LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

BARREIRAS VERTICAIS DE SOLO E BENTONITE PARA CONTROLO DA CONTAMINAÇÃO E DA INTRUSÃO SALINA NO SUBSOLO

Desenvolvimentos sobre a compatibilidade química com o meio e o transporte dos contaminantes

António José Pereira Mendes Roque

Lisboa • agosto de 2024

Programa de Investigação apresentado para obtenção do título de Habilitado para o exercício de funções de Coordenação de Investigação Científica

I&D GEOTECNIA
PROGRAMA DE INVESTIGAÇÃO

LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

BARREIRAS VERTICAIS DE SOLO E BENTONITE PARA CONTROLO DA CONTAMINAÇÃO E DA INTRUSÃO SALINA NO SUBSOLO

Desenvolvimentos sobre a compatibilidade química com o meio e o transporte dos contaminantes

António José Pereira Mendes Roque

Lisboa • agosto de 2024

Programa de Investigação apresentado para obtenção do título de Habilitado para o exercício de funções de Coordenação de Investigação Científica

I&D GEOTECNIA
PROGRAMA DE INVESTIGAÇÃO

Título

BARREIRAS VERTICAIS DE SOLO E BENTONITE PARA CONTROLO DA CONTAMINAÇÃO E DA INTRUSÃO SALINA NO SUBSOLO
Desenvolvimentos sobre a compatibilidade química com o meio e o transporte dos contaminantes

Autoria

António José Pereira Mendes Roque
Investigador Principal

Copyright © LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL, I. P.
AV DO BRASIL 101 • 1700-066 LISBOA
e-mail: lnec@lnec.pt
www.lnec.pt

2024

Agradecimentos

O conteúdo deste documento é, em boa parte, um reflexo da minha aprendizagem e das experiências que fui adquirindo no contacto com um grande número de profissionais e de instituições, nacionais e internacionais, aos quais muito agradeço todas as oportunidades e valorosos contributos proporcionados.

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil, pelos meios que proporcionou para desenvolver a minha atividade. Expresso o mesmo reconhecimento aos vários Conselhos Diretivos passados e ao atual, na pessoa da sua Presidente, Investigadora Laura Caldeira, que, ainda na qualidade de Diretora do Departamento de Geotecnia, muito me incentivou a iniciar este trabalho, bem como pela confiança e amizade granjeadas e consolidadas desde então.

Em segundo lugar expresso o meu agradecimento ao Departamento de Geotecnia, na pessoa dos seus anteriores Diretores, Investigador Emanuel Maranha das Neves, Investigador Rui Correia, Investigador António Gomes Coelho (a título póstumo), Investigador José Delgado Rodrigues, Investigador Carlos Pina, Investigadora Laura Caldeira e do seu atual Diretor, Investigador João Bilé Serra, pela confiança depositada no exercício da minha atividade e pelos meios disponibilizados. A elaboração deste trabalho foi iniciada com o atual Diretor, Investigador João Serra, a quem gostaria de expressar os meus agradecimentos pelas condições que me proporcionou para a sua realização, e não menos relevante, pela sua compreensão e inequívoca amizade.

Em terceiro lugar relembro, com profunda consideração e estima, todos os que contribuíram para a minha formação científica e técnica e souberam transmitir o gosto, a exigência e o rigor para, de uma forma ou de outra, enfrentar os problemas e procurar as melhores soluções. Gostaria de recordar, muito especialmente, o Professor João Cotelo Neiva e o Professor Martim Portugal Ferreira (ambos a título póstumo), meus professores na Licenciatura, o Professor António Correia Mineiro, o Professor Emanuel Maranha das Neves e o Professor Ricardo Oliveira, meus professores no Curso de Mestrado, ao Investigador António Gomes Coelho (a título póstumo), meu orientador no LNEC, ao Investigador José Delgado Rodrigues, com quem iniciei a minha atividade profissional no LNEC, e ao Professor António Gomes Correia, pelas atividades desenvolvidas em trabalhos de investigação e na Direção da Sociedade Portuguesa de Geotecnia, mas também pelas provas de amizade.

À Investigadora Joana Carreto o meu muito, muito grande e eterno obrigado pelas muitas horas dedicadas à revisão cuidadosíssima de todo o documento e à forma dedicada, competente e amiga como se interessou pelo seu melhoramento, com uma disponibilidade e uma boa disposição permanentes.

Ao Professor Andrea Dominijanni e ao Professor Nicolò Guarena fico muito reconhecido por se interessarem, em representação do Politecnico di Torino, pelo tema de investigação proposto, pela disponibilidade de me receberem (excelentemente!) em Turim, onde discutimos as linhas gerais deste programa e pude visitar os laboratórios, e pelos esclarecimentos que foram transmitindo sobre diversas matérias suportados num sólido conhecimento.

Aos meus colegas do Departamento de Geotecnia, e em particular do meu Núcleo, agradeço o apoio e a partilha do seu tempo nos trabalhos realizados em conjunto, em particular à Investigadora Maria João Coelho pelo grande número de dedicadas e valorosas colaborações havidas desde há alguns anos a esta parte. Também me apraz recordar e agradecer as muitas e vantajosas colaborações com o Investigador Fernando Pardo, proporcionadas pelo elevado número de estudos em geotecnia ambiental que começavam a ser solicitados ao Departamento de Geotecnia, interrompidas com o seu regresso às origens e ao CEDEX em 2006. A todos o meu obrigado, também, pelas oportunidades de troca de impressões e de camaradagem, ambas de grande valor, tal-qualmente, para as inúmeras atividades realizadas e para o meu enriquecimento pessoal, ao longo de todos estes anos.

Aos restantes colegas do LNEC agradeço as oportunidades de colaboração nos trabalhos realizados e a partilha dos seus conhecimentos nas diferentes áreas de atividade do LNEC, que muito contribuem para a excelência do trabalho que todos os dias aqui é realizada. Destaco os colegas com quem mais tempo e de perto trabalhei: Investigadora Ana Cristina Freire, Investigador Eduardo Fortunato, Investigadora Isabel Martins e Investigador Luís Lamas.

À Doutora Ana Rita Lopes, da Agência Portuguesa do Ambiente, que manifestou o seu apoio a este tema, agradeço o tempo que disponibilizou para a revisão cuidada da introdução e as palavras amigas de incentivo para a conclusão do trabalho, e ao Investigador Manuel Oliveira, do Departamento de Hidráulica e Ambiente do LNEC, agradeço a leitura crítica e assertiva do Projeto 1 do oitavo capítulo.

Agradeço à Investigadora Sónia Raposo a preparação da lista dos 44 relatos em que fui relator na Comissão da Marca de Qualidade LNEC - Secção de Inscrição e Classificação dos Gestores Gerais da Qualidade, desde 2007, e a disponibilização das respetivas versões digitais.

À Joaquina e à Dina da Secretaria do Departamento de Geotecnia agradeço a disponibilidade e as rápidas respostas às minhas solicitações.

Ao Setor de Artes Gráficas do LNEC agradeço a cuidada revisão e edição gráfica deste trabalho e a digitalização de um grande número de relatórios e notas técnicas, em particular, ao Hélder David, ao Joaquim Paulo e ao Pedro Tanganho.

Aos meus Pais o meu profundo agradecimento e sentida homenagem (a título póstumos) pelos valores da humildade, do respeito, da honestidade e da perseverança que me transmitiram com amor e ternura.

A minha eterna e profundíssima gratidão à minha mulher Bárbara e aos meus filhos Manuel António e Bárbara Maria pela alegria e encorajamento que com muito afeto e amor incondicionais continuadamente me dedicaram e souberam transmitir, muito particularmente sentidos neste período de maior isolamento e ausência.

BARREIRAS VERTICAIS DE SOLO E BENTONITE PARA CONTROLO DA CONTAMINAÇÃO E DA INTRUSÃO SALINA NO SUBSOLO

Desenvolvimentos sobre a compatibilidade química com o meio e o transporte dos contaminantes

Resumo

O Programa de Investigação e o Programa de Pós-Graduação apresentados neste documento focam-se na utilização das barreiras verticais de solo e bentonite como instrumento de prevenção e de mitigação da contaminação no subsolo e de controlo da intrusão salina em aquíferos costeiros. As consequências da degradação da qualidade do subsolo e das águas subterrâneas para a saúde pública, o ambiente e o desenvolvimento económico, e os custos da remediação dos terrenos baseados nas tecnologias do tratamento, justificam que se desenvolvam os meios necessários à futura aplicação, no País, desta tecnologia de remediação baseada no confinamento. A sua numerosa e frequente utilização a nível internacional, vem evidenciando um adequado desempenho em aplicações com funções geoambientais, nalguns casos, já com vários anos, e com uma reconhecida vantagem na relação custo-benefício em comparação com outras alternativas de remediação disponíveis.

Neste documento apresenta-se uma visão geral sobre as barreiras verticais subsuperficiais, em particular das já referidas barreiras verticais de solo e bentonite, que são construídas numa vala escavada, numa primeira fase suportada por uma suspensão bentonítica, e na fase seguinte preenchida por uma mistura de solo e bentonite, que expulsa aquela suspensão. As propriedades e os requisitos mínimos recomendados para as suspensões bentoníticas e para as misturas de solo e bentonite que asseguram a construção destas barreiras com o desempenho adequado às funções geoambientais já mencionadas, são expostos. Pela sua relevância para a compreensão das propriedades das suspensões e das misturas e para o entendimento e a explicação dos fenómenos que podem influenciar a capacidade de confinamento dos contaminantes por estas barreiras, apresentam-se e discutem-se as propriedades dos materiais que se vêm utilizando para produzir as suspensões bentoníticas e as misturas de solo e bentonite. Considerando que o desempenho das barreiras depende da permeabilidade e da capacidade de atenuação dos contaminantes das misturas de solo e bentonite, são expostas e discutidas as principais propriedades que o determinam, e que em muito contribuíram para a definição das linhas de investigação propostas.

Em três, das quatro linhas de investigação a desenvolver nos projetos de investigação, pretende contribuir-se para o melhoramento dos conhecimentos sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas de solo e bentonite, em particular quando expostas a soluções aquosas contaminadas simulando condições próximas das reais, que, em alguns aspetos, deverão ser pioneiros, e serão essenciais para a identificação de formulações alternativas às comummente adotadas, e para a otimização das que se vêm utilizando. As áreas a investigar estão contempladas no desenvolvimento de um vasto programa experimental, em laboratório. Inicialmente, serão privilegiados os ensaios mais simples, de baixo custo e de curta duração, para permitir um elevado número de caracterizações de diferentes tipos de suspensões bentoníticas e de misturas de solo e bentonite, e selecionar as misturas

para as fases seguintes. Os ensaios a realizar nas misturas que forem selecionadas são mais complexos, de custo mais elevado e de maior duração, e visam o estudo das propriedades que determinam o desempenho das barreiras, como sejam, a condutividade hidráulica, a adsorção dos contaminantes e os parâmetros associados ao seu transporte. A quarta linha de investigação, que corresponde ao primeiro projeto de investigação proposto neste Programa, visa identificar as zonas do território continental português com características geológicas que podem viabilizar a utilização das barreiras verticais de solo e bentonite, mapear estas zonas em função da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação ou à intrusão salina, e hierarquizar esses locais em função do perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas. Os dados recolhidos neste projeto serão considerados para definir as características de soluções aquosas simuladoras de condições próximas das reais, a utilizar nos ensaios laboratoriais que se realizarão nos outros três projetos.

As atividades de formação a desenvolver no âmbito do Programa de Investigação estão identificadas no Programa de Pós-Graduação, e incluem um curso de pós-graduação e a elaboração de oito dissertações de mestrado e de duas teses de doutoramento.

Palavras-chave: Contaminação / Intrusão salina / Confinamento / Bentonite / Zeólito natural / Ensaio laboratorial

SOIL-BENTONITE SLURRY TRENCH CUTOFF WALLS FOR CONTAMINATION AND SEAWATER INTRUSION CONTROL IN THE SUBSOIL

Developments on chemical compatibility and contaminant transport

Abstract

The Research Program and Postgraduate Program presented in this document focus on the use of soil-bentonite slurry trench cutoff walls as a tool to prevent and mitigate subsoil contamination and to control seawater intrusion into coastal aquifers. The consequences for public health, the environment and economic development of the degradation of subsoil and groundwater quality, as well as the costs of land remediation based on the treatment technologies, justify the development of the necessary means for the future application of this containment-based remediation technology in Portugal. Its widespread and frequent use at international level has showed that these barriers are performing adequately in applications with geo-environmental functions, in some cases for several years, and with a recognised cost-benefit advantage over other available remediation solutions.

This document provides an overview of subsurface vertical barriers, particularly the aforementioned soil-bentonite slurry trench cutoff walls, which includes the excavation of a trench, initially supported by a bentonite suspension, and subsequently filled with a soil-bentonite mixture to displace the bentonite suspension. The properties and minimum requirements recommended for bentonite suspensions and soil-bentonite mixtures are specified to ensure the construction of these barriers with the appropriate performance for the geo-environmental purposes mentioned above. Because of their importance in understanding the properties of suspensions and mixtures, and in understanding and explaining the phenomena that may influence the ability of these barriers to contain contaminants, the properties of the materials used to produce bentonite suspensions and soil-bentonite mixtures are also presented and discussed. Considering that the performance of the barriers depends on the permeability and contaminant attenuation capacity of the soil-bentonite mixtures, the main characteristics that determine this are explained and discussed, which have greatly contributed to the definition of the proposed lines of research.

In three of the four lines of research to be carried out in the research projects, the aim is to contribute to a better understanding of the behaviour of bentonite suspensions and soil-bentonite mixtures, in particular when exposed to contaminated aqueous solutions simulating conditions close to the real ones, which should be pioneering in some respects and will be essential for identifying and optimising alternative formulations to those commonly used. The areas to be investigated include the development of an extensive laboratory testing programme. Initially, the simplest, low-cost and shortest laboratory tests will be prioritised to allow a large number of characterisations of different types of bentonite suspensions and soil-bentonite mixtures, and to select the mixtures for the next stages. The laboratory tests of the second group, to be carried out on the soil-bentonite mixtures that will be selected, are more complex, expensive and take longer to complete, and aim to investigate the properties that determine the performance of the barriers, such as hydraulic conductivity, adsorption of contaminants and the

parameters associated with their transport. The fourth line of research, which corresponds to the first research project proposed in this Program, aims to identify the areas of the Portuguese continental territory with geological characteristics that might make the use of soil-bentonite slurry trench cutoff walls feasible, to map these areas according to the vulnerability of groundwater to contamination or seawater intrusion, and to prioritise these areas according to the hazard of groundwater quality degradation. The data collected in this project will be used to define the characteristics of the aqueous solutions that simulate conditions close to the real ones, to be used in the laboratory tests that will be carried out in the other three projects.

The training activities to be carried out under the Research Program are identified in the Postgraduate Program and include a postgraduate course and the preparation of eight master's dissertations and two doctoral theses.

Keywords: Contamination / Seawater intrusion / Containment / Bentonite / Natural zeolite / Laboratory test

Acrónimos

APA - Agência Portuguesa do Ambiente, I.P.

API - *American Petroleum Institute*

BV - Barreira vertical

BVC - Barreira vertical de confinamento

BVCB - Barreira vertical de cimento e bentonite

BVRP - Barreira vertical reativa permeável

BVSA - Barreira vertical de solo e atapulgite

BVSB - Barreira vertical de solo e bentonite

BVSCB - Barreira vertical de solo, cimento e bentonite

CB - Cimento e bentonite

CBP - Compósito bentonite-polímero

CE - Condutividade elétrica

CIC - Centro de Instrumentação Científica

CSM - *Cutter Soil Mixing*

CTC - Capacidade de troca catiónica

DCD - Dupla camada difusa

DEE - Diâmetro esférico equivalente

DG - Departamento de Geotecnia

DHA - Departamento de Hidráulica e Ambiente

DM - Departamento de Materiais

DPH-GCL - Geocompósito bentonítico adensado pré-hidratado

DQA - Diretiva Quadro da Água

DSM - *Deep Soil Mixing*

E2I - Estratégia de Investigação e Inovação

EPE - Efeito da primeira exposição

EUA - Estados Unidos da América

GB - Geocompósito bentonítico

GLR - *Geotechnics of Landfill Works Technical Recommendations*

HMFS - Hexametafosfato de sódio

HYPER clay (ou HC) - Argila com desempenho hidráulico otimizado

IEL - Índice de expansibilidade livre

IP - Índice de plasticidade

IPE - Índice da primeira exposição

ISOFIT - *Isotherm Fitting Tool*

IZA - *International Zeolite Association*

LL - Limite de liquidez

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, I.P.

LP - Limite de plasticidade

MSB - Bentonite multiexpansiva

Na-CMC - Carboximetilcelulose de sódio

Na-PAA - Poliacrilato de sódio

NRC - *National Research Council*

ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU - Organização das Nações Unidas

PAA - Ácido poliacrílico

PEAD - Polietileno de alta densidade

PI - Programa de Investigação

PPG - Programa de Pós-Graduação

PrIn - Projeto de investigação

RCU - Resistência à compressão uniaxial

RH - Regiões Hidrográficas

RPM - Rotações por minuto

RU - Reino Unido

SA - Solo e atapulgite

SB - Solo e bentonite

SIG - Sistemas de Informação Geográfica

SPT - Ensaio de penetração dinâmica

SW-101 - Bentonite modificada resistente à água salgada

TC215-ISSMGE - *Technical Committee of Environmental Geotechnics 215* da *International Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*

UE - União Europeia

VER - Volume elementar representativo

Índice de texto

1 | INTRODUÇÃO 1
1.1 Considerações iniciais 1
1.2 Enquadramento geral 1
1.3 Justificação e objetivos 6
1.4 Organização do programa 10
2 | BARREIRAS VERTICAIS SUBSUPERFICIAIS 12
2.1 Introdução 12
2.2 Tipos, configurações e aplicações 14
2.3 Contexto histórico 19
2.4 Barreiras verticais de solo e bentonite 20
2.4.1 Escavação e enchimento da vala 20
2.4.2 Propriedades da suspensão bentonítica 23
2.4.3 Propriedades da mistura solo e bentonite 28
2.5 Barreiras verticais de cimento e bentonite 34
2.6 Barreiras verticais de solo, cimento e bentonite 44
2.7 Outros tipos de barreiras verticais 49
2.7.1 Considerações iniciais 49
2.7.2 Barreiras verticais pela tecnologia de *deep soil mixing* 50
2.7.3 Barreiras verticais de estacas-prancha 51
2.7.4 Barreiras verticiais de geomembranas 51
2.7.5 Barreiras verticais pela tecnologia de *jet grouting* 52
3 | BENTONITES NATURAIS E MODIFICADAS E ADITIVOS 54
3.1 Introdução 54
3.2 Bentonites naturais 56
3.2.1 Considerações iniciais 56
3.2.2 Produção e reservas das bentonites 58
3.2.3 Composição (química e mineralógica) e estrutura das bentonites 60
3.2.4 Propriedades da bentonite 62
3.3 Atapulgite 71
3.4 Bentonites modificadas 75
3.4.1 Considerações iniciais 75
3.4.2 Argila com desempenho hidráulico otimizado (*HYPER clay*) 76
3.4.3 Bentonite multiexpansiva (MSB) 81
3.4.4 Compósito bentonite-polímero (CBP) 83
3.4.5 Bentonite modificada resistente à água salgada (SW-101) 86
3.5 Aditivos 87
3.5.1 Considerações iniciais 87
3.5.2 Zeólitos 88
3.5.3 Fosfato 92
4 | CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E COMPATIBILIDADE QUÍMICA DAS MISTURAS DE SOLO E BENTONITE 95
4.1 Introdução 95
4.2 Variação da condutividade hidráulica nas barreiras verticais de solo e bentonite 97
4.3 Ensaios de laboratório e de campo na avaliação da condutividade hidráulica 100
4.3.1 Considerações iniciais 100

4.3.2 Ensaios de laboratório ... 100
4.3.3 Ensaios de campo ... 104
4.4 Fatores com influência na condutividade hidráulica das barreiras verticais de solo e bentonite ... 107
4.4.1 Tipo de solo ... 107
4.4.2 Teor e tipo de bentonite ... 112
4.4.3 Índice de vazios e tensão efetiva ... 115
4.4.4 Valência iónica e concentração química das soluções aquosas ... 117
4.4.5 Efeito da primeira exposição das misturas de solo e bentonite à solução aquosa ... 118
4.5 Estudos sobre a condutividade hidráulica e a compatibilidade química de misturas de solo e bentonite ... 122
4.5.1 Considerações iniciais ... 122
4.5.2 Estudos com misturas de solo e bentonites naturais ... 124
4.5.3 Estudos com misturas de solo e bentonites modificadas ... 130
4.5.4 Estudos com misturas de solo e bentonite e incorporação de aditivos ... 141
5 | ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MISTURAS DE SOLO E BENTONITE ... 150
5.1 Introdução ... 150
5.2 Adsorção em descontínuo ... 152
5.2.1 Ensaios de adsorção em descontínuo ... 152
5.2.2 Modelos de isotérmicas de adsorção ... 155
5.3 Adsorção em coluna ... 158
5.3.1 Ensaios de adsorção em coluna ... 158
5.3.2 Soluções analíticas ... 165
5.4 Estudos sobre a adsorção de misturas de solo e bentonite ... 168
6 | TRANSPORTE DOS CONTAMINANTES ATRAVÉS DE MISTURAS DE SOLO E BENTONITE ... 183
6.1 Introdução ... 183
6.2 Mecanismos de transporte dos contaminantes nos solos ... 184
6.2.1 Considerações iniciais ... 184
6.2.2 Advecção ... 185
6.2.3 Dispersão mecânica ... 185
6.2.4 Difusão ... 187
6.2.5 Influência da velocidade de percolação e das propriedades solo/soluto no transporte dos contaminantes através do solo ... 188
6.3 Formulação do transporte dos contaminantes (sem fluxo químico-osmótico acoplado) ... 191
6.3.1 Regime permanente ... 191
6.3.2 Regime transitório ... 193
6.4 Transporte dos contaminantes com fluxo químico-osmótico acoplado ... 195
6.4.1 Comportamento de membrana ... 195
6.4.2 Fatores que influenciam o comportamento de membrana ... 198
6.4.3 Comportamento de membrana e fluxo químico-osmótico ... 200
6.4.4 Comportamento de membrana e transporte da contaminação ... 202
6.4.5 Metodologia de ensaio e equipamento laboratorial ... 204
6.5 Estudos sobre o transporte de contaminantes em solos com comportamento de membrana ... 216
7 | CONCLUSÕES SOBRE OS CONHECIMENTOS ATUAIS ... 240
8 | PROJETOS DE INVESTIGAÇÃO ... 244
8.1 Introdução ... 244

8.2 PROJETO 1 – Aplicabilidade das barreiras verticais de solo e bentonite no contexto geológico português. Particularização a locais contaminados e com fontes potencialmente contaminantes e à intrusão salina 246
8.2.1 Enquadramento e justificação 246
8.2.2 Objetivos 248
8.2.3 Descrição das atividades 249
8.2.4 Planeamento 255
8.2.5 Resultados esperados 256
8.3 Projeto 2 – Comportamento das suspensões bentoníticas e misturas de solo e bentonite expostas a diferentes soluções aquosas 257
8.3.1 Enquadramento e justificação 257
8.3.2 Objetivos 259
8.3.3 Descrição das atividades 260
8.3.4 Planeamento 266
8.3.5 Resultados esperados 267
8.4 Projeto 3 – Condutividade hidráulica e compatibilidade química das misturas de solo e bentonite selecionadas 267
8.4.1 Enquadramento e justificação 267
8.4.2 Objetivos 269
8.4.3 Descrição das atividades 271
8.4.4 Planeamento 276
8.4.5 Resultados esperados 277
8.5 Projeto 4 – Transporte dos contaminantes através das misturas de solo e bentonite selecionadas 278
8.5.1 Enquadramento e justificação 278
8.5.2 Objetivos 280
8.5.3 Descrição das atividades 280
8.5.4 Planeamento 285
8.5.5 Resultados esperados 286
9 | Programa de Pós-Graduação 287
9.1 Considerações iniciais 287
9.2 Curso de pós-graduação 287
9.3 Dissertações de mestrado 288
9.4 Teses de doutoramento 292
10 | CONSIDERAÇÕES FINAIS 295
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 298

Índice de figuras

Figura 2.1 – Sistema "*funil e porta*" composto por barreiras verticais de confinamento e barreiras verticais reativas permeáveis: a) sistema simples, com uma única porta; b) sistema com três portas iguais, em paralelo; e c) sistema com uma porta e três células diferentes, em série (adaptada de Smyth *et al*., 1994, citada em Shoemaker *et al*., 1996) 13
Figura 2.2 – Configuração, em corte, da barreira vertical: a) encastrada em substrato de reduzida permeabilidade; e b) suspensa (adaptada de USEPA, 1984) 16
Figura 2.3 – Configuração, em planta, da barreira vertical em relação à área contaminada: a) perimetral; b) a montante; e c) a jusante (adaptada de USEPA, 1984) 17
Figura 2.4 – Configuração, em corte, da barreira vertical utilizada no controlo da intrusão salina nos aquíferos costeiros: a) encastrada em substrato de reduzida permeabilidade; e b) suspensa (adaptada de Abdoulhalik, 2017) 18
Figura 2.5 – Representação esquemática da escavação da vala com uma escavadora de balde e do seu enchimento com a suspensão bentonítica (1.ª fase) e com a mistura SB (2.ª fase) (adaptada de Evans *et al*., 2022) 22
Figura 2.6 – Exemplos de defeitos numa BVSB em resultado de um inadequado preenchimento da vala com a suspensão bentonítica e com a mistura SB e à inexistência de encastramento no substrato de reduzida permeabilidade (adaptada de USEPA, 1993) .. 23
Figura 2.7 – Formação da película de filtração: a) preenchimento dos vazios do solo com as partículas coloidais da suspensão bentonítica; b) continuação da filtração da suspensão; e c) formação de uma película de permeabilidade reduzida junto à parede da vala (adaptada de Xanthakos, 1979) 24
Figura 2.8 – Variação do abaixamento em função do teor em água em duas misturas de solo-bentonite (adaptada de Yeo *et al*., 2005b) 31
Figura 2.9 – Variação do abaixamento em função do teor em bentonite em duas misturas de solo-bentonite (adaptada de Yeo *et al*., 2005b) 32
Figura 2.10 – Influência da substituição do cimento pela escória granulada de alto-forno moída na condutividade hidráulica da calda CB (adaptada de Evans e Dawson, 1999) 38
Figura 2.11 – Condutividade hidráulica da calda CB com 20% de material cimentício em função do tempo de cura (adaptado de Opdyke e Evans, 2005) 39
Figura 2.12 – Variação da resistência à compressão uniaxial da calda CB em função da percentagem em escória granulada de alto-forno moída no material cimentício (adaptada de Opdyke e Evans, 2005) 40
Figura 2.13 – Difratograma de raios-X de uma calda CB com escória granulada de alto-forno moída ao longo do tempo de cura (os valores em Å correspondem a minerais com distâncias interatómicas de reflexões basais não identificadas) (adaptada de Evans *et al*., 2021) 41
Figura 2.14 – Resistência à compressão uniaxial de caldas CB endurecidas, antes e após vários ciclos de molhagem e de secagem (adaptada de Joshi *et al*., 2008) 43
Figura 2.15 – Condutividade hidráulica dos provetes percolados com água da rede, após 28 dias e 90 dias de cura (adaptada de Wu *et al*., 2019) 48
Figura 2.16 – Condutividade hidráulica dos provetes percolados com as soluções de sulfato de sódio e de chumbo/zinco (adaptada de Wu *et al*., 2019) 49
Figura 3.1 – Texturas características de depósitos de bentonite: a) bentonite sódica; e b) bentonite cálcica (Eisenhour e Brown, 2009) 57
Figura 3.2 – Utilizações da bentonite produzida nos EUA, em 2006 (USGS, 2008, citada em Eisenhour e Brown, 2009) 57
Figura 3.3 – Produção mundial de bentonite entre 1990 e 2018 (USGS, 2022a) 59
Figura 3.4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonite (adaptada de Mitchell e Soga, 2005) 61
Figura 3.5 – Representação esquemática da dupla camada difusa, segundo a teoria de Gouy-Chapman (adaptada de Mitchell e Soga, 2005) 62

Figura 3.6 – Hidratação de minerais de argila: a) absorção intercristalina de água num mineral de argila do tipo 2:1 não expansivo (ilite); e b) absorção intracristalina de água num mineral de argila do tipo 2:1 expansivo (montmorilonite) (adaptada de Gillot, 1987) 65
Figura 3.7 – Modelo de expansibilidade (osmótica) da dupla camada difusa de duas partículas de um mineral argiloso (adaptada de Taylor e Smith, 1986)..... 66
Figura 3.8 – Curvas da variação da: a) força repulsiva; b) força atrativa; e c) força total resultante, em função da distância entre as partículas da argila (adaptada de Mitchell e Soga, 2005) 69
Figura 3.9 – Tixotropia de uma suspensão bentonítica: a) gelificação da suspensão sem agitação; e b) fluidificação do gel após agitação (adaptada de USEPA, 1984)..... 70
Figura 3.10 – Resultados do estudo da compatibilidade química de misturas de solo-bentonite e solo-atapulgite à água subterrânea contaminada por um lixiviado (adaptada de Ryan, 1987) 73
Figura 3.11 – Preparação da *HYPER clay*: a) após secagem a 105 ºC; b) moída em almofariz com pilão, em porcelana; e c) moída em moinho (Di Emidio, 2010)..... 76
Figura 3.12 – Comparação da representação esquemática da estrutura mineral: a) de uma bentonite sódica natural; e b) de uma *HYPER clay* com a intercalação do polímero de carboximetilcelulose de sódio entre camadas estruturais da montmorilonite de sódio (adaptada de Guarena *et al*., 2024)..... 77
Figura 3.13 – Viscosidade de Marsh das suspensões com: a) solução de 10 mM de cloreto de cálcio e b) solução de 25 mM de cloreto de cálcio; perda de filtrado das suspensões com: c) solução de 10 mM de cloreto de cálcio e d) solução de 25 mM de cloreto de cálcio; e e) exsudação das suspensões com a solução de 25 mM de cloreto de cálcio, versus o teor em bentonite (adaptada de Norris *et al*., 2018) 79
Figura 3.14 – Viscosidade de Marsh de suspensões de bentonite de sódio e da *HYPER clay* em função do teor em bentonite (adaptada de Malusis e Di Emidio, 2014)..... 81
Figura 3.15 – Representação esquemática do carbonato de propileno formando uma nuvem em torno da camada de hidratação primária dos catiões nas intercamadas estruturais da montmorilonite (adaptada de Guarena *et al*., 2024)..... 82
Figura 3.16 – Propriedades das suspensões bentoníticas obtidas com uma bentonite sódica natural (BNa), a MSB e a SW-101: a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Malusis *et al*., 2010a) 83
Figura 3.17 – Representação esquemática do poliacrilato de sódio, formando uma fase separada, que preenche, parcialmente, o espaço intergranular da bentonite de sódio (adaptada de Guarena *et al*., 2024)..... 84
Figura 3.18 – Propriedades das suspensões de bentonite sódica e do compósito bentonite-polímero em função do teor em bentonite: a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) . 85
Figura 3.19 – Abaixamento em função do teor em água nas misturas: 5BNa5 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 5% de bentonite sódica e adição de 5% de bentonite sódica, em peso, ao solo-base); 2CBP2 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 2% de CBP e adição de 2% de CBP, em peso, ao solo-base); 5CBP2 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 2% de CBP e adição de 5% de CBP, em peso, ao solo-base) (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)..... 86
Figura 3.20 – Influência da percentagem do lignosulfonato desfloculante na viscosidade de Marsh da suspensão preparada com a SW-101 (adaptada de Malusis *et al*., 2010a) 87
Figura 3.21 – Estruturas cristalinas dos zeólitos em forma de gaiola ou favos de mel: a) clinoptilolite; e b) chabacite (Ören *et al*., 2011) 89
Figura 3.22 – Relação entre o teor em água e o abaixamento das quatro misturas SB (adaptada de Du *et al*., 2015a) 90
Figura 3.23 – Propriedades das suspensões bentoníticas com diferentes percentagens de hexametafosfato de sódio (HMFS) em função do teor em bentonite cálcica (BCa): a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Yang *et al*., 2017) 93

Figura 4.1 – Comparação de valores de condutividade hidráulica obtidos em ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível e de parede rígida (adaptada de Daniel, 1994) 103
Figura 4.2 – Comparação dos valores da condutividade hidráulica obtidos nos ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível e no filtro-prensa da API modificado (adaptada de Evans, 1994) 103
Figura 4.3 – Comparação dos valores da condutividade hidráulica obtidos com o piezocone e com o permeâmetro de parede flexível (adaptada de Takai *et al*., 2016)..... 105
Figura 4.4 – Influência do volume da amostra na condutividade hidráulica da mistura SB (adaptada de Britton *et al*., 2004) 106
Figura 4.5 – Variação da condutividade hidráulica da mistura SB em função da tensão efetiva (adaptada de Barlow e Malusis, 2018) 107
Figura 4.6 – Relação entre a condutividade hidráulica e a percentagem em bentonite adicionada a solos-base com diferentes composições granulométrica para gerar misturas SB (adaptada de D'Appolonia, 1980) 108
Figura 4.7 – Relação entre a condutividade hidráulica de misturas SB e a percentagem em finos, plásticos e de baixa plasticidade ou não-plásticos (adaptada de D'Appolonia, 1980).... 108
Figura 4.8 – Condutividade hidráulica de misturas SB versus percentagem em finos argilosos e em finos siltosos, sem adição de bentonite seca (adaptada de Ryan, 1987) 109
Figura 4.9 – Variação da condutividade hidráulica do solo-base em função da percentagem em solo argiloso adicionado (adaptada de Evans, 1994)..... 110
Figura 4.10 – Gama granulométrica dos solos-base favorável ao comportamento das misturas SB (adaptada de LaGrega *et al*., 2010)..... 110
Figura 4.11 – Representação esquemática da arrumação das partículas idealizada para as misturas SB (Evans *et al*., 2022) 111
Figura 4.12 – Influência do teor em finos no solo-base e do teor em bentonite seca adicionada na condutividade hidráulica das misturas SB (adaptada de Evans e Huang, 2016)..... 111
Figura 4.13 – Condutividade hidráulica de misturas SB em função do teor em bentonite (adaptada de Ryan, 1987) 113
Figura 4.14 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB, preparadas a partir de solos-base com diferentes teores em finos, em função do teor em bentonite seca (adaptada de Evans e Huang, 2016)..... 113
Figura 4.15 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB em função do teor em bentonite (adaptada de Jin *et al*., 2021) 114
Figura 4.16 – Influência do teor em bentonite na porosidade das misturas SB (adaptada de Jin *et al*., 2021) 115
Figura 4.17 – Variação do logaritmo da condutividade hidráulica de bentonites, percoladas com soluções de diferentes concentrações de cloreto de sódio, em função do logaritmo do índice de vazios (adaptada de Shackelford *et al*., 2000)..... 115
Figura 4.18 – Condutividade hidráulica da mistura SB em função da tensão efetiva (adaptada de Ruffing, 2009) 116
Figura 4.19 – Influência da tensão efetiva na condutividade hidráulica de misturas SB com diferentes teores em finos e em bentonite (adaptada de Evans e Huang, 2016) 116
Figura 4.20 – Variação da condutividade hidráulica média versus a tensão efetiva obtida numa mistura SB de uma BV em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório e no campo, e respetiva linha de tendência (adaptada de Barlow, 2018) 117
Figura 4.21 – Representação esquemática do efeito da primeira exposição à solução de percolação no comportamento hidráulico da bentonite sódica: a) percolação com água seguida de solução contaminada; e b) exposição direta à solução contaminada (adaptada de Abichou, 2019)..... 119
Figura 4.22 – Representação esquemática do efeito da percolação de soluções aquosas contaminadas em bentonites com e sem pré-hidratação com água (adaptada de Takai *et al*., 2014) 120
Figura 4.23 – Evolução do pH e da condutividade elétrica do efluente com a água destilada e a solução ácida nos ensaios de permeabilidade realizados nos permeâmetros de

parede rígida: a) misturas SB preparadas com o solo contendo minerais de carbonato (neutralização da solução ácida); e b) misturas SB preparadas com o solo sem minerais de carbonato (sem neutralização da solução ácida) (adaptada de Kashir e Yanful, 2000) 125

Figura 4.24 – a) Condutividade hidráulica da bentonite de qualidade superior (GB1) e da bentonite de qualidade inferior (GB2) nos ensaios de permeabilidade efetuados com água desmineralizada (k_a) e com as soluções químicas de diferentes concentrações de cloreto de cálcio (k_s); e b) razão entre a condutividade hidráulica obtida com cada solução química e a água desmineralizada (adaptada de Lee e Shackelford, 2005) 126

Figura 4.25 – Condutividade hidráulica da mistura do solo vulcânico com 100 kg/m^3 de bentonite seca: a) preparadas com a água existente no solo-base, em função da concentração do cloreto de cálcio na solução de percolação; e b) preparadas com soluções de cloreto de cálcio de diferentes concentrações e percoladas com a solução de 0,1 mol/l de cloreto de cálcio (adaptada de Katsumi *et al*., 2008b) 127

Figura 4.26 – Representação esquemática dos provetes da mistura solo-bentonite: a) sem defeito; b) com fissura; e c) com furo (adaptada de Takai *et al*., 2014) 128

Figura 4.27 – a) Variação da condutividade hidráulica em função do tempo nos provetes sem defeito; b) comparação da condutividade hidráulica dos provetes sem e com fissura; c) comparação da condutividade hidráulica dos provetes sem e com furo (adaptada de Takai *et al*., 2014) 129

Figura 4.28 – Incompatibilidade química de uma mistura SB com uma solução de tetracloreto de carbono concentrado (adaptada de Evans e Jefferis, 2014) 130

Figura 4.29 – Representação concetual da influência da compatibilidade química das bentonites naturais e das bentonites modificadas na condutividade hidráulica das misturas SB (adaptada de Rowe e Jefferis, 2022) 131

Figura 4.30 – Colmatação dos poros com hidrogel de polímero entre os grânulos de bentonite modificada (adaptada de Gustitus *et al*., 2020) 132

Figura 4.31 – Observação ao microscópio eletrónico de varrimento da colmatação do espaço poroso com o hidrogel do polímero do CBP (adaptada de Scalia *et al*., 2018) 132

Figura 4.32 – Condutividade hidráulica das misturas SB preparadas com 5,7% de bentonite sódica, 5,6% de MSB e 4,6% de SW-101, percoladas com uma solução química de 50 mM de $CaCl_2$, em função dos volumes de poros percolados (adaptada de Malusis *et al*., 2010a) 133

Figura 4.33 – Variação da condutividade hidráulica de provetes preparados com misturas SB, contendo areia e bentonite sódica ou areia e bentonite modificada, percolados com água em função da percentagem em bentonite (adaptada de Malusis e Di Emidio, 2014) 134

Figura 4.34 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB percoladas com água da rede em função dos volumes de poros percolados (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) 135

Figura 4.35 – Variação da condutividade hidráulica de misturas SB percoladas com água da rede em função do teor em bentonite (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) 136

Figura 4.36 – Variação da condutividade hidráulica em função dos volumes de poros percolados nas misturas 5BNa5 percoladas inicialmente com água da rede e, em seguida, com soluções de 5 mM, 50 mM e 500 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) 136

Figura 4.37 – Variação da condutividade hidráulica em função dos volumes de poros percolados nas misturas 2CBP2 e 5CBP2 percoladas inicialmente com água da rede e com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) 137

Figura 4.38 – Variação da condutividade hidráulica em função do volume de poros percolado nas misturas 5BNa5, percolada com água da rede e, em seguida, com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio, e nas misturas 2CBP2 e 5CBP2, percoladas com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014) 138

Figura 4.39 – a-d) Variação da condutividade hidráulica em função do volume de poros percolados e da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação, nas misturas de solo-bentonite preparadas com suspensões bentoníticas em que se utilizou a solução de 10 mM de $CaCl_2$: a) BNa; b) HC+2%Na-CMC; c) HC+8%Na-CMC; d) MSB; e-f) variação da condutividade hidráulica das misturas SB em função da concentração de $CaCl_2$ utilizada nas suspensões bentoníticas e da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação: e) BNa, f) bentonites modificadas (adaptada de Norris *et al*., 2018) 140

Figura 4.40 – Variação da condutividade hidráulica da mistura SB em função do: a) teor em chabacite LB no permeâmetro de parede flexível; e b) teor em chabacite LB e da tensão efetiva de consolidação no permeâmetro de parede rígida (edómetro) (adaptada de Hong *et al*., 2012) 142

Figura 4.41 – Influência da adição de 5% de zeólito na condutividade hidráulica das misturas SB ensaiadas no: a) permeâmetro de parede flexível; e b) no permeâmetro de parede rígida (edómetro) (adaptada de Hong *et al*., 2012) 142

Figura 4.42 – Relação entre a condutividade hidráulica dos provetes percolados às soluções químicas (35 mM de KCl ou 20 mM de $ZnCl_2$) e à água desmineralizada (adaptada de Hong e Shackelford, 2017a) 144

Figura 4.43 – Condutividade hidráulica das misturas de areia com bentonite cálcica: a) sem adição de hexametafosfato de sódio; b) com adição de hexametafosfato de sódio; e c) em função do teor em bentonite cálcica (sem e com adição de hexametafosfato de sódio) (adaptada de Yang et al., 2017) 147

Figura 4.44 – Imagens ao microscópio eletrónico de varrimento ampliadas 8000 vezes: a) bentonite cálcica; e b) bentonite cálcica tratada com 2% de HMFS (adaptada de Yang *et al*., 2018b)..... 149

Figura 5.1 – Tipos gerais de isotérmicas de adsorção (adaptada de Shackelford, 1993)..... 154

Figura 5.2 – Modelos de isotérmicas de adsorção: a) linear; b) Freundlich; e c) Langmuir (adaptada de Fetter, 1999) 155

Figura 5.3 – Representação linear dos modelos de isotérmicas de adsorção: a) Freundlich; e b) Langmuir (adaptada de Fetter, 1999) 157

Figura 5.4 – Representação esquemática do equipamento utilizado por Hong e Shackelford (2017a) nos ensaios de coluna (a imagem mostrada em b) foi adaptada de Malusis *et al*., 2009) 160

Figura 5.5 – Curva de chegada dos solutos no efluente, pelo método tradicional (adaptada de Shackelford, 1994)..... 161

Figura 5.6 – Razão de incremento da massa em função do número dos volumes de poros percolados para diferentes valores de ΔT, P_L e R_d: a) P_L = 10, R_d = 1; b) P_L = 40, R_d = 1; e c) P_L = 10, R_d = 4 (adaptada de Shackelford, 1995) 163

Figura 5.7 – Razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados para diferentes valores do número de Péclet, P_L e do fator de retardamento, R_d: a) P_L = 10; b) P_L = 20; e c) P_L = 40 (adaptada de Shackelford, 1995) 164

Figura 5.8 – Curva de chegada do soluto no efluente, obtida pelo método tradicional, e curva teórica correspondente ao melhor ajustamento da regressão não linear à curva experimental (adaptada Shackelford, 1995)..... 165

Figura 5.9 – Representação esquemática da curva de chegada do soluto no efluente, mostrando a área acima da curva de chegada cujo valor é igual a R_d, em condições de transporte do soluto em regime permanente ($T = T_{rp}$) (adaptada de Shackelford, 1995)..... 166

Figura 5.10 – Exemplo de obtenção de R_d a partir da variação de RMA em função de T (adaptada de Shackelford, 1995) 167

Figura 5.11 – Aplicação do método da massa acumulada para calcular R_d e P_L (adaptada de Shackelford, 1995)..... 168

Figura 5.12 – Isotérmicas de adsorção obtidas com a bentonite sódica, a bentonite cálcica e o zeólito, como adsorvente e com o chumbo, como soluto (adaptada de Kaya e Durukan, 2004) 171

Figura 5.13 – Isotérmicas de adsorção obtidas com os adsorventes caulinite e sedimento dragado, com e sem tratamento com 2% de carboximetilcelulose de sódio, e os solutos: a) cobre; e b) chumbo (adaptada de Di Emidio *et al*., 2014) 172

Figura 5.14 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados no ensaio de coluna com a solução de 35 mM de cloreto de potássio: a) mistura de areia e 5,8% de bentonite; b) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de clinoptilolite; c) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite UB; d) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite LB; e e) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 10% de chabacite LB (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b) . 175

Figura 5.15 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados no ensaio com a solução de 20 mM de cloreto de zinco: a) mistura de areia e 5,8% de bentonite (n = 0,424); b) mistura de areia e 5,8% de bentonite (n = 0,488); c) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de clinoptilolite; e d) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite UB (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b) 176

Figura 5.16 – Correlação entre o fator de retardamento e a capacidade de troca catiónica das misturas SB: a) potássio; e b) zinco (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b)..... 178

Figura 5.17 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados: a) mistura SB com incorporação de 5% de clinoptilolite; e b) mistura SB com incorporação de 5% de chabacite UB (adaptada de Hong e Shackelford, 2019) ... 180

Figura 5.18 – Isotérmicas de adsorção para o chumbo nas misturas SB com e sem tratamento da bentonite de cálcio com 2% de hexametafosfato de sódio e representação das curvas de ajustamento aos dados experimentais aplicando os modelos de Freundlich e de Langmuir (adaptada de Yang *et al*., 2020) 182

Figura 6.1 – Curva de chegada de um soluto não reativo com transporte puramente advectivo (C_0 – concentração do soluto na solução influente, C_e – concentração do soluto na solução efluente)..... 185

Figura 6.2 – Representação esquemática da dispersão mecânica à escala do poro: a) efeito da distribuição da velocidade de percolação através de um poro; b) efeito do diâmetro do poro na velocidade de percolação; e c) efeito da tortuosidade dos poros interligados na trajetória das linhas de fluxo em relação à direção média do fluxo (adaptada de Shackelford, 1993) 186

Figura 6.3 – Dispersão mecânica à escala macroscópica (adaptada de Shackelford, 1993)..... 186

Figura 6.4 – Representação esquemática da disseminação de uma pluma de contaminação na água subterrânea devida, tanto à advecção e à dispersão longitudinal, como à dispersão transversal (adaptada de Rowe *et al*., 2004) 187

Figura 6.5 – Representação esquemática do transporte de contaminantes através de uma BVSB: a) difusão pura; b) difusão com advecção positiva (da área contaminada para a área não contaminada); e c) difusão com advecção negativa (da área não contaminada para a área contaminada) (adaptada de Shackelford, 2014) 188

Figura 6.6 – Representação esquemática da variação da concentração relativa de um soluto no efluente em função do tempo de transporte (adaptada de Shackelford, 1993) 189

Figura 6.7 – Representação esquemática da influência da velocidade de percolação e das propriedades do solo e dos solutos nas curvas de chegada na solução efluente com concentração constante do soluto na origem: a) efeito do retardamento no fluxo de tipo pistão; b) efeito da dispersão mecânica; c) efeito da difusão; e d) efeito da porosidade efetiva no fluxo de tipo pistão [curvas 1 e 3 correspondem a solutos não reativos; curvas 2 e 4 correspondem a solutos reativos] (adaptada de Shackelford, 1993)..... 190

Figura 6.8 – Gama de velocidades de percolação para as quais a difusão ou a dispersão mecânica podem controlar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a difusão ou a advecção podem controlar o fluxo dos solutos através de uma barreira com 1,2 m de espessura (adaptada de Rowe *et al*., 2004)..... 191

Figura 6.9 – Conceito de comportamento de membrana semipermeável responsável pela redução do fluxo contaminante através da barreira (adaptada de Rahman *et al*., 2022) 196

Figura 6.10 – Representação esquemática do efeito de comportamento de membrana semipermeável de uma BVSB: a) barreira vertical; e b) curvas de chegada do soluto (adaptada de Shackelford, 2013) 197
Figura 6.11 – Relação entre a tensão de consolidação, o índice de vazios e o coeficiente de eficiência químico-osmótica numa caulinite (adaptada de Olsen, 1969, citada em Shackelford *et al*., 2003) 198
Figura 6.12 – Coeficiente de eficiência químico-osmótica versus a concentração média do soluto (cloreto de sódio ou cloreto de cálcio), para diferentes porosidades do solo (adaptada de Kemper e Rollins, 1966, citada em Shackelford *et al*., 2003) 199
Figura 6.13 – Direções dos fluxos líquidos (hidráulico e químico-osmótico) e do transporte dos solutos através de uma BVSB, com $C_0 > C$ (adaptada de Malusis *et al*., 2003) 201
Figura 6.14 – Sistema aberto versus sistema fechado para ensaios de membrana com materiais argilosos: a) sistema aberto com enchimento e transbordo; b) sistema aberto sem enchimento; c) sistema fechado; e d) comparação dos perfis de concentração do soluto no provete após se atingir o regime permanente, em sistema aberto e em sistema fechado (t_{rp} = tempo em que se atinge o regime permanente) (adaptada de Shackelford, 2013) 206
Figura 6.15 – Representação esquemática do aparelho de ensaio químico-osmótico equipado com célula de parede rígida e operando em sistema fechado (adaptada de Malusis *et al*., 2001) 208
Figura 6.16 – Pormenor esquemático da célula de parede rígida do aparelho de ensaio químico-osmótico (adaptada de Malusis et al., 2001) 208
Figura 6.17 – Representação esquemática do aparelho de ensaio químico-osmótico equipado com câmara de parede flexível e operando em sistema fechado (adaptada de Kang e Shackelford, 2009) 210
Figura 6.18 – Concentrações e pressões induzidas no topo e na base de um provete de argila confinado por uma célula de parede rígida e duas placas porosas, num sistema fechado (adaptada de Shackelford, 2013) 213
Figura 6.19 – Ilustração esquemática dos resultados de um ensaio de membrana até se alcançar o fluxo difusivo em regime permanente (Malusis *et al*., 2001) 216
Figura 6.20 – Representação esquemática de uma BVSB ilustrando o efeito do fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, devido ao comportamento de membrana semipermeável (adaptada de Yeo *et al*., 2005a) 218
Figura 6.21 – Razão entre os fluxos líquidos total e hidráulico numa BVSB de 1 m de espessura com gradientes hidráulicos unitários que promovem o fluxo do líquido para o interior ou para o exterior da área contaminada (adaptada de Yeo *et al*., 2005a) 218
Figura 6.22 – Variação do coeficiente de membrana químico-osmótica em função do índice de vazios nas duas misturas SB considerando a diferença entre as concentrações iniciais e médias do soluto na base e no topo do provete, em regime permanente (adaptada de Henning *et al*., 2006) 220
Figura 6.23 – Variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função do índice de vazios e sua comparação com valores apresentados na bibliografia (adaptada de Henning *et al*., 2006) 220
Figura 6.24 – Variação dos coeficientes de eficiência químico-osmótica ω_0 e ω_{med} em função do tempo na argila natural compactada (adaptada de Kang e Shackelford, 2010) 222
Figura 6.25 – Variação dos coeficientes de eficiência químico-osmótica ω_0 e ω_{med} em função do tempo na mistura da argila natural com 5% de bentonite de sódio, compactada (adaptada de Kang e Shackelford, 2010) 223
Figura 6.26 – Comparação do coeficiente de eficiência químico-osmótica obtido no estudo com a argila natural e a mistura de argila natural com 5% de bentonite, com o coeficiente de eficiência químico-osmótica obtido com GB em estudos anteriores: a) baseada nas diferenças das concentrações iniciais de KCl nas extremidades dos provetes; e b) baseada nas diferenças das concentrações médias de KCl nas extremidades dos provetes (adaptada de Kang e Shackelford, 2010) 224

Figura 6.27 – Efeito do contra-fluxo químico-osmótico na barreira construída com a mistura de argila+5%bentonite em função da concentração de KCl no lixiviado, para diferentes espessuras da barreira (adaptada de Kang e Shackelford, 2010) 225
Figura 6.28 – Diferenças de pressão químico-osmóticas medidas nos provetes do compósito bentonite-polímero durante o ensaio de membrana: a) célula de parede rígida; e b) câmara de parede flexível (adaptada de Bohnhoff *et al*., 2014)..... 226
Figura 6.29 – Comparação dos coeficientes de eficiência químico-osmótico obtidos por Bohnhoff *et al*. (2014), representados pelos símbolos a cheio (CBP-PR, parede rígida e CBP-PF, parede flexível) e em estudos anteriores (símbolos vazios) com um GB contendo bentonite sódica natural (Shackelford e Lee, 2003) e uma bentonite de sódio (BNa), uma *HYPER clay*, uma DPH-GCL e uma MSB (Di Emidio, 2010) (adaptada de Bohnhoff *et al*., 2014) 227
Figura 6.30 – Comparação dos coeficientes de difusão efetiva acoplados, em regime permanente, obtidos com o CBP e com o GB estudado por Malusis e Shackelford (2002b), em função da concentração inicial de KCl na solução de percolação: a) cloreto; e b) potássio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2015) 229
Figura 6.31 – Variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função da concentração inicial de KCl na solução aquosa utilizada nos ensaios de membrana realizados com os quatro provetes do geocompósito bentonítico (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)..... 230
Figura 6.32 – Resultados do ensaio de difusão para Cl e K em termos de massa acumulada por área unitária do provete versus o tempo (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b) 231
Figura 6.33 – Coeficiente de difusão efetiva e acoplada do cloreto e do potássio: a) comparação dos valores obtidos; e b) erro que resulta de considerar o efeito do acoplamento em função do coeficiente de eficiência químico-osmótica (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b) 232
Figura 6.34 – Coeficiente de difusão efetiva D^* e acoplado $\boldsymbol{D\omega}*$ versus: a) concentração inicial de cloreto de potássio; e b) coeficiente de eficiência químico-osmótica (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)..... 233
Figura 6.35 – a) Evolução da diferença de pressão químico-osmótica induzida em função do tempo; b) evolução do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função do tempo (adaptada de Shackelford e Lee, 2003) 234
Figura 6.36 – Massa acumulada dos solutos em função do tempo (t_L – tempo de atraso; t_{rp} – tempo de ensaio para alcançar a difusão em regime permanente) (adaptada de Shackelford e Lee, 2003)..... 235
Figura 6.37 – Coeficiente de eficiência químico-osmótica versus concentração média inicial dos solutos (cloreto de potássio e cloreto de sódio) em provetes de bentonite de sódio com diferentes porosidades (adaptada de Meier *et al*., 2014) 236
Figura 6.38 – Variação da diferença de pressão químico-osmótica em função do tempo para soluções com diferentes concentrações de KCl (adaptada de Meier *et al*., 2014) 236
Figura 6.39 – Variação da diferença de pressão químico-osmótica em função do tempo para soluções com concentrações crescentes de KCl (adaptada de Meier *et al*., 2014)..... 237
Figura 6.40 – Ilustração da subestimação da concentração média inicial das soluções que anula o coeficiente de eficiência químico-osmótica quando se utiliza a extrapolação linear semi-logarítmica (adaptada de Meier *et al*., 2014) 238

Índice de quadros

Quadro 1.1 – Participação da geotecnia ambiental nas tecnologias de remediação dos solos aplicadas *in situ* (adaptado de Shackelford e Jefferis, 2000) 5
Quadro 2.1 – Caracterização das diferentes configurações da barreira vertical (adaptado de USEPA, 1984) 18
Quadro 2.2 – Comparação das práticas construtivas adotadas nos EUA, com as BVSB e no RU, com as BVCB (adaptado de Evans e Dawson, 1999; Opdyke e Evans, 2005) 20
Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens das BVSB e das BVCB (adaptado de Evans e Dawson, 1999) 20
Quadro 2.4 – Equipamentos utilizados na escavação da vala (adaptado de USEPA, 1984) 21
Quadro 2.5 – Propriedades e valores recomendados para as suspensões bentoníticas recém-hidratadas e recolhidas na vala 28
Quadro 2.6 – Composições tipicamente utilizadas na produção das caldas CB 36
Quadro 2.7 – Propriedades típicas das caldas CB 36
Quadro 2.8 – Misturas ensaiadas (valores expressos, em percentagem, em relação à massa volúmica da areia siltosa) (adaptado de Wu *et al*., 2019) 47
Quadro 3.1 – Principais países produtores de bentonite, em 2018 (USGS, 2022a) 59
Quadro 3.2 – Superfície específica e capacidade de troca catiónica de minerais argilosos (Mitchell e Soga, 2005) 64
Quadro 3.3 – Expansibilidade de minerais argilosos (Shamburger *et al*., 1975, citada em Taylor e Smith, 1986) 67
Quadro 3.4 – Limite de liquidez e limite de plasticidade de minerais argilosos (adaptado de Mitchell e Soga, 2005) 68
Quadro 3.5 – Comparação de características e de propriedades de três argilas (Tobin e Wild, 1986) 72
Quadro 3.6 – Comparação de características de misturas solo e atapulgite, solo e bentonite, e solo, cimento e bentonite (adaptado de Andromalos e Fisher, 2001) 73
Quadro 3.7 – Propriedades da atapulgite e da bentonite (adaptado de Broderick e Daniel, 1990; Howell e Shackelford, 1997; Stern e Shackelford, 1998) 74
Quadro 3.8 – Propriedades físicas e químicas dos três zeólitos e da bentonite sódica utilizados nas misturas SB (adaptado de Hong, 2016) 91
Quadro 4.1 – Tempo de vida útil representativo de diferentes aplicações das BVSB (Ruffing *et al*., 2018) 96
Quadro 4.2 – Bentonites modificadas quimicamente utilizadas em estudos associados às BVSB 130
Quadro 5.1 – Resumo dos ensaios de coluna com as misturas SB sem e com incorporação de zeólito (adaptado de Hong e Shackelford, 2017b) 177
Quadro 5.2 – Resumo dos ensaios de coluna com as misturas SB tratadas com zeólitos (adaptado de Hong e Shackelford, 2019) 180
Quadro 5.3 – Comparação dos fatores de retardamento, R_d, do potássio e do zinco tendo por base a percolação das misturas SB sem e com zeólito com as soluções aquosas mistas e simples (adaptado de Hong e Shackelford, 2019) 181
Quadro 6.1 – Sentido requerido na magnitude da variável (↑ - aumento, ↓ - diminuição) para haver diminuição do fluxo total do soluto, *J* (adaptado de Shackelford *et al*., 2001) 203
Quadro 6.2 – Resumo dos resultados dos ensaios (adaptado de Malusis e Shackelford, 2002b) 230
Quadro 8.1 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 1 (pessoa x mês) 255
Quadro 8.2 – Planeamento das atividades do Projeto 1 255
Quadro 8.3 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 2 (pessoa x mês) 266
Quadro 8.4 – Planeamento das atividades do Projeto 2 266
Quadro 8.5 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 3 (pessoa x mês) 276
Quadro 8.6 – Planeamento das atividades do Projeto 3 277

Quadro 8.7 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 4 (pessoa x mês) 285
Quadro 8.8 – Planeamento das atividades do Projeto 4 285

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Nos termos do disposto no artigo 30.º do Decreto-Lei n.º 124/99, de 20 de abril, que regula o Estatuto da Carreira de Investigação Científica, o Programa de Investigação (PI) e o Programa de Pós-Graduação (PPG) apresentados neste documento, que se inserem na Área Científica da "*Geologia de Engenharia*", destinam-se à apresentação da candidatura para a realização de provas para a obtenção do título de Habilitado para o exercício de funções de Coordenação de Investigação Científica, no Laboratório Nacional de Engenharia Civil, I.P. (LNEC).

O PI inclui, como prevê o n.º 3 do artigo 30.º daquele diploma, uma síntese dos conhecimentos existentes na área do tema selecionado, a prevenção e a mitigação da disseminação da contaminação no subsolo e o controlo da intrusão salina em aquíferos costeiros com recurso a barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB), uma avaliação crítica dos conhecimentos existentes e a identificação dos conhecimentos a melhorar e das lacunas a suprir, bem como um Programa de Estudos para tratar algumas matérias selecionadas, expondo-se os objetivos a atingir, as metodologias a desenvolver, o planeamento das atividades e os meios necessários, e os benefícios esperados. O PPG prevê a realização de um curso de formação avançada e de trabalhos de investigação que permitam a elaboração de dissertações de mestrado e de teses de doutoramento.

1.2 Enquadramento geral

A proteção da saúde pública, dos recursos naturais e do ambiente é fundamental e uma prioridade à escala mundial, exigindo e motivando a adesão da sociedade aos princípios do crescimento sustentável, para se "*(…) satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades, garantindo o equilíbrio entre o crescimento económico, o cuidado com o ambiente e o bem-estar social (…)*", como refere o documento "*Our common future*", comummente conhecido por "*Relatório Brundtland*" (United Nations, 1987), elaborado pela *World Commission on Environment and Development* da Organização das Nações Unidas (ONU), e que foi pioneiro à data da sua publicação. Apesar das iniciativas tomadas desde então, o Dia da Sobrecarga da Terra, ou seja, o dia em que a necessidade da humanidade consumir recursos ultrapassa a capacidade do planeta para regenerar esses recursos, ocorre cada vez mais cedo, pelo que todos os anos aumenta a nossa dívida para com a Terra. Segundo o portal *Earth Overshoot Day* (https://www.overshootday.org/), em 2023, o Dia da Sobrecarga da Terra foi a 2 de agosto, mas nem todos os países consomem recursos igualmente. Em Portugal, por exemplo, foi atingido a 7 de maio. No primeiro ano em que esta informação foi disponibilizada, em 1971, o Dia da Sobrecarga da Terra só ocorreu a 25 de dezembro.

O desenvolvimento sustentável representa um desafio e um estímulo para a indústria da construção evoluir, progressiva e continuadamente, para práticas que mantenham, e desejavelmente melhorem, a

harmonia entre a sociedade, o ambiente e a economia. Ao nível europeu, foram criadas e incentivadas as condições para a sua implementação com o estabelecimento, entre outras iniciativas, do Pacto Ecológico Europeu (cf. *The European Green Deal*) (Comissão Europeia, 2019a), ao qual é importante associar o Horizonte Europa, o atual Programa-Quadro de Investigação e Inovação da União Europeia (UE) para 2021-2027 (JOUE, 2021). À escala global salienta-se a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (República Portuguesa, 2017; United Nations, 2022), aprovada, por unanimidade, pelos 193 Estados-Membros da ONU, a 25 de setembro de 2015, a qual estabeleceu 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). De entre os 17 objetivos enunciados, identificaram-se os três mais associados a este PI: i) ODS 6 (Água potável e saneamento - Garantir a disponibilidade e a gestão sustentável da água), ii) ODS 13 (Ação climática - Adotar medidas urgentes para combater as alterações climáticas e os seus impactes), e iii) ODS 15 (Proteger a vida terrestre - Proteger, restaurar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, travar e reverter a degradação dos solos e travar a perda de biodiversidade). Portugal instituiu, através da Resolução do Conselho de Ministros n.º 56/2023, de 9 de junho, o dia 25 de setembro como o Dia Nacional da Sustentabilidade, tornando-se um dos primeiros países do mundo a celebrar oficialmente esta data.

O solo e a água são recursos indispensáveis à vida e bens imprescindíveis para o desenvolvimento das sociedades modernas, sendo fundamental protegê-los e recuperá-los. Não foi por acaso que a ONU proclamou o ano de 2015, como o "*Ano Internacional dos Solos*", e o dia 5 de dezembro, como o "*Dia Mundial do Solo*", e que todos os anos se comemore, a 22 de março, o "*Dia Mundial da Água*", que em 2022 foi dedicado, pela primeira vez, à "*Água Subterrânea*", com o lema "*tornar o invisível visível*" (cf. *making the invisible visible*).

Ainda que o Ano Internacional dos Solos tenha sido proclamado apenas em 2015, já em 1992, ou seja, mais de duas décadas antes, os países participantes na Cimeira do Rio reconheceram a relevância da proteção do solo e, em 2001, quase 15 anos antes, também a "*Estratégia da União Europeia em favor do Desenvolvimento Sustentável*", apresentada na COM(2001)264 (Comissão Europeia, 2019b), assinalava as questões da perda de solos e da diminuição da fertilidade do solo como fatores que ameaçavam o desenvolvimento sustentável. A importância do solo, a partir do qual retiramos 99% da biomassa produzida no mundo (Silva, 2014), está bem traduzida na expressão do Professor Galopim de Carvalho: "*(…) o chão que nos dá o pão (…)*" (Galopim de Carvalho, 2015). É importante notar que o solo é um recurso não abundante e não renovável à escala da vida humana, contrariamente ao senso comum, dado que são necessários entre 1000 anos e 2000 anos para se atingir uma espessura de cerca de 10 cm. É, pelo contrário, um recurso finito, sujeito a degradação rápida, e com incremento das taxas de perda nas últimas décadas. Na UE 60% a 70% dos solos estão num estado pouco saudável, segundo refere a proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à "*Monitorização e Resiliência do Solo (Diretiva da Monitorização do Solo)*", apresentada na COM(2023)416 (Comissão Europeia, 2023). O objetivo desta proposta de Diretiva da Monitorização do Solo é assegurar o mesmo nível de proteção para o solo que o já existente para a água, o meio marinho e o ar na UE, e que até 2050, todos os solos sejam saudáveis. Em África, por exemplo, estima-se que cerca de 65% dos solos

aráveis se encontrem degradados, tendo, a nível mundial, aumentado cerca de 30% desde os anos 80 do século passado (Roque, 2015).

Entre as oito principais ameaças à degradação dos solos, que já eram identificadas na COM(2001)264 (Comissão Europeia, 2019b), igualmente mencionadas na COM(2023)416 (Comissão Europeia, 2023), referenciam-se, pela sua relação com a temática tratada neste PI, a contaminação e a salinização,. Num inventário europeu sobre solos contaminados, realizado em 2011 e 2012 pelo *European Soil Data Centre* (Paganos *et al*., 2013), estimaram-se os locais potencialmente contaminados em cerca de 1 170 000 e os locais contaminados em cerca de 160 000. A salinização dos solos na UE, estima-se que afete 3,8 milhões de ha, principalmente na Península Ibérica, Hungria, Roménia, Grécia e Itália, e a nível mundial 1128 milhões de ha, considerando os dados da *Harmonized World Soil Database* (Wicke *et al*., 2011).

A preservação da qualidade dos solos, que armazenam e filtram a água, é essencial à preservação da qualidade dos recursos hídricos, que é preconizada pela Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro de 2000 (JOCE, 2000), conhecida por Diretiva Quadro da Água (DQA), e pela Diretiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de dezembro de 2006 (JOUE, 2006), conhecida por Diretiva das Água Subterrâneas. O objetivo da DQA é que todas as massas de água atinjam a boa qualidade ecológica até 2027. A sobre-exploração dos aquíferos nas zonas costeiras, e o consequente rebaixamento dos níveis piezométricos, pode potenciar e acelerar, dada a proximidade ao mar, a intrusão salina (EEA, 2007, citada em EEA, 2009; ANPC, 2010), afetando, igualmente, a qualidade da água subterrânea, e prejudicando a vida das populações, o desenvolvimento económico, e os sistemas ecológicos terrestres e aquáticos que dela dependam (Zheng *et al*., 2021). A necessidade de as águas subterrâneas serem um recurso protegido e salvaguardado, deve-se, também, a ser um bem escasso e essencial, e que pode causar danos. É importante salientar que só 3% da água na Terra é doce, e que desta, cerca de 70% se encontra nas calotes polares e nos glaciares, encontrando-se os restantes cerca de 30% no subsolo, e menos de 1% nos rios e nos lagos (Leitão, 2010). Considerando apenas as águas doces líquidas, cerca de 99% são águas subterrâneas (Abrunhosa, 2022). Segundo dados da UNESCO (2007), na UE, cerca de 70% da água para abastecimento público era, à data, de origem subterrânea, sendo na mesma altura, segundo a APA (2010), cerca de 41% em Portugal. Atualmente, a nível nacional, esta percentagem diminuiu para cerca de 30% (APA, 2022; ERSAR, 2022).

As alterações climáticas vão agravar a pressão sobre a qualidade e a quantidade dos solos e das águas subterrâneas, devido, entre outros, aos efeitos que terão: a) na distribuição da precipitação, tanto na periocidade, como na quantidade, que será responsável pela diminuição da recarga dos aquíferos e acentuará a sobre-exploração, b) no aumento da evapotranspiração, com reflexos ao nível da salinização dos solos, e que conjugada com as alterações pluviométricas, aumentará a sua erosão, e c) na subida do nível médio das águas do mar, que poderá alterar o equilíbrio nas cunhas salinas ou acentuar desequilíbrios já existentes e facilitar o avanço da intrusão salina. Os efeitos prejudiciais que podem advir com as alterações climáticas dependerão da quantidade de emissões dos gases com efeito de estufa. Num cenário de emissões elevadas, as previsões para a subida da temperatura situam-

se entre 3,2 ºC e 5,4 ºC, em comparação com temperaturas da era pré-industrial, que diminuem até um limite máximo de 2 ºC, num cenário de mitigação e de baixas emissões (IPCC, 2015). Em contexto de alterações climáticas, a necessidade dos solos e das águas subterrâneas serem recursos a proteger e a recuperar é, não só, reforçada, como torna ainda mais relevante a necessidade de adotar uma gestão sustentável e integrada dos mesmos.

No passado recente, a ausência de qualquer controlo e preocupação com a eliminação dos resíduos, incluindo os perigosos, foi responsável pela contaminação de um número incomensurável de locais em todo o mundo. O primeiro alerta para as catastróficas consequências sanitárias e ambientais de tais práticas, deu-se na década de 1970, com o desastre ambiental de Love Canal, em Niagara Falls, nos Estados Unidos da América (EUA), onde foram depositados, diretamente sobre o terreno, resíduos perigosos, nas décadas de 1940 e 1950 (Reddy, 2014; Rowe, 2015). A consciencialização da sociedade dos potenciais problemas para a saúde pública e para o ambiente decorrentes da contaminação dos solos e das águas subterrâneas, levou os Estados à publicação de regulamentos, à definição de procedimentos e à criação de fundos, para intervirem ao nível da remediação (cf. *remediation*; cujo objetivo é prevenir ou minimizar o risco real ou percetível de haver danos na saúde ou no ambiente) ou da recuperação (cf. *reclamation*; cujo objetivo é a reutilização do local) dos locais contaminados. Para além das medidas de remediação ou de recuperação de locais contaminados, também se passaram a adotar medidas de prevenção ou de mitigação da disseminação da contaminação no subsolo. A este nível, a contaminação das águas subterrâneas é particularmente preocupante, não só pelas já mencionadas importância e escassez, como também pela grande dificuldade de repor as condições iniciais das águas subterrâneas do aquífero, que, sendo viável, pode demorar várias décadas e ser muito dispendioso.

A remediação ou a recuperação dos locais contaminados ou potencialmente contaminados pode recorrer às tecnologias de remediação baseadas no tratamento, ou seja, na degradação ou na transformação dos contaminantes presentes em concentrações menos tóxicas ou não tóxicas, ou às tecnologias baseadas no confinamento, que são utilizadas para prevenir ou mitigar a propagação da contaminação, sem necessariamente resultar em degradação ou transformação dos contaminantes (Shackelford e Jefferis, 2000; Inyang e Brito Galvão, 2004). Dado o elevado número de locais contaminados ou potencialmente contaminados já identificados em todo o mundo, os custos para a sua remediação ou recuperação são excessivamente elevados, para além de que o custo-benefício da remediação com recurso às tecnologias disponíveis baseadas no tratamento não é favorável à sua utilização quando o volume de terreno a tratar é significativo. O interesse pelo confinamento, em detrimento do tratamento, na remediação ou na recuperação de locais contaminados, deve-se sobretudo a (Shackelford e Jefferis, 2000; Hong, 2016): a) ser, habitualmente, mais barato do que o tratamento, b) permitir que se aguarde pelo desenvolvimento de uma tecnologia de remediação mais eficiente, c) proporcionar os meios para se avaliar a capacidade dos processos de atenuação natural degradarem os contaminantes, e d) diminuir o risco da exposição aos contaminantes e do seu transporte a depósito noutro local, uma vez que evita a realização de grandes escavações. Rando *et al*. (2013) referiram, por outro lado, que as tecnologias de confinamento podem ser associadas às

tecnologias de tratamento para evitar a disseminação dos contaminantes, enquanto se atua na fonte que é a causadora da contaminação.

Uma avaliação, subjetiva, do grau de envolvimento da geotecnia ambiental em diversas tecnologias de confinamento e de tratamento *in situ* é apresentada no Quadro 1.1. O exposto indica que as ferramentas utilizadas pela geotecnia ambiental na remediação ou na recuperação dos solos são mais relevantes nas tecnologias de confinamento do que nas tecnologias de tratamento.

Quadro 1.1 – Participação da geotecnia ambiental nas tecnologias de remediação dos solos aplicadas *in situ* (adaptado de Shackelford e Jefferis, 2000)

Categoria		Tecnologia	Participação
Confinamento	**Passivo**	- Recobrimento (ex.: cobertura com material de fraca permeabilidade)	- Elevada
		- Barreiras verticais (ex.: barreiras verticais de solo e bentonite)	- Elevada
		- Barreiras horizontais (ex.: barreiras de calda de cimento injetada)	- Intermédia
	Ativo	- Bombagem e tratamento (requer tratamento *ex-situ*, ex.: furos verticais e horizontais)	- Fraca
		- Barreiras reativas (ex.: barreiras verticais pouco permeáveis com maior capacidade de adsorção)	- Fraca a elevada
Tratamento	**Passivo**	- Atenuação natural com observação (ex.: biodegradação natural)	- Fraca
		- Barreiras permeáveis reativas (ex.: barreiras de partículas de ferro zero-valente)	- Fraca a intermédia
		- Zonas de tratamento horizontal (ex.: preenchimento com partículas de ferro zero-valente)	- Fraca a intermédia
		- Fitorremediação (ex.: herbáceas)	- Fraca
	Ativo	- Imobilização (ex.: vitrificação)	- Elevada
		- Remoção otimizada (requer tratamento *ex-situ*, ex.: lavagem do solo)	- Fraca a intermédia
		- Biorremediação (ex.: bioaeração)	- Fraca

De entre as várias tecnologias de confinamento, as barreiras verticais subsuperficiais (BV) praticamente impermeáveis (ou seja, com condutividade hidráulica, k, inferior a 10^{-8} m/s, segundo a classificação de Terzaghi *et al*., 1996), às quais se exige um valor de k inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s, são, a nível internacional, amplamente utilizadas na remediação de locais contaminados, na prevenção da contaminação em locais em que existe esse perigo, em particular quando se trata de águas subterrâneas, ou na mitigação da sua disseminação em locais de deposição de resíduos (D'Appolonia, 1980; USEPA, 1984; Ryan, 1987; Sharma e Lewis, 1994; Evans *et al*., 2022), em particular nos casos em que não existem sistemas de confinamento, como nas lixeiras e em áreas de passivos ambientais. É conhecida, igualmente, a aplicação destas barreiras no controlo da intrusão salina em aquíferos costeiros (Kaleris e Ziogas, 2013; Abdoulhalik e Ahmed, 2017) e em diques e motas para proteger os solos agrícolas costeiros do avanço das marés (Bohnhoff e Shackelford, 2014).

As BV com funções geoambientais mais comummente utilizadas são construídas em valas, preenchidas com uma suspensão bentonítica (cf. *bentonite slurry*), que é posteriormente expulsa por uma mistura de solo e bentonite (SB, cf. *soil-bentonite backfill*), e designam-se barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB, cf. *soil-bentonite slurry trench cutoff walls*), ou em valas preenchidas por uma

calda de cimento e bentonite (CB, cf. *cement-bentonite slurry*), sendo conhecidas por barreiras verticais de cimento e bentonite (BVCB, cf. *cement-bentonite slurry trench cutoff walls*). Uma técnica construtiva semelhante é utilizada nas barreiras verticais de solo, cimento e bentonite (BVSCB, cf. *soil-cement-bentonite slurry trench cutoff walls*). Estas barreiras são utilizadas em vários países, onde o domínio da tecnologia e a experiência adquirida vêm permitindo construir estruturas com poucos problemas conhecidos no seu desempenho (Rowe e Jefferis, 2022). Outras tecnologias, como as estacas-prancha, as cortinas de injeção (cf. *grouting*), a mistura de solo com um ligante em profundidade (cf. *deep soil mixing* – DSM), e a mistura de calda de cimento através de jato (cf. *jet grouting*), também vêm sendo aplicadas com fins geoambientais, de acordo com a bibliografia, mas a sua utilização é, comparativamente, muito inferior à das BVSB e das BVCB.

As BV utilizadas como tecnologia de remediação podem ser concebidas como estruturas temporárias, integrando soluções de remediação mais abrangentes, onde se incluem as tecnologias de tratamento (Inyang e Brito Galvão, 2004; Otero e Quintal, 2013), ou como estruturas permanentes, por exemplo, quando a área contaminada é muito extensa ou o volume é muito grande para se proceder ao seu tratamento (USAEC, 2002). Com o surgimento das preocupações com a sustentabilidade, em geral, e na construção, em particular, aumentou o interesse pela utilização das BV com funções de estrutura de remediação permanente. A sustentabilidade exige que se considerem, como critérios, não só a eficácia, o custo e o tempo de remediação, como também os impactes resultantes das emissões de gases com efeito de estufa, da poluição do ar, do consumo de energia, do consumo de água e do esgotamento dos recursos naturais, durante todo o ciclo de vida do projeto de remediação (Reddy, 2014). Estes impactes holísticos, na abordagem clássica da remediação dos terrenos, eram raramente considerados, ou eram mesmo negligenciados.

1.3 Justificação e objetivos

No inventário europeu realizado pelo *European Soil Data Centre*, referido na secção anterior, e ao qual responderam 33 países, num universo de 38 países inquiridos (Portugal e mais quatro países não responderam), estimou-se uma média de 2,40 locais potencialmente contaminados por 1000 habitantes e de 2,62 locais contaminados por 10 000 habitantes (Panagos *et al*., 2013). Considerando estes dados, a estimativa de locais potencialmente contaminados em Portugal seria de cerca de 24 000 e de locais contaminados de cerca de 2600. Num inventário europeu mais recente, efetuado em 2016, que já dispôs de informação enviada pela Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (APA), é referida a existência de 181 locais contaminados em Portugal, correspondendo 173 a passivos ambientais de origem mineira e oito a passivos ambientais de origem industrial (JRC, 2018). Estes dados mostram uma acentuada disparidade entre os dois inquéritos, e a necessidade de haver um inventário nacional, tão completo quanto possível, sobre locais contaminados ou potencialmente contaminados. Após a entrada em vigor do disposto no projeto de Decreto-Lei, apresentado em 2015, sobre a "*Prevenção da Contaminação e Remediação dos Solos*", abreviadamente conhecido por PR$_o$Solos, onde se prevê a criação do Atlas da Qualidade do Solo (Carrola, 2020), deverá registar-se um melhoramento do conhecimento atual sobre a contaminação dos solos em Portugal.

Apesar do processo de encerramento e de selagem das cerca de 340 lixeiras, que ainda existiam em Portugal Continental no ano de 1996, ter ficado concluído em 2001 (Pedroso, 2007), importa notar que estas lixeiras não possuíam, nem confinamento basal, nem sistema de drenagem e de recolha de lixiviados, e que os resíduos depositados, sem qualquer triagem prévia, continuam a produzir lixiviados, representando, por isso, uma potencial fonte de contaminação para os solos e as águas subterrâneas que se situem na sua envolvente. Os aterros de resíduos, que vieram substituir as lixeiras e são estruturas construídas com sistemas de proteção ambiental na base e na cobertura, também podem ser uma fonte de contaminação do meio envolvente se existir fuga de lixiviados pelo sistema de confinamento basal. Atualmente estarão em exploração, em Portugal Continental, cerca de 45 aterros de resíduos, sendo 43 para deposição de resíduos não perigosos, 32 de origem urbana e 11 de origem industrial (APA, s/d), e dois para deposição de resíduos perigosos, a que há a acrescentar os já encerrados, mas cuja quantidade não foi possível confirmar. Não se consideraram os aterros para deposição de resíduos inertes por serem uma potencial fonte de contaminação com menor risco para os solos e para as águas subterrâneas.

A sobre-exploração dos aquíferos em zonas costeiras pode potenciar a intrusão salina nalgumas regiões do País, e em alguns locais já obrigou à tomada de medidas, como a limitação, ou mesmo a proibição, de novas captações de água subterrânea. Num contexto de alterações climáticas, de aumento dos consumos de água e da impermeabilização dos terrenos, a disponibilidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos tenderá a diminuir e a agravar o avanço da intrusão salina. Os Planos de Gestão das oito Regiões Hidrográficas (RH) de Portugal Continental que irão vigorar entre 2022 e 2027, fazem referência à intrusão salina em aquíferos costeiros na RH4A - Vouga, Mondego e Lis (APA, 2019a), designadamente, no Sistema Aquífero Cretácico de Aveiro, e na RH8 - Ribeiras do Algarve (APA, 2019b), mais especificamente, no Sistema Aquífero da Campina de Faro, subsistema do Vale do Lobo - Quinta do Lago. A intrusão salina no Sistema Aquífero Cretácico de Aveiro, bem como no Sistema Aquífero Quaternário de Aveiro, também é referida em Condesso de Melo (2022), e no Sistema Aquífero da Campina de Faro, por Fernandes e Reis (2022). Lopo Mendonça (1992) fez referência à intrusão salina no Sistema Aquífero Miocénico do Baixo Sado, na Península da Mitrena, e Lopo Mendonça (1993) e Zeferino (2016) à intrusão salina no Sistema Aquífero Mio-Pliocénico do Tejo, respetivamente, no Seixal, Barreiro e Moita, e na Margueira (Almada).

Considerando os últimos cinco congressos internacionais organizados pelo *Technical Committee of Environmental Geotechnics* 215 da *International Society for Soil Mechanics and Geotechnical Engineering* (TC215-ISSMGE), ou seja, o 5.º, em 2006 (Cardiff, País de Gales), o 6.º, em 2010 (Nova Deli, Índia), o 7.º, em 2014 (Melbourne, Austrália), o 8.º, em 2018 (Hangzhou, China), e o 9.º, em 2023 (Chania, Grécia), os estudos em laboratório e no campo e os casos de obra associados às BVSB ou às BVCB, para controlo ou prevenção da contaminação no subsolo, foram abordados em 26 comunicações, distribuídas por sete países: Canadá, China, Coreia do Sul, EUA, Itália, Japão e Reino Unido (RU). A empresa Geo-Solutions, dos EUA, contabilizou a construção de um grande número de BVSB, com diferentes objetivos (Geo-Solutions, s/d), tendo Ryan (2021) mencionado, igualmente, a sua utilização para confinar diferentes resíduos, em centenas de locais contaminados. Nos eventos do TC215-ISSMGE não há referência à construção de BV para controlo da intrusão salina em aquíferos

costeiros, contudo, Zheng *et al*. (2021) referiram que as mesmas são amplamente utilizadas com este fim.

Ainda que as BV sejam uma tecnologia de remedição, com fins temporário ou permanente, comum em muitos países e com evidências de desempenho adequado, como já foi referido, no País não são conhecidas aplicações com idênticos fins, ou outros. Apenas é conhecida a construção de BVCB, num total de seis, entre 1975 e 2002 (Carreto, 2014), e em qualquer dos casos associadas a funções de controlo hidráulico, sendo cinco em barragens e uma num monumento nacional.

Atendendo, por um lado, aos dados inventariados sobre os locais contaminados e as fontes potencialmente poluidoras no território continental português, e os que se venham a identificar futuramente e, por outro, à crescente preocupação com a quantidade e com a qualidade dos recursos naturais, como os solos e as águas subterrâneas, entendeu-se que, no contexto atual e de previsão do seu agravamento com as alterações climáticas, seria relevante e oportuno, o LNEC desenvolver competências científicas e técnicas aplicadas no domínio das BV com funções de prevenção ou de mitigação da contaminação no subsolo, ou de controlo da intrusão salina nos aquíferos costeiros.

Por razões históricas, que serão expostas no próximo capítulo, as BVSB são mais comuns nos EUA e as BVCB na Europa (Shackelford e Jefferis, 2000; Evans *et al*., 2022). A opção tomada pelas BVSB neste PI, em lugar das BVCB, está suportada nas razões que se passam a enumerar:

a) o custo de construção é inferior,

b) são menos permeáveis,

c) permitem a reutilização dos solos escavados da vala,

d) a mistura SB mantém as suas características por mais tempo, facilitando o atravessamento de camadas mais resistentes e/ou de obstáculos,

e) a capacidade de se ajustarem a movimentações do terreno é maior, em particular sob ação sísmica,

f) são mais sustentáveis, considerando a relação entre o consumo de materiais e a reutilização de materiais locais.

Em relação à sustentabilidade, é importante salientar que a incorporação de cimento nas BVCB se traduz na utilização de um material que envolve elevados consumos de energia e de recursos, e elevada emissão de dióxido de carbono. Acresce, ainda, que as BVCB só satisfazem os requisitos mínimos das aplicações com funções geoambientais, ou seja, valores de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, se à calda de CB for adicionada escória granulada de alto-forno moída, a qual deixou de ser produzida em Portugal, no início deste século. Para além das razões acima referidas, no domínio das BVSB também se vem assistindo a maiores avanços na investigação e na inovação, designadamente, ao nível:

a) do melhoramento da compatibilidade química entre a bentonite sódica natural e as soluções contaminadas, mediante a produção de bentonites modificadas quimicamente,

b) do aumento da capacidade de atenuação dos contaminantes, através da adição de novos materiais às misturas SB, com maior capacidade de adsorção do que a bentonite sódica natural,

c) da contribuição da eficiência de membrana químico-osmótica das misturas SB na atenuação do transporte dos contaminantes.

Entre as várias instituições que, a nível internacional, se vêm dedicando, nos últimos anos, à realização de trabalhos de investigação na área das BVSB ou em áreas afins, destacam-se, na Bélgica, a University of Ghent (Professora Gemmina Di Emidio), nos EUA, a University of Bucknell (Professor Emérito Jeffrey C. Evans e Professor Michael A. Malusis), a Colorado State University (Professor Charles D. Shackelford) e a University of Illinois at Chicago (Professor Krishna R. Reddy), em Itália, o Politecnico di Torino (Professor Mario Manassero e Professor Andrea Dominijanni) e a Università Politecnica delle Marche (Professora Evelina Fratalocchi), no Japão, a University of Kyoto (Professor T. Katsumi), e no RU, a University of Cambridge (Professora A. Al-Tabbaa e Professor Kenichi Soga).

Apesar de no âmbito da investigação programada do LNEC não se terem realizado estudos experimentais ou numéricos interessando as BVSB, existe um acervo de conhecimentos adquiridos em linhas de investigação desenvolvidas em temas afins e que estiveram na base de duas teses de doutoramento, uma sobre BVCB com funções de contenção hidráulica (Carreto, 2014), e a outra sobre o confinamento basal dos aterros de resíduos com solos argilosos compactados (Roque, 2001). Na área específica das BVSB foram, ainda assim, submetidos Projetos de Investigação (PrIn) à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que por não terem sido aprovados, adiaram o início da investigação que este Programa se propõe desenvolver e implementar, considerando que, desde então, as exigências atuais reforçaram a sua necessidade. O objetivo do Programa é dotar o País de uma nova ferramenta que contribua para a proteção e a recuperação da qualidade de recursos naturais essenciais ao bem-estar da sociedade. Na área da investigação por contrato, o LNEC, na sua função de prestador de serviços de ciência e de tecnologia a entidades públicas e privadas, esteve ligado à resolução do passivo ambiental dos resíduos perigosos depositados nas escombreiras das antigas minas de carvão de São Pedro da Cova, em Gondomar, e participa na recuperação do antigo areeiro da Sanchinha, em Santo André (Santiago do Cacém), onde os resultados da implementação deste Programa poderão vir a ser aplicados, com benefícios para a salvaguarda da saúde pública e do ambiente e para o desenvolvimento sustentável.

É no contexto acima exposto, que se considera estratégico e se justifica a oportunidade e o interesse do desenvolvimento de capacidades científicas e técnicas sobre "*Barreiras Verticais de Solo e Bentonite para Controlo da Contaminação e da Intrusão Salina no Subsolo*". Este PI está alinhado com o tema principal "*Construção*" e o desafio principal "*Mitigação do risco e promoção da segurança e da resiliência do ambiente construído*" da Estratégia de Investigação e Inovação (E2I) do LNEC para o período 2021-2027, e integra o PrIn sobre "*Barreiras Verticais Subsuperficiais para Contenção de Contaminantes e da Intrusão Salina - CONFINA*" do Departamento de Geotecnia (DG) do LNEC. Este PrIn conta com o apoio da APA e com a colaboração do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e do Politecnico di Torino, de Itália. Atendendo à natureza multidisciplinar das atividades a desenvolver no âmbito do presente Programa, será, também, uma oportunidade para envolver geotécnicos, hidrogeólogos e químicos do DG, do Departamento de Hidráulica e Ambiente (DHA) e do Departamento de Materiais (DM), respetivamente, e promover a sua

participação de forma interdisciplinar, levando ao desenvolvimento de vários domínios da investigação aplicada.

As propriedades básicas das misturas SB utilizadas na construção das BV são, de acordo com o referido por Sleep *et al*. (2006), a *k*, e a sua dependência da compatibilidade química entre a bentonite e o meio envolvente, e a adsorção e o transporte difusivo dos contaminantes, à semelhança dos solos argilosos compactados que formam a barreira mineral de confinamento basal dos aterros de resíduos. O comportamento de membrana semipermeável das misturas SB não foi referido por Sleep *et al*. (2006), que segundo Hong (2016), é quase insignificante. Contudo, os estudos de Yeo *et al*. (2005a) e de Henning *et al*. (2006) evidenciaram que a eficiência de membrana químico-osmótica nas misturas SB pode ser relevante para o transporte dos contaminantes, mesmo quando é relativamente reduzida.

Para se desenvolver uma metodologia que permita selecionar as misturas SB com as características mais adequadas à construção das BV com funções geoambientais, ou seja com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, é necessário estudar as características dos materiais que entram na sua composição, bem como as propriedades das suspensões bentoníticas e das próprias misturas SB, das mais simples às mais complexas, obtidas em condições de ensaio que simulem, de forma tão próxima quanto possível, diferentes situações reais, designadamente ao nível da contaminação e da intrusão salina. O PI permitirá a introdução, ao nível do DG, de novos materiais, de novas práticas de caracterização laboratorial e de novos métodos na interpretação dos resultados obtidos nos ensaios. A par do desenvolvimento das ferramentas e dos conhecimentos que permitirão avaliar e selecionar as misturas SB mais adequadas para futuras aplicações em trechos experimentais piloto ou em situações reais, e otimizar o dimensionamento das BV, também se pretende contribuir para o melhoramento e para suprir algumas lacunas nos conhecimentos sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB a nível internacional, pelo que será tida em consideração, na investigação a realizar, o estado da arte sobre o tema. Foi neste âmbito que se estabeleceu uma colaboração com o Politecnico di Torino, de Itália, em reconhecimento dos seus conhecimentos e experiência nas áreas que se pretendem investigar. As linhas de investigação que se propõem foram apresentadas e discutidas com esta instituição, que também colaborará nas tarefas que se justificarem.

O PPG que se apresenta neste documento prevê a realização de dissertações de mestrado e de teses de doutoramento por alunos do 2.º Ciclo e do 3.º Ciclo do ensino superior, respetivamente, e de um curso de pós-graduação de curta duração para lecionar matérias ao nível das fases de projeto, de construção, de observação e de manutenção das BVSB.

1.4 Organização do programa

O PI e o PPG estão organizados em dez capítulos, onde se inclui o Capítulo 1, que expõe o enquadramento geral do tema, as razões que justificaram a sua seleção, os principais objetivos a alcançar, e, por último, ou seja, na presente secção, a estrutura do documento. O segundo capítulo é dedicado a uma visão geral das BV subsuperficiais, em particular das escavadas em vala e preenchidas com suspensão bentonítica/mistura SB (BVSB) ou calda de CB (BVCB). O terceiro capítulo aborda os materiais adicionados e misturados com os solos-base para produzir misturas SB com os requisitos

exigidos às BV com funções geoambientais. O quarto capítulo trata dos aspetos relacionados com a condutividade hidráulica das misturas SB e a sua dependência da compatibilidade química da bentonite com o meio envolvente. O quinto capítulo ocupa-se, principalmente, da capacidade de adsorção das misturas SB e do efeito da incorporação de zeólitos naturais. O objeto do sexto capítulo é o transporte dos contaminantes através das misturas SB, em particular sobre a eficiência de membrana químico-osmótica. O Capítulo 7 resume e discute as principais conclusões sobre o estado da arte. No Capítulo 8 apresentam-se os PrIn, num total de quatro, sendo o primeiro sobre a aplicabilidade das BVSB no contexto geológico do território continental português, correspondendo os três restantes ao programa experimental a realizar em laboratório para o estudo do comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB. No capítulo nove é exposto o PPG. As considerações finais são descritas no Capítulo 10.

2 | BARREIRAS VERTICAIS SUBSUPERFICIAIS

2.1 Introdução

As barreiras verticais (BV) subsuperficiais são muitas vezes utilizadas na prevenção ou na mitigação da percolação da água ou dos contaminantes no subsolo. Na área ambiental, as BV podem ser concebidas para, por exemplo, confinar uma área contaminada ou o subsolo subjacente a uma fonte poluidora, e neste caso designam-se BV de confinamento (BVC, cf. *vertical cutoff walls*), ou para tratar plumas de contaminação transportadas pela água subterrânea, tomando a designação de barreiras verticais reativas permeáveis (BVRP, cf. *permeable reactive barriers*). Nos dois sistemas, as BV devem ser dimensionadas de forma que a concentração dos contaminantes no subsolo envolvente não seja prejudicial à saúde pública e ao ambiente (Rowe e Jefferis, 2022). As duas conceções para as barreiras podem funcionar isoladamente ou em conjunto, como ilustram as três configurações "*funil e porta*" (cf. *funnel and gate*) na Figura 2.1. A Figura 2.1a mostra que o funil, construído com as BVC, encaminha a pluma contaminada para a porta onde se encontra a BVRP, na Figura 2.1b a pluma contaminada é encaminhada para a BVRP constituída por um conjunto de três portas iguais, em paralelo, e na Figura 2.1c a pluma contaminada é encaminhada para a BVRP composta por uma porta e três células diferentes, em série. As BVRP não são tratadas neste Programa de Investigação (PI).

