/pdfs/TP-ASCE-scb2002.pdf>. Acesso em: 23 de out. 2011.

SALVADOR, P. A. V. **Análise de sistemas multifásicos utilizando tomografia computadorizada gama monoenergética e polienergética**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de ciências energéticas e nucleares da Universidade de São Paulo, 2008.

SANTOS, V. C. **Equipamento de coluna para ensaio de condutividade hidráulica com aplicação de carga vertical**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Programa de pós-graduação em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, 2013. 123 p.

SCHNITZLER, E.; COSTA, W.; FILHO, M. A. C.; IONASHIRO, M. Propostas de análises rápidas de calcário da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG), comparadas às titulações complexométricas clássicas. **Publicatio – UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 6, 2000. p. 37-46.

SCHNITZLER, E.; COSTA, W.; FILHO, M. A. C.; IONASHIRO, M. Proposta de análises rápidas de calcários da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG), comparadas com as titulações complexométricas clássicas. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 6, n.1, p. 37-46. 2000.

SCHOONDERBEEK, D.; THIEL, F; BISDOM, E. B. A. Quantimet 720 analysis of porosities in backscattered electron scanning images made with different phototechniques. **Geoderma**, v. 30, p. 271-275, 1983.

SCRIVENER, K. L. Backscattered electron images of cementitious microstructure: understanding and quantification. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, n. 8, 2004. p. 935-945.

SHACKELFORD, C. D. Critical Concepts for Column Testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 120, n. 10, p. 1804-1828, 1994.

SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. 2004. **Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, p. 992.

SHAW, S. A.; HENDRY, M. J. The impact of sulfuric acid on element migration and mineralogy of compacted clays: pH 1 to 3.0. **Applied Geochemistry**, v. 24, 2009. p. 1978-1989.

SHAW, S.A.; HENDRY, M. J. Geochemical and mineralogical impacts of H₂SO₄ on clays between pH 5,0 – 3,0. **Applied Geochemistry**, v. 24, 2009. p. 333-345.

SHAW, S.A.; PEAK, D.; HENDRY, M. J. Investigation of acidic dissolution of mixed clays between pH 1.0 and 3.0 using Si and Al X-ray absorption near edge structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, 2009. p. 4151-4165.

SILVA, A. M.; CRUVINAL, P. E; NETO, A. T.; INAMASU, R. Y.; NAIME, J. M.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S. Tomógrafo de resolução micrométrica para estudos de solo. **Boletim de pesquisa EMBRAPA**, n. 4/97, 1997.

SILVEIRA, A. A. **Contribuição ao estudo do efeito da incorporação de cinza de casca de arroz em concretos submetidos à reação alcali-agradado**. 2007. Tese (Doutorado em engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. 226 p.

SILVEIRA, R. N. P. O.; SOUZA, R. F. C.; BRAGA, R. M. Q. L.; BOSCOV, M. E. G.; COSTA, M. L. Estudo da Permeabilidade de uma Camada de Solo Compactado como Impermeabilização de Fundo de Bacias de Disposição da Lama Vermelha em Barcarena-PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DO SOLO E ENGENHARIA GEOTÉCNICA - COBRAMSEG, 6., 2007, Vale do Itajaí. **Anais...** Vale do Itajaí: ABMS, 2008. CD-ROM.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP: USP, 2004. 202p.

SOARES, P. S. M.; TRINDADE, R. de B. E. Sistema passivos abióticos para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). In: SEMINÁRIO BRASIL-CANADÁ DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE ÁREAS MINERADAS, 1.. **Anais...** Seminário Brasil: Florianópolis – SC, 2003.

SOUZA, R. F. C. **Migração de poluentes inorgânicos em Liners Compostos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Programa de Pós-Graduação/Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2009.

STAVRIDAKIS, E. **Preservation and Assessment of Clay Influence on Engineering Parameters of Cement – Treated Clayey Mixtures**. EJDE v. 10, Bundle A, 2005. Disponível em: <<http://ejge.com/2005/Ppr0508/Ppr0508.htm>>. Acesso em: 10 de out. 2011.

STRECK, E. V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre - RS: EMATER/RS, 2008. p. 222.

SUCHA V.; DUBIKOVÁ, M; CAMBIER, P.; ELSASS, F.; PERNES, M. Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystic cambisol. **Geoderma**, v. 110, n. 3-4, 2002. p. 151-167.

TAINA, I. A.; HECK, R. J.; ELLIOT, T. R. Application of X-ray computed tomography to soil science: A literature review. **Soil Science**, 2012.