As BVC, ou apenas BV, contrariamente às BVRP, não operam qualquer redução na concentração química dos contaminantes, pelo que estes não passam a existir em concentrações menos tóxicas ou não tóxicas (Shackelford e Jefferis, 2000). A sua utilização visa, principalmente, a contenção da contaminação no subsolo que possa resultar, por exemplo, da fuga dos lixiviados nos aterros de resíduos, designadamente, quando representam uma ameaça iminente para as águas subterrâneas (USAEC, 2002), ou a contenção de águas subterrâneas já contaminadas, evitando-se, assim, a sua disseminação. A utilização das BV também pode ser considerada quando existe a possibilidade de haver a lixiviação de resíduos ou de solos contaminados, enterrados ou não, ou para controlar o avanço da intrusão salina nos aquíferos costeiros. As BV podem ser concebidas como estruturas permanentes, por exemplo, quando a área contaminada é muito extensa para se proceder ao seu tratamento (USAEC, 2002), ou temporárias, neste caso, em combinação com outras técnicas de remediação (Otero e Quintal, 2013).

Segundo Shackelford e Jefferis (2000), a ampla utilização das BV com funções geoambientais no Reino Unido (RU), desde a década de 1980, e nos Estados Unidos da América (EUA), desde meados de 1990, resulta, principalmente, das seguintes razões:

- o seu custo é, habitualmente, inferior ao das tecnologias de remediação que recorrem ao tratamento (por ex.: lavagem do solo, estabilização/solidificação e eletrocinética),
- permitem confinar as áreas contaminadas, impedindo a progressão da contaminação até que uma tecnologia de remediação mais eficiente seja desenvolvida,

- nalgumas situações, o risco global associado à sua construção é inferior ao de outras tecnologias de remediação, visto que não são necessárias grandes escavações e evita-se a exposição aos contaminantes.

A necessidade, mais recente, de se caminhar para a adoção de soluções de remediação sustentáveis (SURF, 2009; ITRC, 2011; Roque *et al*., 2022), veio reforçar o interesse pela utilização das BV.

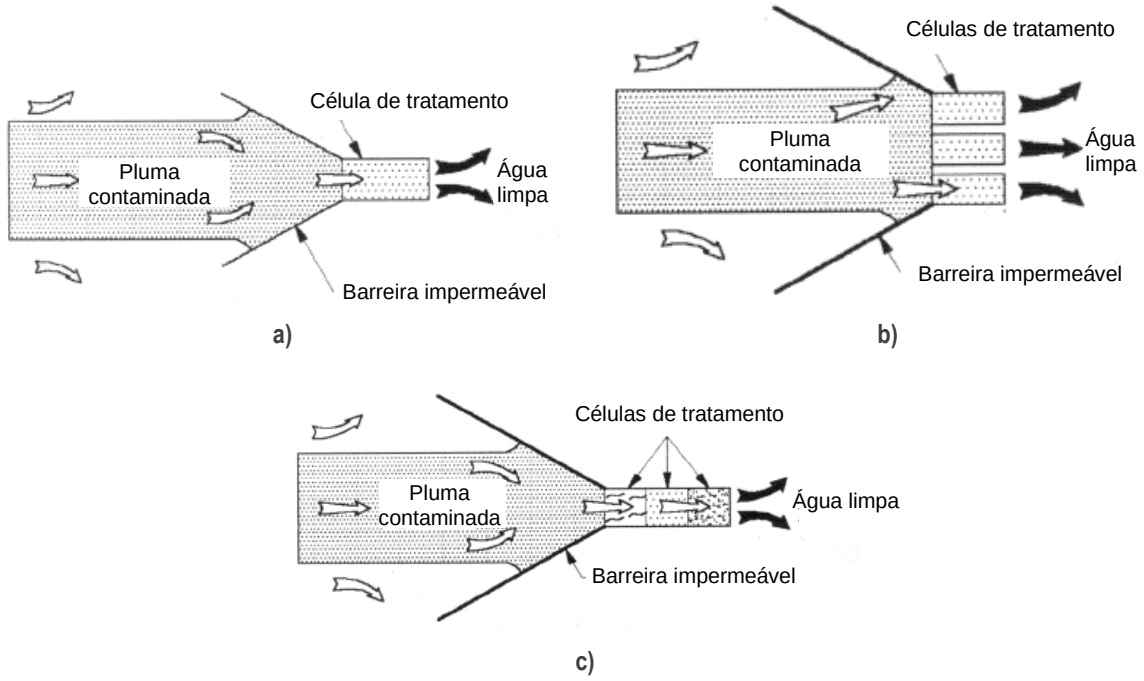


Figura 2.1 – Sistema "*funil e porta*" composto por barreiras verticais de confinamento e barreiras verticais reativas permeáveis: a) sistema simples, com uma única porta; b) sistema com três portas iguais, em paralelo; e c) sistema com uma porta e três células diferentes, em série (adaptada de Smyth *et al*., 1994, citada em Shoemaker *et al*., 1996)

Entre os vários tipos de BV existentes, as utilizadas com maior frequência em aplicações com funções geoambientais são as barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB) e as barreiras verticais de cimento e bentonite (BVCB). Os principais motivos são os seguintes (USEPA, 1993):

- a profundidade da vala pode ser verificada e confirmado se foi atingida a altura pretendida para o encastramento da barreira no substrato de reduzida permeabilidade,
- os materiais escavados são trazidos até à superfície, permitindo conferir as características das camadas do subsolo atravessadas,
- as características da mistura de solo e bentonite (SB) ou da calda de cimento e bentonite (CB) podem ser avaliadas antes da sua introdução na vala e verificar se correspondem ao projetado,
- a barreira é relativamente espessa, comparada, por exemplo, com as cortinas de estacas-prancha ou com as geomembranas,
- não existem juntas entre os painéis, nas tipologias mais comummente construídas.

Com efeito, como referido em USEPA (1993), é mais fácil controlar as condições de execução das BVSB e das BVCB, e conferir se a sua construção está em conformidade com o projetado, do que verificar se as cortinas de estacas-prancha foram instaladas sem danos, ou se a mistura do solo com um ligante em profundidade (cf. *deep soil mixing*, DSM) assegurou a sua uniformidade e a continuidade da cortina, por exemplo. Pelo exposto, e pelas razões que também foram apresentadas no primeiro capítulo, este foca-se, especialmente, na descrição das características das BVSB. No entanto, dada a prevalência da utilização das BVCB na Europa, as suas características também são expostas com algum detalhe. Antes de proceder à apresentação, resumida, de outros quatro tipos de BV, cuja utilização é mais frequente em obras geotécnicas do que em obras geoambientais, ainda se descrevem as barreiras verticais de solo, cimento e bentonite (BVSCB), que são uma combinação das BVSB e das BVCB.

Por último, é importante notar que a tecnologia de execução da maioria das BV, e em particular das que necessitam da abertura de uma vala, como é o caso das BVSB, só é viável quando a escavação dos terrenos se pode efetuar com escavadoras de balde e, preferencialmente, em locais em que o substrato praticamente impermeável utilizado para o encastramento da barreira, se encontra a profundidade alcançável pelas escavadoras. Dado que a profundidade do encastramento é inferior a cerca de 1 m, pode recorrer-se a outro tipo de equipamentos para escavar em maciços resistentes, designadamente em maciços rochosos.

2.2 Tipos, configurações e aplicações

Considerando os trabalhos de investigação e os casos de obra reportados na bibliografia consultada, os principais tipos de BV utilizados no confinamento geoambiental ou como complemento de outras tecnologias de remediação de solos contaminados, são as BVSB e as BVCB, como também observaram Shackelford e Jefferis (2000). Para além destas, em USEPA (1993) são referidas as BVSCB, as cortinas de estacas-prancha e as barreiras construídas com geomembranas. Outras tecnologias, como as cortinas de injeção (cf. *grouting*) e as barreiras formadas por DSM, também são mencionadas em USEPA (1993), mas a sua aplicação no confinamento de contaminantes é menos usual. Na bibliografia consultada há, ainda, referência à utilização, com idêntica funcionalidade, das paredes delgadas executadas mediante a introdução de um perfil metálico, por cravação ou por vibração, no terreno, e posterior extração com preenchimento simultâneo do espaço criado com calda (cf. *vibrating beam cutoff wall*) (Evans, 1993), das barreiras formadas pela injeção de calda de cimento na forma de jato (cf. *jet grouting*) (Shackelford e Jefferis, 2000; NRC, 2007) e das cortinas formadas por injeções de permeação (cf. *permeation grouting*) (Pearlman, 1999).

O tipo de barreira e de material utilizado na sua construção, considerando que o principal objetivo é a contenção dos contaminantes ou o controlo do avanço da intrusão salina, baseiam-se em fatores que incluem: a) o valor máximo da condutividade hidráulica, k, habitualmente ≤ 1 x 10^{-9} m/s, b) o comprimento e a profundidade da barreira, c) a extensão e o tipo de contaminação, d) o tipo de subsolo, e) a profundidade do nível de água subterrânea, f) os equipamentos de construção disponíveis, g) a

experiência dos intervenientes, h) o custo (Rando *et al*., 2013), e, mais recentemente, i) a sustentabilidade da intervenção (Evans *et al*., 2019).

A maior utilização das BVSB e das BVCB no confinamento de áreas contaminadas, em relação aos restantes tipos de barreiras, deve-se, pelo menos, a uma das razões seguintes: a) custo mais baixo, b) tempo de execução menos prolongado, e, principalmente, c) menor probabilidade de haver a fuga dos contaminantes, designadamente, através de interligações entre perfis, como nas cortinas de estacas-prancha, ou de descontinuidades ao longo da barreira, como no DSP ou no *jet grouting*.

De um modo geral, as BVSB são mais comuns nos EUA e as BVCB na Europa (Shackelford e Jefferis, 2000). De acordo com USEPA (1984), o facto das BVSB serem menos permeáveis e menos dispendiosas que as BVCB, justifica a sua maior utilização nos EUA. Outras vantagens das BVSB relativamente às BVCB são: a) a reutilização dos solos escavados da vala, b) a maior capacidade de se ajustarem a movimentos do terreno, mesmo em situações de solicitação dinâmica (por ex.: sismos), c) a manutenção das características da mistura SB na vala por mais tempo, facilitando o atravessamento de camadas mais resistentes e/ou de obstáculos, e d) possibilitarem a verificação da continuidade e da profundidade da barreira. As principais desvantagens são: a) não apresentarem resistência mecânica, b) maior dificuldade de execução das operações em áreas confinadas e de acesso limitado, e c) dependerem das características do solo escavado, ou de manchas de empréstimo próximas (Ryan e Day, 1986; Geo-Solutions, s/d). Mais recentemente, devido às preocupações com a sustentabilidade nos projetos de remediação de locais contaminados, Evans *et al*. (2019) procederam à realização de um estudo comparativo entre quatro tipos de barreiras: BVSB, BVCB, cortinas de DSM e cortinas de estacas-prancha. Considerando a relação entre o consumo de materiais provenientes do exterior e a reutilização de materiais locais, e ressalvando a aplicabilidade das conclusões às condições específicas de realização do estudo, concluíram que as BVSB eram as mais sustentáveis.

As BV são utilizadas numa ampla variedade de aplicações geotécnicas e geoambientais, nomeadamente:

- no controlo da percolação ou de fugas de água através de barragens ou de diques (Millet e Perez, 1981; Evans *et al*., 2022),
- no controlo do afluxo de água a áreas em escavação (Millet e Perez, 1981; USEPA, 1993),
- no suporte do terreno em áreas em escavação ou a escavar e na minimização dos efeitos da movimentação do terreno em estruturas próximas à escavação (Evans *et al*., 2022),
- no confinamento de água subterrânea contaminada, de lixiviados provenientes de aterros de resíduos, de resíduos depositados no subsolo ou de solos contaminados (Evans e Dawson, 1999; Evans *et al*., 2022),
- no controlo do avanço da intrusão salina em aquíferos costeiros (Ziogas e Kaleris, 2010; Abdoulhalik e Ahmed, 2017; Zheng *et al*., 2021).

As três primeiras funcionalidades acima listadas, estão associadas a obras geotécnicas, e as duas últimas a obras geoambientais, ou seja, as que se enquadram na temática abordada neste Programa.

As BV para controlo da contaminação no subsolo podem ser construídas com várias configurações, tanto em corte, como em planta (USEPA, 1984; BRGM, 2010). Na configuração em corte considera-se a localização do limite inferior da barreira em relação ao substrato ou ao nível de água subterrânea. Na primeira situação, as barreiras são encastradas num substrato de reduzida permeabilidade, que tanto pode ser um solo argiloso ou argilo-siltoso, por exemplo, como um maciço rochoso (Figura 2.2a). A segunda situação corresponde às barreiras suspensas, em que o limite inferior da barreira se deve situar abaixo do nível de água subterrânea e impedir a passagem da pluma de contaminação (Figura 2.2b). Esta configuração só deve ser utilizada quando os contaminantes são menos densos do que a água, por exemplo, gasolina ou gasóleo, ou quando o objetivo é, apenas, desviar o fluxo da água subterrânea contaminada. A configuração em planta refere-se ao posicionamento da BV relativamente à localização da contaminação a ser controlada e ao sentido do fluxo da água subterrânea. Neste caso existem três configurações possíveis: a) perimetral (Figura 2.3a), b) apenas a montante (Figura 2.3b), ou c) apenas a jusante (Figura 2.3c). Na configuração perimetral, a barreira envolve completamente o local contaminado. Na colocação a montante ou a jusante toma-se por referência o sentido da percolação da água subterrânea, respetivamente, antes ou depois da área contaminada. O Quadro 2.1 apresenta uma caracterização, sumária, dos diferentes tipos de configurações.

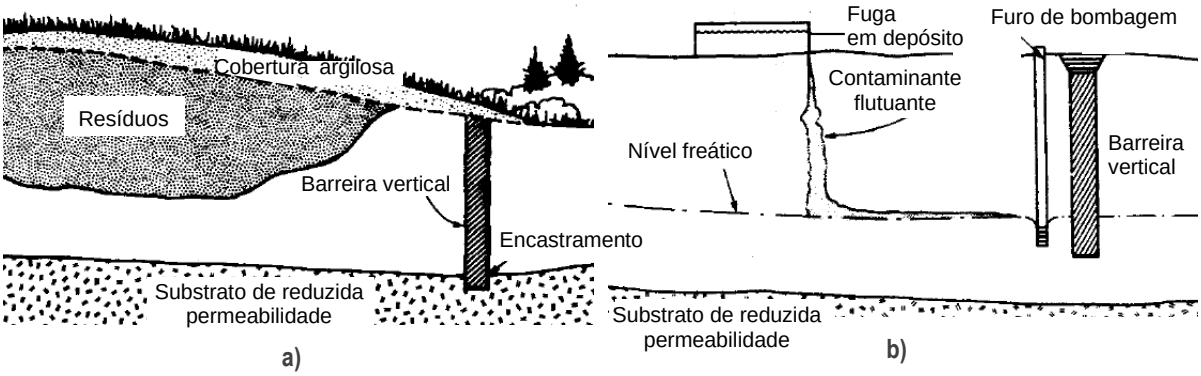


Figura 2.2 – Configuração, em corte, da barreira vertical: a) encastrada em substrato de reduzida permeabilidade; e b) suspensa (adaptada de USEPA, 1984)

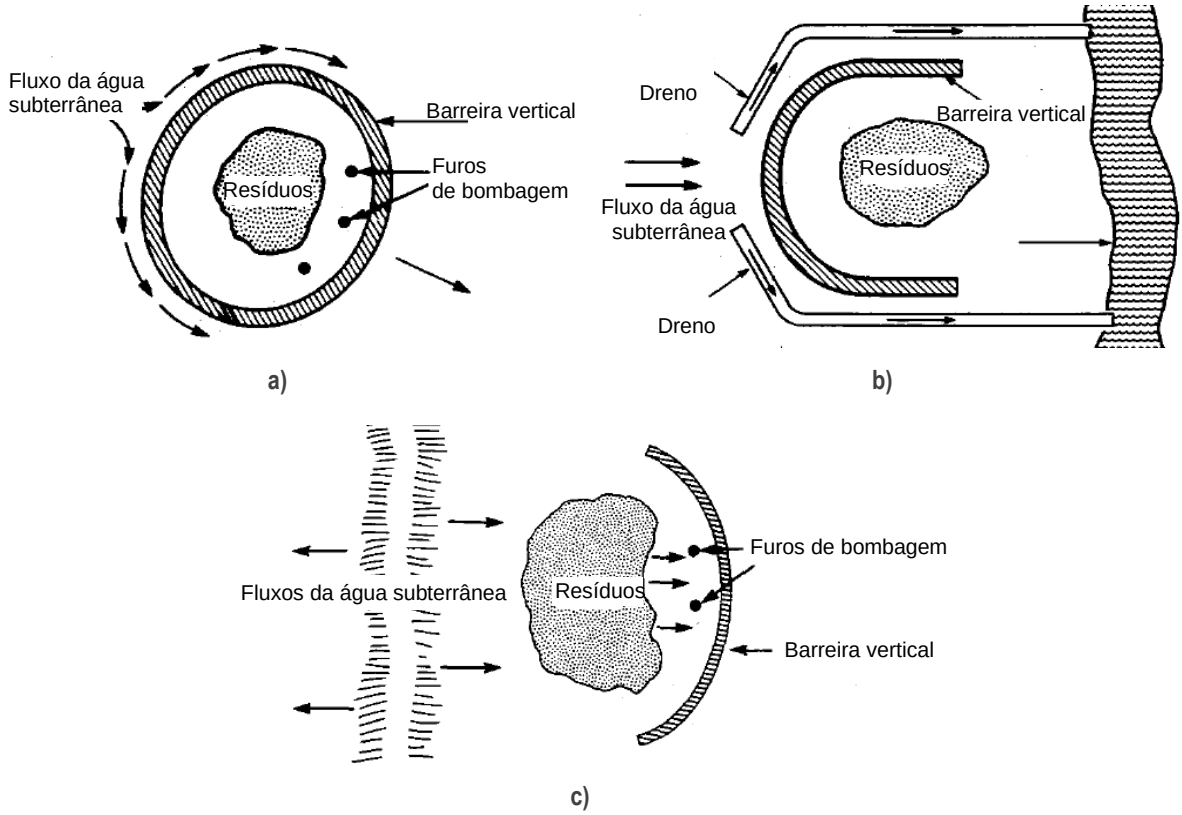


Figura 2.3 – Configuração, em planta, da barreira vertical em relação à área contaminada: a) perimetral; b) a montante; e c) a jusante (adaptada de USEPA, 1984)

No caso das BV para controlo do avanço da intrusão salina nos aquíferos costeiros, a estrutura é construída paralelamente à linha de costa, segundo duas configurações verticais mais comuns: a) a encastrada no substrato de reduzida permeabilidade, situada na base do aquífero (Figura 2.4a), ou b) a suspensa (Figura 2.4b). Na primeira configuração, apenas a parte inferior impede o contacto entre a água subterrânea e a água salgada, devendo a sua altura ser superior à altura da cunha da intrusão salina no local da sua construção. O fluxo da água subterrânea para o mar é por cima da barreira. Na segunda configuração, o fluxo da água subterrânea para o mar é sob a barreira. A eficácia da barreira aumenta com a proximidade à linha de costa, dado que incrementa o volume de água doce, e com a profundidade atingida.

Quadro 2.1 – Caracterização das diferentes configurações da barreira vertical (adaptado de USEPA, 1984)

Configuração em corte	Configuração em planta		
	Perimetral	**Montante**	**Jusante**
Encastrada	- Utilização mais comum e mais dispendiosa - Confinamento total - Reduz substancialmente a progressão da pluma de contaminação - —	- Utilização pouco comum - Utilizada para as águas subterrâneas contornarem a área contaminada, em situações de gradiente hidráulico elevado - Pode reduzir a disseminação da pluma de contaminação - A compatibilidade com os contaminantes não é crítica	- — - Empregue para confinar contaminantes miscíveis ou mais densos do que a água, para posterior tratamento ou utilização, após bombagem - O afluxo à área contaminada não é impedido, podendo haver subida do nível piezométrico - A compatibilidade com os contaminantes é muito importante
Suspensa	- Utilizada para contaminantes menos densos do que a água, que se movem em mais do que uma direção - — - — - —	- Utilização muito rara - Pode rebaixar, temporariamente, o nível de água a jusante da barreira - Pode impedir que ocorra, ou atrasar, a pluma de contaminação, mas não impede o fluxo de água subterrânea - —	- — - — - O afluxo à área contaminada não é restringido, podendo haver a subida do nível de água - A compatibilidade com os contaminantes é muito importante

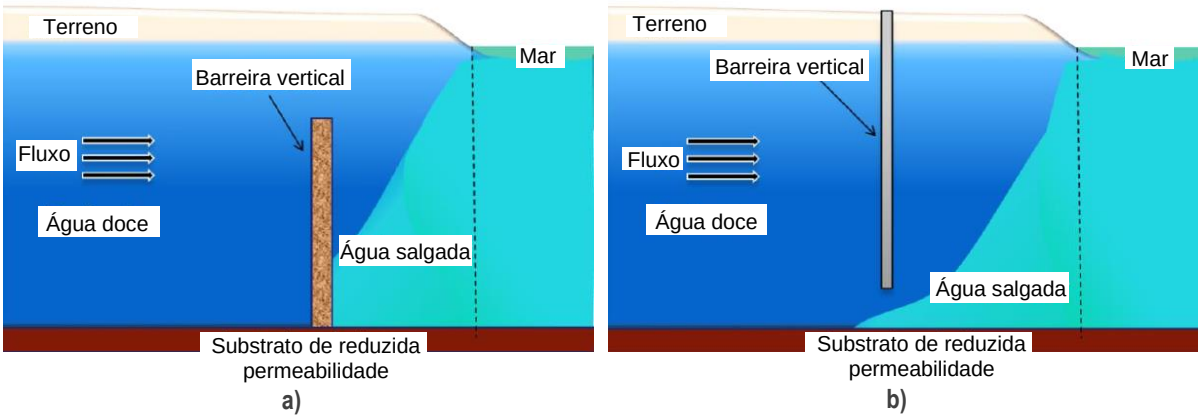


Figura 2.4 – Configuração, em corte, da barreira vertical utilizada no controlo da intrusão salina nos aquíferos costeiros: a) encastrada em substrato de reduzida permeabilidade; e b) suspensa (adaptada de Abdoulhalik, 2017)

2.3 Contexto histórico

Até ao surgimento das preocupações ambientais, as BV eram construídas, apenas, para controlo hidráulico, nomeadamente, para o controlo da percolação através da fundação e do corpo de barragens ou de diques, e para manter a seco áreas em escavação.

No final da década de 1930, em Milão, Veder desenvolveu o conceito de uma parede moldada contínua, construída em vala suportada por calda de cimento (USACE, 1978, citada em USEPA, 1984). Este conceito evoluiu a partir da combinação de dois sistemas que já estavam a ser aplicados: as suspensões bentoníticas utilizadas nos furos de pesquisa e de extração de petróleo, desde o início do século passado (Nash, 1976 citada em USEPA, 1984), e as paredes contínuas com estacas moldadas (Xanthakos, 1979). No final da década de 1940, Veder ensaiou o preenchimento de valas com caldas de cimento e utilizou-as na construção do metro de Milão (USACE, 1978, citada em USEPA, 1984). O crescimento desta tecnologia na Europa, em particular após a II Guerra Mundial, deveu-se à necessidade de se efetuarem escavações profundas em áreas adjacentes a edifícios já existentes, nomeadamente, a edificações históricas (USEPA, 1998). A construção das BVCB, na Europa, iniciou-se no final da década de 1960, para permitir a realização de escavações profundas abaixo do nível de água subterrânea, em centrais elétricas e em eclusas, ou para funcionar como barreira hidráulica subsuperficial, em barragens construídas sobre solos permeáveis (USEPA, 1998).

Nos EUA, a tecnologia de construção das BV desenvolveu-se de forma independente em relação aos procedimentos utilizados na Europa. No final da década de 1940, início da década de 1950, as BV eram constituídas em valas preenchidas com misturas SB (USEPA, 1998). A utilização de uma técnica diferente da empregue na Europa justificava-se, pelo facto do principal objetivo ser a minimização do afluxo de água para escavações profundas, em projetos de eclusas e de barragens, ou para minimizar a percolação pela fundação ou pelo corpo de barragens e de diques. A primeira aplicação industrial da técnica de mistura SB ocorreu em 1950, no projeto *Terminal Island*, na Califórnia (USEPA, 1998).

A construção das BV com objetivos de confinamento geoambiental, começou, apenas, a partir da década de 1970 (USEPA, 1998; Evans *et al*., 2022). Também na área geoambiental, as BV aplicadas na Europa são, principalmente, de CB e nos EUA, de SB (Evans *et al*., 2022). A possibilidade de utilizar as BVCB na área ambiental, ocorreu em 1974, com a incorporação de escória granulada de alto-forno moída na calda CB (Jefferis, 1981). Com a incorporação da escória foi possível atingir $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s na calda CB, que é o valor habitualmente exigido pelas entidades reguladoras em aplicações com funções geoambientais. O Quadro 2.2 compara, resumidamente, as práticas construtivas das BVSB e das BVCB, respetivamente, nos EUA e no RU, e o Quadro 2.3 apresenta as vantagens e as desvantagens dos dois tipos de barreiras.

Em Portugal não é conhecida a construção de BVSB, tanto com funções hidráulicas, como com funções geoambientais. Em relação às BVCB são conhecidas aplicações em seis obras, todas com funções de controlo hidráulico (Carreto, 2014): barragem da Valeira, em 1975, barragem do Roxo, em 1978, barragem de Crestuma, de 1979 a 1982, barragem do Pocinho, em 1982, barragem de Água Industrial, das Minas de Aljustrel, em 1989 e 1990, e Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, em 2001 e 2002.

Quadro 2.2 – Comparação das práticas construtivas adotadas nos EUA, com as BVSB e no RU, com as BVCB (adaptado de Evans e Dawson, 1999; Opdyke e Evans, 2005)

Elemento	BVSB (EUA)	BVCB (RU)
- Composição	Solo-bentonite	Cimento-bentonite-escória
- Condutividade hidráulica, k (m/s)	≤ 1 x 10^{-9}	≤ 1 x 10^{-9}, após 90 dias de cura
- Teor em sólidos, M_s/M_t (%)	≈ 70	≈ 20
- Resistência à compressão uniaxial (kPa)	≈ 0	> 100, aos 28 dias de cura
- Extensão na rotura	Plástica	Frágil
- Dependência do tempo	Consolidação rápida (em poucos dias)	Início da presa: um dia; reações de hidratação completas: 90 dias, ou mais
- Fases construtivas	Duas fases	Uma fase (mais comum que duas)
- Equipamento de escavação	Escavadora de balde e/ou escavadora de balde de mandíbulas	Escavadora de balde e/ou escavadora de balde de mandíbulas
- Profundidade, representativa (m)	20	15
- Espessura, representativa (m)	0,75	0,60
- Comprimento, representativo (km)	> 1	< 1
- Área de estaleiro	Grande (produzir a suspensão bentonítica e a mistura SB)	Pequena (produzir a calda CB e armazenar o solo escavado)
- Caracterização do material	k e compatibilidade química	k, resistência ao corte, extensão na rotura e compatibilidade química

M_s – Massa das partículas sólidas. M_t – Massa total.

Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens das BVSB e das BVCB (adaptado de Evans e Dawson, 1999)

Tipo de barreira	Vantagem	Desvantagem
BVSB	- Não são demasiadamente dependentes do ritmo da escavação - Usual a reutilização do solo escavado da vala - Elevada percentagem da fração sólida deverá aumentar a fiabilidade a longo prazo - Mais económica em barreiras mais extensas e de maior profundidade	- Condutividade hidráulica influenciada pela granulometria do solo - Requer existência de solo adequado no local - Requer uma grande área de construção para preparar a mistura SB - Dificuldade de execução se a barreira não é muito extensa, devido ao perfil do talude formado pela mistura SB
BVCB	- Qualidade da calda controlada com facilidade - k < 1 x 10^{-9} m/s obtida com facilidade - Não requer uma grande área de construção - O projeto não depende do solo local (não é independente do tipo de contaminação) - Maior estabilidade da vala	- O solo escavado não é reutilizado - As propriedades mudam com o tempo (hidratação) - Preocupações com a retração e a fissuração acima do nível de água no terreno

2.4 Barreiras verticais de solo e bentonite

2.4.1 Escavação e enchimento da vala

A escavação da vala efetua-se, habitualmente, com uma escavadora de balde (cf. *backhoe*) ou com uma escavadora de balde de mandíbulas (cf. *clamshell*). As escavadoras de balde comuns permitem

atingir profundidades máximas de 9 m (ERDC, 2005) ou 15 m, de acordo com USEPA (1984), enquanto as escavadoras de balde modificadas, ou seja, equipadas com um braço de longo alcance, podem atingir profundidades até cerca de 25 m (USEPA, 1993; ERDC, 2005; IDEM, 2021). As valas que podem ser abertas com uma escavadora de balde, comum ou modificada, este é quase sempre o meio de escavação mais económico. As valas com maior profundidade são concluídas recorrendo, normalmente, a uma escavadora de balde de mandíbulas ou a uma escavadora de balde de arrasto (cf. *dragline*). Com estes dois equipamentos podem atingir-se profundidades superiores a 35-45 m (USEPA, 1984). O Quadro 2.4 resume as larguras e as profundidades que podem ser conseguidas em terrenos adequados à utilização dos diferentes equipamentos.

Na maioria dos casos, a profundidade da vala depende da profundidade a que se encontra o substrato de reduzida permeabilidade, onde a BV vai ser encastrada. A profundidade requerida para esse encastramento é variável nas publicações referenciadas: 0,9 m em TNRCC (1997) e USAEC (2002), 0,7 m a 1 m em Ryan e Day (2003), 0,3 m a 0,9 m em Ryan (2021), 0,6 m a 0,9 m em IDEM (2021), e 0,6 m em USACE (2022).

A largura da vala coincide, habitualmente, com a largura do balde de escavação, variando, geralmente, entre 0,6 m e 1,2 m (USEPA, 1993), mas podendo atingir 1,5 m (D'Appolonia, 1980).

Quadro 2.4 – Equipamentos utilizados na escavação da vala (adaptado de USEPA, 1984)

Elemento	Largura da vala (m)	Profundidade da vala (m)	Observações
- Escavadora de balde	0,3 - 1,5	< 15	- O método de escavação mais rápido e mais barato
- Escavadora de balde modificada	0,6 - 1,5	< 25	- Equipada com um braço de maior alcance, é um método igualmente rápido e de custo relativamente baixo
- Escavadora de balde de mandíbulas	0,3 - 1,5	> 45	- Pode ser mecânica ou hidráulica
- Escavadora de balde de arrasto	1,2 - 3,0	> 35	- Utilizada, principalmente, para valas largas e profundas
- Furação à rotação ou à percussão	—	—	- Utilizada para fragmentar pedregulhos e encastrar a barreira no substrato rochoso. Pode atrasar o avanço da construção e resultar em valas com paredes irregulares

Durante a escavação, a vala é suportada, numa primeira fase, por uma suspensão de bentonite e água, cuja distância à superfície do terreno não deve ser superior a 0,6 m, e deve estar, pelo menos, 0,9 m acima do nível da água subterrânea (USACE, 2022). Evans *et al*. (2022), por exemplo, referiram que o nível da suspensão bentonítica deve estar, pelo menos, entre 1,0 m e 1,5 m acima do nível da água subterrânea. Nos casos em que o nível da água subterrânea se situa ao nível da superfície do terreno, ou até acima deste, pode ser construído um dique para altear a cota do terreno ao longo do alinhamento da barreira (USEPA, 1993).

Na segunda fase, alcançada a extensão de escavação necessária, é introduzida a mistura SB na vala, que expulsa a suspensão bentonítica, sem que ocorra substancial mistura entre ambas. A mistura SB,

que forma o corpo da BV, deve fluir na vala de modo a formar um talude com inclinação de 1:5-12 (v:h), tendo em conta a bibliografia consultada (USEPA, 1984; Evans, 1993; TNRCC, 1997; Ryan, 2021; Ryan *et al*., 2022). Durante a fase de escavação e de enchimento da vala com a mistura SB, a distância entre o pé do talude da mistura SB e o pé da frente de escavação não deve ser inferior a 9 m, nem superior a 90 m, de acordo os valores recolhidos (TNRCC, 1997; Ryan, 2021; USACE, 2022). Uma representação esquemática da escavação e do enchimento da vala quando se constrói uma BVSB, é mostrada na Figura 2.5.

Um inadequado preenchimento da vala com a suspensão bentonítica e a mistura SB, pode gerar defeitos na BVSB, como os mostrados na Figura 2.6, prejudicando a sua capacidade de confinar os contaminantes. Outro defeito mostrado na Figura 2.6, é o que resulta de a base da barreira não estar encastrada no substrato praticamente impermeável (≤ 1 x 10^{-9} m/s).

A realização das duas fases de construção das BVSB, praticamente em simultâneo, isto é, a escavação da vala suportada pela suspensão bentonítica, seguida do preenchimento com a mistura SB, permitem que a operação se realize sem necessidade de produzir grandes quantidades de suspensão bentonítica (Owaidat *et al*., 1999), minimizando a produção de resíduos em obra.

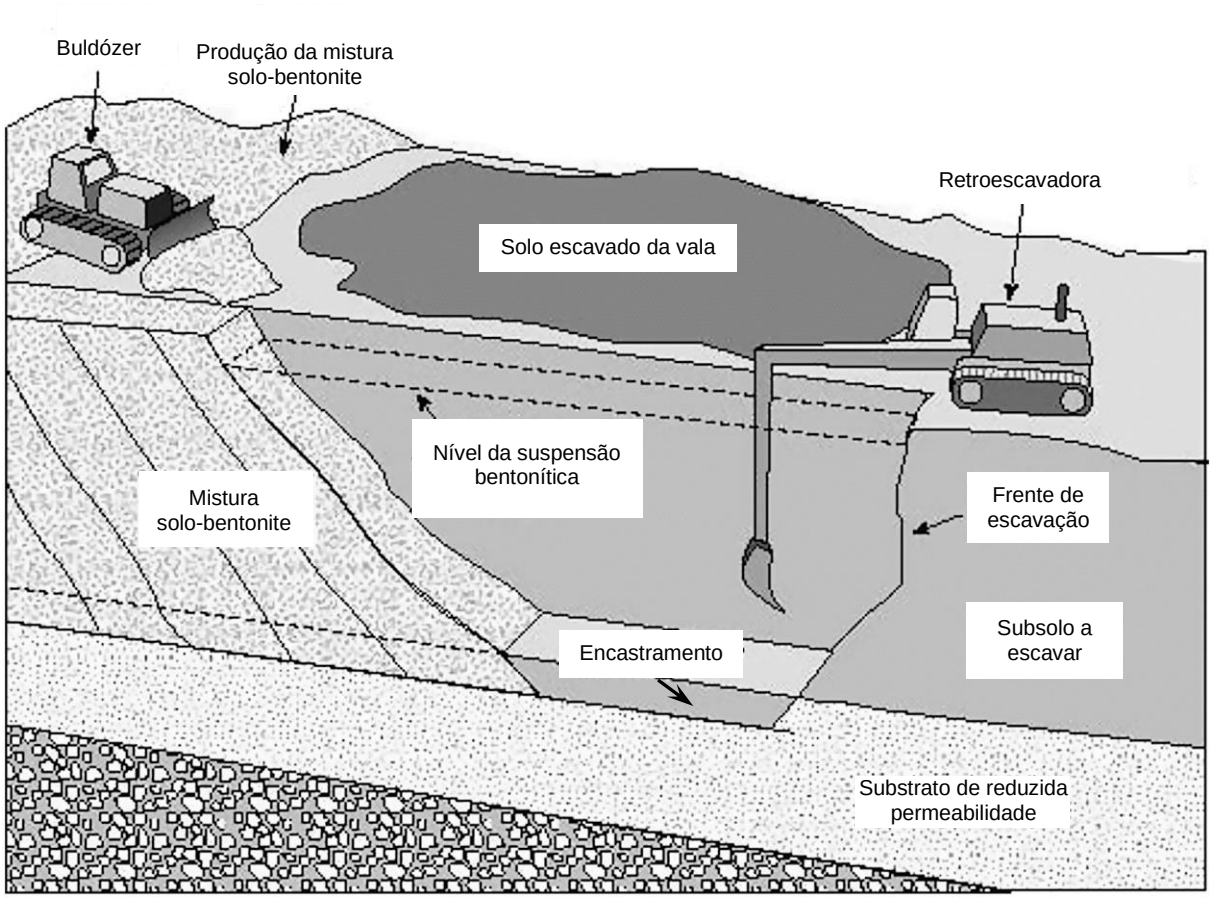


Figura 2.5 – Representação esquemática da escavação da vala com uma escavadora de balde e do seu enchimento com a suspensão bentonítica (1.ª fase) e com a mistura SB (2.ª fase) (adaptada de Evans *et al*., 2022)

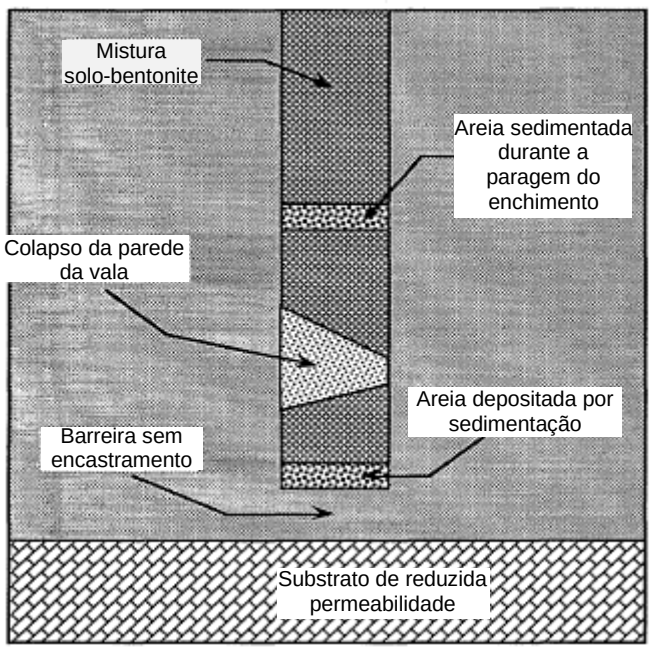


Figura 2.6 – Exemplos de defeitos numa BVSB em resultado de um inadequado preenchimento da vala com a suspensão bentonítica e com a mistura SB e à inexistência de encastramento no substrato de reduzida permeabilidade (adaptada de USEPA, 1993)

2.4.2 Propriedades da suspensão bentonítica

A estabilidade da vala durante a fase de escavação depende da utilização de suspensões bentoníticas que proporcionem a satisfação das principais funções seguintes: a) estabilização das paredes da vala, evitando desmoronamentos, b) diminuição da permeabilidade do solo nas paredes da vala, minimizando a migração da suspensão para o solo envolvente, e c) manutenção em suspensão das partículas de solo que caem das paredes da vala (USEPA, 1984; TNRCC, 1997; Evans *et al*., 2022). As duas primeiras funções dependem da formação de uma película de filtração (cf. *filter cake*) na interface entre a suspensão bentonítica e o solo nas paredes da vala. A Figura 2.7 ilustra o processo de formação da película de filtração. Como a densidade da suspensão é, quase sempre, superior à densidade do fluido nos vazios do solo, as partículas coloidais da suspensão preenchem esses vazios junto à parede da vala (Figura 2.7a). À medida que contínua a filtração da suspensão no solo, forma-se, em poucos segundos, um material gelificado (Figura 2.7b), resultando uma película de reduzida permeabilidade junto às paredes da vala (Figura 2.7c), que pode ser da ordem de 10^{-11} m/s (Xanthakos, 1979). Na maioria das BVSB projetadas e construídas, o benefício adicional da fraca permeabilidade da película de filtração é negligenciado e apenas se considera a permeabilidade da mistura SB (Evans *et al*., 2022), pelo facto de a espessura da película de filtração ser muito reduzida, e durante a fase de expulsão da suspensão bentonítica pela mistura SB, haver a possibilidade de ser danificada.

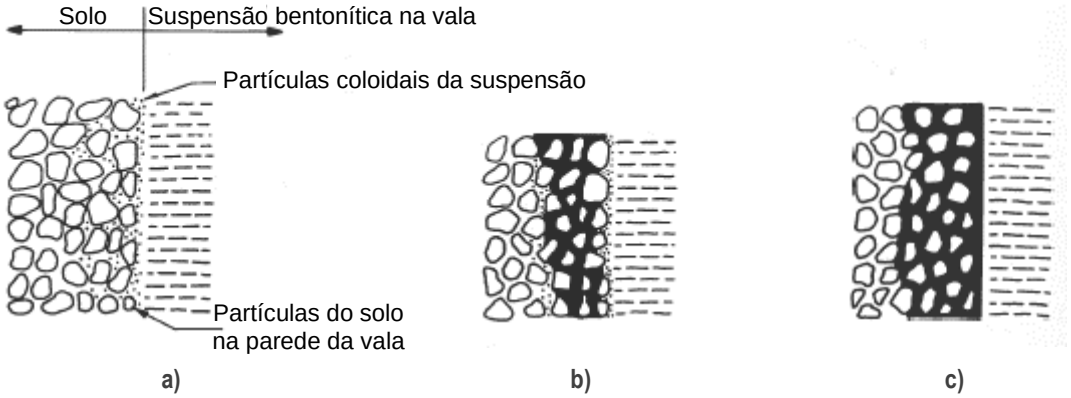


Figura 2.7 – Formação da película de filtração: a) preenchimento dos vazios do solo com as partículas coloidais da suspensão bentonítica; b) continuação da filtração da suspensão; e c) formação de uma película de permeabilidade reduzida junto à parede da vala (adaptada de Xanthakos, 1979)

Na maioria dos casos, a suspensão bentonítica é produzida a partir da mistura de bentonite sódica natural em água, permitindo a sua hidratação por um período mínimo de algumas horas (Jefferis, 2008), habitualmente, entre oito horas e 24 horas (TNRCC, 1997; Ryan e Day, 2003). De acordo com Ryan e Day (2003), a hidratação é atingida quando a perda de filtrado (cf. *filtrate loss*) e a viscosidade da suspensão não variam, o que em alguns tipos de misturadoras pode levar algumas horas, e noutras ser alcançado após alguns minutos. Aqueles autores consideraram, por isso, que seria preferível não haver referências ao tempo de hidratação das suspensões bentoníticas nas especificações. A percentagem em bentonite utilizada nas suspensões, para que as suas propriedades sejam adequadas à estabilização da vala, situam-se, tipicamente, na gama de 4% a 7%, em peso. Nas especificações TNRCC (1997) e USACE (2022), as gamas de valores são, respetivamente, 5-7% e 4-6%, mencionando outros trabalhos, valores $\geq$ 5% (Evans *et al*., 2022), ou 4-7%, durante a mistura, e $\approx$ 6%, na vala (USEPA, 1984; Evans, 1993). Apesar de ser comum a especificação da percentagem em bentonite, Ryan e Day (2003) referiram que não é uma boa prática, por haver o risco de as suspensões ficarem demasiadamente espessas. Segundo aqueles autores, é preferível ajustar as proporções em bentonite que permitam obter a viscosidade adequada para as condições existentes na obra.

As propriedades da bentonite e da água utilizadas na mistura devem apresentar as características adequadas à obtenção das propriedades da suspensão bentonítica requeridas pelas especificações.

No que se refere à bentonite, a bentonite sódica natural é, na bibliografia recolhida, a considerada nas especificações. Segundo Ryan *et al*. (2022), utiliza-se, tipicamente, uma bentonite que permite um rendimento mínimo de 90 barris (1 barril $\approx$ 159 l) por tonelada curta ou norte-americana ($\approx$ 907 kg), considerando que o rendimento dos fluidos utilizados nos furos de pesquisa e extração petrolífera é, normalmente, comparado com a quantidade de barris de fluido que é possível produzir com uma tonelada curta de bentonite. O tipo de bentonite que satisfaz este requisito é indicado na Secção 10 da especificação da *American Petroleum Institute* (API) 13A (API, 2010), que corresponde a uma bentonite sódica não tratada (natural), e na Secção 9 da mesma especificação, que corresponde a uma bentonite sódica de qualidade inferior, com alguns aditivos (Ryan *et al*., 2022). As suspensões bentoníticas produzidas a partir dos dois materiais não produzem diferenças detetáveis na estabilização das valas

(Ryan *et al*., 2022), sendo o fator mais relevante para obter o valor de *k* requerido para as BVSB com funções geoambientais, o teor em bentonite (Ryan e Day, 2003).

A água utilizada na hidratação da bentonite sódica não deve exibir mais do que 500 mg/l de sólidos dissolvidos totais (TNRCC, 1997; USACE, 2022). O valor indicado para o pH da água situa-se entre 6 e 8 (TNRCC, 1997; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). A utilização de água com teor em sólidos dissolvidos totais superior a 500 mg/l, necessitará, segundo a especificação TNRCC (1997), de um incremento de 10% de bentonite em relação à percentagem habitualmente utilizada. Segundo Ryan e Day (2003), as especificações, geralmente, requerem a utilização de água com uma dureza máxima de 50 mg/l de carbonato de cálcio, $CaCO_3$ (água macia: < 60 mg/l de $CaCO_3$). Água com dureza superior a 250 mg/l de $CaCO_3$ (água dura: 150-300 mg/l de $CaCO_3$; muito dura: > 300 mg/l de $CaCO_3$), pode exigir a utilização de carbonato de sódio, Na_2CO_3, ou de outro pré-tratamento, de acordo com aqueles autores. Contudo, a utilização de água com dureza máxima de 50 mg/l de $CaCO_3$ pode ser difícil de satisfazer, mesmo quando se recorre a fontes de água potável, como por exemplo a água da rede, e nem sempre se encontra disponível, podendo, em alguns casos, as águas superficiais que existem no local serem mais convenientes, nomeadamente por razões de operacionalidade e económicas (Ryan e Day, 2003). Além de não estarem explicitadas na bibliografia as razões para limitar a dureza da água a 50 mg/l de $CaCO_3$ (Replogle e Malusis, 2017), este requisito também pode ser desnecessariamente restritivo (Ryan e Day, 2003). A este respeito, Replogle e Malusis (2017) observaram que utilizando 5% de bentonite nas suspensões, o valor máximo da dureza da água deveria ser inferior a 500 mg/l de $CaCO_3$ e o da salinidade inferior a 2900 mg/l de cloreto de sódio, NaCl, podendo estes valores aumentar, respetivamente, para 1000 mg/l de $CaCO_3$ e 5800/14600 mg/l de NaCl, com o aumento da percentagem em bentonite para 6% ou 7%. Os resultados obtidos, para as condições de realização dos ensaios, indiciam que os requisitos comummente especificados podem ser, de facto, excessivos, e também, que existe mais impacte da dureza da água do que da sua salinidade nas propriedades da suspensão bentonítica. No entanto, as especificações para a qualidade da água devem ser sempre verificadas, realizando ensaios que empreguem a bentonite e a água que é previsível utilizar em obra (Replogle e Malusis, 2017). As águas excessivamente turvas, com elevado teor em magnésio, Mg, ou com pH de baixo valor, também devem ser evitadas (Ryan e Day, 2003). Alguns estudos referem a possibilidade de se utilizar a atapulgite (Tobin e Wild, 1986; Ryan, 1987; Evans, 1996; Andromalos e Fisher, 2001) ou bentonites modificadas quimicamente (Patton *et al*., 2007; Malusis e McKeehan, 2013; Bohnhoff e Shackelford, 2013; Norris *et al*., 2018), para minimizar a incompatibilidade química da bentonite sódica natural com a água.

O controlo da suspensão bentonítica recém-misturada é efetuado, na maioria das vezes, com recurso à determinação da viscosidade e da massa volúmica (Evans, 1993; USEPA, 1984; TNRCC, 1997; IDEM, 2021; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). Outras propriedades, igualmente, utilizadas na caracterização da suspensão bentonítica são: a perda de filtrado (Evans, 1993; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022), a percentagem em areia (Evans, 1993) e o pH (USEPA, 1984; Evans, 1993; USACE, 2022; Evans *et al*., 2022). A viscosidade é avaliada com o viscosímetro de Marsh, a massa volúmica com a balança para lama (cf. *mud balance*) e a perda de filtrado com o filtro-prensa da API. Como as suspensões bentoníticas começaram a ser utilizadas nas perfurações petrolíferas, os métodos de

ensaio apresentados em API RP 13B-1 (API, 2019) são frequentemente utilizados na determinação destas propriedades das suspensões bentoníticas, havendo métodos equivalentes nas normas ASTM, como sejam, a ASTM D6910/D6910M-19, para a viscosidade de Marsh, a ASTM D4380-20, para a massa volúmica, a ASTM D5891/D5891M-19, para a perda de filtrado e a ASTM D4381/D4381M-22 para a percentagem em areia. A título de exemplo refere-se, na normalização europeia, a NP EN 445:2008 para a viscosidade de Marsh.

Depois da introdução da suspensão bentonítica na vala, as propriedades a controlar, de acordo com a especificação USACE (2022), são a viscosidade, a massa volúmica, o teor em areia e o pH. A especificação IDEM (2021) refere a viscosidade e a massa volúmica, esta, caso não tenha sido determinada logo após a fase de mistura, e a especificação TNRCC (1997), apenas menciona a massa volúmica. Evans *et al*. (2022) referem a massa volúmica, Evans (1993) indicou a viscosidade, a massa volúmica, o teor em areia e o pH, enquanto Ryan e Day (2003) e Ryan *et al*. (2022), apenas consideraram a viscosidade e a massa volúmica.

Com base na experiência adquirida em centenas de obras, Ryan e Day (2003), Ryan (2021) e Ryan *et al*. (2022), afirmaram que a propriedade da suspensão bentonítica recém-misturada com maior utilidade, é a viscosidade, e na suspensão bentonítica depois de introduzida na vala, são a viscosidade e a massa volúmica.

A viscosidade é um indicador expedito da qualidade da suspensão, e o seu valor está relacionado com o teor em bentonite, o tipo de bentonite e o grau de hidratação. O valor mínimo habitualmente especificado para a viscosidade é 40 s. Segundo a *Federation of Piling Specialists*, a viscosidade não deve ser superior a 50 s por dificultar a remoção das partículas de solo na suspensão bentonítica quando se pretende a sua reutilização e dificultar a sua expulsão da vala (FPS, 2006). Em termos comparativos, a viscosidade de Marsh da água é cerca de 26 $\pm$ 0,5 s à temperatura de 21 $\pm$ 3 ºC (ICE, 1999).

A massa volúmica da suspensão bentonítica recém-misturada é, habitualmente, especificada, mas não é particularmente útil, segundo Ryan e Day (2003), considerando que pequenas diferenças na massa volúmica podem corresponder a grandes diferenças na viscosidade. Por exemplo, uma massa volúmica de 1,05 Mg/m^3, geralmente corresponde a uma suspensão bentonítica demasiado espessa. A massa volúmica da suspensão depois de introduzida na vala deve situar-se na gama 1,10 Mg/m^3 a 1,40 Mg/m^3 (Ryan e Day, 2003), dado que acima de cerca de 1,40 Mg/m^3, aumenta a dificuldade da mistura SB expulsar a suspensão da vala (Ryan *et al*., 2022). No lugar de indicar um valor ou uma gama de valores para a massa volúmica da suspensão na vala, é mais adequado especificar a diferença entre as massas volúmicas da suspensão na vala e da mistura SB, devendo a massa volúmica desta ser, pelo menos, 0,25 Mg/m^3 maior do que a da suspensão bentonítica.

Nos casos em que a determinação da perda de filtrado da suspensão bentonítica recém-hidratada é considerada, o valor requerido é inferior a 20-25 ml, durante 30 min, sob uma pressão de 695 kPa (Evans, 1993; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). É comum considerar-se que as suspensões bentoníticas com baixo valor de perda de filtrado são mais adequadas para garantir a estabilidade da vala, no entanto, na prática, as valas também se têm mantido estáveis com perdas de filtrado mais

elevadas (Ryan e Day, 2003), pelo que Ryan e Day (2003) e Ryan *et al*. (2022) referiram que a sua avaliação não se justifica.

A avaliação do teor em areia na suspensão recém-misturada foi referida por Evans (1993), para o qual foi indicado um valor inferior a 1%, em peso. Na vala, Evans (1993) e a especificação USACE (2022), indicaram, respetivamente, um teor inferior a 5% e a 10%, em peso. Ryan *et al*. (2022) referiram que os valores especificados variam entre 10% e 30%. Contudo, ao limitar a percentagem em areia a 15% também se limita a massa volúmica da suspensão a cerca de 1,26 Mg/m^3, que pode ser insuficiente para garantir a manutenção da estabilidade das paredes da vala (Ryan e Day, 2003). No lugar de especificar valores para o teor em areia, é preferível, segundo Ryan *et al*. (2022), controlar as operações de escavação na vala e ajustar os procedimentos construtivos e as características da suspensão bentonítica.

A gama de valores do pH requerida na especificação USACE (2022) para a suspensão recém-hidratada ou na vala é de 6,5 a 10,0, sendo os valores do intervalo indicados em Evans (1993) superiores: 7,5 a 12,0, após a hidratação e 10,5 a 12,0, na vala. Evans *et al*. (2022) referiram que é comum especificar para o pH da suspensão recém-hidratada a gama de valores 6,0 a 9,0. A especificação de valores de pH alcalinos justifica-se por favorecer a dispersão das partículas de argila e suspensões estáveis, contrariamente aos meios ácidos, que favorecem a floculação das suspensões (Mitchell e Soga, 1993).

O Quadro 2.5 resume as propriedades e os valores habitualmente recomendados para controlar as características da suspensão bentonítica recém-hidratada e depois de introduzida na vala.

Quadro 2.5 – Propriedades e valores recomendados para as suspensões bentoníticas recém-hidratadas e recolhidas na vala

Propriedade		Especificações			Outras referências	
		USACE (2022)	IDEM (2021)	TNRCC (1997)	Evans *et al.* (2022)	Ryan *et al.* (2022)
Massa volúmica (Mg/m^3)	Após mistura	> 1,025	—	1,030 - 1,110	1,050	—
	Na vala	1,025 - 1,360 / $<\rho_{mistura\ SB}$-0,25	1,030 - 1,360 / $<\rho_{mistura\ SB}$-0,25	1,20 - 1,36	< 1,350 / $<\rho_{mistura\ SB}$-0,25	1,360 - 1,520 / $<\rho_{mistura\ SB}$-0,25
Viscosidade (s)	Após mistura	> 40	> 40	> 40	36 - 40	> 40
	Na vala	> 40	> 40	—	—	> 40
Perda de filtrado (ml)	Após mistura	< 20	—	—	20 - 25	—
	Na vala	—	—	—	—	—
Teor em areia (%)	Após mistura	< 10	—	—	—	—
	Na vala	—	—	—	—	—
pH	Após mistura	6,5 - 10,0	—	—	6,0 - 9,0	—
	Na vala	6,5 - 10,0	—	—	—	—

Quadro 2.5 (continuação)

Propriedade		Outras referências		
		Ryan e Day (2003)	Evans (1993)	USEPA (1984)
Massa volúmica (Mg/m^3)	Após mistura	—	1,010 - 1,040	1,010 - 1,040
	Na vala	1,100 - 1,400 / $<\rho_{mistura\ SB}$-0,25	$<\rho_{mistura\ SB}$-0,25	1,100 - 1,240
Viscosidade (s)	Após mistura	> 40	32 - 40	38 - 45
	Na vala	> 40	38 - 68	38 - 68
Perda de filtrado (ml)	Após mistura	—	< 25	< 30
	Na vala	—	—	15 - 70
Teor em areia (%)	Após mistura	—	<1	< 1
	Na vala	—	< 5	< 5
pH	Após mistura	—	7,5 - 12,0	7,5 - 12,0
	Na vala	—	10,5 - 12,0	10,5 - 12,0

ρ - Massa volúmica.

2.4.3 Propriedades da mistura solo e bentonite

O material das BVSB é, habitualmente, constituído pelo solo escavado da vala, normalmente designado de solo-base, e pela suspensão bentonítica, devidamente misturados até se obter uma massa homogénea, antes da sua introdução na vala. O solo-base também pode ser proveniente de uma mancha de empréstimo, porém, preferencialmente, deve ser reutilizado o solo escavado da vala, não só por razões económicas, como também para se reduzir a quantidade de resíduos a gerir em obra. As especificações deveriam requerer, por isso, a reutilização do solo escavado da vala, sempre que possível (Ryan *et al*., 2022). Não sendo possível a sua reutilização na obra, deverá ser avaliada a viabilidade da sua reutilização ou reciclagem noutras obras, ou a necessidade de ser encaminhado a destino final autorizado. Nos casos em que é necessário, adiciona-se bentonite sódica natual seca à mistura SB (Evans *et al*., 2022).

As propriedades da mistura SB devem permitir construir uma barreira com: a) baixa *k*, b) compatibilidade química com os contaminantes existentes no solo e/ou na água subterrânea, c) moderada a elevada plasticidade (USEPA, 1984), e d) capacidade de atenuação dos contaminantes (Ruffing *et al*., 2018). O período de vida útil requerido ao adequado desempenho do material da barreira é de 15 a 30 anos, no caso de ser projetada para um confinamento temporário dos contaminantes, e de dezenas a centenas de anos, quando se pretende uma contenção permanente (Ruffing *et al*., 2018).

A avaliação das características da mistura SB inclui, habitualmente, a realização de ensaios de análise granulométrica, massa volúmica, pela ASTM C138/C138M-17a, abaixamento (cf. *slump*), pela ASTM A143/A143M-07(2020) e permeabilidade, pela ASTM D5084-16a (USEPA, 1984; TNRCC, 1997; Ryan e Day, 2003; IDEM, 2021; Evans *et al*., 2022; Ryan *et al*., 2022; USACE, 2022). A título de exemplo refere-se, na normalização europeia, a NP EN 12350-2:2019 para o abaixamento e a NP EN 12350-6:2009 para a massa volúmica. A avaliação da plasticidade do solo-base escavado da vala e da percentagem em bentonite na mistura também são, por vezes, consideradas, a primeira em TNRCC (1997), Ryan e Day (2003) e USACE (2022), e a segunda em USEPA (1984), TNRCC (1997) e IDEM (2021).

A mistura SB das BV com funções de contenção geoambiental é, usualmente, mais adequada quando é produzida a partir de solos-base bem graduados (D'Appolonia, 1980; Ryan e Day, 2003; Evans *et al*., 2022), onde a percentagem em finos (≤ 0,075 mm) deve ser pelo menos de 15% para se atingir $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s (Ryan *et al*., 2022). Nos finos, a percentagem da fração argilosa é, em geral, mais relevante do que a percentagem em silte fino (Ryan *et al*., 2022). Em relação ao limite máximo da percentagem em finos, não existe unanimidade nos documentos já referenciados: 15-20% em Ryan e Day (2003) e IDEM (2021), 20-30% em TNRCC (1997), 20-40% em USACE (2022), 15-50% em Ryan *et al*. (2022), e 15-80% em Evans *et al*. (2022). As gamas percentuais granulométricas, relativamente ao material passado, que correspondem a um solo bem graduado são definidas em USACE (2022) como: 100% ≤ 75 mm, 40-80% ≤ 4,76 mm, 25-60% ≤ 0,42 mm, e 20-40% ≤ 0,075 mm. Contudo, estes requisitos, geralmente, resultam em complicações desnecessárias ou na rejeição indiscriminada de solos que, de outro modo, seriam reutilizáveis sem necessidade de melhoramento da sua qualidade (Ryan e Day, 2003). Em Ryan e Day (2003) é mencionado que todas as partículas devem estar envolvidas pela bentonite e que o diâmetro máximo das partículas do solo-base não deve ser superior a 10-15 cm.

Para além dos requisitos granulométricos referidos, os solos-base devem estar isentos de constituintes prejudiciais, nomeadamente, não devem conter quantidades significativas de matéria orgânica, incluindo plantas e restos de animais, materiais com teores elevados em cálcio, Ca, incluindo, gesso e cal, ou elevada concentração em sais solúveis, incluindo NaCl, Na_2CO_3 ou anidrite (USEPA, 1984).

Pelas razões já referidas, a massa volúmica da mistura SB deve ser, pelo menos, cerca de 0,25 Mg/m^3 superior à massa volúmica da suspensão bentonítica na vala.

O valor máximo, normalmente, permitido para o abaixamento da mistura SB é de 150 mm (TNRCC, 1997; IDEM, 2021; Evans *et al*., 2022; Ryan *et al*., 2022; USACE, 2022), apenas Ryan e Day (2003), entre as referências consultadas, referem um abaixamento ligeiramente superior: 160 mm. O valor

mínimo varia entre 50 mm (Ryan *et al*., 2022), 70 mm (Ryan e Day, 2003), 75 mm (IDEM, 2021), e 100 mm (TNRCC, 1997; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). A viscosidade da mistura SB é semelhante à de um betão com abaixamento elevado (Evans *et al*., 2022), considerando-se as gamas de valores especificadas como as mais adequadas para a mistura SB fluir na vala e expulsar a suspensão bentonítica. De forma a permitir a determinação laboratorial do abaixamento com menor quantidade de material do que o requerido pela norma, ou seja, 10 kg, foi testada, e validada por Malusis *et al*. (2008), a utilização de um cone em miniatura, que apenas necessita de cerca de 16% da massa normalizada. Os teores em água da mistura SB na gama de abaixamento 100-150 mm variam, geralmente, entre 25% e 35% (D'Appolonia, 1980; Evans *et al*., 1995). Yeo *et al*. (2005b) avaliaram a variação do abaixamento em função do teor em água (Figura 2.8) e do teor em bentonite (Figura 2.9) em duas misturas SB, preparadas com uma suspensão bentonítica de 5% de bentonite sódica e 95% de água da rede, em peso. Os gráficos da Figura 2.8 mostram uma relação linear entre o abaixamento e o teor em água das misturas, verificando-se que, para um dado valor de abaixamento, por exemplo 100 mm, o teor em água da mistura aumenta de 23,1% para 43,1%, com o incremento da percentagem em finos (20-89%) e de 32,9% para 43,3%, com o incremento da percentagem em bentonite (2-5%). Os gráficos da Figura 2.9 também mostram uma relação linear entre o abaixamento e a percentagem em bentonite na mistura SB. As maiores percentagens de bentonite na mistura areia-bentonite, que para um valor de abaixamento de 100 mm correspondem a 3,7-7,2%, e na mistura areia-argila natural, a 1,2-2,1%, devem-se à adição de bentonite seca à mistura areia-bentonite. Considerando-se apenas a bentonite na mistura areia-bentonite devida à adição da suspensão bentonítica, a percentagem seria de 1,7% a 2,3%. Assim, a quantidade de bentonite na mistura SB depende das propriedades e do teor em água do solo-base utilizado na preparação das misturas SB.

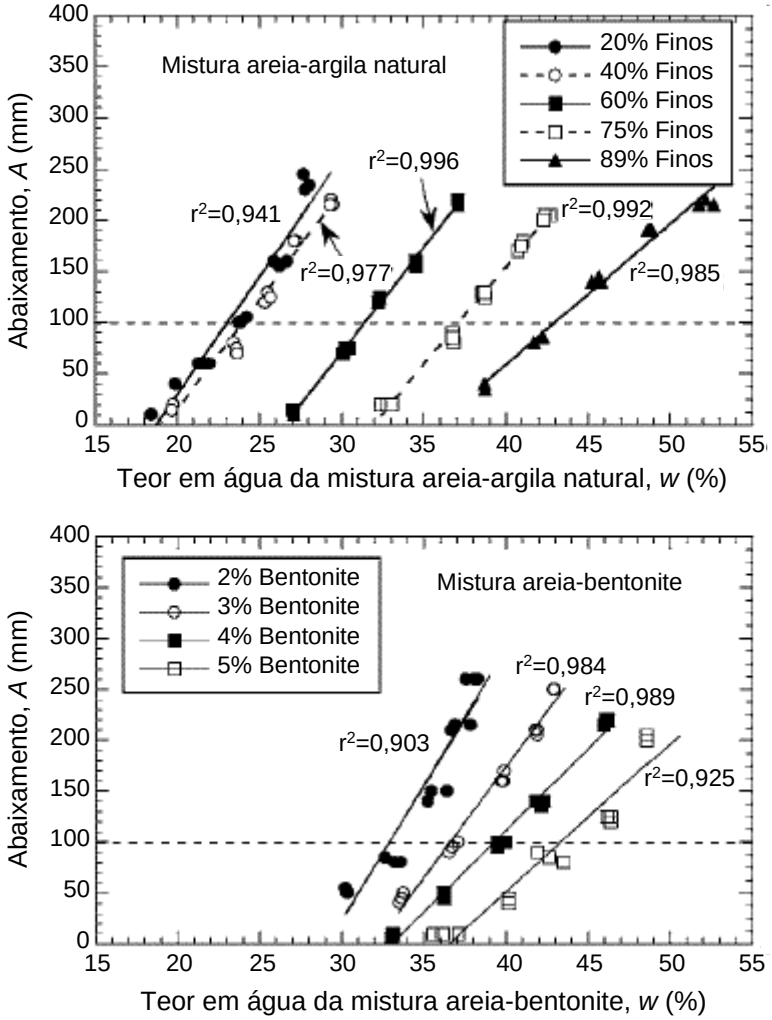


Figura 2.8 – Variação do abaixamento em função do teor em água em duas misturas de solo-bentonite (adaptada de Yeo *et al*., 2005b)

Em termos da redução da *k*, a qualidade da mistura SB aumenta com (Yeo *et al*., 2005b): 1) o aumento da quantidade de bentonite seca adicionada, 2) o aumento da quantidade de finos, em geral, e de finos com plasticidade elevada, em particular, 3) a compatibilidade química aos contaminantes, e 4) a resistência aos ciclos de molhagem e de secagem, e de gelo e de degelo. Nas especificações TNRCC (1997), IDEM (2021) e USACE (2022), e nos trabalhos de USEPA (1984), Evans *et al*. (2022) e Ryan *et al*. (2022), é requerido que *k* seja ≤ 1 x 10^{-9} m/s, como já se vem referindo, exigindo-se, ainda, na especificação TNRCC (1997), que a espessura mínima da barreira seja de 0,9 m.

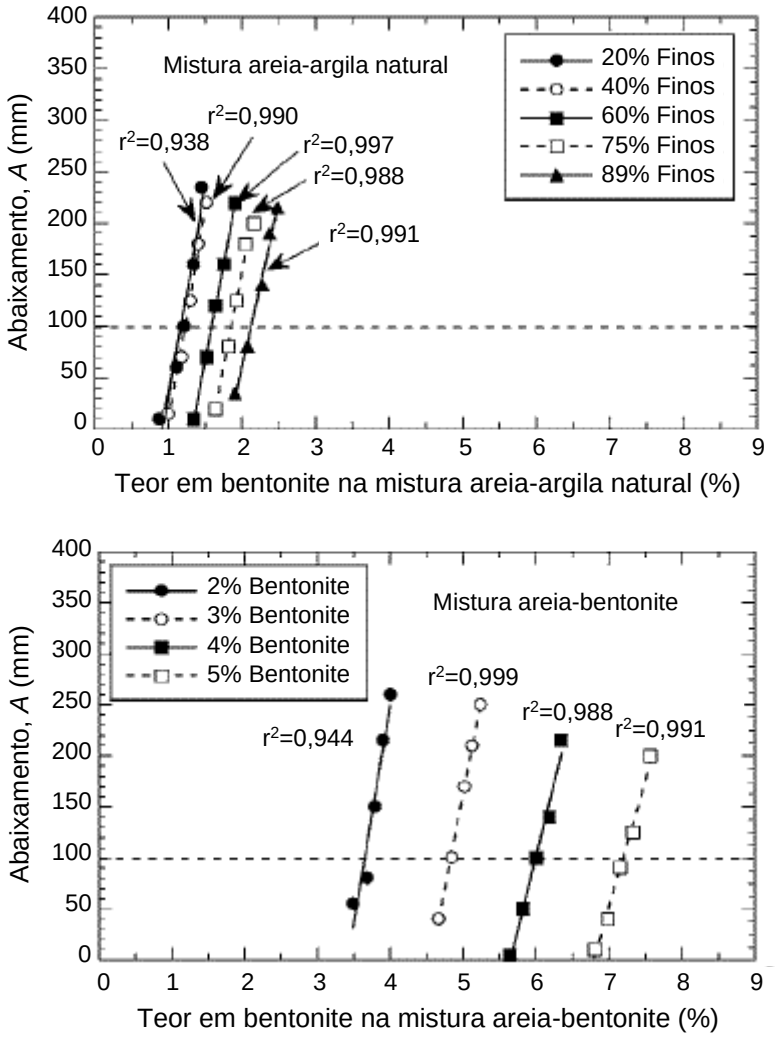


Figura 2.9 – Variação do abaixamento em função do teor em bentonite em duas misturas de solo-bentonite (adaptada de Yeo *et al*., 2005b)

Apesar da adição de bentonite seca à mistura SB diminuir a sua *k*, é importante notar que em contacto com meios contaminados, a expansibilidade da bentonite sódica natural pode ser restringida, ou até anulada, e que mesmo nos casos em que as condições iniciais permitiram essa expansibilidade, esta pode ser revertida se as condições do meio se alterarem, registando-se, em ambos os casos, um aumento de *k* e uma redução na capacidade de confinamento dos contaminantes.

Para além das misturas SB bem graduadas serem, por regra, mais resistentes ao aumento de *k* em locais contaminados (D'Appolonia, 1980; Ryan *et al*., 2022), pode ser preferível adicionar finos pouco plásticos, no lugar de adicionar bentonite (Evans *et al*., 2022; Ryan *et al*., 2022). O valor mínimo do teor em bentonite na mistura SB é, geralmente, expresso como uma percentagem da bentonite, em peso seco, adicionada à mistura SB: Evans *et al*. (2022) referem que se 1% da bentonite da suspensão bentonítica misturada com o solo-base não for suficiente, deve ser adicionado entre 1% e 3% de bentonite seca; IDEM (2021) especifica 5% a 7%; TNRCC (1997) requere $\geq$ 1%; e USEPA (1984) considera 0,5% a 2%. Tendo por base os dados recolhidos em 30 projetos envolvendo misturas SB,

Ryan (1987) concluiu que a quantidade de bentonite seca adicionada à mistura SB varia, tipicamente, entre 0-5%.

Dado que a expansibilidade da bentonite utilizada na mistura SB é influenciada pelas condições químicas do meio, é importante avaliar a sua compatibilidade com a água subterrânea do local onde vai ser construída a BV (Evans *et al*., 2022), em particular com água subterrânea contaminada. Em locais contaminados, D'Appolonia (1980) também sugeriu a utilização do solo contaminado na produção das misturas SB, se as suas restantes características forem iguais às do solo não contaminado. Ainda que a exposição inicial da bentonite aos contaminantes presentes no solo possa diminuir a expansibilidade da bentonite da mistura SB, as alterações que venham a ocorrer na BVSB, designadamente na *k*, são minimizadas.

Dada a compressibilidade das misturas SB, a sua *k* é altamente dependente da tensão efetiva, pelo que a avaliação da *k* da mistura SB a partir de ensaios de permeabilidade realizados em laboratório, deve ser baseada numa tensão efetiva próxima da existente no campo (Ryan e Day, 2003; Ruffing *et al*., 2010; Evans e Huang, 2016; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). Algumas especificações requerem que a consolidação do provete se efetue com tensões efetivas tão baixas quanto 40 kPa, mas a gama recomendada situa-se entre 50 kPa e 100 kPa (Ryan e Day, 2003). Evans *et al*. (2022) observaram, por exemplo, que o valor de *k* diminuiu mais de duas ordens de grandeza, aproximadamente de 10^{-7} m/s para 10^{-9} m/s, quando a tensão efetiva utilizada na consolidação dos provetes ensaiados passou de 8 kPa para 200 kPa.

Evans (1993) referiu que nos ensaios de permeabilidade e na avaliação da compatibilidade da mistura SB aos contaminantes devem utilizar-se provetes preparados com valores de abaixamento e de teor em água idênticos aos da mistura SB que será introduzida na vala. Caso contrário, os resultados dos ensaios de permeabilidade e da compatibilidade química podem não ser representativos das condições de campo.

Algumas especificações mencionam a realização de ensaios de permeabilidade no campo com o filtro-prensa da API modificado, que permite obter informação, relativamente rápida, da *k* da mistura SB, e controlar a sua qualidade (Ryan e Day, 2003). A utilização deste ensaio requer uma correlação (e fator de correção) com os ensaios laboratoriais realizados em permeâmetros de parede flexível, sendo, normalmente, necessário um ensaio em permeâmetro de parede flexível por cada cinco ensaios com o filtro-prensa da API modificado (Ryan e Day, 2003).

O melhoramento da compatibilidade química das misturas SB vem sendo investigado mediante a substituição, total ou parcial, da bentonite sódica natural pela atapulgite ou por bentonite sódica natural modificada quimicamente, bem como a sua capacidade de atenuação dos contaminantes, mediante a incorporação de aditivos como, por exemplo, zeólitos naturais. Estes materiais, tal como as bentonites naturais, são tratados no capítulo seguinte.

2.5 Barreiras verticais de cimento e bentonite

As caldas CB utilizadas na construção das BV são misturas aquosas, tipicamente, de cimento Portland e bentonite sódica natural, às quais se junta, habitualmente, nas aplicações com funções geoambientais, escória granulada de alto-forno moída (Jefferis, 1981; PCA, 1984; Evans e Dawson, 1999; Opdyke e Evans, 2005; Joshi *et al*., 2010). O auto-endurecimento da calda CB na vala resulta numa barreira não-estrutural, com resistência semelhante a uma argila rija, que se pode escavar, manualmente, com recurso a uma pá (Ryan e Day, 1986). ICE (1999) menciona a incorporação de geomembranas nas BVCB para aumentar a deformação da barreira quando sujeita a esforços, após o endurecimento. A geomembrana deve ser em polietileno de alta densidade (PEAD), a menos que seja demonstrado que um material alternativo desempenhe funções semelhantes. A instalação da geomembrana pode ser efetuada utilizando painéis ligados através de juntas, garantindo-se que a sobreposição entre os painéis e o alinhamento vertical das juntas cumprem os requisitos previstos, ou geomembranas contínuas.

Os equipamentos utilizados na escavação das valas para a construção das BVCB são os já referidos para a construção das BVSB, mas, neste caso, o mais comum é existir uma única fase. Em valas até cerca de 8 m de profundidade, a escavação pode efetuar-se em contínuo (Jefferis, 1981), mas em valas mais profundas, a escavação deve efetuar-se recorrendo a painéis verticais alternados, designados de primários (Jefferis, 1981). Quando um par de painéis primários está suficientemente endurecido, pode passar-se à escavação do painel secundário. Em alternativa, podem escavar-se painéis contínuos (Guedes de Melo, 1979). Durante a escavação do terreno para a construção do painel secundário, deve remover-se cerca de 0,5 m do painel primário, de acordo com as especificações ICE (1999), ou 0,6 m a 1,5 m, segunda a especificação Geo-Solutions (2012), para assegurar que existirá uma boa ligação entre painéis e que a parede é, efetivamente, contínua. Alternativamente, podem inserir-se tubos-junta na extremidade de cada painel primário, previamente ao enchimento da vala com a calda CB (Guedes de Melo, 1979). Trata-se de tubos metálicos de diâmetro igual à espessura da parede, cuja retirada deve efetuar-se no tempo adequado, ou seja, nem demasiado cedo, quando a calda ainda está demasiado fluída, nem demasiado tarde, quando as ligações existentes entre a calda e o tubo são suficientemente fortes para dificultar, ou podem mesmo impedir, a sua extração.

Em valas com profundidade superior a cerca de 30 m, ou onde for necessária a utilização de um trépano para escavar o terreno onde vai ser encastrada a barreira, o tempo despendido nas operações de escavação pode ser incompatível com a manutenção da calda CB na fluidez adequada até à conclusão da abertura pretendida (Jefferis, 1981). Nestes casos, deve utilizar-se o procedimento das duas fases referido para as BVSB. Para assegurar a expulsão da suspensão bentonítica utilizada na primeira fase da escavação, a calda CB introduzida na vala, deve ser mais densa do que a suspensão bentonítica, à semelhança da segunda fase da construção das BVSB. De acordo com o exposto em *Geotechnics of Landfill Works Technical Recommendations* (GLR, 1993, citada em ICE, 1999), a massa volúmica da suspensão bentonítica utilizada na primeira fase não deve ser superior a 1,3 Mg/m^3, e a da calda CB não deve ser inferior a 1,8 Mg/m^3.

Nos casos em que a vala é escavada com recurso a escavadora de mandíbulas, devem ser construídos muros-guia (ICE, 1999). Estes muros de betão, construídos ao longo do perfil previsto para a implantação da barreira e de eixo coincidente com o eixo da barreira, encontram-se afastados entre si de uma distância idêntica à da espessura da barreira a construir. A altura dos muros-guia situa-se entre 0,8 m e 1,5 m, e a sua principal função é servirem de guia aos equipamentos da escavação (Guedes de Melo, 1979).

As BVCB são construídas, habitualmente, com a espessura de 0,6 m (Evans e Dawson, 1999; ICE, 1999), mas pode ser superior, dependendo da largura do balde da escavadora que for utilizada (ICE, 1999). As especificações elaboradas pela Geo-Solutions (2012) referem, por exemplo, que a espessura mínima da barreira deve ser entre 0,6 m e 0,9 m. No RU, existe registo de uma BVCB com a espessura de cerca de 2 m, mas mesmo as barreiras com a espessura de 1 m são muito raras (ICE, 1999).

Durante a fase de escavação, o nível da calda CB na vala não deve estar a menos de 0,3 m a 0,5 m da superfície do terreno (ICE, 1999). No caso de este nível não garantir a estabilidade das paredes da vala, pode ser necessário o rebaixamento do nível de água no terreno, ou, em alternativa, elevar a cota da plataforma de trabalho. Em relação ao nível de água no terreno, a especificação Geo-Solutions (2012) considera que a calda CB deve situar-se, no mínimo, 0,6 m acima, valor que nas especificações ICE (1999) é, no mínimo, de 1,5 m. Boyes (1975, citada em USEPA, 1984), considerando o requerido pela *Federation of Piling Specialists Specification*, recomendou que a calda CB se situe, pelo menos, 1 m acima do nível de água no terreno.

A verticalidade da BVCB é relevante para o seu desempenho, principalmente, quando se constrói em painéis, pelo que deve ser cuidadosamente especificada e controlada (USEPA, 1984). Nos casos em que há um desvio em relação ao alinhamento vertical, a sobreposição entre painéis adjacentes pode ser inferior à espessura total da barreira. De acordo com as especificações ICE (1999), a tolerância do desvio da verticalidade dos painéis deve estar relacionada com aquela sobreposição.

Nas BVCB, à semelhança do observado nas BVSB, se a configuração vertical do confinamento não for do tipo suspenso, também é necessário encastrar o pé da barreira numa formação de reduzida permeabilidade. O encastramento deve ser de 1 m a 1,5 m, dependendo da função da barreira, do gradiente hidráulico, da permeabilidade do terreno confinante, das características do substrato do encastramento, e dos contaminantes presentes, entre outros fatores (ICE, 1999). Nos casos em que o encastramento não é realizável com uma escavadora, e for necessário recorrer, por exemplo, a um trépano, a profundidade mínima de encastramento estará condicionada à capacidade do equipamento utilizado (ICE, 1999). No entanto, mesmo nestas circunstâncias, deve garantir-se que o encastramento é o mínimo necessário para a base da barreira ficar devidamente selada e, deste modo, não existir a fuga dos contaminantes na interface.

A calda CB é preparada em duas fases, começando pela mistura de bentonite e de água, na proporção, em geral, de 5% e 95%, em peso, respetivamente (Evans *et al*., 2022), ou, de acordo com a especificação Geo-Solutions (2012), com um mínimo de 3% de bentonite, em peso. Depois da suspensão bentonítica estar adequadamente misturada, é deixada a hidratar por um período mínimo de oito horas (ICE, 1999) a 24 h (Evans *et al*., 2022). As características da água utilizada devem ser as

já apresentadas para as BVSB. Considerando, porém, que é difícil prever a adequabilidade da água apenas com base na sua composição química, a especificação ICE (1999) propõe a realização de ensaios de exsudação (cf. *bleed*). Se o valor de exsudação for superior a 2% ao fim de 24 h, e se mantiver ao final de 48 h, depois da suspensão ser remexida às 24 h, significa que a água utilizada não é adequada.

No momento da introdução do cimento na suspensão bentonítica, a viscosidade desta, medida com o viscosímetro de Marsh, deve ser, no mínimo, de 34 s, e a massa volúmica superior a 1,02 Mg/m^3 (Geo-Solutions, 2012). O GLR (1993, citada em ICE, 1999), por outro lado, recomenda uma massa volúmica máxima de 1,3 Mg/m^3. O cimento deve ser adicionado à suspensão bentonítica, preferencialmente, pouco antes da calda CB, que se deve manter em agitação, ser introduzida na vala. A adição da suspensão bentonítica ao cimento tornaria muito difícil a obtenção de uma calda homogénea, dado que o volume do cimento é cerca de um décimo do volume da suspensão bentonítica na calda (Jefferis, 1981).

As quantidades dos materiais, habitualmente, requeridas para produzir 1 m^3 de calda CB, são indicadas no Quadro 2.6.

Quadro 2.6 – Composições tipicamente utilizadas na produção das caldas CB

Água (kg)	Bentonite (kg)	Cimento (kg)	Escória (kg)	Referência
918	50	36	144	- Jefferis (2012)
934	35	30	120	- Baker *et al*. (1997, citada em Evans *et al*., 2022)
760	60	180	—	- USEPA (1984)
850-950	40-100	80-350	—	- Jefferis (1981)

As propriedades da calda CB, antes de ser introduzida na vala e após a sua introdução na vala, são, tipicamente, as mostradas no Quadro 2.7, tendo por base os dados apresentados por Jefferis (1981) e em USEPA (1984).

Quadro 2.7 – Propriedades típicas das caldas CB

Propriedades	USEPA (1984)		Jefferis (1981)	
	Antes da introdução na vala	Após a introdução na vala(1)	Antes da introdução na vala	Após dois dias na vala
- Massa volúmica (Mg/m^3)	1,03 - 1,40	—	1,08	1,25
- Viscosidade de Marsh (s)	40 - 45	38 - 80	30 - 40	não flui
- Viscosidade aparente (mPa.s)	≈15	> 130	15	> 130
- Viscosidade plástica (mPa.s)	9	30 - 50	9	30 - 50
- Resistência do gel aos 10 s/10 min (Pa)	15/18	10/22	15/18	20/22
- Perda de filtrado (ml)	100 - 300	—	—	—
- pH	12,0 - 13,0	—	12,5	12,5

(1) Não era referido há quanto tempo a calda CB tinha sido introduzida na vala.

A velocidade de rotação do misturador influencia as propriedades da calda CB (Jefferis, 1981). Por exemplo, a resistência de uma calda CB preparada num misturador com 4000 rotações por minuto

(rpm) é superior à de uma calda CB com a mesma composição, mas preparada num misturador com apenas 50 rpm. A menor resistência da calda CB preparada com menor velocidade de rotação, deve-se, provavelmente, à existência de pequenos nódulos de cimento, que não se encontram na forma dispersa na calda (Jefferis, 1981). As caldas produzidas a baixa velocidade de rotação também apresentam maior exsudação e, quando endurecem, maior permeabilidade. Uma desvantagem das caldas CB preparadas com velocidades de rotação mais elevadas é serem mais sensíveis à secagem, em princípio, pelo facto da menor dimensão média das partículas na calda ser responsável por forças de tensão mais elevadas durante a secagem (Jefferis, 1981).

As propriedades utilizadas na caracterização da calda CB endurecida, com um determinado tempo de cura, incluem, geralmente, a *k*, a resistência à compressão uniaxial (RCU), a extensão na rotura, a durabilidade e a compatibilidade química (Jefferis, 1981; Garvin e Hayles, 1999; Ruffing e Evans, 2020).

A especificação ICE (1999) requere que a *k* da calda CB endurecida aos 90 dias de cura, ou superior, se for exigido, seja inferior a 1×10^{-9} m/s. Contudo, tendo em conta que podem existir variações nas características da calda que é introduzida na vala, que com outros fatores, como por exemplo a amostragem, podem influenciar os valores de *k*, considera-se aceitável que, pelo menos, 80% dos valores obtidos sejam inferiores a 1×10^{-9} m/s e que, pelo menos, 95% sejam inferiores a 1×10^{-8} m/s. Nenhum valor de *k* pode ser, no entanto, superior a 5×10^{-8} m/s. Na especificação Geo-Solutions (2012) é requerido um valor de *k* inferior a 1×10^{-8} m/s, portanto, insuficiente para aplicações de confinamento geoambiental.

Nas caldas CB endurecidas a partir de caldas de cimento, bentonite sódica e água, é comum não se atingirem valores de *k* inferiores a 1×10^{-7} m/s ou a 1×10^{-8} m/s (Evans e Dawson, 1999; Opdyke e Evans, 2005). Jefferis (1981) referiu que o valor de *k* nestas caldas é, geralmente, de cerca de 1×10^{-8} m/s a 5×10^{-8} m/s, após 7 dias de cura, diminuindo para 5×10^{-9} m/s a 1×10^{-9} m/s, aos 90 dias de cura. Nas caldas CB em que uma parte do cimento é substituída por escória granulada de alto-forno moída obtêm-se valores de *k* inferiores a 1×10^{-9} m/s (Jefferis, 1981). De acordo com Jefferis (1981), para substituições de cimento por escória granulada de alto-forno moída superiores a 30%, a *k* deve ser inferior a 1×10^{-9} m/s, aos 7 dias de cura, e a cerca de 1×10^{-11} m/s, aos 90 dias de cura (os ensaios foram realizados consolidando os provetes com tensões efetivas de 40 kPa). A Figura 2.10 ilustra o efeito da substituição de uma percentagem de cimento por escória granulada de alto-forno moída na *k* de provetes com um mínimo de 90 dias de cura. Observa-se que para teores de escória superiores a cerca de 60%, *k* é inferior a 1×10^{-9} m/s. No RU, a proporção de escória granulada de alto-forno moída na calda CB situa-se, tipicamente, entre 65% e 80%, em relação ao teor total do material cimentício. A primeira BVCB construída no RU com a incorporação de escória de alto-forno moída foi em 1975, sob uma barragem de aterro (Jefferis, 1997).

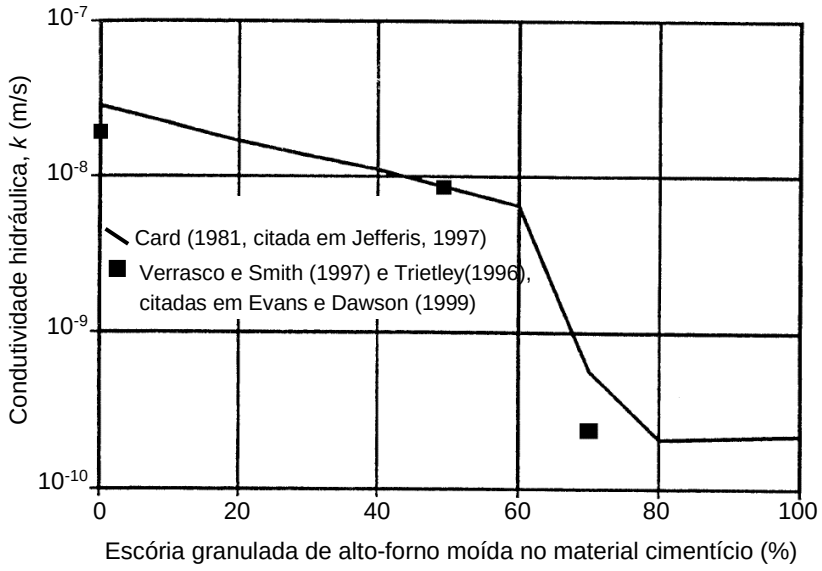


Figura 2.10 – Influência da substituição do cimento pela escória granulada de alto-forno moída na condutividade hidráulica da calda CB (adaptada de Evans e Dawson, 1999)

A influência do teor em cimento, do teor em escória granulada de alto-forno moída e do tempo de cura na *k* das caldas CB foi avaliada por Opdyke e Evans (2005). As três proporções de material cimentício adicionadas à suspensão bentonítica, de 95% de água e 5% de bentonite sódica, foram 10%, 15% e 20%. A escória granulada de alto-forno moída em substituição do cimento correspondeu às seguintes percentagens: sem adição de escória, 20%, 40%, 60%, 70%, 80% e 90%. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em provetes com 28, 60, 90, 180 e 365 dias de cura, aplicando uma tensão efetiva de consolidação de 380 kPa. A Figura 2.11 mostra a variação de *k* em função do tempo de cura obtida nos provetes com 20% de material cimentício, em que o cimento foi substituído por 60% a 90% de escória granulada de alto-forno moída. Observa-se que nos provetes com seis e 12 meses de cura, e 60% a 80% de escória, se obtiveram valores de *k* inferiores a 1 x 10^{-9} m/s. Nos provetes preparados a partir das caldas CB com 10% e 15% de material cimentício não se atingiram valores de *k* inferiores a 1 x 10^{-9} m/s. Uma desvantagem da escória granulada de alto-forno moída nas caldas CB está relacionada com o aumento do tempo de cura, que retarda o melhoramento das suas características (Coughenour *et al*., 2018; Ruffing e Evans, 2020). As curvas mostradas na Figura 2.11 indicam que a *k* das quatro caldas CB diminuiu de uma a duas ordens de grandeza após os primeiros 28 dias de cura.

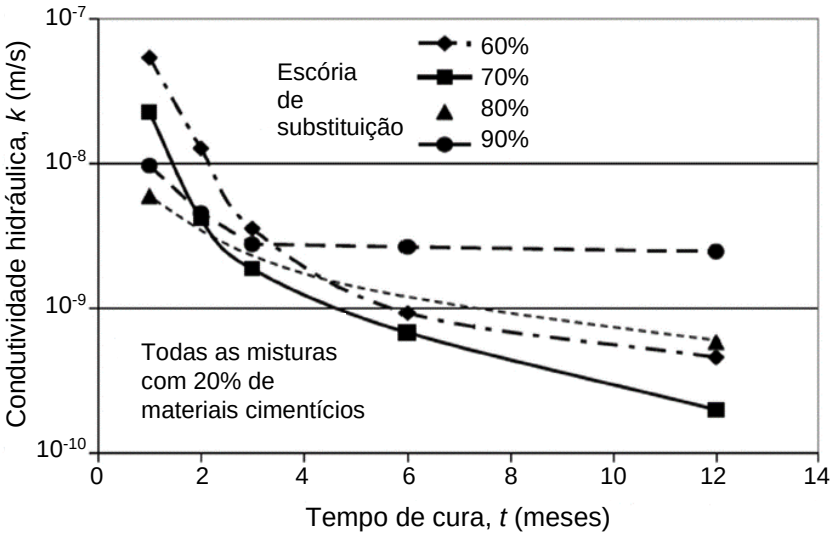


Figura 2.11 – Condutividade hidráulica da calda CB com 20% de material cimentício em função do tempo de cura (adaptado de Opdyke e Evans, 2005)

No que se refere à RCU, a especificação Geo-Solutions (2012) requere o valor mínimo de 100 kPa para a calda CB endurecida aos 90 dias de cura, e a especificação ICE (1999), para o mesmo valor, um tempo de cura de 28 dias. Contudo, a especificação ICE (1999) refere que os valores mínimos de RCU exigidos podem variar substancialmente, mencionando 10 kPa, 50 kPa a 300 kPa, bem como um valor máximo de 500 kPa. Estudos efetuados por Opdyke e Evans (2005) evidenciaram que a presença da escória granulada de alto-forno moída em substituição parcial do cimento aumentava a RCU das caldas CB. No estudo que realizaram, observaram que a RCU avaliada aos 28 dias de cura nos provetes com as três percentagens de material cimentício já referidas (10%, 15% e 20%), o valor mais elevado foi obtido quando a percentagem de substituição do cimento pela escória atingiu 80% (Figura 2.12). Embora se atribua alguma importância à resistência da calda CB após endurecimento, muitas vezes, a maior dificuldade é produzir uma calda que apresente um módulo de deformabilidade semelhante ao do terreno envolvente (Jefferis, 1981). A este propósito, Ruffing e Evans (2020) referiram que devido a um acréscimo de resistência mais lento durante a cura nas caldas CB que incorporam escória, pode haver um sobredimensionamento da sua resistência e uma consequente menor capacidade de adaptação às deformações do terreno, sem ocorrer fissuração.

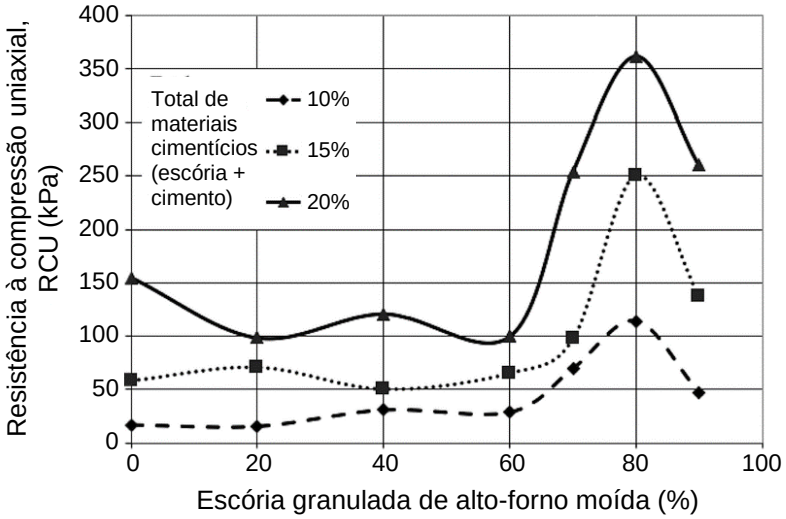


Figura 2.12 – Variação da resistência à compressão uniaxial da calda CB em função da percentagem em escória granulada de alto-forno moída no material cimentício (adaptada de Opdyke e Evans, 2005)

Os benefícios da substituição de cimento por escória granulada de alto-forno moída admite-se que sejam devidos, em parte, ao comportamento da bentonite na calda CB (Evans *et al*., 2022). Nos casos em que existe a adição do cimento à suspensão bentonítica, verifica-se um aumento da concentração de Ca na bentonite hidratada com potencial influência no comportamento da suspensão, se existirem condições para as partículas de bentonite que estavam dispersas se agregarem e flocularem (Jefferis, 2008). Porém, nas caldas CB que incorporam a escória granulada de alto-forno moída não apresentam o mesmo comportamento (Jefferis, 1997), por ser reduzido o efeito da escória na hidratação e na dispersão da bentonite (Jefferis, 2008). O reduzido impacte da escória na bentonite é confirmado pela baixa exsudação nas caldas CB contendo uma elevada proporção de escória e um baixo teor em cimento, em contraste com as caldas CB apenas com cimento, onde a exsudação é relativamente elevada (Güner, 1978). A natureza mais dispersa da calda CB com a utilização da escória também explica a diminuição do valor de *k* nas caldas CB, comparativamente com as caldas que utilizam apenas cimento (Jefferis, 2008; Evans *et al*., 2022). Por outro lado, segundo Coughenour *et al*. (2018), o melhoramento da resistência e da *k* das caldas CB a longo-prazo pode ser atribuído à reação pozolânica proporcionada pela escória (Coughenour *et al*., 2018). As reações pozolânicas em presença da escória são mais lentas do que apenas na presença do cimento e, para além disso, desenvolvem uma microestrutura mais densa com o tempo de cura (Soga *et al*., 2013).

Apesar das propriedades da bentonite serem relevantes para as propriedades auto-endurecedoras das caldas CB, nomeadamente no desenvolvimento de uma microestrutura mais homogénea e com poros mais finos (Jefferis, 2008), há evidências (Figura 2.13) que mostram haver, ao longo do tempo de cura, a redução gradual, ou mesmo o desaparecimento, dos picos correspondentes à reflexão basal da bentonite nos registos obtidos por difratometria de raios-X (Jefferis, 2008; Joshi *et al*., 2008; Evans *et al*., 2021). Este comportamento deve-se ao consumo da bentonite nas reações de hidratação do material cimentício. Dado que a bentonite, após a cura da calda CB, deixa de aparecer na sua forma original, o comportamento da bentonite hidratada diverge do seu comportamento na calda endurecida, pelo que o comportamento da bentonite observado nas misturas SB não se aplica às caldas CB (Evans *et al*., 2021).

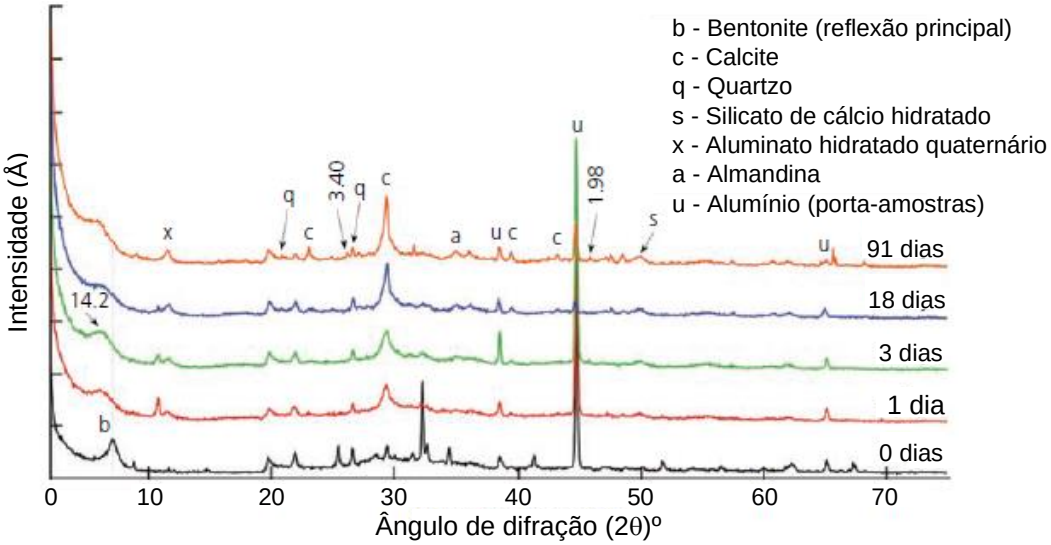


Figura 2.13 – Difratograma de raios-X de uma calda CB com escória granulada de alto-forno moída ao longo do tempo de cura (os valores em Å correspondem a minerais com distâncias interatómicas de reflexões basais não identificadas) (adaptada de Evans *et al*., 2021)

A durabilidade das BVCB tem sido igualmente estudada, dado haver indicações que as caldas CB se degradam, e até se desintegram, quando expostas a ambientes químicos agressivos ou quando são submetidas a períodos de secagem prolongada (Joshi *et al*., 2008). A durabilidade, a longo prazo, é, habitualmente, avaliada em termos da sua compatibilidade aos contaminantes existentes no meio envolvente e da sua resistência aos ciclos de molhagem e de secagem (ICE, 1999; Joshi *et al*., 2008; Jefferis, 2012; Soga *et al*., 2013). A compatibilidade química é, geralmente, avaliada através de ensaios de imersão e de ensaios de permeabilidade, utilizando os contaminantes de interesse na solução de imersão e na solução percolante, respetivamente. Os efeitos químicos podem ser igualmente avaliados preparando a calda CB com a água subterrânea contaminada existente no local onde a barreira será construída. O efeito da molhagem e da secagem cíclica na durabilidade das caldas CB pode incluir, apenas, a observação visual, e/ou ensaios de resistência e de permeabilidade.

Como foi referido, anteriormente, a *k* das BVSB pode aumentar devido à incompatibilidade química da bentonite com meios contaminados, explicada, em grande parte, com a influência que os contaminantes exercem na dupla camada difusa (DCD) da bentonite, que pode condicionar, significativamente, a sua expansibilidade osmótica. No caso das caldas CB endurecidas, em que a presença da bentonite é muito reduzida ou já não é detetável nos difratogramas de raios-X, devido à sua incorporação na matriz dos produtos da hidratação dos materiais cimentícios, o modelo utilizado para explicar o comportamento da bentonite nas misturas SB não é aplicável às caldas CB endurecidas.

As soluções de sulfato, SO_4, e as soluções ácidas são as mais agressivas para as caldas CB (Garvin e Hayles, 1999; Fratalocchi *et al*., 2006; Huang *et al*., 2021). A precipitação de sulfato como gesso e/ou etringite, especialmente esta, faz com que a calda CB endurecida expanda, acentuadamente, resultando, inicialmente, na obturação dos poros, a que se segue a sua desintegração estrutural, que poderá contribuir para um rápido aumento da *k* da BVCB (Jefferis, 2012; Huang *et al*., 2021). Evans e Opdyke (2006) avaliaram a *k* de uma calda CB com incorporação de escória granulada de alto-forno moída, num provete com 180 dias de cura, percolado com uma solução de 5 mg/l de sulfato de

magnésio, $MgSO_4$. Ao fim de cerca de 40 dias de ensaio, observaram a diminuição de *k* em, aproximadamente, uma ordem de grandeza (de ≈ 1 x 10^{-8} m/s para ≈ 1 x10^{-9} m/s). Nos 80 dias seguintes, ou seja, até final do ensaio, não se registaram alterações no valor de *k*. Embora *k* tenha diminuído apenas nos primeiros 40 dias, no final do ensaio o material apresentava-se menos resistente. Nos ensaios de imersão realizados com a mesma solução química, o comportamento dos provetes foi pouco adequado. Os autores concluíram que os sulfatos, mesmo que em fracas concentrações, podem ser prejudiciais para as caldas CB, podendo o confinamento exercido pelo meio envolvente, limitar esses efeitos. Procederam, igualmente, à avaliação da compatibilidade da calda CB ao etanol e à anilina. O ensaio de permeabilidade com o etanol mostrou que, durante os 120 dias da sua realização, a *k* da calda CB se manteve estável, e ligeiramente inferior a 1 x 10^{-8} m/s, contrariamente ao observado em argilas percoladas com etanol, cuja *k* aumentou de magnitude até três vezes (Evans e Opdyke, 2006). Com a anilina, a *k* diminuiu nos primeiros dez dias de ensaio, aumentando em seguida cerca de 30% a 40%, mas ainda assim, com valor final inferior ao do início do ensaio e da calda de CB percolada com o etanol. Ensaios de permeabilidade efetuados com misturas SB mostraram um aumento de *k* de quatro ordens de magnitude com a anilina (Evans *et al*., 1985), indicando que as caldas CB incorporando escória granulada de alto-forno moída são, consideravelmente, mais resistentes ao etanol e à anilina do que as misturas SB (Evans e Opdyke, 2006).

Fratalocchi *et al*. (2006) avaliaram a durabilidade de uma calda CB com escória granulada de alto-forno moída em ensaios de imersão e de permeabilidade. As duas soluções aquosas utilizadas foram, água da rede e um lixiviado ácido (pH = 2,1) recolhido num aterro de resíduos, com concentração elevada de SO_4 (3965 mg/l). Os provetes imersos no lixiviado não apresentaram danos ou fissuras visíveis até aos quatro meses de cura. Após seis a sete meses de cura foram observadas fissuras, sem expressão relevante, na parede lateral dos provetes. Considerando que os ensaios de imersão efetuados, em princípio sobrestimam os danos, devido à inexistência de material de confinamento, o qual existe nas aplicações reais, as reações expansivas na calda CB endurecida, provavelmente, não se traduzirão em fissuração significativa. Nos ensaios de permeabilidade, a *k* da calda CB à água da rede diminuiu ao longo do tempo de cura, tendo atingido, após cerca de 400 dias, aproximadamente 1 x 10^{-12} m/s, que se manteve até ao final do ensaio, ou seja, cerca de 500 dias. A *k* ao lixiviado foi superior à *k* à água da rede em cerca de uma ordem de grandeza, até aos 700 dias de tempo de cura, quando se registou um aumento de *k*, mas ainda assim, com valor inferior a 1 x 10^{-10} m/s, decorridos mais de 850 dias de ensaio. Fratalocchi *et al*. (2006) concluíram que, tanto os ensaios de imersão, como os ensaios de permeabilidade, evidenciaram, nas condições de ensaio realizadas, um bom comportamento da calda CB.

Ainda que os resultados dos ensaios de imersão possam dar informação conservativa, podem dar indicações relevantes sobre a compatibilidade química da calda CB com o meio envolvente, num curto prazo de tempo (Jefferis, 2012). Soga *et al*. (2013) recomendaram a mudança regular da solução utilizada no ensaio de imersão e que a massa e o volume do provete fossem registados ao longo do tempo. Sendo possível, a análise química da solução de imersão também poderá dar indicações sobre quaisquer reações químicas que possam estar a ocorrer.

Nas caldas CB, o volume de água é significativamente superior à fração sólida, que corresponde apenas a cerca de 10% do volume da mistura, pelo que estas caldas podem ser significativamente influenciadas pela secagem (Jefferis, 2012). As caldas CB endurecidas, secas ao ar, podem começar a fissurar ao fim de poucas horas e estarem completamente fissuradas ao fim de um dia (Soga *et al*., 2013). Estes autores observaram que o teor em água de uma calda CB com escória granulada de alto-forno moída diminuiu de 376% para 10% em oito dias, começando a fissurar de forma significativa quando o teor em água atingiu 275%. Apesar da secagem ao ar prejudicar significativamente o comportamento da calda CB, foi observado um comportamento muito diferente, e mais representativo das condições reais, quando os provetes foram envolvidos por areia e sujeitos a ciclos de molhagem de três dias e de secagem de dois dias. A Figura 2.14 mostra os valores da RCU obtidos em provetes que não foram sujeitos a ciclos de molhagem e de secagem, e em provetes sujeitos a 12 e a 24 ciclos de molhagem e de secagem. Os provetes com 90 dias e 2,5 anos de cura foram produzidos a partir da calda CB recolhida na misturadora, enquanto os provetes com 11 anos de cura foram recolhidos na BVCB, construída em terreno contaminado. Embora em provetes com a mesma idade de cura se observe, no geral, uma redução da resistência com o aumento do número dos ciclos de molhagem e de secagem, possivelmente devido ao desenvolvimento de microfissuras, não eram visíveis fissuras. Segundo Joshi *et al*. (2008), estes resultados são coerentes com o observado no campo, onde também não eram visíveis fissuras na BVCB, apesar da flutuação do nível de água subterrânea. A justificação dos autores para o comportamento dos provetes ensaiados em laboratório foi o seu envolvimento em areia húmida durante os períodos de secagem. Apesar das conclusões do estudo de Joshi *et al*. (2008), Jefferis (2012) referiu que os efeitos da secagem no campo tendem a ser muito mais rápidos e muito mais severos do que em laboratório, considerando, por isso, que o recobrimento das BVCB é muito importante e deve ser colocado logo que a calda CB tenha endurecido o suficiente para permitir a sua colocação. A existência de água subterrânea, por si só, pode não ser suficiente para prevenir a fissuração da barreira, uma vez que tem sido observada fissuração de BVCB até cerca de 2 m abaixo do nível de água no terreno, mesmo em barreiras protegidas pelo recobrimento (Jefferis, 2012).

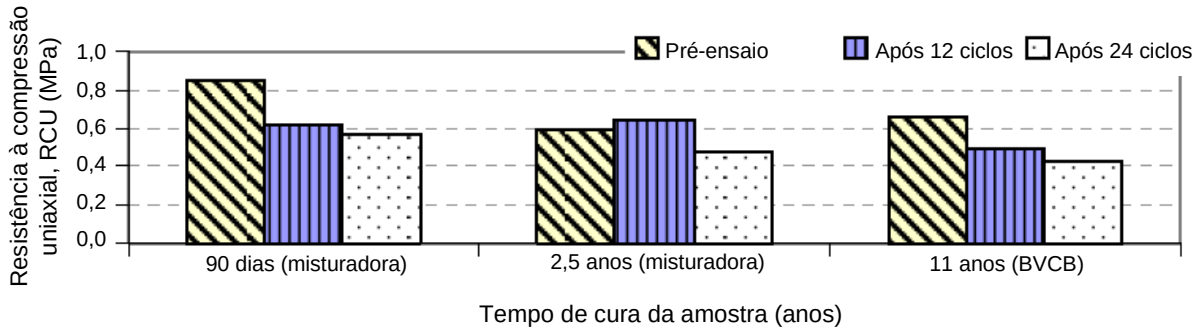


Figura 2.14 – Resistência à compressão uniaxial de caldas CB endurecidas, antes e após vários ciclos de molhagem e de secagem (adaptada de Joshi *et al*., 2008)

2.6 Barreiras verticais de solo, cimento e bentonite

As BVSCB são uma adaptação das BV baseadas nas misturas SB e CB. O interesse pela sua utilização deveu-se aos casos em que a resistência das BVSB era insuficiente para suportarem as cargas impostas (Opdyke e Evans, 2005), apesar de o valor de *k* ser, geralmente, superior ao das BVSB. Por outro lado, em comparação com as BVCB, a reutilização dos solos escavados nas BVSCB é vantajosa, tanto economicamente, como ambientalmente, dado que o solo que não é reutilizado necessita de ser encaminhado a destino final autorizado (Ryan e Day, 2002).

Os princípios construtivos de uma BVSCB são semelhantes aos utilizados na construção das BVSB (Ryan, 1985). Devido ao endurecimento da mistura de solo, cimento e bentonite (SCB) com o tempo, e à sua maior resistência, a inclinação do talude desta mistura durante o enchimento da vala situa-se, geralmente, entre 1:3 (v:h) e 1:6 (v:h), que é mais acentuada do que a inclinação do talude da mistura SB (Ryan e Day, 2002), que, como foi referido, anteriormente, se situa na gama 1:5 (v:h) a 1:12 (v:h). Nas BVSCB, devido ao endurecimento da mistura SCB, podem formar-se juntas entre diferentes períodos de introdução da mistura na vala, ainda que neste caso, Ryan e Day (2002) entendam que não se deve proceder ao tratamento dessas juntas. Segundo estes autores, todo o material é de resistência relativamente reduzida, e a eventual existência destas juntas, associado ao pendor do talude da mistura de enchimento, não representam, na maioria das situações, um impacte negativo significativo no desempenho da barreira. A minimização da presença das juntas pode, na realidade, ser mais desvantajosa do que vantajosa, devido a perturbações nas paredes laterais da vala, e ao aumento do número de juntas com os atrasos resultantes das manobras que seriam necessárias à sua possível correção.

A mistura SCB resulta, tipicamente, da mistura dos solos escavados da vala, e/ou provenientes de uma mancha de empréstimo próxima do local, com a suspensão bentonítica, recém-misturada e/ou a sua reutilização após a expulsão da vala, e da adição de cimento (Geo-Solutions, 2006). Em termos quantitativos, a mistura SCB pode conter 18 kg/m^3 a 89 kg/m^3 de bentonite e 30 kg/m^3 a 89 kg/m^3 de cimento, que, em percentagem, em relação a um solo com massa volúmica seca de 1,785 Mg/m^3, correspondem, respetivamente, a 1-5% e 1,7-5% (Ryan e Day, 2002).

O solo-base deve ser desagregável, preferencialmente, e sem raízes, matéria orgânica, resíduos ou outros materiais prejudiciais. A mistura SCB deve ser cuidadosamente misturada e razoavelmente bem graduada. Em Geo-Solutions (2006) é afirmado que 100% das partículas devem ter diâmetro inferior a 75 mm e mais de 20%, diâmetro inferior a 0,075 mm, podendo, ocasionalmente, existir partículas com diâmetros até 100-150 mm. Ryan e Day (2002) mencionaram, por outro lado, que é recomendável um mínimo de 10% de finos plásticos e que uma percentagem excessiva de finos pode exigir mais água, adicionada sob forma de suspensão bentonítica, que se traduzirá numa mistura SCB menos densa.

Para além da granulometria do solo utilizado na mistura SCB, as outras propriedades habitualmente consideradas na caracterização das misturas SCB são a massa volúmica, o abaixamento, a *k* e a RCU (Geo-Solutions, 2006).

A mistura SCB deve ser preparada de modo a obter-se um abaixamento que varie entre 75 mm e 200 mm, dependendo da bibliografia: 150 mm (Owaidat, 1999; Wu *et al*., 2019), 75-150 mm (Ruffing e Evans, 2014), 75-175 mm (Geo-Solutions, 2006) e 100-200 mm (Ryan e Day, 2002). De entre estas referências, apenas a especificação Geo-Solutions (2006) e o estudo realizado por Wu *et al*. (2019) faziam referência aos valores a considerar para a massa volúmica da mistura SCB, antes de ocorrer o endurecimento, respetivamente, cerca de 1,40 Mg/m^3 e 0,25 Mg/m^3 superior à da suspensão bentonítica existente na vala, há semelhança do habitualmente proposto para as BVSB (Quadro 2.5).

Os ensaios de permeabilidade são, normalmente, realizados em permeâmetros de parede flexível, após o endurecimento da mistura SCB durante sete dias (Geo-Solutions, 2006) ou 14 dias (Ryan e Day, 2002). Na consolidação do provete, Ryan e Day (2002) e Geo-Solutions (2006) referem a aplicação de uma tensão de consolidação efetiva de 70 kPa. À semelhança do referido para as caldas CB, também nas misturas SCB a introdução do cimento interfere com a permeabilidade. Enquanto numa BVSB se alcança, com relativa facilidade, $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, numa mistura SCB, é normalmente difícil alcançar $k < 5 \times 10^{-9}$ m/s, sendo comummente especificado k da ordem de 1×10^{-8} m/s (Ryan e Day, 2002; Geo-Solutions, 2006).

Coughenour e Ruffing (2019) projetaram a utilização de uma BVSCB com o objetivo de manter a seco a escavação onde iria ser construída uma doca seca. Devido à necessidade de se construir uma BV com alguma resistência ao corte, não era indicada a construção de uma BVSB. Por outro lado, as características geológicas do local, associadas à elevada profundidade que era necessário atingir, cerca de 40 m, também não favoreciam a construção de uma BVCB. De acordo com o requisito do projeto para a permeabilidade da barreira, o valor de k teria que ser inferior a 10^{-8} m/s, tendo os resultados dos ensaios de permeabilidade realizados para controlo de qualidade da construção indicado que a k da mistura SCB era de cerca de 5×10^{-10} m/s (não havia referência ao método de ensaio utilizado, designadamente, a tensão efetiva de consolidação).

Ruffing e Evans (2014) prepararam quatro misturas SCB com o objetivo de definir a composição mais adequada à construção de uma BV que mantivesse seca uma escavação, com grande profundidade, em solos muito permeáveis. Os solos areno-siltosos escavados da vala, com 19,0% a 29,5% de finos, não-plásticos, foram utilizados na produção da mistura SCB. O solo com maior percentagem em finos foi utilizado para preparar duas misturas, uma com 0,9% de bentonite e 5% de cimento (mistura 1), e a outra com 0,8% de bentonite e 7% de cimento (mistura 2). O solo com menor percentagem em finos foi, igualmente, utilizado em mais duas misturas. Na mistura 3 utilizaram-se 0,6% de bentonite e 5% de cimento, e na mistura 4, 0,5% de bentonite e 7% de cimento. Os valores de k obtidos com as quatro misturas, após 14 dias de cura dos provetes, foram os seguintes: $4,6 \times 10^{-9}$ m/s, na mistura 1, $4,7 \times 10^{-9}$ m/s, na mistura 2, $6,7 \times 10^{-9}$ m/s, na mistura 3, e $1,2 \times 10^{-8}$ m/s, na mistura 4. Todos os valores obtidos cumpriram o requerido pelo projeto, ou seja, $k < 1 \times 10^{-8}$ m/s. Os autores concluíram que os resultados obtidos eram coerentes com os obtidos em estudos anteriores, ou seja, os valores de k mais reduzidos foram obtidos com as misturas preparadas a partir dos solos com maior percentagem em finos e com maior teor em bentonite. Admitiram, igualmente, com base na sua experiência, que a k poderá diminuir em cerca de 100% dos 14 dias para os 28 dias de cura, estimando, nestas condições,

que a *k* da mistura 1 e da mistura 2, passaria a ser de aproximadamente 3 x 10^{-9} m/s, e a *k* da mistura 3 e da mistura 4, de aproximadamente 4 x 10^{-9} m/s. Este trabalho também não mencionava o método de ensaio utilizado, designadamente, a tensão efetiva de consolidação.

A BVSCB apresentada em Owaidat *et al*. (1999) foi construída ao longo de um dique, tendo por objetivo controlar as cheias com origem num rio. A opção por uma mistura SCB foi justificada com a fraca resistência ao corte das BVSB para suportar as cargas hidráulicas que poderiam ser impostas, e a sua maior resistência à erosão, no caso de ocorrer o galgamento do dique. O projeto definia para a *k* da barreira um valor inferior ou igual a 5 x 10^{-9} m/s. A definição das propriedades da mistura SCB para a construção da barreira baseou-se nos resultados de ensaios de laboratório efetuados com oito misturas SCB diferentes. Em cinco misturas, adicionaram-se ao solo escavado da vala, com cerca de 49% de finos, 2,2% a 3,3% de bentonite e 4% a 8% de cimento. Nas restantes três misturas, ao solo com cerca de 41% de finos, foram adicionados 2% de bentonite e 4% a 8% de cimento. A mistura SCB selecionada foi a produzida a partir do solo com 49% de finos, 2,2% de bentonite e 4% de cimento, tendo os valores de *k* obtidos sido de 4,6 x 10^{-9} m/s aos 7 dias de cura e de 4,3 x 10^{-9} m/s aos 28 dias de cura, portanto, ligeiramente inferiores ao valor requerido pelo projeto. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em permeâmetros de parede flexível, de acordo com a norma ASTM D5084, com uma tensão efetiva de confinamento de 70 kPa.

Os valores de *k* especificados e obtidos nos estudos com as misturas SCB são, como já foi referido, normalmente superiores ao requerido para as aplicações com funções geoambientais, ou seja, $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. Importa destacar, de resto, que nos três estudos apresentados, a função pretendida para as barreiras era de contenção hidráulica, razão pela qual se desconhece qual seria a *k* das mesmas misturas SCB percoladas com soluções contaminadas. Neste contexto, as BVSCB não são, habitualmente, utilizadas em aplicações com funções geoambientais.

Os ensaios de RCU são realizados de acordo com a norma ASTM D4832-16e1 ou ASTM D1633-17 (Ryan e Day, 2002). A resistência mínima especificada para as BVSCB situa-se, sobretudo, na gama de 100 kPa a 700 kPa (Ryan e Day, 2002), mas é comum especificar um mínimo de cerca de 200 kPa, aos 28 dias de cura (Ryan e Day, 2002; Geo-Solutions, 2006). Este limite inferior, provavelmente, excede as necessidades reais da maioria das aplicações, e é, inclusivamente, superior ao indicado anteriormente para as BVCB, aos 90 dias de cura. Ryan e Day (2002) também referem que alguns projetos especificam uma resistência máxima de 2100 kPa, ainda que considerem que existem poucos dados disponíveis para suportar este valor em mistura SCB endurecidas.

No trabalho de Coughenour e Ruffing (2019), anteriormente descrito, a RCU prevista em projeto para a BVSCB era de 100 kPa, tendo os resultados dos ensaios realizados mostrado que se obtinham resistências muito superiores, situadas entre 750 kPa e 800 kPa. No estudo de Ruffing e Evans (2014), também já apresentado, a RCU das quatro misturas, obtidas em provetes com 14 dias de cura, foram as seguintes: 172 kPa, na mistura 1; 193 kPa, na mistura 2; 400 kPa, na mistura 3; e 470 kPa, na mistura 4. Também neste caso, os autores afirmaram que os resultados obtidos foram consistentes com o esperado, face ao obtido noutros estudos, correspondendo as resistências mais elevadas às misturas mais permeáveis e, em cada conjunto das misturas, à mistura com maior percentagem em

cimento, ou seja 7%. A RCU das duas misturas preparadas com o solo em que havia maior percentagem em finos (mistura 1 e mistura 2) foi inferior ao requerido em projeto, isto é, 200 kPa. Contudo, baseando-se em experiências anteriores, Ruffing e Evans (2014) consideraram que, em relação ao valor obtido aos 14 dias de cura, a resistência da mistura SCB aos 28 dias de cura poderia aumentar em cerca de 50%, tendo estimando para a mistura 1 e a mistura 2, um valor de 240 kPa, e para a mistura 3 e a mistura 4, um valor de 600 kPa, cumprindo, em ambos os casos, os requisitos previstos em projeto. A RCU da mistura SCB selecionada por Owaidat *et al*. (1999) para a construção da BV foi inferior aos 100 kPa requeridos no projeto, ao fim de 7 dias de cura, mas superior após 28 dias de cura (125 kPa).

Por último, no trabalho realizado por Wu *et al*. (2019), foi avaliado o comportamento de uma mistura SCB, constituída por um solo areno-siltoso (S), bentonite sódica ativada (B) e escória granulada de alto-forno moída (E) ativada com óxido de magnésio, MgO, reativo (M). A escória ativada com MgO reativo é um ligante que gera silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidrotalcite e brucite, depois de ser hidratada. O comportamento da mistura SMEB foi comparado com o comportamento de outras três misturas: solo-cimento (SC), utilizada como referência (Ref), solo-cimento-bentonite (SCB) e solo-cimento-escória granulada de alto-forno moída-bentonite (SCEB). A utilização da bentonite sódica ativada deveu-se à pouca disponibilidade de bentonite sódica de alta qualidade na China. O Quadro 2.8 mostra a composição das dez misturas ensaiadas. O valor do abaixamento requerido para as misturas era de 150±5 mm.

Quadro 2.8 – Misturas ensaiadas (valores expressos, em percentagem, em relação à massa volúmica da areia siltosa) (adaptado de Wu *et al*., 2019)

Material	Identificação da mistura	Areia siltosa (S)	Bentonite (B)	Cimento (C)	Escória (E)	Óxido de magnésio (M)
SC(Ref)	SC (Ref)	100	—	5	—	—
SCB	SC5B5	100	5	5	—	—
	SC10B10	100	10	10	—	—
SCEB	SCE5B5	100	5	1	4	—
	SCE10B10	100	10	2	8	—
SMEB	SME5B5	100	5	—	4,5	0,5
	SME5B10	100	10	—	4,5	0,5
	SME5B15	100	15	—	4,5	0,5
	SME10B10	100	10	—	9	1
	SME10B15	100	15	—	9	1

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em provetes com 28 dias e 90 dias de cura, de acordo com a norma ASTM D5084, quando o percolante era água da rede, e segundo a norma ASTM D7100, quando o percolante era uma solução de 30 mmol/l de sulfato de sódio, Na_2SO_4, ou uma solução de 0,1 mg/l de chumbo, Pb e 5 mg/l de zinco, Zn.

A Figura 2.15 mostra a diferença de *k* dos provetes aos 28 e 90 dias de cura, nos ensaios de permeabilidade realizados com água da rede. O gráfico mostra uma ligeira diminuição de *k* dos 28 dias

para os 90 dias de cura, sendo essa redução maior nos provetes SMEB (0,4 a 0,8 vezes) do que nos restantes. A *k* é superior a 1,0 x 10^{-8} m/s no provete de referência SC(Ref), e no provete SC5B5, neste caso apenas aos 28 dias de cura, enquanto nos restantes provetes *k* é inferior, ou muito inferior, a 1,0 x 10^{-8} m/s.

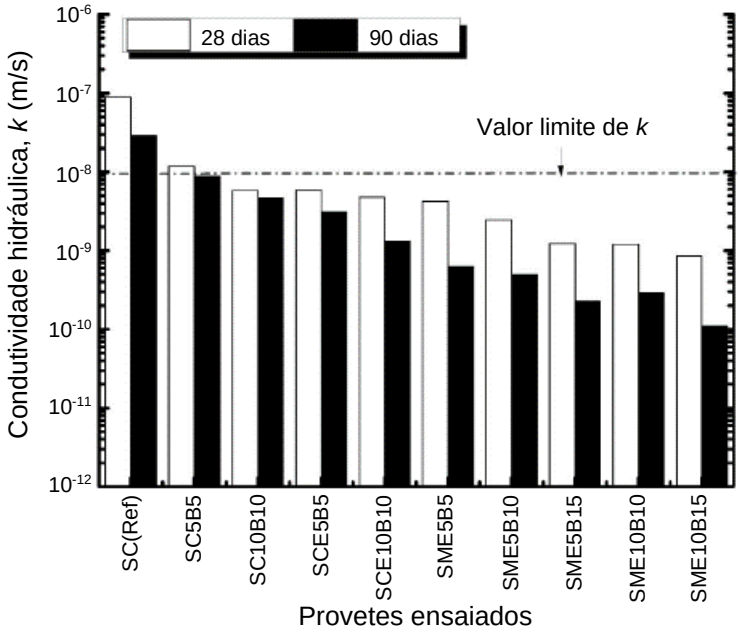


Figura 2.15 – Condutividade hidráulica dos provetes percolados com água da rede, após 28 dias e 90 dias de cura (adaptada de Wu *et al.*, 2019)

A *k* dos provetes percolados com as soluções de Na_2SO_4 ou de Pb/Zn é mostrada na Figura 2.16, bem como a relação entre *k* obtido com água da rede, k_a, e com as duas soluções aquosas, k_s. É visível que os provetes gerados a partir das misturas SMEB apresentam *k* mais reduzida do que os provetes das outras misturas, independentemente da solução aquosa, sendo o seu valor sempre inferior ao valor limite requerido (< 1 x 10^{-8} m/s). Por outro lado, apenas nas misturas SMEB não se observou um aumento na *k* dos provetes percolados com as soluções aquosas relativamente aos percolados com água da rede. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a mistura SMEB pode ser uma alternativa às misturas BVSCB comuns, dado apresentar um melhor comportamento hidráulico. Verificaram, igualmente, que utilizando a mistura produzida com a escória granulada de alto-forno moída ativada com MgO, a produção de dióxido de carbono, CO_2, era reduzida em cerca de 85% e o custo em cerca de 16%, comparativamente com a mistura SCB que é normalmente utilizada.

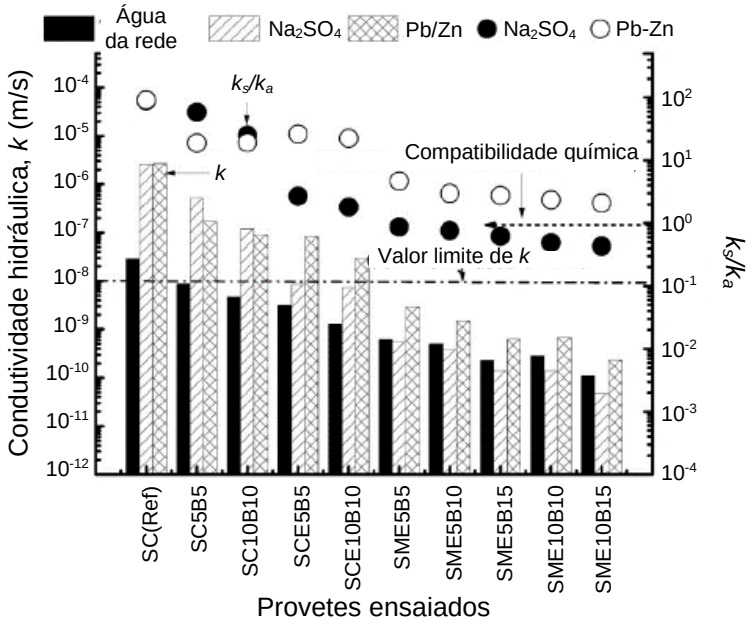


Figura 2.16 – Condutividade hidráulica dos provetes percolados com as soluções de sulfato de sódio e de chumbo/zinco (adaptada de Wu *et al*., 2019)

2.7 Outros tipos de barreiras verticais

2.7.1 Considerações iniciais

Para além das BV apresentadas nas secções anteriores, que se caracterizam pela abertura de uma vala, seguida do seu preenchimento, em uma ou em duas fases, por um material que substitui o solo natural escavado, existem outras BVC subsuperficiais, que também podem ser utilizadas com funções geoambientais, ainda que sejam utilizadas, habitualmente, com outros fins, como por exemplo, no melhoramento de terrenos, designadamente, no seu reforço, na diminuição da permeabilidade do terreno, e no controlo do afluxo de água a uma área em escavação. Neste tipo de estruturas verticais enterradas incluem-se, as formadas por DSM, por estacas-prancha, por geomembranas, e por *jet grouting*, entre outras.

A menor utilização destas estruturas em aplicações com funções geoambientais, deve-se, principalmente, à dificuldade de garantir a sua continuidade, a qual pode prejudicar a capacidade de confinamento dos contaminantes, e ao custo mais elevado e à menor taxa de rendimento, comparativamente com as BV tipicamente utilizadas para aqueles fins, ou seja, as BVSB e as BVCB (Shackelford e Jefferis, 2000). Segundo estes autores, apesar daqueles quatro tipos de barreiras serem muito menos utilizadas do que as BV tradicionais no confinamento de locais contaminados, podem ser empregadas em complemento das tecnologias de remediação dos solos e das águas subterrâneas, enquanto meio de contenção parcial e temporário.

De seguida, apresentam-se as quatro BV acima mencionadas, considerando que o objetivo da sua utilização é geoambiental.

2.7.2 Barreiras verticais pela tecnologia de *deep soil mixing*

A desagregação mecânica de um solo e a sua mistura com um ligante em profundidade, que na terminologia inglesa se designa *Deep Soil Mixing* (DSM), e que foi igualmente adotada na terminologia geotécnica nacional, é uma técnica que permite o tratamento do solo sem necessidade da sua remoção. A técnica foi desenvolvida no Japão e na Suécia, a partir de 1967, para melhoramento do comportamento mecânico de solos moles (Correia, 2011). No presente, a técnica é utilizada desde o melhoramento dos solos moles até às rochas brandas e abrange uma vasta gama de aplicações, designadamente, na contenção de águas subterrâneas contaminadas e na remediação de terrenos contaminados (Correia, 2011; Rando *et al*., 2013).

De acordo com Correia (2011), os ligantes mais comuns no DSM são o cimento Portland e a cal viva, isoladamente ou misturados com outros ligantes. O mesmo autor menciona a utilização de outros ligantes, em especial na forma de aditivo ao cimento Portland, como a escória granulada de alto-forno e as cinzas volantes. A adição do ligante ao solo pode efetuar-se no estado seco ou em calda.

A furação e a mistura do solo com o ligante no DSM podem ser realizadas com recurso a pás de agitação de eixo de rotação vertical, ou de eixo de rotação horizontal, que, neste caso, toma a designação de *Cutter Soil Mixing* (CSM). No DSM são formadas cortinas verticais com colunas de secção circular, lateralmente justapostas e, no CSM, cortinas verticais de painéis, lateralmente justapostos. Em aplicações de confinamento geoambiental, o CSM apresenta como vantagem, a redução do número de juntas e, portanto, de zonas através das quais pode haver fuga de contaminantes.

No DSM, o diâmetro das colunas pode variar entre 0,4 m e 1,5 m (Evans, 1994; Correia, 2011; Oliveira, 2018), a profundidade pode alcançar 40 m (Correia, 2011) e a k situar-se entre 1 x 10^{-8} m/s e 1 x 10^{-9} m/s (Evans, 1994). No CSM, a espessura dos painéis pode variar entre 0,5 m e 1,2 m (Correia, 2011; Rando *et al*., 2013), a largura entre 2,4 m e 2,8 m (Correia, 2011), a profundidade atingir 80 m (Oliveira, 2018) e a k ser inferior a 1 x 10^{-8} m/s (Rando *et al*., 2013). A RCU dos solos tratados com DSM varia entre 0,5 MPa e 2 MPa (Rando *et al*., 2013).

Apesar de existirem algumas vantagens na utilização da técnica DSM em aplicações geoambientais, como o baixo risco para a saúde (Evans, 1993; Pearlman, 1999) e a reduzida produção de resíduos (Pearlman, 1999), existe dificuldade em assegurar a uniformidade das propriedades do solo tratado ao longo da parede (Oliveira, 2018), bem como a sua continuidade, devido às juntas entre as colunas ou entre os painéis (Pearlman, 1999). A dificuldade de se alcançar uma k global inferior ao exigido pelas regulamentações que definem as condições de confinamento geoambiental, limita a utilização da técnica DSM (NRC, 2007).

De acordo com Rando *et al*. (2013), em locais contaminados, deve realizar-se ensaios de compatibilidade química, para verificar se as propriedades requeridas para a barreira, em particular a k, não são prejudicadas pelos contaminantes existentes no meio envolvente.

A partir de 2005, a tecnologia do DSM passou a ser regulamentada, na Europa, pela norma EN 14679:2005/AC:2006.

2.7.3 Barreiras verticais de estacas-prancha

As estacas-prancha em aço correspondem a perfis (chapas de aço), geralmente, ondulados, cravados verticalmente no terreno, tipicamente, por percussão. Os conectores "*macho-fêmea*" existentes nas extremidades de cada perfil permitem a interligação entre os perfis e a formação de uma parede "*contínua*" vertical.

Devido à relativa facilidade da sua cravação, estanqueidade e pouco ou nenhum resíduo gerado durante a instalação, podiam ser uma potencial alternativa na construção de BV de contenção de contaminantes. O principal problema com o desempenho das BV construídas com as estacas-prancha, no curto-prazo, são, porém, as juntas existentes entre cada perfil (Pearlman, 1999; NRC, 2007). As fugas que podem advir daí são superiores ao normalmente aceite em aplicações geoambientais (Evans, 1993). Para melhorar a estanqueidade das juntas de ligação entre perfis, a Universidade de Waterloo desenvolveu estacas-prancha com juntas que podem ser seladas, permitindo alcançar valores de *k* global inferiores a 10^{-10} m/s (Pearlman, 1999). Outro problema associado às juntas, são as incertezas que subsistem quanto à sua integridade durante a cravação das estacas-prancha (ERDC, 2005).

O tempo de vida útil de uma cortina de estacas-prancha varia entre sete anos e 40 anos, dependendo das condições do meio envolvente (Sharma e Reddy, 2004; Wagner *et al*., 1986, citada em ERDC, 2005). O pouco conhecimento existente sobre o desempenho das BV construídas com estacas-prancha a médio e a longo prazo, justifica que apenas se utilizem em confinamentos a curto-prazo, com o benefício, dado o seu custo relativamente elevado, de poderem ser removidas e reutilizadas (NRC, 2007).

Cada perfil das estacas-prancha mede, aproximadamente, 0,5 m de largura e, habitualmente, entre 10 m e 15 m de comprimento (USEPA, 1993). A profundidade varia entre 15 m e 30 m (Sharma e Reddy, 2004), mas de acordo com ERDC (2005), a partir dos 18 m começa a haver desvios em relação ao alinhamento vertical. A sua cravação é pouco viável em solos com partículas de dimensões equivalentes ao calhau (60-150 mm) e à pedra (> 150 mm), e o seu encastramento também é difícil em níveis com fraca permeabilidade (Sharma e Reddy, 2004). Esta tecnologia está regulamentada, na Europa, pela norma EN 10248-1:2003.

2.7.4 Barreiras verticiais de geomembranas

As geomembranas foram utilizadas em BV, pela primeira vez, em 1980, podendo ser utilizadas isoladamente ou em conjugação com outros sistemas de confinamento (Pearlman, 1999).

Devido a muito baixa permeabilidade das geomembranas, da ordem de 10^{-14} m/s (Cavalli, 1992), a sua utilização em BV compostas, pode proporcionar, potencialmente, um nível adicional de proteção, quer ao nível do reforço da integridade da barreira, quer do aumento da resistência ao ataque químico dos contaminantes (Koerner, 1996; Pearlman, 1999). Como foi referido nas BVCB, os benefícios da sua inclusão consistem, igualmente, na maior extensão na rotura, caso a parede seja sujeita a esforços, após o endurecimento da calda CB (ICE, 1999).

Ainda que existam muitos tipos de geomembranas disponíveis, as BV são, tipicamente, construídas com geomembranas de PEAD (ICE, 1999; Pearlman, 1999). ICE (1999) especifica uma espessura para a geomembrana de PEAD de 2,0 mm±10%.

As geomembranas são particularmente benéficas no troço da BV sujeito à flutuação do nível de água subterrânea, onde é maior a suscetibilidade à fissuração, devido aos ciclos de molhagem e de secagem.

A curto-prazo, a principal preocupação com o desempenho dos painéis de geomembrana é a integridade das juntas que os une (NRC, 2007) e a dificuldade de assegurar a qualidade da instalação (Otero e Quintal, 2013). A utilização de painéis mais largos, da ordem de 3 m a 7 m, tem a vantagem de diminuir o número de ligações e tornar a instalação mais rápida (USEPA, 1993).

A durabilidade das geomembranas de PEAD, em condições normais, admite-se que exceda 300 anos (Pearlman, 1999).

2.7.5 Barreiras verticais pela tecnologia de *jet grouting*

Na terminologia geotécnica portuguesa adotou-se a designação inglesa de *jet grouting*, que na língua portuguesa corresponderia a "*mistura de calda de cimento através de jato*", pelo que doravante se utilizará, também, a denominação *jet grouting*. Trata-se de uma técnica de melhoramento de solos desenvolvida no Japão, a partir de 1970, que consiste na desagregação da matriz sólida do terreno, com a aplicação de jatos horizontais de calda de cimento a velocidades da ordem de 250 m/s (Carreto, 2000). A mistura da calda de cimento com as partículas de solo desagregado permite a obtenção de paredes constituídas por colunas de secção cilíndrica ou por painéis de secção plana, até profundidades da ordem de 45 m a 60 m (Pearlman, 1999). A eficiência do *jet grouting* é menor em solos não granulares do que em solos granulares (Pearlman, 1999), que é onde se justifica a utilização desta técnica quando é necessário construir cortinas verticais de contenção dos contaminantes.

A técnica de *jet grouting* subdivide-se, no essencial, em três métodos, que se baseiam no mesmo processo físico (Carreto, 2000): 1) sistema de jato simples (JET1), 2) sistema de jato duplo (JET2), e 3) sistema de jato triplo (JET3). O JET1 é utilizado em solos não granulares, quando o número de pancadas do ensaio de penetração dinâmica (SPT) é inferior a 5-10, e em solos granulares, quando o número de pancadas do SPT é inferior a 20. O diâmetro das colunas varia entre 0,3 m e 1,2 m. No JET2 é utilizado ar comprimido a envolver o jato da calda. A função do ar comprimido é, apenas, aumentar o alcance da ação da calda. O JET2 pode ser utilizado em solos não granulares, quando o número de pancadas do SPT é inferior a 10, e em solos granulares, quando o número de pancadas do SPT é inferior a 50. O diâmetro das colunas situa-se entre 0,6 m e 2,0 m. No JET3 há a separação das ações de erosão (jato de água e jato de ar) e de preenchimento e/ou mistura com o solo desagregado (jato de calda). O método pode ser aplicado a qualquer tipo de solo, no entanto, não tem sido aplicado em solos não granulares quando o número de pancadas do SPT é superior a 15, nem em solos granulares, quando o número de pancadas do SPT é superior a 50. O diâmetro das colunas varia entre 0,8 m e 3,0 m.

A *k* do solo tratado com *jet grouting* é da ordem de 10^{-8} m/s a 10^{-11} m/s (Carreto, 2000), contudo, é difícil garantir e verificar a continuidade da BV construída com *jet grouting* (Pearlman, 1999; NRC, 2007).

A partir de 2001, a norma europeia NP EN 12716:2018, passou a definir as especificações para a execução e o controlo de qualidade da técnica de *jet grouting*.

3 | BENTONITES NATURAIS E MODIFICADAS E ADITIVOS

3.1 Introdução

O exposto no capítulo anterior evidenciou a importância das diversas funções desempenhadas pela bentonite sódica natural na construção das barreiras verticais (BV) escavadas em vala, em geral, e das barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB), em particular, por serem as selecionadas para este Programa de Investigação (PI). A preferência pela utilização da bentonite sódica natural na produção das suspensões, que suportam a vala escavada, e das misturas de solo e bentonite (SB), que conferem a capacidade de confinamento dos contaminantes às BVSB, deve-se, sobretudo, à hidratação em água, à expansibilidade osmótica, à dispersão em suspensões aquosas, ao comportamento tixotrópico (Malusis e Di Emidio, 2014; Norris *et al*., 2018; Tong *et al*., 2021) e à capacidade de troca catiónica (CTC) (Shackelford e Jefferis, 2000; Koch, 2002; Hong, 2016; Yang *et al*., 2020). A reduzida percentagem em bentonite sódica utilizada na construção das BVSB, tipicamente até cerca de 5% (Ryan, 1987), em peso seco, é, geralmente, suficiente para se alcançar a condutividade hidráulica, k, requerida pelas aplicações de confinamento geoambiental, ou seja, $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s (Malusis e McKeehan, 2013; Malusis e Di Emidio, 2014), e se restringir o fluxo de massa, ou seja o transporte, dos contaminantes, não só pela capacidade de adsorção da bentonite sódica, como também pelo seu comportamento de membrana semipermeável (Bohnhoff e Shackelford, 2013).

A expansibilidade osmótica da bentonite sódica pode ser, contudo, condicionada, ou mesmo anulada, bem como revertida, com a permuta do catião sódio, Na, existente na montmorilonite, pelos catiões, em particular multivalentes, que estejam presentes no solo e/ou na água (Shackelford, 1994a; Malusis e McKeehan, 2013). Esta influência sobre a expansibilidade da bentonite sódica, que tanto pode ocorrer na fase construtiva, como na fase de serviço da BVSB (Norris *et al*., 2018), reflete-se no aumento, eventualmente significativo, da k da barreira (Malusis *et al*., 2010a; Bohnhoff e Shackelford, 2013; Malusis e McKeehan, 2013; Tong *et al*., 2021), e na diminuição, ou até na anulação, da sua eficiência de membrana químico-osmótica (Shackelford e Lee, 2003; Shackelford, 2013; Meier *et al*., 2014).

A relevância da bentonite sódica natural para o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB, ambas determinantes no funcionamento pretendido para as BVSB, foi revista no capítulo anterior, considerando, nomeadamente, os requisitos previstos em diversas especificações e guias técnicos. Considerou-se, por isso, que se justificava apresentar, neste capítulo, resumidamente, dados sobre a produção, as reservas mundiais e as principais utilizações industriais das bentonites. Na subsecção seguinte são expostos aspetos relacionados com a composição química e mineralógica e com as características estruturais das bentonites. As propriedades das bentonites, no estado seco e hidratado, são apresentadas em duas subsecções. Para além das bentonites sódica e cálcica, é, igualmente, referida a bentonite sódica ativada, que é produzida a partir da bentonite cálcica natural.

Os problemas associados à incompatibilidade química da bentonite sódica natural com o solo e/ou com a água subterrânea contaminados, motivaram a realização de vários estudos (Tobin e Wild, 1986; Ryan,

1987; Day, 1994; Evans, 1996; Andromalos e Fisher, 2001), apresentados na secção 3.3, com o objetivo de a substituir pela atapulgite, mas, principalmente, com o propósito de melhorar o comportamento da bentonite sódica natural através da utilização de polímeros ou compostos orgânicos (Patton *et al*., 2007; Malusis *et al*., 2010a; Bohnhoff e Shackelford, 2013; Malusis e McKeehan, 2013; Malusis e Di Emidio, 2014; Norris *et al*., 2018), expostos na secção 3.4. As bentonites sódicas modificadas utilizadas em estudos relacionados com as BVSB foram, de acordo com a bibliografia consultada, as seguintes: 1) argila com desempenho hidráulico otimizado (cf. *hydraulic performance clay*, abreviadamente *HYPER clay* ou HC) (Malusis e Di Emidio, 2014; Norris *et al*., 2018), 2) bentonite multiexpansiva (cf. *multiswellable bentonite*, abreviadamente MSB) (Malusis *et al*., 2010a; Malusis e McKeehan, 2013; Norris *et al*., 2018), e 3) compósito bentonite-polímero (cf. *bentonite polymer composite*, abreviadamente CBP) (Bohnhoff e Shackelford, 2013; Shackelford, 2014). A bentonite modificada resistente à água salgada (cf. *treated salt-resistant bentonite*, abreviadamente SW-101), utilizada nos trabalhos de Patton *et al*. (2007), Malusis *et al*. (2010a) e Malusis e McKeehan (2013), também pertence à categoria das bentonites modificadas quimicamente, mas não existe informação sobre o processo utilizado na sua produção.

Não obstante o potencial interesse de construir as BVSB com bentonites modificadas, o maior número de trabalhos realizados neste domínio é referente ao melhoramento da compatibilidade química dos geocompósitos bentoníticos (GB) (Kolstad *et al*., 2004; Katsumi *et al*., 2008a; Di Emidio, 2010; Mazzieri *et al*., 2017; Scalia *et al*., 2018; Tong *et al*., 2021). De entre as bentonites modificadas já referidas, apenas a SW-101 não foi utilizada no melhoramento do comportamento dos GB, verificando-se, por outro lado, que o geocompósito bentonítico adensado pré-hidratado (cf. *dense prehydrated geosynthetic clay liner*, abreviadamente DPH-GCL) não foi utilizado nas BVSB. Alguns dos trabalhos de investigação realizados para o melhoramento do comportamento dos GB com a utilização de bentonites modificadas, são os seguintes: 1) Di Emidio (2010), com a HC, 2) Katsumi *et al*. (2008a), Di Emidio (2010) e Mazzieri *et al*. (2017), com a MSB, 3) Bohnhoff (2012) e Scalia *et al*. (2014), com o CBP, e 4) Katsumi *et al*. (2008a), Di Emidio (2010) e Mazzieri *et al*. (2017), com a DPH-GCL.

Nos casos em que, por razões de custo-benefício ou de sustentabilidade, não é viável, com as tecnologias de remediação disponíveis, a descontaminação de um local, o tempo de vida útil exigido ao desempenho de uma BVSB utilizada para conter a disseminação da contaminação, pode ser indefinido (Inyang e Brito Galvão, 2004), e, nalguns casos, pode ser mesmo permanente. Nestas condições, o controlo do fluxo hidráulico e do fluxo de massa dos contaminantes deve manter-se a longo prazo, para garantir o confinamento dos contaminantes pela barreira, o que motivou a realização de vários estudos, em particular nos últimos anos, para o melhoramento da capacidade de atenuação das barreiras e o prolongamento da sua eficácia no tempo (Bierck e Chang, 1994; Evans e Prince, 1997; Evans *et al*., 1997; Kayabali, 1997; Kaya e Durukan, 2004; Bartelt-Hunt *et al*., 2005; Malusis *et al*., 2009, 2010b; Du *et al*., 2015a; Yang *et al*., 2017; Hong e Shackelford, 2019; Yang *et al*., 2020). Os zeólitos naturais (Kayabali, 1997; Evans e Prince 1997; Evans *et al*., 1997; Kaya e Durukan, 2004; Du *et al*., 2015a; Hong e Shackelford, 2019), principalmente, mas, também, o fosfato (Du *et al*., 2016; Yang *et al*., 2017; Yang *et al*., 2020), estão entre os aditivos que foram testados para o melhoramento da capacidade de confinamento das BVSB a longo prazo, pelo que também serão objeto de análise na

secção 3.5. As BVSB com a incorporação destes aditivos são classificadas de ativas ou reativas, para as distinguir das BVSB convencionais, classificadas como passivas (Evans *et al*., 1997). Ainda que as BVSB convencionais já exibam capacidade de atenuação intrínseca, através das trocas catiónicas entre a montmorilonite sódica e os contaminantes, esta capacidade pode ser insuficiente no longo prazo (Shackelford, 2014).

As especificações e os guias técnicos que definem os procedimentos a seguir para se obterem suspensões bentoníticas e misturas SB com os requisitos necessários à construção das BVSB quando se utiliza a bentonite sódica natural, não existem para a bentonite cálcica, a bentonite sódica ativada, as bentonites modificadas ou os zeólitos, razão pela qual, neste capítulo, para além de se apresentarem as características destes materiais, também se expõem alguns estudos que avaliaram a viabilidade técnica da sua utilização na obtenção de suspensões e misturas com comportamento adequado, tendo por referência a regulamentação existente para a bentonite sódica natural.

3.2 Bentonites naturais

3.2.1 Considerações iniciais

Dado que as bentonites naturais são fundamentais, tanto na fase construtiva, como na fase de serviço das BVSB, justifica-se a revisão de três temas relacionados com esta rocha branda. O primeiro diz respeito à produção e às reservas mundiais de bentonite, cuja diversidade de características e de quantidades disponíveis pode influenciar a sua utilização. O segundo está relacionado com a composição química e mineralógica e com a estrutura dos minerais argilosos que constituem as bentonites, por serem determinantes para as propriedades e para o comportamento que apresentam em contacto com água e com soluções contaminadas. Estas propriedades, abordadas no terceiro e último tópico, são determinantes no comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB.

O termo bentonite advém da sua exploração nos xistos argilosos Benton, assim designados por existir, na região, o Fort Benton, situado no estado do Wyoming, nos Estados Unidos da América (EUA) (Koch, 2002). A exploração da bentonite teve início em 1888, por William Taylor, de acordo com o mencionado, em 1897, por Knight (Darley e Gray, 1988, citada em Silva e Ferreira, 2008).

As bentonites são rochas argilosas brandas, que parecem gordurosas ao tato, e provêm da alteração de rochas vulcânicas extrusivas, nomeadamente, de cinzas, tufos, vidros vulcânicos, riólitos e andesitos (Murray, 2002). A transformação destes materiais em bentonite pode ocorrer por (Gomes, 1986): 1) ação hidrotermal de fumarolas sobre as rochas vulcânicas extrusivas, formando-se depósitos *in situ* ou residuais, 2) alteração das rochas vulcânicas extrusivas depositadas em bacias sedimentares marinhas, lagunares ou lacustres, e 3) ação meteórica sobre as rochas vulcânicas extrusivas.

Muitos jazigos de bentonite foram identificados após o seu afloramento à superfície do terreno, devido à ação de agentes erosivos, como a água e o vento, e à atividade humana. A identificação destes afloramentos é, geralmente, facilitada pela textura típica que apresentam (Figura 3.1), e que se deve ao comportamento da bentonite quando é sujeita a ciclos de molhagem (expansão) e de secagem

(retração). A Figura 3.1a ilustra uma textura semelhante à das pipocas, representativa da presença de bentonite sódica, e a Figura 3.1b uma textura com aspeto de pele de crocodilo, própria de um depósito de bentonite cálcica.



a) b)

Figura 3.1 – Texturas características de depósitos de bentonite: a) bentonite sódica; e b) bentonite cálcica (Eisenhour e Brown, 2009)

O interesse pela utilização da bentonite começou, no entanto, muito antes de 1888. Cerca de 3000 anos antes, na Grécia Antiga e em Chipre, já as suas propriedades únicas eram reconhecidas (Eisenhour e Brown, 2009). Contudo, até finais do século XIX, a bentonite era explorada e empregue, apenas, em pequenas quantidades (Eisenhour e Brown, 2009). Com o início do século XX, e da sua utilização nas furações de pesquisa petrolífera, passou a haver um crescimento permanente do consumo de bentonite, que se estendeu, posteriormente, a uma grande variedade de indústrias (Bohnhoff, 2012). A bentonite é, provavelmente, o recurso mineral com maior gama de aplicações entre os minerais industriais (Suárez *et al.*, 2022), ilustrando a Figura 3.2 a importância percentual de cada utilização nos EUA.

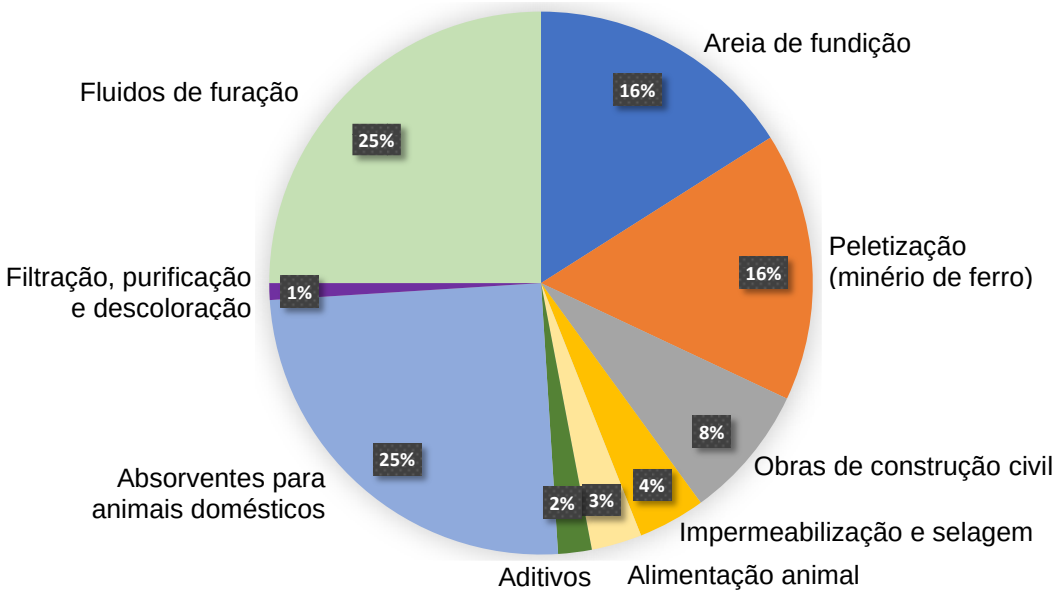


Figura 3.2 – Utilizações da bentonite produzida nos EUA, em 2006 (USGS, 2008, citada em Eisenhour e Brown, 2009)

A utilização da bentonite em geotecnia começou em meados do século XX, com a construção do núcleo das barragens de terra, do revestimento basal de reservatórios e lagos, e, devido à experiência adquirida nas perfurações petrolíferas, igualmente, na realização de cortinas de injeção, de BV e de paredes moldadas (Koch, 2002). Mais recentemente, desde a década de 80 do século XX, passou a ser utilizada, também, em diversas aplicações geoambientais, onde se incluem, por exemplo, as camadas minerais compactadas e os GB, ambos aplicados nos sistemas de confinamento basal, e de cobertura final, dos aterros de resíduos, e as BV, no confinamento de águas subterrâneas contaminadas, solos contaminados, ou depósitos de resíduos enterrados.

3.2.2 Produção e reservas das bentonites

A bentonite é relativamente comum, com ocorrências em todos os continentes, exceto na Antártida. Nos EUA, as reservas em bentonite estão estimadas em 4400 milhões de toneladas (Mt) (Wan, 2008). Na bibliografia não foram encontrados valores sobre as reservas do segundo produtor mundial, a China, onde 90% da produção corresponde à bentonite cálcica, estando os depósitos disseminados, principalmente, pelo leste e pelo centro do país (Wan, 2008). Na Índia, as reservas bentoníticas estimam-se em 366 Mt (Wan, 2008), distribuídas por dois estados, Rajasthan (75%), onde a bentonite sódica é de fraca qualidade, e Gujarat (25%), onde são exploradas as bentonites sódica e cálcica. Na Europa, as maiores reservas situam-se na Grécia, estimadas entre 35 Mt e 50 Mt, e na Turquia, com significativas reservas, tanto em bentonite sódica, como em bentonite cálcica, estando confirmadas 350 Mt e como prováveis mais 248 Mt (Wan, 2008). Koch (2002) referiu a ocorrência de depósitos com grandes quantidades de bentonite, maioritariamente cálcica, na Grécia (Ilha de Milos), em Itália (especialmente na Sardenha), em Espanha, no Reino Unido (RU) e em Chipre, mas, também, na Bulgária, na Hungria, na Roménia, na Chéquia e na Eslováquia. Depósitos de bentonite sódica, de pequena dimensão, foram assinalados, igualmente, na África do Sul, na Argentina, no Canadá, na Geórgia e em Marrocos (Murray, 2002). Em Portugal, foi indicada a ocorrência de bentonite no maciço granodiorítico, muito alterado, de Benavila, em Avis, com 69% a 99% de montmorilonite, mas sem menção ao tipo de catião intercalar predominante (Pereira, 1993). Contudo, as suas características e a existência de reservas estimadas em cerca de 5 Mt, justificaram que a área fosse classificada de interesse económico para exploração. Não houve, porém, até à data, atividades de mineração no local. Uma amostra recolhida no afloramento referido, com vista à avaliação da viabilidade da utilização do material na construção de camadas compactadas do sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos, mostrou que a k de um provete percolado com água desmineralizada e, em seguida, por um lixiviado ácido (pH $\approx$ 4,6), preparado em laboratório para simular um lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos, foi inferior a 1×10^{-9} m/s (Roque, 2001). Contudo, no ensaio de permeabilidade em que o provete foi percolado diretamente com o lixiviado ácido, a k foi superior a 1×10^{-9} m/s, evidenciando que a exposição direta do solo ao lixiviado influenciou a sua k (Roque, 2001).

A taxa de extração crescente da bentonite nos últimos 100 anos e a significativa diversificação de aplicações em que é utilizada, justificaram uma maior atenção, dos países produtores, às práticas utilizadas na sua mineração, às diferenças de qualidade do material e à mistura de diferentes qualidades (Eisenhour e Brown, 2009). A Figura 3.3 mostra a evolução da produção de bentonite, no

mundo, entre 1990 e 2018, tendo por base os dados disponibilizados no portal do *United States Geological Survey* (USGS, 2022a). Em menos de três décadas, a produção mundial aumentou cerca de 100%, ou seja, de cerca de 9,6 Mt para cerca de 19 Mt. No Quadro 3.1 apresentam-se os 20 principais países produtores mundiais de bentonite, em 2018. Em todos estes países a produção foi superior a 100 mil toneladas. A China e os EUA são os maiores produtores mundiais, com cerca de 5,6 Mt e 4,7 Mt, respetivamente. Nos EUA, a região do Wyoming é a maior produtora de bentonite sódica, seguida, por ordem crescente de produção, por Montana, Utah, Texas, Califórnia, Oregon, Colorado e Nevada (Wan, 2008). As principais áreas produtoras de bentonite cálcica nos EUA são, por ordem crescente de produção, o Alabama, o Mississippi, o Arizona, o Texas, o Nevada e a Califórnia (Wan, 2008).

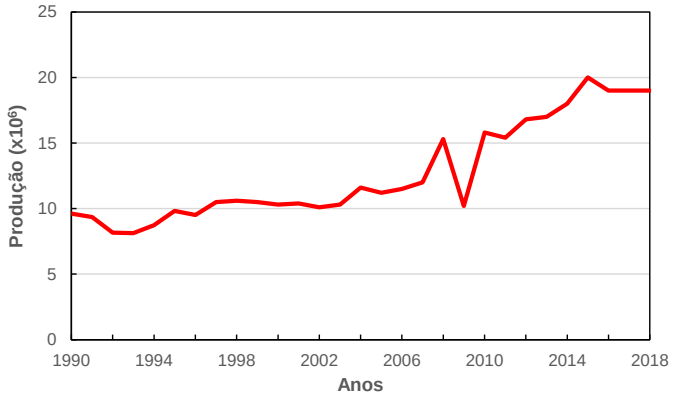


Figura 3.3 – Produção mundial de bentonite entre 1990 e 2018 (USGS, 2022a)

Quadro 3.1 – Principais países produtores de bentonite, em 2018 (USGS, 2022a)

País	Ano de produção: 2018 (toneladas)
- Argentina	130 000
- Azerbaijão	201 539
- Brasil	520 000
- China	5 600 000
- Chéquia	277 000
- Geórgia	140 000
- Alemanha	400 000
- Grécia	2 179 000
- Índia	800 000
- Irão	360 000
- Itália	100 067
- Japão	250 000
- México	470 000
- Marrocos	170 000
- Eslováquia	171 478
- África do Sul	160 000
- Espanha	180 000
- Turquia	1 500 000
- Ucrânia	110 000
- EUA	4 670 000
- Outros	≈611 000
Total	19 000 000

3.2.3 Composição (química e mineralógica) e estrutura das bentonites

As bentonites são rochas argilosas constituídas, essencialmente, pelo mineral argiloso montmorilonite [$(OH)_4Si_8Al_4O_{20}{\cdot}nH_2O$], do grupo da esmectite, assim designado por ter sido caracterizado, pela primeira vez, em 1876, num depósito em Montmorillon, França (Koch, 2002). O termo bentonite, geralmente, refere-se a solos argilosos com teor em montmorilonite superior a 70%, em peso (Egloffstein, 2001). As bentonites sódicas naturais, comummente utilizadas na construção das BVSB, não são constituídas, apenas, por montmorilonite sódica pura: cerca de 60% do seu complexo de troca catiónica é ocupado pelo Na, sendo os restantes locais ocupados pelo cálcio, Ca, e pelo magnésio, Mg. No caso da bentonite do Wyoming, existe uma média de 38% a 50% de Na, 15% a 35% de Ca e 10% a 30% de Mg (USEPA, 1984). Para além da montmorilonite, na bentonite sódica natural ainda existem cerca de 10% de impurezas, por exemplo, óxidos de ferro (USEPA, 1984). Contudo, tratando-se de uma matéria-prima natural, a sua composição mineralógica pode variar significativamente entre jazigos, e até no mesmo jazigo (Koch, 2002).

A estrutura da montmorilonite está organizada em camadas estruturais básicas do tipo 2:1, ou seja, trata-se da combinação e empilhamento de uma folha octaédrica de alumina entre duas folhas tetraédricas de sílica. A folha octaédrica é constituída pela associação de unidades em forma de octaedro, nas quais cada catião de alumínio, Al, está coordenado por seis aniões hidroxilos, OH, que se dispõem nos vértices do octaedro, situando-se o Al ao centro. As folhas tetraédricas são constituídas pela associação de tetraedros, nos quais um átomo de silício, Si, se coordena com quatro átomos de oxigénio, O, ou grupos hidroxilos, OH, no caso de ser necessário equilibrar a estrutura, ocupando o Si o centro do tetraedro e o O os vértices. Entre as camadas estruturais básicas existem moléculas de água com arranjos orientados e regulares, coordenando os catiões de troca (Figura 3.4a). O espaçamento entre camadas estruturais adjacentes é variável, situando-se desde cerca de 9,6 Å (Figura 3.4b) até à separação completa (Mitchell e Soga, 2005).

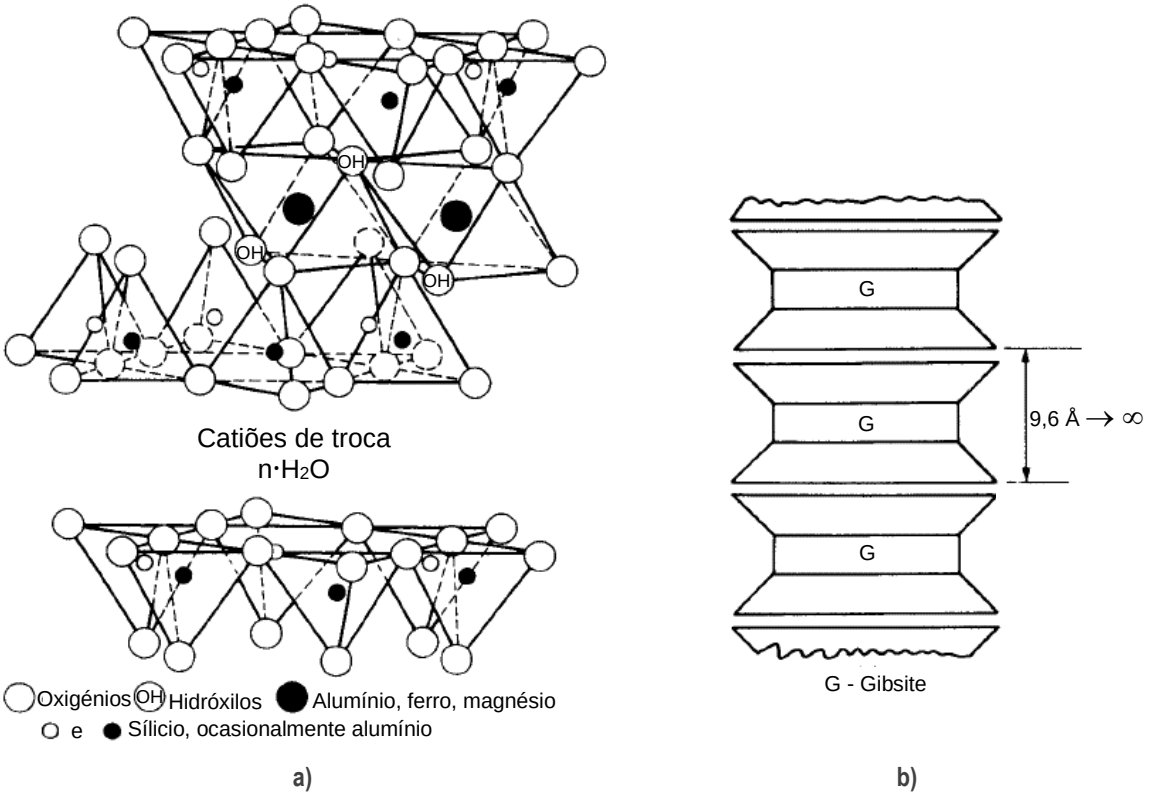


Figura 3.4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonite (adaptada de Mitchell e Soga, 2005)

As cargas negativas existentes na superfície das partículas minerais da montmorilonite resultam da substituição isomórfica de uma percentagem do Al trivalente das folhas octaédricas por Mg, ferro, Fe ou lítio, Li, e do Si tetravalente das folhas tetraédricas por Al. Estas substituições isomórficas nas camadas estruturais da montmorilonite são compensadas ou equilibradas pelos catiões de troca que existem, quer junto à superfície da partícula, quer na água, ou noutro tipo de solução aquosa. A deficiência da carga resultante na superfície das partículas da montmorilonite pura varia, de forma característica, entre 0,5 equivalentes por célula unitária $[(OH)_4Si_8Al_{3,5}Mg_{0,5}O_{20}{\cdot}nH_2O]^{0,5-}$ e 1,2 equivalentes por célula unitária $[(OH)_4Si_8Al_{2,8}Mg_{1,2}O_{20}{\cdot}nH_2O]^{1,2-}$, sendo comum 0,66 equivalentes por célula unitária $[(OH)_4Si_8Al_{3,44}Mg_{0,66}O_{20}{\cdot}nH_2O]^{0,66-}$ (Lee e Shackelford, 2005).

Segundo a teoria da dupla camada difusa (DCD) de Gouy (1910, citada em Gomes, 1986) e Chapman (1913 citada em Gomes, 1986), a concentração de catiões é muito elevada junto à superfície da partícula mineral, e diminui progressiva e exponencialmente com a distância à superfície da partícula, atingindo-se um ponto em que existe um número equivalente de catiões e de aniões na solução (Gomes, 1986). A Figura 3.5 ilustra a distribuição dos iões adjacentes à superfície de uma partícula, de acordo com o conceito da DCD, que corresponde, portanto, ao conjunto formado pela carga elétrica na superfície da partícula e a carga elétrica de equilíbrio dos catiões de troca. A teoria da DCD de Gouy-Chapman, que veio aperfeiçoar a teoria da dupla camada rígida de Helmholtz (1879, citada em Gomes, 1986), foi, posteriormente, corrigida pela teoria de Stern (1924, citada em Gomes, 1986). Segundo esta teoria, existe uma camada de catiões de troca rigidamente ligados à superfície da partícula mineral, designada por camada de Stern, a seguir à qual se desenvolve uma camada difusa de catiões. Apesar das várias teorias já propostas para descrever a distribuição dos iões na área

adjacente à superfície das partículas minerais de argila, a teoria da DCD de Gouy-Chapman contínua a ser a mais utilizada na geotecnia ambiental. A espessura, *E*, desta camada é influenciada pelas características da solução aquosa, de acordo com a expressão baseada na teoria de Gouy-Chapman (Mitchell e Soga, 2005):

$$E = \left(\frac{\varepsilon_0 D \kappa T}{2 n_0 e^2 v^2}\right)^{1/2} \tag{3.1}$$

onde ε_0 é a permitividade do vazio, *D* a constante dielétrica do fluido nos poros (também designada de permitividade relativa), κ a constante de Boltzmann, *T* a temperatura, n_0 a concentração química, *e* a carga elétrica, e *v* a valência catiónica. A Eq. (3.1) mostra que a espessura da DCD varia inversamente com a valência catiónica e a raiz quadrada da concentração química da solução aquosa e varia diretamente com a raiz quadrada da sua constante dielétrica e da temperatura, mantendo-se os outros fatores constantes. Dado que um aumento na temperatura também resulta numa diminuição da constante dielétrica, a variação do produto *DT* é pequena, pelo que o seu efeito na espessura da DCD também é reduzido (Mitchell e Soga, 2005).

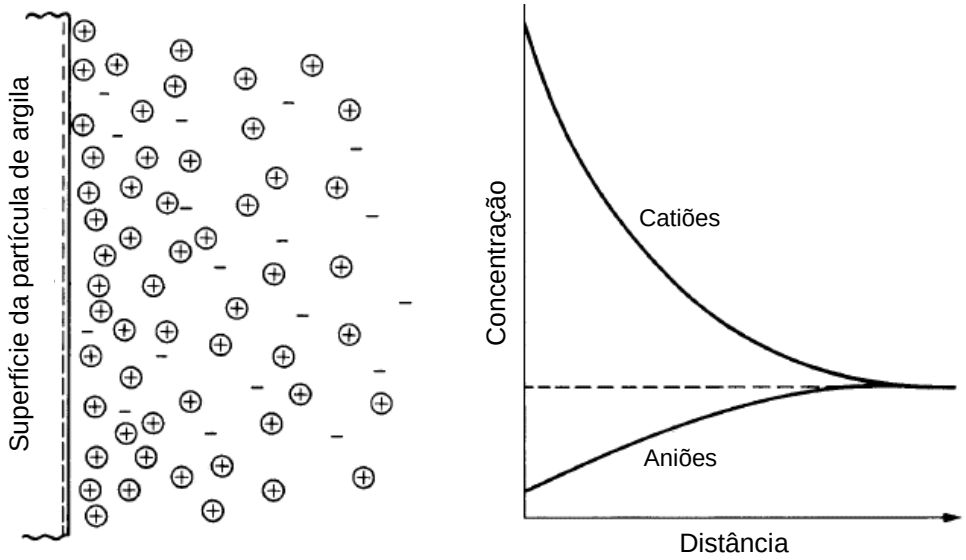


Figura 3.5 – Representação esquemática da dupla camada difusa, segundo a teoria de Gouy-Chapman (adaptada de Mitchell e Soga, 2005)

3.2.4 Propriedades da bentonite

3.2.4.1 Bentonite seca

As propriedades da bentonite são influenciadas por características diversas, nomeadamente: a) a composição mineralógica (por ex.: tipo de montmorilonite), b) a superfície específica (por ex.: tamanho das partículas e acessibilidade às superfícies cristalinas), c) a deficiência de carga elétrica na superfície das partículas (por ex.: quantidade e tipo de substituição isomórfica), e d) a composição do complexo de catiões de troca (por ex.: quantidade de Na permutável em relação ao Ca permutável) (Shackelford *et al*., 2000; Ashmawy *et al*., 2002). Em geral, o comportamento das misturas SB utilizadas nas BVSB melhora com o aumento: a) do teor em montmorilonite, b) da superfície específica das partículas, c) da

deficiência de carga na superfície das partículas, e d) da percentagem em Na no complexo de troca catiónica (Lee e Shackelford, 2005).

O diâmetro esférico equivalente (DEE) dos cristais de montmorilonite, que apresentam morfologia planar, pode variar entre 10 Å e 10 μm (Mitchell e Soga, 2005). Gomes (1986) mencionou que o DEE médio é de 0,15 μm, tendo Soveri (1959, citada em Mitchell e Soga, 2005) referido os DEE seguintes para a montmorilonite e outros minerais argilosos: montmorilonite - 0,1 μm, caulinite - 0,2 μm a 2 μm, e ilite - 2 a 11 μm. A bentonite finamente moída tem maior superfície específica do que a bentonite mais grosseira, facilitando a hidratação e a gelificação. Tipicamente, as bentonites empregues nas suspensões utilizadas na estabilização das valas, exibem cerca de 80% das partículas com DEE inferior ou igual a 2 μm (Federal Bentonite, 1981, citada em USEPA, 1984).

O efeito conjugado do reduzido tamanho e da forma planar, com a expansão intracristalina, da montmorilonite sódica, é responsável pela sua elevada superfície específica. A superfície específica primária, também designada de externa, ou seja, a que resulta das superfícies basais externas das intercamadas estruturais e dos bordos, varia entre 50 m^2/g e 120 m^2/g (Mitchell e Soga, 2005). A superfície específica secundária, ou interna, que é exposta com a expansão intracristalina, pode chegar a 840 m^2/g (Mitchell e Soga, 2005). Como nos outros minerais argilosos apenas existe a superfície específica externa, a superfície específica total destes é muito inferior ao da montmorilonite sódica: caulinite - 10 m^2/g a 20 m^2/g, ilite - 65 m^2/g a 100 m^2/g, e haloisite - 35 m^2/g a 70 m^2/g. A exceção é a vermiculite, que também exibe as superfícies específicas externa e interna, sendo os seus valores, respetivamente, 40 m^2/g a 80 m^2/g e até 870 m^2/g. A superfície específica é, de alguma forma, indicadora do comportamento reológico das argilas em contacto com a água, correspondendo aos valores mais elevados da superfície específica, maior expansibilidade e maior plasticidade. O Quadro 3.2 apresenta os valores da superfície específica de vários minerais argilosos.

Os minerais argilosos exibem propriedades de troca iónica, principalmente de catiões, fixados na superfície exterior dos seus cristais ou situados nos espaços intercamadas estruturais, por outros iões existentes na solução aquosa. A CTC, ou seja, a quantidade de catiões que um mineral argiloso pode adsorver e trocar, resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas, devido, principalmente, às substituições isomórficas, já referidas, anteriormente, e exprime-se, normalmente, em centimoles por kilograma (cmol(+)/kg). A CTC varia com o mineral argiloso, sendo a da montmorilonite, que varia entre 80 cmol(+)/kg e 150 cmol(+)/kg, das mais elevadas, apenas igualada pela CTC da vermiculite (entre 100 cmol(+)/kg e 150 cmol(+)/kg) (Mitchell e Soga, 2005). Numa montmorilonite pura, em que o Na é o único catião permutável, a CTC, teoricamente, varia entre 70 cmol(+)/kg e 167 cmol(+)/kg, com um valor comum de 92 cmol(+)/kg (van Olphen, 1977). Esta gama teórica está próxima da gama anteriormente referida, devendo-se a diferença, provavelmente, às impurezas nas montmorilonites naturais (Mitchell e Soga, 2005). Medições efetuadas na montmorilonite cálcica (Boyes, 1975, citada em USEPA, 1984), mostraram que, a CTC varia entre 60 cmol(+)/kg e 100 cmol(+)/kg. A CTC da caulinte situa-se entre 3 cmol(+)/kg e 15 cmol(+)/kg, a da ilite entre 10 cmol(+)/kg e 40 cmol(+)/kg e a da haloisite entre 5 cmol(+)/kg e 40 cmol(+)/kg (Mitchell e Soga, 2005). Assim, todos os outros fatores sendo iguais, quanto maior for o teor em montmorilonite de sódio na bentonite, maior será a sua CTC

e, portanto, melhor será a qualidade da bentonite. O Quadro 3.2 resume os valores da CTC em vários minerais argilosos.

Quadro 3.2 – Superfície específica e capacidade de troca catiónica de minerais argilosos (Mitchell e Soga, 2005)

Mineral	Superfície específica (m^2/g)	Capacidade de troca catiónica (cmol(+)/kg)
- Atapulgite	125 - 190[a]	20 - 30
- Caulinite	10 - 20	3 - 15
- Haloisite	35 - 70	5 - 40
- Ilite	65 - 100	10 - 40
- Montmorilonite	50 - 120 (externa) 700 - 840 (interna)	80 - 150
- Montmorilonite cálcica	300 (total)[b]	60 - 100[c]
sódica	800 (total)[b]	—
- Montmorilonite sódica e sódica ativada	—	≈ 66 - 76[a]
- Vermiculite	40 - 80 (externa) 870 (interna)	100 - 150

(a) - Alves (2013). (b) - Roque (2001). (c) - Boyes, 1975 (citada em USEPA, 1984).

A permutabilidade dos catiões, ou seja, a facilidade de substituição de um catião por outro, depende, principalmente, da valência, da concentração relativa dos diferentes tipos de catiões e do tamanho do catião. Com as restantes condições idênticas, os catiões trivalentes são adsorvidos mais fortemente do que os catiões divalentes, e os catiões divalentes são adsorvidos mais fortemente do que os catiões monovalentes, assim como, os catiões de menor dimensão tendem a deslocar os catiões de maior dimensão. Uma série típica de permutabilidade é a seguinte (Mitchell e Soga, 2005): Na < Li < K < Rb < Cs < Mg < Ca < Ba < Cu < Al < Fe < Th. Também existe a possibilidade de um catião com maior capacidade de substituição, como o Ca, ser permutado por um catião com menor capacidade de substituição, como o Na, se a concentração do catião de menor capacidade de substituição na solução for maior do que a do catião com maior capacidade de substituição.

3.2.4.2 Bentonite hidratada

As propriedades da bentonite com maior relevância para o desempenho pseudoplástico das suspensões bentoníticas durante a fase de escavação das valas são (USEPA, 1984):

- a expansibilidade,
- a dispersão,
- a tixotropia.

Apesar de existirem diferentes mecanismos responsáveis pela expansibilidade dos materiais geológicos, neste PI apenas se analisam os mecanismos físico-químicos que estão relacionados com a hidratação dos minerais argilosos, os quais podem ser de natureza intercristalina ou intracristalina e osmótica. Na expansibilidade intercristalina (Figura 3.6a), a absorção de água só acontece nas superfícies externas dos minerais argilosos e nos poros, enquanto a expansibilidade intracristalina (Figura 3.6b) se deve às forças atrativas associadas à absorção de água serem superiores às forças

atrativas responsáveis pela ligação entre as camadas estruturais dos minerais argilosos (Gillot, 1987). Nas bentonites sódicas o número de camadas monomoleculares de água que podem ser absorvidas é superior às duas camadas que podem ser absorvidas nas bentonites cálcicas, devido à influência do tipo de catiões intercalares.

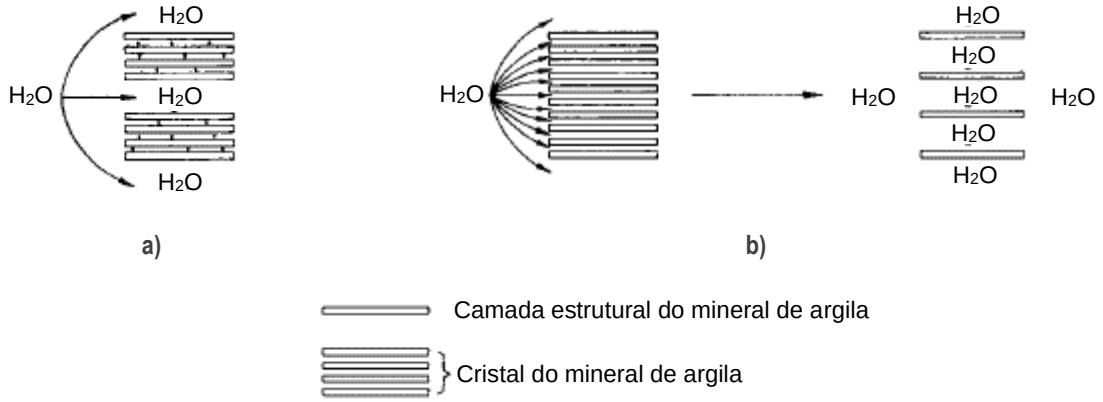


Figura 3.6 – Hidratação de minerais de argila: a) absorção intercristalina de água num mineral de argila do tipo 2:1 não expansivo (ilite); e b) absorção intracristalina de água num mineral de argila do tipo 2:1 expansivo (montmorilonite) (adaptada de Gillot, 1987)

A expansibilidade osmótica está associada à interação entre as DCD dos minerais argilosos. Para distâncias entre as partículas de argila inferiores a 15 Å, existe uma atração entre as camadas estruturais dos minerais argilosos, devida, principalmente, às forças de van der Waals. Nestas condições não se formam DCD distintas, e os catiões estão uniformemente distribuídos entre quaisquer duas partículas de argila, como mostra a Figura 3.7, com uma concentração excessiva devido à sobreposição das DCD. Com distâncias entre as partículas de argila superiores a 15 Å já se formam DCD distintas, dominando entre os minerais argilosos as forças repulsivas (Figura 3.7). Em acordo com a Eq. (3.1), a redução da valência catiónica e da concentração eletrolítica das soluções aquosas favorecem o aumento da espessura das DCD e a expansibilidade.

As montmorilonites sódicas facilitam a hidratação em relação às montmorilonites cálcicas, em resultado das forças de atração entre as camadas estruturais serem mais fracas, e originarem DCD mais extensas (Gillott, 1987). A hidratação pode ser um processo lento, dependendo, para além do tipo de bentonite, do procedimento utilizado na mistura. Como foi referido no Capítulo 2, um indicador que pode ser utilizado para informar se a hidratação da bentonite está concluída, é não existir variação do valor da viscosidade e da perda de filtrado da suspensão bentonítica (Ryan e Day, 2003).

A maior expansibilidade osmótica nas bentonites sódicas justifica que uma suspensão de 5% desta bentonite apresente uma viscosidade superior à de uma suspensão com a mesma percentagem de bentonite de cálcio. Por exemplo, para uma suspensão com bentonite de cálcio apresentar a mesma viscosidade que uma suspensão com 5% de bentonite de sódio, é necessário utilizar 12% de bentonite de cálcio. Por isso, segundo Shackelford e Jefferis (2000), a utilização da bentonite cálcica é apropriada, apenas, se for necessária uma suspensão com maior percentagem em bentonite.

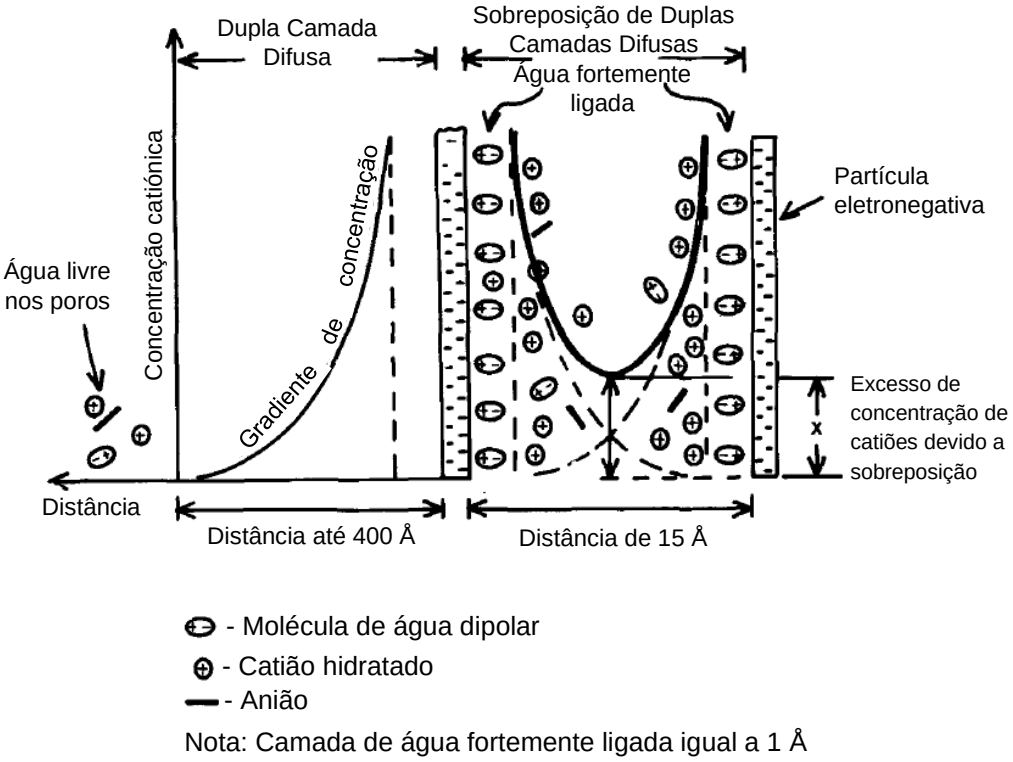


Figura 3.7 – Modelo de expansibilidade (osmótica) da dupla camada difusa de duas partículas de um mineral argiloso (adaptada de Taylor e Smith, 1986)

Sendo a expansibilidade da bentonite cálcica inferior à expansibilidade da bentonite sódica (Shackelford e Jefferis, 2000), mas as reservas de bentonite sódica inferiores às de bentonite cálcica (Murray, 2002), nomeadamente na Europa, é comum proceder-se à transformação da bentonite cálcica em bentonite sódica ativada (USEPA, 1984; Shackelford e Jefferis, 2000). O processo de conversão da bentonite na forma cálcica para a bentonite na forma sódica, envolve a utilização de carbonato de sódio, Na_2CO_3, segundo a reação química seguinte: $CaB + Na_2CO_3 \leftrightarrow Na_2B + CaCO_3$, onde B representa a bentonite (Jefferis, 2012). A conversão da bentonite cálcica na bentonite sódica ativada é um processo reversível, mas a baixa solubilidade do carbonato de cálcio, $CaCO_3$, garante que o sentido da reação seja, preferencialmente, dirigido para a direita, favorecendo a formação da bentonite sódica ativada. O hidróxido de sódio, NaOH, também pode ser utilizado na ativação da bentonite cálcica, mas é mais caro e menos eficaz que o Na_2CO_3 (Alther, 1983). O período necessário à hidratação da bentonite sódica ativada é, no entanto, geralmente superior ao da bentonite sódica natural (Carreto, 2014).

Os valores apresentados no Quadro 3.3 para a expansibilidade livre de vários minerais argilosos mostram uma substancial diferença entre si, designadamente entre as montmorilonites sódica e cálcica, sendo os valores apresentados para a expansibilidade livre da ilite e da caulinite igualmente muito inferiores à da montmorilonite de sódio. Apesar de no trabalho citado não haver informação sobre o método utilizado na obtenção dos valores apresentados, a diferença de comportamento entre as duas montmorilonites deve-se, em princípio, ao facto de as forças eletrostáticas dos catiões multivalentes que passam a ocupar os locais de troca na superfície das partículas e que atraem as camadas estruturais da montmorilonite, manterem a sua força por mais tempo e as forças repulsivas serem mais

fracas (Norrish, 1954). Como os catiões multivalentes Ca e Mg são mais comuns nos solos do que os catiões monovalentes Na e potássio, K, e a maioria dos metais pesados que podem ser motivo de preocupação em aplicações de confinamento geoambiental, como o chumbo, Pb e o cobre, Cu, também serem catiões multivalentes, a troca do Na por outros catiões multivalentes, pode prejudicar, a prazo, a capacidade de confinamento dos contaminantes pelas BVSB que integrem bentonite sódica nas misturas SB (Mitchell e Soga, 2005). O efeito que o aumento da concentração dos catiões na solução aquosa pode ter no comportamento da bentonite sódica, pode ser semelhante ao da troca de catiões monovalentes por catiões multivalentes. Tal deve-se ao facto da presença de mais catiões exercer uma maior atração entre as camadas estruturais das partículas, limitando a expansibilidade da bentonite hidratada (Katsumi *et al*., 2008a). Alterações na valência e na concentração dos catiões na solução aquosa podem diminuir, por isso, a espessura da DCD e a distância entre as camadas estruturais da montmorilonite, e, como consequência, aumentar a *k* das BVSB e o fluxo mássico dos contaminantes (Shackelford *et al*., 2000).

Quadro 3.3 – Expansibilidade de minerais argilosos (Shamburger *et al*., 1975, citada em Taylor e Smith, 1986)

Mineral	Expansibilidade livre média (%)	Intervalo (%)
- Caulinite	28	5 - 60
- Ilite	89	60 - 120
- Montmorilonite cálcica	102	65 - 145
sódica	1500	1400 - 1600

Os valores apresentados no Quadro 3.4 para o limite de liquidez, LL, e para o limite de plasticidade, LP, de diferentes minerais argilosos, mostram que a montmorilonite hidratada é a que apresenta maior plasticidade, em coerência com o valor mais elevado para a superfície específica. Com efeito, no caso da montmorilonite sódica, além da água, que em forma de filme envolve as partículas, também existe a água que ocupa os espaços intercamadas e intracamadas (Gomes, 1986). Por outro lado, a natureza do catião de troca também influencia a plasticidade, como observou Worrall (1975, citada em Gomes, 1986), tendo obtido valores de LL e de LP para a montmorilonite sódica de, respetivamente, 344% e 93%, e para a montmorilonite cálcica, respetivamente, 166% e 65% (Quadro 3.4). A plasticidade dos solos é, tal como a expansibilidade livre, um indicador indireto de alterações na espessura da DCD (Storey e Pierce, 1989), e da sua influência ao nível da estrutura do solo (Acar e Olivieri, 1989). Um aumento da espessura da DCD manifesta-se no aumento da plasticidade do solo e na diminuição da *k*, pelo que os limites de consistência têm sido utilizados como indicadores qualitativos da compatibilidade química das argilas às soluções contaminadas (Shackelford, 1994a).