TAN, K.H., HAJEK, B.F., BARSHAD, I., 1986. Thermal analysis techniques. In: KLUTE, A. (Ed.), **Methods of Soil Analysis, Part I: Physical and Mineralogical Methods. Agronomy Monograph**, v. 9, American Society of Agronomy, Madison, WI, p. 151–183.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London – USA: Academic Press. 475 p.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, planta e outros materiais**: Boletim técnico nº 5. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1995.

THAKUR, D. N.; TEWARY, B. K.; BIRENDRA, K.; SINGH, R. K. Reclamation of pyretic dumps using phosphatic wastes as an ameliorant: A case study. In.: ENVIRONMENTAL ISSUES AND MANAGEMENT OF WASTES IN ENERGY AND MINERAL PRODUCTION, 2. **Anais...** Rotterdam, p. 831-846, 1992.

TÍMBOLA, R. de S. **Condutividade hidráulica de misturas solo-cimento compactadas submetidas à ação de lixiviados ácidos em ensaios de longa duração**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em Engenharia, Universidade de Passo Fundo, 2014. 93p.

TODOR, D.N. **Thermal analysis of minerals**. Abacus Press, Kent, England. 256 p. 1976.

TOLENTINO, E.; VASCONCELOS, W. L. Estudo sobre a influência de um tratamento térmico sobre a estrutura de amostras de concreto de cimento Portland, utilizando Porosimetria de Mercúrio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43. **Anais...** Florianópolis, 1999.

TONEY, M. F. X-Ray Diffraction. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**. Butterworth-Heinemann, 1992. 751 p.

TOVEY, N. K.; HOUSLOW, M. W. Quantitative methods to determine microporosity in soils and sediments. In: WORKING MEETING OF SOIL MICROMORPHOLOGY, 9. **Proceedings...** Elsevier: Amsterdam, 1992.

TOVEY, N. K.; HOUSLOW, M. W. Quantitative micro-porosity and orientation analysis in soils and sediments. **Journal of the Geological Society**, v. 152, p. 119-129, 1995.

TRONG, E. L. ROZENBAUM, O. ROUET, J. BRUAN, A. A Simple Methodology To Segment X-Ray Tomographic Images of a Multiphasic Building Stone. **Image Anal. Stereol.**, v. 27, p. 175-182, 2008.

TURI, E. A.; KHANNA, Y. P.; TAYLOR, T. J. .Terma Analysis. In: SIBILIA, J. P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. New York: VCH Publishers, 1988. p. 205 – 228.

U.S.E.P.A – U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Code of Federal Regulations, Title 40, Chapter I, Part 264.221 – Design and operations requirements. 57 FR

3487, Jan 29, 1992. Disponível em: <http://www.access.gpo.gov/ecfr/>. Acesso em: 14 de março de 2002.

VISUDMEDANUKUL, P. Chloride Transport through Cement-Bentonite Barriers. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 133, n. 2, p. 175-185, 2007.

WANG, X.; TAO; Z. Diffusion of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in compacted bentonite: Effect of pH, concentration, density and contact time. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 260, n. 2, p.305-309, 2004.

WEBB, P. A e ORR; C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Ed. Micromeritics. 1998. 301 p.

WESZKA, J. S. A Survey of Threshold Selection Techniques. **Computer Graphics and image processing**, v. 7, p. 259-278, 1978.

WITH, G. de.; GLASS, H. J. Realibility and Reproducibility of Mercury Intrusion Porosimetry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 753-757, 1997.

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. de F.; Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p. 613-622, 2005.

WU, G.; LI, L. Y. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. **Journal of contaminant hidrology**, v. 33, p. 313-336, 1998.

YONG, R. N.; TAN, B. K.; BENTLEY, S. P.; THOMAS, H. R. (1999) Competency assessment of two clay soil from South Wales for Landfill liner contaminant attenuation. **Quaterly Journal of Engineering Geology**, v. 32, p. 261-270, 1999.

YONG, R.N.; MOHAMED, A. M O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**.Amsterdam: Elsevier, 1992. 327 p.

YOUNG, J. **Caracterização de areias de dragagem de arroio urbano para avaliação do seu potencial de uso como agregado miúdo em argamassas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ZHANG, K.; CHEN, Y.; DENG, F.; TIAN, Q. Retention of clay-solidified grouting curtain to Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} in landfill of municipal solid waste. **Journal Century South University Technology**, v. 11, n. 4, 2004.