Quadro 3.4 – Limite de liquidez e limite de plasticidade de minerais argilosos (adaptado de Mitchell e Soga, 2005)

Mineral	Limite de liquidez (%)	Limite de plasticidade (%)
- Apatulgite	160 – 230	100 - 120
- Caulinite	30 - 110	25 - 40
- Ilite	60 – 120	35 - 60
- Montmorilonite	100 – 900	50 - 100
- Montmorilonite sódica[(a)]	344	93
cálcica[(a)]	166	65

(a) – Worrall (1975, citada em Gomes, 1986)

A expansibilidade osmótica da bentonite sódica, tratada nos parágrafos anteriores, é o mecanismo responsável pela sua dispersão em suspensões aquosas, a qual é determinante para a estabilidade das paredes da vala durante a escavação. As bentonites, por serem ricas em montmorilonite, possuem propriedades de colóides liofílicos, ou seja, as partículas são atraídas ou com afinidade pelo meio dispersante (Gomes, 1986). Sendo o meio dispersante a água, como é o caso das suspensões bentoníticas utilizadas no preenchimento das valas, os colóides designam-se hidrofílicos. Quanto maior for a carga negativa na superfície das partículas em suspensão, maior será a repulsão entre si. Esta repulsão evita a aproximação entre as partículas e, consequentemente, evita a sua agregação e floculação. No estado disperso, que ocorre quando o Na é o catião de troca, as forças de repulsão entre as partículas superam as forças de atração. Com o Ca como catião de troca, as forças repulsivas são reduzidas e não se sobrepõem ao efeito das forças atrativas, mas ainda assim existe dispersão. A Figura 3.8 ilustra estes dois estados, representando a Figura 3.8a, a curva da força repulsiva e a Figura 3.8b, a curva da força atrativa, bem como a curva da força total resultante na Figura 3.8c, em função da distância entre partículas minerais. A importância de as partículas de argila permanecerem, na sua maioria, dispersas na suspensão bentonítica introduzida na vala, é permitirem a manutenção da mistura entre a bentonite e a água. Um dos efeitos observáveis da agregação e da floculação nas suspensões bentoníticas, é os flocos poderem ficar suficientemente grandes para começarem a sedimentar. Isso pode reduzir a estabilidade da vala e interferir com a formação da película de filtração que se forma nas paredes da vala, em condições normais. Outro efeito da agregação e floculação da bentonite nas misturas SB das BV, é a diminuição da capacidade de confinamento dos contaminantes devido ao aumento da *k* (USEPA, 1984).

Para que uma suspensão de bentonite em água seja estável, é necessário que o potencial zeta, ζ, ou seja, o potencial existente no plano que separa as moléculas de água rigidamente ligadas às partículas da argila, das moléculas de água livres, seja superior a um valor mínimo ou crítico (Gomes, 1986). Valores do potencial zeta inferiores ao valor crítico permitem uma suficiente aproximação das partículas, para que as forças atrativas se sobreponham às forças repulsivas, podendo ocorrer a agregação e a floculação. Em geral, os catiões monovalentes ($Li > Na > K > NH_4$), proporcionam valores elevados do potencial zeta, enquanto os catiões divalentes ($Mg > H > Ca$) e os multivalentes, proporcionam valores baixos do potencial zeta (Gomes, 1986). Em soluções diluídas, as forças repulsivas têm um raio de ação maior do que as forças de atração de van der Waals, pelo que existe

repulsão entre as partículas de argila. Em soluções mais concentradas, a compressão da DCD limita a extensão das forças repulsivas, permitindo que as partículas se aproximem e fiquem no raio de ação das forças de atração, formando-se, nestas condições, aglomerados de partículas. Como as características do meio, nomeadamente, a concentração química, influenciam mais as forças repulsivas do que as forças atrativas, a dispersão e a floculação das suspensões de bentonite podem resultar de uma alteração nas características químicas do meio, que altera a espessura da DCD das partículas de argila.

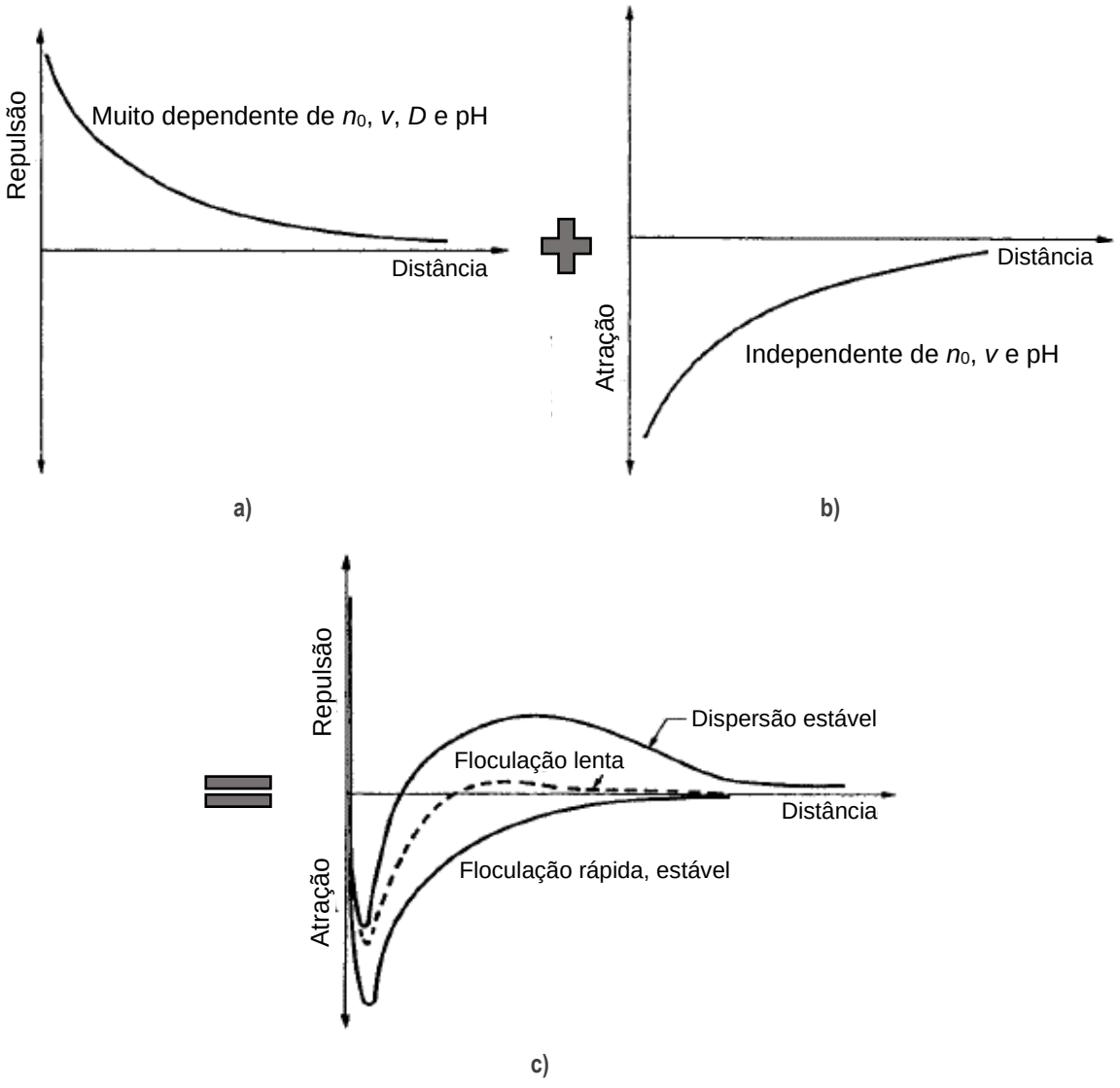


Figura 3.8 – Curvas da variação da: a) força repulsiva; b) força atrativa; e c) força total resultante, em função da distância entre as partículas da argila (adaptada de Mitchell e Soga, 2005)

Devido à composição iónica das redes cristalinas dos minerais argilosos, as partículas minerais em suspensão apresentam cargas elétricas não equilibradas distribuídas na sua superfície: ao longo das faces, as cargas são negativas, e nos bordos são normalmente positivas, ainda que também possam ser negativas, dependendo, por exemplo, das características do meio envolvente. As partículas argilosas, com as cargas elétricas já referidas na superfície, permanecem em suspensão enquanto houver a agitação do meio em que estão imersas. Terminada a agitação, as partículas tendem a ficar

arrumadas numa estrutura uniforme, cuja orientação espacial depende da distribuição das cargas elétricas na superfície das partículas, formando um gel. A Figura 3.9a exemplifica, esquematicamente, uma estrutura gelificada. Se, posteriormente, o meio voltar a ser agitado, o arranjo estrutural do gel é desmanchado e as partículas ficam, novamente, em suspensão, que readquire a fluidez inicial. A Figura 3.9b mostra a rotura da estrutura gelificada, em resultado da agitação aplicada. Esta propriedade das suspensões bentoníticas é designada por tixotropia. A tixotropia é uma propriedade muito importante na escavação das valas, pelo facto de a estrutura do gel também manter o solo, que se desprende das paredes da vala, em suspensão (Boyes, 1975, citada em USEPA, 1984). Embora, teoricamente, a tixotropia seja uma propriedade que pode ser considerada comum a todos os tipos de argila, do ponto de vista prático, o fenómeno só tem expressão quando o tempo necessário para a formação do gel, desde que cessa a agitação, é relativamente reduzido. É o que ocorre no caso da bentonite sódica, que possibilita a gelificação de uma suspensão em, apenas, poucos minutos, enquanto outras argilas podem levar alguns dias.

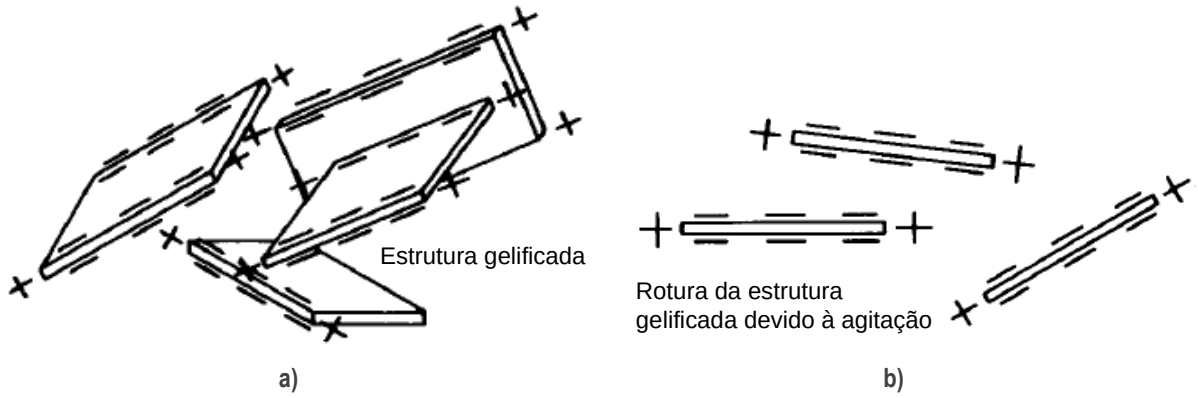


Figura 3.9 – Tixotropia de uma suspensão bentonítica: a) gelificação da suspensão sem agitação; e b) fluidificação do gel após agitação (adaptada de USEPA, 1984)

A tixotropia é avaliada através do viscosímetro de Fann, o qual permite determinar a resistência do gel após um determinado período. A resistência do gel é a força necessária para desfazer a estrutura formada em condições de repouso. A diferença entre a resistência do gel 10 segundos após a agitação e 10 minutos após a agitação, indica a tixotropia da suspensão bentonítica (Xanthakos, 1979). Numa bentonite sódica de elevada qualidade, a resistência do gel aos 10 minutos seria, apenas, ligeiramente superior à sua resistência aos 10 segundos (Boyes, 1975, citada em USEPA, 1984). Nas suspensões bentoníticas, geradas habitualmente a partir de 5% de bentonite de sódio e de 95% de água, em peso, após 10 minutos em repouso, a resistência do gel varia entre 0,2 kPa e 1 kPa, com uma média de 0,5 kPa a 0,7 kPa (Xanthakos, 1979).

Pelo exposto, em aplicações com funções geoambientais, as bentonites com teores elevados em Na seriam mais eficazes do que as bentonites com baixos teores em Na. Em locais onde existe uma elevada concentração de Ca no solo ou na água subterrânea, as bentonites com elevado teor em Na são, particularmente, recomendadas (USEPA, 1984), dada a influência prejudicial do Ca nas propriedades da bentonite, com relevância para o comportamento das suspensões e das misturas SB. Após cerca de 30% dos locais de troca na superfície da argila serem ocupados pelo Ca, a bentonite

passa a comportar-se mais como uma bentonite cálcica do que como uma bentonite sódica (Grim, 1968).

3.3 Atapulgite

Devido à possibilidade da incompatibilidade química da bentonite sódica em meios contaminados, da qual pode resultar, entre outros, a floculação das suspensões bentoníticas na vala e o aumento da *k* das misturas SB, alguns trabalhos (Tobin e Wild, 1986; Ryan, 1987; Day, 1994; Evans, 1996; Andromalos e Fisher, 2001) consideraram a possibilidade de utilizar a atapulgite na construção das BV. Por razões semelhantes, a substituição de misturas de areia e bentonite, por misturas de areia e atapulgite, na construção de camadas compactadas do sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos, também tem sido estudada (Broderick e Daniel, 1990; Howell e Shackelford, 1997; Stern e Shackelford, 1998).

A designação correta para a atapulgite é paligorsquite, que é a aceite pelo *International Nomenclature Committee* (Coelho *et al*., 2007). A denominação "*paligorsquite*" advém da sua identificação, em 1862, em Palygorsk, na Rússia, e a denominação "*atapulgite*", por ter sido encontrada, em 1935, em Attapulgus, nos EUA (Alves, 2013). Doravante, adota-se a designação atapulgite, que é a usualmente utilizada em geotecnia. Os últimos dados do USGS (2022a) sobre a produção mundial de atapulgite reportam-se ao ano de 2018, tendo sido atingido um total de cerca de 615 mil toneladas, em dez países. O maior produtor foi o Senegal, com cerca de 178 mil toneladas, seguindo-se, com mais de 100 mil toneladas, a Coreia do Sul (≈ 118 mil toneladas) e o México (≈ 110 mil toneladas).

O modelo estrutural da atapulgite é bastante diferente do modelo da montmorilonite, porque as unidades estruturais são em pseudo-camadas, normalmente designadas de fitas (Gomes, 1986). As fitas estão ligadas entre si pelas arestas longitudinais, dando origem à construção de cristais alongados, semelhantes às de conjuntos de calhas alinhadas paralelamente ao seu comprimento. A presença de microporos e de canais na atapulgite, associadas à natureza alongada das suas partículas, confere-lhe uma superfície específica elevada e uma capacidade de adsorção moderada (Sharma e Lewis, 1994; Alves, 2013). As forças de atração relativamente fortes entre os cristais da atapulgite, responsáveis por uma expansibilidade relativamente fraca, conferem-lhe resistência a alterações significativas na *k* quando expostas a soluções químicas concentradas, com as quais a bentonite é, geralmente, incompatível (Tobin e Wild, 1986; Tallard, 1988, citada em Carreto, 2014). O Quadro 3.5 compara as características e as propriedades da atapulgite, com as da bentonite e da caulinite. A atapulgite também apresenta comportamento dispersivo quando agitada em água, devido à separação longitudinal das fitas, em fitas mais finas, permitindo a formação da película de filtração nas paredes da vala, pelo que as suspensões produzidas com a atapulgite também podem ser utilizadas no suporte de valas (Sharma e Lewis, 1994). A suspensão com a atapulgite pode ser melhorada se o tempo de mistura for mais prolongado e a velocidade de agitação mais elevada do que os utilizados na produção das suspensões com a bentonite de sódio (Evans, 1996).

A principal preocupação com a utilização da atapulgite em aplicações geoambientais é a viabilidade de se obter a *k* requerida, devido à sua expansibilidade ser relativamente reduzida (Stern e Shackelford, 1998). Ryan (1987) também assinalou as seguintes desvantagens da atapulgite na construção das BV, comparativamente com a bentonite sódica: 1) o custo é significativamente superior, 2) para teores semelhantes, é menos eficaz do que a bentonite sódica, pelo que são necessárias maiores quantidades, o que também contribui para aumentar os custos, e 3) é muito mais difícil de produzir a suspensão e a sua trabalhabilidade na vala, requerendo procedimentos e equipamentos de construção específicos, que também contribuem para o aumento dos custos.

Quadro 3.5 – Comparação de características e de propriedades de três argilas (Tobin e Wild, 1986)

Característica/Propriedade	Atapulgite	Bentonite	Caulinite
- Mineral principal	- Atapulgite	- Montmorilonite	- Caulinite
- Estrutura do cristal	- Cadeia ("*fitas*")	- Dioctaédrica	- Dioctaédrica
- Forma da partícula	- Alongada	- Lamela	- Placa
- Superfície específica	- Elevada	- Média	- Fraca
- Expansibilidade	- Fraca	- Elevada	- Fraca
- Capacidade de troca catiónica	- Fraca	- Elevada	- Fraca
- Efeito dos contaminantes	- Fraco	- Floculação	- Floculação
- Adsorção	- Elevada	- Média	- Fraca

Apesar das desvantagens entre a atapulgite e a bentonite sódica, acima mencionadas, Ryan (1987) referiu a sua utilização na construção de uma BV de confinamento perimetral a uma área contaminada por um lixiviado com componentes orgânicos, devido à inviabilidade da utilização das suspensões bentoníticas e das misturas SB convencionais. O estudo da compatibilidade química das misturas geradas com duas bentonites e com a atapulgite, evidenciou que a *k* da mistura preparada com a atapulgite era aproximadamente semelhante quando percolada por água subterrânea contaminada pelo lixiviado e por água da rede, enquanto a *k* das duas misturas preparadas com as bentonites foi várias vezes superior quando se utilizou a água contaminada comparativamente com a água da rede (Figura 3.10), aumentando essa diferença com o aumento da percentagem em bentonite (1,5 - 4,5%).

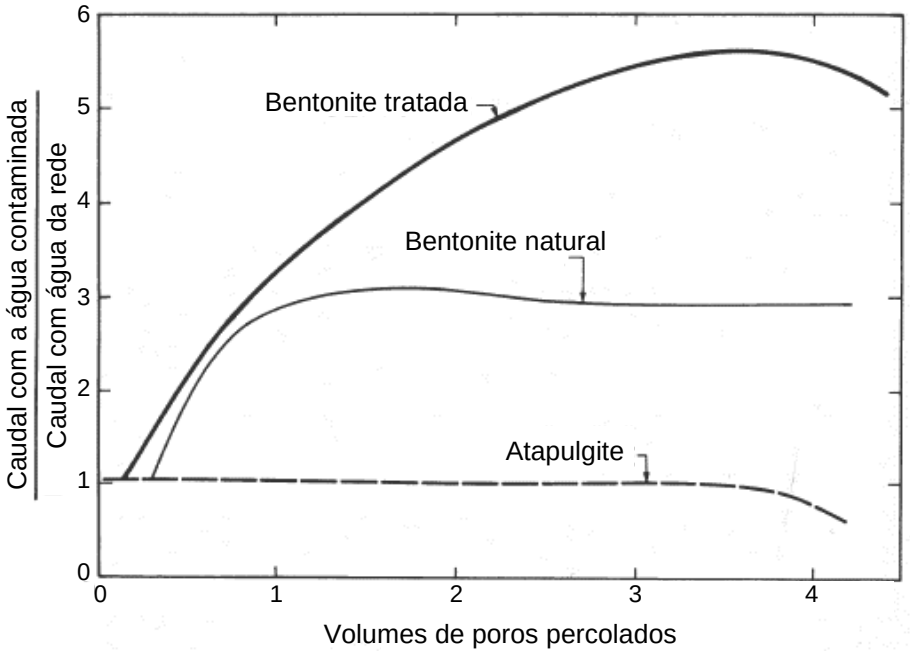


Figura 3.10 – Resultados do estudo da compatibilidade química de misturas de solo-bentonite e solo-atapulgite à água subterrânea contaminada por um lixiviado (adaptada de Ryan, 1987)

Tobin e Wild (1986) referiram a utilização de bentonite e de atapulgite na produção de suspensões para a construção de uma BV, a aplicar no confinamento temporário de um depósito não controlado de resíduos. As suspensões bentoníticas ensaiadas com a água subterrânea contaminada local flocularam e, em seguida, sedimentaram, enquanto as suspensões produzidas com a atapulgite foram estáveis, com reduzida sedimentação. Nas misturas solo e atapulgite (SA), a *k* foi menor do que nas misturas SB, tendo-se obtido a *k* de projeto requerida com 1% de atapulgite. Os ensaios de permeabilidade a longo prazo evidenciaram a compatibilidade da mistura SA com a água subterrânea contaminada.

Andromalos e Fisher (2001) também referem que a utilização da atapulgite na construção das BV é recomendada em meios onde as concentrações dos contaminantes ou a salinidade são elevadas. Algumas características das barreiras verticais de solo e atapulgite (BVSA), e a sua comparação com as características das BVSB e das BVSCB, foram apresentadas por aqueles autores (Quadro 3.6).

Quadro 3.6 – Comparação de características de misturas solo e atapulgite, solo e bentonite, e solo, cimento e bentonite (adaptado de Andromalos e Fisher, 2001)

Tipo de mistura	Percentagem (em peso)	Massa volúmica, ρ (Mg/m^3)	Condutividade hidráulica, *k* (m/s)
- Solo-Atapulgite (SA)	1 - 5 (atapulgite)	1,60 - 2,08	$\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s
- Solo-Bentonite (SB)	1 - 5 (bentonite)	1,60 - 2,08	$\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s
- Solo-Cimento-Bentonite (SCB)	2 - 3 (bentonite); 4 - 10 (cimento)	1,52 - 1,92	$\leq 5 \times 10^{-9}$ m/s

Nos estudos de Broderick e Daniel (1990), Howell e Shackelford (1997) e Stern e Shackelford (1998), em que foi avaliada a *k* da atapulgite e de misturas de areia e atapulgite e de areia e bentonite, as propriedades indicadas para a atapulgite e a bentonite são as apresentadas no Quadro 3.7.

Quadro 3.7 – Propriedades da atapulgite e da bentonite (adaptado de Broderick e Daniel, 1990; Howell e Shackelford, 1997; Stern e Shackelford, 1998)

Propriedade/Classificação	Atapulgite		Bentonite
	Broderick e Daniel (1990)	Howell e Shackelford (1997)	Stern e Shackelford (1998)
- Atapulgite (%)	100	68	0
- Montmorilonite (%)	–	8	22
- Interestratificados ilite/esmectite (%)	–	0	55
- Fração argilosa (< 0,002 mm)	100	64,5	75
- Limite de liquidez, LL (%)	290	305	405
- Índice de plasticidade, IP (%)	147	209	370
- Classificação Unificada de Solos	–	CH	CH
- Capacidade de troca catiónica (cmol(+)/kg)	< 5	18,1	63,9

Nos ensaios de permeabilidade realizados por Broderick e Daniel (1990), cada provete de atapulgite ou da mistura de areia com 5% de bentonite, em peso seco, foi percolado, primeiro com água (0,01 N de sulfato de cálcio, $CaSO_4$) e, em seguida, com heptano ou metanol. Todos os provetes percolados com água exibiram valores de $k < 1 \times 10^{-9}$ m/s. Com as soluções químicas, verificou-se o aumento da *k* dos provetes de atapulgite em cerca de sete vezes, situando-se o valor de *k* ligeiramente acima de 1×10^{-9} m/s. Nos provetes da mistura de areia-5%bentonite, registou-se uma reatividade muito significativa aos dois compostos químicos, tendo a *k* aumentado mais de 25 mil vezes. Broderick e Daniel (1990) atribuíram a compatibilidade química da atapulgite ao heptano e ao metanol à sua relativa neutralidade elétrica e ao modelo estrutural das partículas.

Howell e Shackelford (1997) avaliaram a *k* de misturas de areia e atapulgite e de areia e bentonite, com percentagens de atapulgite ou de bentonite de 10%, 15% e 20%, em peso seco, e de misturas de areia, bentonite e atapulgite, com percentagens iguais das duas argilas, para perfazer as três percentagens totais já referidas. Todos os provetes foram percolados com água da rede processada, ou seja, tratada para apresentar características equivalentes à água desmineralizada. Nos provetes da mistura de areia com a atapulgite, apenas nos provetes com 20% de atapulgite, o valor de *k* foi inferior a 1×10^{-9} m/s, enquanto nos provetes da mistura de areia com a bentonite, este requisito mínimo foi alcançado em todos os provetes. Os provetes com as duas argilas só cumpriram o valor de *k* requerido ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s) nas duas percentagens mais elevadas, ou seja 15% e 20%. A maior expansibilidade da bentonite do que da atapulgite, à água da rede utilizada nos ensaios de permeabilidade, justifica a obtenção dos valores de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s com menores percentagens de bentonite ou de bentonite e atapulgite, sendo necessárias percentagens mais elevadas quando se utiliza apenas a atapulgite.

Provetes com as proporções da areia e das argilas ensaiadas por Howell e Shackelford (1997), foram percolados com uma solução química de 0,5 M de cloreto de cálcio, $CaCl_2$ (Stern e Shackelford, 1998). Foram ainda ensaiados provetes em que a areia foi misturada com 15% de atapulgite e 5% de bentonite. Todos os provetes apresentaram $k > 1 \times 10^{-9}$ m/s, no entanto, os valores mais baixos de *k* foram obtidos nas misturas de areia e bentonite. Contudo, nas percentagens mais elevadas, ou seja, com 20%, a *k* das misturas de areia e bentonite e de areia e atapulgite foram aproximadamente semelhantes, o que se explica pela incompatibilidade da bentonite com a solução química utilizada no ensaio. Com efeito, enquanto nos provetes das misturas de areia e atapulgite, a relação entre *k* à solução química e à água variou entre 0,26 e 4,1 vezes, nos provetes das misturas de areia e bentonite, variou entre 37 e 620 vezes, e nos provetes das misturas de areia, bentonite e atapulgite, entre 19 e 260 vezes. Stern e Shackelford (1998) observaram que a maior resistência a alterações na *k*, dos provetes com a atapulgite, foi menos relevante quando o teor das duas argilas aumentou de 10% para 20%. Ainda assim, a reatividade das misturas de areia e bentonite, comparativamente com a das misturas de areia e atapulgite, continuou a ser significativa. O efeito do aumento da concentração de $CaCl_2$ na *k* da mistura de areia, bentonite e atapulgite, com 10% de bentonite e 10% de atapulgite, foi igualmente avaliado. Observou-se, como esperado, um aumento da *k* da mistura, com o seguinte aumento na concentração de $CaCl_2$ na solução química: 0,05 M, 0,1 M e 0,5 M. Como indicado pela teoria de Gouy-Chapman, a espessura da DCD diminui quando a concentração iónica da solução aumenta, resultando na agregação e floculação das partículas argilosas e no aumento do diâmetro dos poros.

3.4 Bentonites modificadas

3.4.1 Considerações iniciais

Nesta secção apresentam-se as características das quatro bentonites modificadas já referidas na introdução do capítulo, e as propriedades físicas das suspensões bentoníticas e das misturas SB que as utilizaram nos estudos recolhidos na bibliografia. Sempre que disponíveis nas mesmas publicações, comparam-se, para as mesmas propriedades, com os resultados obtidos utilizando as bentonites naturais. Nos casos em que os estudos avaliaram o comportamento hidráulico das misturas SB produzidas com as bentonites modificadas, os resultados são apresentados e analisados no Capítulo 4, sendo os resultados relacionados com o transporte dos contaminantes apresentados e analisados no Capítulo 5 e no Capítulo 6. A revisão bibliográfica efetuada evidenciou que os trabalhos laboratoriais realizados para avaliar o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB que utilizaram as bentonites modificadas, ainda são em número reduzido, não tendo sido encontradas aplicações reais com as bentonites modificadas.

As bentonites modificadas apresentadas nesta secção podem subdividir-se em duas categorias (Guarena *et al*., 2024). A primeira categoria inclui as bentonites modificadas obtidas pela polimerização de um monómero orgânico dissolvido numa pasta de bentonite sódica ou por mistura direta da bentonite sódica seca ao ar com uma solução polimérica. A *HYPER clay* e o CBP pertencem a esta categoria.

Ainda que nestas bentonites modificadas sejam utilizados polímeros aniónicos (carregados negativamente), também tem sido considerada a utilização de polímeros catiónicos (carregados positivamente) como aditivos. Apesar dos benefícios resultantes da proteção da bentonite natural contra interações químicas adversas resultantes da troca catiónica, observou-se que as bentonites modificadas com polímeros catiónicos são mais suscetíveis à agregação do que as bentonites naturais, pelo que, segundo Di Emidio *et al*. (2017), a utilização destas bentonites modificadas na contenção de contaminantes não seria adequada. Na segunda categoria incluem-se as bentonites sódicas tratadas com solventes orgânicos, que é caso da MSB, em que é utilizado carbonato de propileno. A SW-101 é um produto patenteado, não existindo informação sobre o processo utilizado na sua produção.

3.4.2 Argila com desempenho hidráulico otimizado (*HYPER clay*)

A argila com desempenho hidráulico otimizado, tradução da designação *superior clay with enhanced hydraulic performance*, na língua inglesa, e habitualmente abreviada para *HYPER clay*, ou HC, ambas adotadas doravante, foi desenvolvida por Gemmina Di Emidio, em 2010 (Di Emidio, 2010). A *HYPER clay* é produzida a partir da adição de uma bentonite de sódio a uma solução polimérica de carboximetilcelulose de sódio (Na-CMC), um polímero aniónico, enquanto é misturada com um agitador mecânico, durante 30 min, para formar uma suspensão. A percentagem em Na-CMC na suspensão varia entre 2% e 16%, em peso. Durante a mistura da suspensão, o Na-CMC penetra entre as camadas estruturais da bentonite e é adsorvido pela superfície das partículas minerais devido à presença de catiões multivalentes no espaço existente entre as camadas estruturais da argila, que atuam como pontes entre os grupos aniónicos do polímero e as partículas (Di Emidio *et al*., 2017). O polímero aniónico, carregado negativamente, mantém o espaço intercamadas estruturais aberto, provavelmente devido ao aumento das forças de repulsão, resultando na expansão das camadas estruturais da bentonite (Di Emidio *et al*., 2015). A suspensão de bentonite, polímero e água, é, em seguida, seca em estufa a 105 ºC, ilustrando a Figura 3.11a o resultado dessa desidratação. A desidratação da suspensão a 105 ºC torna irreversível a adsorção do polímero aniónico pela superfície das partículas de montmorilonite. Após a secagem, a bentonite é moída, primeiro com um pilão, em porcelana, num almofariz (Figura 3.11b), e, em seguida, num moinho (Figura 3.11c). A Figura 3.12 compara, esquematicamente, a estrutura mineral de uma bentonite sódica natural (Figura 3.12a) e de uma *HYPER clay* com a intercalação do polímero Na-CMC entre as partículas minerais (Figura 3.12b).



a) **b)** **c)**

Figura 3.11 – Preparação da *HYPER clay*: a) após secagem a 105 ºC; b) moída em almofariz com pilão, em porcelana; e c) moída em moinho (Di Emidio, 2010)

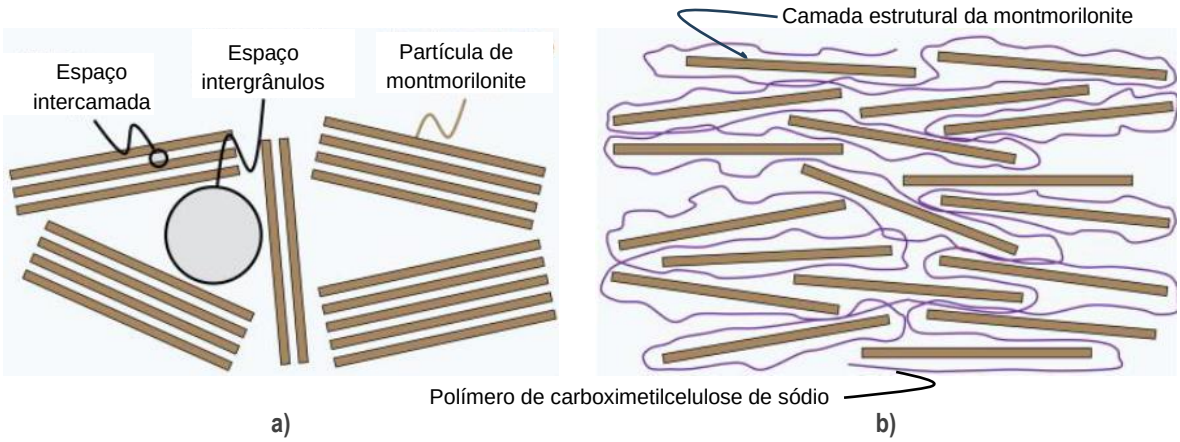


Figura 3.12 – Comparação da representação esquemática da estrutura mineral: a) de uma bentonite sódica natural; e b) de uma *HYPER clay* com a intercalação do polímero de carboximetilcelulose de sódio entre camadas estruturais da montmorilonite de sódio (adaptada de Guarena *et al*., 2024)

O efeito da variação do teor de Na-CMC na bentonite sódica foi estudado por Di Emidio *et al*. (2015), através da realização de ensaios de difração de raios-X com a *HYPER clay* seca em estufa. Foi observado que o aumento na dosagem do polímero apenas resultava num ligeiro aumento do espaçamento basal das camadas estruturais, de 12,35 Å, na bentonite sódica não tratada, para 12,41 Å, na bentonite sódica tratada com 16% de Na-CMC. Por outro lado, o pico da difração alargou após a mistura com o polímero aniónico, provavelmente devido ao aumento da dispersão da estrutura da bentonite.

De acordo com Di Emidio *et al*. (2017), como o polímero resiste à sua eluviação por soluções aquosas agressivas, o tratamento efetuado: a) aumenta a capacidade de adsorção de água pela bentonite modificada, b) diminui a *k* à percolação de soluções químicas, comparativamente com a bentonite sódica, c) aumenta a capacidade de adsorção dos contaminantes pela bentonite, e, principalmente, d) mantém o comportamento da bentonite por tempo prolongado. Por exemplo, bentonites de sódio tratadas com esta tecnologia permitiram a obtenção de uma *k* à água salgada uma ordem de grandeza inferior à obtida com bentonites não tratadas, e esse comportamento manteve-se por um período prolongado de percolação (Di Emidio *et al*., 2017).

Malusis e Di Emidio (2014) e Norris *et al*. (2018) avaliaram a viabilidade da aplicação da *HYPER clay* na construção de BVSB, em substituição da bentonite de sódio natural.

Norris *et al*. (2018) estudaram a influência da dureza da água nas propriedades das suspensões bentoníticas preparadas a partir de uma bentonite sódica e da *HYPER clay*, com duas percentagens do polímero Na-CMC, 2% e 8%, em peso. Tanto a bentonite sódica, como a *HYPER clay*, foram classificadas como argilas gordas (CH), sendo os valores do LL, do IP e do índice de expansibilidade livre (IEL), pela ASTM D5890-19, obtidos com a *HYPER clay*, entre 1,2 a 1,6 vezes superiores aos valores obtidos com a bentonite sódica. As soluções aquosas utilizadas na preparação das suspensões bentoníticas e das misturas SB continham uma gama de concentrações de $CaCl_2$ entre 0,5 mM (dureza = 50 mg/l de $CaCO_3$) e 25 mM (dureza = 2505 mg/l de $CaCO_3$), com o objetivo de simular a gama de

dureza que pode ser encontrada nas águas naturais (Briggs e Ficke, 1977, citada em Norris *et al*., 2018).

Considerando que as especificações para a construção das BVSB, habitualmente, limitam a dureza da água de preparação das suspensões bentoníticas e das misturas SB, a um máximo de 50 mg/l de $CaCO_3$, e que a dureza da água com estas características pode ser de difícil obtenção nas aplicações de campo, até mesmo a partir de água potável (Ryan e Day, 2003), justifica-se a investigação realizada por Norris *et al*. (2018). Em estudo realizado por Replogle e Malusis (2017), referido no Capítulo 2, foi observado que as suspensões de bentonite sódica preparadas com água de dureza até 1000 mg/l de $CaCO_3$ permitiam a obtenção de valores adequados para a viscosidade de Marsh, a perda de filtrado e a exsudação, aumentando a percentagem em bentonite de 5%, habitualmente empregue, para 6% ou 7%. Os valores obtidos nas suspensões bentoníticas preparadas por Norris *et al*. (2018) para a viscosidade de Marsh, a perda de filtrado e a exsudação foram comparados com os valores habitualmente requeridos, a saber: 32 s a 45 s na viscosidade de Marsh, ≤ 25 ml na perda de filtrado, e ≤ 5% na exsudação. Os primeiros resultados obtidos mostraram que 5% de bentonite sódica era suficiente para se produzirem suspensões com comportamento adequado quando a concentração de $CaCl_2$ das soluções era inferior ou igual a 5 mM (dureza ≤ 500 mg/l de $CaCO_3$). Para as soluções de 10 mM de $CaCl_2$ (dureza = 1002 mg/l de $CaCO_3$) e de 25 mM de $CaCl_2$, os teores em bentonite sódica necessários para se obterem valores aceitáveis para aquelas três propriedades foram, respetivamente, 7% e 12%. Atendendo a estes resultados, o comportamento das suspensões preparadas com a *HYPER clay* só foi avaliado com as soluções contendo concentrações ≥ 10 mM de $CaCl_2$. A Figura 3.13a e a Figura 3.13b mostram que os valores da viscosidade de Marsh foram mais elevados com a *HYPER clay* (HC+2%Na-CMC1, HC+8%Na-CMC2 e HC+8%Na-CMC2, sendo Na-CMC1 e Na-CMC2 abreviações para produtores diferentes de Na-CMC) do que com a bentonite sódica natural (BNa), para a mesma percentagem em bentonite. Com a solução de 10 mM de $CaCl_2$, para se atingir o valor mínimo da viscosidade de Marsh (> 32 s) foi necessário 5% de HC+8%Na-CMC1 e 6% de HC+2%Na-CMC1, em comparação com os 7% de BNa (Figura 3.13a). Por outro lado, com 5% de HC+8%Na-CMC1 obteve-se uma viscosidade de Marsh de 42 s, que é muito superior às obtidas com a BNa e a HC+2%Na-CMC1, 29 s e 31 s, respetivamente, pelo que a bentonite modificada HC+8%Na-CMC1 foi selecionada para comparar a viscosidade de Marsh desta bentonite com a BNa no ensaio realizado com a solução de 25 mM de $CaCl_2$. A Figura 3.13b mostra os resultados obtidos e que a percentagem em HC+8%Na-CMC1 necessária para se obter uma viscosidade igual ou superior a 32 s foi inferior à da BNa, 8% e 11%, respetivamente. A perda de filtrado nos ensaios com a solução de 10 mM de $CaCl_2$ foi menor nas suspensões preparadas com a *HYPER clay* do que com a BNa. Na Figura 3.13c observa-se que um teor de 5% da *HYPER clay* foi suficiente para as suspensões apresentarem uma perda de filtrado ≤ 25 ml, obtendo-se o valor mais baixo com a HC+8%Na-CMC1. Com a BNa foi necessário um teor de 6% para a perda de filtrado ser ≤ 25 ml. Nas suspensões preparadas com a solução de 25 mM de $CaCl_2$, foi necessário 7% de HC+8%Na-CMC1 e 12% de BNa, para se obterem valores de perda de filtrado ≤ 25 ml (Figura 3.13d). Em relação à exsudação, todas as suspensões apresentaram valores inferiores ao limite máximo requerido com a solução de 10 mM de $CaCl_2$.

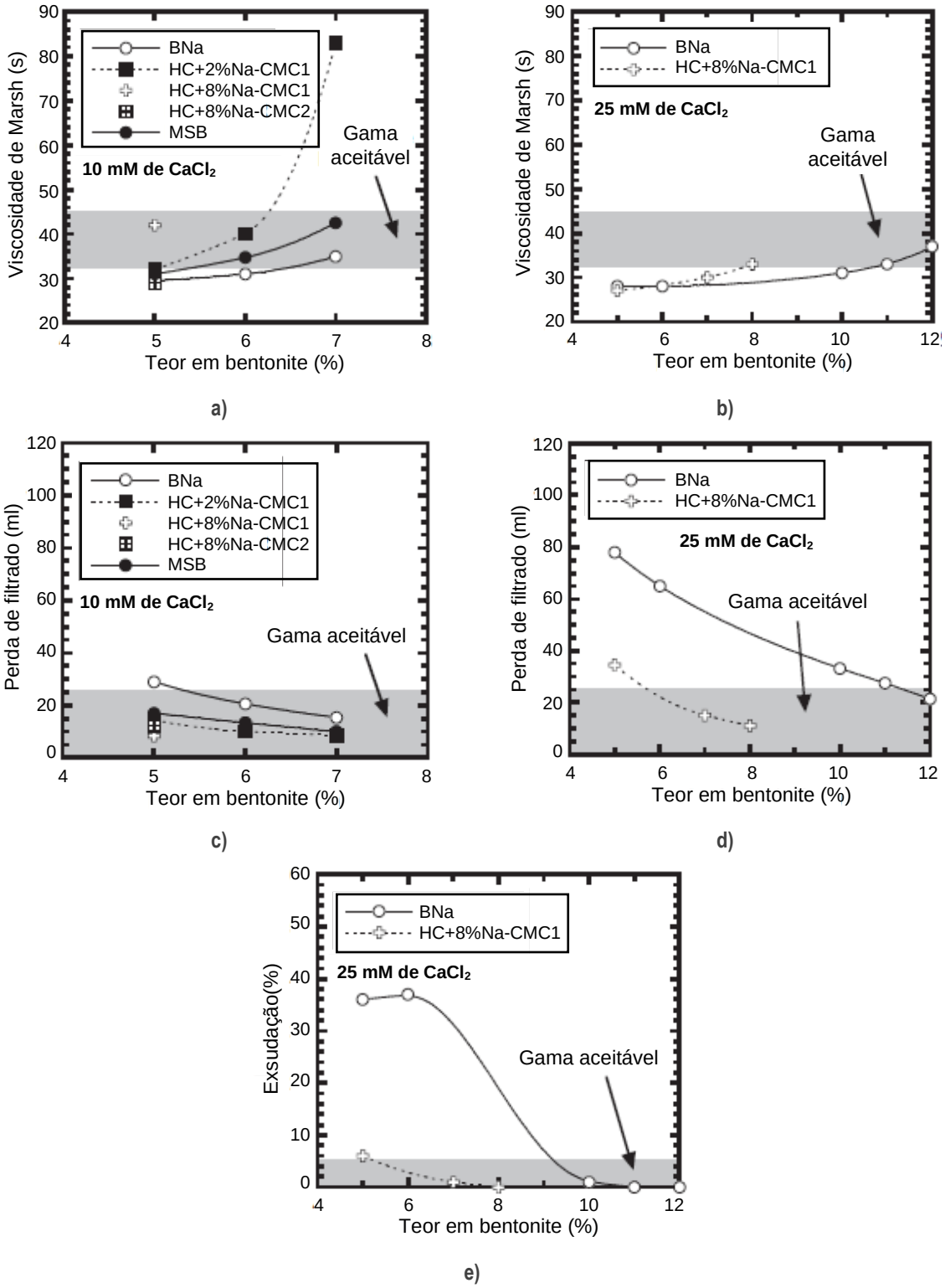


Figura 3.13 – Viscosidade de Marsh das suspensões com: a) solução de 10 mM de cloreto de cálcio e b) solução de 25 mM de cloreto de cálcio; perda de filtrado das suspensões com: c) solução de 10 mM de cloreto de cálcio e d) solução de 25 mM de cloreto de cálcio; e e) exsudação das suspensões com a solução de 25 mM de cloreto de cálcio, versus o teor em bentonite (adaptada de Norris *et al.*, 2018)

Contudo, com a solução de 25 mM de $CaCl_2$ (Figura 3.13e), os valores de exsudação só foram aceitáveis (≤ 5%) com 7% de HC+8%Na-CMC1 e 10% de BNa. Os resultados obtidos mostram que a bentonite modificada HC+8%Na-CMC1 apresentou o melhor comportamento em função da dureza da água, proporcionando uma qualidade aceitável da suspensão com menor quantidade de bentonite. O comportamento da suspensão bentonítica com a bentonite modificada MSB é analisado na secção 3.4.3.

Às misturas SB foi requerido que a percentagem em bentonite, em peso, se situasse na gama de 5,6% a 5,9%, e o valor de abaixamento se situasse na gama de 125±12,5 mm.

Malusis e Di Emidio (2014) também verificaram que a *HYPER clay* (HC+2%Na-CMC e HC+8%Na-CMC) apresentava características de argilas gordas (CH), bem como as duas bentonites sódicas utilizadas para produzir as duas *HYPER clay*. O LL, o IP e o IEL avaliados foram, no geral, entre 1,1 e 1,8 vezes maiores nas bentonites modificadas do que nas bentonites sódicas, à semelhança do obtido por Norris *et al*. (2018). A Figura 3.14 mostra a viscosidade de Marsh das suspensões bentoníticas obtidas com 4% de HC+2%Na-CMC e 2-4% de HC+8%Na-CMC, verificando-se que com 4% de HC+2%Na-CMC e 2% de HC+8%Na-CMC, os valores obtidos ficaram, apenas ligeiramente, de fora do intervalo 32-40 s considerado aceitável pelos autores. Nos ensaios em que se utilizou 3% e 4% de HC+8%Na-CMC, a viscosidade de Marsh foi superior, ou mesmo substancialmente superior, ao limite máximo da gama de valores considerada, respetivamente, 52 s e 95 s. A viscosidade de Marsh obtida por Malusis *et al*. (2010a) em suspensões preparadas com 2-5% de bentonite sódica (BNa na Figura 3.14), variou entre 30-40s, aumentando ligeiramente com o aumento da percentagem em bentonite. A comparação entre a bentonite sódica e a *HYPER clay* mostra que a viscosidade de Marsh é mais elevada nas bentonites modificadas do que na BNa. Considerando a gama de valores habitualmente recomendada para as suspensões bentoníticas, teores de HC+8%Na-CMC superiores a 2% podem ser inadequados para a construção das BVSB, para as condições de realização dos ensaios. Malusis e Di Emidio (2014) testaram o efeito de 0,4% de lignosulfonato na suspensão de 4% de HC+8%Na-CMC (HC+8%Na-CMC_L), e observaram uma redução da viscosidade de Marsh de 95 s para 46 s (Figura 3.14).

As misturas SB para a realização dos ensaios de permeabilidade foram preparadas com a mesma percentagem em HC+2%Na-CMC e em HC+8%Na-CMC, ou seja 5,6%, e um valor de abaixamento situado na gama recomendada, ou seja, 125±12,5 mm.

Malusis e Di Emidio (2014) concluíram que seria necessária investigação adicional para melhorar o conhecimento sobre a influência de diferentes composições da *HYPER clay*, ou seja, diferentes teores de Na-CMC, nas propriedades das suspensões bentoníticas e das misturas SB.

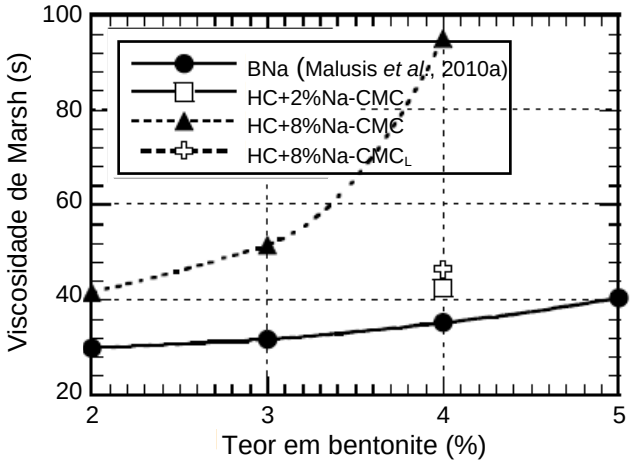


Figura 3.14 – Viscosidade de Marsh de suspensões de bentonite de sódio e da *HYPER clay* em função do teor em bentonite (adaptada de Malusis e Di Emidio, 2014)

3.4.3 Bentonite multiexpansiva (MSB)

A bentonite multiexpansiva, traduzida de *multiswellable bentonite,* na língua inglesa, e abreviadamente designada por MSB, foi desenvolvida por Kondo (1996, citada em Di Emidio, 2010), que utilizou carbonato de propileno. Na sua produção mistura-se bentonite de sódio seca ao ar com 15% a 45%, em peso, de carbonato de propileno líquido, um solvente orgânico aprótico polar (Chernyak, 2006). Devido à constante dielétrica relativamente elevada do solvente em comparação com os valores que são habitualmente medidos nos solventes orgânicos polares e não-polares, as moléculas do carbonato de propileno são capazes de se coordenar com os catiões existentes entre as camadas estruturais da montmorilonite, preferivelmente com espécies iónicas com elevado poder de polarização, como o Na e o Mg, formando uma nuvem que envolve a camada de hidratação primária das moléculas de água (Figura 3.15). Diagramas de difração de raios-X da MSB mostraram que um aumento da quantidade de carbonato de propileno se correlaciona com um aumento no espaçamento basal da montmorilonite (até 21 Å). Com esta modificação, a bentonite mantém a capacidade de expansão elevada, mesmo em presença de soluções químicas com catiões multivalentes ou com concentração elevada de catiões monovalentes (Di Emidio *et al*., 2017). Contudo, é de sublinhar que nos ensaios de expansibilidade livre realizados por Katsumi *et al*. (2008a) com soluções aquosas de 1 M de NaCl e de 1 M de $CaCl_2$, não se observaram diferenças da expansibilidade da MSB em relação à bentonite sódica, concluindo aqueles autores que a capacidade de expansão da MSB pode ser condicionada quando a concentração da solução é excessiva. Fehervari *et al*. (2016) também concluíram que a presença do carbonato de propileno quando as soluções aquosas apresentam concentrações elevadas (2 M e 5M de NaCl, e 7,5 M de $CaCl_2$) terá sido responsável por uma deterioração da expansibilidade da bentonite sódica, dado que os valores do IEL obtidos com a MSB foram inferiores aos obtidos com a bentonite sódica. Segundo Guarena *et al*. (2024), ainda que a mistura da bentonite com o carbonato de propileno aumente a expansibilidade intercristalina, devido ao envolvimento dos catiões hidratados intercamadas pelo carbonato de propileno (Figura 3.15), não existem as mesmas evidências experimentais que atestem um melhoramento da expansibilidade osmótica. Além disso, sendo a constante dielétrica do carbonato de propileno inferior à da água, a MSB tenderá a exibir uma expansibilidade osmótica inferior

à da bentonite sódica natural, dado que nestas condições, o campo elétrico no espaço poroso é apenas marginalmente influenciado pela carga negativa na superfície das partículas da montmorilonite.

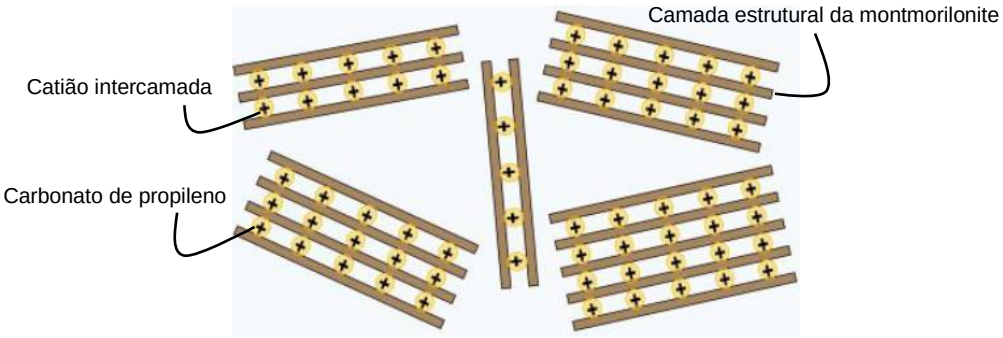


Figura 3.15 – Representação esquemática do carbonato de propileno formando uma nuvem em torno da camada de hidratação primária dos catiões nas intercamadas estruturais da montmorilonite (adaptada de Guarena *et al*., 2024)

A MSB estudada por Malusis *et al*. (2010a) foi classificada como uma argila gorda (CH), mas o IEL foi cerca de 19% inferior ao obtido com uma bentonite sódica (BNa), quando a solução aquosa utilizada foi água destilada. Contudo, com as soluções aquosas de 50 mM de NaCl e 50 mM de $CaCl_2$, o IEL da MSB foi cerca de 16% e 38%, respetivamente, superior ao IEL da BNa. A viscosidade de Marsh obtida nas suspensões de MSB e de BNa misturadas com água foram aproximadamente iguais, tendo-se situado na gama de valores habitualmente requerida, definida pelos autores entre 32 s e 40 s. A Figura 3.16a mostra que a viscosidade de Marsh de ambas foi praticamente insensível ao aumento da percentagem em MSB e em BNa. A massa volúmica da MSB foi ligeiramente inferior à da BNa, aumentando nos dois casos com o aumento da percentagem da bentonite (Figura 3.16b). Considerando que a gama de valores requerida para a massa volúmica se situa entre 1,01 Mg/m^3 e 1,05 Mg/m^3 (Quadro 2.5), verifica-se que com 5% de bentonite, em peso, a massa volúmica das suspensões preparadas com a BNa e a MSB continuava a pertencer ao intervalo recomendado. Como mostra a Figura 3.16c, ambas as bentonites, na gama de percentagens ensaiadas, apresentavam valores de perda de filtrado inferiores ao limite máximo habitualmente requerido, ou seja, 25 ml. As propriedades obtidas com a MSB indicam que é viável a sua utilização na construção das BVSB, tendo apresentado propriedades semelhantes às da BNa, para teores idênticos (Malusis *et al*., 2010a). O comportamento da bentonite modificada SW-101 é analisado na secção 3.4.5.

Na investigação de Norris *et al*. (2018) apresentada na secção 3.4.2, também foi avaliada a viscosidade de Marsh (Figura 3.13a) e a perda de filtrado (Figura 3.13c) das suspensões de MSB com a solução de 10 mM de $CaCl_2$. Em comparação com as outras bentonites (bentonite sódica natural e *HYPER clay*), observa-se que, para as mesmas percentagens, o seu comportamento é superior ao da bentonite sódica e inferior ao da *HYPER clay*.

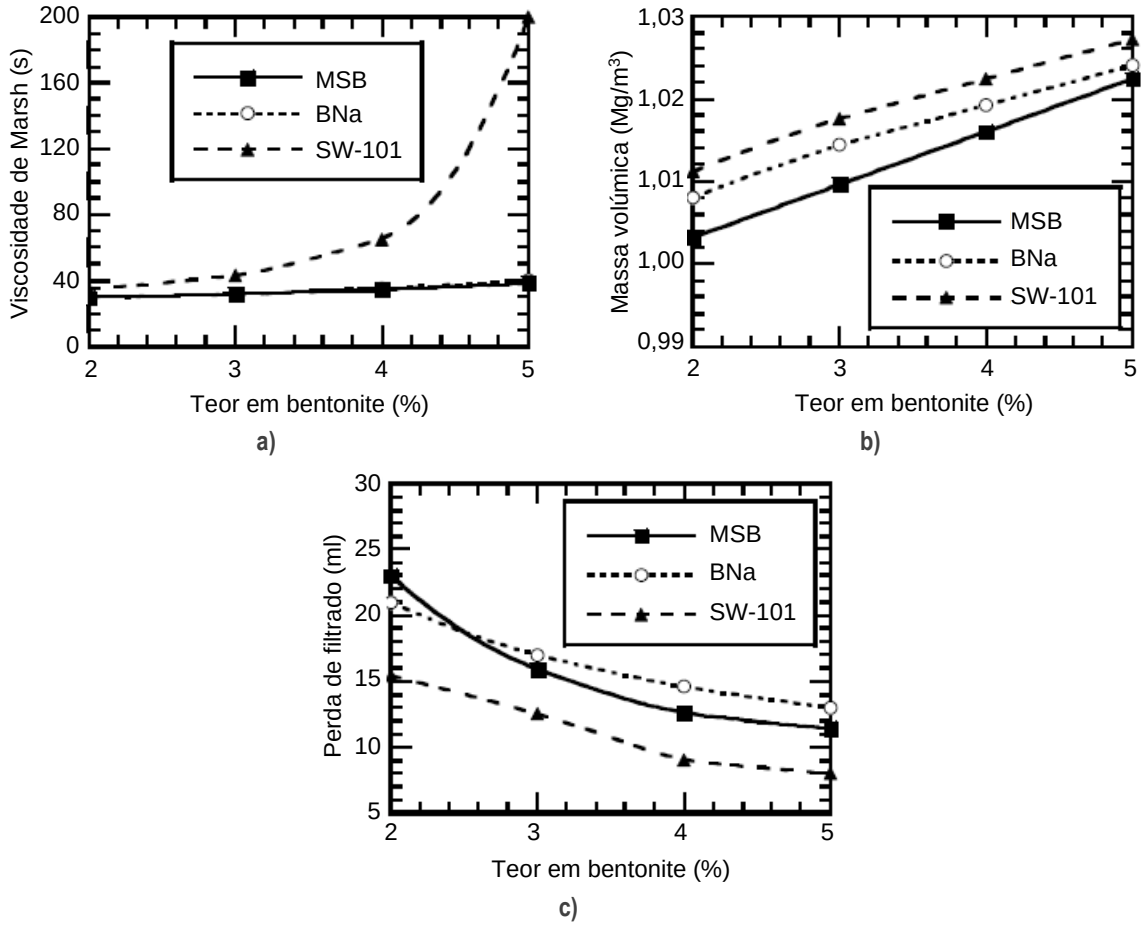


Figura 3.16 – Propriedades das suspensões bentoníticas obtidas com uma bentonite sódica natural (BNa), a MSB e a SW-101: a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Malusis *et al*., 2010a)

3.4.4 Compósito bentonite-polímero (CBP)

O compósito bentonite-polímero (CBP), designado *bentonite polymer composite*, na língua inglesa, e abreviadamente BPC, é produzido com bentonite de sódio seca e ácido poliacrílico (cf. *polyacrylic acid* - PAA) (Bohnhoff e Shackelford, 2014). A sua produção inicia-se com a preparação de uma solução monomérica, obtida a partir da dissolução do PAA em água, seguida da neutralização do pH da solução com NaOH e da adição de persulfato de sódio, $Na_2S_2O_8$, utilizado como iniciador térmico. Em seguida, a bentonite sódica é adicionada à solução monomérica em concentrações variando entre 30% e 50%, do peso da suspensão, para formar uma suspensão bentonite-monómero. A polimerização inicia-se quando a temperatura da suspensão monomérica de bentonite é superior à temperatura de decomposição do $Na_2S_2O_8$, dando lugar à formação do poliacrilato de sódio (Na-PAA), um hidrogel polimérico hidrofílico com uma estrutura tridimensional que é capaz de absorver grandes quantidades de água. Após a polimerização estar concluída, a bentonite polimerizada com o PAA é seca em estufa a 105 ºC, moída e peneirada para obter a granulometria pretendida (Bohnhoff e Shackelford, 2014). A Figura 3.17 representa, esquematicamente, o Na-PAA preenchendo, parcialmente, o espaço intergranular da bentonite de sódio. O teor de polímero no CBP foi avaliado por Scalia *et al*. (2014) em 28,5% (em peso), considerando a perda de massa do CBP a 550 ºC.

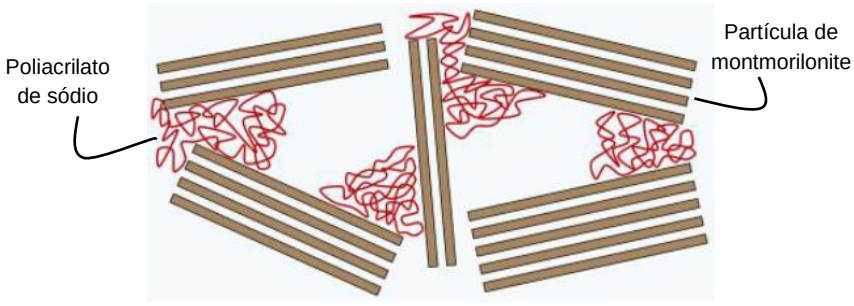


Figura 3.17 – Representação esquemática do poliacrilato de sódio, formando uma fase separada, que preenche, parcialmente, o espaço intergranular da bentonite de sódio (adaptada de Guarena *et al.*, 2024)

Bohnhoff e Shackelford (2014) estudaram a possibilidade de melhorar a compatibilidade química das BVSB às soluções contaminadas, substituindo a bentonite sódica (BNa) habitualmente utilizada pelo CBP. A BNa e o CBP utilizados no estudo foram classificadas como argilas gordas (CH), sendo o LL de 422% e 255%, respetivamente. O CBP era não-plástico, sendo o LP da BNa de 167%. No caso do IEL, o valor obtido para o CBP foi muito superior ao obtido para a BNa, 73 ml/2g e 22 ml/2g, respetivamente. A maior expansibilidade livre do CBP relativamente à BNa, em contraste com o comportamento observado nos limites de consistência, deverá estar relacionada com a contribuição da expansibilidade da porção superabsorvente do polímero do CBP (Bohnhoff, 2012; Scalia, 2012).

As propriedades das suspensões bentoníticas preparadas com a mistura do CBP e da BNa em água são mostradas na Figura 3.18. Enquanto a viscosidade de Marsh da BNa se mantém em valores aceitáveis em relação ao habitualmente requerido (32-45s), em todas as percentagens ensaiadas (2-5%), com o CBP só o teor de 2% permitiu obter uma viscosidade de Marsh adequada (Figura 3.18a). A massa volúmica das duas bentonites foi aproximadamente igual, e aumenta, ainda que ligeiramente, com o aumento do teor em bentonite (Figura 3.18b). A perda de filtrado da suspensão preparada com o CBP é substancialmente inferior ao da suspensão com a BNa (Figura 3.18c), o que é consistente com as diferenças de viscosidade obtidas para as duas suspensões. Por outro lado, como esperado, verifica-se uma diminuição da perda de filtrado das duas suspensões com o aumento do teor em bentonite. Nestas condições, e dado que a massa volúmica e a perda de filtrado da suspensão bentonítica preparada com o CBP cumpriam os requisitos previstos, para produzir a mistura SB com o CBP foi utilizada a suspensão de 2% de CBP. Em relação à mistura SB produzida com a BNa, foi utilizada a suspensão com 5% de BNa, dado que satisfazia os valores habitualmente requeridos nas três propriedades ensaiadas.

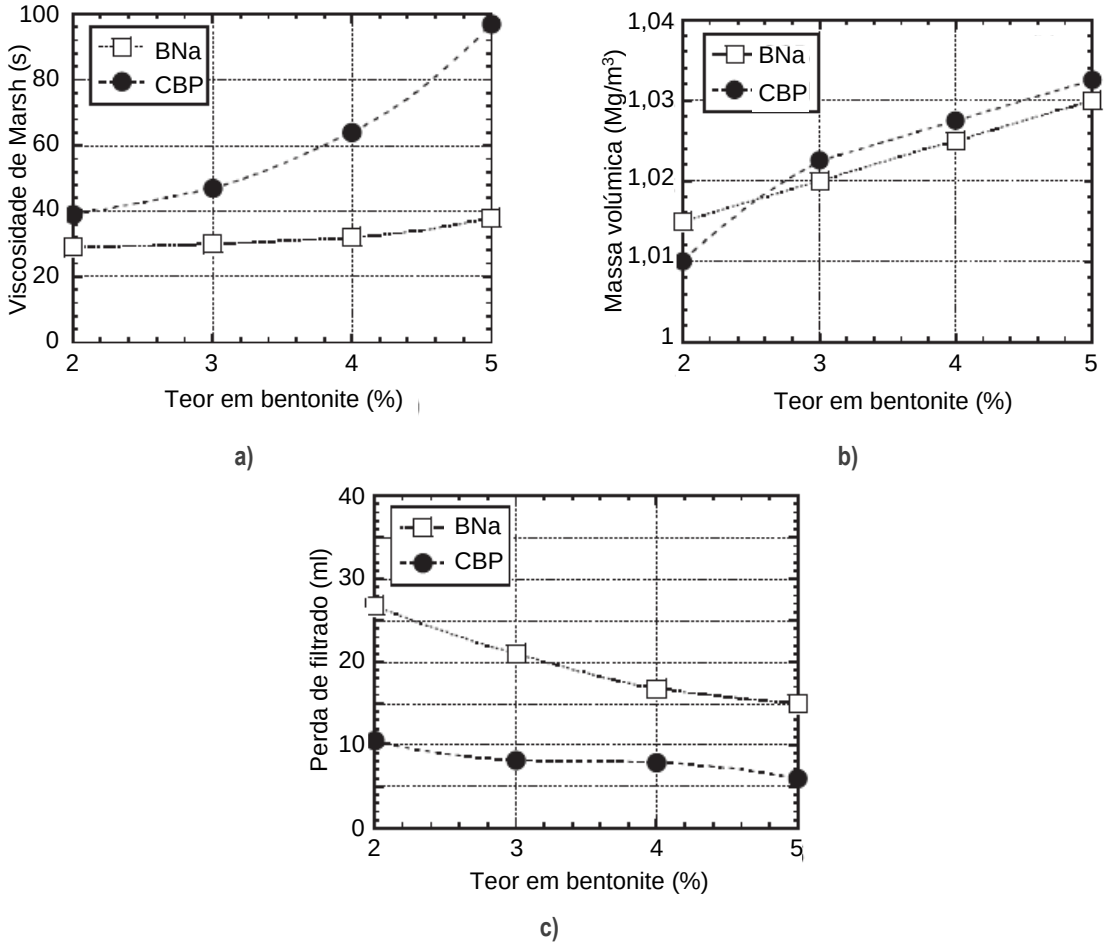


Figura 3.18 – Propriedades das suspensões de bentonite sódica e do compósito bentonite-polímero em função do teor em bentonite: a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

Tendo por base o trabalho de Yeo *et al*. (2005b), onde se verificou que a adição de 5% de bentonite sódica seca a uma areia limpa era suficiente para obter misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, Bohnhoff e Shackelford (2014) produziram três misturas SB. Uma mistura foi preparada com uma suspensão de 5% de bentonite sódica e a adição de 5% de bentonite sódica, em peso, a uma areia utilizada como solo-base (5BNa5), e a segunda mistura foi preparada com uma suspensão de 2% de CBP e a adição de 5% de CBP, em peso, ao solo-base (5CBP2). Na terceira mistura, uma suspensão de 2% de CBP e 2% de CBP, em peso, foram adicionados ao solo-base (2CBP2), considerando que menores quantidades de CBP são economicamente desejáveis, e que baixas percentagens de CBP podem ser suficientes, na base de um esperado melhor comportamento hidráulico do CBP em relação à bentonite sódica (Scalia *et al*., 2011). A Figura 3.19 mostra a variação do abaixamento nas três misturas SB em função do seu teor em água. Observa-se que o teor em água da mistura SB para se obter o valor de abaixamento requerido, ou seja, 125 mm, foi significativamente menor nas misturas preparadas com o CBP, 22,2% com 2CBP2 e 24,2% com 5CBP2, do que na mistura preparada com a bentonite sódica (5BNa5), 40,8%. Os teores em bentonite finais em cada mistura SB foram: 7,1% na mistura preparada com a bentonite sódica (5BNa5), e 5,5% e 2,4% nas misturas 5CBP2 e 2CBP2, respetivamente.

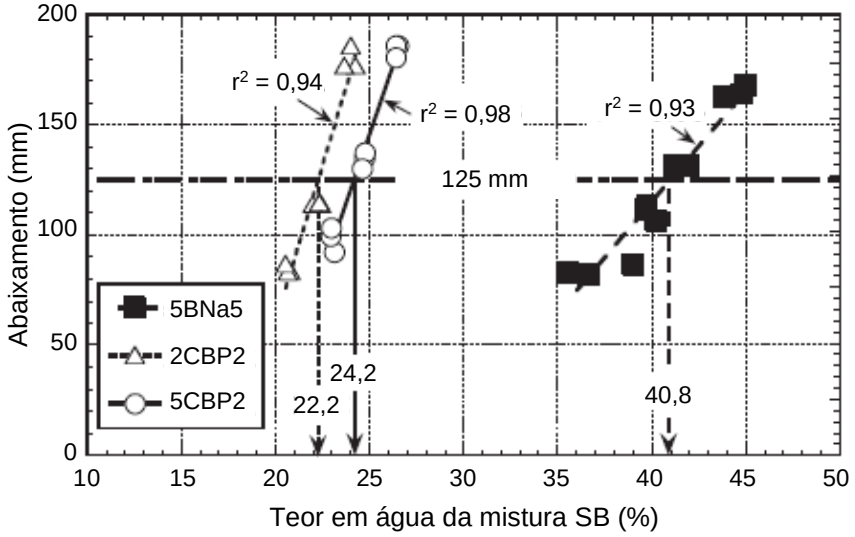


Figura 3.19 – Abaixamento em função do teor em água nas misturas: 5BNa5 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 5% de bentonite sódica e adição de 5% de bentonite sódica, em peso, ao solo-base); 2CBP2 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 2% de CBP e adição de 2% de CBP, em peso, ao solo-base); 5CBP2 (mistura preparada com a suspensão bentonítica contendo 2% de CBP e adição de 5% de CBP, em peso, ao solo-base) (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

3.4.5 Bentonite modificada resistente à água salgada (SW-101)

A bentonite modificada resistente à água salgada, que na língua inglesa se designa *treated salt-resistant bentonite*, é comercializada pela Wyoming Bentonite (Wyo-Ben®, Inc.) com a designação SW-101™. As fichas técnicas do produto (Wyo-Ben, s/da,b), que está patenteado, não informam sobre o processo utilizado na produção da SW-101, mas referem tratar-se de uma bentonite modificada resistente aos contaminantes, e que é particularmente indicada para furações e construção de BV em locais onde possa haver exposição à água do mar, e o comportamento da bentonite sódica não seja o adequado. O desconhecimento dos aditivos químicos utilizados e das condições em que a bentonite sódica e os aditivos químicos são misturados prejudica a interpretação dos resultados obtidos nos ensaios que sejam realizados com a SW-101.

A primeira referência à utilização da SW-101 na construção de uma BV, considerando a bibliografia consultada, está relacionada com a remediação de um local situado em Rocky Mountain Arsenal, no Colorado, EUA (Patton *et al*., 2007). A suspensão bentonítica resultante da mistura de 6% de SW-101 com água subterrânea contaminada local exibiu uma viscosidade de Marsh superior a 120 s, muito superior ao valor habitualmente especificado (Quadro 2.5). Com a mesma percentagem em bentonite sódica e a água contaminada local, a viscosidade de Marsh obtida foi de 34 s, ligeiramente inferior ao que é normalmente requerido. O comportamento atípico da bentonite sódica, que não possibilitou a obtenção de uma suspensão tão viscosa como é habitual, foi atribuído à elevada concentração química da água contaminada utilizada na mistura, cuja dureza e alcalinidade eram, igualmente, elevadas. Para melhorar a trabalhabilidade e maximizar a quantidade de SW-101 na mistura SB, foi adicionada uma reduzida percentagem (< 1%) de lignosulfonato, um desfloculante, atendendo a que era suficiente 4% de SW-101 para as misturas SB serem compatíveis com a água subterrânea contaminada e permitirem obter valores de *k* aceitáveis, ou seja, inferiores a 1×10^{-9} m/s.

Malusis *et al*. (2010a) também estudaram a possibilidade de utilizar a SW-101 em BVSB. Os valores da viscosidade de Marsh em função do teor em SW-101 mostrados na Figura 3.16a, evidenciam um aumento de 36 s para 200 s, quando o teor de SW-101 aumentou de 2% para 5%, em peso, ou seja, a viscosidade de Marsh da suspensão SW-101 era excessivamente elevada para a construção de uma BV com uma percentagem em SW-101 superior a cerca de 3%, o que não é, normalmente, aceitável para se cumprirem outros requisitos, como o da *k*. Para reduzir a viscosidade de Marsh, Malusis *et al*. (2010a) adicionaram um lignosulfonato desfloculante às suspensões com 4% e 5% de SW-101, em peso, mostrando a Figura 3.20 a variação da viscosidade de Marsh com o aumento do lignosulfonato. Com 0,3% de lignosulfonato, a viscosidade de Marsh com 4% de SW-101 diminuiu para cerca de 40 s, e com 5% de SW-101 para cerca de 50 s. Nas restantes propriedades, mostradas na Figura 3.16, ou seja, a massa volúmica e a perda de filtrado, os valores obtidos são comparáveis aos obtidos com a bentonite sódica e com a MSB, e, em acordo, com os valores-limite, tipicamente, definidos pelas especificações.

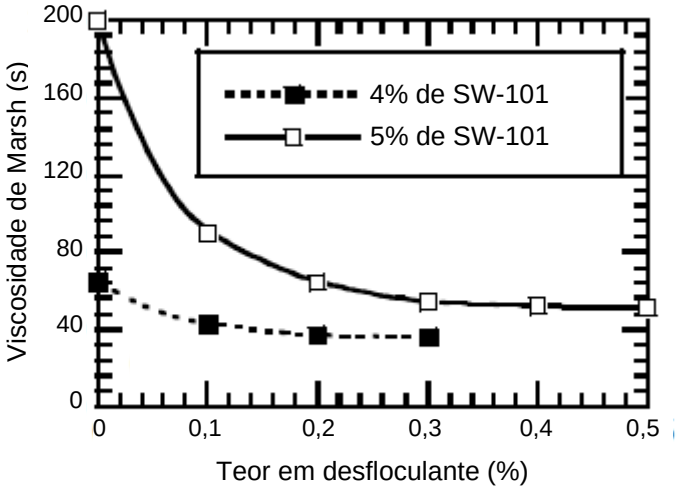


Figura 3.20 – Influência da percentagem do lignosulfonato desfloculante na viscosidade de Marsh da suspensão preparada com a SW-101 (adaptada de Malusis *et al*., 2010a)

3.5 Aditivos

3.5.1 Considerações iniciais

Nesta secção apresentam-se as características dos zeólitos naturais empregues em estudos geoambientais, que de acordo com a recolha bibliográfica efetuada, foram a clinoptilolite e a chabacite, bem como as propriedades físicas das suspensões bentoníticas e das misturas SB avaliadas nas investigações em que estes aditivos foram utilizados. O hexametafosfato de sódio (HMFS, $(NaPO_3)_6$) tem sido utilizado com bentonites cálcicas, com o objetivo de melhorar o seu comportamento e viabilizar a sua utilização nas BVSB, pelo que também se apresentam alguns estudos em que foi avaliado o seu efeito nas propriedades físicas das suspensões bentoníticas e das misturas SB. Sempre que os estudos utilizados o permitiram, comparam-se, para as mesmas propriedades, os resultados obtidos com a bentonite sódica natural. Nos casos em que os estudos avaliaram o comportamento hidráulico das

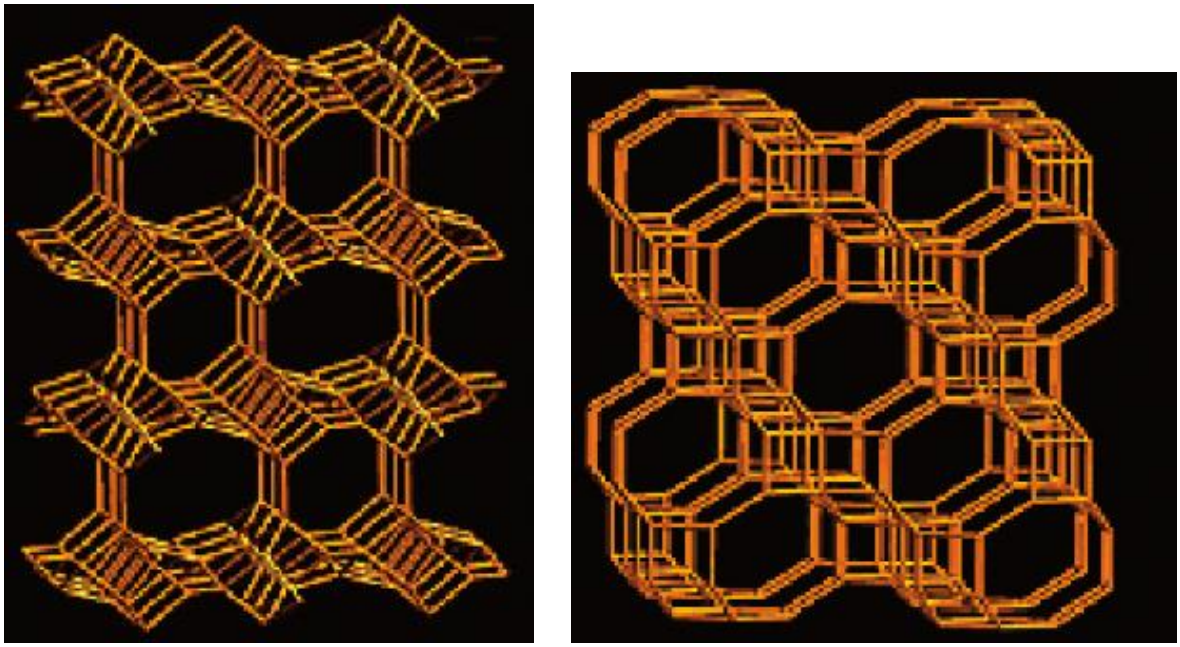
misturas SB produzidas com estes aditivos, os resultados são apresentados e analisados no Capítulo 4, sendo os resultados relacionados com a capacidade de confinamento dos contaminantes apresentados e analisados no Capítulo 5. Até à data são, ainda, reduzidos os estudos relacionados com as BVSB que tenham utilizado estes aditivos.

3.5.2 Zeólitos

A primeira referência a um zeólito natural, a estilbite, foi em 1756, pelo mineralogista sueco Alex Fredrick Cronsted, provindo a sua designação do grego *zeo* (ferver) + *lithos* (pedra), ou seja, "*pedra que ferve*" (Pardal, 2011). Durante dois séculos, aproximadamente, os zeólitos naturais utilizavam-se, apenas, devido à sua beleza. Em 1926 foi reconhecida a capacidade de adsorção dos zeólitos, em particular da chabacite, e no final da década de 40 do século passado, surgiram os primeiros zeólitos artificiais ou sintéticos (Braga e Morgon, 2007). Os zeólitos artificiais são os preferidos pela indústria, quer devido à existência de impurezas indesejáveis nos zeólitos naturais, à variação da sua composição química de um depósito a outro e, inclusive, no mesmo depósito, quer à possibilidade de se desenvolverem zeólitos sintéticos para uma aplicação específica (Braga e Morgon, 2007). Atualmente, a *International Zeolite Association* (IZA, sd) identifica 67 zeólitos naturais e 234 zeólitos artificiais.

Os zeólitos naturais podem ser encontrados numa grande diversidade de ambientes geológicos, mas os jazigos associados às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares, genericamente designados como zeólitos sedimentares, são os que apresentam maior potencial de exploração (Resende *et al*., 2008; Ören *et al*., 2011). No universo dos zeólitos naturais mais utilizados com objetivos geoambientais, a pesquisa bibliográfica efetuada evidenciou que os estudos se focaram na clinoptilolite ($(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6(Al_6Si_{30}O_{72})(H_2O)_{20}$), que pertence ao grupo das espécies mais abundantes, e na chabacite ($(Ca_{0,5},Na,K)_4(Al_4Si_8O_{24})(H_2O)_{12}$), disponível em menores quantidades. A consulta dos dados da exploração mundial dos zeólitos naturais mostra que, em 2021, a produção foi estimada em 1,6 Mt (USGS, 2022b). Os países com produção igual ou superior a 100 mil toneladas, em 2021, são (USGS, 2022b): a Jordânia, com 710 mil toneladas, a Geórgia, com 140 mil toneladas, a Coreia do Sul, com 130 mil toneladas, a Indonésia, com 130 mil toneladas, a Eslováquia, com 120 mil toneladas e a Nova Zelândia, com 100 mil toneladas. Duas das principais empresas produtoras de zeólitos naturais nos EUA estimaram, em 2021, que as reservas existentes no País seriam de 80 Mt, porém, as reservas deverão ser substancialmente superiores (USGS, 2022b). Ainda que não existam dados sobre as reservas mundiais, estima-se que sejam elevadas (USGS, 2022b). Para além de existirem jazidas de zeólitos com reservas significativas, de estarem disponíveis num grande número de países e do custo da sua mineração ser reduzido, as propriedades físico-químicas e estruturais (Kaya e Durukan, 2004; Ören *et al*., 2011; Du *et al*., 2015a), em particular a capacidade de adsorverem os contaminantes, incentivaram a realização de estudos visando a substituição da areia nas misturas com os solos argilosos utilizadas na construção das camadas minerais compactadas dos aterros de resíduos (Kayabali, 1997; Kaya e Durukan, 2004; Ören *et al*., 2011), ou o melhoramento da capacidade de atenuação das BVSB (Evans e Prince, 1997; Evans *et al*., 1997; Du *et al*., 2015a; Hong, 2016), como foi referido, anteriormente.

A capacidade de atenuação dos contaminantes pelos zeólitos, advém da sua CTC e estrutura. Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais rígidas, formadas por tetraedros de AlO_4 e SiO_4, ligados entre si por átomos de O (Pardal, 2011). Devido à substituição isomórfica do Si pelo Al, os tetraedros de AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura dos zeólitos, que são compensadas pela inclusão de catiões, normalmente, de metais alcalinos e alcalino-terrosos (por ex.: Na, K, Ca e Mg) (Almeida, 2011). Estes catiões podem ser permutados com outros catiões, o que confere aos zeólitos a capacidade de adsorverem contaminantes presentes no meio poroso. Comparativamente com os minerais argilosos, em que a CTC varia entre 3 e 150 cmol(+)/kg (Quadro 3.2), a CTC dos zeólitos é muito superior, variando entre cerca de 180 e 400 cmol(+)/kg (Bish, 2013), e não variam de volume com a concentração química das soluções aquosas (Gebremedhin-Haile *et al*., 2003). A estrutura cristalina dos zeólitos em forma de gaiola ou de favos de mel, como ilustra a Figura 3.21 para a clinoptilolite e para a chabacite, é formada por canais que permitem a passagem de moléculas nos espaços intracristalinos. Contudo, a passagem está limitada pelo diâmetro dos poros, ou seja, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino, moléculas cujas dimensões sejam inferiores ao diâmetro dos poros (Pardal, 2011). O diâmetro dos poros é classificado como pequeno, quando a abertura varia entre 3 Å e 4,5 Å, intermédio, entre 4,5 Å e 6 Å e grande, entre 6 Å e 8 Å (Almeida, 2011; Pardal, 2011). Devido a esta característica, os zeólitos são conhecidos como peneiros moleculares (Evans *et al*., 1997; Hong, 2016).



a) **b)**

Figura 3.21 – Estruturas cristalinas dos zeólitos em forma de gaiola ou favos de mel: a) clinoptilolite; e b) chabacite (Ören *et al*., 2011)

Vários estudos foram realizados para avaliar o melhoramento das BVSB tratadas com a clinoptilolite e a chabacite (Evans e Prince, 1997; Evans *et al*., 1997; Hong *et al*., 2012; Du *et al*., 2015a; Hong *et al*., 2016; Hong e Shackelford, 2017a,b; Hong e Shackelford, 2019). Os resultados obtidos sugerem que a presença destes zeólitos nas BVSB podem aumentar a capacidade de confinamento do fluxo de massa dos contaminantes (Evans *et al*., 1997; Hong *et al*., 2012; Hong *et al*., 2016; Hong *et al*., 2017b; Hong e Shackelford, 2019), mas, por outro lado, evidenciam que o aumento da percentagem em zeólito na mistura SB pode aumentar a *k*, reduzindo a capacidade de confinamento hidráulico requerido para as barreiras (Hong *et al*., 2012).

Com o objetivo de avaliarem a influência da clinoptilolite na *k* das misturas SB, Du *et al*. (2015a) misturaram este zeólito (Z), com superfície específica de 242 m^2/g, a uma caulinite (superfície específica de 46 m^2/g), utilizada como solo-base da mistura SB, e a uma bentonite cálcica (BCa, superfície específica de 379 m^2/g). Na suspensão bentonítica foram utilizados 8% de BCa e 92% de água destilada, em peso, obtendo-se uma viscosidade de Marsh de 38 s e uma massa volúmica de 1,038 Mg/m^3. Nas misturas SB, as percentagens base de clinoptilolite foram: sem adição da clinoptilolite, 10%, 20% e 40%, em peso, e a percentagem em BCa em todas as misturas SB foi de 5%, em peso. A adição da suspensão bentonítica às quatro misturas SB foi a necessária para se atingir um valor de abaixamento de 125±5 mm, tendo o valor final da BCa nas quatro misturas sido de cerca de 8% (7,8-8,4%). A Figura 3.22 mostra a variação do teor em água em função do abaixamento nas quatro misturas, observando-se uma relação aproximadamente linear entre as duas propriedades. Verifica-se haver um aumento do teor em água na mistura SB, com o aumento da percentagem em clinoptilolite, para se atingir o mesmo valor do abaixamento.

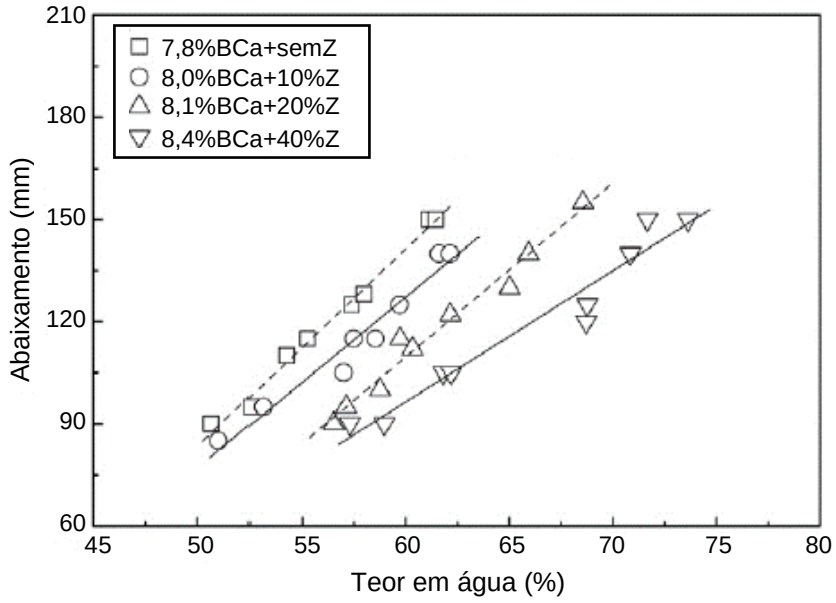


Figura 3.22 – Relação entre o teor em água e o abaixamento das quatro misturas SB (adaptada de Du *et al*., 2015a)

Nos trabalhos realizados por Hong *et al*. (2012), Hong *et al*. (2016), Hong e Shackelford (2017a,b) e Hong e Shackelford (2019), foram incorporados zeólitos nas misturas SB para avaliar, por um lado, se aumentavam a capacidade de retardamento dos contaminantes e, por outro, se não aumentavam o valor de *k*. No conjunto destes trabalhos foram utilizados, para além de uma bentonite sódica, três zeólitos: clinoptilolite e duas chabacites sódicas, designadas por chabacite UB e chabacite LB. No Quadro 3.8 apresentam-se algumas propriedades físicas e químicas destes zeólitos e comparam-se com as respetivas propriedades da bentonite sódica. O interesse pela utilização destes zeólitos, como já foi referido, deve-se à sua elevada CTC, situada na gama 182 cmol(+)/kg (clinoptilolite) a 259 cmol(+)/kg (chabacite LB), exibindo a chabacite UB um valor intermédio (240 cmol(+)/kg), que comparativamente com a CTC da bentonite sódica utilizada, 83,4 cmol(+)/kg, é cerca de duas a três superior. A suspensão bentonítica utilizada na produção das misturas SB foi preparada adicionando 5% de bentonite, em peso, a água da rede. A massa volúmica e a viscosidade de Marsh da suspensão bentontica foram, respetivamente, 1,03 Mg/m^3 e 46 s. A base da mistura SB era constituída por areia e 4% de bentonite, em peso seco, à qual foi adicionada água da rede para se alcançar um teor em água de 4,8%. Previamente à adição da suspensão bentonítica às misturas base já existentes, adicionaram-se 2%, 5% ou 10% de chabacite LB, 5% de chabacite UB, ou 5% de clinoptilolite, em peso seco. A combinação das misturas, sem e com um dos três zeólitos, com a suspensão bentonítica foi efetuada de forma a alcançar-se um valor para o abaixamento de 125±5 mm. Os valores obtidos para o teor em água das misturas SB mostraram que este foi, apenas, ligeiramente influenciado pela adição de 2% a 10% de um dos zeólitos: 41,0% na mistura sem zeólito, e entre 38,1% e 43,0% nas misturas com os zeólitos. A percentagem em bentonite em todas as misturas SB foi de 5,8%, com o objetivo de eliminar esta variável na análise dos resultados obtidos no programa experimental.

Quadro 3.8 – Propriedades físicas e químicas dos três zeólitos e da bentonite sódica utilizados nas misturas SB (adaptado de Hong, 2016)

Propriedade/Classificação	Bentonite sódica	Zeólito		
		Clinoptilolite	Chabacite LB	Chabacite UB
- Limite de liquidez, LL (%)	511,0	48,9	75,2	71,4
- Limite de plasticidade, LP (%)	54,0	31,0	29,2	13,1
- Índice de plasticidade, IP (%)	457,0	17,9	46,0	58,3
- Classificação Unificada de Solos	CH	CL	CH	CH
- Superfície específica (m^2/g)	—	40,0	521,0	350,0
- Capacidade de troca catiónica (cmol(+)/kg)	83,4	182,0	259,0	240,0

Evans *et al*. (1997) avaliaram a *k* de uma mistura de areia, bentonite, com CTC entre 70 cmol(+)/kg e 130 cmol(+)/kg, e chabacite de sódio, com CTC entre 100 cmol(+)/kg e 300 cmol(+)/kg, tendo como referência a *k* de uma mistura de areia e bentonite. No mesmo trabalho procederam à avaliação da capacidade de adsorção do cádmio, Cd, e do zinco, Zn, por misturas de areia, bentonite e chabacite de sódio e de areia, bentonite e chabacite de cálcio, com CTC entre 100 e 300 cmol(+)/kg, tendo como referência a capacidade de adsorção de duas misturas: areia e bentonite, e areia, bentonite e atapulgite. As misturas SB utilizadas para avaliar a *k* e capacidade de adsorção foram preparadas com uma

suspensão de bentonite, constituída por 5% de bentonite, em peso, em 95% de água, cuja viscosidade de Marsh era de 45 s. Esta suspensão bentonítica foi adicionada a quatro misturas de base diferentes, areia-5%bentonite, em peso, areia-5%bentonite-5%atapulgite, em peso, areia-5%bentonite-5%chabacite de sódio, em peso, e areia-5%bentonite-5%chabacite de cálcio, em peso, de modo que cada uma apresentasse um abaixamento entre 75 mm e 150 mm. Conforme foi referido, anteriormente, nos capítulos seguintes apresentam-se o comportamento destas misturas em relação à *k* e à capacidade de adsorção dos componentes químicos selecionados.

3.5.3 Fosfato

A *k* da bentonite cálcica é superior à *k* da bentonite sódica (Yang *et al*., 2017; Yang *et al*., 2018a,b; Yang *et al*., 2019), e a sua capacidade de atenuação dos contaminantes é inferior à da bentonite sódica, dado que a sua CTC também é inferior (Yang *et al*., 2020). Por outro lado, a trabalhabilidade das suspensões de bentonite cálcica é, comparativamente, pior do que a trabalhabilidade das suspensões bentoníticas preparadas com a bentonite sódica (Yang *et al*., 2018a). Contudo, a maior incompatibilidade química da bentonite sódica aos contaminantes do que a bentonite cálcica (Gleason *et al*., 1997), por um lado, e a existência de maiores reservas mundiais de bentonite cálcica (Murray, 2002), por outro, justificou o interesse pela avaliação da viabilidade de se utilizar a bentonite cálcica na construção das BVSB, com o objetivo de suprir a inexistência de bentonite sódica, ou a sua menor quantidade, em alguns países (Fan *et al*., 2014).

Estudos realizados com o HMFS (Yang *et al*., 2017; Yang *et al*., 2018a,b; Yang *et al*., 2020), um reagente não tóxico, utilizado como desfloculante, por exemplo, na análise granulométrica dos solos pelo método de sedimentação, deram indicações que a sua adição a misturas SB preparadas com bentonite cálcica contribuía para a diminuição da *k* e o aumento da capacidade de adsorção dos contaminantes e, deste modo, para o melhoramento do desempenho das BVSB. A seleção do HMFS deveu-se à sua maior eficácia na dispersão da bentonite cálcica do que o trifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) ou o fosfato de tetrassódio ($Na_4P_2O_7$), de acordo com Du *et al*. (2015a).

Com o objetivo de avaliar o efeito da utilização do HMFS na *k* das misturas SB produzidas com a bentonite cálcica (BCa), Yang *et al*. (2017) procederam à realização de ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível, com provetes preparados a partir de misturas SB, com e sem a presença de HMFS. As suspensões bentoníticas foram produzidas a partir da mistura de água da rede com 10% a 30% de BCa, em peso, ou com 10% a 30% de HMFS e BCa, em peso, variando a percentagem em HMFS em relação à BCa, entre 0,5% e 8%, em peso. A massa volúmica da suspensão bentonítica não foi influenciada com o aumento do teor em HMFS, tendo aumentado de 1,06 Mg/m^3 para 1,25 Mg/m^3, com o aumento da percentagem em BCa de 10% para 30% (Figura 3.23a). A gama de valores estipulada para a bentonite sódica situa-se, tipicamente, entre 1,01 Mg/m^3 e 1,05 Mg/m^3 (Quadro 2.5). Ao contrário da massa volúmica, a viscosidade de Marsh e a perda de filtrado foram influenciadas pelo aumento do teor em HMFS. No caso da viscosidade de Marsh, para a mesma percentagem em BCa, o seu valor aumentou com o incremento da percentagem em HMFS (Figura 3.23b), observando-se o oposto com a perda de filtrado (Figura 3.23c). A Figura 3.23b e a Figura 3.23c

também mostram que o aumento da percentagem em BCa nas misturas SB aumenta e diminui, de modo significativo, respetivamente, a viscosidade de Marsh e a perda de filtrado. A suspensão bentonítica com 20% de BCa e 2% de HMFS exibiu os valores de viscosidade de Marsh, de massa volúmica e de perda de filtrado, mais próximos do pretendido (viscosidade de Marsh de 40 s, massa volúmica na gama 1,01 – 1,05 Mg/m^3, e perda de filtrado < 25 ml), respetivamente: 39 s, 1,15 Mg/m^3 e 23 ml. Por este facto, a suspensão bentonítica preparada com 20% de BCa e 2% de HMFS foi a utilizada na produção das misturas SB tratadas com HMFS. No caso das misturas SB com BCa, sem adição de HMFS, como as suspensões bentoníticas preparadas com BCa, sem adição de HMFS, não exibiam valores de perda de filtrado adequados, a suspensão bentonítica foi substituída por água da rede. Para definir o teor em água das misturas SB que permitia alcançar um abaixamento de 125 mm, foram preparadas misturas de areia com 15%, 20% e 25% de BCa, sem incorporação de HMFS e com incorporação de 2% de HMFS, em relação ao peso da bentonite. O teor em água das misturas SB, com idêntica percentagem em BCa, para atingir um abaixamento de 125 mm foi, aproximadamente, idêntico nas misturas SB sem e com incorporação de HMFS. Nas misturas SB com BCa e HMFS, o teor em água variou entre 26,6% e 33,6%, e nas misturas SB com BCa e sem HMFS, o teor em água variou entre 26,3% e 34,0%.

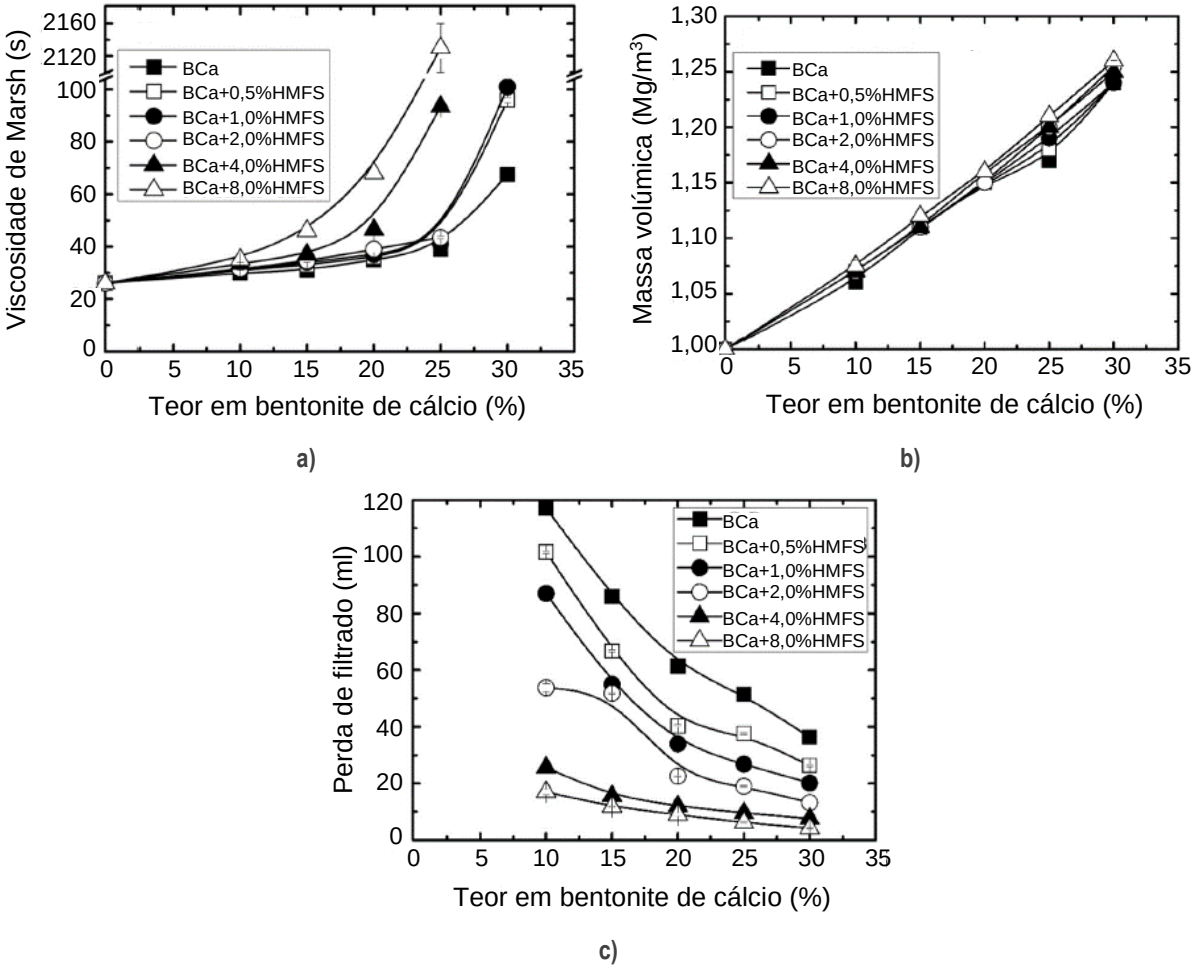


Figura 3.23 – Propriedades das suspensões bentoníticas com diferentes percentagens de hexametafosfato de sódio (HMFS) em função do teor em bentonite cálcica (BCa): a) viscosidade de Marsh; b) massa volúmica; e c) perda de filtrado (adaptada de Yang *et al.*, 2017)

Tendo por base os resultados obtidos por Yang *et al*. (2017), Yang *et al*. (2018b) prepararam uma suspensão bentonítica com 20% de BCa e 2% de HMFS, em peso, e uma segunda suspensão com 5% de bentonite sódica (BNa), em peso. Em ambos os casos foi utilizada água da rede para hidratar as bentonites. Na suspensão com a BNa, a viscosidade de Marsh foi 39 s, a massa volúmica 1,03 Mg/m^3 e a perda de filtrado 14,9 ml, enquanto na suspensão com a BCa e 2% de HMFS, a viscosidade de Marsh foi 39 s, a massa volúmica 1,15 Mg/m^3 e a perda de filtrado 22,6 ml. Na avaliação da trabalhabilidade das duas misturas preparadas, uma de areia e 5,9% de BNa, e a outra de areia, 20% de BCa e 2% de HMFS, verificou-se que o teor em água necessário para se alcançar um valor de abaixamento de 125 mm, era, respetivamente, 35,7% e 30,0%. As duas misturas foram utilizadas para avaliar o seu comportamento hidráulico com uma solução aquosa que simulasse uma água subterrânea contaminada por resíduos da combustão do carvão e com água da rede. Os resultados deste estudo são apresentados e analisados no Capítulo 4.

4 | CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E COMPATIBILIDADE QUÍMICA DAS MISTURAS DE SOLO E BENTONITE

4.1 Introdução

No dimensionamento das barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB) com funções de confinamento dos contaminantes ou de controlo do avanço da intrusão salina, o principal referencial é a condutividade hidráulica, *k*, da mistura de solo e bentonite (SB) utilizada na construção destas estruturas, que deve ser muito baixa, tipicamente, inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s. Como se verificou com outras propriedades geotécnicas, em que os requisitos a cumprir foram definidos com bases empíricas, a exigência de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s para as misturas SB, definida nas décadas de 1970-1980, esteve associada, não só a questões tecnológicas, como, também, à prática. Por um lado, verificou-se que era possível construir as barreiras verticais (BV) com misturas SB em que *k* era inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s (Ruffing e Evans, 2020). Por outro, para valores de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, o transporte dos contaminantes em resposta a um gradiente hidráulico, ou seja, por advecção, começa a ser menos relevante do que em resposta a um gradiente químico, ou seja, por difusão (Rowe *et al*., 2004; Ruffing e Evans, 2020). Passando o transporte dos contaminantes a ser controlado pela difusão quando $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, não se justificava a imposição de um valor de *k* inferior, dado que o impacte no controlo do transporte dos contaminantes através das BV seria pouco significativo (Ruffing e Evans, 2020).

O limiar da *k* das BVSB inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s não dever ser, por isso, ultrapassado, durante a fase de serviço da barreira. Conhecida a dependência do comportamento da bentonite sódica das características químicas do meio envolvente, a compatibilidade química da mistura SB com o subsolo onde vai ser construída a barreira deve ser previamente avaliada, preferencialmente, utilizando o solo escavado da vala e a água subterrânea local ou o fluido que se pretenda confinar (USEPA, 1993). Ryan (1987) e Day (1994) também referiram que constitui uma boa prática avaliar, tanto a compatibilidade da suspensão bentonítica, como a compatibilidade da mistura SB, com a água subterrânea contaminada local. De acordo com Patton *et al*. (2007), a compatibilidade química está relacionada com a influência do meio envolvente contaminado, tanto na *k*, como na durabilidade dos materiais utilizados na construção das BV. O *National Research Council* (NRC, 2007) também manifestou entendimento semelhante, ao referir que o desempenho das BV a médio e a longo prazo depende de alterações que possam ocorrer nas propriedades das misturas SB devido à sua incompatibilidade química com o meio envolvente.

A pesquisa efetuada por Ruffing *et al*. (2018) evidenciou que o tempo de vida útil das BVSB não é normalmente avaliado, mostrando o Quadro 4.1 os valores representativos de diferentes aplicações das BVSB, apresentados por aqueles autores.

Quadro 4.1 – Tempo de vida útil representativo de diferentes aplicações das BVSB (Ruffing *et al*., 2018)

Aplicação	Tempo de vida útil
- Rebaixamento do nível de água subterrânea para estabilização de uma escavação	- 3 meses a 3 anos
- Reabilitação de barragem ou de dique	- 50 anos a 100 anos
- Confinamento geoambiental	- 15 anos a 30 anos
- Confinamento geoambiental permanente	- Dezenas de anos a centenas de anos

Apesar dos tempos de vida útil especificados no Quadro 4.1, não existe uma metodologia de dimensionamento estabelecida para os definir. A forma mais comum de avaliar o desempenho a longo prazo das BVSB em aplicações de confinamento geoambiental é através da realização de ensaios de permeabilidade, em laboratório, com permeâmetros de parede flexível, utilizando os procedimentos previstos, ou equiparados, nas normas ASTM D5084-16a ou ASTM D7100-11R20. A norma ASTM D5084 é utilizada quando se pretende determinar a *k* das misturas SB à água, enquanto a norma ASTM D7100 é utilizada nos casos em que se pretende avaliar a *k* das misturas SB com soluções aquosas contaminadas.

Em situações reais, raramente existem tempo e orçamento suficientes para a realização de ensaios de permeabilidade que permitam avaliar a compatibilidade química das misturas SB a longo prazo, ou seja, até ao estabelecimento dos equilíbrios hidráulico e químico na solução efluente. Não só pela reduzida *k* das misturas SB, como também pelo tempo de transporte dos componentes químicos, quase sempre a uma velocidade inferior à da água, e pelo custo da sua dosagem na solução efluente. Por estas razões, é comum avaliar-se a *k* das misturas SB utilizadas para confinamento de contaminantes, nomeadamente de águas subterrâneas contaminadas, através de ensaios de permeabilidade em que o volume de solução efluente recolhida é equivalente ao dobro do volume de poros do provete ensaiado, ou em alternativa, que se realizem durante dois meses, a que corresponder à menor duração (Ruffing *et al*., 2018). Apesar destas condicionantes práticas, as indicações recolhidas mostram que, na maioria dos casos, as barreiras continuam a comportar-se adequadamente mesmo depois do tempo de vida útil previsto ter sido excedido, não deixando, no entanto, de ser relevante a avaliação periódica do seu desempenho (Ruffing *et al*., 2018).

A aplicação de coeficientes de segurança em relação ao valor de *k* para as BVSB é, igualmente, muito pouco utilizado e documentado (Ruffing *et al*., 2018), em grande parte devido ao dimensionamento das BV ser, maioritariamente, prescritivo, e não em função do desempenho pretendido. Apesar disso, Ruffing *et al*. (2018) consideraram que a *k* das misturas SB obtida em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório deve ser, pelo menos, meia ordem de grandeza inferior ao valor de *k* pretendido para a BV a construir, tendo em atenção a maior uniformidade conseguida nas misturas SB preparadas em laboratório comparativamente com as de campo.

A potencial incompatibilidade química entre as misturas SB produzidas com bentonite sódica e os contaminantes existentes na água subterrânea e/ou no solo contaminado, motivou o interesse pela avaliação do comportamento da bentonite cálcica (Gleason *et al*., 1997; Du *et al*., 2015b) e de bentonites modificadas quimicamente (Patton *et al*., 2007; Malusis *et al*., 2010a; Razakamanantsoa *et*

al., 2012; Bohnhoff *et al*., 2013; Malusis e McKeehan, 2013; Scalia *et al*., 2014; Norris *et al*., 2018), tendo por objetivo o melhoramento da compatibilidade química das misturas SB em meios quimicamente agressivos, como será exposto na secção 4.5 deste capítulo, com base nos resultados de alguns estudos recolhidos na bibliografia. Os estudos realizados tendo como objetivo o melhoramento dos comportamentos hidráulico ou químico das misturas SB com a incorporação dos aditivos referidos na secção 3.5, respetivamente, o hexametafosfato de sódio (HMFS) e os zeólitos naturais, são igualmente apresentados na secção 4.5.

Neste capítulo também se apresentam os fatores que contribuem para influenciar a *k* das misturas SB, designadamente: 1) o aumento do teor em bentonite (Ryan, 1987; Evans, 1994; Rumer e Ryan, 1995), 2) o aumento da quantidade de finos, em geral, e de finos plásticos, em particular (Xanthakos, 1979; D'Appolonia, 1980; Evans, 1993; Rumer e Ryan, 1995), 3) a tensão efetiva (Ruffing, 2009; Evans e Huang, 2016), 4) a compatibilidade química com os contaminantes (Rumer e Ryan, 1995; Evans *et al*., 1995), e 5) a resistência aos ciclos de molhagem e de secagem (Evans 1993; Rumer e Ryan, 1995).

4.2 Variação da condutividade hidráulica nas barreiras verticais de solo e bentonite

A *k* das BVSB tende a variar mais de local para local do que as outras propriedades geotécnicas das misturas SB (Britton e Filz, 2007). As razões para a variabilidade de *k* das BVSB foram agrupadas por Britton *et al*. (2005a) em três categorias: 1) variação das características da mistura SB utilizada no preenchimento da vala, 2) existência de defeitos na barreira, gerados durante a escavação da vala e o seu preenchimento com a mistura SB, e 3) alterações na barreira após a construção, designadamente por fatores ambientais.

A primeira categoria está associada, sobretudo, à variação das propriedades dos solos escavados ao longo da vala ou em manchas de empréstimo (Evans, 1993). Evans (1994) referiu que é importante, por isso, avaliar a variação das propriedades dos solos utilizados, para prever, adequadamente, a gama de valores de *k* que se podem obter na mistura SB.

Os defeitos na barreira, pertencentes à segunda categoria, podem ser de dois tipos (Evans, 1993): 1) formação de aglomerações ou de níveis com solos grosseiros que se desprendam das paredes da vala ou com partículas grosseiras que sedimentaram na suspensão bentonítica, e 2) ocorrência de níveis de suspensão bentonítica que fica retida entre a mistura SB já existente na vala e a que está a ser introduzida. Barvenik e Ayres (1987, citada em Britton e Filz, 2007) também fizeram referência à possibilidade de o encastramento da BV no substrato de reduzida permeabilidade, não ser o adequado, ou não ter sido, mesmo, executado, como foi ilustrado na Figura 2.6.

A variabilidade de *k* devida aos efeitos associados à terceira categoria pode não se manifestar mesmo depois de decorrido bastante tempo após a construção, os quais, também, podem ser de difícil deteção e antecipação (Britton e Filz, 2007). Evans (1993) referiu que os efeitos associados aos fatores ambientais podem estar relacionados com as interações químicas dos materiais da barreira com o meio envolvente contaminado e com os ciclos de molhagem e de secagem e/ou de gelo e de degelo. Outra

fonte responsável pela variabilidade da *k* das misturas SB é o aumento da tensão efetiva com a profundidade (Ruffing, 2009; Evans e Huang, 2016; Barlow, 2018).

Os ciclos de molhagem e de secagem, em particular, foram reconhecidos como uma preocupação, pela capacidade de alterarem a capacidade de confinamento das BV a médio e a longo prazo (NRC, 2007). A principal razão destes ciclos é a flutuação do nível de água subterrânea, que pode dever-se a causas naturais ou antropogénicas, e expor uma parte significativa da barreira (Malusis *et al*., 2011).

Malusis *et al*. (2011) avaliaram, em laboratório, o efeito, potencialmente prejudicial, do ciclo de molhagem e de secagem de misturas SB na sua *k*. As duas misturas SB foram preparadas combinando uma areia fina, sem finos e mal graduada, uma suspensão bentonítica e uma bentonite sódica na percentagem necessária à obtenção dos teores totais seguintes: 2,7% (mistura SB1) e 5,6% (mistura SB2). Inicialmente, as misturas SB foram consolidadas em edómetro, sob uma tensão efetiva de 24 kPa, por um período mínimo de 24 horas. Com a aplicação desta tensão efetiva, os autores pretenderam simular as baixas tensões que normalmente existem nas BVSB até pequenas profundidades, ou seja, onde o ciclo de molhagem e de secagem é mais provável de ocorrer. Depois da conclusão da fase de consolidação dos provetes, foram realizados os ensaios de permeabilidade com água da rede. Estes provetes de referência não foram sujeitos a ciclos de molhagem e de secagem, mas foram sujeitos ao mesmo procedimento de manuseamento dos provetes submetidos aos ciclos de molhagem e de secagem, ou seja, carregamento, medição de *k*, remoção do provete (com o anel) do edómetro, medição do seu peso e das dimensões, reposição no edómetro e do carregamento, e medição de *k*. Verificou-se que o valor final da *k* da mistura SB2 ($2{,}0 \times 10^{-10}$ m/s, média de três provetes), após quatro manuseamentos, não se alterou em relação ao valor inicial ($2{,}2 \times 10^{-10}$ m/s, média de três provetes), indicando que não havia influência do manuseamento no comportamento hidráulico dos provetes. Nos provetes da mistura SB1 também não se verificaram alterações ao valor inicial de *k* ($7{,}4 \times 10^{-10}$ m/s, média de dois provetes) nos dois primeiros manuseamentos, registando-se um ligeiro aumento de *k* nos dois últimos manuseamentos (valor final igual a $6{,}4 \times 10^{-9}$ m/s, média de dois provetes). Nos provetes sujeitos aos ciclos de molhagem e de secagem foram aplicadas tensões de sucção de 50 kPa, 150 kPa e 400 kPa na mistura SB1, e de 50 kPa, 400 kPa e 700 kPa na mistura SB2. Depois da secagem às tensões referidas, os provetes (com o anel) foram recolocados no edómetro, resubmergidos com água e recarregados com a tensão efetiva de 24 kPa, por um período mínimo de 24h, antes de voltar a ser reavaliada a *k* com água da rede. Contrariamente ao observado nos provetes de controlo, em alguns dos provetes sujeitos aos ciclos de molhagem e de secagem, os valores de *k* aumentaram em várias ordens de grandeza, dependendo da mistura SB, do número de ciclos e da tensão de sucção aplicada. Nos provetes secos a 50 kPa, a *k* da mistura SB1 não se alterou, ou essa alteração foi pouco relevante, nos dois primeiros ciclos, enquanto na mistura SB2 não houve alteração da *k* nos quatro primeiros ciclos. O valor mais elevado da *k* da mistura SB1, em relação à *k* inicial ($k = 6{,}6 \times 10^{-10}$ m/s, média de três provetes), ocorreu após o terceiro ciclo ($k = 2{,}5 \times 10^{-7}$ m/s, média de três provetes), aproximadamente três ordens de grandeza, que diminuiu para cerca de uma ordem de grandeza após o quinto, e último, ciclo de secagem ($k = 5{,}3 \times 10^{-9}$ m/s, média de três provetes), demonstrando a existência de alguma resiliência, segundo Malusis *et al*. (2011). No caso da mistura SB2, após sete ciclos de secagem, a *k* manteve-se dentro de

uma ordem de grandeza inferior (k = 1,7 x 10^{-9} m/s, média de dois provetes) em relação à inicial (k = 2,2 x 10^{-10} m/s, média de três provetes). Com a aplicação das tensões de sucção igual ou superiores a 150 kPa, na mistura SB1, a k aumentou cerca de três ordens de grandeza após dois ciclos, não se registando variações significativas até ao final, ou seja, até ao quinto ciclo. Na mistura SB2, com tensões igual ou superiores a 400 kPa, a k também aumentou cerca de três ordens de grandeza, mas apenas após decorrerem três ciclos. A k consistentemente elevada exibida pelos provetes após os sucessivos ciclos, indica que o comportamento hidráulico das misturas SB foi prejudicado pelas tensões de sucção impostas e que não era reversível, mesmo depois de percolado o equivalente a vários volumes de poros dos provetes, tipicamente, 8 a 30. O conjunto de resultados obtidos mostrou que a k dos provetes da mistura SB1, com 2,7% de bentonite, era, geralmente, mais suscetível à secagem do que a k da mistura SB2, com 5,6% de bentonite. Os autores concluíram que o ciclo de molhagem e de secagem poderá contribuir para a degradação da capacidade de confinamento das BVSB na secção que se situar na zona de flutuação do nível piezométrico. A relevância desse impacte dependerá, no entanto, de várias condições específicas do local, nomeadamente, da extensão da barreira sujeita ao ciclo de molhagem e de secagem, do número e da periocidade dos ciclos de molhagem e de secagem, e das propriedades hidráulicas e de retenção da humidade da mistura SB e do subsolo confinante.

Evans (1994) também observou a influência dos ciclos de molhagem e de secagem na k de uma BVSB em serviço. Nos ensaios de permeabilidade, realizados com permeâmetros de parede flexível, os provetes preparados a partir de amostras recolhidas em secções da barreira com idades compreendidas entre quatro e dez anos, foram percolados com água da rede. Os valores de k dos provetes recolhidos 1 m acima do nível de água subterrânea foram cerca de 50 a 100 mil vezes superiores à k dos provetes coletados 1 m abaixo do nível de água subterrânea. As maiores diferenças entre os valores de k foram obtidas nos provetes recolhidos na secção mais antiga da barreira.

Segundo Britton e Filz (2007), nas BV perimetrais utilizadas em combinação com um gradiente hidráulico que promova a percolação da água subterrânea para o interior da área onde se encontra a água subterrânea contaminada, é preferível garantir uma distribuição uniforme da k da barreira requerida para o confinamento, do que alcançar o confinamento através de um baixo valor médio da k. Para exemplificar esta afirmação, aqueles autores consideraram uma barreira em que 25% da sua área apresentava um valor de k de 1 x 10^{-8} m/s, devendo a k nos restantes 75% ser suficientemente reduzida para a k média da barreira ser, pelo menos, igual a 1 x 10^{-9} m/s. Nestas condições, a velocidade de percolação seria menor em 75% da área da barreira, mas o fluxo dos contaminantes por difusão não seria diferente, a não ser que se aumentasse o gradiente hidráulico para aumentar o fluxo de água subterrânea para a área contaminada através das secções da barreira em que o valor de k é mais elevado. Contudo, o volume de água subterrânea contaminada a extrair e a tratar seria mais elevado para se manter o nível de proteção ambiental que seria proporcionado pela barreira com valor de k uniforme, e aumentaria os custos das operações de remediação. Por isso, as especificações, as atividades construtivas e os programas de garantia de qualidade da construção devem dar mais importância à obtenção de uma barreira com valor de k uniforme do que à construção de uma barreira que assegure um desempenho equivalente através do valor médio de k (Britton e Filz, 2007).

4.3 Ensaios de laboratório e de campo na avaliação da condutividade hidráulica

4.3.1 Considerações iniciais

A determinação da *k* das BVSB pode ser efetuada através da realização de ensaios de laboratório ou de campo. Os ensaios de laboratório podem ser efetuados em permeâmetros de parede flexível, semelhantes ao equipamento do ensaio triaxial, ou em permeâmetros de parede rígida, adaptando o equipamento do ensaio de consolidação, ou com um dispositivo que utiliza um molde equivalente ao do ensaio de compactação Proctor, ainda que, habitualmente, com menor altura (Daniel *et al*., 1985; Sharma e Lewis, 1994; Kang e Shackelford, 2009). No campo, a *k* é habitualmente obtida em ensaios *slug* ou *Lefranc*, em ensaios de bombagem ou em ensaios de dissipação durante a utilização do piezocone (Britton, 2001; Barlow e Malusis, 2018).

Usualmente, a *k* das misturas SB é obtida em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório, quer com provetes obtidos a partir de amostras preparadas em laboratório ou recolhidas antes da introdução da mistura na vala (USEPA, 1993). Idealmente, os provetes devem ser ensaiados com uma tensão efetiva de consolidação previamente definida e equivalente à suportada pela mistura SB na barreira. A execução de sondagens na barreira construída, permite, quer a recolha de amostras indeformadas, a partir das quais se preparam os provetes para a realização dos ensaios de permeabilidade em laboratório, quer a realização de ensaios de permeabilidade no campo. No entanto, tanto num caso, como no outro, os ensaios limitam-se, maioritariamente, a trabalhos de investigação (Barlow e Malusis, 2018). Apesar disso, existem razões suficientes para justificar o interesse pela avaliação da permeabilidade das BVSB após a sua construção, quer com base em ensaios de campo, quer em ensaios de laboratório (Barlow e Malusis, 2018). Algumas dessas razões são as seguintes: a) as tensões de consolidação dos provetes ensaiados em laboratório não serem representativas do estado de tensão existente no campo, e b) existirem fatores que podem influenciar a *k* da barreira ao longo do tempo, como por exemplo, os ciclos de molhagem e de secagem, as deformações e a compatibilidade química com o meio, cujas consequências só podem ser plenamente avaliadas com a realização de ensaios de campo, preferencialmente, ou em laboratório, utilizando provetes preparados a partir de amostras indeformadas recolhidas na barreira.

4.3.2 Ensaios de laboratório

Os ensaios de permeabilidade podem ser realizados com provetes preparados a partir de amostras remexidas ou de amostras indeformadas. No primeiro caso, as amostras são recolhidas na mistura SB, antes da sua colocação na vala. As amostras indeformadas são coletadas com amostradores em furos efetuados na barreira.

Um inconveniente das amostras remexidas é a necessidade de remisturar a mistura SB durante a montagem do provete, para expulsar o ar. Este procedimento pode redistribuir a bentonite no provete mais uniformemente do que na amostra originalmente recolhida e resultar numa diminuição da *k*. A influência do remeximento da mistura SB na *k* foi observada durante a construção da BVSB para o

confinamento da contaminação gerada a partir da lixeira de Gilson Road, New Hampshire, nos Estados Unidos da América (EUA), onde foram depositados resíduos perigosos (USEPA, 1987a). Na BVSB foram recolhidas 11 amostras indeformadas, a partir das quais foram preparados 11 provetes, para a realização de ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível. No final dos ensaios, os provetes foram desmontados e a mistura SB foi remisturada. Nos ensaios de permeabilidade posteriormente realizados, onde foi aplicada a mesma tensão de consolidação, observou-se uma redução da *k*, por vezes, em uma ordem de grandeza, relativamente à *k* obtida nos provetes preparados a partir das amostras indeformadas. Foi concluído que o remeximento da mistura SB em laboratório uniformizou a mistura SB preparada no campo, contribuindo, dessa forma, para a redução da *k*.

Os principais problemas com a utilização das amostras indeformadas em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório são os seguintes (Daniel e Choi, 1999, citada em Britton, 2001): 1) a mistura SB é, tipicamente, deformável e o material amostrado é, por isso, muito sensível a perturbações, e a amostra pode ser danificada durante os processos de amostragem, de manuseamento e de transporte, 2) se a barreira não for vertical, ou se a furação na barreira não for vertical, a amostragem pode ser efetuada em material que não pertence, em parte, ou na totalidade, à barreira, e 3) antes de se proceder à amostragem da mistura SB, deve decorrer o tempo necessário para haver consolidação, atrasando a obtenção do valor de *k*. Contrariamente às amostras remexidas, uma variável que não contribuirá para influenciar os resultados, caso não exista a perturbação da amostra indeformada, é a alteração da distribuição da bentonite na amostra, uma vez que esta não é remexida.

Os permeâmetros utilizados nos ensaios de permeabilidade são classificados em duas categorias: permeâmetros de parede rígida (ou fixa) e permeâmetros de parede flexível. Os três ensaios laboratoriais indicados por Daniel e Choi (1999, citada em Britton, 2001) para determinar a *k* das misturas SB remexidas são os seguintes: 1) ensaios em edómetro, com função de permeâmetro e em filtro-prensa da API modificado, no que se refere à categoria dos permeâmetros de parede rígida, e 2) ensaios em câmaras semelhantes às câmaras dos ensaios triaxiais, quando se trata dos permeâmetros de parede flexível. As amostras indeformadas, são, preferencialmente, ensaiadas em permeâmetros de parede flexível.

Os ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede rígida apresentam as principais vantagens seguintes: 1) baixo custo, 2) simplicidade, 3) compatibilidade com uma ampla gama de componentes químicos utilizados nas soluções aquosas, e 4) não ser necessária a aplicação de tensões de confinamento elevadas (Daniel *et al*., 1985; Daniel e Choi, 1999, citada em Britton, 2001). As principais desvantagens são: 1) o controlo das tensões no provete é incompleto, 2) impossibilidade de proceder à medição de deformações no provete, na maioria dos permeâmetros, 3) dificuldade em moldar o provete ao molde, quando não é diretamente preparado no molde, 4) possibilidade de haver percolação preferencial na interface entre o provete e o molde, e 5) o grau de saturação do provete não é controlado (Daniel *et al*., 1985; Daniel e Choi, 1999, citada em Britton, 2001).

As principais vantagens dos ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível são: 1) minimização da percolação preferencial na interface entre o provete e a membrana flexível, 2) controlo das tensões aplicadas no provete, 3) medição das deformações no provete, 4) controlo da

saturação do provete, e 5) utilização de provetes preparados a partir de amostras indeformadas recolhidas em sondagens (Daniel *et al*., 1985; Daniel e Choi, 1999, citada em Britton, 2001). As principais desvantagens são: 1) custo mais elevado, 2) maior complexidade, 3) dificuldade de preparar provetes com as misturas SB, tipicamente moles, 4) problemas de compatibilidade química entre a membrana flexível e algumas soluções químicas utilizadas na percolação dos provetes, e 5) necessidade de aplicar tensões de confinamento elevadas, quando os gradientes hidráulicos também são elevados (Daniel, *et al*.1985; Daniel e Choi, 1999, citada em Britton, 2001).

Comparativamente, conclui-se que os ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível permitem não só controlar o grau de saturação, como minimizar a percolação preferencial na interface provete-membrana, devido à aderência da membrana ao provete, em resultado da tensão de consolidação aplicada. No entanto, é referido haver maior facilidade em produzir os provetes das misturas SB nos permeâmetros de parede rígida do que nos permeâmetros de parede flexível (Britton, 2001).

As percolações preferenciais entre o provete e a parede rígida do molde, só raramente podem representar um problema quando se ensaiam materiais compressíveis, como os solos argilosos e as misturas SB, com cargas axiais de pelo menos 50 kPa (Daniel, 1994). Porém, as fugas podem prejudicar, de forma relevante, os resultados dos ensaios de permeabilidade efetuados com solos rijos ou muito compactos, ou quando a carga axial não é suficientemente elevada.

Edil e Erickson (1985) conceberam um programa de ensaios laboratoriais com provetes de areia e bentonite compactados, e observaram que em ensaios realizados de forma adequada, os valores de *k* obtidos em permeâmetros de parede flexível e de parede rígida eram de ordem de grandeza semelhante. A Figura 4.1 também evidencia que pode existir uma boa correlação entre valores de *k* obtidos em permeâmetros de parede flexível e de parede rígida (Daniel, 1994). Barlow e Malusis (2018, citando Ayres, 1982), também referiram que a *k* das misturas SB não foi influenciada pela utilização de permeâmetros de parede rígida ou de parede flexível, retirando a mesma conclusão de Edil e Erickson (1985) e de Daniel (1994), ou seja, deveria dar-se mais atenção aos procedimentos de execução dos ensaios de permeabilidade do que ao tipo de permeâmetro utilizado.

Atendendo a que as BVSB com funções de contenção geoambiental estão, habitualmente, em contacto com meios contaminados, pode haver incompatibilidade química entre a mistura SB e a solução percolante que procura simular essa contaminação, e haver a retração do provete, tendo Mitchell e Madsen (1987) referido que, nestas condições: 1) os ensaios efetuados em permeâmetro de parede rígida, que utilizem um molde de compactação Proctor, sem carregamento, sobrestimam a *k*, devido à percolação preferencial entre o provete e o molde, 2) os ensaios efetuados em permeâmetro de parede flexível podem subestimar a *k*, uma vez que a tensão de consolidação aplicada pode mascarar o efeito da retração do provete, e 3) os ensaios em que o edómetro é utilizado como permeâmetro, proporcionam as melhores condições para se avaliarem, quantitativamente, os efeitos das alterações volumétricas do provete sob carregamentos representativos dos existentes no campo (Mitchell e Madsen, 1987). Shackelford *et al*. (2000) recomendaram, contudo, a realização dos ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível, considerando que o contacto entre a membrana

e o provete minimiza a potencial percolação preferencial na interface entre o provete e a parede rígida do molde.

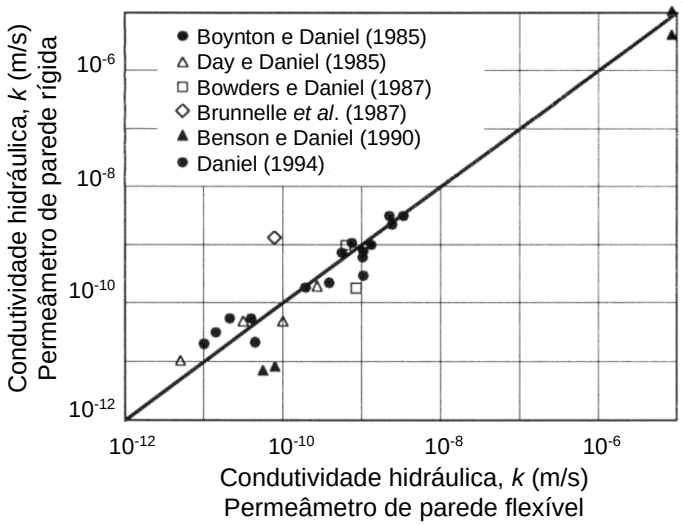


Figura 4.1 – Comparação de valores de condutividade hidráulica obtidos em ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível e de parede rígida (adaptada de Daniel, 1994)

Os ensaios de permeabilidade efetuados com o filtro-prensa da API modificado, tipicamente utilizados para controlar a qualidade da mistura SB durante a construção das BV (Filz *et al*., 2001), são relativamente rápidos, baratos e podem proporcionar informação relevante sobre a qualidade da mistura SB, geralmente a tempo de se efetuaram ajustes à sua composição, caso exista necessidade (Britton, 2001). Evans (1994) verificou a relação entre os valores de *k* obtidos com o filtro-prensa da API modificado e com o permeâmetro de parede flexível (Figura 4.2), em dois casos de estudo. Os dados mostraram a necessidade de serem estabelecidas correlações específicas para cada local, para que os ensaios de permeabilidade realizados no filtro-prensa da API modificado pudessem ser utilizados como ensaios de controlo de qualidade das misturas SB preparadas no campo (Evans, 1994).

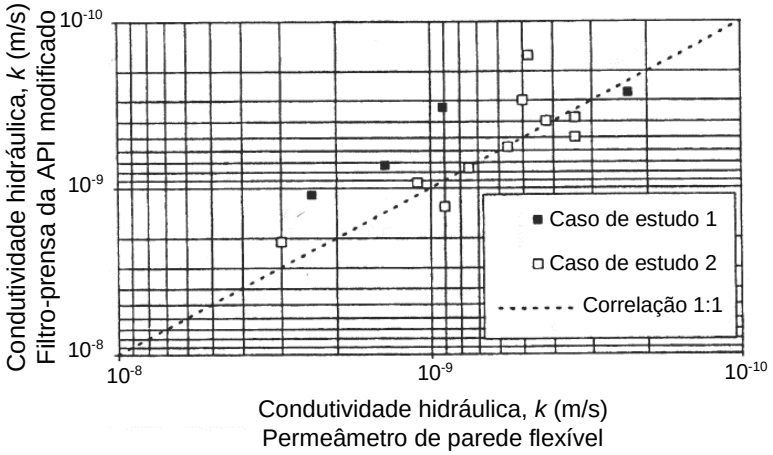


Figura 4.2 – Comparação dos valores da condutividade hidráulica obtidos nos ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível e no filtro-prensa da API modificado (adaptada de Evans, 1994)

4.3.3 Ensaios de campo

Uma grande desvantagem da determinação da *k* em ensaios laboratoriais é a dimensão do provete, que representa uma muito pequena percentagem do volume da BV, e, por isso, é questionável a sua representatividade nos casos em que o valor de *k* é influenciado pelo volume ensaiado (Britton, 2001). As determinações da *k* com provetes preparados em laboratório podem subestimar o valor da *k* da BV, dada a experiência evidenciar que o valor de *k* diminui com a redução do volume ensaiado (Filz *et al*., 2003). Além disso, os ensaios de laboratório efetuados com provetes preparados a partir de amostras remexidas não são adequados para verificar a existência de defeitos na barreira gerados durante o preenchimento da vala com a mistura SB ou para avaliar as eventuais alterações que ocorram após a construção (Barlow e Malusis, 2018).

A *k* das BVSB no campo pode ser avaliada através da realização de ensaios *slug* ou *Lefranc* num piezómetro ou num furo de monitorização previamente instalado ao centro do alinhamento longitudinal da barreira (Britton *et al*., 2005b; Choi e Daniel, 2006a,b; Lim *et al*., 2014; Malusis e Barlow, 2020). Os ensaios *slug* ou *Lefranc* têm a vantagem de avaliar um volume mais representativo do material na BV do que as amostras ensaiadas em laboratório e puderem ser realizados em quantidade relativamente elevada, dado o seu baixo custo (Britton *et al*., 2005b; Choi e Daniel, 2006a). No ensaio *slug* ou *Lefranc* é gerada uma variação instantânea do nível de água no furo, registando-se, seguidamente, a sua subida ou a sua descida, até que o nível retorne à condição estática. Contudo, a interpretação dos dados do ensaio é complexa, porque os resultados são influenciados pela compressibilidade da mistura SB, pela proximidade das paredes da vala ao furo, e pela presença da película de filtração, entre outros fatores (Britton *et al*., 2005b; Choi e Daniel, 2006b). Choi e Daniel (2006b) demonstraram que o efeito dominante no valor da *k* de uma BVSB é a compressibilidade da mistura SB.

Os ensaios de bombagem podem realizar-se a carga variável ou a carga constante, bombeando água de furos existentes num dos lados da BVSB, e medindo a variação do nível de água subterrânea em furos localizados próximos da barreira, em ambos os lados. Filz e Mitchell (1996) afirmaram que podem existir dificuldades na interpretação dos ensaios de bombagem devido à heterogeneidade do subsolo, que pode mascarar a influência das características da barreira nos resultados obtidos. No caso de uma BV que está a confinar uma superfície extensa, a área do substrato geológico utilizado para o encastramento da barreira, normalmente um aquitardo, pode ser significativa relativamente à área da barreira. Neste caso, o rebaixamento do nível de água subterrânea na área delimitada pela barreira também estabelece um gradiente hidráulico através do aquitardo, que pode contribuir com um caudal não desprezável para a área confinada. A quantificação deste caudal pode ser complexa e difícil, e, caso não seja quantificada adequadamente, pode ser responsável por um erro significativo na avaliação da *k* da BV (Filz e Mitchell, 1996). Evans (1994) referiu que a heterogeneidade do subsolo, muitas vezes, também dificulta retirar conclusões sobre a integridade da BV.

A determinação da *k* das BV com o piezocone pode efetuar-se interrompendo o avanço do piezocone na BV, e registando, ao longo do tempo, a dissipação do excesso de pressão na água dos poros, gerada com a cravação do piezocone. Uma desvantagem do piezocone é a possibilidade de a cravação provocar suficiente perturbação na estrutura da barreira para alterar a sua *k* (Daniel e Choi, 1999, citada

em Britton, 2001). Takai *et al*. (2016) avaliaram a fiabilidade da utilização do piezocone na avaliação da *k* das BVSB, comparando a *k* obtida com o piezocone e em provetes ensaiados no permeâmetro de parede flexível. As misturas SB foram preparadas com duas areias diferentes, 10% de suspensão bentonítica, em peso, e diferentes proporções de bentonite seca (25, 50 ou 100 kg/m^3). Os ensaios de dissipação durante a utilização do piezocone foram realizados num cilindro com 1 m de altura e 0,82 m de diâmetro interno, previamente preenchido com as diferentes composições das misturas SB. Os valores de *k* obtidos mostraram uma boa correlação com os obtidos no permeâmetro (Figura 4.3), sendo a diferença inferior a uma ordem de grandeza. Os autores concluíram que os ensaios de dissipação efetuados com o piezocone podem ser um método adequado para avaliar o desempenho hidráulico das BVSB.

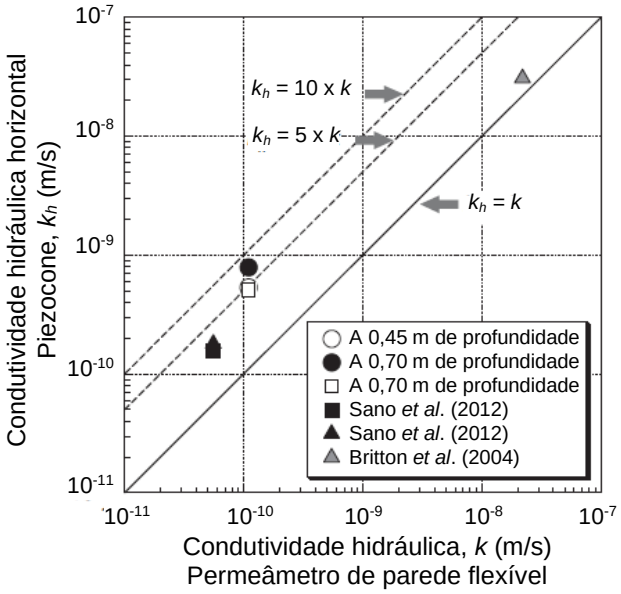


Figura 4.3 – Comparação dos valores da condutividade hidráulica obtidos com o piezocone e com o permeâmetro de parede flexível (adaptada de Takai *et al*., 2016)

Com o objetivo de avaliar a eficácia de vários métodos na determinação da *k* das misturas SB, Britton *et al*. (2004) ensaiaram três protótipos de BVSB, com as dimensões seguintes: 20,4 m de comprimento, 2,8 m de profundidade e 0,6 m de espessura. Os cinco métodos utilizados foram: 1) ensaios no filtro-prensa da API modificado (FP) com provetes preparados de amostras remexidas, 2) simulação de um ensaio de bombagem, para determinação da *k* média global da barreira, 3) ensaios *slug* em piezómetros, 4) ensaios com o piezocone, e 5) ensaios em edómetro (ED) com provetes preparados de amostras indeformadas. Os valores de *k* obtidos na mistura SB, com os diferentes métodos, mostraram a sequência seguinte:

$$k_{\text{FP(remexidas)}} < k_{\text{ED(indeformadas)}} < k_{\text{piezocone}} < k_{slug} < k_{\text{bombagem}}$$

Os fatores que mais contribuíram para a diferença observada nos valores de *k* foram o remeximento da amostra nos ensaios realizados com o filtro-prensa da API modificado e o volume da amostra (Britton *et al*., 2004). Como foi mencionado, anteriormente, o remeximento da amostra redistribuiu a bentonite de forma mais uniforme na mistura SB, principalmente, nos casos em que parte da bentonite foi adicionada seca. Nos outros métodos, em que a remoldagem e a perturbação da mistura SB foi evitada

ou minimizada, o valor de *k* aumentou à medida que o volume da amostra aumentou. Excluindo os ensaios com o filtro-prensa da API modificado, onde o valor de *k* foi influenciado pelo remeximento da amostra, a Figura 4.4 mostra uma tendência aproximadamente linear entre o logaritmo de *k* e o logaritmo do volume da amostra. Esta relação pode ser explicada pela heterogeneidade da distribuição da bentonite na mistura SB e pela possibilidade de os ensaios que envolvem menor volume de material terem sido menos influenciados pelas zonas com menor teor em bentonite, onde a *k* da mistura SB é mais elevada.

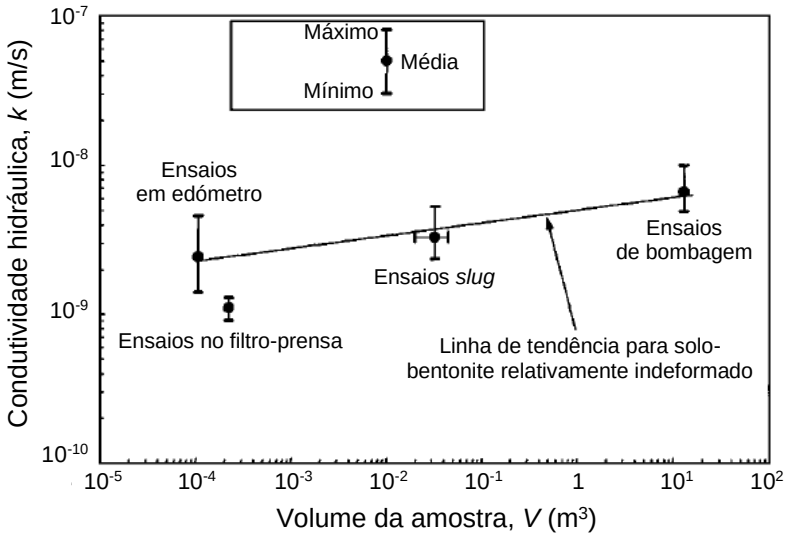


Figura 4.4 – Influência do volume da amostra na condutividade hidráulica da mistura SB (adaptada de Britton *et al*., 2004)

Barlow e Malusis (2018) avaliaram, no campo e em laboratório, a *k* da mistura SB utilizada na construção de um trecho experimental de uma BV com 200 m de comprimento, 7 m de profundidade e 0,9 m de espessura. A mistura SB foi preparada a partir de um solo areno-argiloso local e de uma suspensão de bentonite de sódio (5-6% de bentonite, em peso) para se alcançar um abaixamento de 75-150 mm. Para determinar a *k* da barreira no campo, foram realizados ensaios *slug* a profundidades variando entre 3 m e 6 m. Em laboratório foi utilizado um permeâmetro de parede flexível para ensaiar amostras remexidas, recolhidas na mistura SB preparada no campo, e amostras indeformadas, recolhidas na barreira com um amostrador Shelby. Os provetes ensaiados foram consolidados com tensões efetivas variando entre 6,9 kPa e 34,5 kPa, determinando-se, para cada escalão de carregamento, a *k* de acordo com a norma ASTM D5084. Foram realizados, igualmente, ensaios de permeabilidade em permeâmetro de parede rígida, de grande diâmetro (150 mm), com provetes preparados, igualmente, a partir de amostras remexidas recolhidas na mistura SB preparada no campo. Os provetes foram ensaiados com tensões de confinamento variando entre 3,5 kPa e 21,7 kPa, resultantes do seu carregamento no topo. Segundo Barlow e Malusis (2018), os resultados apresentados na Figura 4.5 indicam que os valores de *k* obtidos nos ensaios *slug* e nos ensaios de laboratório com o permeâmetro de parede rígida tendem, no geral, a ser ligeiramente superiores aos valores de *k* determinados no permeâmetro de parede flexível, para tensões efetivas de ordem de grandeza semelhante, e que existe algum efeito de escala, associado aos maiores volumes de material nos ensaios *slug* e nos ensaios realizados com os permeâmetros de parede rígida.

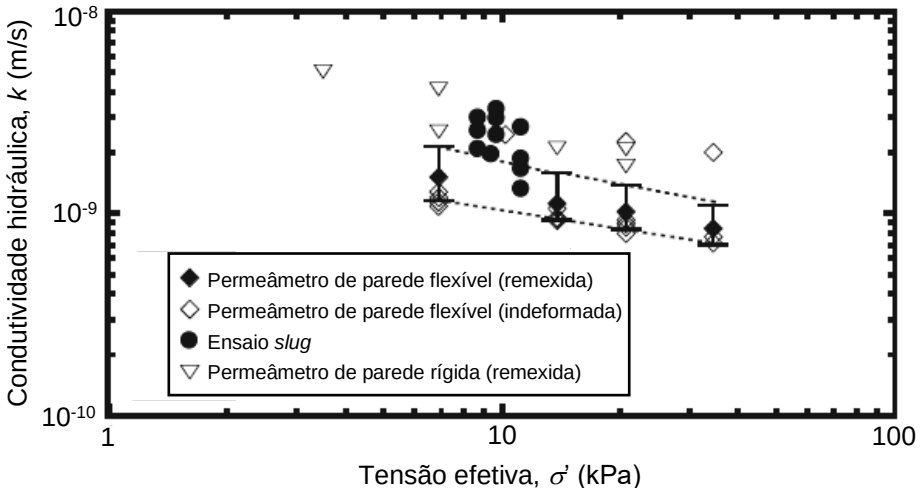


Figura 4.5 – Variação da condutividade hidráulica da mistura SB em função da tensão efetiva (adaptada de Barlow e Malusis, 2018)

4.4 Fatores com influência na condutividade hidráulica das barreiras verticais de solo e bentonite

4.4.1 Tipo de solo

A composição granulométrica do solo utilizado nas misturas SB é, reconhecidamente (D'Appolonia, 1980; Ryan, 1987; Evans, 1994; Evans e Huang, 2016; Evans *et al*., 2022), um fator essencial à obtenção de uma $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. Contudo, a gama da percentagem em finos considerada adequada para se atingir este requisito não é consensual.

Ryan (1987) e Ryan e Day (2003) referiram a necessidade da mistura SB conter, pelo menos, 15% a 20% de finos, para ser eficaz. Em USEPA (1984) considerou-se que a percentagem em finos devia situar-se entre 20% e 40%, porém, em USEPA (1993), a percentagem ideal de finos indicada situava-se entre 10% e 30%, menos conservativa, portanto, que a anterior. A gama de percentagem em finos considerada por Evans *et al*. (2022) é, claramente, a mais ampla entre as referenciadas na bibliografia consultada. Segundo aqueles autores, a percentagem em finos mínima e máxima deve situar-se entre 15% e 80%, respetivamente. A percentagem em finos requerida pelas especificações TNRCC (1997) e USACE (2022), respetivamente, 20% a 30% e 20% a 40%, situa-se próxima das gamas referidas por Ryan (1987), USEPA (1984; 1993) e Ryan e Day (2003).

A importância da granulometria do solo na *k* das misturas SB foi ilustrada por D'Appolonia (1980). A Figura 4.6 mostra a relação entre *k* e a percentagem em bentonite adicionada a solos-base com diferentes granulometrias. As misturas SB geradas a partir dos solos grosseiros (areia e cascalho) bem graduados, com 10-25% de finos, não-plásticos, caracterizam-se por uma *k* várias ordens de grandeza superior à das misturas de areia com mais finos (30-50%), plásticos ou não-plásticos. A menor *k* do solo-base, traduz-se numa menor *k* da mistura SB, para a mesma percentagem em bentonite adicionada. Observa-se, igualmente, que para a mesma percentagem em bentonite, a redução da *k* da

mistura SB é mais acentuada nos solos-base com maior *k* inicial, principalmente, até percentagens em bentonite adicionada de cerca de 2%.

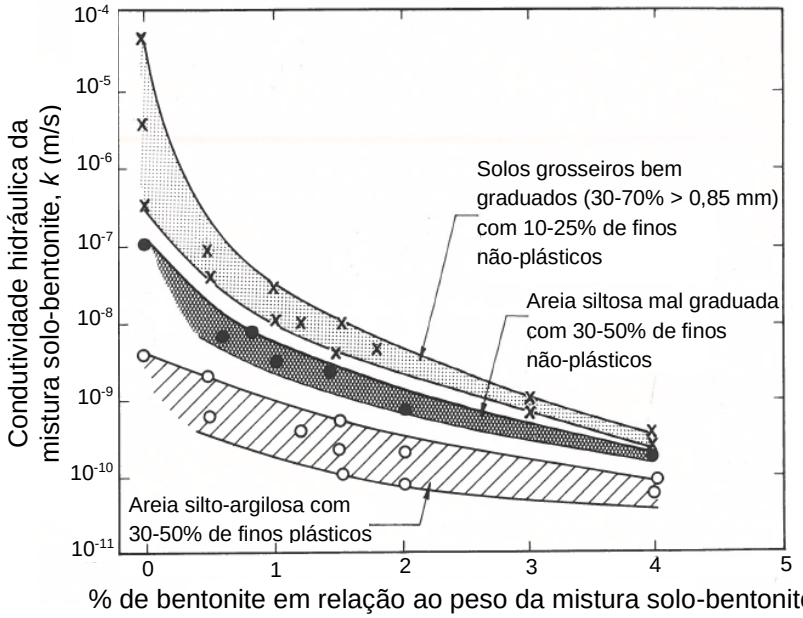


Figura 4.6 – Relação entre a condutividade hidráulica e a percentagem em bentonite adicionada a solos-base com diferentes composições granulométrica para gerar misturas SB (adaptada de D'Appolonia, 1980)

D'Appolonia (1980) representou, também, a variação da *k* de um grande número de misturas SB em função da percentagem em finos (Figura 4.7). As misturas SB foram preparadas, apenas, adicionando a suspensão bentonítica necessária para se obterem valores do abaixamento entre 50 mm e 150 mm, não tendo havido, por isso, adição de bentonite seca. Observa-se a formação de duas famílias de curvas distintas, sendo os finos plásticos mais eficazes na redução da *k* das misturas SB do que os finos não-plásticos ou de baixa plasticidade.

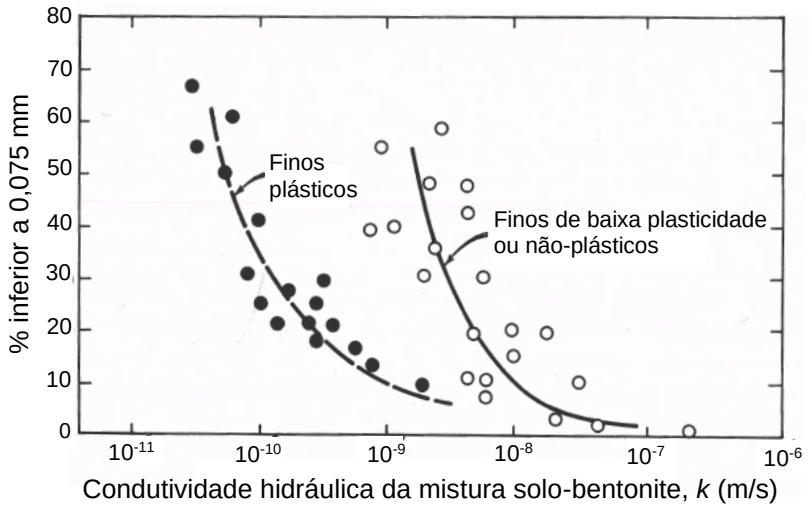


Figura 4.7 – Relação entre a condutividade hidráulica de misturas SB e a percentagem em finos, plásticos e de baixa plasticidade ou não-plásticos (adaptada de D'Appolonia, 1980)

A influência do tipo de solo-base utilizado na *k* das misturas SB foi, igualmente, analisada por Ryan (1987). A Figura 4.8 mostra a variação da *k* de diferentes misturas SB, obtida em diferentes projetos, em função da percentagem em finos argilosos ou em finos siltosos, sem adição de bentonite seca. Verifica-se que a presença dos finos argilosos é mais eficaz na obtenção de misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, e que a correlação entre *k* e a percentagem em finos diminui com o aumento da percentagem destes.

Ryan (1987), tendo em conta a amplitude da dispersão na relação entre a *k* e o teor em finos das misturas SB, concluiu que a relação entre estas duas propriedades não se pode generalizar, e que os ensaios de permeabilidade devem efetuar-se em cada projeto. Evans (1994) reforçou este entendimento, ao afirmar que os dados apresentados por Ryan (1987) excluem a possibilidade de estimar a *k* das misturas SB apenas com base no teor em finos.

Num projeto não especificado por Evans (1994), foi estudada a *k* de um solo com cerca de 20% de cascalho, 70% de areia e 10% de silte, misturado com diferentes percentagens de um solo argiloso (Figura 4.9). A adição de apenas 20% deste solo argiloso foi suficiente para reduzir a *k* de 1×10^{-7} m/s para 5×10^{-10} m/s, abaixo do valor requerido no projeto (1×10^{-9} m/s). Foi igualmente notado, que ensaiando apenas o solo argiloso, o valor de *k* obtido, ou seja, 3×10^{-10} m/s, era praticamente igual à *k* da mistura obtida com a adição de 20% deste solo ao solo-base.

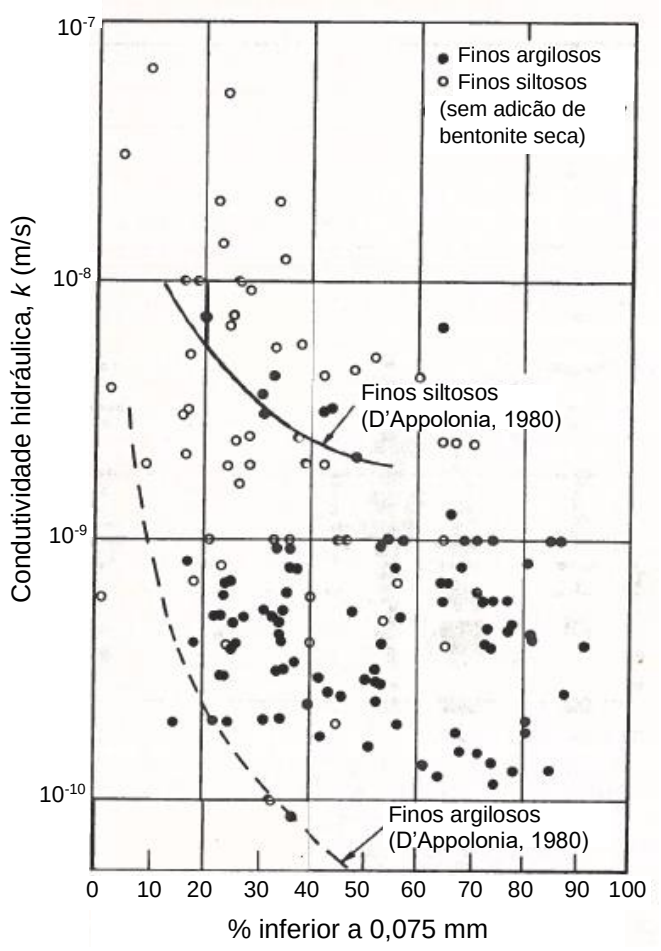


Figura 4.8 – Condutividade hidráulica de misturas SB versus percentagem em finos argilosos e em finos siltosos, sem adição de bentonite seca (adaptada de Ryan, 1987)

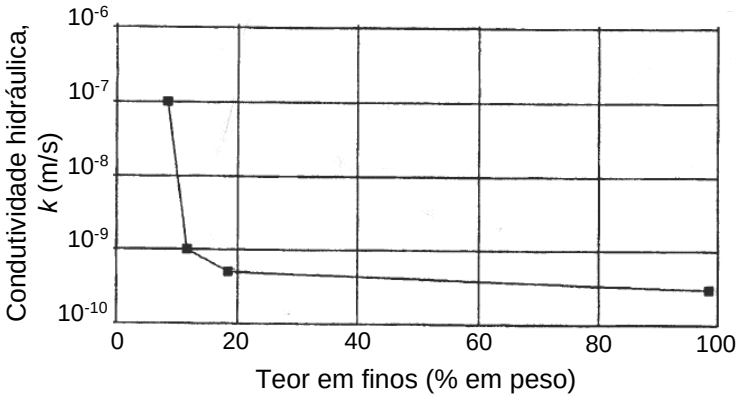


Figura 4.9 – Variação da condutividade hidráulica do solo-base em função da percentagem em solo argiloso adicionado (adaptada de Evans, 1994)

Nos casos em que é necessário adicionar bentonite, normalmente seca, à mistura SB para se alcançar a *k* requerida, pode ser mais vantajosa a sua substituição por solos finos, dada a dependência da expansibilidade da bentonite de sódio das características químicas do meio envolvente.

Partindo do princípio de que as misturas SB devem apresentar *k* e compressibilidade reduzidas, e manter um desempenho adequado ao longo do tempo de vida útil da barreira, LaGrega *et al*. (2010) especificaram, para as misturas SB, a gama granulométrica representada na Figura 4.10, representativa de solos bem graduados. Uma ilustração esquemática da arrumação idealizada por Evans *et al*. (2022) para estes solos é apresentada na Figura 4.11. Com esta configuração da mistura SB, a influência das condições ambientais do meio envolvente que pudessem reduzir a expansibilidade da bentonite, seria mitigada, dado que o reduzido diâmetro dos poros, impediria um aumento acentuado de *k*. A composição granulométrica apresentada na Figura 4.10 também promove um bom contato partícula a partícula, reduzindo a compressibilidade da mistura SB (Evans *et al*., 2022). Apesar do fuso granulométrico mostrado na Figura 4.10 equivaler a condições granulométricas ótimas, Evans *et al*. (2022) referiram que foram utilizados solos na preparação de misturas SB com curvas granulométricas não pertencentes àquele fuso, que apresentaram, igualmente, um desempenho adequado.

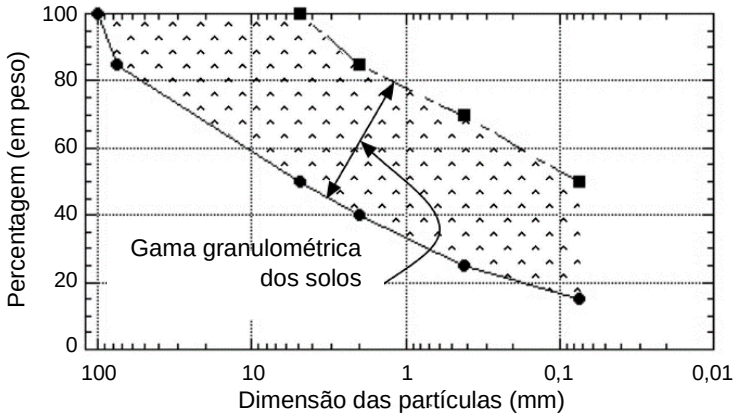


Figura 4.10 – Gama granulométrica dos solos-base favorável ao comportamento das misturas SB (adaptada de LaGrega *et al*., 2010)

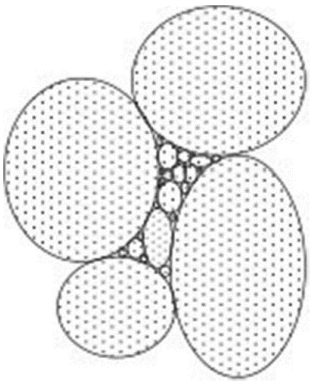


Figura 4.11 – Representação esquemática da arrumação das partículas idealizada para as misturas SB (Evans *et al*., 2022)

Evans e Huang (2016) avaliaram a *k* de quatro misturas SB produzidas a partir de três solos-base diferentes, em que os teores em finos eram 7%, 42% e 78%. Todos os solos foram, inicialmente, misturados com suspensão bentonítica, preparada com 5% de bentonite, em peso, e 95% de água da rede. Para gerar as misturas SB adicionaram-se as percentagens de bentonite seca seguintes: 0, 1%, 3% e 5%, em peso. A Figura 4.12 mostra a *k* das misturas SB, ensaiadas em edómetro, sob uma tensão de confinamento de 96 kPa, em função do teor em finos no solo-base. A maior amplitude de variação de *k* com o teor em finos ocorreu nas misturas SB sem adição de bentonite. Contrariamente ao que era de esperar, nas misturas sem adição de bentonite, a *k* mais fraca, e inferior a 1 x 10^{-9} m/s, não foi obtida com o solo-base com maior percentagem em finos, 78%, mas com a percentagem intermédia, 42%, o que segundo os autores corresponderá a um resultado anómalo. Independentemente do teor em finos no solo-base, em todas as misturas SB em que a percentagem em bentonite seca adicionada foi de 3% ou 5%, a *k* foi inferior a 1 x 10^{-9} m/s.

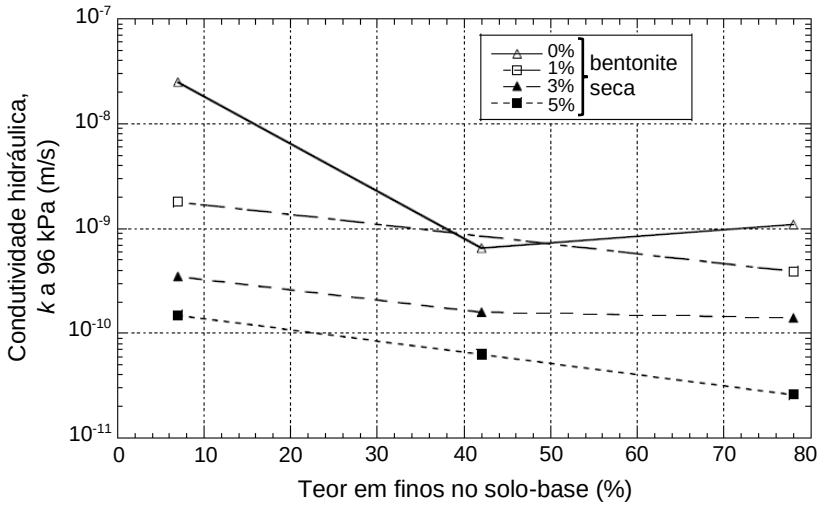


Figura 4.12 – Influência do teor em finos no solo-base e do teor em bentonite seca adicionada na condutividade hidráulica das misturas SB (adaptada de Evans e Huang, 2016)

4.4.2 Teor e tipo de bentonite

Como se referiu, anteriormente, a bentonite é largamente utilizada nas BV com funções de confinamento de contaminantes. Foi mencionado, igualmente, que, maioritariamente, as bentonites empregues são as bentonites sódicas, mas também se utilizam as bentonites cálcicas, ou as bentonites cálcicas ativadas com sódio e, mais recentemente, as bentonites modificadas quimicamente.

A bentonite sódica é utilizada mais extensivamente nas misturas SB, devido à sua maior expansibilidade e menor *k*, quando em contacto com água. Em contacto com água, a bentonite cálcica é menos expansiva e mais permeável do que a bentonite sódica, porém, alguns estudos evidenciaram que quando exposta a soluções aquosas contaminadas, a bentonite cálcica é mais estável do que a bentonite sódica (Gleason *et al*., 1997).

Apesar do teor em bentonite sódica nas misturas SB depender da granulometria do solo-base, e, principalmente, do teor em finos, a sua percentagem varia, tipicamente, entre 0 e 5%, em peso, segundo Ryan (1987), e entre 2% e 4%, em peso, segundo Sharma e Lewis (1994). Segundo D'Appolonia (1980), variando a quantidade de bentonite sódica na mistura SB, entre 0,5% e 1,5%, em peso, a *k* diminui de uma ordem de grandeza.

Na Figura 4.13 apresenta-se a relação obtida por Ryan (1987) entre a *k* de misturas SB e a percentagem em bentonite seca adicionada, baseada em dados obtidos com amostras recolhidas no campo, em 30 projetos de BVSB. Apesar do tipo de bentonite adicionada não ser referido, admite-se que a larga maioria, se não a totalidade dos projetos, terão utilizado bentonite sódica. Segundo o autor, apenas foi considerada a bentonite seca por ser facilmente quantificada no campo, enquanto a quantidade adicionada com as suspensões bentoníticas é mais dificilmente verificável. Apesar da dispersão de valores, segundo Ryan (1987) existe uma aparente correlação entre a redução da *k* dos solos-base e a adição de uma quantidade relativamente pequena de bentonite nas misturas SB, bem como uma diminuição da *k* média e do desvio à *k* média, com o aumento do teor em bentonite.

Ryan e Day (2003) referiram, com base na experiência adquirida na construção de BVSB, que o teor em bentonite adicionado à mistura SB com a suspensão bentonítica se situa, geralmente, na gama de 0,5% a 1,5%, em peso seco, e que o teor de bentonite seca adicionada pode variar entre 0-3%. Esta percentagem poderá, no entanto, ser mais elevada, dependendo do exigido pelas especificações em cada projeto. Evans *et al*. (2022) afirmaram que, dependendo da granulometria do solo-base e da *k* requerida, habitualmente 1 x 10^{-9} m/s, como vem sendo referido, a suspensão bentonítica pode ser suficiente. Caso contrário, adiciona-se mais cerca de 1% a 3% de bentonite seca à mistura SB, à semelhança do proposto por Ryan e Day (2003).

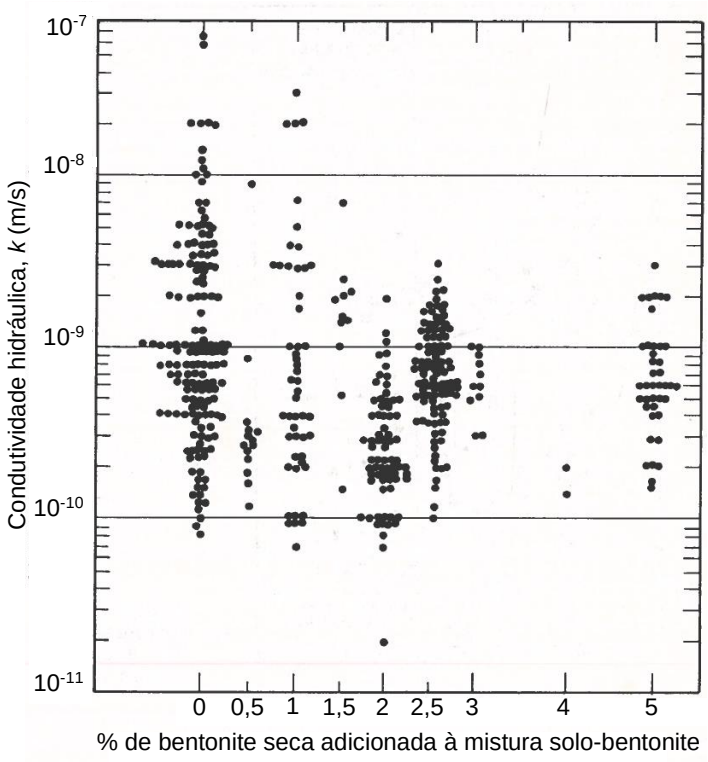


Figura 4.13 – Condutividade hidráulica de misturas SB em função do teor em bentonite (adaptada de Ryan, 1987)

No estudo de Evans e Huang (2016), já mencionado, também foi avaliada a influência do teor em bentonite seca na *k* das misturas SB, ensaiadas em edómetro, para uma tensão de confinamento de 96 kPa. Como mostra a Figura 4.14, a *k* das misturas SB diminui com o aumento do teor em bentonite, independentemente do teor em finos, mas a influência da adição da bentonite foi maior na mistura SB em que a percentagem em finos no solo-base era menor (7%). Também se observa que nas misturas SB com percentagem intermédia e elevada em finos, ou seja, 42% e 78%, respetivamente, não era necessário adicionar bentonite para a *k* ser inferior ou igual a 1 x 10^{-9} m/s, enquanto na mistura com fraca percentagem em finos (7%), a *k* inferior a 1 x 10^{-9} m/s só era alcançada com a adição de 3% e 5% de bentonite.

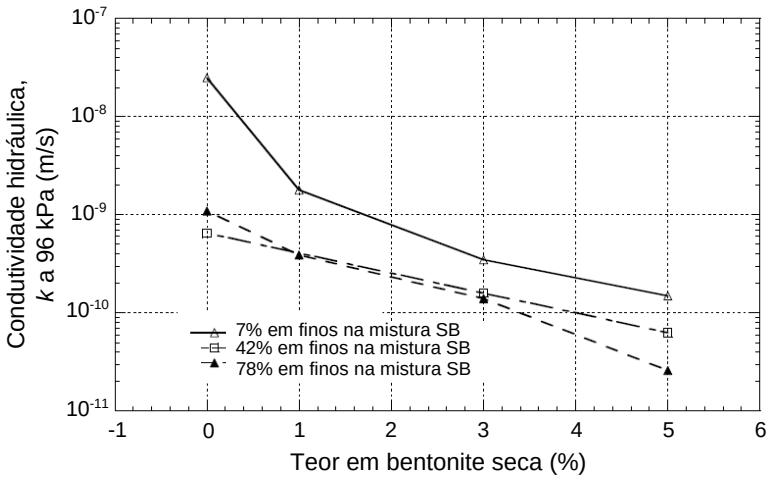


Figura 4.14 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB, preparadas a partir de solos-base com diferentes teores em finos, em função do teor em bentonite seca (adaptada de Evans e Huang, 2016)

A influência da variação do teor de três bentonites, exploradas em províncias chinesas, na *k* de misturas SB preparadas com areia mal graduada, sem finos, foi estudada por Jin *et al*. (2021) em ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível. Os autores, que não referiram as características das bentonites utilizadas, nem as tensões de confinamento empregues, observaram que a variação da *k* em função do teor em bentonite era diferente nas três misturas SB e que era necessário adicionar mais de 3% de bentonite, em peso, na mistura do provete 1 e mais de 5% de bentonite, em peso, nas misturas dos provetes 2 e 3, para se alcançarem os requisitos exigidos nas aplicações geoambientais, ou seja, *k* inferior ou igual a 1 x 10^{-9} m/s (Figura 4.15). O gráfico indica, também, que o a adição de 10% de bentonite não contribuiu para diminuições relevantes na *k*. A Figura 4.16 mostra que se atinge uma porosidade mínima nas misturas SB para um dado teor em bentonite, e que com o aumento do teor em bentonite, a porosidade das misturas SB também aumenta. Com base nos resultados representados na Figura 4.15 e na Figura 4.16, Jin *et al*. (2021) concluíram que, enquanto o teor em bentonite é inferior ao teor em que se obtém a porosidade mínima, a *k* das misturas SB diminui mais rapidamente, contudo, observa-se que apenas no provete 3 essa observação corresponderá ao representado. Os autores também referiram que a continuação do aumento do teor em bentonite, resulta numa diminuição mais lenta da *k* da mistura SB, mas a porosidade aumenta. Até se alcançar a porosidade mínima, a estrutura da mistura SB é controlada pelos contactos entre as partículas da areia, com a bentonite a preencher os espaços vazios. Para teores em bentonite superiores, a bentonite começa a envolver as partículas de areia e a controlar a estrutura da mistura SB.

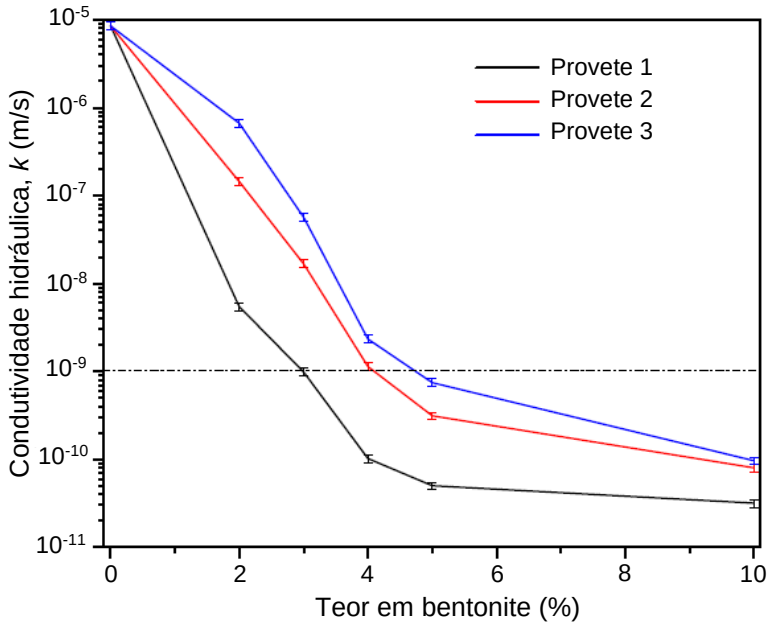


Figura 4.15 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB em função do teor em bentonite (adaptada de Jin *et al*., 2021)

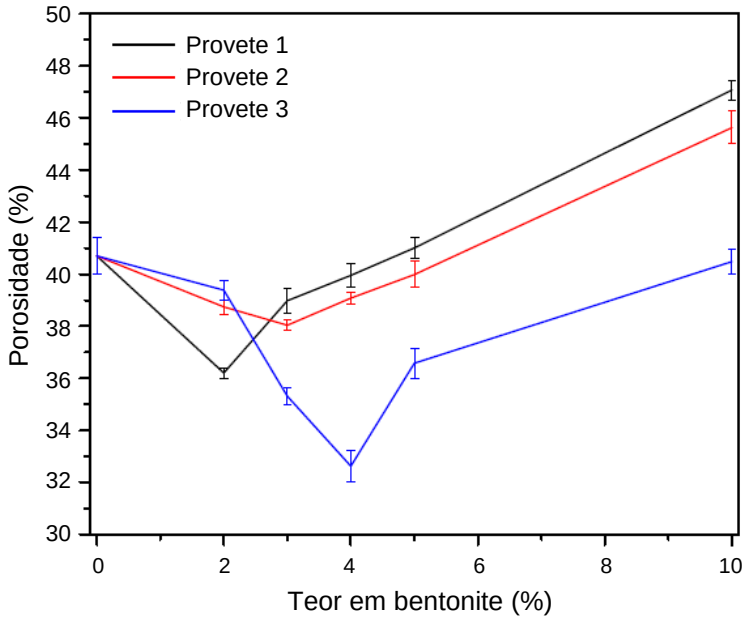


Figura 4.16 – Influência do teor em bentonite na porosidade das misturas SB (adaptada de Jin *et al*., 2021)

4.4.3 Índice de vazios e tensão efetiva

Dada a compressibilidade das misturas SB, o seu índice de vazios diminui com o aumento da tensão de consolidação, mostrando a Figura 4.17 a relação linear obtida por Mesri e Olson (1971, citada em Shackelford *et al*., 2000) entre o logaritmo de *k* e o logaritmo do índice de vazios de uma bentonite percolada com uma solução aquosa de 0,01 M de cloreto de sódio, NaCl. O mesmo gráfico mostra, também, a relação linear obtida por Petrov e Rowe (1997, citada em Shackelford *et al*., 2000) para as duas grandezas, em ensaios com geocompósitos bentoníticos (GB), percolados por soluções aquosas de diferentes concentrações de NaCl.

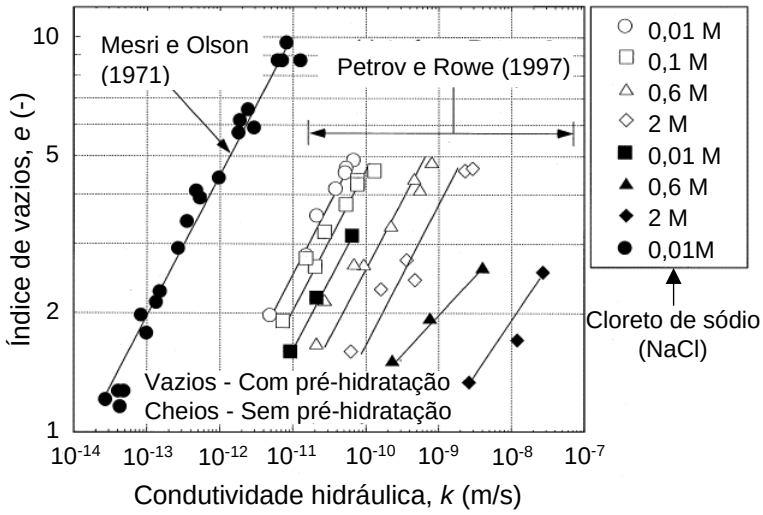


Figura 4.17 – Variação do logaritmo da condutividade hidráulica de bentonites, percoladas com soluções de diferentes concentrações de cloreto de sódio, em função do logaritmo do índice de vazios (adaptada de Shackelford *et al*., 2000)

A influência da tensão efetiva na *k* das misturas SB foi verificada por Ruffing (2009) numa BVSB construída na Pensilvânia (Figura 4.18), evidenciando a importância de se conhecer o estado de tensão da mistura SB na barreira. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em edómetro, com provetes preparados de amostras indeformadas recolhidas no campo. Entre as tensões efetivas mais baixa (8 kPa) e mais elevada (200 kPa), a *k* média diminuiu mais de duas ordens de grandeza. As barras de erro representadas mostram que a variabilidade da *k* é mais acentuada quando os valores da tensão efetiva são mais baixos, podendo haver um grau de incerteza elevado no valor de *k* quando a tensão efetiva na barreira é inferior a 20 kPa. Ruffing (2009) salientou, também, a redução da variabilidade de *k* para os valores mais elevados da tensão efetiva.

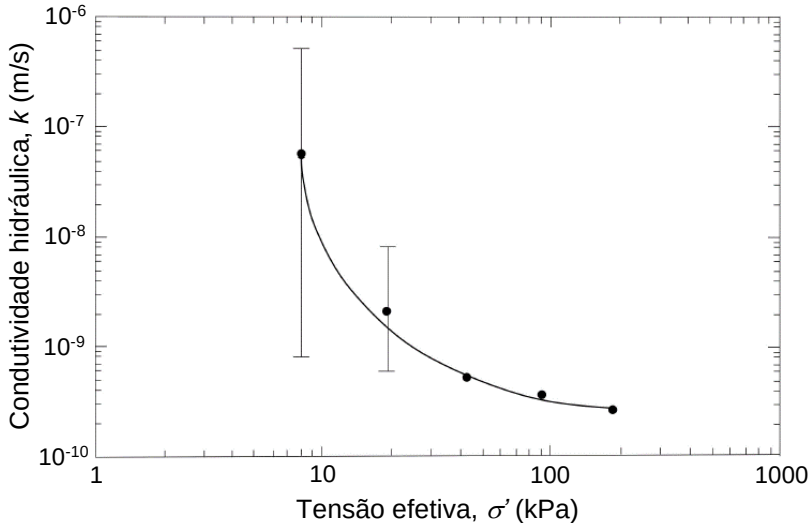


Figura 4.18 – Condutividade hidráulica da mistura SB em função da tensão efetiva (adaptada de Ruffing, 2009)

Evans e Huang (2016), no estudo que já foi referido nas secções 4.4.1 e 4.4.2, avaliaram, igualmente, a influência da tensão efetiva na *k* de misturas SB (Figura 4.19). Observa-se que a influência da tensão efetiva na *k* das misturas SB aumenta com o incremento do teor em finos.

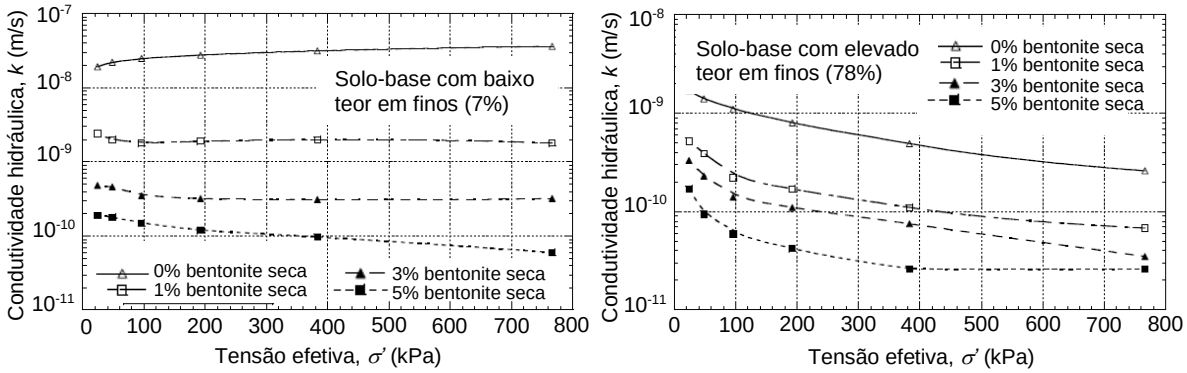


Figura 4.19 – Influência da tensão efetiva na condutividade hidráulica de misturas SB com diferentes teores em finos e em bentonite (adaptada de Evans e Huang, 2016)

Em estudo realizado por Barlow (2018) com misturas SB preparadas a partir de um solo-base local e de uma suspensão de bentonite de sódio, o registo da *k* em função da tensão efetiva confirmou a tendência geral já conhecida, ou seja, a sua diminuição com o aumento da tensão efetiva (Figura 4.20). O mesmo gráfico mostra, também, que quase todos os valores de *k* obtidos em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório se situam abaixo da linha de tendência, enquanto a maioria

dos valores de *k* obtidos em ensaios de permeabilidade *slug* realizados no campo se situam acima daquela linha. De acordo com Barlow (2018), a informação recolhida no estudo não permitiu explicar esta diferença de comportamento. Admite-se, contudo, que o comportamento observado possa estar, pelos menos parcialmente, relacionado com o efeito de escala, e o maior volume de material envolvido nos ensaios de campo, já que os valores de *k* obtidos com o permeâmetro de parede rígida, de grande diâmetro, também se situam, maioritariamente, acima da linha de tendência traçada na Figura 4.20.

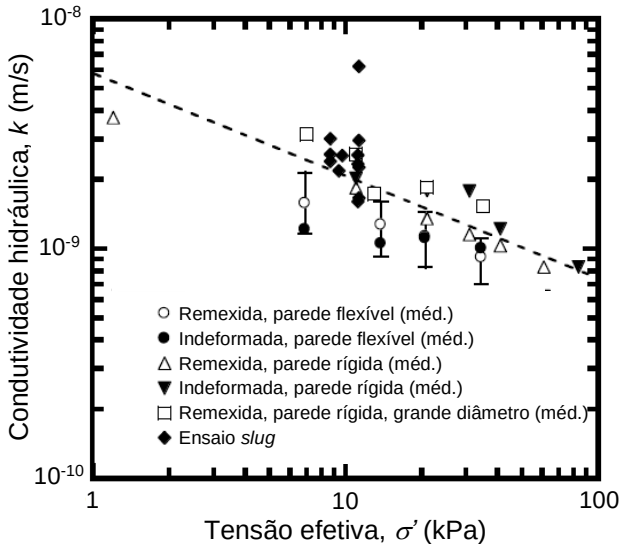


Figura 4.20 – Variação da condutividade hidráulica média versus a tensão efetiva obtida numa mistura SB de uma BV em ensaios de permeabilidade realizados em laboratório e no campo, e respetiva linha de tendência (adaptada de Barlow, 2018)

Face ao acima exposto, os ensaios de permeabilidade em laboratório devem ser realizados com tensões efetivas de consolidação tanto quanto possível próximas das suportadas pela mistura SB na vala. Importa notar que as tensões efetivas da mistura SB na vala poderão ser inferiores às tensões geostáticas, devido ao efeito de arco, pelo que a utilização destas tensões pode subestimar a *k* da mistura SB. O efeito de arco resulta do atrito entre a mistura SB e a parede da vala, que impede o movimento descendente da mistura e resulta numa transferência de carga para o terreno envolvente, com diminuição das tensões verticais (Evans *et al*., 2022).

4.4.4 Valência iónica e concentração química das soluções aquosas

Conforme indica a Eq. (3.1), o aumento da valência catiónica e da concentração química na solução aquosa pode ser responsável pela diminuição da espessura da dupla camada difusa (DCD), que, por sua vez, pode reduzir a expansibilidade da bentonite e aumentar a *k* da mistura SB.

Os catiões de sódio, Na, permutáveis na bentonite, por exemplo, podem ser substituídos por catiões de cálcio, Ca, e por outros catiões multivalentes, aumentando a valência catiónica. Como as forças eletrostáticas que atraem duas partículas de argila mantêm a sua força por mais tempo e as forças repulsivas são mais fracas com a substituição dos catiões monovalentes pelos catiões multivalentes (Norrish, 1954), o espaçamento entre as partículas de argila diminui e a *k* aumenta (Mitchell e Soga, 2005).

Atendendo a que as misturas SB são, tipicamente, construídas com bentonite sódica, e os catiões multivalentes são mais aptos a substituir os catiões monovalentes, a *k* da BV pode ser influenciada, negativamente. Acresce que, os iões de Ca estão entre os mais abundantes nos solos, seguidos pelo magnésio, Mg (Mitchell e Soga, 2005), e que, muitos metais pesados que podem ser motivo de preocupação ambiental, como o chumbo, Pb e o cobre, Cu, também são catiões multivalentes (McKeehan, 2010). Segundo Mitchell e Soga (2005), devido à adsorção preferencial dos catiões multivalentes, mesmo pequenas concentrações destes catiões podem ter um efeito significativo na DCD da bentonite sódica.

Uma concentração elevada de catiões monovalentes, também pode levar a uma diminuição da espessura da DCD (Shackelford *et al*., 2000). Um catião monovalente pode substituir um catião multivalente, se a concentração do catião monovalente for muito superior à concentração do catião multivalente na solução aquosa, um fenómeno conhecido como "*efeito de massa*" (Mitchell e Soga, 2005).

4.4.5 Efeito da primeira exposição das misturas de solo e bentonite à solução aquosa

As misturas SB percoladas inicialmente com água, com o objetivo de definir a *k* de referência, antes da sua percolação com a solução aquosa contaminada, geralmente, exibem uma *k* mais reduzida do que as mesmas misturas expostas diretamente à mesma solução química (McKeehan, 2010). Nas misturas expostas primeiro à água, a bentonite nos poros começa a hidratar antes de haver percolação, propriamente dita, e o aumento da espessura da DCD é favorável à formação de uma estrutura floculada mas dispersa das partículas de bentonite (Figura 4.21a.1). Com o início da percolação da solução química, aumenta a concentração catiónica no meio poroso e começam as trocas catiónicas, mas se a concentração na solução química não for muito elevada, mantém-se a estrutura dispersa das partículas de bentonite (Figura 4.21a.2) (Abichou, 2019). Nas misturas SB em que não há pré-hidratação da bentonite com água, se a solução química for constituída por catiões multivalentes ou por concentrações elevadas de catiões, a bentonite não absorverá tanta água em comparação com a mesma bentonite pré-hidratada com água e a espessura da DCD será menor, formando-se uma estrutura agregada das partículas de bentonite (Figura 4.21b.1) e mais permeável (Figura 4.21b.2). Como resultado, as misturas SB pré-hidratadas com água têm uma DCD mais espessa e uma *k* mais reduzida do que as misturas que não são pré-hidratadas com água, apesar de serem percoladas com a mesma solução química (Lee e Shackelford, 2005).

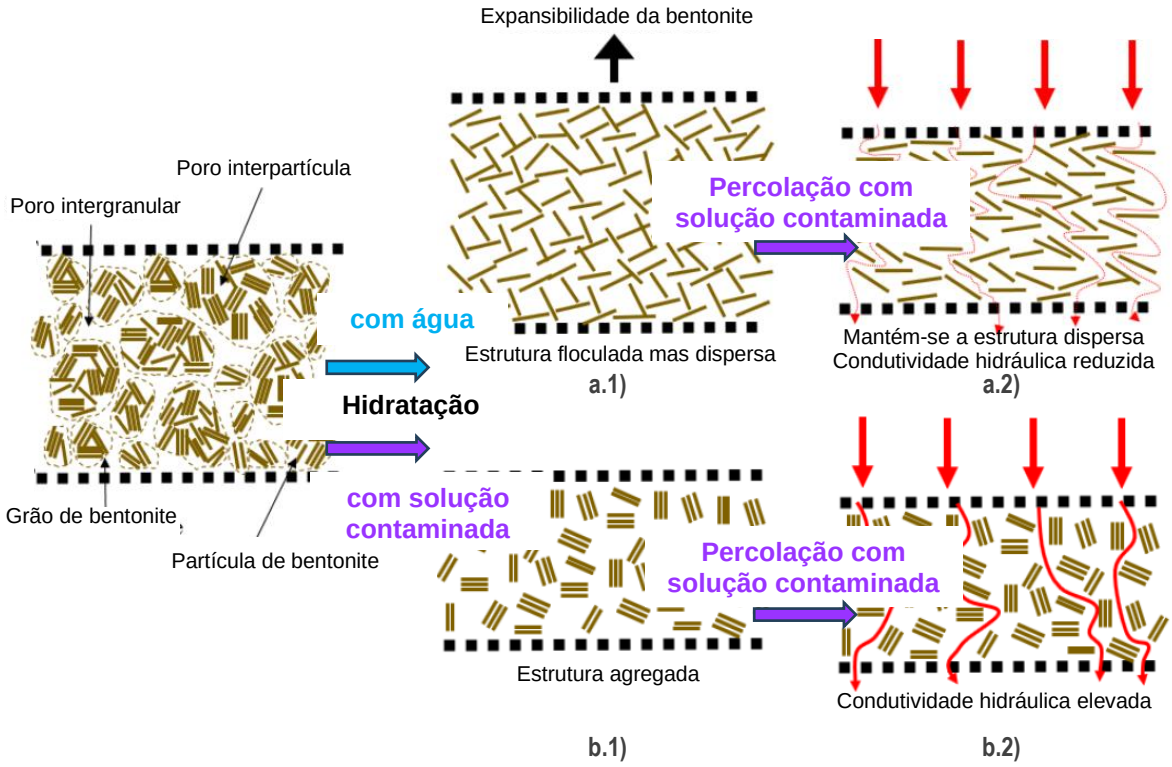


Figura 4.21 – Representação esquemática do efeito da primeira exposição à solução de percolação no comportamento hidráulico da bentonite sódica: a) percolação com água seguida de solução contaminada; e b) exposição direta à solução contaminada (adaptada de Abichou, 2019)

O efeito da primeira exposição (EPE) de uma mistura SB à solução de percolação, conforme definido por Shackelford (1994a), representa a relação entre a *k* de um solo percolado inicialmente com uma solução aquosa contaminada, k_{sa}, e a sua *k* à mesma solução aquosa após percolação com água, $k_{sa/ag}$. O índice da primeira exposição (IPE) é calculado utilizando a expressão seguinte (Stern e Shackelford, 1998):

$$\text{IPE} = \frac{KR_2}{KR_1} = \frac{k_{sa}}{k_{sa/ag}} \tag{4.1}$$

sendo:

$$KR_1 = \frac{k_{sa/ag}}{k_{ag}} \tag{4.1a}$$

$$KR_2 = \frac{k_{sa}}{k_{ag}} \tag{4.1b}$$

onde *KR* é a relação entre o valor de duas *k* e k_{ag} a condutividade hidráulica da mistura SB percolada inicialmente com água.

A Figura 4.22 ilustra, esquematicamente, o EPE na *k* de argilas expansivas, designadamente, na bentonite sódica que se utiliza nas misturas SB das BV.

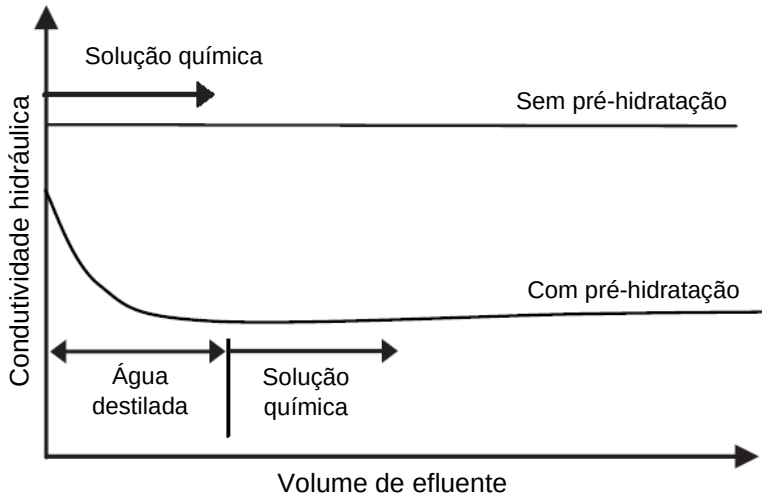


Figura 4.22 – Representação esquemática do efeito da percolação de soluções aquosas contaminadas em bentonites com e sem pré-hidratação com água (adaptada de Takai *et al*., 2014)

Considerando que as BVSB em aplicações geoambientais podem ser diretamente expostas a águas subterrâneas contaminadas, a realização de ensaios de laboratório que procedam à percolação com água antes da utilização da solução química pode subestimar a *k* e a avaliação ser não conservativa, especialmente, com a bentonite sódica, cuja *k* é mais influenciada quando é pré-hidratada com água (Shackelford, 1994a). De facto, a bentonite sódica pré-hidratada com água pode expandir, sendo maximizada com águas mais puras (por ex.: água destilada ou água desmineralizada), enquanto a bentonite que não é pré-hidratada com água, expande menos quando é diretamente percolada com a solução química, ou a sua expansão pode ser mesmo anulada. Desta forma, a bentonite das misturas SB que é pré-hidratada e a que não é pré-hidratada com água exibem expansibilidades diferentes quando entram em contacto com águas subterrâneas contaminadas. Uma bentonite sem pré-hidratação com água, percolada por uma solução química concentrada pode não vir a alcançar a fase de expansão, enquanto a bentonita pré-hidratada com água pode manter a expansão adquirida durante a percolação com a solução química (McKeehan, 2010). Como nas misturas SB sem pré-hidratação com água, a troca catiónica se dá durante a fase de percolação, a composição catiónica muda antes que a hidratação esteja completa. Como oportunamente referido, a bentonite sódica expande mais do que a bentonita cálcica, cujo catião de troca principal, o Ca, é de maior valência do que o Na (Shackelford, 2007, citada em McKeehan, 2010). Assim, se uma bentonite de sódio for hidratada com uma solução de Ca, por exemplo, a bentonite sódica pode tornar-se numa bentonite cálcica durante a hidratação. Neste exemplo, a menor espessura da DCD é, na verdade, um efeito direto da valência catiónica (McKeehan, 2010) e a expansibilidade da bentonite deverá ser mais reduzida.

Importa, no entanto, notar que nas misturas SB, a expectativa é que o EPE não ocorra quando a contaminação no subsolo não apresenta concentrações elevadas, e que o EPE seja mitigado quando as concentrações são elevadas, considerando que no processo de preparação das misturas SB, a bentonite foi previamente exposta à água, quer na suspensão bentonítica, quer nos casos em que é necessário adicionar bentonite seca à mistura SB. Nas misturas SB já existe, em grande parte, portanto,

uma pré-hidratação da bentonite com água, antes de se proceder ao preenchimento da vala e de serem expostas às condições ambientais do subsolo, designadamente, às águas subterrâneas contaminadas.

Como o Ca é um catião muito comum no solo, e exerce um forte poder de substituição dos catiões de Na, o cloreto de cálcio, $CaCl_2$, é frequentemente considerado nas soluções de percolação utilizadas para avaliar a compatibilidade química das misturas SB. Além disso, como o Ca tem a mesma valência de muitos metais pesados, a utilização de uma solução aquosa com Ca é uma forma fiável de avaliar a reação das misturas SB aos metais pesados em aplicações geoambientais. McKeehan (2010) referiu que o $CaCl_2$ pode, por isso, representar diferentes tipos de soluções percolantes e, dessa forma, a *k* obtida com as soluções de $CaCl_2$ pode ser considerada equivalente ou superior à *k* que seria alcançada com outras soluções aquosas, com concentrações químicas semelhantes.

Como a solução de pré-hidratação da bentonite e a tensão de confinamento podem influenciar a *k* das misturas SB, tanto a hidratação da bentonite como a tensão efetiva de consolidação nos ensaios de permeabilidade devem simular as condições reais a que a BV vai ser sujeita (Bohnhoff, 2012). No referente à *k*, apesar do procedimento de preparação das misturas SB possibilitar a pré-hidratação da bentonite com água, Takai *et al*. (2014) consideraram que a avaliação da compatibilidade química das misturas SB deve ser sempre realizada quando se trata de aplicações geoambientais das BV.

Stern e Shackelford (1998) classificaram o EPE como relevante quando a razão entre k_{sa} e $k_{sa/ag}$, ou seja, o valor de IPE, é superior a 10.

Os limites de consistência e os ensaios de expansibilidade livre também vêm sendo utilizados como indicadores qualitativos da compatibilidade química dos solos às soluções químicas, antecipando os efeitos que se possam manifestar ao nível da *k* (Shackelford, 1994a; Roque, 2001), dado serem macroindicadores do comportamento da DCD (Storey e Peirce, 1989). Vários autores (Kenney *et al*., 1992; Jo *et al*., 2001; Lee e Shackelford, 2005; Meer e Benson, 2007) referiram que o índice de expansibilidade livre (IEL) da bentonite, em ensaios efetuados com água desmineralizada, varia, normalmente, entre 25 ml/2 g e 36 ml/2 g, enquanto com soluções químicas, pode ser inferior a 10 ml/2 g. No estudo realizado por Replogle e Malusis (2017), já referido no Capítulo 2, foi observado que quando o valor de IEL, obtido em ensaios realizados segundo o proposto na norma ASTM D5890-19, era inferior a 17 ml/2 g, todas as suspensões preparadas com 5% a 7% de bentonite apresentavam viscosidade inferior e perda de filtração superior ao requerido. Em contraste, todas as suspensões com 5% a 7% de bentonite apresentavam viscosidade e perda de filtração adequadas quando o valor de IEL era superior a 24 ml/2 g. Considerando que o IEL é utilizado como um indicador indireto da compatibilidade química entre a bentonite e a solução aquosa, teria sido relevante aqueles autores terem verificado se estes valores de IEL também se traduziam em diferenças mensuráveis no comportamento hidráulico das misturas SB.

Contudo, os limites de consistência e os ensaios de expansibilidade livre não se podem substituir aos ensaios de permeabilidade na avaliação da compatibilidade química dos solos com as soluções contaminadas (Shackelford *et al*., 2000), pelo facto de apenas permitirem uma avaliação indireta das alterações na estrutura do solo (Acar e Olivieri, 1989). Roque (2001) avaliou a influência de dois lixiviados sintéticos, um ácido (pH = 4,6) e outro ligeiramente alcalino (7,2), que procuraram reproduzir

as características de um lixiviado que seria produzido num aterro de resíduos sólidos urbanos, nos limites de consistência e na expansibilidade livre de 30 solos finos portugueses, não tendo observado alterações significativas em relação aos resultados nos ensaios realizados com água desmineralizada e com água da rede. Este comportamento foi coerente com os valores obtidos por Roque (2001) para o valor de IPE avaliado em sete daqueles solos, considerando que nas 21 avaliações do IPE, em apenas duas, os valores foram superiores a 10, ou seja, apenas nestes dois casos havia EPE, ou seja, incompatibilidade química entre o solo e o lixiviado sintético.

4.5 Estudos sobre a condutividade hidráulica e a compatibilidade química de misturas de solo e bentonite

4.5.1 Considerações iniciais

Até à publicação da norma ASTM D7100, em 2004, datando a última atualização de 2020, não existiam procedimentos normalizados para avaliar a compatibilidade química dos solos a soluções aquosas contaminadas, tendo por base a *k* avaliada em ensaios de permeabilidade. Apesar de não existirem métodos de ensaio normalizados, Benson e Dwyer (2006) referiram que já se realizavam estudos onde havia a intenção de se avaliar a compatibilidade química entre as misturas SB e as soluções aquosas contaminadas. Contudo, a duração desses ensaios não era suficientemente prolongada para se observarem os respetivos efeitos na *k* das misturas SB.

Pelas razões expostas, anteriormente, ou seja, a potencial percolação preferencial ao longo da interface entre o provete e o permeâmetro, a norma ASTM D7100 recomenda a realização dos ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível. Por outro lado, os permeâmetros de parede rígida não permitem, entre outras grandezas, controlar a tensão efetiva instalada no provete. De acordo com aquela norma, a *k* de um solo percolado por água e por uma solução aquosa contaminada pode ser determinada utilizando duas metodologias, que permitem comparar os valores de *k* obtidos e avaliar a influência das soluções aquosas na *k* dos solos. Na primeira metodologia, o provete é saturado e percolado com água, seguindo-se a substituição da água pela solução aquosa contaminada. Esta sequência de ensaio permite a determinação da *k* à água e à solução contaminada no mesmo provete. Todavia, esta sequência de percolação pode não ser adequada para simular as condições existentes em situações reais e influenciar os resultados obtidos. Na segunda metodologia são percolados dois provetes, tanto quanto possível idênticos, sendo um dos provetes percolado com água e o segundo exposto diretamente à solução aquosa contaminada. Segundo a norma, o tipo de soluções aquosas e a sequência pela qual são utilizadas para se proceder à saturação e à percolação dos provetes, deve basear-se nas características dos provetes e nas condições requeridas pela aplicação que é objeto da realização do ensaio de permeabilidade. A este propósito, a norma refere que a seleção e a especificação das condições de saturação e de percolação dos provetes que melhor representam os requisitos da aplicação para a qual o estudo experimental é realizado devem ser definidas caso a caso pelo responsável do estudo.

Apenas a aplicação de uma daquelas metodologias não permite a avaliação de IPE com base na Eq. (4.1). Contudo, havendo interesse, este índice pode ser estimado se na segunda metodologia, depois de concluída a fase de percolação com a água, esta for substituída pela solução aquosa contaminada, e o ensaio continuar até se verificarem os requisitos previstos na norma ASTM D7100 para as soluções aquosas contaminadas. A metodologia de ensaio utilizada em Roque (2001), para avaliar a *k* de sete solos finos portugueses em permeâmetros de parede rígida, permitiu determinar o valor de IPE com base na *k* à água desmineralizada e ao lixiviado sintético ácido (pH = 4,6), tendo-se observado, como referido na secção 4.4.5, que apenas em dois casos se registou incompatibilidade entre o solo e o lixiviado.

A norma ASTM D7100 define, igualmente, os critérios a adotar para terminar o ensaio de permeabilidade, os quais se baseiam na necessidade de se verificarem condições de regime permanente, tanto em termos hidráulicos, como em termos químicos. Na fase de percolação com água, os três critérios a considerar são os seguintes: 1) relação entre o caudal de saída (efluente) e o caudal de entrada (influente), 2) estabilidade de *k*, e 3) número dos volumes de poros percolados (ou seja, o volume de efluente recolhido desde o início do ensaio, dividido pelo volume de poros do provete). Relativamente ao critério 1), a relação entre o caudal de saída e o caudal de entrada deve situar-se entre 0,75 e 1,25. A *k* considera-se estável (critério 2), se quatro ou mais determinações consecutivas de *k* forem ±25% em relação ao valor médio, quando $k \geq 1 \times 10^{-10}$ m/s ou ±50%, quando $k \leq 1 \times 10^{-10}$ m/s, e não se verificar nenhuma tendência crescente ou decrescente, significativa, nos valores de *k* ao longo do tempo. Para satisfazer o critério 3), deve haver, no mínimo, a percolação do equivalente a dois volumes de poros do provete. Para além destes critérios, quando o percolante é uma solução aquosa contaminada, deve cumprir-se o previsto no critério 4), ou seja, deve ser alcançado o equilíbrio químico entre o efluente e o influente. O equilíbrio químico considera-se alcançado quando a variação da composição química, correspondente à concentração do soluto ou dos solutos especificados no programa de ensaio, do pH e da condutividade elétrica (CE) medidos no efluente, se situam a ±10% dos valores correspondentes no influente, e sem tendências de aumento ou de diminuição, significativas.

Importa referir, por último, que tal como na norma ASTM D5084, na norma ASTM D7100, o ensaio de permeabilidade pode realizar-se a carga constante, a caudal constante ou a carga variável.

O particular interesse pelo estudo da compatibilidade química das misturas SB com o solo e com a água subterrânea contaminados dos locais onde vai ser construída a BV, resulta da capacidade de contenção dos contaminantes pela barreira depender, maioritariamente, da mistura SB manter uma *k* reduzida quando é exposta à contaminação existente no subsolo. Vários estudos mostraram que esta contaminação pode influenciar, negativamente, a expansibilidade da bentonite sódica e ser responsável pelo aumento da *k* das misturas SB (Alther *et al*., 1985; Shackelford, 1994a; Shackelford *et al*., 2000; Jo *et al*., 2005; Lee e Shackelford, 2005; Mitchell e Soga, 2005; Katsumi *et al*., 2008b).

A compatibilidade química das misturas SB com o meio envolvente, que nas aplicações geoambientais das BVSB corresponde a solo e água subterrânea contaminados, deve ser avaliada, em particular, sempre que a *k* da mistura SB é governada, principalmente, pela fração bentonítica (Evans *et al*., 1985).

Para diminuir as interações prejudiciais entre a bentonite da mistura SB e os contaminantes presentes no meio envolvente, é importante minimizar, tanto a atividade da fração argilosa, como o teor dessa fração (Evans, 1994). Para atingir esse objetivo, deve utilizar-se apenas a quantidade de argila, de baixa plasticidade, necessária para a *k* cumprir os requisitos mínimos pretendidos em cada caso, e a bentonite da mistura SB ser apenas a que provém da adição da suspensão bentonítica, que visa garantir a sua trabalhabilidade. O potencial para grandes alterações na *k*, devido à incompatibilidade com o meio envolvente à BVSB, pode ser minimizado com uma mistura SB como a que foi ilustrada na Figura 4.11.

4.5.2 Estudos com misturas de solo e bentonites naturais

Kashir e Yanful (2000) avaliaram a compatibilidade química de duas misturas SB a uma solução recolhida em área mineira, com pH de 2,5. As misturas SB foram geradas a partir de dois solos finos, um com 32% de minerais de carbonato e o outro sem minerais de carbonato, e de 6% de bentonite sódica natural. Os principais objetivos do estudo foram a avaliação da *k* das misturas SB à solução ácida e a influência, a longo prazo, dos minerais de carbonato na composição química da solução efluente. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em permeâmetros de parede flexível e em permeâmetros de parede rígida. Os provetes foram inicialmente percolados com água destilada e, em seguida, com a solução ácida, para simular o comportamento das misturas SB expostas à solução ácida. Os ensaios foram realizados até se recolher uma quantidade de efluente razoável em relação ao número dos volumes de poros percolados, ou até se alcançar o equilíbrio químico entre a solução efluente e a solução influente. Nos ensaios de permeabilidade realizados com uma tensão efetiva de consolidação de 50 kPa nos permeâmetros de parede flexível, a *k* média da mistura SB preparada com o solo composto por minerais de carbonato foi de 6,7 x 10^{-11} m/s, quando percolada com água destilada, e de 7,7 x 10^{-11} m/s, quando percolada com a solução ácida. Depois de percolado o equivalente a oito volumes de poros com a solução ácida, o pH do efluente foi de 6,7, ou seja, semelhante ao medido durante a percolação com a água destilada. Na mistura SB com o solo sem minerais de carbonato, quando o percolante foi água destilada ou a solução ácida, a *k* média foi semelhante e igual a 4,0 x 10^{-10} m/s. Neste caso, o pH do efluente diminuiu de sete para cinco cerca de dois volumes de poros após a água destilada ter sido substituída pela solução ácida, e continuou a diminuir até três quando foi recolhido o equivalente a cerca de seis volumes de poros. Nos ensaios de permeabilidade realizados com o permeâmetro de parede rígida, a *k* média da mistura SB com o solo composto por minerais de carbonato, quando percolada com água destilada, foi de cerca de 3 x 10^{-10} m/s (sem tensão de confinamento), e de 2 x 10^{-11} m/s (com tensão de confinamento de 50 kPa), e com a solução ácida foi de cerca de 2 x 10^{-10} m/s (sem tensão de confinamento), e 8 x 10^{-12} m/s (com tensão de confinamento de 50 kPa). A Figura 4.23a mostra que após cerca de 20 volumes de poros percolados com a solução ácida, o pH do efluente mantém-se neutro (pH = 7) e apenas ligeiramente inferior ao pH medido durante a percolação com a água destilada. Nas misturas SB com o solo sem minerais de carbonato, a *k* foi semelhante, 3 a 4 x 10^{-10} m/s, quando a solução de percolação foi água destilada ou a solução ácida, bem como quando a tensão de confinamento foi de 50 kPa ou de 120 kPa. Contrariamente ao observado nas misturas SB quando o solo-base é composto por minerais de carbonato, neste caso, a

Figura 4.23b mostra que o pH do efluente diminuiu rapidamente para cinco apenas com quatro volumes de poros percolados, diminuindo depois gradualmente até cerca de três no final do ensaio, com cerca de 22 volumes de poros percolados. Ambas as misturas SB permitiram obter valores de *k* adequados para aplicações geoambientais, ou seja, inferiores a 1 x 10^{-9} m/s, e a *k* não aumentou com a percolação da solução ácida. Na mistura SB com o solo contendo os minerais de carbonato, a *k* média foi menor do que na mistura SB com o solo sem minerais de carbonato, devido, segundo Kashir e Yanful (2000), à precipitação de minerais secundários e à cristalização do gesso, que colmataram os poros. Para além disso, apenas as misturas com o solo contendo minerais de carbonato seriam eficazes na neutralização da solução ácida, como mostraram os valores de pH medidos no efluente. Segundo aqueles autores, apesar das duas misturas SB permitirem obter valores de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, os solos sem minerais de carbonato não apresentam capacidade tampão suficiente para neutralizar o pH das águas da drenagem ácida da mina e seriam, por isso, menos eficazes no retardamento dos contaminantes.

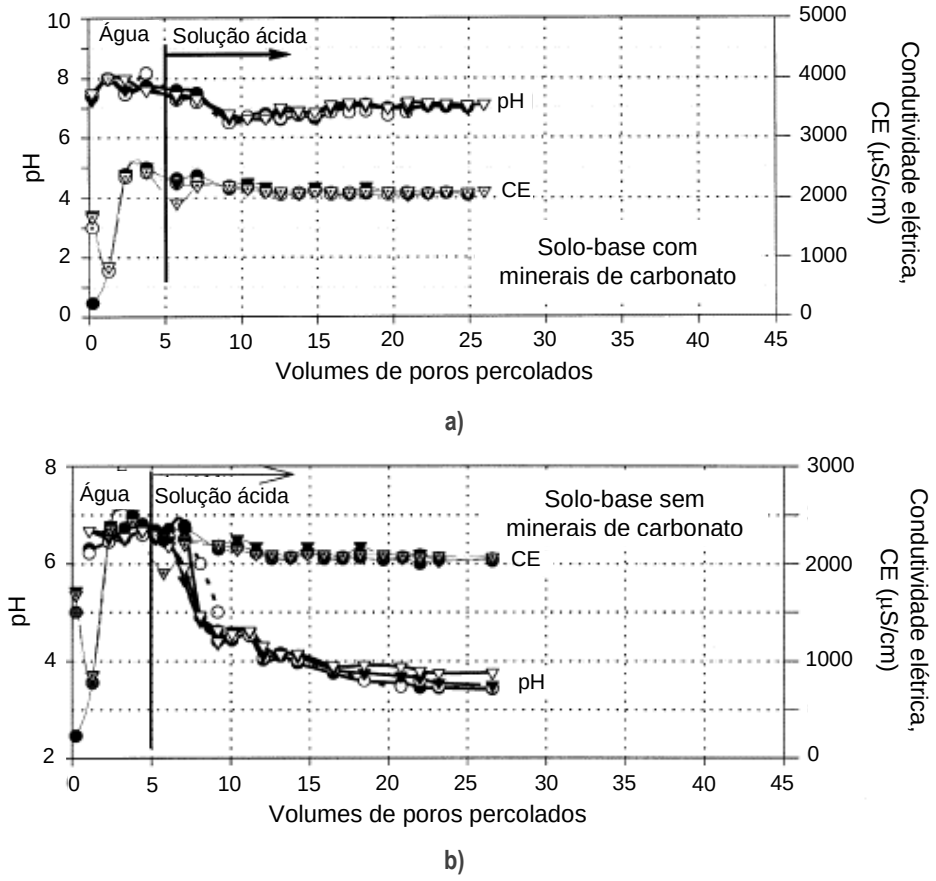


Figura 4.23 – Evolução do pH e da condutividade elétrica do efluente com a água destilada e a solução ácida nos ensaios de permeabilidade realizados nos permeâmetros de parede rígida: a) misturas SB preparadas com o solo contendo minerais de carbonato (neutralização da solução ácida); e b) misturas SB preparadas com o solo sem minerais de carbonato (sem neutralização da solução ácida) (adaptada de Kashir e Yanful, 2000)

Lee e Shackelford (2005) compararam a *k* de duas bentonites percoladas com água desmineralizada e com soluções aquosas constituídas por concentrações de 5 mM, 10 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM e 500 mM de $CaCl_2$. Uma das bentonites exibia um teor em montmorilonite sódica de 86% e um índice de plasticidade, IP, de 548%, sendo classificada de qualidade superior e designada por GB1. Na outra bentonite, designada por GB2 e classificada de qualidade inferior, o teor em montmorilonite sódica era de 77% e o IP de 393%. Os ensaios de permeabilidade foram realizados em permeâmetros de parede flexível, de acordo com os procedimentos previstos na norma ASTM D5084. Todos os provetes foram percolados com um gradiente hidráulico médio de 200 e tensões efetivas médias na base (entrada do percolante), no meio e no topo (saída do percolante) do provete de 14,7 kPa, 23,5 kPa e 32,3 kPa, respetivamente. Nos ensaios de permeabilidade realizados com água desmineralizada, a *k* da bentonite GB2 foi cerca de três vezes superior à *k* da bentonite GB1, respetivamente, 2,4 x 10^{-11} m/s e 7,0 x 10^{-12} m/s. Este comportamento é coerente com o esperado, dado o maior teor em montmorilomite na bentonite GB1. Nos ensaios de permeabilidade realizados com as soluções químicas, a *k* das duas bentonites foi sempre superior à sua *k* à água desmineralizada, e aumentou com o aumento da concentração de $CaCl_2$, em particular, quando se passou de 20 mM para 50 mM de $CaCl_2$. Até concentrações de 20 mM de $CaCl_2$, a *k* da bentonite GB2 foi cerca de três vezes superior à *k* com a água desmineralizada, enquanto a *k* da bentonite GB1 foi cerca de 20 vezes superior. Para concentrações iguais ou superiores a 50 mM de $CaCl_2$, verificou-se uma amplificação dos efeitos da solução química na *k* da bentonite GB1 relativamente à *k* da bentonite GB2. Na bentonite GB1 a *k* foi cerca de 5000 a 90 000 vezes superior à *k* com a água desmineralizada e a *k* da bentonite GB2 cerca de 7 a 600 vezes superior. A Figura 4.24 mostra a *k* obtida nas duas bentonites com água desmineralizada e com as diferentes soluções químicas (Figura 4.24a) e a relação entre a *k* a uma das soluções químicas e a *k* à água desmineralizada (Figura 4.24b).

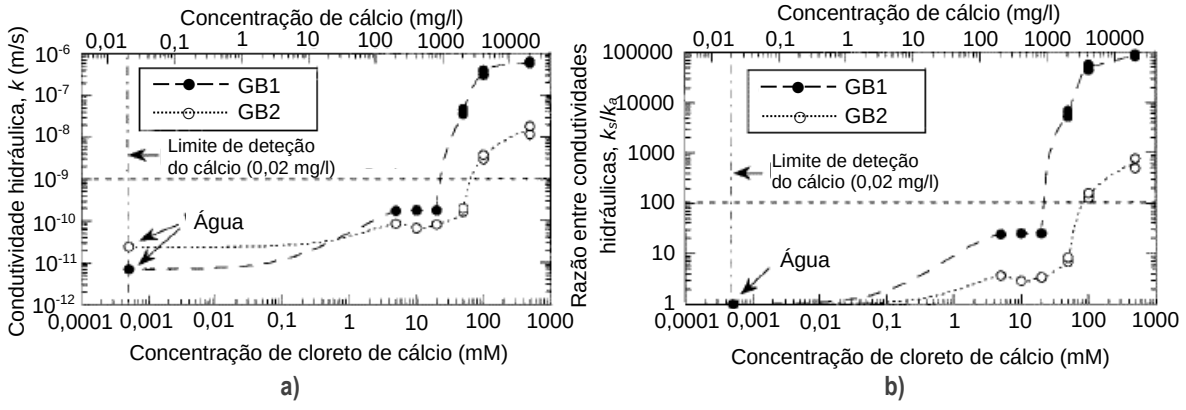


Figura 4.24 – a) Condutividade hidráulica da bentonite de qualidade superior (GB1) e da bentonite de qualidade inferior (GB2) nos ensaios de permeabilidade efetuados com água desmineralizada (k_a) e com as soluções químicas de diferentes concentrações de cloreto de cálcio (k_s); e b) razão entre a condutividade hidráulica obtida com cada solução química e a água desmineralizada (adaptada de Lee e Shackelford, 2005)

Considerando que as características do fluido nos poros das misturas SB podem influenciar, eventualmente de forma significativa, o desempenho hidráulico das BVSB, a compatibilidade química das misturas SB deve ser avaliada em condições próximas das existentes no local onde vão ser aplicadas (Katsumi *et al*., 2008b). Para avaliar a influência das características químicas das soluções

aquosas na *k* das misturas SB, Katsumi *et al*. (2008b) procederam à realização de um estudo laboratorial com soluções aquosas de diferentes concentrações de $CaCl_2$. As soluções aquosas foram utilizadas tanto na preparação das misturas (concentrações entre 0 e 0,1 mol/l de $CaCl_2$), como na percolação dos provetes (concentrações entre 0 e 1 mol/l de $CaCl_2$). Nas três misturas SB ensaiadas, o solo-base utilizado foi o seguinte: 1) uma mistura de solo vulcânico plástico com um seixo arenoso, na proporção, em peso seco, de 25 para 4 (seixo arenoso:solo vulcânico plástico), 2) uma argila siltosa, e 3) uma areia fina. A cada solo-base foi adicionada uma suspensão bentonítica com 10%, em peso, de bentonite, na quantidade necessária para se alcançar um abaixamento de 150 mm. Depois de ser alcançada a fluidez adequada, foi adicionada e misturada bentonite seca entre 50 kg/m^3 e 150 kg/m^3. Os provetes ensaiados, com 30 mm de altura e 60 mm de diâmetro, foram previamente consolidados em edómetro, com uma tensão de confinamento de 30 kPa. Os ensaios de permeabilidade foram realizados num permeâmetro de parede flexível, em acordo com a norma ASTM D5084. Na Figura 4.25 são mostrados os resultados dos ensaios de permeabilidade realizados com a mistura em que foi utilizado, como solo-base, o seixo arenoso e o solo vulcânico e 100 kg/m^3 de bentonite. Os resultados mostram que nas misturas SB preparadas com a água existente no solo-base vulcânico (0 mol/l de $CaCl_2$), a *k* com a solução de 1,0 mol/l de $CaCl_2$ foi, apenas, cerca de 3,5 vezes superior à *k* com água destilada e que a diferença na *k* é negligenciável para concentrações da solução de percolação superiores a 0,1 mol/l (Figura 4.25a). A pré-hidratação da bentonite com a água do solo foi suficiente para a *k* da mistura SB não aumentar significativamente com a solução de $CaCl_2$ mais concentrada. Por outro lado, nas misturas SB preparadas com diferentes concentrações de $CaCl_2$, verificou-se que no ensaio de permeabilidade realizado com a solução aquosa de 0,1 mol/l de $CaCl_2$, a *k* era cerca de dez vezes superior à *k* da mistura SB preparada com a água existente no solo-base (Figura 4.25b). Katsumi *et al*. (2008b) concluíram que a compatibilidade química das misturas SB foi mais influenciada pela solução utilizada na fase de hidratação do que pela solução utilizada na fase de percolação.

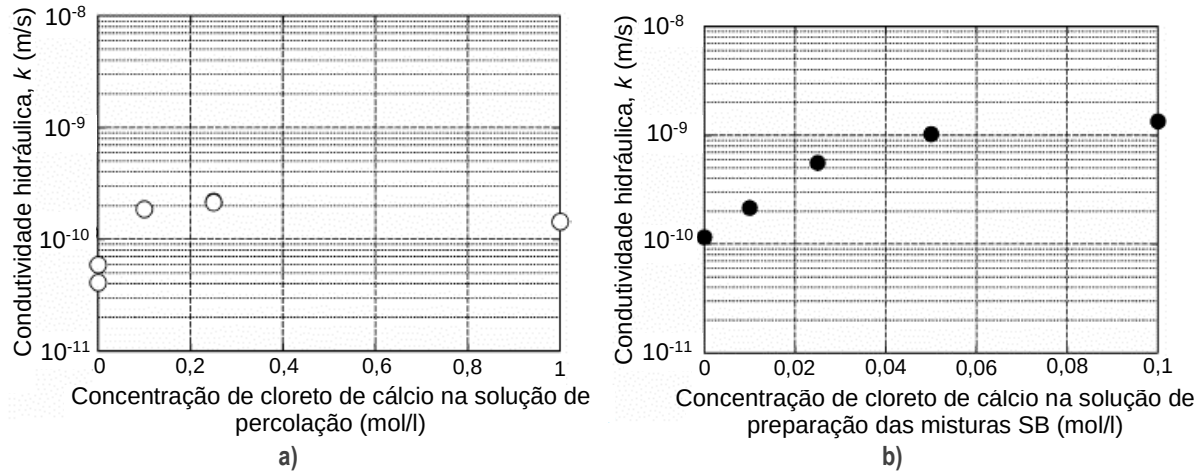


Figura 4.25 – Condutividade hidráulica da mistura do solo vulcânico com 100 kg/m^3 de bentonite seca: a) preparadas com a água existente no solo-base, em função da concentração do cloreto de cálcio na solução de percolação; e b) preparadas com soluções de cloreto de cálcio de diferentes concentrações e percoladas com a solução de 0,1 mol/l de cloreto de cálcio (adaptada de Katsumi *et al*., 2008b)

Uma característica relevante das misturas SB é, segundo Takai *et al*. (2014), a sua capacidade de auto-selagem, devido à expansibilidade da bentonite. Esta capacidade de auto-selagem das misturas SB e a influência da compatibilidade química entre as misturas SB e o meio poroso foi estudada por Takai *et al*. (2014). As misturas SB estudadas foram geradas com uma areia e uma bentonite sódica com 48% de montmorilonite, ajustando, previamente, o teor em água da areia para 26%, de forma a simular um terreno arenoso saturado. O teor em água foi alcançado adicionando água sem $CaCl_2$, ou com soluções químicas contendo 0,02 mol/l e 0,05 mol/l de $CaCl_2$, para simular os casos em que existe contaminação do solo-base. A utilização destas soluções foi justificada com as duas razões seguintes: 1) os iões cloreto, Cl, e de Ca são típicos na natureza, e 2) a expansibilidade da bentonite é mais influenciada por um catião divalente do que por um catião monovalente. Uma suspensão bentonítica com 10% de bentonite, em peso, foi adicionada à areia saturada, até se alcançar um abaixamento de 150 mm. Seguiu-se a adição de 100 kg/m^3 de bentonite seca à mistura de areia e suspensão bentonítica. A partir destas misturas SB foram produzidos provetes de 6,0 cm de diâmetro e 2,0 cm de altura, com as características geométricas seguintes: a) sem qualquer defeito, b) com uma fissura, produzida através de um corte diametral do provete e posterior unificação das duas metades, e c) com um furo de 2 mm de diâmetro, ao centro do provete (Figura 4.26). Os ensaios de permeabilidade foram realizados em permeâmetros de parede flexível, com uma tensão efetiva de consolidação de 30 kPa, segundo a norma ASTM D5048. Em todos os ensaios foi utilizada água da rede na fase de percolação, que se manteve durante 70 horas a 90 horas. Os resultados obtidos nos provetes sem defeito, mostraram que a *k* aumentou com o aumento da concentração de $CaCl_2$ na solução utilizada na preparação das misturas, não excedendo, ainda assim, o critério baseado no limiar de $1{,}0 \times 10^{-9}$ m/s, quando a concentração foi de 0,05 mol/l de $CaCl_2$ (Figura 4.27a). Nos provetes com defeito, o aumento da *k* relativamente à *k* dos provetes sem defeito foi, no geral, pouco relevante (Figura 4.27b e Figura 4.27c). Apenas no ensaio realizado no provete com furo, em que foi utilizada a solução aquosa de 0,05 mol/l de $CaCl_2$ na preparação da mistura, a *k* foi ligeiramente superior a $1{,}0 \times 10^{-9}$ m/s. Atendendo a que apenas no provete com fissura, em que a mistura foi preparada com a solução de 0,02 mol/l de $CaCl_2$, a *k* inicial foi claramente superior à *k* do provete sem defeito, diminuindo gradualmente durante a percolação com a água da rede, Takai *et al*. (2014) concluíram que não estavam verificadas as condições que permitissem formular uma conclusão sobre a capacidade de auto-selagem das misturas SB ensaiadas.

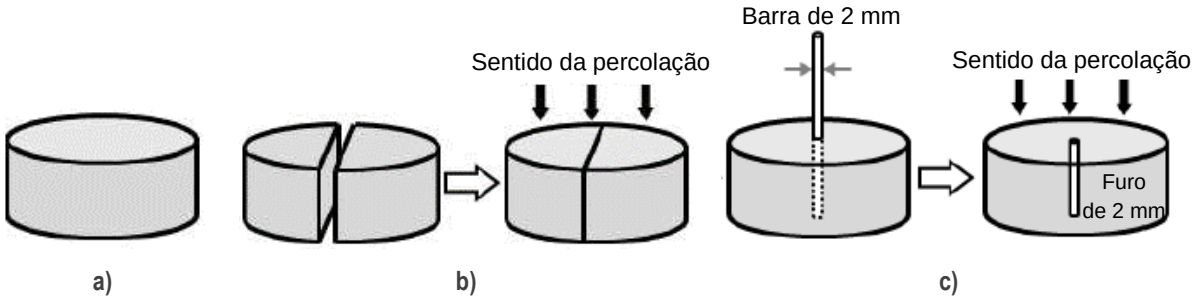


Figura 4.26 – Representação esquemática dos provetes da mistura solo-bentonite: a) sem defeito; b) com fissura; e c) com furo (adaptada de Takai *et al*., 2014)

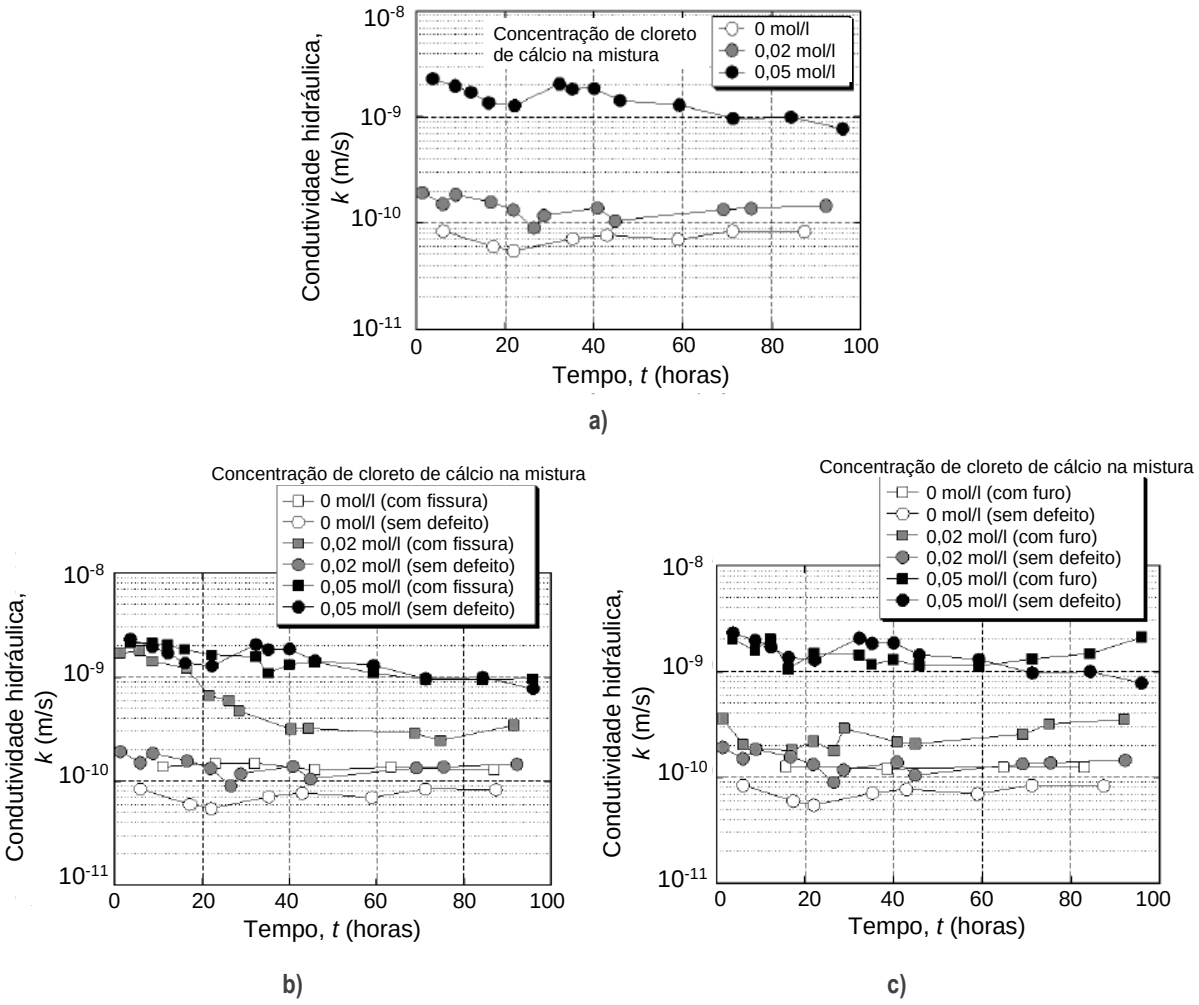


Figura 4.27 – a) Variação da condutividade hidráulica em função do tempo nos provetes sem defeito; b) comparação da condutividade hidráulica dos provetes sem e com fissura; c) comparação da condutividade hidráulica dos provetes sem e com furo (adaptada de Takai *et al*., 2014)

Segundo Evans e Jefferis (2014), embora as suspensões bentoníticas e as misturas SB sejam, normalmente, preparadas com água, durante o período de serviço das BV, as características químicas do fluido no meio poroso confinante com a vala não são, normalmente, equivalentes, sendo a situação mais corrente, haver contaminação. Nos casos em que o solo-base utilizado na mistura SB é arenoso e a redução da *k* é conseguida, em grande parte, com a adição de bentonite, a alteração das características químicas do fluido pode influenciar, por vezes significativamente, a *k* da BVSB, não existindo compatibilidade química entre a mistura SB e o meio poroso envolvente. Nestes casos, a expansibilidade da bentonite pode diminuir ou ser anulada e a porosidade efetiva da mistura SB aumentar, bem como a sua *k*. A Figura 4.28 mostra a variação da *k* de uma mistura de solo areno-siltoso com bentonite em função dos volumes de poros percolados, obtida num ensaio de permeabilidade sobre o qual não foi dada informação pelos autores. Observa-se que na fase de percolação com água, a *k* foi de cerca de 3 x 10^{-10} m/s. Após a substituição da água pela solução de tetracloreto de carbono, CCl_4, concentrado, a *k* aumentou, significativamente, com menos de um volume de poros percolado. A *k* estabilizou quando se atingiu o valor de 4 x 10^{-8} m/s, correspondente a cerca de 2,2 volumes de poros percolados com a solução de CCl_4. Como a constante dielétrica do CCl_4 é 2,3, e a da água é 80, a substituição da água pelo CCl_4 nos poros da mistura SB, foi responsável

pela retração da bentonite e pelo aumento de *k* em cerca de duas ordens de grandeza. Este comportamento hidráulico é coerente com o comportamento esperado para a bentonite sódica descrito no Capítulo 3.

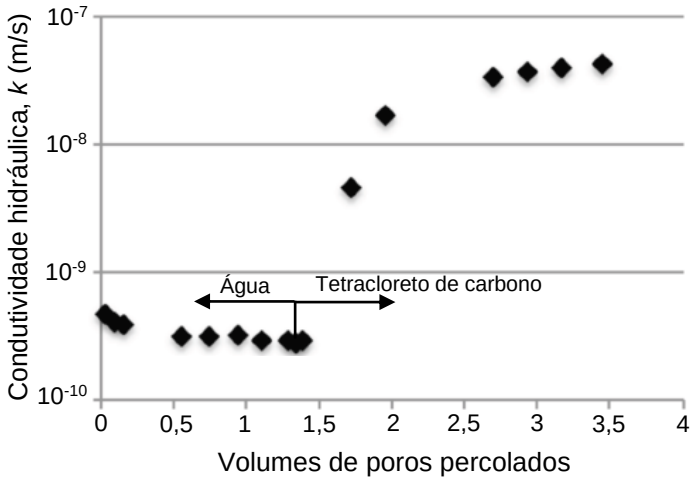


Figura 4.28 – Incompatibilidade química de uma mistura SB com uma solução de tetracloreto de carbono concentrado (adaptada de Evans e Jefferis, 2014)

4.5.3 Estudos com misturas de solo e bentonites modificadas

A incompatibilidade química da bentonite sódica natural percolada por soluções quimicamente agressivas, nomeadamente hipersalinas e/ou com valores de pH extremos (2 > pH > 12) (Scalia *et al*., 2018), estimulou a geração de bentonites sódicas naturais modificadas quimicamente, como as já apresentadas no Capítulo 3, com o objetivo de se conseguir uma maior compatibilidade química das bentonites naturais com os meios quimicamente agressivos. Este melhoramento permitiria alargar o tipo de soluções contaminadas que poderiam ser contidas pelas estruturas de confinamento, como as soluções ácidas produzidas pelos resíduos das explorações mineiras (Shackelford *et al*., 2010), ou simuladas em laboratório (Mazzieri *et al*., 2013). Estas bentonites estão na primeira linha da investigação internacional para o melhoramento do desempenho das aplicações de confinamento geoambiental que as incluam, de acordo com Scalia *et al*. (2018).

Um resumo das bentonites modificadas mais comummente estudadas na área das BVSB, descritas na secção 3.4, é apresentado no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Bentonites modificadas quimicamente utilizadas em estudos associados às BVSB

Designação	Tratamento químico
- Argila com desempenho hidráulico otimizado (*HYPER clay*)	- Carboximetilcelulose de sódio (Na-CMC)
- Bentonita multiexpansiva (MSB)	- Carbonato de propileno (CP)
- Compósito bentonite-polímero (CBP)	- Ácido poliacrílico (PAA)
- Bentonite modificada resistente à água salgada (SW-101)	- Desconhecido

O conceito que suporta a utilização das bentonites modificadas nas BVSB com funções geoambientais é ilustrado, concetualmente, na Figura 4.29. Como vem sendo mencionado, a *k* da bentonite sódica tende a aumentar com o aumento da concentração dos contaminantes na solução, em particular com os catiões multivalentes (curva mais à esquerda na Figura 4.29). Com a utilização das bentonites modificadas pretende-se aumentar a resistência à incompatibilidade química, de tal modo que a *k* se mantenha reduzida com o aumento da concentração dos contaminantes na solução (curva mais à direita na Figura 4.29). Idealmente, a maior resistência química proporcionada pela bentonite modificada deveria tornar a *k* independente da concentração química dos contaminantes. Todavia, na prática, existe um valor limite de concentração química das soluções para as bentonites modificadas manterem a compatibilidade química com o meio, valor a partir do qual a *k* não se manterá com valores suficientemente baixos. Dada a variabilidade dos contaminantes a serem confinados, bem como de bentonites modificadas disponíveis, é relevante, do ponto de vista prático, selecionar a bentonite modificada que apresente compatibilidade química com o meio contaminado a confinar (Rowe e Jefferis, 2022).

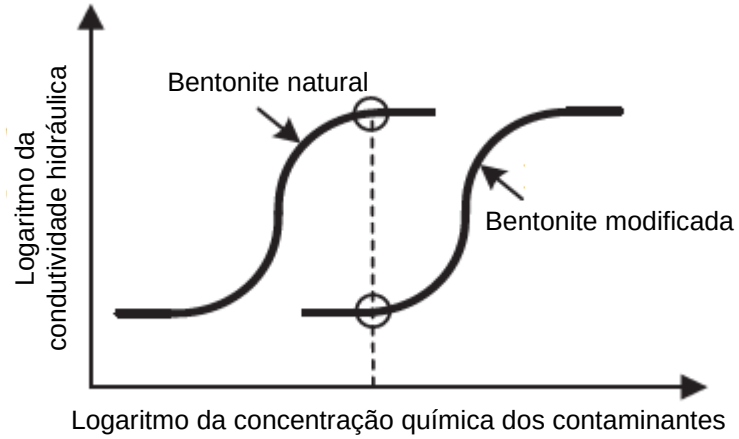


Figura 4.29 – Representação concetual da influência da compatibilidade química das bentonites naturais e das bentonites modificadas na condutividade hidráulica das misturas SB (adaptada de Rowe e Jefferis, 2022)

Scalia *et al*. (2018) identificaram três potenciais mecanismos das bentonites modificadas que podem aumentar a resistência das misturas SB a soluções quimicamente adversas e prevenir o aumento de *k*: 1) proteção contra a troca catiónica, 2) melhoramento da expansibilidade osmótica, e 3) colmatação dos poros interpartículas, intrapartículas e intergrãos (interagregados) pelo polímero. O último mecanismo, que a Figura 4.30 ilustra de forma esquemática, foi considerado por Scalia *et al*. (2014) como o responsável pelo melhoramento da compatibilidade hidráulica do CBP, tendo por base a inexistência de correlação entre a expansibilidade e a *k* e a observação da obturação da tubagem do permeâmetro pelo hidrogel do polímero. A colmatação dos poros foi suportada pelas imagens obtidas por Tian *et al*. (2016, citada em Scalia *et al*., 2018) ao microscópio eletrónico de varrimento, que mostraram o hidrogel do polímero no espaço poroso intergranular do CBP percolado com água destilada. A Figura 4.31, apresentada em Scalia *et al*. (2018), ilustra este tipo de colmatação.

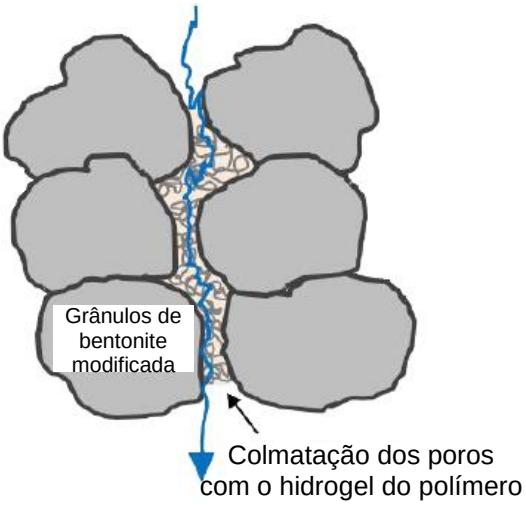


Figura 4.30 – Colmatação dos poros com hidrogel de polímero entre os grânulos de bentonite modificada (adaptada de Gustitus *et al*., 2020)

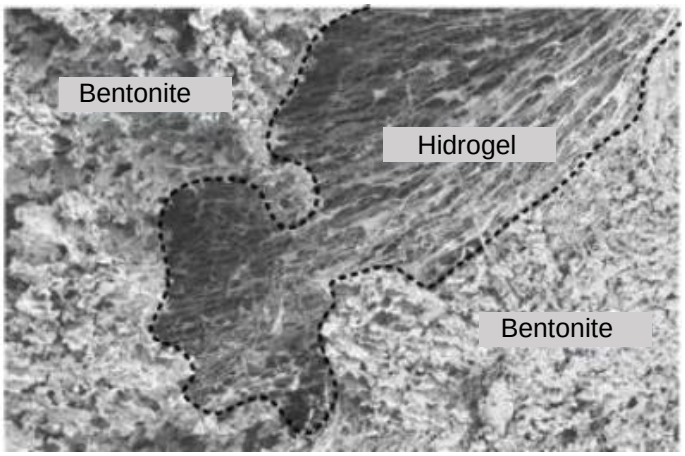


Figura 4.31 – Observação ao microscópio eletrónico de varrimento da colmatação do espaço poroso com o hidrogel do polímero do CBP (adaptada de Scalia *et al*., 2018)

Como referido na secção 3.4.5, Patton *et al*. (2007) avaliaram a possibilidade de utilizar a SW-101 na produção de uma mistura SB. Os autores verificaram a necessidade de utilizar um mínimo de 4% de SW-101 e uma fraca percentagem (< 1%) de lignosulfonato, um desfloculante, para gerar uma mistura SB, que percolada com água subterrânea contaminada, exibisse uma *k* inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s, em ensaios de permeabilidade realizados segundo a norma ASTM D7100. A tensão efetiva de consolidação utilizada nos ensaios não foi referida pelos autores. O mesmo estudo evidenciou as vantagens custo-benefício da barreira efetuada com esta mistura, comparativamente com uma barreira de cimento e bentonite.

Malusis *et al*. (2010a), para além das propriedades já apresentadas no Capítulo 3 para as suspensões bentoníticas e para as misturas SB contendo bentonite sódica, MSB e SW-101, também avaliaram a *k* das misturas SB em ensaios de permeabilidade realizados segundo a norma ASTM D5084, em permeâmetros de parede flexível. O teor total de bentonite nas misturas SB variou entre 4,5% e 5,7%, resultante da adição da suspensão bentonitíca (5% de bentonite, em peso), e de 3% a 4% de bentonite seca, em peso, ao solo-base, uma areia mal graduada, predominantemente fina. Previamente à

percolação dos provetes com água da rede e, em seguida, com uma solução química de 50 mM de $CaCl_2$, procedeu-se à sua consolidação com uma tensão efetiva de 34,5 kPa. Nos ensaios de permeabilidade realizados com água, a *k* das misturas SB com 5,7% de bentonite sódica (BNa), 4,6% de SW-101 e 5,6% de MSB, foi aproximadamente equivalente, respetivamente, 2,7 x 10^{-10} m/s, 2,5 x 10^{-10} m/s e 2,2 x 10^{-10} m/s. Com a solução química de 50 mM de $CaCl_2$ (Figura 4.32), a *k* aumentou em todas as misturas SB em relação à *k* à água, sendo o menor aumento, 1,9 vezes, com a MSB (*k* = 4,2 x 10^{-10} m/s) e o maior aumento, 4,0 vezes, com a SW-101 (*k* = 1,0 x 10^{-9} m/s). Com a mistura SB preparada a partir da BNa registou-se um aumento intermédio de *k*, 2,6 vezes (*k* = 6,9 x 10^{-10} m/s). Apesar do aumento de *k* com a solução contaminada, o comportamento hidráulico das três misturas SB foi o habitualmente requerido (*k* ≤ 1,0 x 10^{-9} m/s). O melhor comportamento da mistura SB com a MSB comparativamente à mistura SB com a SW-101 pode dever-se à maior percentagem em MSB (5,6%) em relação à SW-101 (4,6%). Contudo, os resultados obtidos sugerem que, em misturas SB com *k* à água semelhante, a mistura SB com a MSB pode apresentar maior compatibilidade química do que as misturas SB preparadas a partir da BNa ou da SW-101. Malusis *et al*. (2010a) concluíram, no entanto, tendo por base os resultados obtidos, que é necessário um estudo mais completo sobre o comportamento hidráulico da MSB nas misturas SB.

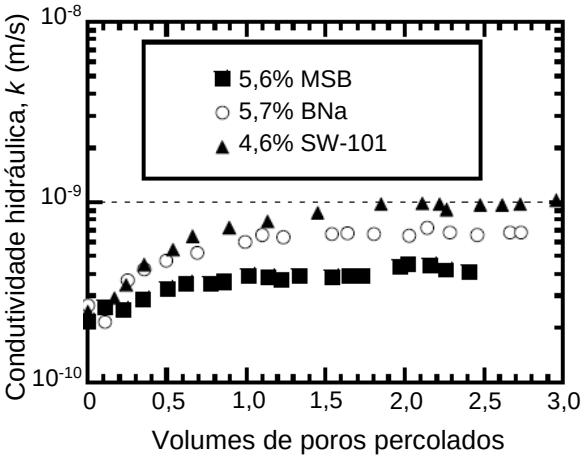
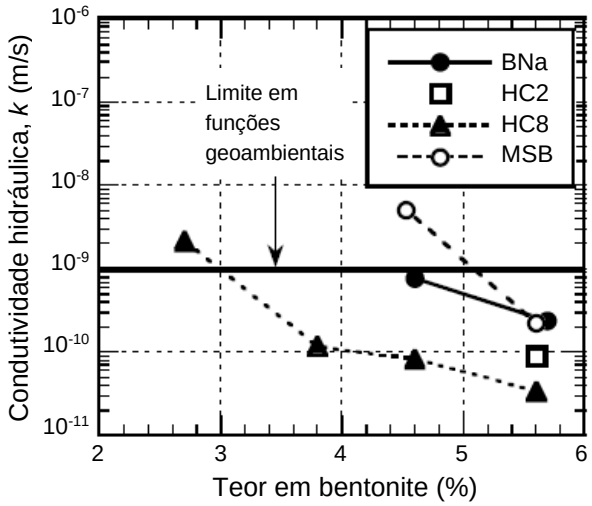


Figura 4.32 – Condutividade hidráulica das misturas SB preparadas com 5,7% de bentonite sódica, 5,6% de MSB e 4,6% de SW-101, percoladas com uma solução química de 50 mM de $CaCl_2$, em função dos volumes de poros percolados (adaptada de Malusis *et al*., 2010a)

Malusis e Di Emidio (2014), no trabalho já apresentado na secção 3.4.2, também avaliaram a *k* de duas misturas SB preparadas a partir da *HYPER clay*. Numa das misturas foi utilizado 5,6% da *HYPER clay* com 2%, em peso, do polímero Na-CMC (HC+2%Na-CMC) e na outra, 5,6% da *HYPER clay* com 8%, em peso, do polímero Na-CMC (HC+8%Na-CMC). Os ensaios de permeabilidade foram realizados segundo a norma ASTM D5084, em permeâmetros de parede flexível, utilizando como soluções de percolação, água destilada nos provetes HC+2%Na-CMC e água da rede nos provetes HC+8%Na-CMC. Previamente ao início da percolação, cada provete foi consolidado com uma tensão efetiva de 34,5 kPa. Nos ensaios de permeabilidade realizados com a HC+2%Na-CMC, também se avaliou a *k* a uma solução de 10 mM de $CaCl_2$, depois de substituir a água destilada por esta solução. A *k* à água destilada nas três réplicas dos provetes HC+2%Na-CMC variou entre 1 x 10^{-10} m/s e 6 x 10^{-11} m/s. Nos três provetes HC+8%Na-CMC, a *k*, foi, comparativamente, inferior, variando entre

1 x 10^{-10} m/s e 2 x 10^{-11} m/s, devido à maior percentagem em Na-CMC, à semelhança do concluído por Norris *et al*. (2018). A comparação dos valores de *k* obtidos por Malusis e Di Emidio (2014) e por Malusis e McKeehan (2013) em ensaios de permeabilidade realizados com misturas SB contendo 5,7% de bentonite sódica (BNa) e 5,6% de MSB, portanto com percentagens semelhantes, é mostrada na Figura 4.33. Observa-se que em misturas SB com idêntica percentagem em bentonite, natural ou modificada, a *k* das misturas SB com a *HYPER clay* é a mais baixa, e que a *k* de qualquer mistura diminui com o aumento da percentagem em bentonite, como era esperado.

A substituição da água destilada pela solução de 10 mM de $CaCl_2$ nos provetes HC+2%Na-CMC não se refletiu na *k* ($k_{solução}/k_{água}$ variou entre 0,8 e 1,0), contrariamente aos provetes com BNa e MSB ensaiados por Malusis e McKeehan (2013), onde a relação entre $k_{solução}/k_{água}$ foi, respetivamente, 1,6 e 1,5. A compatibilidade química da mistura SB contendo a *HYPER clay* à solução de 10 mM de $CaCl_2$ foi, portanto, superior à das misturas SB preparadas com a BNa e com a MSB.



Legenda: HC2 - HC+2%Na-CMC, HC8 - HC+8%Na-CMC. BNa e MSB (Malusis e McKeehan, 2013)

Figura 4.33 – Variação da condutividade hidráulica de provetes preparados com misturas SB, contendo areia e bentonite sódica ou areia e bentonite modificada, percolados com água em função da percentagem em bentonite (adaptada de Malusis e Di Emidio, 2014)

Na investigação de Bohnhoff e Shackelford (2014) sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB incorporando a bentonite modificada CBP, abordado no Capítulo 3, também se realizaram ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível, seguindo os procedimentos previstos na norma ASTM D5084. Os ensaios foram realizados com: a) três provetes, resultantes de misturas SB preparadas com a suspensão bentonítica contendo 5% de bentonite sódica natural (BNa), em peso seco, e a adição de 5% de BNa, em peso seco (5BNa5), b) dois provetes preparados a partir da mistura da suspensão bentonítica contendo 5% de CBP, em peso seco, e da adição de 2% de CBP, em peso seco (5CBP2), e c) dois provetes utilizando uma mistura SB obtida através da suspensão bentonítica contendo 2% de CBP, em peso seco, e de 2% de CBP, em peso seco (2CBP2). Os provetes referidos em a) foram inicialmente percolados com água da rede e, em seguida, um dos provetes foi percolado com uma solução aquosa de 5 mM de $CaCl_2$, o segundo com uma solução aquosa de 50 mM de $CaCl_2$ e o terceiro com uma solução aquosa de 500 mM de $CaCl_2$. Os provetes referidos em b) e em c) foram percolados apenas com água da rede ou apenas com a

solução aquosa de 50 mM de $CaCl_2$. A tensão efetiva utilizada na consolidação de cada provete foi de cerca de 20 kPa.

A Figura 4.34 mostra a *k* à água das cinco misturas SB, observando-se que nas misturas 5BNa5 (7,1% de BNa), a *k* obtida foi aproximadamente igual, situando-se na gama 2,0 x 10^{-10} m/s a 2,2 x 10^{-10} m/s. Nas misturas SB preparadas com o CBP, a *k* de 2CBP2 (2,4% de CBP) e de 5CBP2 (5,5% de CBP) foi, respetivamente, maior (1,3 x 10^{-7} m/s) e menor (2,0 x 10^{-12} m/s) do que a *k* da mistura 5BNa5, indicando que com 5,5% de CBP se obtém um comportamento hidráulico superior ao obtido com 7,1% de BNa. Durante a percolação dos provetes 2CBP2 e 5CBP2 observam-se comportamentos diferentes. Enquanto no provete 2CBP2 houve um aumento da permeabilidade, no provete 5CBP2 houve uma diminuição. A aparente contradição de comportamentos não foi explicada pelos autores e os dados disponíveis também não permitem a sua análise fundamentada.

Na Figura 4.35 comparam-se a *k* das misturas SB estudadas por Bohnhoff e Shackelford (2014) com as estudadas por Malusis e McKeehan (2013), observando-se que o melhor comportamento hidráulico foi obtido com a mistura 5CBP2 (5,5% de CBP), e que o comportamento hidráulico das misturas estudadas por Malusis e McKeehan (2013), ou seja BNa (4,6% e 5,7%), MSB (5,6%) e SW-101 (4,6%), é semelhante ao obtido com a mistura 5BNa5 (7,1%) estudada por Bohnhoff e Shackelford (2014), que, comparativamente, contém mais cerca de 1,4% a 2,5% de BNa do que a percentagem das bentonites utilizadas nas misturas estudadas por Malusis e McKeehan (2013).

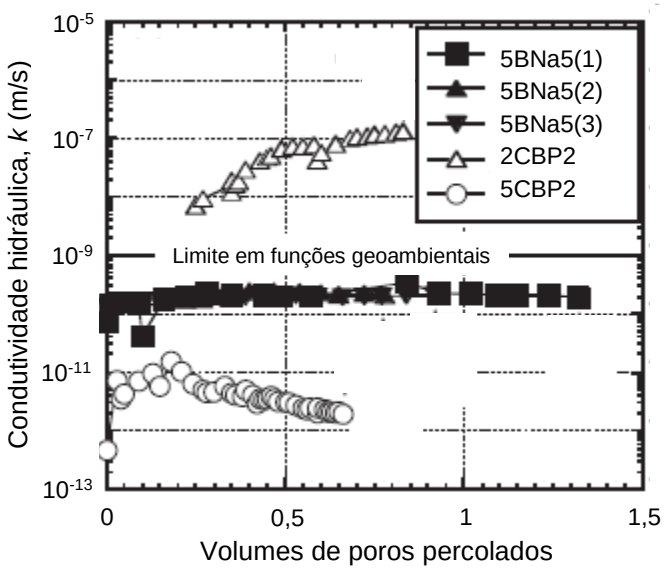


Figura 4.34 – Variação da condutividade hidráulica das misturas SB percoladas com água da rede em função dos volumes de poros percolados (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

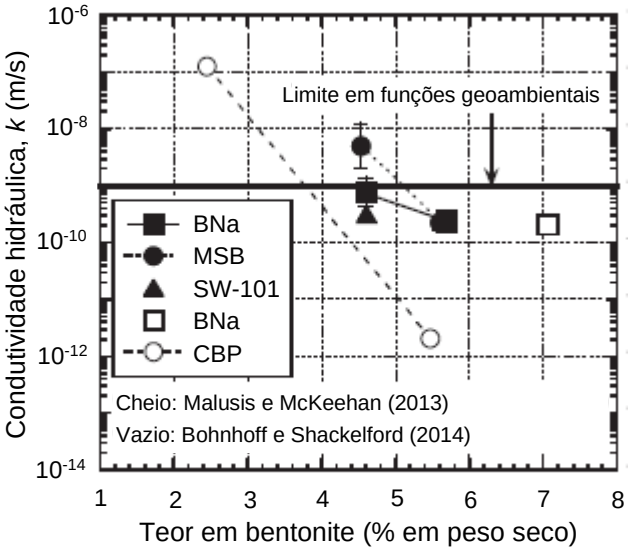


Figura 4.35 – Variação da condutividade hidráulica de misturas SB percoladas com água da rede em função do teor em bentonite (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

O comportamento hidráulico das misturas 5BNa5 quando a água da rede foi substituída pela solução de $CaCl_2$ é mostrado na Figura 4.36. Com a solução mais diluída (5 mM de $CaCl_2$), a k manteve-se aproximadamente igual à k da mistura SB durante a percolação com a água da rede ($k_{solução}/k_{água}$ = 0,96), mas nos ensaios de permeabilidade realizados com as soluções de 50 mM e 500 mM de $CaCl_2$, a k aumentou de 2,2 x 10^{-10} m/s e de 2,0 x 10^{-10} m/s para 2,5 x 10^{-9} m/s e 2,2 x 10^{-9} m/s ($k_{solução}/k_{água}$ = 11), respetivamente. Nestes dois casos, a incompatibilidade química da mistura 5BNa5 com as duas soluções de $CaCl_2$ mais concentradas, resultou numa k superior a 1 x 10^{-9} m/s.

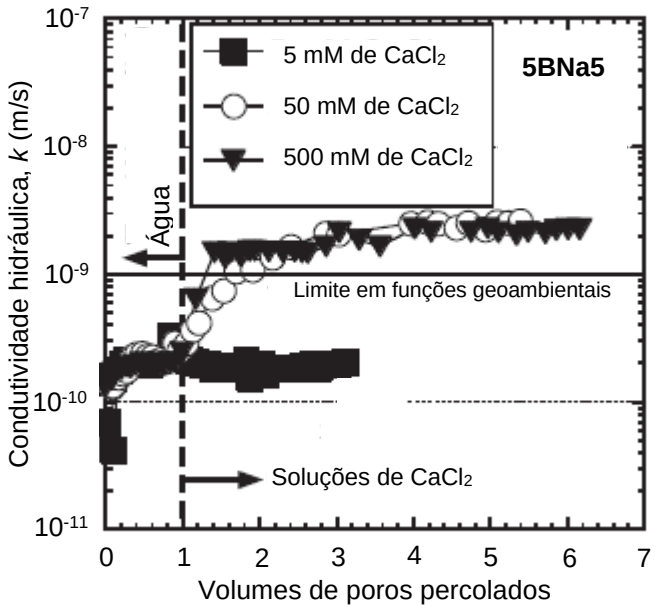


Figura 4.36 – Variação da condutividade hidráulica em função dos volumes de poros percolados nas misturas 5BNa5 percoladas inicialmente com água da rede e, em seguida, com soluções de 5 mM, 50 mM e 500 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

A Figura 4.37 compara a *k* das misturas 2CBP2 e 5CBP2 percoladas inicialmente com água da rede e com a solução de 50 mM de $CaCl_2$. Observa-se que a *k* de 2CBP2 e de 5CBP2 à solução química foi, respetivamente, cerca de 3,5 vezes e 15 vezes maior do que à água da rede, mas a *k* da mistura 5CBP2 manteve-se inferior ao valor habitualmente requerido (≤ 1 x 10^{-9} m/s). A aparente maior compatibilidade química da mistura 2CBP2 em relação à mistura 5CBP2 resulta, muito provavelmente, da menor percentagem em CBP utilizado na preparação da mistura. Durante a percolação dos provetes 2CBP2 e 5CBP2 com a solução de $CaCl_2$, a variação de *k* ao longo do ensaio é semelhante à observada nos ensaios realizados com a água da rede (Figura 4.34), para o qual os autores não apresentaram justificação, os dados disponíveis também não permitem uma análise fundamentada.

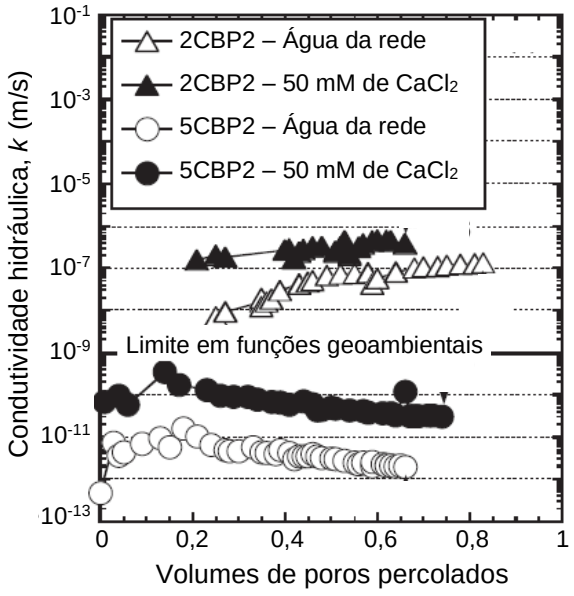


Figura 4.37 – Variação da condutividade hidráulica em função dos volumes de poros percolados nas misturas 2CBP2 e 5CBP2 percoladas inicialmente com água da rede e com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

A Figura 4.38 compara a *k* das misturas 5BNa5, 2CBP2 e 5CBP2 percoladas com a solução de 50 mM $CaCl_2$. Apesar da mistura 5BNa5 estar pré-hidratada, devido à percolação inicial do provete com água da rede, da mistura 5CBP2 ser diretamente percolada com a solução de 50 mM de $CaCl_2$ e da percentagem em bentonite ser inferior (5,5% em 5CBP2 e 7,1% em 5BNa5), observa-se que a *k* da mistura 5CBP2 foi cerca de duas vezes inferior à *k* da mistura 5BNa5.

O melhor comportamento hidráulico da mistura 5CBP2 relativamente à mistura 5BNa5 foi atribuído por Bohnhoff e Shackelford (2014) a duas razões principais: a) à colmatação dos poros com o polímero, e b) à adsorção do Ca pelo polímero, resultando na ligação dos grânulos da bentonite pelas cadeias polimerizadas do ácido poliacrílico. A reforçar esta possibilidade está o facto de 5,5% de CBP na mistura 5CBP2 ser inferior a 7,1% de BNa na mistura 5BNa5. Os dois mecanismos já referidos foram inicialmente considerados por Scalia (2012), na análise aos resultados que obteve, sendo de notar, porém, que a quantidade de bentonite existente nos GB que estudou, equivaler a 100%, que é muito superior às percentagens utilizadas nas misturas SB estudadas por Bohnhoff e Shackelford (2014).

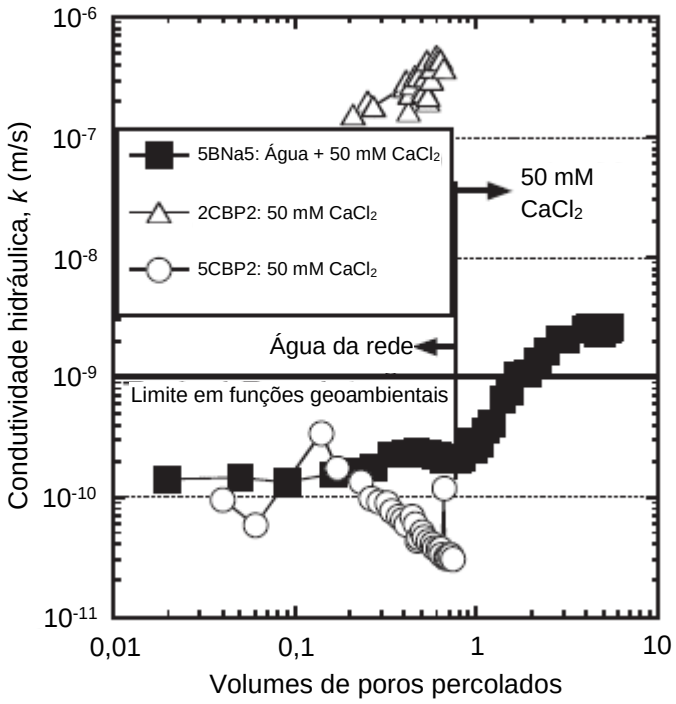


Figura 4.38 – Variação da condutividade hidráulica em função do volume de poros percolado nas misturas 5BNa5, percolada com água da rede e, em seguida, com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio, e nas misturas 2CBP2 e 5CBP2, percoladas com a solução de 50 mM de cloreto de cálcio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2014)

No estudo de Norris *et al*. (2018), já referido no Capítulo 3 para a apresentação do comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB, também foi estudada a *k* de misturas SB geradas com uma bentonite sódica natural (BNa) e duas bentonites modificadas, a *HYPER clay* (HC) e a MSB, com o objetivo de avaliar a compatibilidade química das mesmas quando expostas a soluções químicas com diferentes concentrações de $CaCl_2$ (entre 0,5 mM e 50 mM). Os ensaios de permeabilidade foram realizados em permeâmetros de parede flexível, de acordo com a norma ASTM D5084. A tensão efetiva de consolidação aplicada aos provetes durante a realização dos ensaios foi de 35 kPa, e o gradiente hidráulico instalado foi de 26. As misturas SB foram preparadas misturando o solo-base, uma areia mal graduada, sem finos, 4% de bentonite seca, em peso, e uma suspensão bentonítica, em que a bentonite era misturada com uma solução química, na gama de concentrações já referida. A percentagem total de bentonite nas misturas SB variou entre 5,6% e 5,9%. Nas misturas SB com a BNa foram utilizadas as suspensões bentoníticas preparadas com as soluções aquosas de 0,5 mM, 5 mM, 10 mM e 25 mM de $CaCl_2$, enquanto nas misturas SB com as bentonites modificadas foi utilizada, no caso da MSB e da HC+2%Na-CMC, a suspensão preparada com a solução aquosa de 10 mM de $CaCl_2$ e, no caso da HC+8%Na-CMC, as suspensões preparadas com as soluções aquosas de 10 mM e 25 mM de $CaCl_2$. Nos ensaios de permeabilidade realizados com as misturas SB da BNa, os provetes foram percolados com as soluções aquosas de 0,5 mM, 5 mM, 10 mM, 25 mM e 50 mM de $CaCl_2$. Os valores de *k* obtidos foram igual, ou próximos, de 1×10^{-9} m/s, quando a concentração da solução utilizada na preparação da suspensão bentonítica foi igual ou inferior a 5 mM de $CaCl_2$, independentemente da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação. Porém, quando a concentração da solução utilizada na suspensão bentonítica foi de 10 mM de $CaCl_2$, a *k* geralmente excedeu 1×10^{-9} m/s, independentemente da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação ser 0,5 mM, 10 mM, 25 mM ou 50 mM, como ilustra

a Figura 4.39a. Sendo a concentração da solução utilizada na suspensão bentonítica igual a 25 mM de $CaCl_2$, a *k* foi mais de uma ordem de grandeza superior à *k* obtida quando a concentração da solução utilizada na suspensão bentonítica foi igual a 10 mM de $CaCl_2$, ou seja, era superior a 1×10^{-8} m/s, com as três soluções de percolação utilizadas: 10 mM, 25 mM e 50 mM de $CaCl_2$. A representação gráfica destes três ensaios não é apresentada.

Dos resultados obtidos por Norris *et al*. (2018) retira-se que a dureza da água utilizada na preparação das misturas só começou a ter um impacte mais visível com a concentração de 10 mM de $CaCl_2$, e um impacte significativo com a concentração de 25 mM de $CaCl_2$.

Atendendo ao comportamento das misturas SB com a BNa, nas misturas preparadas com as bentonites modificadas, apenas se utilizaram as suspensões bentoníticas preparadas com as duas soluções mais concentradas, ou seja, 10 mM e 25 mM de $CaCl_2$. A Figura 4.39a-d mostra a variação da *k* em função dos volumes de poros percolados, nas misturas SB com a BNa e com as bentonites modificadas, utilizando a suspensão bentonítica preparada com a solução de 10 mM de $CaCl_2$. Comparando a *k* obtida nas misturas SB percoladas com a mesma solução química (10 mM de $CaCl_2$), verifica-se que a *k* da HC (Figura 4.39b e Figura 4.39c) é inferior à *k* da BNa (Figura 4.39a) e da MSB (Figura 4.39d).

Em relação às misturas SB preparadas com a *HYPER clay*, observa-se que no provete HC+2%Na-CMC (Figura 4.39b), percolado com a solução de 10 mM de $CaCl_2$, a *k* foi 6×10^{-10} m/s, e nos provetes HC+8%Na-CMC (Figura 4.39c), percolados com as soluções de 10 mM, 25 mM e 50 mM de $CaCl_2$, a *k* situou-se entre 3×10^{-10} m/s e 4×10^{-11} m/s. O menor valor de *k* no provete HC+8%Na-CMC do que no provete HC+2%Na-CMC, mesmo com soluções de percolação mais concentradas em $CaCl_2$, foi atribuído à maior percentagem em Na-CMC na mistura.

Nas misturas SB preparadas com a suspensão bentonítica em que se utilizou a concentração mais elevada de $CaCl_2$ (25 mM), o comportamento hidráulico dos provetes preparados com a BNa e com a *HYPER clay* foi claramente diferente (Figura 4.39e-f). Enquanto nos provetes com a BNa, a *k* foi superior a 1×10^{-8} m/s ($2{,}4 \times 10^{-8}$ – $3{,}6 \times 10^{-8}$ m/s), independentemente da concentração de $CaCl_2$ na solução de pecolação (0,5 – 50 mM de $CaCl_2$), nos provetes com a HC+8%Na-CMC, a *k* foi inferior a 1×10^{-9} m/s, mesmo com as soluções de percolação de 25 mM e 50 mM de $CaCl_2$. A *k* do provete percolado com a solução aquosa de 50 mM de $CaCl_2$ inferior à *k* do provete percolado com a solução aquosa de 25 mM de $CaCl_2$ pode dever-se, segundo Norris *et al*. (2018), à menor duração do ensaio neste provete (34 dias) relativamente ao anterior (282 dias), pelo que consideraram que os ensaios deveriam ter sido prolongados. Por outro lado, os resultados obtidos com a MSB, quer no estudo de Norris *et al*. (2018), quer no estudo de Malusis e McKeehan (2013) (Figura 4.39f), mostram que não houve ganhos significativos em relação à *k* obtida com a BNa.

No geral, os resultados mostrados na Figura 4.39e permitem concluir que a influência da concentração química da solução aquosa na *k* da BNa foi maior na fase de preparação das misturas do que na fase de percolação dos provetes, ou seja, a solução de hidratação das suspensões bentoníticas foi determinante na *k* das misturas da BNa. O impacte da concentração de 25 mM de $CaCl_2$ na *k* das misturas SB é consistente com o seu impacte na viscosidade de Marsh, na perda de filtração e na exsudação das suspensões bentoníticas preparadas com a BNa (Figura 3.13).

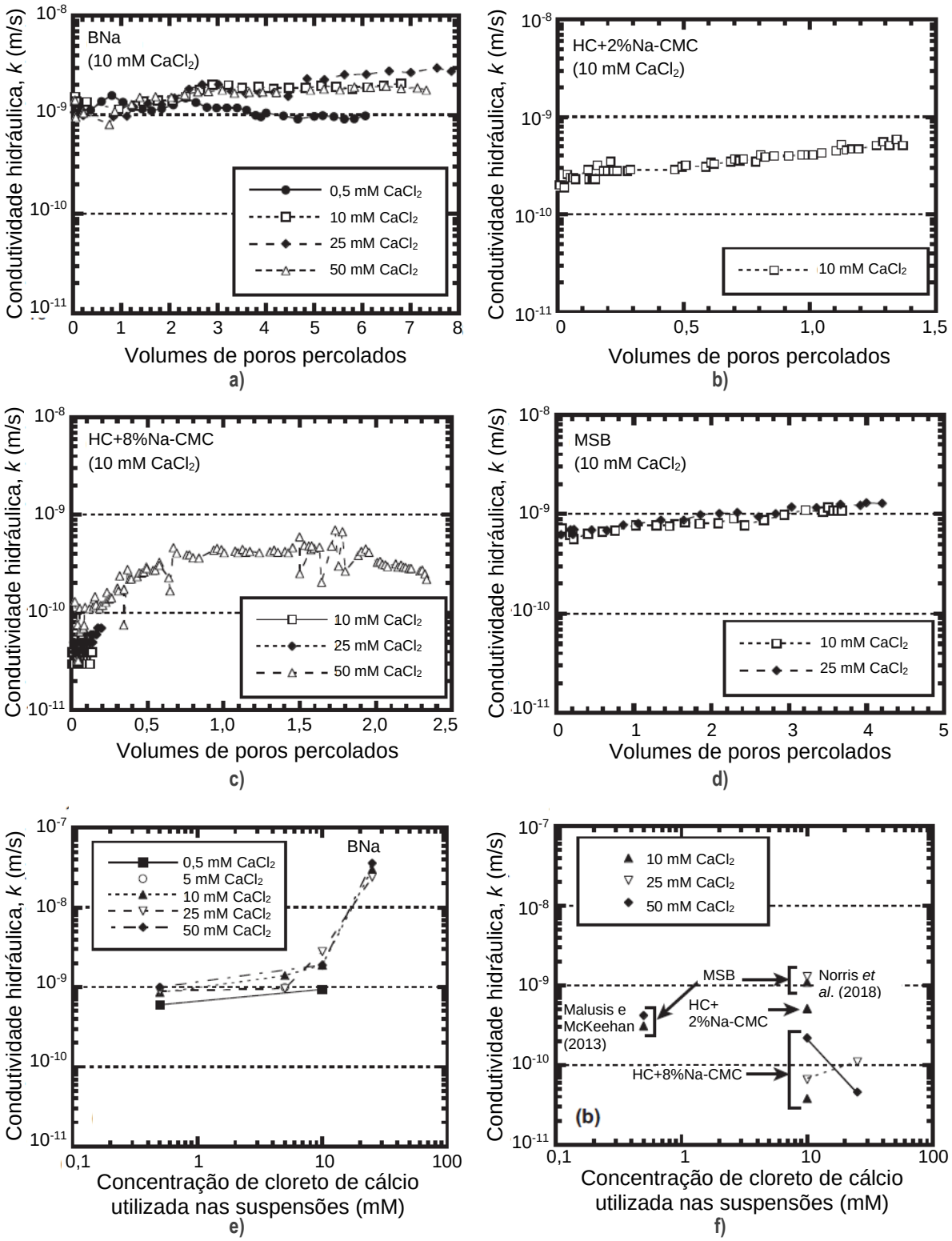


Figura 4.39 – a-d) Variação da condutividade hidráulica em função do volume de poros percolados e da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação, nas misturas de solo-bentonite preparadas com suspensões bentoníticas em que se utilizou a solução de 10 mM de $CaCl_2$: a) BNa; b) HC+2%Na-CMC; c) HC+8%Na-CMC; d) MSB; e-f) variação da condutividade hidráulica das misturas SB em função da concentração de $CaCl_2$ utilizada nas suspensões bentoníticas e da concentração de $CaCl_2$ na solução de percolação: e) BNa, f) bentonites modificadas (adaptada de Norris *et al.*, 2018)

Os resultados indicam, igualmente, que a *HYPER clay* pode ser uma alternativa promissora à BNa, quando a dureza da água a utilizar na preparação das suspensões bentoníticas e da mistura SB se situa na gama 1000-2500 ppm, muito superior ao previsto nas especificações (USEPA, 1984; USACE, 2022), apesar da duração limitada do tempo dos ensaios de permeabilidade. Com efeito, nos ensaios em que as misturas SB foram preparadas com as soluções de 10 mM e 25 mM de $CaCl_2$, a *k* dos provetes situou-se entre 3,8 x 10^{-11} e 5,1 x 10^{-10} m/s.

4.5.4 Estudos com misturas de solo e bentonite e incorporação de aditivos

Os próximos trabalhos dizem respeito, primeiramente, à influência da incorporação de zeólitos naturais na permeabilidade das misturas SB utilizadas nas BVSB. Dado o reduzido número de estudos realizados, também foram considerados estudos que contemplaram o comportamento hidráulico dos solos utilizados na barreira mineral compactada do confinamento basal dos aterros de resíduos. Como já foi referido, o principal objetivo da incorporação dos zeólitos é o aumento da capacidade de atenuação dos contaminantes. Em seguida, apresentam-se alguns estudos sobre o melhoramento do comportamento da bentonite cálcica com o HMFS.

A avaliação da *k* da mistura de areia-5%bentonite-5%chabacite de sódio e da mistura de referência areia-5%bentonite no trabalho de Evans *et al*. (1997), já referido no Capítulo 3, foi efetuada em permeâmetro de parede rígida, utilizando como solução de percolação água destilada. A *k* das duas misturas SB foi de cerca de 1 x 10^{-10} m/s, pelo que os autores concluíram que a percentagem em chabacite adicionada não influenciou os valores de *k* obtidos.

No âmbito da investigação realizada para avaliar o melhoramento da capacidade de retardamento dos contaminantes pelas misturas SB com zeólitos naturais (Hong *et al*., 2016, Hong e Shackelford, 2017b e Hong e Shackelford, 2019), foi avaliada, pelos mesmos autores, a sua influência na *k* das misturas SB (Hong *et al*., 2012, Hong e Shackelford, 2017a e Hong e Shackelford, 2019).

No estudo realizado por Hong *et al*. (2012) foram ensaiadas seis misturas SB diferentes. A mistura SB de referência era constituída por areia e 4% de bentonite, em peso seco. A partir desta mistura base foram preparadas as restantes cinco misturas SB, utilizando os três zeólitos seguintes: chabacite LB, chabacite UB e clinoptilolite. A três das misturas SB foram adicionados 2%, 5% e 10%, em peso seco, de chabacite LB, à quarta mistura SB foi adicionado 5%, em peso seco, de chabacite UB, e à quinta mistura SB foi adicionado 5%, em peso seco, de clinoptilolite. Os provetes preparados a partir destas misturas foram ensaiados em permeâmetros de parede rígida (edómetro), de acordo com a norma ASTM D2435, exceto no que se refere à determinação da *k*, que foi efetuada no final de cada incremento de carga, e em permeâmetros de parede flexível, em acordo com a norma ASTM D5084. Os provetes foram percolados com água da rede, nos dois permeâmetros. Como esperado, dada a relação inversa entre a tensão aplicada e o índice de vazios, a *k* obtida no edómetro diminuiu com o aumento da tensão efetiva de consolidação, sendo em todos os ensaios inferior a 1 x 10^{-9} m/s. A *k* obtida nos permeâmetros de parede flexível, realizados com uma tensão efetiva de consolidação de 34,5 kPa foi, em geral, similar à *k* determinada nos permeâmetros de parede rígida, para valores de tensão efetiva de consolidação similares (i.e., 24 kPa e 48 kPa). A Figura 4.40 mostra os valores obtidos

para a *k* das misturas SB, sem e com diferentes percentagens de chabacite LB, nos ensaios realizados com os dois permeâmetros. Observa-se que foi pouco relevante o aumento da percentagem em chabacite LB na *k* da mistura SB, independentemente do método de ensaio e da tensão efetiva de consolidação. A Figura 4.41 compara o efeito da adição de 5% dos três zeólitos na *k* das misturas SB ensaiadas nos permeâmetros de parede flexível (Figura 4.41a) e nos permeâmetros de parede rígida (Figura 4.41b). Os resultados evidenciam que, independentemente do método de ensaio ou da tensão efetiva de consolidação, $k_{\text{chabacite UB}} > k_{\text{chabacite LB}} > k_{\text{clinoptilolite}}$, ainda que o fator de variação seja inferior ou igual a 3,2. Estes resultados indicam que a adição da mesma quantidade de cada zeólito à mistura não se reflete, de forma significativa, na *k*. Hong *et al*. (2012) concluíram que a pouca influência da quantidade ou do tipo de zeólito utilizados na *k* das misturas SB, pode ser atribuído ao controlo do comportamento hidráulico das misturas pela bentonite, cuja percentagem foi igual a 5,8% em todas as misturas SB ensaiadas.

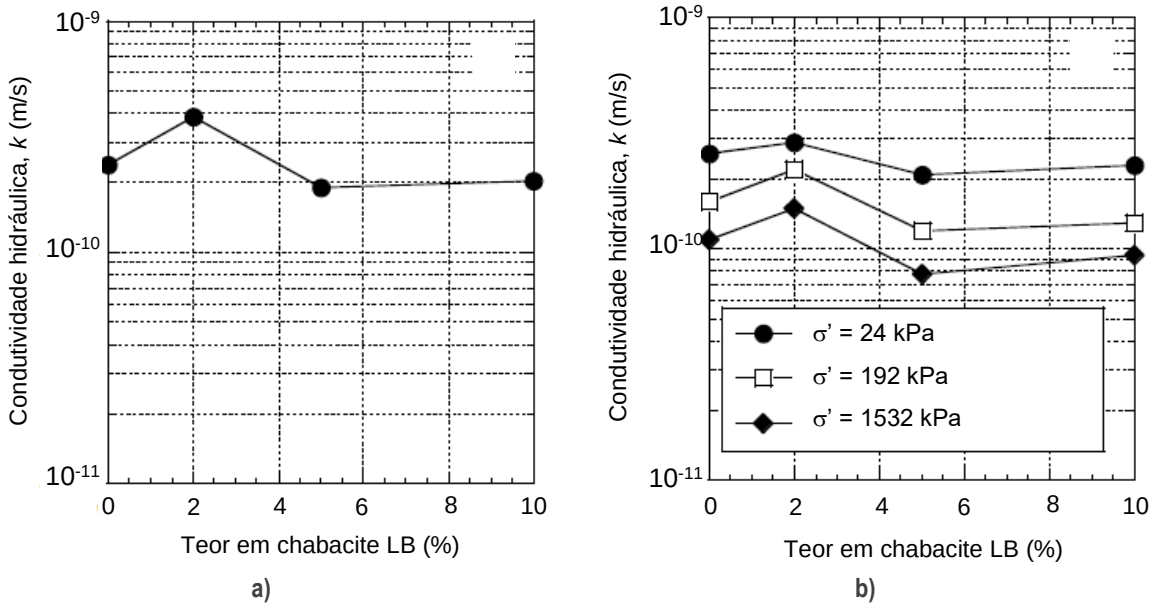


Figura 4.40 – Variação da condutividade hidráulica da mistura SB em função do: a) teor em chabacite LB no permeâmetro de parede flexível; e b) teor em chabacite LB e da tensão efetiva de consolidação no permeâmetro de parede rígida (edómetro) (adaptada de Hong *et al*., 2012)

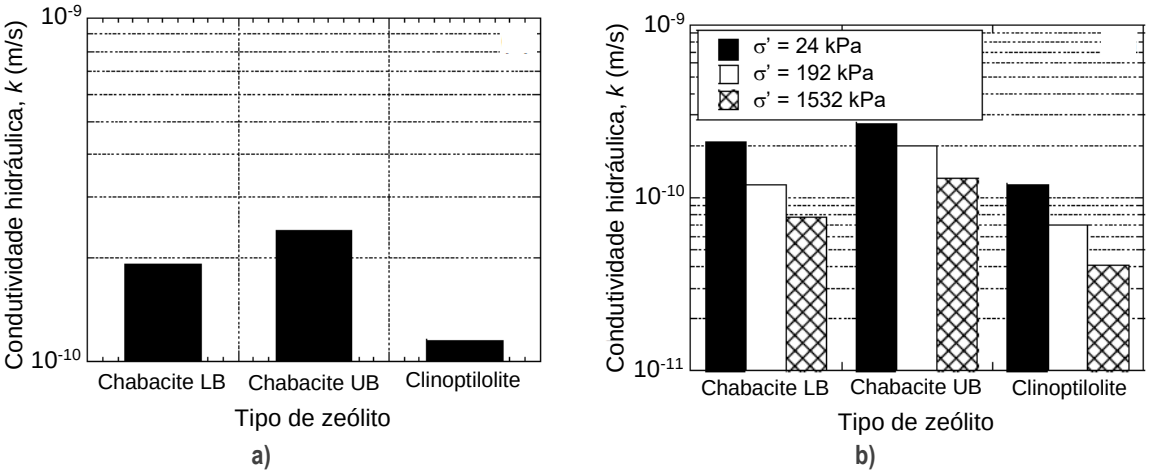


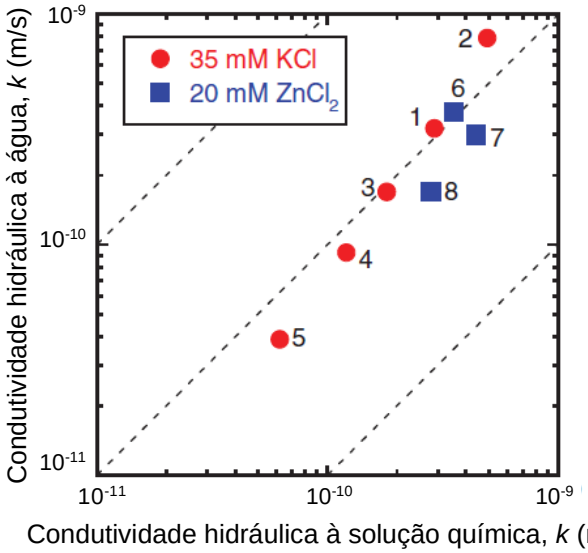
Figura 4.41 – Influência da adição de 5% de zeólito na condutividade hidráulica das misturas SB ensaiadas no: a) permeâmetro de parede flexível; e b) no permeâmetro de parede rígida (edómetro) (adaptada de Hong *et al*., 2012)

No trabalho de Hong e Shackelford (2017a) foram realizados ensaios de permeabilidade de longa duração, entre 1,05 e 3,75 anos, em permeâmetros de parede flexível, com oito provetes no total, preparados a partir de misturas SB, sem e com a incorporação de zeólitos. Tal como em Hong *et al*. (2012), a mistura base dos provetes era constituída por areia fina e 5,8% de bentonite, em peso seco. Dois provetes foram preparados a partir desta mistura base. Aos outros seis provetes foi adicionado um dos três zeólitos selecionados: 5% de clinoptilolite em dois provetes, 5% de chabacite UB em dois provetes, 5% e 10% de chabacite LB nos outros dois provetes. As soluções de percolação utilizadas foram água desmineralizada e soluções aquosas de 35 mM de cloreto de potássio, KCl (pH = 5,92, CE = 496 mS/m) ou 20 mM de cloreto de zinco, $ZnCl_2$ (pH = 1,83, CE = 715 mS/m). Na fase de consolidação dos provetes e da percolação com a água desmineralizada, os ensaios seguiram os procedimentos previstos na norma ASTM D5084, enquanto na fase de percolação das duas soluções químicas se adotaram os procedimentos previstos na norma ASTM D7100. As variáveis consideradas na realização do programa experimental foram: o tipo de zeólito, a quantidade de zeólito e a composição das soluções de percolação. O efeito do tipo de zeólito na *k* das misturas SB foi avaliado comparando os resultados obtidos na mistura base sem zeólito versus as misturas com 5%clinoptilolite, 5%chabacite UB e 5%chabacite LB. O efeito da percentagem de zeólito na *k* das misturas SB foi avaliado comparando os resultados obtidos na mistura base sem zeólito versus as misturas com 5%chabacite LB e 10%chabacite LB. Por último, o efeito do K ou do Zn na *k* das misturas SB foi avaliado comparando os resultados entre as duas misturas base sem zeólito, entre as duas misturas com 5%clinoptilolite e entre as duas misturas com 5%chabacite UB.

Todos os provetes foram ensaiados com uma tensão efetiva de consolidação de 138 kPa e inicialmente percolados com água desmineralizada. A percolação inicial com água pretendeu definir uma *k* de referência e simular o efeito de uma água subterrânea não contaminada, antes da exposição da BV a uma pluma contaminada. A percolação das misturas SB com água, previamente à sua exposição à solução contaminada, pode influenciar, conforme já foi referido, a *k* do mesmo material quando percolado diretamente com a solução contaminada (Shackelford, 1994a; Lee e Shackelford, 2005). Todavia, Malusis e McKeehan (2013) referiram que a percolação inicial das misturas SB com água era negligenciável, dado que a bentonite é pré-hidratada na suspensão bentonítica, bem como na mistura SB, quando é adicionada seca, para se alcançar o abaixamento habitualmente especificado (100 mm a 150 mm). Antes da substituição da água desmineralizada pela solução química, a CE do efluente devia ser semelhante à CE habitualmente existente nas águas subterrâneas.

Em todos os ensaios realizados, a *k* foi inferior a 1×10^{-9} m/s. Nos provetes percolados com água desmineralizada e com a solução de 35 mM de KCl, e gerados com a mesma percentagem de zeólito (5%), a sequência, independentemente do percolante utilizado, foi idêntica (água; solução): $k_{5\%\text{chabacite LB}}$ ($0,93 \times 10^{-10}$ m/s; $1,20 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{5\%\text{chabacite UB}}$ ($1,70 \times 10^{-10}$ m/s; $1,80 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{\text{semzeólito}}$ ($3,20 \times 10^{-10}$ m/s; $2,90 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{5\%\text{clinoptilolite}}$ ($7,90 \times 10^{-10}$ m/s; $4,90 \times 10^{-10}$ m/s). Nos provetes percolados com água desmineralizada e com a solução de 20 mM de $ZnCl_2$, e preparados com a mesma percentagem em zeólito (5%), a sequência variou com o percolante utilizado. Com água desmineralizada, a sequência foi: $k_{5\%\text{chabacite UB}}$ ($1,70 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{5\%\text{clinoptilolite}}$ ($3,00 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{\text{semzeólito}}$ ($3,80 \times 10^{-10}$ m/s). Com a solução de 20 mM de $ZnCl_2$, a sequência foi: $k_{5\%\text{chabacite UB}}$

($2{,}80 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{semzeólito}$ ($3{,}50 \times 10^{-10}$ m/s) < $k_{5\%clinoptilolite}$ ($4{,}40 \times 10^{-10}$ m/s). As sequências mostradas evidenciam que a adição de 5% de chabacite UB ou de chabacite LB diminuiu a *k* da mistura SB de referência, ou seja, sem a incorporação destes zeólitos. Os resultados obtidos com a clinoptilolite não permitem retirar uma conclusão, dado que a sua posição varia nas sequências apresentadas. Tendo em conta os sete ensaios, verifica-se que entre a *k* mais elevada ($7{,}90 \times 10^{-10}$ m/s), obtida no provete com 5%clinoptilolite (água desmineralizada + 35 mM de KCl) e a *k* mais fraca ($0{,}93 \times 10^{-10}$ m/s), obtida no provete com 5%chabacite LB (água desmineralizada + 35 mM de KCl), a razão é de cerca de 8 vezes. O aumento do teor de chabacite LB na mistura SB de 5% para 10%, traduziu-se na diminuição de *k* de $1{,}2 \times 10^{-10}$ m/s para $0{,}62 \times 10^{-10}$ m/s, ou seja, cerca de duas vezes. A compatibilidade química das misturas SB expostas às duas soluções químicas foi avaliada através da relação entre a *k* à solução química e a *k* à água desmineralizada (Figura 4.42). Os valores obtidos situam-se na gama de 0,62 a 1,65, evidenciando que não existe incompatibilidade química ou que esta foi pouco significativa. Nos casos em que houve um ligeiro aumento de *k*, o seu valor manteve-se inferior a 1×10^{-9} m/s. A compatibilidade química entre as misturas SB ensaiadas e as soluções de 35 mM de KCl e de 20 mM de $ZnCl_2$ pode dever-se à fraca concentração química das soluções. Outra explicação, dada em Hong e Shackelford (2017a), para a aparente compatibilidade química, pode estar relacionada com a consolidação dos provetes sob tensões efetivas elevadas.



Legenda: 1/6 - Areia-bentonite, 2/7 - Areia-bentonite-5% clinoptilolite, 3/8 - Areia-bentonite-5% chabacite UB, 4 - Areia-bentonite-5% chabacite LB, e 5 - Areia-bentonite-10% chabacite LB

Figura 4.42 – Relação entre a condutividade hidráulica dos provetes percolados às soluções químicas (35 mM de KCl ou 20 mM de $ZnCl_2$) e à água desmineralizada (adaptada de Hong e Shackelford, 2017a)

Com o objetivo de avaliar o comportamento das misturas areia-bentonite-5%clinoptilolite e areia-bentonite-5%chabacite UB, já ensaiadas por Hong *et al*. (2012) e Hong e Shackelford (2017a), a soluções químicas constituídas por dois compostos, Hong e Shackelford (2019) prepararam uma solução química com 17,5 mM de KCl e 10 mM de $ZnCl_2$. As concentrações dos dois compostos químicos foram selecionadas para se obter uma concentração de Cl semelhante à das soluções químicas de 35 mM KCl e de 20 mM $ZnCl_2$ utilizadas por Hong e Shackelford (2017a), mantendo as

diferenças de concentração relativa entre o potássio, K, e o zinco, Zn. Para além da solução química de 17,5 mM de KCl e de 10 mM de $ZnCl_2$, também foi utilizada água desmineralizada como solução de percolação. Os ensaios de permeabilidade foram realizados de forma semelhante à utilizada em Hong e Shackelford (2017a). Em todos os provetes a *k* foi inferior a 1 x 10^{-9} m/s, à semelhança do obtido por Hong e Shackelford (2017a). Comparando a *k* à água desmineralizada dos provetes com 5% de clinoptilolite, a *k* obtida por Hong e Shackelford (2019), 2,5 x 10^{-10} m/s, foi cerca de duas vezes menor do que a *k* obtida por Hong e Shackelford (2017a), 5,5 x 10^{-10} m/s. Nos provetes com 5% de chabacite UB, a *k* obtida por Hong e Shackelford (2019), 3,6 x 10^{-10} m/s, foi cerca de duas vezes superior à obtida por Hong e Shackelford (2017a), 1,7 x 10^{-10} m/s. Em relação à *k* obtida com as soluções químicas, verificou-se que nos provetes com 5% de clinoptilolite, a *k* foi 1,3 vezes menor no estudo de Hong e Shackelford (2019) do que no estudo de Hong e Shackelford (2017a), enquanto nos provetes com 5% de chabacite UB, a *k* foi 3 vezes maior no estudo de Hong e Shackelford (2019) do que no estudo de Hong e Shackelford (2017a). Não havendo uma tendência na comparação dos resultados obtidos nos dois estudos, não é possível afirmar se a compatibilidade química das misturas SB ensaiadas aumenta ou diminui quando se utiliza uma solução química constituída por dois compostos relativamente a uma solução química constituída por um único composto. A razão entre a *k* à solução química e à água obtida por Hong e Shackelford (2019), foi de 1,44 na mistura SB com a clinoptilolite e 1,94 na mistura com a chabacite UB. Atendendo a estes resultados, Hong e Shackelford (2019) retiraram as mesmas conclusões de Hong e Shackelford (2017a), ou seja, a compatibilidade química à solução química com os dois compostos foi atribuída à fraca concentração da solução química e à tensão efetiva de consolidação (138 kPa) aplicada aos provetes.

A *k* das misturas caulinite (solo-base) - bentonite cálcica - zeólito (clinoptilolite) estudadas por Du *et al*. (2015a) e cuja trabalhabilidade foi apresentada no Capítulo 3, foi avaliada em ensaios edométricos, realizados segundo a norma ASTM D2435, exceto no que se refere ao carregamento inicialmente aplicado aos provetes, que foi de 3,125 kPa. Os resultados obtidos mostraram, numa escala semilogarítmica, a existência de uma relação linear entre a *k* e o índice de vazios, com exceção dos dois primeiros incrementos de carga, onde a *k* era superior a 1 x 10^{-9} m/s, contrariamente aos restantes, onde *k* era inferior a 1 x 10^{-9} m/s. Para um dado índice de vazios foi, igualmente, observado que a *k* era insignificantemente influenciada pelo aumento da percentagem em clinoptilolite (0, 10%, 20% e 40%).

Para além da avaliação do comportamento hidráulico das misturas SB com a incorporação de zeólitos para aplicar nas BVSB, também se realizaram estudos para avaliar as vantagens da incorporação de zeólitos em misturas de areia e bentonite ou em solos argilosos, utilizados na construção da barreira mineral compactada do sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos. Exemplificam-se, seguidamente, esses estudos com os trabalhados realizados por Kayabali (1997), Kaya e Durukan (2004) e Ören *et al*. (2011).

Kayabali (1997) avaliou a *k* de misturas de clinoptilolite (capacidade de troca catiónica, CTC, de 85-115 cmol(+)/kg), com bentonite de sódio (CTC = 55-60 cmol(+)/kg), em ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede rígida (molde Proctor), utilizando como percolante, água da rede. Nas sete proporções ensaiadas, a percentagem de bentonite em relação à clinoptilolite foi de 5%,

10%, 15%, 20%, 26%, 33% e 40%, expressa em relação ao peso seco. Os valores de *k* situaram-se entre 2 x 10^{-10} m/s e 4 x 10^{-10} m/s. Atendendo ao aumento da percentagem da bentonite na mistura, era esperada uma diminuição mais significativa da *k*, no entanto, a gama de valores obtida foi muito estreita. Aparentemente, 5% de bentonite, hidratada pela solução de percolação (água da rede), foi suficiente para preencher os poros entre as partículas da clinoptilolite.

Kaya e Durukan (2004) ensaiaram misturas em que a percentagem de bentonite de sódio, com CTC de 104 cmol(+)/kg), em relação ao zeólito (não identificado), com CTC de 40 cmol(+)/kg, foi de 10% e 20%. Os ensaios de permeabilidade foram efetuados em edómetro, tendo os resultados obtidos para a *k* sido inferiores a 1 x 10^{-9} m/s. Na mistura com 20% de bentonite de sódio, foram utilizadas tensões de consolidação entre 6,9 kPa e 196,0 kPa, não se tendo observado alterações relevantes na *k*. Atendendo a estes resultados e à capacidade de adsorção do zeólito, que na areia é negligenciável, os autores concluíram que seria vantajosa a utilização das misturas bentonite-zeólito, em substituição das misturas bentonite-areia, para construir as camadas minerais compactadas do sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos.

Ören *et al*. (2011) efetuaram ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível, de acordo com a norma ASTM D5084, para determinar a *k* de seis provetes obtidos da compactação de misturas de zeólito e bentonite sódica (ZBNa), de zeólito, areia e bentonite sódica (ZABNa) e de areia e bentonite sódica (ABNa). A clinoptilolite foi o zeólito selecionado, sendo a sua superfície específica de 95 m^2/g e a CTC de 69,3 cmol(+)/kg. Na BNa, a superfície específica era de 768 m^2/g e a CTC de 67,1 cmol(+)/kg. A solução de percolação utilizada em todos os ensaios foi água da rede, e a tensão de consolidação aplicada 370 kPa. A *k* obtida nos dois provetes com a mistura 90%Z10%BNa foi de 2,8 x 10^{-9} m/s e de 1,9 x 10^{-9} m/s, e nos três provetes com a mistura 80%Z20%BNa, entre 1,2 x 10^{-9} m/s e 2,0 x 10^{-9} m/s. Em quaisquer das misturas, o valor de *k* foi sempre superior a 1 x 10^{-9} m/s. Também se verifica que a *k* das duas misturas foi de ordem de grandeza semelhante, apesar do dobro do teor em bentonite na segunda mistura. Nas misturas em que a clinoptilolite foi substituída pela areia, a *k* da mistura com 90% de areia foi 22 vezes inferior (*k* = 9,3 x 10^{-11} m/s), e na mistura com 80% de areia, a *k* foi 28 vezes inferior (*k* = 3,9 x 10^{-11} m/s). Nas misturas com zeólito, em que as proporções nas misturas foram 70%Z30%BNa e 45%Z45%A10%BNa, a *k* foi inferior a 1 x 10^{-9} m/s, respetivamente, 6,1 x 10^{-10} m/s e 3,3 x 10^{-10} m/s. Os resultados obtidos com as misturas ZBNa evidenciam que é necessário 30% de bentonite para a *k* ser inferior a 1 x 10^{-9} m/s. Apesar da maior percentagem de bentonite na mistura ZBNa do que nas duas misturas ZA ensaiadas, a *k* manteve-se superior, devido, segundo Ören *et al*. (2011), à percolação da água através da estrutura cristalina do zeólito. Para avaliar a influência da dimensão das partículas no valor da *k* das misturas 90%Z10%BNa e 80%Z20%BNa, a clinoptilolite de granulometria grosseira foi substituída por uma de granulometria fina, verificando-se que a *k* das misturas era aproximadamente igual.

As conclusões extraídas nos dois primeiros trabalhos são discordantes da retirada com os resultados obtidos no último trabalho, ou seja, que não seriam necessárias percentagens de bentonite superiores a 10%, eventualmente 5%, nas misturas com os zeólitos, para que a *k* das misturas cumprisse o requerido pelas aplicações geoambientais (*k* ≤ 1 x 10^{-9} m/s).

No que se refere à utilização do HMFS, Yang *et al*. (2017) prepararam misturas de areia com 15%, 20% e 25% de bentonite cálcica (BCa), sem e com 2% de HMFS, cuja trabalhabilidade foi apresentada no Capítulo 3, para produzir os provetes utilizados na realização de ensaios de permeabilidade, em permeâmetros de parede flexível, de acordo com o proposto na norma ASTM D5084. A solução de percolação utilizada nos ensaios foi água da rede e a tensão efetiva de consolidação 34,5 kPa. A Figura 4.43 mostra a influência do HMFS na *k* das misturas ensaiadas, observando-se que sem HMFS (Figura 4.43a), a *k* das misturas é superior a 1 x 10^{-9} m/s, enquanto nas misturas com 2% de HMFS (Figura 4.43b), a *k* é inferior a 1 x 10^{-9} m/s. A Figura 4.43c mostra que o aumento da percentagem em BCa foi menos influente na redução da *k* das misturas SB, sem e com HMFS, do que a utilização do HMFS. Com base nos resultados obtidos, Yang *et al*. (2017) concluíram que uma fraca percentagem em HMFS contribui para a diminuição da *k* da BCa, permitindo atingir valores que viabilizam a sua utilização em misturas SB com funções geoambientais, ainda que a percentagem em BCa necessária seja substancialmente superior à utilizada nas misturas SB com bentonite sódica. Notando que as características da BCa podem variar em função da sua origem, e que são necessários estudos adicionais, Yang *et al*. (2017) mencionaram que o teor ótimo em BCa tratada com 2% de HMFS em misturas com areia seria de 20%.

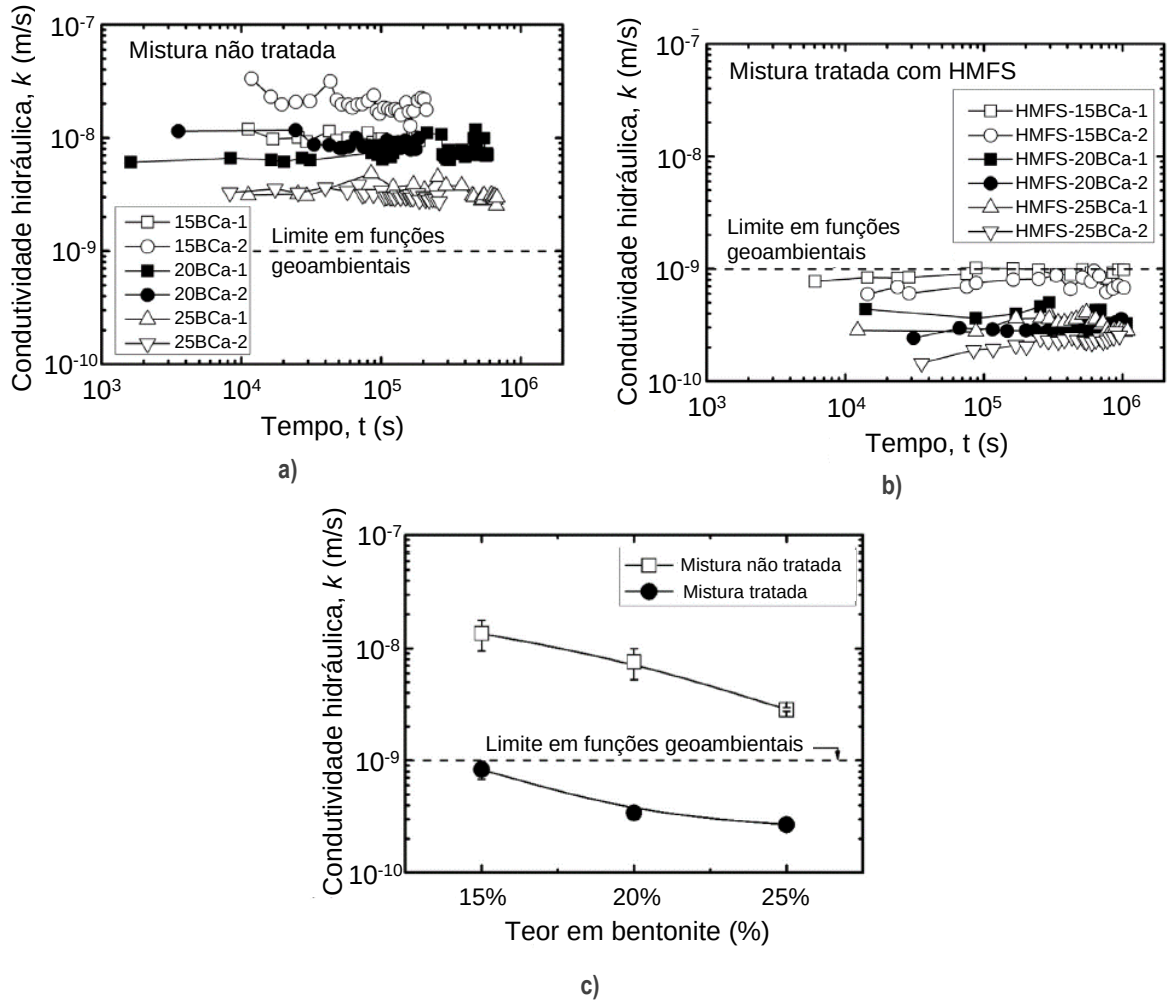
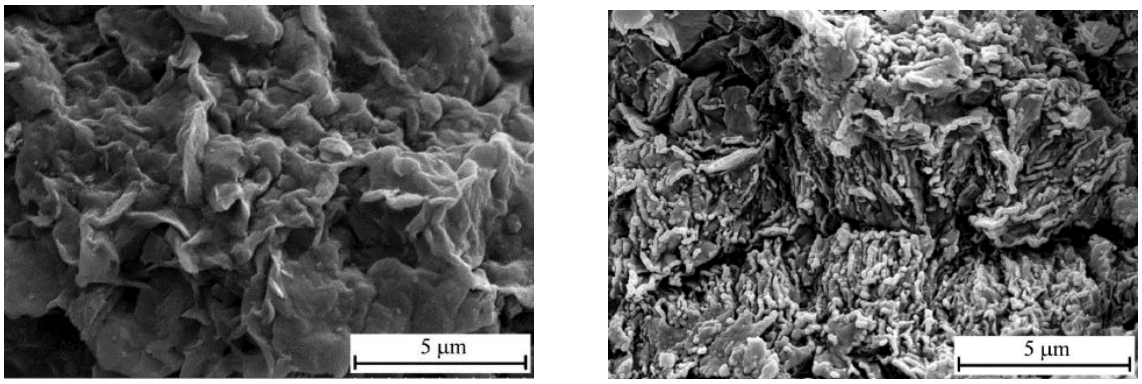


Figura 4.43 – Condutividade hidráulica das misturas de areia com bentonite cálcica: a) sem adição de hexametafosfato de sódio; b) com adição de hexametafosfato de sódio; e c) em função do teor em bentonite cálcica (sem e com adição de hexametafosfato de sódio) (adaptada de Yang et al., 2017)

As misturas SB constituídas por areia e 5,9% de bentonite sódica (BNa) ou por areia e 20% de bentonite cálcica (BCa) tratada com 2% de HMFS, analisadas no Capítulo 3 nos aspetos relacionados com a sua trabalhabilidade, foram utilizadas por Yang *et al*. (2018b) para efetuar ensaios de permeabilidade de curta duração em permeâmetros de parede flexível, considerando o proposto na norma ASTM D5084. Os provetes foram, inicialmente, percolados com água da rede e, em seguida, por uma solução química, com uma tensão efetiva de consolidação de 34,5 kPa. Esta solução, com pH de 6,5 e CE de 1,44 mS/m, foi preparada de forma a simular a água subterrânea contaminada pela lixiviação de resíduos da combustão do carvão, onde se pretendia construir uma BV. Na mistura de 5,9% de BNa, a duração da percolação com água da rede foi de 31 dias e com a solução contaminada de 96 dias. No caso da mistura de 20% de BCa tratada com 2% de HMFS, a percolação com água da rede e com a solução contaminada, prolongou-se por 18 dias e 86 dias, respetivamente. Os valores de k das duas misturas foram inferiores ou igual a 1×10^{-9} m/s, e a k foi pouco influenciada pela substituição da água da rede pela solução contaminada. Com efeito, a relação entre a $k_{solução}$ e a $k_{água}$ foi de 1,39 na mistura com 5,9% de BNa e de 0,93 na mistura com 20% de BCa tratada com 2% de HMFS. Estes valores indiciam maior sensibilidade da mistura com BNa e uma ligeira diminuição da k da mistura de 20% de BCa tratada com 2% de HMFS quando foi percolada com a solução contaminada. Salienta-se, no entanto, que sendo semelhante o comportamento hidráulico das duas misturas, a percentagem em BCa foi cerca de quatro vezes superior à percentagem em BNa.

O principal mecanismo associado ao comportamento hidráulico da mistura com 20% de BCa e 2% de HMFS, percolada com água e com a solução química, foi atribuído à interação entre a BCa e o HMFS, da qual resulta a modificação microestrutural da BCa (Yang *et al*., 2018b). A observação ao microscópio eletrónico de varrimento mostrou que a BCa era constituída por agregados, com as partículas ligadas entre si bordo com face e bordo com bordo (Figura 4.44a). Em contrapartida, após a incorporação de 2% de HMFS, a BCa apresentava-se constituída por pequenas partículas dispersas, comparativamente com a BCa não tratada com HMFS (Figura 4.44b). Yang *et al*. (2018b) identificaram três interações principais entre o HMFS e a BCa. A primeira foi associada ao efeito da estabilização estérica do HMFS. Os aniões de metafosfato são fortemente adsorvidos pela superfície das partículas de BCa, substituindo os grupos hidroxilo das folhas estruturais de sílica, e formando uma camada protetora sobre as partículas de BCa, impedindo o contacto direto entre estas partículas. A estabilização estérica do HMFS é responsável por uma estrutura mais dispersa da BCa. A segunda interação resulta da substituição dos iões de Ca da BCa pelos iões de Na do HMFS, que é responsável pela expansão da DCD das partículas de bentonite. Por último, o HMFS aumenta a densidade de carga elétrica negativa na superfície das partículas de BCa, induzindo forças de repulsão mais fortes entre as partículas. Apesar da percentagem em BCa ser cerca de quatro vezes superior à percentagem em BNa habitualmente utilizada nas misturas SB, em países em que não existe a possibilidade de utilizar a BNa, a adição de HMFS à mistura de solo e BCa, poderá viabilizar a sua utilização nas BVSB.



a) b)

Figura 4.44 – Imagens ao microscópio eletrónico de varrimento ampliadas 8000 vezes: a) bentonite cálcica; e b) bentonite cálcica tratada com 2% de HMFS (adaptada de Yang *et al*., 2018b)

Yang *et al*. (2020) procederam à realização de ensaios de permeabilidade em provetes preparados a partir de misturas de areia com 20% de BCa e de misturas de areia com 20% de BCa incorporando 2% de HMFS. As características físicas destas misturas foram estudadas por Yang *et al*. (2017) e oportunamente descritas no Capítulo 3. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D5084 e os provetes percolados com água da rede. Durante a percolação, a tensão efetiva de consolidação foi de 34,5 kPa. No caso do provete com 20% de BCa tratada com 2% de HMFS, a percolação continuou após a substituição da água da rede por uma solução química de 4,8 mM de $Pb(NO_3)_2$. A *k* do provete com 20% de BCa foi de 2,9 x 10^{-9} m/s, ou seja, superior ao requerido em aplicações geoambientais ($k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s). No provete com 20% de BCa e 2% de HMFS, a *k* foi de 2,5 x 10^{-10} m/s, na fase de percolação com água da rede, e de 1,7 x 10^{-10} m/s, com a solução química de $Pb(NO_3)_2$. Tal como no estudo de Yang *et al*. (2017), também neste caso, apenas na mistura em que a BCa foi previamente tratada com HMFS, a *k* obtida alcançou o exigido para as BVSB em aplicações com funções geoambientais. Salienta-se, igualmente, que a relação entre a $k_{solução}$ e a $k_{água}$ foi de 0,68, indicando que com a solução química de $Pb(NO_3)_2$, a *k* diminuiu comparativamente com a obtida durante a percolação com água da rede, tal como no estudo de Yang *et al*. (2018b). Importa notar, no entanto, que nos ensaios de permeabilidade realizados por Yang *et al*. (2018b) e por Yang *et al*. (2020) não foi seguida a norma ASTM D7100, que é a indicada quando se utilizam soluções químicas e se pretende avaliar a compatibilidade química das misturas SB. A relação entre a concentração do componente químico no efluente e no influente deve situar-se entre 0,9 e 1,1, enquanto no ensaio, a concentração do Pb no efluente foi quatro a cinco vezes inferior à sua concentração no influente, pelo que não foi atingido o equilíbrio químico requerido. Tendo em consideração esta limitação, Yang *et al*. (2020) atribuíram, às duas razões seguintes, a redução da *k* à solução química no provete com 20% de bentonite cálcica e 2% de HMFS: 1) a diminuição da espessura da DCD da BCa foi compensada pela tensão efetiva de consolidação aplicada no provete, e 2) a formação de precipitados de Pb pode ter obstruído, parcialmente, o meio poroso.

5 | ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS MISTURAS DE SOLO E BENTONITE

5.1 Introdução

A capacidade de o subsolo imobilizar os contaminantes, designadamente quando são transportados na água subterrânea, é conhecida (Rouse e Pyrih, 1993). O interesse pelo seu estudo intensificou-se a partir do início da década de 1960 (USEPA, 1992), e uma contribuição importante foi o surgimento nos Estados Unidos da América (EUA) das preocupações que a contaminação dos solos e das águas subterrâneas pelos resíduos, até então depositados diretamente sobre o terreno sem qualquer controlo, e pelos seus lixiviados, representavam para a saúde pública e para o ambiente (USEPA, 1978). Os locais já contaminados e a inevitabilidade da sua remediação, por um lado, e a necessidade de os resíduos serem depositados de forma controlada e segura em aterros de resíduos, por outro, estiveram na origem da geotecnia ambiental. O sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos com camadas de argila compactada motivou o interesse pelo estudo da capacidade de as argilas reterem os componentes químicos transportados com os lixiviados (Griffin *et al*., 1976, 1977 citadas em Rouse e Pyrih, 1993). Caso se trate de um processo de imobilização dos contaminantes e de retardamento do seu avanço no subsolo, constitui um fenómeno de atenuação natural.

A atenuação dos contaminantes pode dever-se a processos físicos, químicos e/ou biológicos (Shackelford e Nelson, 1996; Reddi e Inyang, 2000; Sleep *et al*., 2006). No caso da atenuação geoquímica, os mecanismos são, a troca de catiões, principalmente, e de aniões, com os minerais argilosos, a adsorção de catiões e de aniões por óxidos metálicos hidratados (por ex.: óxidos de ferro e de manganês), pela matéria orgânica e pelo carbono orgânico, e a precipitação e/ou a coprecipitação dos metais (Rouse e Pyrith, 1993; Shackelford e Jefferis, 2000). Os dois principais mecanismos de atenuação dos metais no solo são a troca catiónica e/ou a precipitação (Reardon, 1981).

À semelhança da barreira argilosa do sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos, a capacidade de confinamento dos contaminantes pelas barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB) é alcançada pelo efeito conjunto da sua reduzida condutividade hidráulica, k, e da sua capacidade de retenção dos contaminantes (Yang *et al*., 2020). Nas BVSB ditas convencionais (Rouse e Pyrith, 1993; Evans *et al*., 1997; Shackelford e Jefferis, 2000), também designadas passivas (Evans *et al*., 1997), a capacidade de atenuação deve-se, em parte, à capacidade de troca catiónica (CTC) dos minerais argilosos da bentonite (Hong, 2012). As BVSB que, para além da bentonite, incorporem outros materiais que melhorem a sua capacidade de atenuação, são designadas de barreiras ativas (Evans *et al*., 1997) ou reativas (Hong *et al*., 2016). O aumento do interesse, recentemente, pelas BVSB com maior capacidade de atenuação deve-se, segundo Shackelford (2014), às situações em que é necessário prolongar o seu tempo de vida útil, por exemplo, por várias décadas. Nestes casos, a capacidade de atenuação das BVSB convencionais pode ser insuficiente. Com efeito, dada a importância relativa, ou até a preponderância, do transporte difusivo dos contaminantes através das BVSB, devido à fraca k

destas estruturas (Rowe *et al*., 2004; Shakelford, 2014), a sua capacidade de confinamento hidráulico pode não ser suficiente para assegurar um eficiente isolamento dos contaminantes, a longo prazo (Malusis *et al*., 2010b). O aumento da capacidade de atenuação dos materiais utilizados na construção das BVSB pode reduzir, de forma mais eficiente e mais prolongada, o transporte dos contaminantes por advecção e por difusão (Krol e Rowe, 2004; Malusis *et al*., 2010b), sem necessidade de aumentar a sua espessura (Bartelt-Hunt *et al*., 2005). Deste modo, as barreiras verticais ativas satisfazem, não só a exigência da fraca *k* ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s), como uma maior redução da massa contaminante transportada, por um período mais prolongado.

O melhoramento da capacidade de atenuação das BVSB tem sido alcançado com a adição de pequenas quantidades ($\leq$ 15%) de materiais mais adsorventes do que a bentonite sódica (Hong e Shackelford, 2019). A incorporação dos zeólitos naturais é a que tem sido mais estudada em geotecnia ambiental (Bradl, 1997; Evans *et al*., 1997; Castaldi *et al*., 2008; Hong *et al*., 2016; Hong e Shackelford, 2017b), mas também tem havido interesse em avaliar o contributo do carvão ativado (Bartelt-Hunt *et al*., 2005; Malusis *et al*., 2009, 2010b) e do fosfato (Du *et al*., 2016; Yang *et al*., 2016, 2017), entre outros (Hong e Shackelford, 2019).

Pelo exposto se conclui que a conceção das BVSB, quer as passivas, quer as ativas, requer a avaliação, não apenas das propriedades físicas e hidráulicas das misturas SB, tratadas nos capítulos anteriores, mas também das propriedades que controlam a taxa de migração dos contaminantes (Cherry *et al*., 1984).

As reações geoquímicas entre o meio poroso e os contaminantes podem ser simuladas em laboratório para avaliar a capacidade de adsorção das misturas SB. Os ensaios mais comummente realizados com este fim são os ensaios de adsorção em descontínuo e os ensaios de adsorção em coluna. Preferencialmente, a avaliação da capacidade de adsorção das misturas SB deve ser efetuada com os materiais que serão utilizados na construção da BVSB e com as soluções aquosas que simulem as características da água subterrânea contaminada do local (Hong, 2016). A maior simplicidade e rapidez, por um lado, e o menor custo, por outro, dos ensaios de adsorção em descontínuo explica, em grande parte, a sua popularidade. Contudo, as condições em que estes ensaios são realizados, ou seja, em condições estáticas (sem percolação) e com proporções solo:solução equiparáveis à suspensão de um solo numa solução aquosa, não são representativas das situações reais. Nos ensaios de adsorção em coluna são utilizados provetes, que à semelhança dos ensaios de permeabilidade, são percolados pela solução aquosa, simulando, com maior proximidade, as condições reais. Por exemplo, o previsto na norma ASTM D4646-16 para a realização dos ensaios de adsorção em descontínuo é uma relação solo:solução de 1:20, enquanto nos ensaios de adsorção em coluna realizados por Hong e Shackelford (2017b), a relação solo:solução variou entre 1:0,30 e 1:0,27. Porém, comparativamente com os ensaios de adsorção em descontínuo, os ensaios de adsorção em coluna são mais complexos e dispendiosos, e em materiais praticamente impermeáveis, principalmente, como é o caso das misturas SB, podem levar vários meses até estarem concluídos.

Neste capítulo descrevem-se, resumidamente, os ensaios de adsorção em descontínuo e os ensaios de adsorção em coluna, e apresentam-se as bases teóricas utilizadas no tratamento dos dados

experimentais obtidos nestes ensaios, para se avaliar a capacidade de adsorção dos componentes químicos pelos solos. Por último, apresentam-se os principais resultados e as conclusões de estudos recolhidos na bibliografia sobre a adsorção dos componentes químicos, preferencialmente, por misturas SB, sem e com a incorporação de materiais que aumentem a sua capacidade de atenuação, ou seja, misturas SB com comportamento passivo e ativo, respetivamente. Os processos que governam o transporte dos contaminantes através dos solos são apresentados no capítulo seguinte.

5.2 Adsorção em descontínuo

5.2.1 Ensaios de adsorção em descontínuo

Nos ensaios de adsorção em descontínuo, a adsorção é considerada, tipicamente, um processo físico-químico, em que o soluto ou adsorvato (componente química ou contaminante), é removido da solução aquosa pela fase sólida ou adsorvente (mistura SB ou solo).

Em USEPA (1992) são referidos dois procedimentos para realizar os ensaios de adsorção em descontínuo. Num dos métodos, a proporção solo:solução é constante, considerando-se que um 1 ml de solução, independentemente da sua composição, pesa 1 g. Neste caso, mantêm-se o volume da solução aquosa e a massa do adsorvente, variando-se a concentração do soluto. No segundo método, varia a proporção solo:solução, mantendo-se constante a concentração do soluto na solução aquosa. As proporções solo:solução superiores a 1:4 não são recomendáveis por dificultarem a mistura, e as proporções inferiores a 1:500 também devem ser evitadas devido à quantidade de solução aquosa que é necessária.

Em qualquer um dos métodos, a variação da concentração do soluto na solução, após contacto com o adsorvente, proporciona a informação necessária à construção de uma isotérmica de adsorção. As isotérmicas de adsorção representam a maneira mais comum de descrever a partição de um soluto entre a solução e o adsorvente, depois de ser atingido o equilíbrio na suspensão, e expressam a concentração do soluto adsorvido pelo adsorvente em função da concentração do soluto que permanece em solução. As isotérmicas de adsorção obtidas nos ensaios de adsorção em descontínuo pretendem simular, portanto, a repartição do contaminante transportado por um lixiviado ou pela água subterrânea, entre a fase líquida e a fase sólida da BVSB. A palavra isotérmica é utilizada devido à influência da temperatura nas reações de adsorção, pelo que a temperatura deve manter-se constante durante a realização do ensaio (Limousin *et al*., 2007).

Importa notar que nos ensaios de adsorção em descontínuo devem ser utilizadas proporções solo:solução que permitam a adsorção do soluto em quantidades que resultem em diferenças de concentração mensuráveis na solução. Por exemplo, se a proporção solo:solução for demasiado baixa, ou seja, se a massa do adsorvente for insuficiente em relação ao volume da solução, as variações da concentração do soluto em relação à sua concentração inicial podem ser muito reduzidas (USEPA, 1992). Por outro lado, se a proporção solo:solução for excessivamente elevada, ou seja, demasiado adsorvente ou pouca solução, a maior parte do soluto pode ser adsorvido. Ambas as situações podem resultar, por isso, em diferenças de concentração do soluto na solução que dificultem a construção das

isotérmicas de adsorção. Para além disso, se a adsorção ou a diluição forem muito elevadas, as concentrações a dosear na solução também podem ficar abaixo do limite de quantificação dos métodos de análise química. Contrariamente ao desejável, não é possível definir, previamente, a proporção solo:solução mais adequada, ainda que a experiência seja um fator relevante. A norma ASTM D4646 refere a utilização de uma massa de adsorvente situada entre 5 g e 70 g, e de um volume de solução que permita realizar o ensaio na proporção solo:solução de 1:20. Todavia, a utilização de uma única proporção solo:solução pode não ser adequada em todos os casos, como é referido em USEPA (1992). Um critério sugerido em USEPA (1992) para definir a proporção solo:solução a ensaiar, é haver uma adsorção do soluto entre 10% e 30% em relação à sua concentração inicial mais elevada.

Definido o procedimento a utilizar no ensaio de adsorção em descontínuo, a solução aquosa com o soluto, ou com os solutos, selecionados para o programa experimental, cujos volume e concentração, respetivamente, são conhecidos, é misturada com uma massa de adsorvente, igualmente conhecida, no tempo necessário para se alcançar o equilíbrio, ou seja, até a concentração do soluto na solução não variar com o tempo de ensaio. Durante a agitação, as partículas do adsorvente devem manter-se em suspensão, de forma que toda a superfície das mesmas esteja em contacto com a solução. Depois de ser alcançado o equilíbrio, a solução é separada do adsorvente, para se proceder à realização das análises químicas e à determinação da concentração do soluto na solução. O soluto adsorvido corresponde à diferença entre a sua concentração inicial na solução, ou seja, antes de haver contacto com o adsorvente, e a sua concentração na solução depois de ser alcançado o equilíbrio, tipicamente 24 h a 48 h. Para verificar se foi alcançado o equilíbrio químico entre a concentração do soluto no adsorvente e na solução aquosa, a norma ASTM D4646 prevê a realização de ensaios de menor duração (por ex.: 12 h, 18 h e 22 h). A concentração de soluto adsorvido é calculada a partir da expressão:

$$C_a = \frac{C_0 - C_s}{m_a} V \tag{5.1}$$

onde C_a é a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente, m_a a massa de adsorvente (seco em estufa), C_0 a concentração inicial do soluto na solução aquosa, C_s a concentração do soluto que permanece em solução após a exposição ao adsorvente, e V o volume de solução aquosa utilizado no ensaio. No caso de haver dessorção (inverso da adsorção) de espécies químicas do adsorvente, a sua concentração deve ser previamente avaliada para não interferir na construção da isotérmica de adsorção e não falsear os resultados.

A adsorção do soluto pelo adsorvente é representada, habitualmente, por isotérmicas de adsorção não lineares, côncava ou convexa, ou por uma isotérmica de adsorção linear (Shackelford e Daniel, 1991). Estas isotérmicas, representadas na Figura 5.1, mostram a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, C_a, em função da concentração de soluto que permanece em solução, C_s, depois de ser alcançado o equilíbrio na suspensão, a temperatura constante. Na engenharia química, as isotérmicas de adsorção côncava e convexa são designadas, respetivamente, por isotérmicas de adsorção favorável e desfavorável (Shackelford, 1993). Na isotérmica de adsorção linear, a massa do soluto retida por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio, é proporcional à concentração do

soluto na solução (Nascimento *et al*., 2014). Esta isotérmica obtém-se, em geral, quando a concentração inicial de soluto na solução em relação ao adsorvente não é demasiadamente elevada. Por maioria de razão, quando não é satisfeita esta condição, as isotérmicas são do tipo não linear. A isotérmica de adsorção côncava, ou favorável, mostra que a massa de soluto retida por unidade de massa de adsorvente é superior à concentração de soluto na solução, sendo o declive da isotérmica mais elevado nas concentrações mais baixas do que nas concentrações mais elevadas, verificando-se o oposto na isotérmica de adsorção convexa, ou desfavorável. As isotérmicas côncavas são o tipo de isotérmicas não lineares mais comuns nos estudos de transporte de contaminantes em solos (Shackelford, 1993).

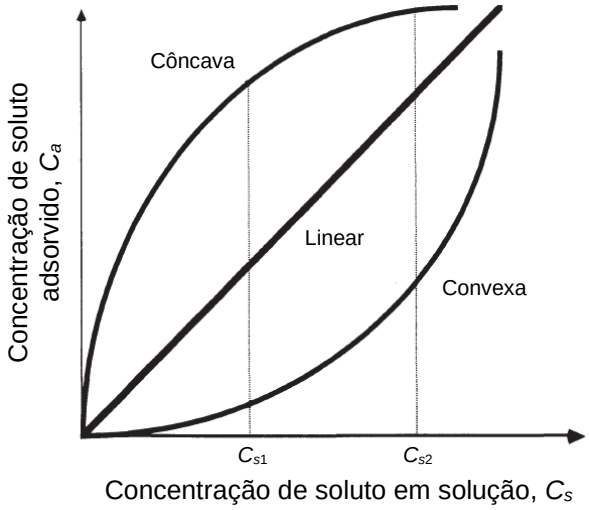


Figura 5.1 – Tipos gerais de isotérmicas de adsorção (adaptada de Shackelford, 1993)

Conforme foi mencionado, anteriormente, a retenção dos contaminantes no subsolo pode resultar de vários mecanismos, estando a troca catiónica e a precipitação entre os principais (Reardon, 1981). Contudo, a hipótese de adsorção instantânea e reversível devida à troca catiónica é, normalmente, o único mecanismo de retenção considerado, dada a maior simplicidade do tratamento matemático correspondente, em particular quando resulta numa relação linear entre o soluto adsorvido e o soluto na solução aquosa. Importa notar que com a adoção desta simplificação se obtêm resultados conservativos.

A aceitação da troca catiónica como principal mecanismo de adsorção do soluto, resulta que a CTC de um determinado adsorvente representa, teoricamente, a sua capacidade de adsorção máxima (Hong *et al*., 2016). Nestas condições, a CTC é um parâmetro útil para comparar e aferir os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo, estando a capacidade de adsorção de um dado adsorvente em relação a um determinado soluto, limitada à CTC desse adsorvente. Devido aos valores relativamente elevados da CTC dos minerais argilosos, sobretudo da montmorilonite (80 cmol(+)/kg a 150 cmol(+)/kg, como mostrado no Quadro 3.2), a capacidade de adsorção das misturas SB é devida, em grande parte, à utilização da bentonite sódica. Com o objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção, foram efetuados estudos, alguns recentemente, como já foi referido no Capítulo 3, para

avaliar o efeito da incorporação de zeólitos naturais nas misturas SB, atendendo a que a sua CTC varia entre 180 cmol(+)/kg e 400 cmol(+)/kg (Bish, 2013), portanto, superior à CTC da montmorilonite.

5.2.2 Modelos de isotérmicas de adsorção

Embora exista uma grande variedade de modelos que podem ser utilizados na interpretação das isotérmicas de adsorção, e os modelos de Langmuir e de Freundlich tenham sido introduzidos, pela primeira vez, no início do século XX (Kinniburgh, 1986), continuam a ser, provavelmente, os mais comummente aplicados quando não se verifica o equilíbrio linear entre a concentração do soluto adsorvido e a concentração do soluto em solução (Shackelford, 1993; Hinz, 2001). O sucesso destes modelos resulta da capacidade de se ajustarem a uma grande variedade de dados experimentais, mas também pode refletir, parcialmente, a aparente simplicidade das expressões de ambos os modelos, e a relativa facilidade com que os seus parâmetros podem ser estimados. Para além destes modelos, também é frequentemente aplicado o modelo de adsorção linear. A Figura 5.2 representa os modelos linear, de Freundlich e de Langmuir.

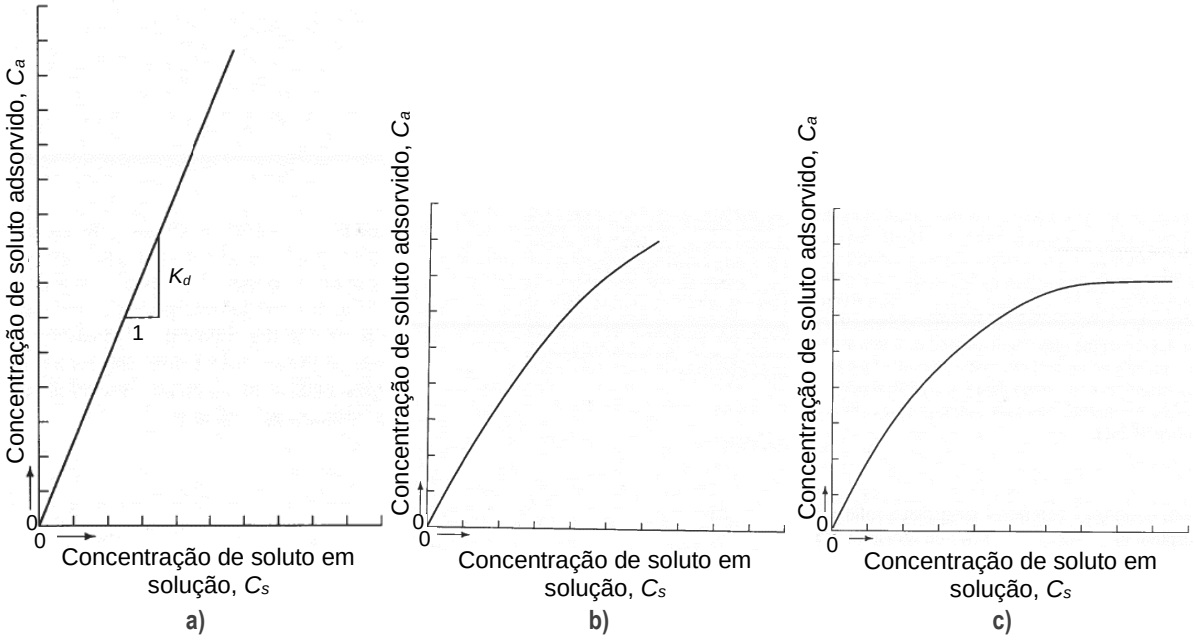


Figura 5.2 – Modelos de isotérmicas de adsorção: a) linear; b) Freundlich; e c) Langmuir (adaptada de Fetter, 1999)

O modelo de Freundlich será o mais antigo e o mais amplamente utilizado para descrever a adsorção de solutos pelos solos (Kinniburgh, 1986; USEPA, 1992; Shackelford, 1993; Malusis *et al*., 2010b). O modelo de Freundlich é uma função-potência empírica dada pela expressão:

$$C_a = K_F {C_s}^{N_F} \tag{5.2}$$

onde K_F é a constante de Freundlich, relacionada com a capacidade de adsorção do soluto pelo adsorvente (USEPA, 1992) e N_F o expoente de Freundlich (Malusis *et al*., 2010b), relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente (Nascimento *et al*., 2014). O valor de N_F pode ser um indicador da intensidade da adsorção ou como a capacidade do adsorvente varia com a concentração do soluto, no equilíbrio (Suffet e McGuire, 1980, citada em Hong, 2016). Com N_F >1, a

isotérmica é côncava e com $N_F < 1$, a isotérmica é convexa. O modelo de Freundlich assume que a capacidade do adsorvente tende para infinito, com concentrações infinitas, que se traduz pela formação de multicamadas de soluto adsorvidas. Portanto, qualquer adsorvente teria uma capacidade ilimitada de adsorver os contaminantes existentes na solução. Contudo, não só uma capacidade de adsorção infinita seria termodinamicamente inconsistente, como a experiência tem mostrado que a extensão da adsorção é, em última análise, limitada pela área da superfície (ou alguma porção dessa superfície) do adsorvente (USEPA, 1992). Como a expressão não comporta um termo que represente a capacidade máxima de adsorção, para além da qual o adsorvente está saturado, deve ser estabelecida uma gama de concentrações para a qual o modelo foi ajustado, e os valores obtidos não devem ser extrapolados para além dos limites dos dados experimentais utilizados.

A Eq. (5.2) expressa na forma logarítmica fica:

$$\log C_a = \log K_F + N_F \log C_s \tag{5.3}$$

Como mostra a Figura 5.3a, o valor do log K_F corresponde à capacidade de adsorção do adsorvente e o valor de N_F, ou seja, o declive, à intensidade da adsorção.

Para baixas a moderadas concentrações dos solutos na solução, $N_F = 1$ (Freeze e Cherry, 1979), e o modelo de Freundlich corresponde ao modelo de isotérmica de adsorção mais simples, que é o linear (Figura 5.2a), passando a Eq. (5.2) a ficar:

$$C_a = K_d C_s \tag{5.4}$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição associado ao comportamento de adsorção linear (Jacobs e Forstner, 1999), e corresponde ao declive mostrado na Figura 5.2a. Enquanto o coeficiente de distribuição K_d é constante, o coeficiente empírico da isotérmica de Freundlich K_F, também designado por coeficiente de partição K_p, varia em função da concentração do soluto em solução, ou seja, $K_p = f(C_s)$.

O modelo de Langmuir tem sido amplamente utilizado para descrever a adsorção dos metais pelos solos e por outros materiais, como os zeólitos, o carvão ativado e os fosfatos (Bradl, 1997; Evans *et al*., 1997; Kaya e Durukan, 2004; Castaldi *et al*., 2008; Hong *et al*., 2016), e baseia-se na hipótese de a adsorção se limitar a uma camada de soluto na superfície do adsorvente.

A expressão correspondente ao modelo da isotérmica de adsorção de Langmuir é a seguinte:

$$C_a = \frac{Q_L K_L C_s}{1 + K_L C_s} \tag{5.5}$$

onde K_L é a constante de Langmuir e está relacionada com a energia de adsorção do soluto e Q_L a capacidade máxima de adsorção do adsorvente em relação ao soluto na solução aquosa, ou seja, é o número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na monocamada formada na sua superfície.

A Eq. (5.5) pode ser, igualmente, linearizada, ficando:

$$\frac{C_s}{C_a} = \frac{1}{K_L Q_L} + \frac{C_s}{Q_L} \text{ ou } \frac{1}{C_a} = \frac{1}{K_L Q_L}\frac{1}{C_a} + \frac{1}{Q_L} \tag{5.6}$$

A variação de C_s/C_a em função de C_s é uma reta com ordenada $1/K_L Q_L$ e declive $1/Q_L$, como mostra a Figura 5.3b.

Para valores de C_s muito baixos, ou seja, quando $K_L C_s << 1$, a relação entre C_a e C_s é linear e a Eq. (5.5) fica:

$$C_a = Q_L K_L C_s \tag{5.7}$$

Além disso, à medida que, no equilíbrio, a concentração do soluto em solução aumenta, isto é, $K_L C_s >> 1$, C_a permanece aproximadamente constante, o que se verifica quando o adsorvente esgota a sua capacidade de adsorção, e a Eq. (5.5) fica:

$$C_a = Q_L = C_{a.max} \tag{5.8}$$

onde $C_{a.max}$ representa a concentração máxima de soluto adsorvido na fase sólida, ou seja, no adsorvente.

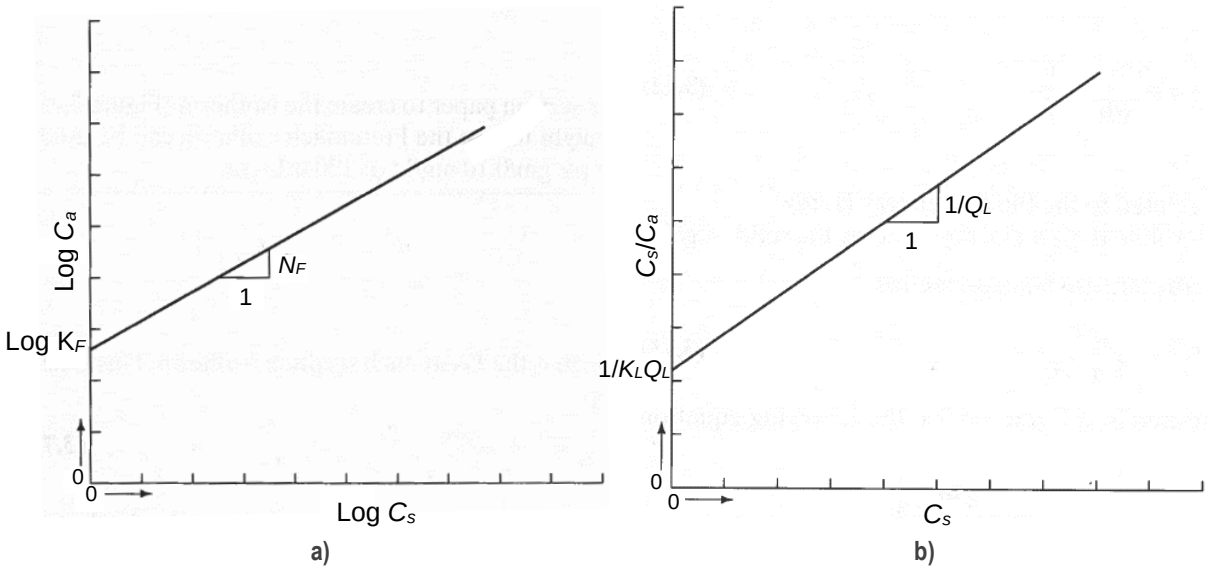


Figura 5.3 – Representação linear dos modelos de isotérmicas de adsorção: a) Freundlich; e b) Langmuir (adaptada de Fetter, 1999)

Estes modelos de isotérmicas de adsorção podem ser resolvidos com um programa que permita ajustar os parâmetros isotérmicos aos dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo, por meio da minimização de uma função de soma ponderada de erro quadrático, como é, por exemplo, o programa *Isotherm Fitting Tool* (ISOFIT), referido em Matott e Rabideau (2008). Bartelt-Hunt *et al*. (2005), por exemplo, utilizaram o programa ISOFIT para ajustar os três modelos isotérmicos referidos aos resultados experimentais obtidos, e selecionaram o modelo que resultou no melhor ajuste, que correspondia ao modelo em que era obtido o maior valor da regressão e o menor valor do erro padrão da regressão.

5.3 Adsorção em coluna

5.3.1 Ensaios de adsorção em coluna

Os ensaios de adsorção em coluna eram, tradicionalmente, efetuados em ciência do solo, em hidrogeologia e nas engenharias química e do ambiente. Em hidrogeologia, por exemplo, a maioria dos estudos foram realizados com solos grosseiros, para simular o transporte dos solutos em aquíferos, e/ou com velocidades de percolação elevadas, de forma a diminuir a duração dos ensaios (Shackelford e Redmond, 1995). Em ambos os casos, o transporte dos contaminantes é dominado pela advecção, cujo conceito será apresentado no capítulo seguinte. Devido à reduzida k ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s) da barreira argilosa construída no sistema de confinamento basal dos aterros de resíduos, e das BVSB, a velocidade de percolação das soluções aquosas através destas estruturas também é muito baixa, e, nestas condições, o transporte dos contaminantes por difusão, cujo conceito será apresentado no capítulo seguinte, também é relevante e pode ser mesmo o mecanismo dominante (Shackelford, 1994b; Shackelford e Redmond, 1995). Foram estas circunstâncias que justificaram o desenvolvimento de metodologias de realização dos ensaios de coluna e de análise dos resultados obtidos, que permitissem a determinação dos parâmetros de transporte dos contaminantes em condições próximas das existentes nas barreiras argilosas e nas BVSB (Shackelford, 1994b; Shackelford, 1995).

Assim, em geotecnia ambiental, os ensaios de coluna relacionados com o confinamento dos lixiviados pela barreira argilosa dos aterros de resíduos ou com a remediação dos terrenos contaminados através da utilização das BVSB, são realizados com o objetivo de se determinarem os parâmetros que influenciam o fluxo de massa contaminante através de provetes de solos argilosos compactados ou de misturas SB (Shackelford, 1995). Mais concretamente, o principal objetivo dos ensaios de coluna é a determinação do fator de retardamento, R_d, e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h, cujo conceito será apresentado, conjuntamente com a advecção, a dispersão mecânica e a difusão, no capítulo seguinte. Nos casos em que o número de Péclet (P_L, adimensional, sendo $P_L = vL/D_h$, onde v é a velocidade de percolação e L a altura do provete) é relativamente elevado, ou seja, $P_L \geq 50$, a advecção é o mecanismo que domina o processo de transporte dos contaminantes através dos solos, enquanto a dispersão hidrodinâmica, através da difusão, se torna cada vez mais significativa para valores de $P_L \leq 20$ e dominante para valores de $P_L \leq 5$ (Shackelford, 1994b). O número de Péclet representa, portanto, o efeito relativo do transporte advectivo, baseado na velocidade de percolação, v, em relação ao transporte difusivo, baseado no valor de D_h.

O parâmetro R_d é, geralmente, definido como a razão entre a velocidade de transporte, v, de uma espécie química que não é reativa com o solo, ou seja, que não é adsorvida, e a velocidade de transporte, v_a, de uma espécie química que reage com o solo, ou seja, que é adsorvida. Como $v_a < v$, com contaminantes reativos, podendo ser $v_a << v$, caso a atenuação dos contaminantes seja muito elevada, então, $R_d > 1$ ou $R_d >> 1$, respetivamente (Shackelford, 1994b). Assim, o valor de R_d indica a capacidade de atenuação de um solo em relação a um contaminante. O valor de R_d também pode ser determinado a partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo anteriormente apresentados, sendo $R_d = 1 + (\rho/n)\, K_p$ ou $R_d = 1 + (\rho/n)\, K_d$, onde ρ é a massa volúmica do solo e n a

sua porosidade total. Contudo, como foi observado na introdução, é preferível proceder à sua determinação com base nos dados experimentais obtidos em ensaios de coluna, pelo facto de reproduzirem com maior aproximação as situações reais. De facto, enquanto num ensaio de adsorção em descontínuo as condições se aproximam das existentes numa suspensão bentonítica, nos ensaios de coluna, a solução aquosa é percolada através de um provete com porosidade e peso volúmico que se podem assimilar aos existentes nas BVSB. A maior vantagem dos ensaios de adsorção em descontínuo é o seu tempo de realização, tipicamente 24 h a 48 h, muito inferior à duração dos ensaios de coluna, que pode ser de vários meses.

Embora a metodologia utilizada nos ensaios de coluna seja semelhante à utilizada nos ensaios de permeabilidade, existe a necessidade da recolha contínua da solução efluente para a determinação da concentração da espécie química, ou das espécies químicas, que estiverem previstas no programa experimental, podendo o volume de solução efluente recolhido equivaler a várias vezes o volume de poros do provete (Shackelford, 1995).

Os ensaios de coluna são realizados, preferencialmente, tal como os ensaios de permeabilidade, em permeâmetros de parede flexível, para reduzir a possibilidade de percolação preferencial entre o provete e o permeâmetro, permitir a saturação do provete através da aplicação de contrapressão e controlar a tensão efetiva de consolidação (Redmond e Shackelford, 1994). Nestes ensaios, a circulação da solução aquosa através do provete deve ser assegurada através da aplicação de um caudal constante e não de uma carga hidráulica constante ou variável (Redmond e Shackelford, 1994; Shackelford e Redmond, 1995). As duas vantagens em aplicar um caudal constante são (Hong e Shackelford, 2017b): 1) em condições de regime permanente, o caudal constante correlaciona-se com uma velocidade de percolação constante, permitindo a utilização dos modelos analíticos que descrevem o transporte dos contaminantes através do provete e a determinação dos parâmetros de transporte dos contaminantes, e 2) o caudal não é influenciado pela variação da k, designadamente pelo seu aumento, que pode ocorrer se houver incompatibilidade química entre a solução percolante e o provete ensaiado. A representação esquemática de um equipamento utilizado nos ensaios de coluna é mostrada na Figura 5.4.

O cilindro em acrílico que envolve a membrana flexível na Figura 5.4a é utilizado devido à consistência mole da mistura SB, proporcionando um suporte rígido ao provete antes da fase de consolidação. Na parede interior do cilindro em acrílico foram abertas ranhuras perimetrais e verticais, que se interconectam e comunicam com a válvula externa (Figura 5.4b). A aplicação de vácuo através da válvula externa permite que a membrana flexível fique em contacto com a parede do cilindro durante a preparação do provete com a mistura SB. A válvula externa também é utilizada para transmitir a pressão da água na câmara ao provete, altura em que a membrana flexível e o cilindro em acrílico deixam de estar em contacto. Para evitar potenciais perturbações no provete, o cilindro em acrílico não é retirado. A bomba utilizada permite uma percolação contínua do provete durante a realização do ensaio de coluna. Enquanto o êmbolo se desloca num sentido para forçar o fluido a circular no provete de baixo para cima, de acordo com o dispositivo mostrado, o outro reservatório é preenchido. Ao terminar o curso do êmbolo, o sentido do movimento é invertido, instantaneamente, e o fluido do

reservatório que acabou de ser preenchido passa a ser utilizado para manter a circulação do fluido através do provete, enquanto o outro reservatório é repreenchido.

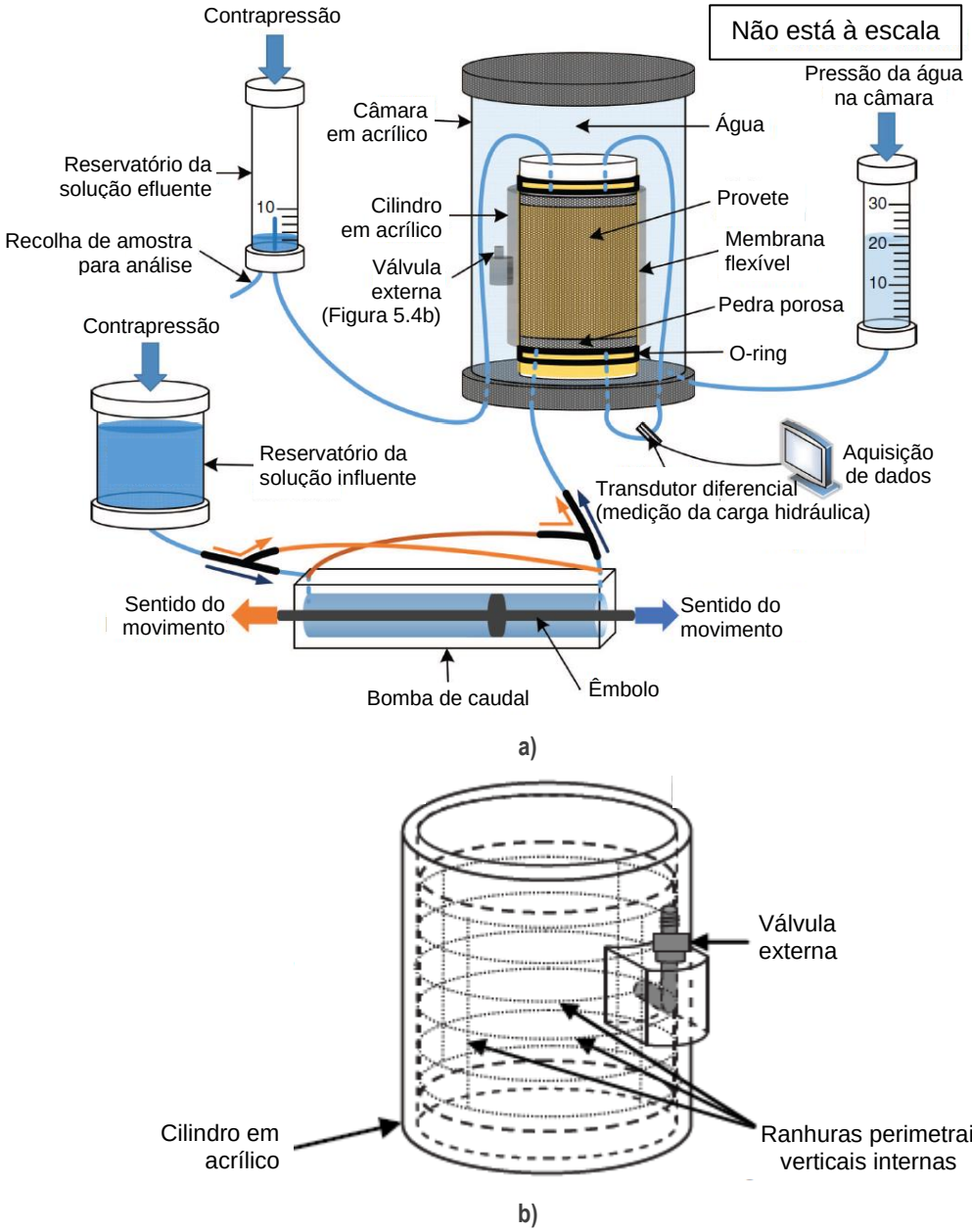


Figura 5.4 – Representação esquemática do equipamento utilizado por Hong e Shackelford (2017a) nos ensaios de coluna (a imagem mostrada em b) foi adaptada de Malusis *et al.*, 2009)

Nos ensaios de coluna, previamente à percolação dos provetes com a solução aquosa que contém a espécie química, ou as espécies químicas, que se pretendem estudar, procede-se, habitualmente, à sua percolação com água desmineralizada, ou de qualidade equivalente. O período de percolação com a água desmineralizada pode manter-se até que seja alcançado o regime permanente, permitindo a determinação de um valor de referência para a *k* do solo ensaiado (Hong e Shackelford, 2017b). A percolação com a água desmineralizada também permite a eluviação dos sais solúveis existentes no solo, minimizando a sua influência na concentração das espécies químicas a dosear na solução

efluente (Shackelford e Redmond, 1995; Hong e Shackelford, 2017b). Hong e Shackelford (2017b), por exemplo, percolaram os provetes no ensaio de coluna com água desmineralizada até que a condutividade elétrica (CE) da solução efluente se situasse na gama de valores da CE das águas subterrâneas, que consideraram situar-se entre 4,25 mS/m e 156,99 mS/m. A percolação inicial com a água desmineralizada também simula o efeito da percolação da água subterrânea não contaminada através da BVSB, admitindo, como é comum, que esta estrutura de confinamento é construída a jusante da pluma de contaminação. Uma aparente desvantagem da percolação inicial com a água desmineralizada ou equivalente, é, como foi referido, anteriormente, traduzir-se na diminuição da *k* do solo ensaiado, e minimizar os possíveis efeitos da exposição direta do solo à solução aquosa contaminada, na sua *k*. Contudo, segundo Malusis e McKeehan (2013), como também se referiu, oportunamente, no caso particular das misturas SB, devido à sua pré-hidratação com água, o efeito da primeira exposição à água subterrânea contaminada no valor da sua *k* pode ser negligenciável.

Concluída a fase de percolação com a água desmineralizada, procede-se à sua substituição pela solução aquosa influente com a espécie química, ou as espécies químicas, nas concentrações, C_0, que se pretendem estudar, mantendo-se a percolação, de forma contínua, até à conclusão do ensaio.

Na metodologia convencional, a solução efluente é recolhida periodicamente para possibilitar a dosagem das concentrações "*instantâneas*", C_e, de cada espécie química, sendo os resultados representados na forma de curvas de chegada de cada espécie química na solução efluente (cf. *effluent breakthrough curves*), que correspondem à variação da concentração relativa, C_e/C_0, em função do tempo de ensaio, *t*, ou dos volumes de poros percolados, *T* (Figura 5.5). O incremento das recolhas periódicas para a determinação de C_e devem ser, preferencialmente, inferiores ou igual a 0,25 vezes o volume de poros do provete (Shackelford, 1994b).

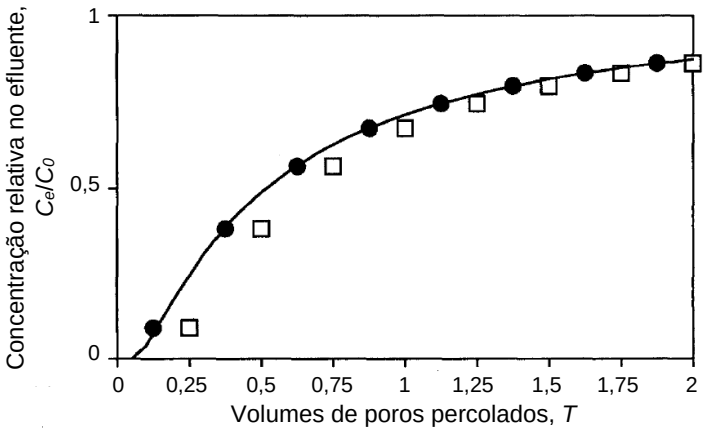


Figura 5.5 – Curva de chegada dos solutos no efluente, pelo método tradicional (adaptada de Shackelford, 1994)

O método alternativo, conhecido como método da massa acumulada, foi desenvolvido por Shackelford (1995). Neste método, a análise é efetuada em termos da massa do soluto na solução efluente e não da sua concentração, como no método tradicional. A Figura 5.6 mostra a variação da razão de

incremento da massa (RIM) em função dos volumes de poros percolados, *T*. A expressão para a RIM é a seguinte:

$$\mathrm{RIM} = \frac{\Delta m}{V_p C_0} \tag{5.9}$$

onde Δ*m* é o incremento de massa do soluto no efluente, V_p (= *nAL*) o volume de poros no provete, sendo *n* a porosidade total do solo, *A* a área da secção transversal do provete e *L* a altura do provete. O valor de Δ*m* no efluente é função do intervalo de amostragem ou do incremento do volume de poros, Δ*T* (= $T_{final} - T_{inicial}$). A Figura 5.6 também mostra que depois de se atingir o regime permanente, o valor de RIM não varia.

No transporte em regime permanente, a concentração do soluto na solução efluente é igual à concentração do soluto na solução influente, ou seja, $C_e = C_0$. Deste modo, o valor de Δ*m* na solução efluente para um determinado intervalo de amostragem Δ*T*, depois do estabelecimento do transporte em regime permanente, é dado por:

$$\Delta m = V_e C_e = V_e C_0 \tag{5.10}$$

onde, V_e, ou seja, o volume de solução efluente recolhido num determinado intervalo de amostragem, é dado pela expressão:

$$V_e = V_p \Delta T \tag{5.11}$$

A substituição da Eq. (5.11) na Eq. (5.10) resulta na expressão que descreve a tendência que se observa no transporte em regime permanente:

$$\frac{\Delta m}{V_p C_0} = \mathrm{RIM} = \Delta T \tag{5.12}$$

A comparação das Figura 5.6a e Figura 5.6b mostra que quando o valor de P_L aumenta, o tempo necessário para se atingir o transporte do soluto em regime permanente diminui, enquanto a comparação da Figura 5.6a com a Figura 5.6c mostra que quando R_d aumenta, também aumenta o tempo necessário para se alcançar o transporte do soluto em regime permanente.

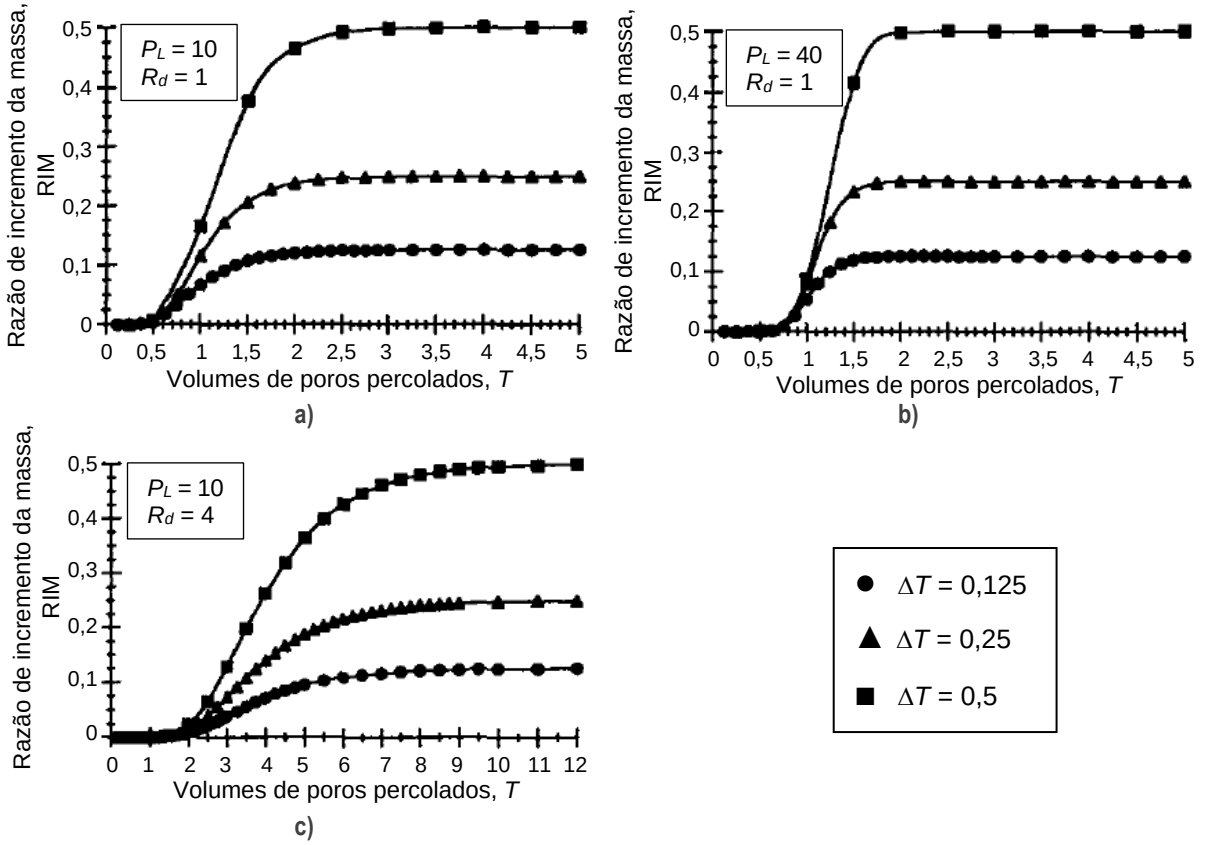


Figura 5.6 – Razão de incremento da massa em função do número dos volumes de poros percolados para diferentes valores de ΔT, P_L e R_d: a) P_L = 10, R_d = 1; b) P_L = 40, R_d = 1; e c) P_L = 10, R_d = 4 (adaptada de Shackelford, 1995)

A Eq. (5.9) permite avaliar o incremento de massa do soluto no reservatório da solução efluente num determinado ΔT (= $T_{final} - T_{inicial}$) ou intervalo de tempo Δt (= $t_{final} - t_{inicial}$). A quantidade de massa de soluto total ou acumulada no reservatório da solução efluente corresponde à soma de todos os incrementos de massa do soluto desde o início do ensaio ($t_{inicial}$ = 0 ou $T_{inicial}$ = 0), quando se introduziu a solução aquosa no reservatório influente, até à sua conclusão ($t_{final} = t$ ou $T_{final} = T$). A expressão para a razão da massa acumulada, RMA, é a seguinte (Shackelford, 1995):

$$\mathrm{RMA} = \frac{\sum_{i=1}^{k} \Delta m_i}{V_p C_0} \tag{5.13}$$

sendo *i* um índice inteiro e *k* o número de amostras de efluente utilizadas na determinação do valor de RMA.

A Figura 5.7 mostra a relação entre RMA e os volumes de poros percolados. O efeito de P_L e de R_d nas curvas de RMA versus T mostradas na Figura 5.7 é semelhante ao efeito de P_L e de R_d nas curvas de RIM versus T mostradas na Figura 5.6.

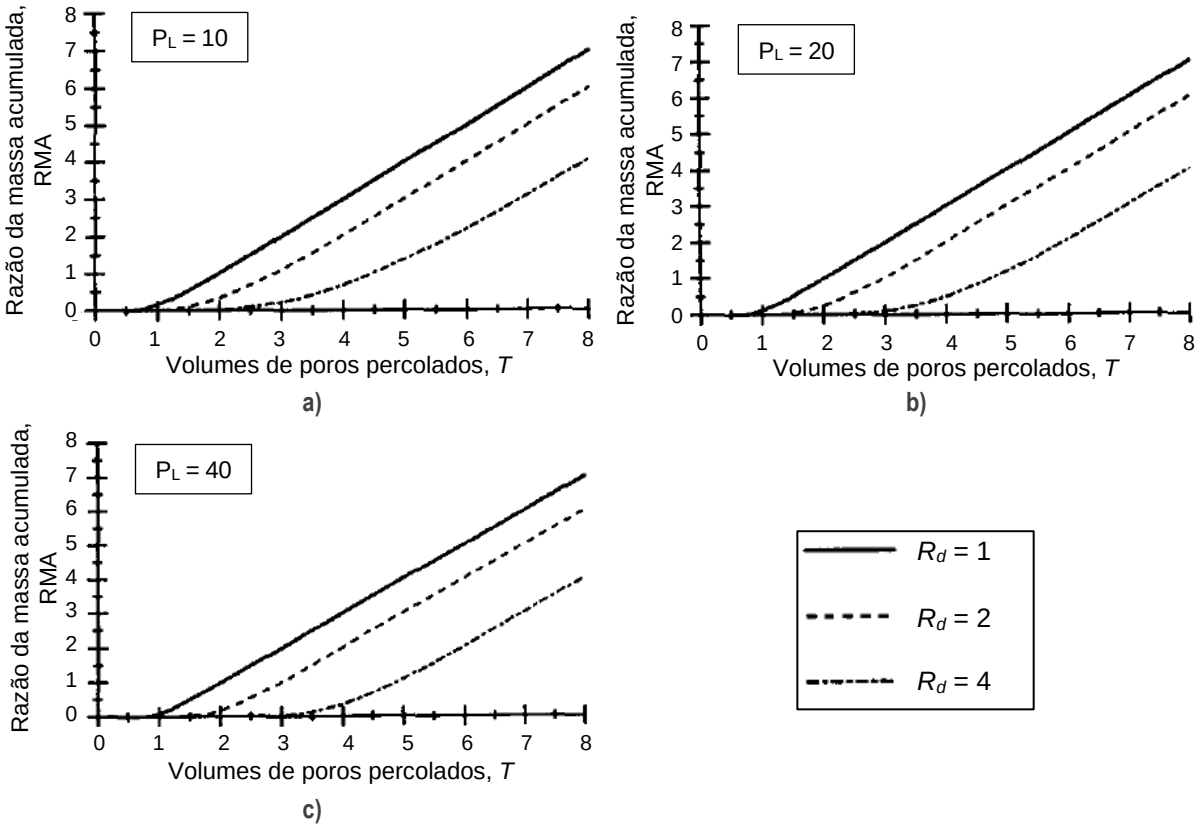


Figura 5.7 – Razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados para diferentes valores do número de Péclet, P_L e do fator de retardamento, R_d: a) P_L = 10; b) P_L = 20; e c) P_L = 40 (adaptada de Shackelford, 1995)

Os valores de R_d e de P_L obtidos com o método da massa acumulada ou com o método tradicional são, no essencial, idênticos (Shackelford, 1995). A diferença obtida por Shackelford (1995) com os dois métodos na análise dos dados experimentais utilizados foi quantificada em menos de 3%. Esta diferença foi atribuída à maior dispersão dos dados experimentais no método tradicional, e a ligeiros erros associados à representação das curvas de chegada com base no procedimento associado ao método tradicional. Apesar da semelhança entre os resultados obtidos com os dois métodos, o método da massa acumulada é mais vantajoso quando as velocidades de percolação através dos provetes são reduzidas, como é o caso das misturas SB, devido à sua reduzida permeabilidade, e quando existe retardamento dos contaminantes, ou seja, $R_d > 1$. De facto, no método da massa acumulada, o espaçamento entre as amostragens da solução efluente pode ser aumentado, em oposição ao requerido no método tradicional, onde o espaçamento entre as amostragens da solução efluente deve ser encurtado, preferencialmente, inferior ou igual a 0,25 vezes o volume de poros do provete, para permitir uma descrição suficientemente detalhada das curvas de chegada. Shackelford (1995) comparou os valores obtidos para R_d e P_L considerando todos os 20 valores obtidos para RMA, ou apenas dez, quatro ou dois valores obtidos para RMA. A diferença no valor de P_L calculado apenas com o 10º e o 20º valor de RMA e com os 20 valores de RMA foi de apenas 0,4%, sendo o valor de R_d idêntico. Estes resultados mostram que o método da massa acumulada permite uma redução da frequência de amostragem da solução efluente, e, consequentemente, uma redução do custo com as análises químicas, em particular nos casos de ensaios de coluna de duração muito prolongada. O

aumento do espaçamento da amostragem da solução efluente durante a realização do ensaio de coluna requer, no entanto, especial atenção, dado que a perda de massa de soluto no efluente, por exemplo por precipitação, resultaria em menores valores de RMA, mas a evaporação seria responsável pelo aumento dos valores de RMA (Shackelford, 1995).

5.3.2 Soluções analíticas

No método tradicional, a expressão recomendada por Shackelford (1995) para determinar os parâmetros de transporte do soluto nos ensaios de coluna, ou seja, o fator de retardamento, R_d, e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D_h, a partir do número de Péclet, P_L ($D_h = vL/P_L$), é a seguinte:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{2}[\mathrm{erfc}(\xi_1) + \exp(\xi_2)\mathrm{erfc}(\xi_3)] \tag{5.14}$$

onde erfc é a função de erro complementar, e ξ_1, ξ_2 e ξ_3 são argumentos adimensionais definidos da seguinte forma:

$$\xi_1 = \frac{R_d - T}{2\sqrt{R_d\,T/P_L}} \tag{5.14a}$$

$$\xi_2 = P_L \tag{5.14b}$$

$$\xi_3 = \frac{R_d + T}{2\sqrt{R_d\,T/P_L}} \tag{5.14c}$$

A Figura 5.8 mostra uma curva de chegada do soluto no efluente em função dos volumes de poros percolados, traçada com base em dados experimentais, e uma curva teórica obtida com os valores de R_d e P_L que permitiram o melhor ajustamento da análise de regressão não linear por mínimos quadrados utilizando a Eq. (5.14).

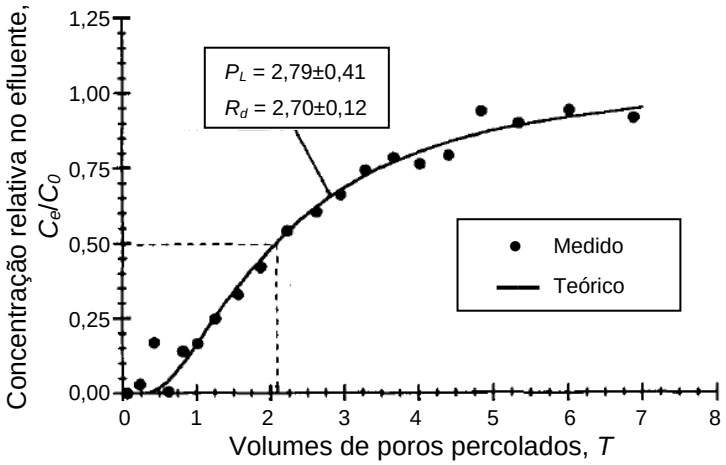


Figura 5.8 – Curva de chegada do soluto no efluente, obtida pelo método tradicional, e curva teórica correspondente ao melhor ajustamento da regressão não linear à curva experimental (adaptada Shackelford, 1995)

O valor de R_d no método tradicional é atribuído, muito frequentemente, ao valor de T quando a concentração relativa C_e/C_0 no efluente é igual a 0,5 (Freeze e Cherry, 1979). Contudo, esta definição de R_d, geralmente, só é correta se a velocidade de percolação do fluido for relativamente elevada, como acontece no transporte de solutos em aquíferos com fração granulométrica grosseira (Shackelford, 1995). Todavia, com base na conservação da massa numa coluna finita, o valor de R_d pode ser representado, mais corretamente, pela área situada acima da curva de chegada do soluto no efluente (Shackelford, 1995), ou seja:

$$R_d = \int_0^{T_{rp}} \left[1 - \frac{C_e(T)}{C_0}\right] dT = T_{rp} - \int_0^{T_{rp}} \frac{C_e(T)}{C_0} dT \tag{5.15}$$

onde T_{rp} é a quantidade de volumes de poros percolados até se atingir o transporte do soluto em regime permanente (Figura 5.9). A diferença entre a definição de R_d baseada na Eq. (5.15) e a definição tradicional, ou seja, que considera $R_d = T$, quando $C_e/C_0 = 0{,}5$, torna-se significativa em termos da Eq. (5.14), quando a velocidade de percolação é reduzida (Shackelford, 1994b). Portanto, considerando que as velocidades de percolação através das misturas SB são reduzidas, o valor de R_d que resulta da aplicação do método tradicional aos resultados experimentais do ensaio de coluna só será avaliado adequadamente após ser alcançado o seu transporte em regime permanente, o que pode consumir um tempo considerável.

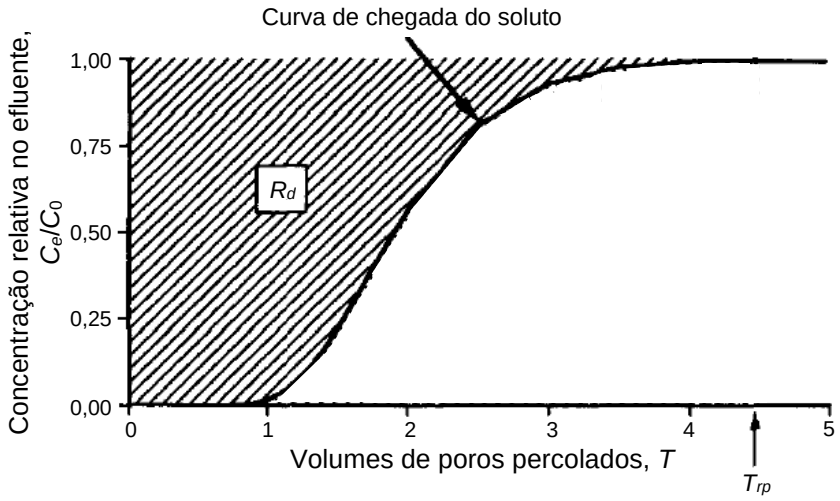


Figura 5.9 – Representação esquemática da curva de chegada do soluto no efluente, mostrando a área acima da curva de chegada cujo valor é igual a R_d, em condições de transporte do soluto em regime permanente ($T = T_{rp}$) (adaptada de Shackelford, 1995)

No método da massa acumulada, as propriedades de transporte de cada soluto, R_d e D_h, são determinadas através do melhor ajustamento, por análise de regressão não linear por mínimos quadrados, às curvas de chegada do efluente expressas em termos da variação de RMA em função de T, utilizando a expressão indicada por Shackelford (1995):

$$RMA = \frac{R_d}{2P_L}\left[(\xi_4 - \xi_2)erfc(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2)\exp(\xi_2)erfc(\xi_3)\right] \tag{5.16}$$

onde a função de erro complementar ξ_4, adimensional, é definida da seguinte forma:

$$\xi_4 = \frac{TP_L}{R_d} \tag{5.16a}$$

Hong e Shackelford (2017b) referiram a utilização das funções de ajuste de curvas existentes no programa *KaleidaGraph*, comercializado pela *Synergy Software*, cuja versão atual é a 4.03, para obter as curvas com os valores de R_d e de P_L que permitem o melhor ajustamento às curvas experimentais obtidas nos ensaios de coluna.

Shackelford (1995) considerou, ainda, a determinação do valor de R_d a partir dos dados experimentais obtidos no método da massa acumulada, evidenciando que o declive da variação de RMA (Eq. 5.15) em função de T, quando se atinge o transporte em regime permanente, é igual a um, como decorre da expressão:

$$\lim_{T\to\infty} \frac{d(RMA)}{dT} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2}[erfc(\xi_1) + exp(\xi_2)erfc(\xi_3)] = 1 \tag{5.17}$$

Esta evolução é visível nas curvas mostradas na Figura 5.7 e é independente do valor de R_d, ou seja, embora a retardamento influencie o tempo necessário para se atingir o transporte em regime permanente, o fluxo de massa do soluto, após ser alcançado o transporte em regime permanente, não depende de R_d. O valor de T que resulta de se prolongar o troço reto da curva RMA-T até ao eixo dos x (abcissas), ou seja T_0, onde RMA = 0, representa o valor de R_d, portanto $R_d = T_0$, como é ilustrado na Figura 5.10.

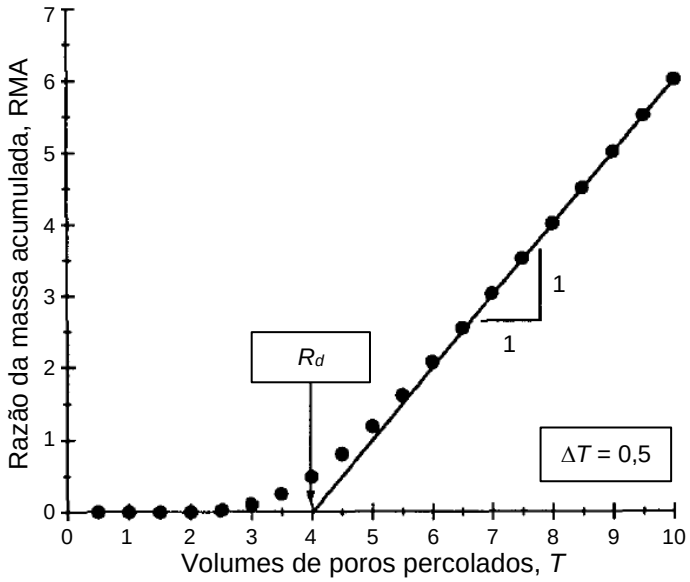


Figura 5.10 – Exemplo de obtenção de R_d a partir da variação de RMA em função de T (adaptada de Shackelford, 1995)

A Figura 5.11 mostra os dados experimentais utilizados para traçar a curva apresentada na Figura 5.8, na forma da variação de RMA em função dos volumes de poros percolados, e a curva teórica obtida com os valores de R_d e P_L que permitiram o melhor ajustamento da análise de regressão não linear por mínimos quadrados utilizando a Eq. (5.16). Verifica-se que os valores obtidos para R_d e P_L são

semelhantes aos obtidos aplicando o método tradicional, em coerência com o anteriormente referido. Como foi, também, oportunamente referido, a principal vantagem do método da massa acumulada é a possibilidade de reduzir o número de amostragens da solução efluente para realização das análises químicas, à qual está associada a redução dos custos.

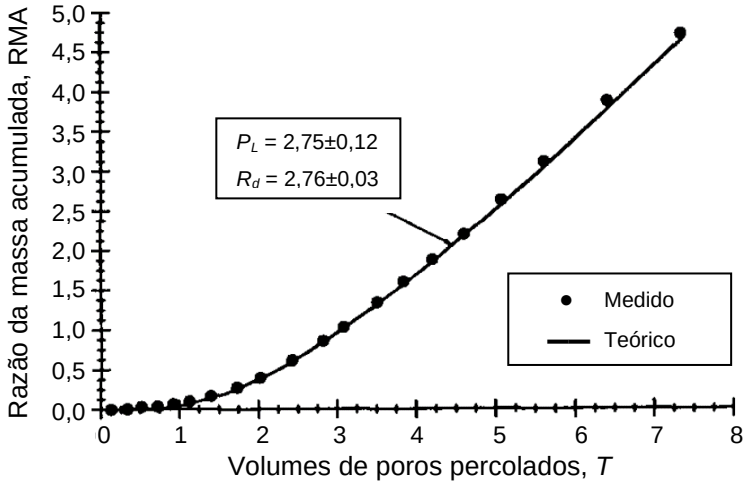


Figura 5.11 – Aplicação do método da massa acumulada para calcular R_d e P_L (adaptada de Shackelford, 1995)

Considerando que, tipicamente, apenas uma parte dos vazios do solo no provete se encontram interconectados para permitir a percolação da solução que transporta o soluto, a porosidade efetiva, n_e, do solo, é, nestas condições, inferior à porosidade total, n. Nestes casos, na determinação dos parâmetros de transporte, deve ser utilizado o valor de n_e em substituição do valor de n (Shackelford, 1995). Todavia, no caso das BVSB, dada a pequena quantidade de bentonite e a consistência mole para os valores de abaixamento habitualmente requeridos, Hong e Shackelford (2017b) consideraram que todo o espaço poroso nos provetes ensaiados era acessível à solução percolante, pelo que admitiram que era razoável assumir $n_e = n$.

5.4 Estudos sobre a adsorção de misturas de solo e bentonite

Os principais trabalhos de adsorção de solutos com misturas SB, sem e com aditivos, recolhidos nas publicações consultadas, foram realizados por Hong *et al*. (2016), Hong e Shackelford (2017b) e Hong e Shackelford (2019), sendo ainda apresentado o estudo realizado por Yang *et al*. (2020). Cerca de duas décadas antes, Evans *et al*. (1997) e Evans e Prince (1997) também compararam a adsorção de solutos por diferentes misturas SB, sem e com aditivos. Com exceção de Yang *et al*. (2020), que utilizaram hexametafosfato de sódio (HMFS), nos restantes foram utilizados zeólitos naturais. Também se apresentam três estudos, que não sendo com as misturas SB utilizadas nas barreiras verticais (BV), também avaliaram a adsorção de solutos por materiais comummente utilizados nas misturas SB.

Evans *et al*. (1997) estudaram a capacidade de adsorção das quatro misturas SB já apresentadas no Capítulo 3, quando se abordaram as suas propriedades em termos de trabalhabilidade, ou seja, da areia-5%bentonite, da areia-5%bentonite-5%atapulgite, da areia-5%bentonite-5%chabacite de sódio, e da areia-5%bentonite-5%chabacite de cálcio. As espécies químicas utilizadas nos ensaios de adsorção

em descontínuo (sem informação sobre a norma utilizada) foram o cádmio, Cd, e o zinco, Zn, com a proporção solo:solução igual a 1:20 (6,25 g : 125 ml). A partir dos resultados experimentais obtidos foram construídas as isotérmicas de adsorção e determinados, nas quatro misturas SB, os valores de K_d, através da Eq. (5.4), considerando que ocorreu uma adsorção linear. Comparativamente com a mistura SB de referência (areia-5%bentonite), onde K_d = 27 l/kg, houve um aumento da capacidade de adsorção do Cd de cerca de cinco vezes na mistura SB com atapulgite (K_d = 149 l/kg) e de cerca de duas vezes nas misturas com as duas chabacites (K_d = 49 l/kg). Com o Zn, a maior capacidade de adsorção foi observada na mistura SB com a chabacite de sódio (K_d = 72 l/kg), que foi cerca de 2,5 vezes superior à capacidade de adsorção da mistura SB de referência. Em relação às misturas SB com a chabacite de cálcio e com a atapulgite, o valor de K_d foi superior em 1,7 e em 1,4 vezes, respetivamente, que a mistura SB de referência. Considerando os resultados obtidos e uma BVSB com a espessura de 0,75 m e k igual a 1 x 10^{-9} m/s, Evans *et al*. (1997) estimaram o efeito do aumento da capacidade de adsorção das misturas SB no tempo de transporte do Cd e do Zn através da barreira para se atingir a relação C_e/C_0 = 0,05. De notar que a k obtida nas misturas de areia-5%bentonite e de areia-5%bentonite-5%chabacite de sódio foi inferior a 1 x 10^{-9} m/s; como referido no Capítulo 4, foi de cerca de 1 x 10^{-10} m/s. O tempo de chegada do Cd na barreira construída com a mistura SB de referência (areia-5%bentonite) foi de 51 anos, sendo nas barreiras construídas com a incorporação da atapulgite, de 270 anos, e com a chabacite de cálcio e a chabacite de sódio, de 89 anos. Relativamente ao Zn, o tempo de chegada foi de 49 anos para a barreira com a mistura SB de referência (areia-5%bentonite), aumentando para 68 anos, 87 anos e 130 anos nas barreiras incorporando a atapulgite, a chabacite de cálcio e a chabacite de sódio, respetivamente. Os resultados obtidos por Evans *et al*. (1997) evidenciam que a capacidade de adsorção das BVSB convencionais ou passivas, foi melhorada com a incorporação da atapulgite, principalmente, mas também com as duas chabacites, podendo, nestes casos, designarem-se como BVSB ativas (Evans *et al*., 1997).

Na continuação do trabalho desenvolvido por Evans *et al*. (1997), Evans e Prince (1997) prepararam um total de 15 misturas SB para avaliarem a possibilidade de converterem BVSB passivas em BVSB ativas, através da incorporação de atapulgite ou de chabacite cálcica. Em todas as misturas SB foi utilizada uma suspensão bentonítica com 5% de bentonite e 95% de água, cuja viscosidade de Marsh era 45 s, de forma a atingir-se um valor de abaixamento entre 75 mm e 150 mm. As sete misturas SB passivas incorporavam 1%, 2%, 3%, 4%, 6%, 8% ou 10% de bentonite. Nas misturas SB ativas foi adicionado 2% de bentonite, mais 2%, 4%, 6% ou 8% de chabacite cálcica, ou mais 2%, 4%, 6% ou 8% de atapulgite. Para avaliar a capacidade de adsorção do Cd, nos ensaios de adsorção em descontínuo (sem informação sobre a norma utilizada) foi empregue a mesma relação solo:solução do trabalho realizado por Evans *et al*. (1997), ou seja 1:20 (6,25 g : 125 ml). Os resultados obtidos mostraram que a capacidade de adsorção das misturas SB aumentou com o aumento da percentagem de adsorvente (1% a 10% de bentonite, 2% de bentonite mais 2% a 8% de atapulgite, e 2% de bentonite mais 2% a 8% de chabacite cálcica), como era esperado. O valor de K_d variou entre 5 l/kg e 49 l/kg, nas misturas SB de referência, ou seja, apenas com bentonite, entre 30 l/kg e 496 l/kg, nas misturas SB com atapulgite, e entre 30 l/kg e 152 l/kg nas misturas SB com chabacite de cálcio. Observa-se, comparativamente, que a capacidade de adsorção foi mais elevada nas misturas SB com a atapulgite,

seguida das misturas SB com a chabacite cálcica e das misturas SB de referência, onde era apenas utilizada a bentonite sódica. Esta sequência é coerente com os resultados obtidos por Evans *et al*. (1997). Segundo os autores, devido ao pH neutro das suspensões solo:solução ensaiadas, pode ter ocorrido a precipitação do Cd, contudo, essa possibilidade não foi avaliada, pelo que apenas foi tida em consideração a adsorção. Em função dos resultados obtidos, Evans e Prince (1997) também procederam à estimação do tempo de chegada do Cd para se atingir a relação C_e/C_0 = 0,05, numa BVSB com espessura de 0,75 m e *k* de 1 x 10^{-9} m/s. Com o aumento da percentagem de adsorvente, o tempo de chegada do Cd aumentou significativamente. Nas misturas SB com 1% a 10% de bentonite, o tempo de chegada do Cd aumentou de 10 anos para 89 anos, nas misturas SB com 2% a 8% de atapulgite, o tempo de chegada aumentou de 58 anos para 827 anos, e nas misturas SB com 2% a 8% de chabacite cálcica, o tempo de chegada aumentou de 54 anos para 290 anos. Em misturas SB com a mesma percentagem de adsorvente, por exemplo, 4% de bentonite, 2%bentonite+2%atapulgite e 2%bentonite+2%chabacite cálcica, o tempo de chegada obtido foi de 38 anos, 58 anos e 54 anos, respetivamente. Evans e Prince (1997) também evidenciaram que, para velocidades de percolação semelhantes às existentes em aplicações reais, a diminuição de *k* de 1 x 10^{-8} m/s para 1 x 10^{-9} m/s, influenciava, de forma significativa, a eficácia da barreira, mas a eficácia era menos acentuada com a diminuição de *k* de 1 x 10^{-9} m/s para 1 x 10^{-10} m/s, devido ao aumento da importância relativa do transporte dos contaminantes por difusão em relação à advecção. Tomando como exemplo a mistura com 4% de bentonite, o tempo de chegada do Cd aumentava cerca de 1,5 vezes quando *k* diminuía de 1 x 10^{-8} m/s para 1 x 10^{-9} m/s, mas apenas cerca de 1,1 vezes quando a diminuição de *k* foi de 1 x 10^{-9} m/s para 1 x 10^{-10} m/s.

Kaya e Durukan (2004) compararam a capacidade de adsorção de duas bentonites, uma sódica e a outra cálcica, com um zeólito natural (não foi identificado o tipo), em relação ao chumbo, Pb, com o objetivo de avaliar a viabilidade de construir barreiras minerais de confinamento basal dos aterros de resíduos, em que o zeólito substituiria a areia. O interesse em substituir a areia pelo zeólito está relacionada com a vantagem de não haver CTC na areia e no zeólito utilizado ser de 40 cmol(+)/kg, correspondente a cerca de um terço da obtida para a bentonite sódica (104 cmol(+)/kg; não havia indicação sobre a CTC da bentonite cálcica). Nos ensaios de adsorção em descontínuo (sem informação sobre a norma utilizada), a concentração inicial de nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$, na solução aquosa utilizada, foi constante, tendo variado a quantidade de adsorvente entre 0,005 g e 0,1 g, no caso das bentonites, e entre 0,01 e 0,1 g, no caso do zeólito. Tendo em consideração os dados experimentais obtidos e o ajustamento resultante da utilização do modelo de Langmuir (Figura 5.12), que foi classificado de bom por Kaya e Durukan (2004), pelo menos na gama de concentrações ensaiada, os mesmos autores afirmaram que a capacidade de adsorção do zeólito era comparável à das duas bentonites, ainda que fosse a mais fraca. Por exemplo, para adsorver 70 mg/l de Pb, com uma concentração inicial de 100 mg/l, seriam necessárias 0,23 g de bentonite sódica, 0,7 g de bentonite cálcica e 0,98 g do zeólito. Atendendo a que a *k* obtida nas misturas de zeólito com 10% ou 20% de bentonite sódica foi inferior a 1 x 10^{-9} m/s (Capítulo 4), por um lado, e à capacidade de adsorção do zeólito, por outro, as implicações práticas da substituição da areia pelo zeólito na barreira de contenção basal aplicada nos aterros de resíduos, seria a viabilidade de reduzir a sua espessura,

comparativamente com a espessura que seria necessária utilizando-se misturas de areia e bentonite (Kaya e Durukan, 2004). Em alternativa, não se reduzindo a espessura da barreira, o tempo de transporte dos contaminantes na barreira com zeólito e bentonite seria superior à que se verificaria numa barreira construída com areia e bentonite.

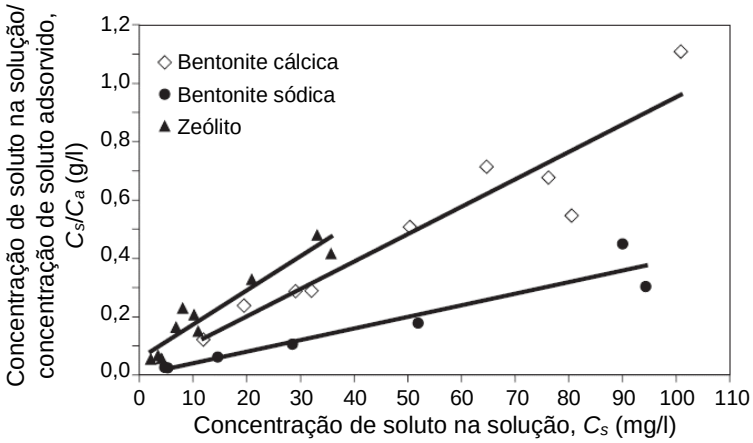


Figura 5.12 – Isotérmicas de adsorção obtidas com a bentonite sódica, a bentonite cálcica e o zeólito, como adsorvente e com o chumbo, como soluto (adaptada de Kaya e Durukan, 2004)

Castaldi *et al*. (2008) estudaram a capacidade de adsorção de uma clinoptilolite, que antes da realização dos ensaios de adsorção em descontínuo foi lavada duas vezes com 25 ml de 0,05 M de ácido clorídrico, HCl, seguida de uma lavagem com água destilada, para remoção dos sais solúveis potencialmente presentes. Os três solutos utilizados para avaliar a capacidade de adsorção da clinoptilolite foram os metais pesados seguintes: Pb, Cd e Zn. Em cada ensaio, sem referência à norma empregue, foi utilizado 1,0 g de clinoptilolite e 25 ml de solução aquosa (proporção 1:25), com as concentrações de cada soluto variando entre 4 x 10^{-3} M e 0,1 M. Em todos os 12 ensaios de adsorção em descontínuo realizados para construir as isotérmicas de adsorção, o pH foi mantido a um valor constante de 5,5. O ajustamento do modelo de isotérmica de Langmuir aos dados experimentais obtidos mostrou que a adsorção dos três metais pesados aumentou na seguinte sequência: Zn > Pb > Cd. Como o pH da solução foi de 5,5, a precipitação de hidróxidos de Cd e de Zn foi excluída, mas admitida a possibilidade de ocorrer a precipitação do hidróxido de Pb, ainda que sem grande expressão. Resultados obtidos por Castaldi *et al*. (2004, citada em Castaldi *et al*., 2008) com a mesma clinoptilolite, mas utilizando soluções aquosas com os três metais pesados (Pb, Cd e Zn), deram resultados diferentes dos obtidos nos ensaios realizados com as soluções em que apenas existia um dos metais pesados. Por um lado, os catiões adsorvidos a partir das soluções com vários sais foram significativamente inferiores às adsorções obtidas nas soluções apenas com um dos metais pesados, concluindo Castaldi *et al*. (2008) que a principal razão terá sido a competição entre os três catiões. Por outro, a sequência de adsorção nas soluções com mais do que um sal também foi diferente da observada quando se utilizaram as soluções apenas com um dos metais pesados, tendo sido obtida a ordem seguinte: Pb > Cd > Zn.

Di Emidio *et al*. (2014) avaliaram a capacidade de adsorção de uma argila caulinítica, utilizada como material de referência, e de um sedimento dragado, ambos com fraca CTC, respetivamente, 3,0 cmol(+)/kg e 17,3 cmol(+)/kg, em relação a dois metais pesados, o cobre, Cu, e o Pb, com diferentes

concentrações em soluções de nitrato de cobre, $Cu(NO_3)_2$, e de nitrato de chumbo. Os resultados obtidos foram comparados com os mesmos materiais tratados com 2% de carboximetilcelulose de sódio (Na-CMC), um polímero aniónico utilizado na produção da *HYPER clay*, como foi mencionado na secção 3.4.2. Os ensaios de adsorção em descontínuo foram realizados de acordo com a norma ASTM D4646, mas apenas com o sedimento dragado foi seguida a proporção solo:solução de 1:20. Com a argila caulinítica foi utilizada a proporção solo:solução de 1:4, dada a menor CTC deste mineral em relação ao sedimento dragado. As isotérmicas de adsorção apresentadas na Figura 5.13 mostram que a adsorção dos dois metais pesados foi mais elevada nos adsorventes tratados com 2%Na-CMC do que nos adsorventes sem tratamento. Segundo os autores, por um lado, devido ao aumento da carga elétrica negativa na superfície da partícula e, por outro, à maior resistência à diminuição do pH proporcionada pela adição de 2%Na-CMC. A adsorção do Pb foi maior do que a adsorção do Cu devido ao maior raio iónico e à consequente maior afinidade com os minerais argilosos, que a análise mineralógica mostrou ser maior no sedimento dragado do que na argila caulinítica (Di Emidio *et al*., 2014). Os mesmos materiais foram utilizados por Di Emidio *et al*. (2013) para avaliar a sua capacidade de adsorção em relação ao magnésio, Mg, mas, neste caso, utilizando 8% de Na-CMC. Os ensaios de adsorção em descontínuo foram realizados, igualmente, de acordo com a norma ASTM D4646, mas a proporção solo:solução (cloreto de magnésio, $MgCl_2$) foi de 1:4 e não de 1:20. As isotérmicas de adsorção obtidas com a argila caulinítica e com o sedimento dragado, sem e com 8% de Na-CMC, mostraram que a capacidade de adsorção do Mg foi maior nos solos tratados com Na-CMC do que nos solos onde não houve a incorporação deste polímero, em coerência com o observado nos ensaios realizados com o Cu e o Pb. A partir da regressão que permitiu o melhor ajustamento da isotérmica de Freundlich aos dados experimentais obtidos, Di Emidio *et al*. (2014) calcularam o valor de R_d para o Cu e para o Pb nos materiais sem e tratados com Na-CMC. O valor de R_d obtido para o Cu e para o Pb foi mais elevado nos solos tratados com Na-CMC do que nos não tratados, sendo essa diferença maior com o Cu, pelo que os autores concluíram que a capacidade de adsorção aumentou com a utilização do polímero.

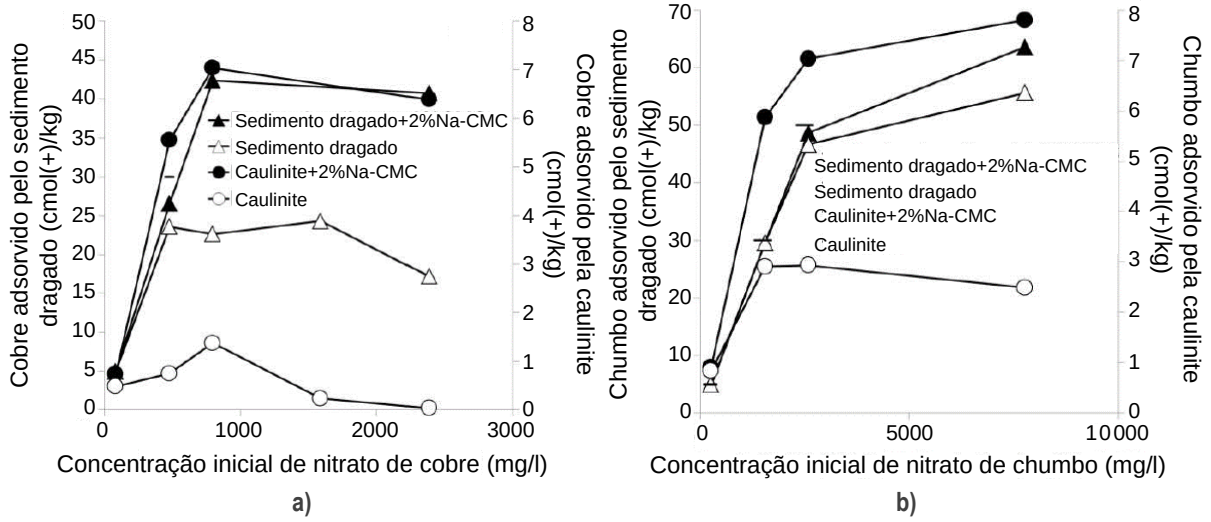


Figura 5.13 – Isotérmicas de adsorção obtidas com os adsorventes caulinite e sedimento dragado, com e sem tratamento com 2% de carboximetilcelulose de sódio, e os solutos: a) cobre; e b) chumbo (adaptada de Di Emidio *et al*., 2014)

Hong *et al*. (2016), no estudo já referido no Capítulo 3 e no Capítulo 4, realizaram ensaios de adsorção em descontínuo, seguindo os procedimentos descritos em USEPA (1992), para avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes seguintes: 1) mistura de areia fina com 5,8% de bentonite sódica (referência), 2) mistura de areia fina com 5,8% de bentonite sódica e 5% ou 10% de um dos três zeólitos selecionados, ou seja, chabacite LB, chabacite UB e clinoptilolite, e 3) cada um destes três zeólitos como único adsorvente. Com a utilização dos zeólitos como únicos adsorventes, pretenderam comparar a sua capacidade de adsorção com a das restantes misturas SB ensaiadas, e não com o objetivo de virem a ser aplicados na construção de BV. Com efeito, devido à conhecida *k* dos zeólitos, a sua utilização nas misturas SB só é viável se associados a materiais menos permeáveis, como a bentonite sódica. Os dois solutos em relação aos quais se pretendeu avaliar a capacidade de adsorção dos vários adsorventes foram, o potássio, K e o Zn, obtidos a partir do cloreto de potássio, KCl e do cloreto de zinco, $ZnCl_2$, respetivamente. O K e o Zn foram selecionados para avaliar as diferenças de adsorção entre metais que, normalmente, existem na forma de catião monovalente (K) e de catião divalente (Zn), bem como o comportamento de um metal pesado tóxico (Zn). A relação solo:solução utilizada nos ensaios de adsorção em descontínuo foi de 1:4, ou seja, 10 g de adsorvente e 40 ml de solução, admitindo que a sua massa volúmica é de 1 Mg/m^3. Devido à ocorrência de um precipitado nas soluções de $ZnCl_2$, foi adicionada uma solução de HCl, a 37,5%, com incrementos de 100 µl, até a precipitação desaparecer, e os resultados da adsorção do Zn não serem influenciados pela precipitação. Com exceção da mistura de areia e bentonite, os modelos de Langmuir e de Freundlich ajustaram-se razoavelmente bem às isotérmicas de adsorção obtidas com as restantes misturas, tendo por base os valores obtidos para a regressão não linear por mínimos quadrados, não ponderada ($r^2 \geq 0,84$). Nos ensaios com a mistura de areia e bentonite, a regressão não linear variou entre 0,52 e 0,67, com o K, e entre 0,72 e 0,93, com o Zn. Devido à fraca CTC da mistura de areia e bentonite, ou seja 4,65 cmol(+)/kg, que se deve à reduzida percentagem em bentonite (5,8%), a capacidade de adsorção da mistura era, provavelmente, esgotada para concentrações dos solutos relativamente fracas (Hong *et al*., 2016). Com a presença de um dos zeólitos, verificou-se um aumento da capacidade de adsorção das misturas comparativamente à da mistura de referência (areia+5,8%bentonite). Ainda que a capacidade de adsorção das misturas fosse maior para o Zn do que para o K, o acréscimo da capacidade de adsorção das misturas com os zeólitos em relação à mistura sem os zeólitos, foi maior com o K do que com o Zn. A incorporação de 5% de um dos zeólitos aumentou a capacidade de adsorção em relação à mistura sem zeólitos de um fator entre 6,2 e 7,3 vezes, para o K, e entre 2,8 e 3,4 vezes, para o Zn, enquanto a incorporação de 10% de um dos zeólitos aumentou a capacidade de adsorção em relação à mistura sem zeólitos de um fator de 7,5 a 13,5 vezes, para o K e de 3,1 a 3,7, para o Zn. No geral, a capacidade de adsorção do K e do Zn foi pouco influenciada pelo tipo de zeólito presente na mistura, ou seja, a capacidade de adsorção da chabacite LB ≈ chabacite UB ≈ clinoptilolite. Com base nos resultados, Hong *et al*. (2016) concluíram que a capacidade de atenuação das BVSB, no que se refere aos metais, em geral, e aos utilizados no estudo, em particular, pode ser significativamente aumentada com a incorporação de fracas percentagens de zeólitos nas misturas SB, designadamente 5% e 10%.

Pelas razões já referidas neste capítulo, os ensaios de adsorção em descontínuo não são representativos das condições reais. Com o objetivo de comparar a adsorção do K e do Zn observada no estudo de Hong *et al*. (2016), com a adsorção dos mesmos componentes em condições mais representativas das situações reais, Hong e Shackelford (2017b) procederam à realização de ensaios de coluna com provetes em que as proporções solo:solução nas misturas SB ensaiadas variaram entre 3,33:1 (ou seja, 1:0,30) e 3,70:1 (ou seja, 1:0,27). Conforme foi apresentado no Capítulo 4, a *k* dos provetes percolados com as soluções químicas de 35 mM de KCl ou de 20 mM de $ZnCl_2$, foi inferior a $1,0 \times 10^{-9}$ m/s, valor habitualmente requerido em estruturas com funções geoambientais (Hong e Shackelford, 2017a). Os provetes foram preparados com os materiais e as percentagens utilizados nos ensaios de adsorção em descontínuo apresentados em Hong *et al*. (2016), ou seja, misturas de areia fina e 5,8% de bentonite sódica (referência), e misturas de areia fina, 5,8% de bentonite sódica e 5% ou 10% de chabacite-LB, chabacite-UB ou clinoptilolite. O teor em água das misturas SB, sem ou com zeólito, foi ajustado para que os valores do abaixamento das misturas se situassem entre 100 mm e 150 mm. Os ensaios de coluna foram realizados com o equipamento mostrado na Figura 5.4, a caudal constante, com uma tensão efetiva de consolidação de 138 kPa. Excluindo o período inicial de percolação com água desmineralizada, que variou entre 50 dias (0,14 anos) e 115 dias (0,30 anos), o tempo de realização dos ensaios variou entre 280 dias (0,77 anos) e 1260 dias (3,45 anos). A percolação inicial com água desmineralizada destinou-se a eluviar os sais solúveis existentes nos provetes até a sua concentração ser semelhante à esperada na água subterrânea. À semelhança do procedimento adotado nos ensaios de adsorção em descontínuo, a solução de 20 mM de $ZnCl_2$ foi acidificada até se atingir um valor de pH = 1,83, para simular uma drenagem mineira ácida e minimizar a possibilidade da precipitação do Zn. O pH da solução de 35 mM de KCl era relativamente neutro (pH = 5,92). As concentrações das soluções químicas preparadas com 35 mM de KCl e 20 mM de $ZnCl_2$ foram definidas de forma a serem suficientemente baixas para resultarem numa adsorção linear de K e de Zn e com concentrações aproximadas de Cl.

Os valores de R_d e de P_L obtidos a partir das regressões com o melhor ajustamento às curvas RMA versus *T* obtidas nos ensaios de coluna com as soluções de 35 mM de KCl e de 20 mM de $ZnCl_2$, respetivamente, são mostrados na Figura 5.14 e na Figura 5.15 e resumidos no Quadro 5.1. Em sete, dos oito ensaios de coluna, os valores de R_d obtidos para o Cl, que não é retido pelo solo, variaram entre 1,00 e 1,03, o que suporta a hipótese de não existir qualquer efeito da porosidade efetiva (ou seja, $n_e = n$). Estes resultados são consistentes com a reduzida quantidade de bentonite (5,8%) e a consistência mole das misturas SB nos provetes (Hong e Shackelford, 2017b). No ensaio com valor de R_d igual a 1,15 (Figura 5.15a), o desvio em relação à unidade foi atribuído à possibilidade de ter havido um pequeno erro na determinação da porosidade do provete. Após recalcularem o valor de R_d com a porosidade corrigida (0,488 no lugar de 0,424), o valor de R_d passou a ser de 1,00 (Figura 5.15b). A comparação dos valores de R_d obtidos para o K e o Zn em misturas composicionais idênticas, mostra que a atenuação do Zn foi maior do que a do K (1,2 a 1,7 vezes), com exceção na mistura da areia, 5,8% de bentonite sódica e 5% de clinoptilolite, em que os valores foram semelhantes.

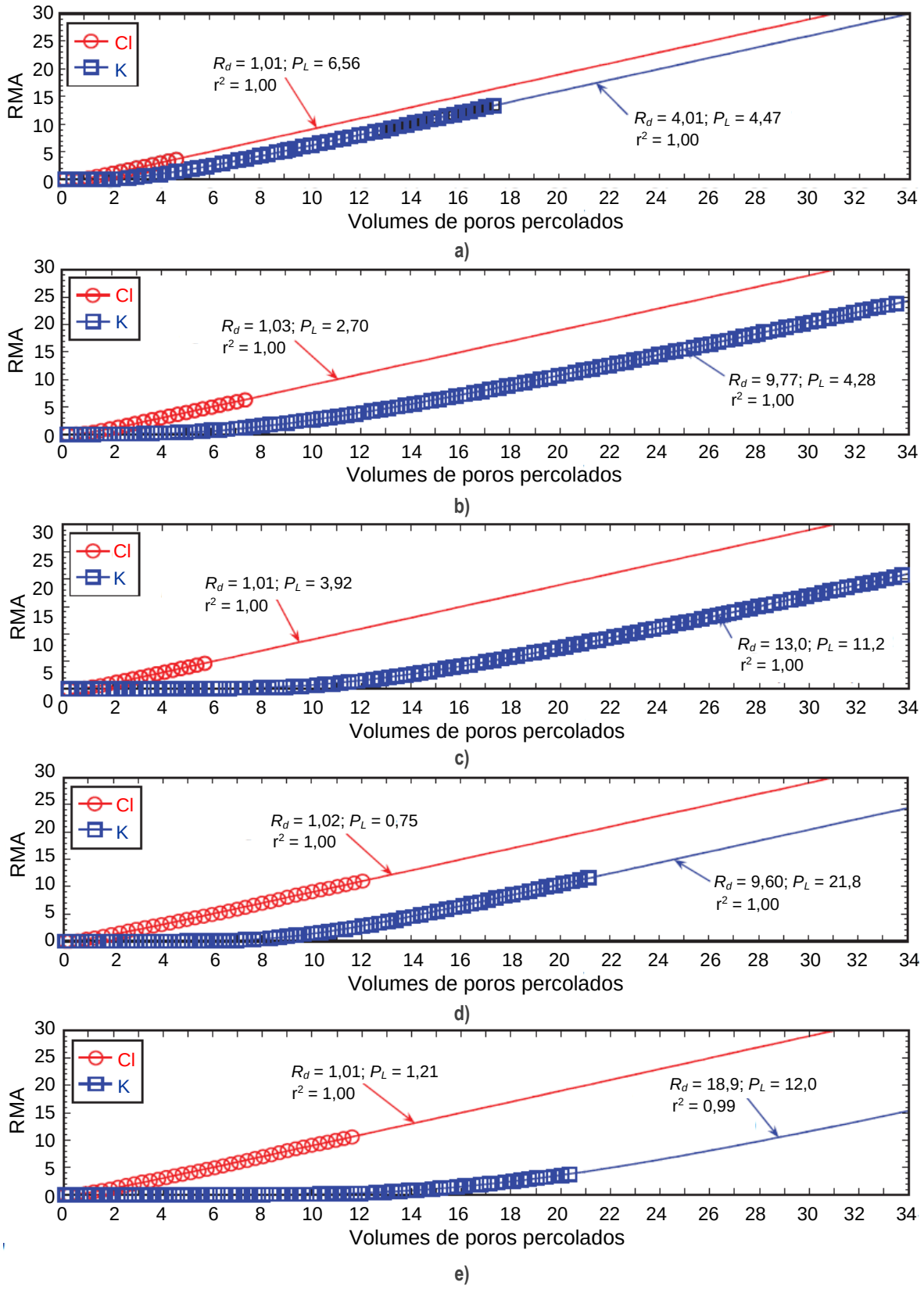


Figura 5.14 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados no ensaio de coluna com a solução de 35 mM de cloreto de potássio: a) mistura de areia e 5,8% de bentonite; b) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de clinoptilolite; c) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite UB; d) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite LB; e e) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 10% de chabacite LB (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b)

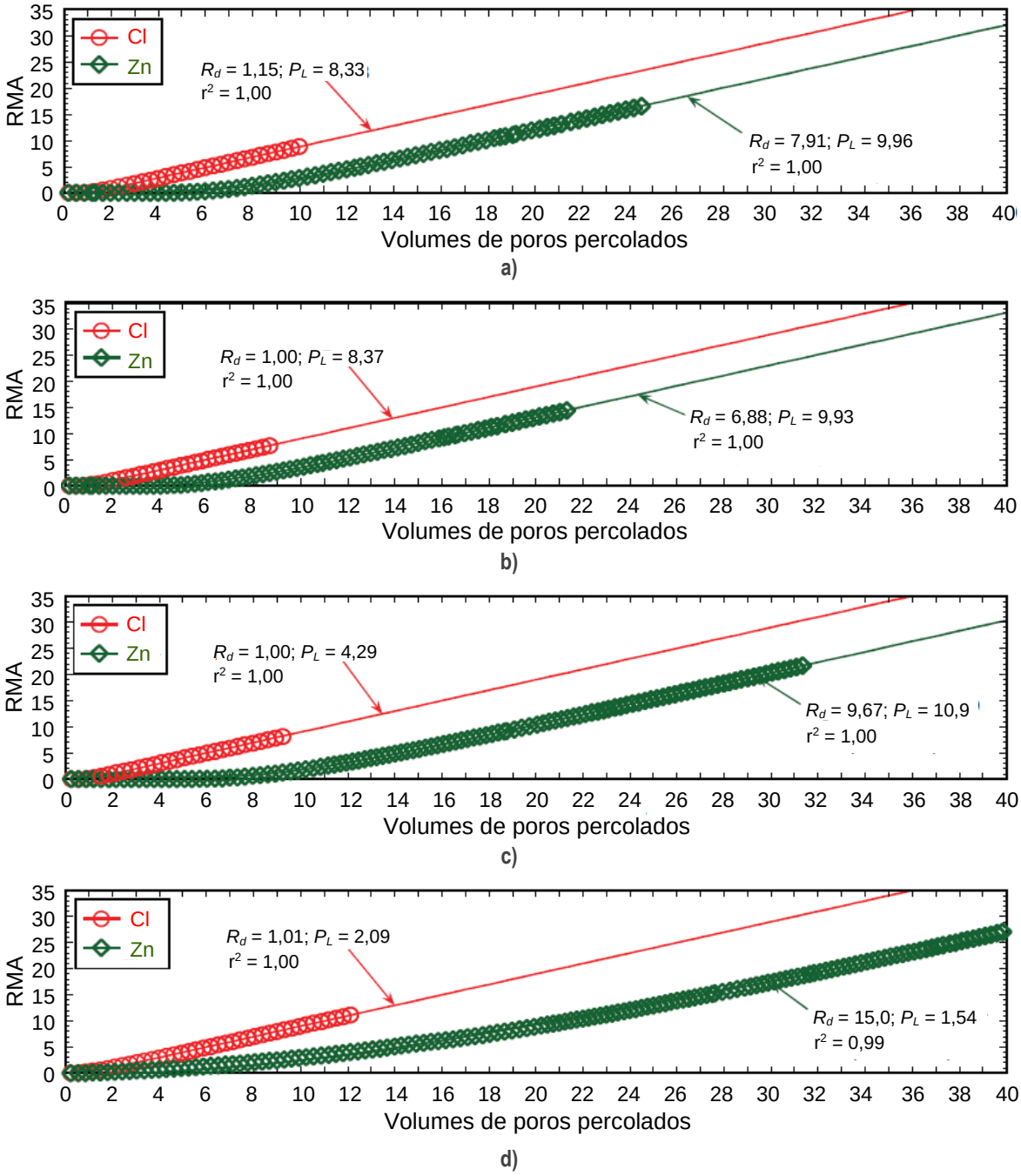


Figura 5.15 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados no ensaio com a solução de 20 mM de cloreto de zinco: a) mistura de areia e 5,8% de bentonite (n = 0,424); b) mistura de areia e 5,8% de bentonite (n = 0,488); c) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de clinoptilolite; e d) mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite UB (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b)

Quadro 5.1 – Resumo dos ensaios de coluna com as misturas SB sem e com incorporação de zeólito (adaptado de Hong e Shackelford, 2017b)

Material		Velocidade de percolação, v	Solução aquosa	Tempo, t^a		Soluto	Fator de retardamento, R_d	Número de Péclet, P_L	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica, $D_h{}^b$
Tipo	Teor (%)	(x 10^{-8} m/s)		Dia	Ano				(x 10^{-10} m^2/s)
Sem zeólito	0	6,38	35 mM KCl	280	0,77	Cl	1,01	6,56	6,91
						K	4,01	4,47	10,1
Clinoptilolite	5	6,88	35 mM KCl	545	1,49	Cl	1,03	2,70	18,1
						K	9,77	4,28	11,4
Chabacite UB	5	6,88	35 mM KCl	545	1,49	Cl	1,01	3,92	12,5
						K	13,0	11,2	4,36
Chabacite LB	5	1,66	35 mM KCl	1260	3,45	Cl	1,02	0,757	15,6
						K	9,60	21,8	0,539
Chabacite LB	10	1,60	35 mM KCl	1260	3,45	Cl	1,01	1,21	9,39
						K	18,9	12,0	0,947
Sem zeólito	0	6,78	20 mM $ZnCl_2$	415	1,14	Cl	1,15	8,33	5,78
						Zn	7,91	9,96	4,83
Sem zeólito[c]	0	5,90	20 mM Zn Cl_2	415	1,14	Cl	1,00	8,37	5,00
						Zn	6,88	9,93	4,22
Clinoptilolite	5	6,52	20 mM $ZnCl_2$	500	1,37	Cl	1,00	4,29	10,8
						Zn	9,67	10,9	4,25
Chabacite UB	5	6,15	20 mM $ZnCl_2$	645	1,77	Cl	1,01	2,09	20,9
						Zn	15,0	1,54	28,4

[a]Tempo total de percolação com a solução aquosa (exclui o período de percolação com a água desmineralizada para a eluviação dos sais solúveis); [b]D_h (= vL/P_L, sendo L a altura do provete com 71 mm); [c]Valores ajustados após correção da porosidade de 0,424 para 0,488.

Como ilustra a Figura 5.16, o fator de retardamento do K e do Zn correlaciona-se relativamente bem com a CTC das misturas SB, o que era esperado, tendo em conta que a troca catiónica foi o mecanismo de adsorção predominante. Os gráficos também mostram que a substituição da areia por idêntica percentagem de um dos zeólitos, resultou num aumento geral da CTC das misturas SB, que se traduziu, em simultâneo, no aumento do valor de R_d para o K e para o Zn. A adição de apenas 5% de zeólito, aumentou a capacidade de adsorção (R_d) em relação à mistura SB de referência num fator que varia entre 2,4 e 3,2 para o K e entre 1,4 e 2,2 para o Zn. Na mistura SB com 10% de chabacite LB, a adsorção do K foi 4,7 vezes superior à obtida na mistura SB de referência. Os resultados apresentados mostram que as misturas SB tratadas com zeólitos aumentaram a capacidade de adsorção das misturas SB tradicionalmente utilizadas nas BV com funções geoambientais. Conforme referido no Capítulo 4, a adição de zeólitos às misturas SB teve pouco impacte na sua permeabilidade para as percentagens utilizadas (2%, 5% e 10%), obtendo-se nos ensaios de permeabilidade realizados valores de k inferiores a 1 x 10^{-9} m/s. No entanto, a k associada aos zeólitos inviabiliza a sua utilização como único material nas BVSB (Hong *et al*., 2016).

Apesar das diferenças nos procedimentos de realização dos ensaios, os valores de R_d obtidos nos ensaios de coluna, R_{d_Col}, foram, no geral, aproximadamente iguais aos valores de R_d calculados a partir dos ensaios de adsorção em descontínuo, R_{d_EAD}. Por exemplo, a razão R_{d_Col}/R_{d_EAD} para o K situou-se na gama 0,75-1,5 e para o Zn na gama 1,0-2,0. Ainda que ligeiramente, os valores de R_{d_Col} foram, em 88% dos casos (7 ensaios em 8), superiores aos valores de R_{d_EAD}. Os valores de R_{d_Col} superiores aos valores de R_{d_EAD} foram associados, por Hong e Shackelford (2017b), à eluviação dos sais solúveis das misturas SB durante a fase de percolação dos provetes com água desmineralizada, previamente à sua percolação com as soluções aquosas. Esta eluviação terá sido responsável pela

redução da competição entre os catiões inicialmente existentes no meio poroso e os solutos das soluções aquosas pelos locais de troca catiónica disponíveis nas misturas SB. Para além disso, também terá contribuído a maior proporção solo:solução nos ensaios de coluna, que variou, como foi referido, anteriormente, entre 1:0,30 e 1:0,27, enquanto nos ensaios de adsorção em descontínuo foi de 1:4. Atendendo a que as proporções solo:solução nos provetes utilizados nos ensaios de coluna serão aproximadas das tipicamente existentes nas BVSB, Hong e Shackelford (2017b) admitiram que a adsorção dos metais pelas misturas SB ensaiadas será, provavelmente, representativa da que terá lugar em aplicações reais.

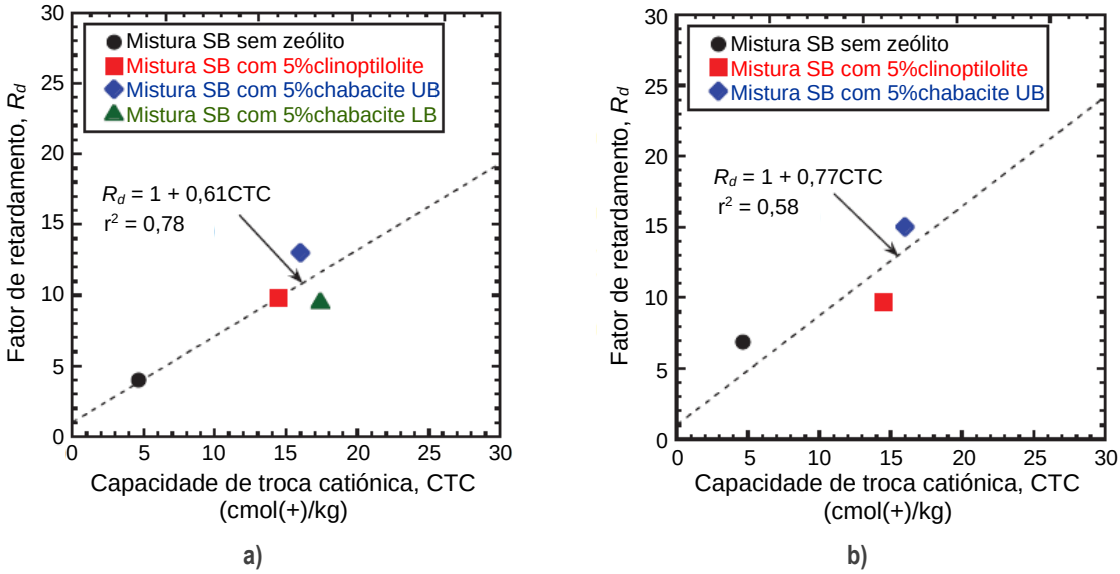


Figura 5.16 – Correlação entre o fator de retardamento e a capacidade de troca catiónica das misturas SB: a) potássio; e b) zinco (adaptada de Hong e Shackelford, 2017b)

A maioria dos valores obtidos para o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h, com base nas regressões às curvas experimentais RMA-*T* do Cl (Quadro 5.1), foram inferiores aos coeficientes de difusão em meio aquoso, D_0, dos compostos KCl (D_0 =1,99 × 10^{-9} m^2/s) e $ZnCl_2$ (D_0 =1,25 x 10^{-9} m^2/s), sugerindo que a difusão terá sido o mecanismo de transporte dominante nos ensaios de coluna. Atendendo à relação entre os processos de transporte dos contaminantes e o valor de P_L, já referida na secção 5.3.1, esta análise é coerente com os valores de P_L apresentados no Quadro 5.1, que são maioritariamente inferiores a 20 (15 em 16, 94%), para os quais se verifica que o transporte dos solutos por difusão torna-se mais significativo do que por advecção, sendo que em 9 destes 15 (60%), o valor de P_L é inferior a 5, e neste caso a difusão passa a ser o mecanismo de transporte dominante. Hong e Shackelford (2017b) observaram, também, que os valores de D_h para o Cl foram mais elevados nos provetes das misturas SB com zeólito do que nos provetes das misturas SB sem zeólito, o que foi atribuído à substituição de parte da areia pelo zeólito, que terá diminuído a tortuosidade do percurso através da mistura SB.

Considerando que nos estudos de adsorção em coluna e de adsorção em descontínuo apresentados, respetivamente, em Hong e Shackelford (2017b) e em Hong *et al*. (2016), se utilizaram soluções químicas constituídas por um único composto (KCl ou $ZnCl_2$), Hong e Shackelford (2019) procederam à avaliação do potencial efeito de uma solução química constituída pelos dois compostos acima mencionados, na sua migração através de dois provetes. Num caso, constituído a partir de uma mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de chabacite UB, e no outro, por uma mistura de areia, 5,8% de bentonite e 5% de clinoptilolite, ou seja, com misturas SB semelhantes às utilizadas nos estudos anteriores de Hong *et al*. (2016) e Hong e Shackelford (2017b). Os ensaios foram realizados seguindo o método de coluna utilizado por Hong e Shackelford (2017b), empregando uma solução aquosa com as concentrações de 17,5 mM de KCl e 10 mM de $ZnCl_2$, que correspondem a metade das concentrações de cada um dos compostos ensaiados por Hong e Shackelford (2017b). Previamente à utilização da solução química, os provetes foram percolados durante 85 dias com água desmineralizada, para estabelecer um valor de referência para a sua *k* e eluviar os sais solúveis. O período de eluviação foi o necessário para a CE da solução efluente se situar na gama de valores típica das águas subterrâneas. Durante a fase de percolação, a tensão efetiva de consolidação aplicada aos provetes foi de 138 kPa. Os resultados do estudo da permeabilidade dos provetes com a água desmineralizada e com a solução química foram apresentados no Capítulo 4. A Figura 5.17 mostra as curvas RMA em função de *T* obtidas nos ensaios de coluna realizados nos dois provetes, cuja duração foi de 460 dias (1,26 anos) na mistura com 5% de clinoptilolite, e de 450 dias (1,23 anos) na mistura com 5% de chabacite UB. Os valores de R_d e de P_L correspondentes ao melhor ajustamento da regressão aos valores experimentais, são igualmente mostrados na Figura 5.17, resumindo o Quadro 5.2 os resultados obtidos, designadamente para D_h. Os valores de R_d para o Cl foram aproximadamente iguais a um, como esperado, dado ser um componente que não é reativo com o solo. Em relação ao K e ao Zn, verifica-se que existiu uma maior atenuação do Zn (divalente) em relação ao K (monovalente), na mistura com 5% de clinoptilolite, sendo a atenuação do K e do Zn similares na mistura com 5% de chabacite UB. De acordo com a análise de Hong e Shackelford (2019), os resultados obtidos com a mistura de 5% de clinoptilolite são consistentes com o esperado, dada a maior competição do Zn pelos locais de troca catiónica disponíveis do que o K, sendo todos os outros fatores idênticos. A atenuação aproximadamente igual entre o K e o Zn na mistura com 5% de chabacite UB poderá resultar, segundo os autores, das duas razões seguintes: a) a CTC da mistura com 5% de chabacite UB ser ligeiramente superior à da mistura com 5% de clinoptilolite, respetivamente, 16,0 cmol(+)/kg e 14,5 cmol(+)/kg, podendo proporcionar um aumento na atenuação do K, e b) a maior concentração de Ca na mistura com 5% de chabacite UB do que na mistura com 5% de clinoptilolite pode ter contribuído para a diminuição da atenuação do Zn.

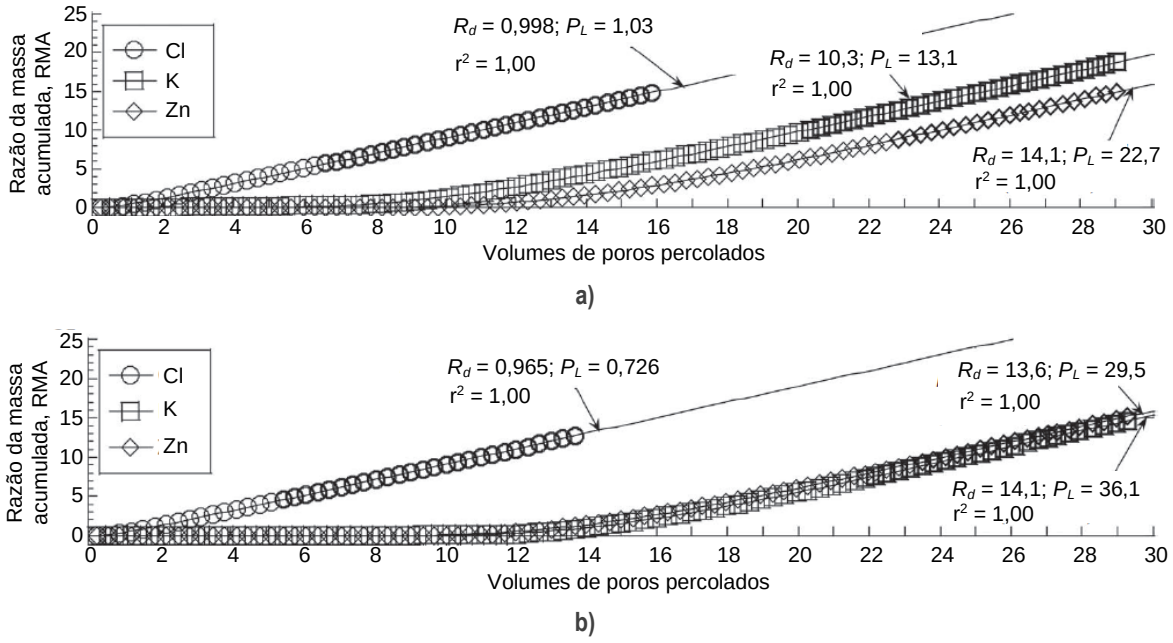


Figura 5.17 – Curvas da razão da massa acumulada em função dos volumes de poros percolados: a) mistura SB com incorporação de 5% de clinoptilolite; e b) mistura SB com incorporação de 5% de chabacite UB (adaptada de Hong e Shackelford, 2019)

Quadro 5.2 – Resumo dos ensaios de coluna com as misturas SB tratadas com zeólitos (adaptado de Hong e Shackelford, 2019)

Material		Velocidade de percolação, v	Tempo, t^a		Soluto	Fator de retardamento, R_d	Número de Péclet, P_L	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica, $D_h{}^b$
Tipo	Teor (%)	(x 10^{-8} m/s)	Dia	Ano				(x 10^{-10} m^2/s)
Clinoptilolite	5	6,53	460	1,26	Cl	0,998	1,03	45,0
					K	10,3	13,1	3,54
					Zn	14,1	22,7	2,04
Chabacite UB	5	6,68	450	1,23	Cl	0,965	0,726	65,3
					K	14,1	36,1	1,31
					Zn	13,6	29,5	1,61

[a]Tempo total de percolação com a solução aquosa (exclui o período de percolação com a água desmineralizada para a eluviação dos sais solúveis); [b]D_h (= vL/P_L, sendo L a altura do provete com 71 mm)

No que se refere à influência da competição entre o K e o Zn, comparativamente com a atenuação obtida por Hong e Shackelford (2017b) com a solução química simples de cada metal em misturas semelhantes, Hong e Shackelford (2019) verificaram que a influência foi reduzida, tanto em relação ao K na mistura SB com 5% de clinoptilolite e na mistura SB com 5% de chabacite UB, como em relação ao Zn na mistura SB com 5% de chabacite UB, onde a razão entre o valor de R_d com a solução mista, R_{d_m}, e o valor de R_d com a solução simples, R_{d_s}, variou entre 0,9 e 1,1 (Quadro 5.3). A razão R_{d_m}/R_{d_s} igual a 1,5 obtida para o Zn na mistura SB com 5% de clinoptilolite sugere, neste caso, alguma influência da competição entre metais na sua atenuação relativa. Todavia, valores de R_{d_m}/R_{d_s} maiores do que a unidade, ou seja, $R_{d\_m}/R_{d\_s} > 1$, indicam que a competição entre o K e o Zn na solução mista aumentou, no lugar de diminuir, a adsorção do Zn. A explicação para a aparente maior adsorção do Zn nos ensaios realizados com a solução mista do que com a solução simples é a menor concentração de Zn na solução mista e a menor força iónica desta solução em relação à solução simples (Hong e Shackelford,

2019). Por outro lado, a comparação da razão entre o fator de retardamento nas misturas com 5% de um dos zeólitos e sem zeólito, ou seja, R_{d_z}/R_d, obtido para o K e o Zn nos ensaios de coluna realizados com as soluções mistas e com as soluções simples (Quadro 5.3), mostra que houve um aumento da capacidade de adsorção, que variou entre 2,4 e 3,5 para o K e entre 1,4 e 2,0 para o Zn. A gama de valores mostra que, no geral, o melhoramento foi ligeiramente maior nos ensaios realizados com a solução mista (2,6 e 3,5 para o K e 2,0 para o Zn) do que com as soluções simples (2,4 e 3,2 para o K e 1,4 e 2,2 para o Zn). Estes resultados evidenciaram o potencial benefício da incorporação de reduzidas percentagens de zeólitos na capacidade de atenuação das misturas SB.

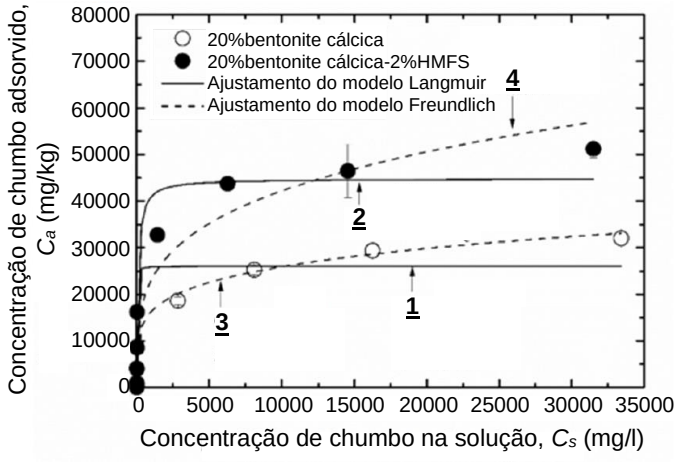
Os valores de D_h obtidos para Cl nas misturas SB com incorporação de clinoptilolite ou de chabacite UB foram, respetivamente, 4,50 x 10^{-9} m^2/s e 6,53 x 10^{-9} m^2/s. Considerando que estes valores são maiores do que o coeficiente de difusão em meio aquoso, D_0, do KCl e do $ZnCl_2$, Hong e Shackelford (2019) admitiram que o transporte de Cl não se deveu apenas à difusão, mas também à dispersão mecânica. Em contraste, os valores de D_h obtidos para K na mistura SB com incorporação de clinoptilolite ou de chabacite UB, respetivamente, 3,54 x 10^{-10} m^2/s e 1,31 x 10^{-10} m^2/s, e para o Zn, respetivamente, 2,04 x 10^{-10} m^2/s e 1,61 x 10^{-10} m^2/s, são inferiores aos valores de D_0 para o KCl e o $ZnCl_2$, sugerindo, nestes casos, que a difusão foi o processo de transporte dominante, tanto para o K como para o Zn. Contudo, os valores de P_L obtidos para o K situam-se entre 13,1 e 36,1 e entre 22,7 e 29,5 para o Zn, e, de acordo com Shackelford (1994b), apenas com P_L inferior a 5 o transporte por difusão será dominante, como também foi, oportunamente, referido. Hong e Shackelford (2019) consideraram que as diferenças de migração do K e do Zn relativamente ao Cl podem dever-se, em parte, à existência de outros catiões, em particular do sódio, Na e do cálcio, Ca, na solução existente no meio poroso, que serviram igualmente para satisfazer o requisito de eletroneutralidade na solução aquosa, influenciando, deste modo, a mobilidade do K e do Zn.

Quadro 5.3 – Comparação dos fatores de retardamento, R_d, do potássio e do zinco tendo por base a percolação das misturas SB sem e com zeólito com as soluções aquosas mistas e simples (adaptado de Hong e Shackelford, 2019)

Solução de percolação	Mistura SB	Elemento	R_d	R_{d_z}/R_d	R_{d_m}/R_{d_s}
35 mM de cloreto de potássio	Sem zeólito	K	4,01	–	–
	5% clinoptilolite	K	9,77	2,4	–
	5% chabacite UB	K	13,0	3,2	–
20 mM de cloreto de zinco	Sem zeólito	Zn	6,88	–	–
	Clinoptilolite	Zn	9,67	1,4	–
	5% chabacite UB	Zn	15,0	2,2	–
17,5 mM de cloreto de potássio + 10 mM de cloreto de zinco	Clinoptilolite	K	10,3	2,6	1,1
	Clinoptilolite	Zn	14,1	2,0	1,5
	5% chabacite UB	K	14,4	3,5	1,1
	5% chabacite UB	Zn	13,6	2,0	0,9

Yang *et al*. (2020), para além da avaliação do efeito do HMFS na *k* das misturas SB com bentonite cálcica, apresentada no Capítulo 4, também estudaram a sua influência na capacidade de adsorção do Pb, por aquelas misturas. Os ensaios de adsorção em descontínuo foram realizados com misturas SB semelhantes às utilizadas no estudo do comportamento hidráulico, ou seja, com uma mistura constituída por 80% de areia e 20% de bentonite cálcica, sendo a outra igualmente constituída por 80% de areia e 20% de bentonite cálcica, mas neste caso previamente tratada com 2% de HMFS. Os ensaios

de adsorção em descontínuo foram realizados de acordo com o procedimento previsto na norma ASTM D4646, à exceção da relação solo:solução, que foi de 1:10, no lugar de 1:20, ou seja, 8 g de areia e 2 g de bentonite cálcica ou 8 g de areia e 2 g de bentonite cálcica tratada com 2% de HMFS, misturadas com 100 ml de solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$. A concentração inicial de Pb nas soluções aquosas variou entre 5 e 40 000 mg/l. As isotérmicas de adsorção obtidas, ou seja, a variação, no equilíbrio, entre a quantidade de Pb adsorvido pelo adsorvente e a concentração de Pb que permaneceu em solução, são mostradas na Figura 5.18, onde também estão representadas as curvas com melhor ajustamento aos dados experimentais aplicando os modelos de Freundlich e de Langmuir. Observa-se que as isotérmicas de adsorção da mistura com a bentonite cálcica tratada com o HMFS se situam acima das isotérmicas de adsorção da mistura com a bentonite cálcica. Tendo por base os resultados obtidos com o modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção da mistura não tratada e tratada com HMFS foi de 26 044 mg/kg e 44 824 mg/kg, respetivamente, indicando um aumento da capacidade de adsorção de cerca de 1,7 vezes na mistura com bentonite cálcica tratada com 2% de HMSF. Este aumento da adsorção do Pb foi atribuído por Yang *et al*. (2020) ao aumento da superfície específica da bentonite cálcica tratada com 2% de HMFS, ao aumento da densidade de carga elétrica negativa na superfície da bentonite cálcica tratada com 2% de HMFS, e à complexação entre o HMFS e o Pb.



1	2	3	4
$C_a = \frac{3802C_s}{1 + 0{,}146C_s}$	$C_a = \frac{462C_s}{1 + 0{,}0103C_s}$	$C_a = 4602C_s^{\frac{1}{5{,}31}}$	$C_a = 4070C_s^{\frac{1}{3{,}94}}$
$r^2 = 0{,}91$	$r^2 = 0{,}94$	$r^2 = 0{,}91$	$r^2 = 0.92$

Figura 5.18 – Isotérmicas de adsorção para o chumbo nas misturas SB com e sem tratamento da bentonite de cálcio com 2% de hexametafosfato de sódio e representação das curvas de ajustamento aos dados experimentais aplicando os modelos de Freundlich e de Langmuir (adaptada de Yang *et al*., 2020)

6 | TRANSPORTE DOS CONTAMINANTES ATRAVÉS DE MISTURAS DE SOLO E BENTONITE

6.1 Introdução

As barreiras verticais de solo-bentonite (BVSB) são utilizadas, entre outros fins, para prevenir ou mitigar a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas ou para controlar a intrusão salina nos aquíferos costeiros. Tanto nas soluções de confinamento, quando são utilizadas de forma isolada, quanto nas soluções de remediação, em que também podem ser utilizadas em complemento a outras tecnologias de remediação, é fundamental a compreensão dos mecanismos de transporte dos contaminantes. Nas BVSB construídas o transporte é, em grande parte, governado pela presença da bentonite.

Entre os mecanismos que governam o transporte dos contaminantes através dos solos, os principais são a advecção, a difusão e a dispersão. A adsorção, tratada no capítulo anterior, sendo responsável pelo retardamento dos contaminantes no solo, também influencia o fluxo da massa contaminante transportada nos solos.

O mecanismo de transporte que começou por ser considerado, e que foi extensamente estudado, foi a advecção, por estar associado ao fluxo hidráulico, e os conceitos e os princípios fundamentais da percolação da água nos solos já serem bem conhecidos em geotecnia, dada a compreensão dos mesmos ser essencial ao exercício de um número muito diversificado de atividades que lhe estão associadas (Mitchell e Soga, 2005). Foi, por isso, com relativa facilidade que os geotécnicos, interessados pela área ambiental, definiram as características dos solos e os procedimentos a adotar para o revestimento basal dos aterros de resíduos com barreiras argilosas compactadas de *k* reduzida ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s), de forma a haver a contenção dos lixiviados (Shackelford, 2014). Já a perceção inicial sobre a necessidade de se considerarem os potenciais impactes negativos das interações entre os solos argilosos e os lixiviados na *k* das barreiras compactadas era reduzida, e a sua influência no fluxo dos contaminantes transportados nos lixiviados, era pouco conhecida. A necessidade de adquirir conhecimentos a este nível, justificou, como foi referido no Capítulo 4, a realização de um grande número de estudos sobre a *k* dos solos argilosos compactados expostos a lixiviados produzidos em aterros de resíduos (lixiviados naturais) ou a lixiviados preparados em laboratório (lixiviados sintéticos) (Roque, 2001; Rowe *et al*., 2004; Mitchell e Soga, 2005).

Até ao início da década de 1980, os conceitos sobre a difusão não eram conhecidos da maioria dos engenheiros geotécnicos, altura em que passou a ser considerado um mecanismo relevante no transporte dos contaminantes, designadamente através das barreiras argilosas (Shackelford, 1988; Rowe *et al*., 2004; Shackelford, 2014).

Embora as análises do transporte dos solutos através das barreiras de reduzida *k* sejam, tipicamente, baseadas na teoria da advecção-dispersão, esta representa um caso limite da teoria, mais geral, do transporte dos contaminantes com fluxo acoplado, que se considera, habitualmente, pouco relevante (Yeung, 1990; Shackelford, 1997). Contudo, vários estudos laboratoriais realizados desde a década de

1990 evidenciaram que, sob determinadas condições, os solos argilosos utilizados nas estruturas com funções geoambientais ricos em minerais de argila que sejam muito ativos, como a montmorilonite sódica, podem exibir comportamento de membrana semipermeável, restringindo a passagem dos solutos (Olsen *et al*., 1990; Keijzer *et al*., 1999; Malusis *et al*., 2001; Malusis e Shackelford, 2002a; Shackelford e Lee, 2003; Evans *et al*., 2008; Kang e Shackelford, 2010; Dominijanni *et al*., 2018; Rahman *et al*., 2022). Deste modo, a utilização da teoria do transporte advectivo-dispersivo aplicada a barreiras construídas com solos de reduzida *k*, onde a velocidade de percolação do fluido é reduzida, pode não ser a mais apropriada (Sleep *et al*., 2006). Existem autores (Hong, 2016), no entanto, segundo os quais tem sido mostrado que o comportamento de membrana das misturas SB é insignificante, e que a admissão de um comportamento de membrana negligenciável, corresponde a uma avaliação conservativa de um fluxo dos contaminantes através das BVSB. Apesar deste entendimento, existe um recente e crescente interesse pela avaliação do comportamento de membrana semipermeável dos solos argilosos (Bohnhoff, 2012; Rahman *et al*., 2022; Guarena *et al*., 2024). Por isso, a acrescer à procura do melhoramento da capacidade de contenção dos contaminantes pelas BVSB com a utilização de bentonites modificadas e com a incorporação de aditivos, como foi referido, anteriormente, o comportamento de membrana semipermeável das misturas SB também vem sendo estudado, por constituir um fator benéfico, eventualmente relevante, na contenção dos contaminantes (Yeo *et al*., 2005a; Henning *et al*., 2006).

Considerando que o conhecimento dos mecanismos de transporte dos contaminantes nos solos é fundamental ao seu confinamento e na remediação do subsolo, e que estes processos não são, por norma, do conhecimento dos geotécnicos que não se dedicam à área ambiental, apresentam-se, neste capítulo, os conceitos e os princípios fundamentais que governam o transporte dos contaminantes através dos solos. Por outro lado, como os conceitos e as metodologias, designadamente experimentais, associados ao comportamento de membrana semipermeável dos solos é relativamente recente e ainda pouco divulgado no meio geotécnico, também se procede à sua descrição. Há semelhança do Capítulo 4 e do Capítulo 5, expõem-se, na última secção do capítulo, alguns estudos sobre o comportamento de membrana das misturas SB, onde também foi avaliado o transporte de contaminantes. Por serem ainda em número muito reduzido os estudos com as misturas SB, foram referenciados alguns trabalhos sobre o comportamento de membrana de outros materiais, em particular dos geocompósitos bentoníticos (GB), que são normalmente constituídos por bentonite sódica natural.

6.2 Mecanismos de transporte dos contaminantes nos solos

6.2.1 Considerações iniciais

Os principais mecanismos que controlam o transporte dos contaminantes nos solos utilizados nas aplicações com fins geoambientais são a advecção, a dispersão hidrodinâmica, onde se inclui a dispersão mecânica e a difusão, e o fluxo químico-osmótico acoplado, para além da adsorção tratada no capítulo anterior.

6.2.2 Advecção

A advecção é o processo pelo qual os contaminantes são transportados com o solvente, normalmente água, em resposta a um gradiente hidráulico. Trata-se, portanto, de um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico. Os solutos não reativos, ou seja, que não são adsorvidos pelo solo, são transportados a uma velocidade média igual à velocidade de percolação do solvente, e, nestes casos, a frente da pluma de contaminação avança à mesma velocidade da água subterrânea e sem alterações na concentração química. A Figura 6.1 exemplifica o transporte puramente advectivo de um soluto não reativo através de um provete, representado, esquematicamente, por uma curva de chegada, como as já referidas na seção 5.3.1.

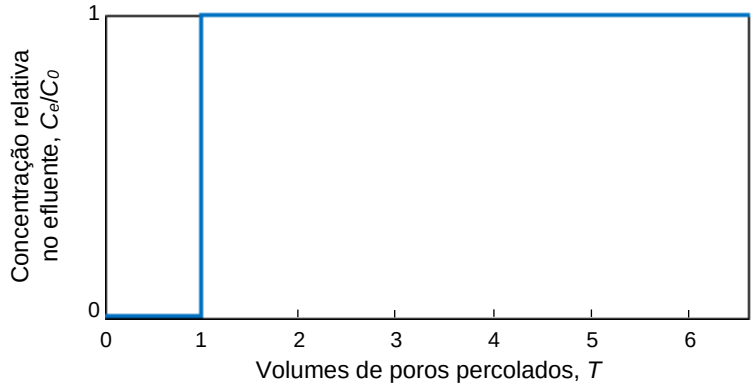


Figura 6.1 – Curva de chegada de um soluto não reativo com transporte puramente advectivo (C_0 – concentração do soluto na solução influente, C_e – concentração do soluto na solução efluente)

6.2.3 Dispersão mecânica

A dispersão mecânica, ou hidráulica, corresponde à mistura que ocorre durante o transporte advectivo dos solutos, que se traduz na disseminação progressiva dos contaminantes num volume cada vez maior, ou seja, na diluição dos contaminantes. Enquanto na advecção, os contaminantes não reativos avançam à mesma velocidade média da solução de percolação, sem alteração da concentração, na dispersão mecânica, os contaminantes movem-se com velocidades diferentes da solução de percolação.

Ao nível da dimensão dos poros, a dispersão mecânica deve-se aos três efeitos ilustrados na Figura 6.2. A Figura 6.2a mostra que a velocidade de percolação na secção transversal de um poro aumenta desde a superfície da partícula até ao centro, pelo que os contaminantes mais afastados da superfície das partículas são os que se deslocam mais rapidamente na solução de percolação. Em segundo lugar, a velocidade de percolação varia em função do diâmetro do poro, sendo mais elevada num poro de menor diâmetro do que num poro de maior diâmetro (Figura 6.2b). Finalmente, as variações da velocidade de percolação da solução e as mudanças de direção dos solutos também se devem à tortuosidade dos canais formados pelos poros interligados (Figura 6.2c).

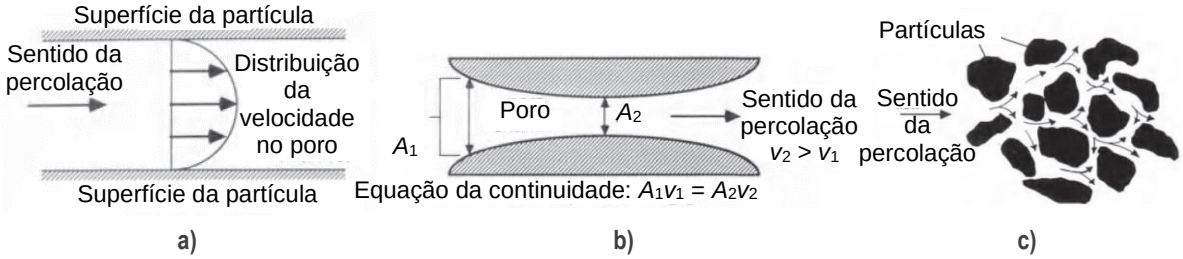


Figura 6.2 – Representação esquemática da dispersão mecânica à escala do poro: a) efeito da distribuição da velocidade de percolação através de um poro; b) efeito do diâmetro do poro na velocidade de percolação; e c) efeito da tortuosidade dos poros interligados na trajetória das linhas de fluxo em relação à direção média do fluxo (adaptada de Shackelford, 1993)

À escala macroscópica, por exemplo de um aquífero, a dispersão mecânica deve-se às variações da velocidade de percolação causadas pelas heterogeneidades que, normalmente, existem nos meios porosos, causando uma dispersão adicional à observada ao nível do poro. Este tipo de dispersão é ilustrado na Figura 6.3, onde a percolação através de um meio arenoso é alterada pela presença das lentículas argilosas, cuja condutividade hidráulica, *k*, é várias ordens de grandeza inferior à da areia.

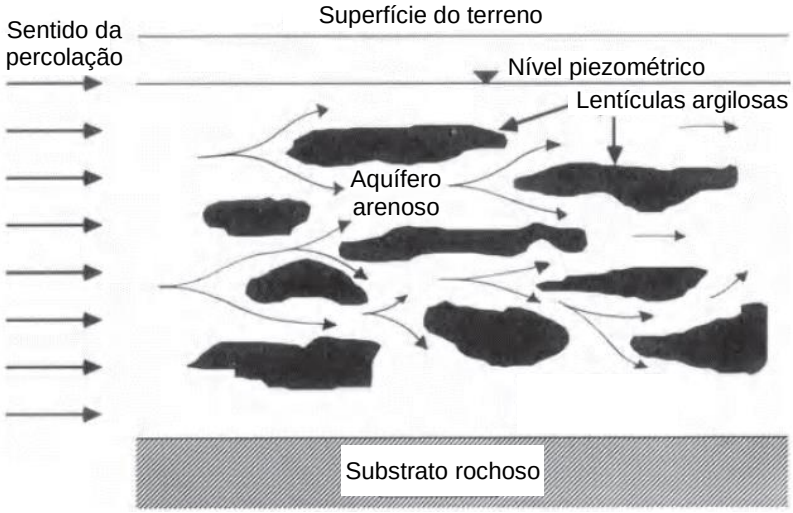


Figura 6.3 – Dispersão mecânica à escala macroscópica (adaptada de Shackelford, 1993)

A disseminação de uma pluma de contaminação pode ocorrer, tanto na direção longitudinal, quanto em direções perpendiculares à direção de percolação média da água subterrânea, e designam-se, respetivamente, dispersão longitudinal e dispersão transversal (Figura 6.4). A dispersão longitudinal é quase sempre superior à dispersão transversal.

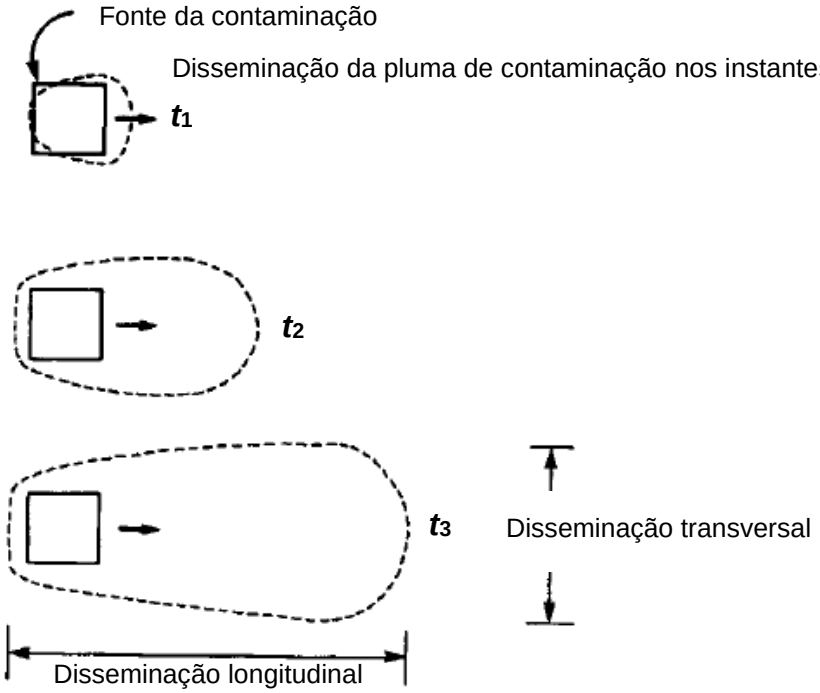


Figura 6.4 – Representação esquemática da disseminação de uma pluma de contaminação na água subterrânea devida, tanto à advecção e à dispersão longitudinal, como à dispersão transversal (adaptada de Rowe *et al*., 2004)

Uma vez que a dispersão mecânica dos contaminantes se deve a variações na velocidade de percolação da solução, o coeficiente de dispersão mecânica, D_m, também varia em função da velocidade de percolação. No caso típico das barreiras de reduzida *k*, a dispersão mecânica é pouco significativa, devido às velocidades de percolação serem fracas (Rowe, 1987). Nestes casos, a difusão, D^* (descrita na secção seguinte), é, normalmente, o mecanismo de transporte dominante e a dispersão mecânica é pouco relevante (Rowe, 1987). Nos aquíferos, onde a velocidade de percolação pode ser relativamente elevada, a dispersão mecânica é o mecanismo de transporte dominante, sendo a difusão pouco relevante.

Embora a dispersão mecânica e a difusão sejam mecanismos diferentes, ocorrem em simultâneo, e são representados pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h:

$$D_h = D^* + D_m \tag{6.1}$$

A dispersão hidrodinâmica é, portanto, o resultado do espalhamento ou da disseminação dos contaminantes devido, tanto à dispersão mecânica, como à difusão, cuja importância relativa varia em função da velocidade de percolação.

6.2.4 Difusão

A difusão é um mecanismo responsável pelo transporte dos contaminantes de zonas de maior potencial químico (concentrações químicas mais elevadas) para zonas de menor potencial químico (concentrações químicas mais baixas), ou seja, em resposta a um gradiente de concentração química. O equilíbrio entre as concentrações químicas dos contaminantes no meio, anula o transporte por difusão.

Para haver transporte por difusão não é necessária, portanto, a existência de um gradiente hidráulico, apenas de um gradiente químico, como ilustra a Figura 6.5a. Por outro lado, se o sentido dos transportes difusivo e advectivo forem os mesmos, a massa de contaminante transportada aumenta e o tempo de transporte necessário para atravessar a barreira de contenção diminui (Figura 6.6b). A difusão também pode ocorrer em sentido contrário à advecção, pelo que, o contaminante pode migrar através da barreira de contenção mesmo nos casos em que a água subterrânea flui da área não contaminada para a área contaminada (Figura 6.5c).

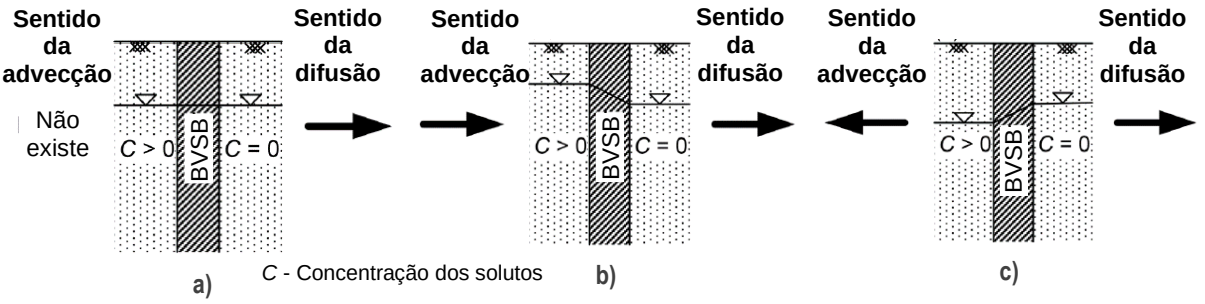


Figura 6.5 – Representação esquemática do transporte de contaminantes através de uma BVSB: a) difusão pura; b) difusão com advecção positiva (da área contaminada para a área não contaminada); e c) difusão com advecção negativa (da área não contaminada para a área contaminada) (adaptada de Shackelford, 2014)

6.2.5 Influência da velocidade de percolação e das propriedades solo/soluto no transporte dos contaminantes através do solo

A influência das características do solo e dos solutos no transporte dos contaminantes através do subsolo pode ser ilustrado com as curvas de chegada dos solutos na solução efluente, referidas no capítulo anterior.

A curva de chegada de um soluto num ensaio de coluna, em que a concentração na solução influente é constante, C_0, é representada, esquematicamente, na Figura 6.6. A variação da concentração relativa do soluto na solução efluente, C_e, em relação a C_0, ou seja, C_e/C_0, em função do tempo, t, mostra três zonas distintas. A Zona 1 representa o tempo, t_0, necessário para o soluto atravessar o provete. Na Zona 2, a concentração no efluente, C_e, aumenta gradualmente de zero até C_0. Devido ao efeito da disseminação do soluto em relação à direção média do fluxo, na Zona 2 há um número infinito de tempos de transporte possíveis, dependendo da concentração relativa, C_e/C_0, que se escolher. O tempo de transporte em relação a uma concentração relativa $C_e/C_0 = 0{,}5$, corresponde ao tempo t_L na Figura 6.6. A Zona 3 representa a condição de transporte do soluto em regime permanente, ou seja, quando decorrido o tempo t_f, a concentração no efluente, C_e, igualou a concentração na solução influente, C_0.

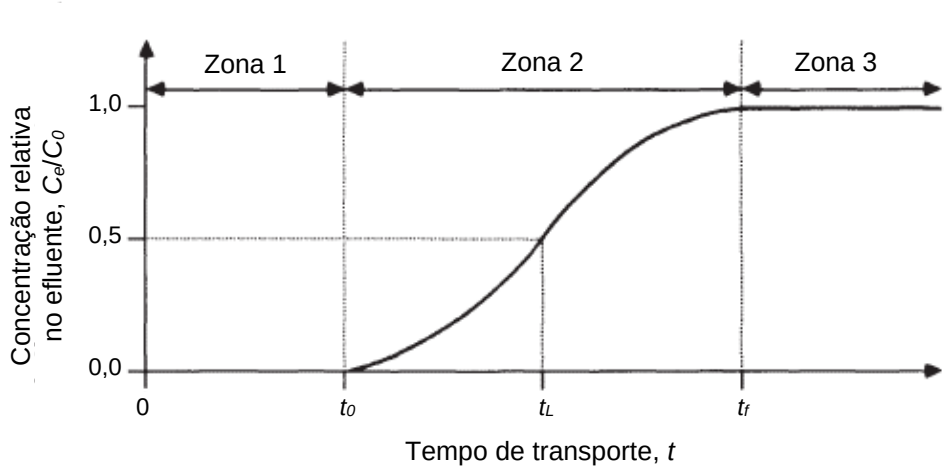


Figura 6.6 – Representação esquemática da variação da concentração relativa de um soluto no efluente em função do tempo de transporte (adaptada de Shackelford, 1993)

O efeito da atenuação ou do retardamento do contaminante no seu transporte através do solo, abordado no capítulo anterior, é mostrado na Figura 6.7a. Em condições de transporte advectivo puro, com solutos não reativos com o solo, a velocidade do soluto, v_s, é igual à velocidade de percolação do solvente, v, e, se a porosidade efetiva, n_e, for igual à porosidade total, n, a concentração do soluto no efluente, C_e, é igual à concentração na origem, C_0, quando estiver percolado o equivalente a um volume de poros do provete (curva 1 na Figura 6.7a, igual à Figura 6.1). Esta condição ideal, conhecido como fluxo de tipo pistão, verifica-se quando não existe disseminação do soluto, ou seja, a frente de contaminação avança com a mesma velocidade da solução de percolação, sem alterar a concentração do soluto.

Com solutos que estão sujeitos a retardamento, ou seja, com solutos reativos, $v_s < v$, este efeito manifesta-se com o deslocamento da curva de chegada do soluto 2 em relação à curva de chegada do soluto 1, que na Figura 6.7a corresponde ao deslocamento marcado pela letra “A”. Devido ao retardamento, ou seja, $R_d > 1$, a Figura 6.7a mostra que o tempo de transporte dos solutos reativos, considerando apenas o transporte advectivo, é superior ao dos solutos não reativos, conforme já foi evidenciado no Capítulo 5.

No geral, a concentração do soluto no efluente igual à concentração do soluto na solução influente não é, no entanto, alcançada instantaneamente, ou de pistão, conforme foi mostrado na Figura 6.6, onde existe um aumento gradual da concentração do soluto de $C_e = 0$, no instante t_0, até $C_e = C_0$, no instante t_f. De acordo com o referido, anteriormente, esta evolução é devida ao efeito da disseminação do soluto, causada, em parte, pela dispersão mecânica. Um exemplo da influência da dispersão mecânica nas curvas de chegada do soluto apresentadas na Figura 6.7a é mostrado na Figura 6.7b. Com velocidades de percolação relativamente elevadas, a dispersão mecânica é predominante no processo de disseminação. Este é o caso da migração dos contaminantes nos aquíferos, onde a velocidade de percolação é relativamente elevada. Neste caso, as curvas de chegada do soluto representadas na Figura 6.7b influenciadas pela dispersão mecânica, intersetam as curvas do fluxo de tipo pistão quando a concentração relativa, C_e/C_0, é igual a 0,5.

Na Figura 6.7c, as curvas 3 e 4 representam as curvas de chegada de solutos não reativos e reativos, respetivamente, quando a velocidade de percolação é suficientemente fraca para que o efeito da difusão não seja mascarado pelo efeito da advecção e da dispersão mecânica. Para efeitos de comparação, as curvas de chegada na Figura 6.7b também são mostradas na Figura 6.7c. A deslocação das curvas 3 e 4 para a esquerda das curvas 1 e 2, respetivamente, é devida ao efeito da difusão, resultando em tempos de transporte, por exemplo para C_e/C_0 = 0,5, inferiores aos previstos considerando apenas a advecção. As evidências disponíveis indicam que a difusão pode ser um mecanismo de transporte importante quando a velocidade de percolação se situa na gama 0,064 m/ano a 0,09 m/ano (Rowe *et al*., 1988), e um processo de transporte dominante quando a velocidade de percolação é inferior ou igual a 0,005 m/ano (Gillham *et al*., 1984; Shackelford, 1989).

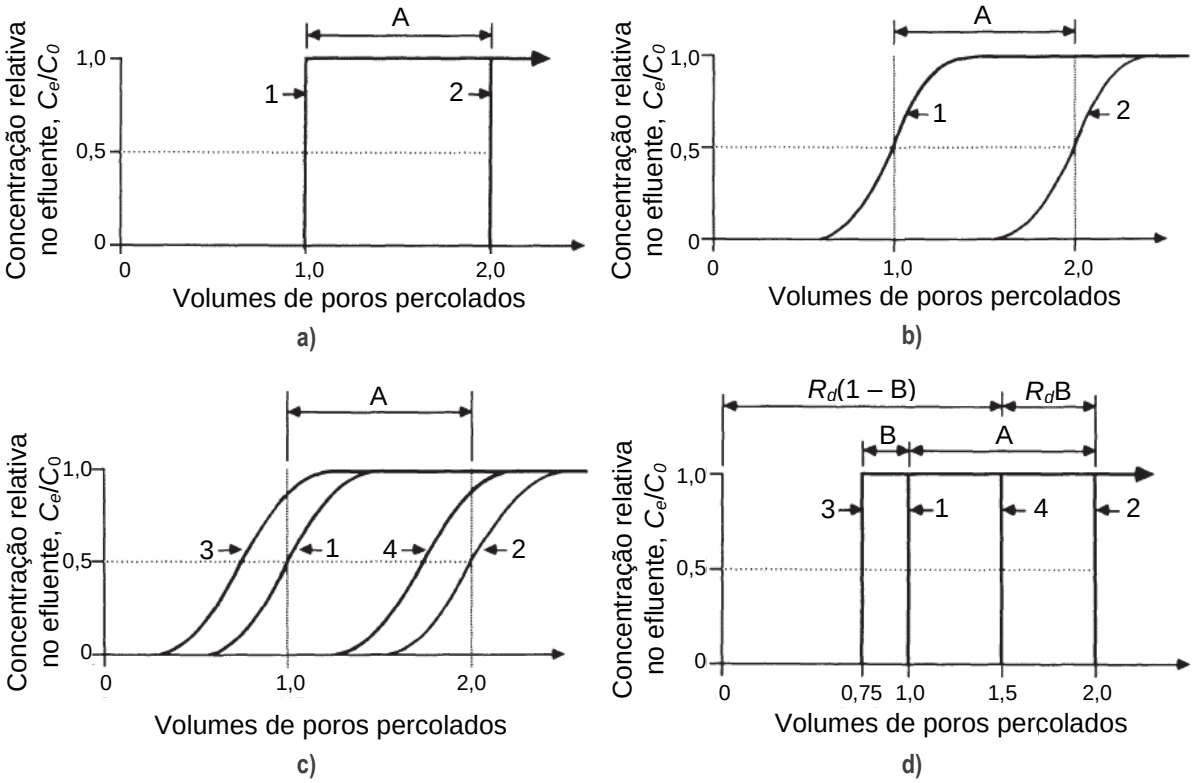


Figura 6.7 – Representação esquemática da influência da velocidade de percolação e das propriedades do solo e dos solutos nas curvas de chegada na solução efluente com concentração constante do soluto na origem: a) efeito do retardamento no fluxo de tipo pistão; b) efeito da dispersão mecânica; c) efeito da difusão; e d) efeito da porosidade efetiva no fluxo de tipo pistão [curvas 1 e 3 correspondem a solutos não reativos; curvas 2 e 4 correspondem a solutos reativos] (adaptada de Shackelford, 1993)

O efeito de n_e no transporte puramente advectivo do soluto é ilustrado pelo deslocamento "B" da curva 3 em relação à curva 1, na Figura 6.7d. Como n_e é inferior a n, a chegada dos solutos ocorre mais cedo do que o esperado. No caso representado na Figura 6.7d, "B" representa 0,25 volumes de poros, pelo que apenas 75% do espaço total dos poros contribui para a percolação do fluido (ou seja, $n_e = 0{,}75n$). Portanto, a chegada de solutos não reativos ocorrerá quando estiverem percolados 0,75 volumes de poros (curva 3), no lugar da percolação correspondente a um volume de poros (curva 1). Por outro lado, a chegada de solutos reativos, assumindo o transporte de tipo pistão, ocorre quando o volume de poros

é igual a R_d (1 - B) ou ao volume de poros R_dB mais cedo do que o esperado (Figura 6.7d). Por exemplo, R_d para o soluto reativo na Figura 6.7d é 2 e, portanto, a chegada do soluto reativo é esperada após estar percolado o equivalente a dois volumes de poros (curva 2). No entanto, devido ao efeito de n_e, a chegada do soluto reativo ocorre após, apenas, 1,5 volumes de poros (curva 4).

Rowe *et al*. (2004) definiram a gama de velocidades de percolação para as quais a difusão é predominante em relação à dispersão mecânica, e vice-versa, que a Figura 6.8 ilustra. Para os valores de *k* requeridos para as barreiras de confinamento em aplicações geoambientais, ou seja, inferiores ou igual a 1 x 10^{-9} m/s, e velocidades de percolação fracas, a difusão é o mecanismo de transporte dominante. Por outro lado, em aquíferos de areia e cascalho, onde os valores de *k* são, tipicamente, da ordem de 10^{-4} m/s, ou superiores, a advecção e a dispersão mecânica são os mecanismos mais importantes.

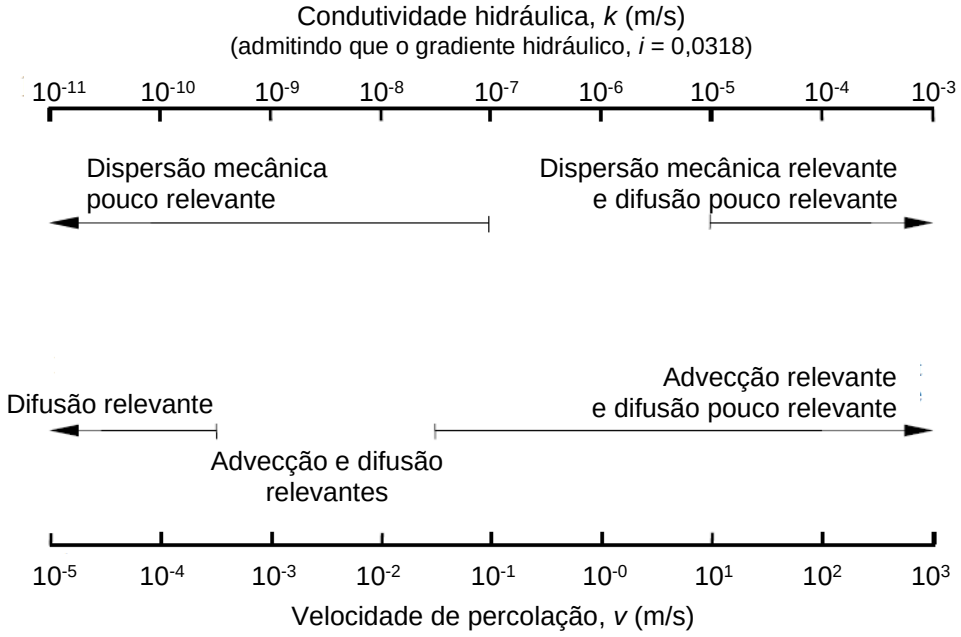


Figura 6.8 – Gama de velocidades de percolação para as quais a difusão ou a dispersão mecânica podem controlar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a difusão ou a advecção podem controlar o fluxo dos solutos através de uma barreira com 1,2 m de espessura (adaptada de Rowe *et al*., 2004)

6.3 Formulação do transporte dos contaminantes (sem fluxo químico-osmótico acoplado)

6.3.1 Regime permanente

Na ausência de fluxo químico-osmótico acoplado, o fluxo de massa total do soluto, *J* (expresso em $ML^{-2}T^{-1}$, onde M é a massa, L é o comprimento, e T é o tempo: mol/m^{2}s), corresponde à soma dos fluxos advectivo, J_A, difusivo, J_D, e dispersivo, J_M:

$$J = J_A + J_D + J_M \tag{6.2}$$

que, considerando os dois últimos agrupados pelo fluxo da dispersão hidrodinâmica, J_H, fica:

$$J = J_A + J_H \tag{6.3}$$

Na Eq. (6.2) a expressão para o fluxo de massa do soluto por advecção, J_A, é a seguinte:

$$J_A = nvC \tag{6.4}$$

onde C é a concentração do soluto na fase líquida do meio poroso.

A difusão do soluto através dos solos, na forma modificada da primeira lei de Fick, é dada pela expressão:

$$J_D = -\tau D_0 n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.5}$$

ou:

$$J_D = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.6}$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão do soluto na solução aquosa, ou seja, sem a presença de solo, τ o fator de tortuosidade (adimensional), D^* (= τD_0) o coeficiente de difusão efetiva e x a distância percorrida pelo soluto.

O fator de tortuosidade, τ, na Eq. (6.5) é puramente geométrico e é responsável pelo aumento da distância de transporte dos solutos no solo. A tortuosidade é expressa como:

$$\tau = (L/L_e)^2 \tag{6.7}$$

onde L é a distância, em linha reta, do fluxo do soluto entre dois pontos e L_e a distância real do fluxo entre os mesmos dois pontos, mas através dos poros interligados no solo. Como $L_e > L$ nos meios porosos, $\tau < 1$. Os valores de τ nos solos saturados situam-se na gama 0,01 a 0,67 (Shackelford e Daniel, 1991).

O terceiro mecanismo responsável pelo transporte dos solutos nos solos é a dispersão mecânica, sendo o fluxo de massa resultante da dispersão mecânica expresso por:

$$J_M = -D_m n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.8}$$

onde D_m é o coeficiente de dispersão mecânica.

Como a dispersão mecânica se deve a variações na velocidade de percolação do fluxo, o coeficiente de dispersão mecânica depende da velocidade de percolação, sendo:

$$D_m = \alpha_L v \tag{6.9}$$

onde α_L é a dispersividade longitudinal na direção de transporte. Como o efeito da dispersão mecânica aumenta quando a velocidade de percolação aumenta, e vice-versa, e nas barreiras construídas com funções geoambientais a velocidade de percolação é reduzida devido à fraca *k* e aos fracos gradientes hidráulicos, o valor de D_m também é pouco relevante (Rowe, 1987).

O fluxo de massa total do soluto, *J*, substituindo as Eq. (6.4), Eq. (6.5) e Eq. (6.8), na Eq. (6.2), vem expresso na forma seguinte:

$$J = J_A + J_D + J_M = nvC - \tau D_0 n \frac{\partial C}{\partial x} - D_m n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.10}$$

Nas barreiras com *k* reduzida, D_m considera-se, no geral, pouco relevante, pelo que $D_h \approx D^*$ (Rowe, 1987). Nestes casos, o fluxo de massa total do soluto é dado por:

$$J = nvC - \tau D_0 n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.11}$$

Nos casos em que não existe gradiente hidráulico, *v* e, portanto, D_m, são iguais a zero, e a Eq. (6.10) e a Eq. (6.11) reduzem-se à seguinte forma da primeira lei de Fick para o transporte difusivo:

$$J = -\tau D_0 n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.12}$$

Como não existem métodos satisfatórios para determinar, de forma independente, o fator de tortuosidade, τ, o problema é contornado através do coeficiente de difusão efetiva, *D**, que inclui o efeito de tortuosidade, isto é, $D^* = \tau D_0$.

Considerando a definição do coeficiente de difusão efetiva, a Eq. (6.12) fica na forma seguinte:

$$J = -D^* n \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.13}$$

6.3.2 Regime transitório

O transporte em regime transitório de um soluto num solo saturado é baseado no princípio da conservação da massa do soluto através de um volume elementar representativo (VER) do solo, que se pode expressar da forma seguinte (Freeze e Cherry, 1979):

$$\begin{bmatrix}\text{Variação da massa}\\ \text{do soluto no VER}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Fluxo da massa}\\ \text{do soluto que}\\ \text{entra no VER}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Fluxo da massa}\\ \text{do soluto que}\\ \text{sai do VER}\end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix}\text{Aumento ou diminuição}\\ \text{da massa do soluto}\\ \text{devido às reações químicas}\\ \text{no VER}\end{bmatrix}$$

Em terminologia matemática, o princípio da conservação da massa é expresso como:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\nabla J \pm R \pm \lambda m \tag{6.14}$$

onde *m* é a massa total do soluto (adsorvida e em solução) por unidade de volume do solo, λ uma constante utilizada para descrever a velocidade das reações, como o decaimento radioativo e/ou biológico, *R* um termo geral que representa todas as outras reações químicas e biológicas (o sinal positivo, "+", é utilizado quando existe contribuição para o aumento da concentração dos solutos em solução, como, por exemplo, a dissolução mineral, e o sinal negativo, "-", é utilizado quando existe diminuição da concentração dos solutos em solução, como, por exemplo, a precipitação química).

Considerando apenas reações de adsorção instantâneas e reversíveis, a Eq. (6.14) reduz-se à expressão da advecção-dispersão do transporte do soluto (Freeze e Cherry, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D_h}{R_d}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left(\frac{v}{R_d}\right)\frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.15}$$

Quando a velocidade de percolação é suficientemente fraca para que a dispersão mecânica seja pouco relevante, a equação da advecção-dispersão (Eq. 6.15) reduz-se a uma equação da advecção-difusão, dado que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h, da Eq. (6.1), é dominado pelo coeficiente de difusão efetiva (ou seja, $D_h \approx D^*$), pelo que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D^*}{R_d}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left(\frac{v}{R_d}\right)\frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.16}$$

Para solutos não reativos, como os cloretos, Cl, $R_d = 1$, e a Eq. 6.15 e a Eq. 6.16 ficam, respetivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.17}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^*\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.18}$$

À medida que a velocidade de percolação diminui, a difusão torna-se predominante em relação à advecção e, no limite, quando a velocidade de percolação se aproxima de zero, a Eq. (6.15) e a Eq. (6.16) reduzem-se, respetivamente, às seguintes expressões da segunda lei de Fick para a difusão de solutos reativos e não reativos no solo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{D^*}{R_d}\right)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{6.19}$$

e

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^*\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{6.20}$$

6.4 Transporte dos contaminantes com fluxo químico-osmótico acoplado

6.4.1 Comportamento de membrana

O comportamento de membrana nos solos argilosos é responsável por restringir o fluxo dos solutos, bem como pela quimio-osmose, ou seja, pela migração da solução de um local de menor concentração do soluto (maior atividade da solução) para um local com maior concentração do soluto (menor atividade da solução) (Shackelford *et al*., 2003), correspondendo, portanto, ao fluxo do líquido em resposta a um gradiente de concentração do soluto (Fritz, 1986). A existência deste comportamento de membrana nos solos pode contribuir para minimizar a migração dos contaminantes através das barreiras argilosas com funções geoambientais (Malusis e Shackelford, 2002a; Evans *et al*., 2008; Shackelford, 2013; Dominijanni *et al*., 2018; Rahman *et al*., 2022).

A restrição à passagem dos solutos inorgânicos (aniões e catiões) ocorre quando a dimensão dos poros é suficientemente pequena para haver repulsão eletrostática dos iões devido à interação dos campos elétricos associados às partículas de argila adjacentes (Fritz, 1986; Shackelford *et al*., 2001), como ilustrado concetualmente na Figura 6.9. Neste caso, como não existe sobreposição dos potenciais elétricos resultantes das cargas predominantemente negativas das superfícies das partículas de argila, tanto os aniões, como os catiões, podem migrar através da solução livre nos poros, ou seja, onde não existe influência das cargas negativas das superfícies das partículas adjacentes. Por outro lado, havendo sobreposição dos potenciais elétricos mostrados na Figura 6.9, é impedida a entrada dos aniões nos poros, e os catiões são igualmente impedidos de migrar devido ao requisito de eletroneutralidade da solução. Como na realidade não é provável que as partículas de argila sejam sempre paralelas, o espaço entre duas partículas de argila adjacentes varia, podendo a extremidade mais aberta do poro permitir a migração do soluto, e a extremidade oposta impedir essa migração. Os solutos não eletrolíticos (sem carga), tais como os compostos orgânicos miscíveis na água, também podem ser impedidos de migrar através dos solos argilosos com comportamento de membrana se a dimensão da molécula do soluto for maior do que a dimensão dos poros existentes (Grathwohl, 1998). Este tipo de impedimento é comummente referido como impedimento estérico, e ocorre com maior frequência no caso das moléculas relativamente grandes associadas aos compostos orgânicos (Shackelford *et al*., 2001).

Todos os fatores que influenciam as dimensões dos poros e o espaço poroso governado pelos potenciais elétricos, também influenciam a existência e a magnitude do comportamento de membrana dos solos argilosos. De acordo com Shackelford *et al*. (2003), esses fatores podem ser mineralógicos (por ex.: minerais argilosos), físicos (por ex.: índice de vazios ou porosidade), físico-químicos (por ex.: características do fluido) e mecânicos (por ex.: compressibilidade do solo e estado de tensão).

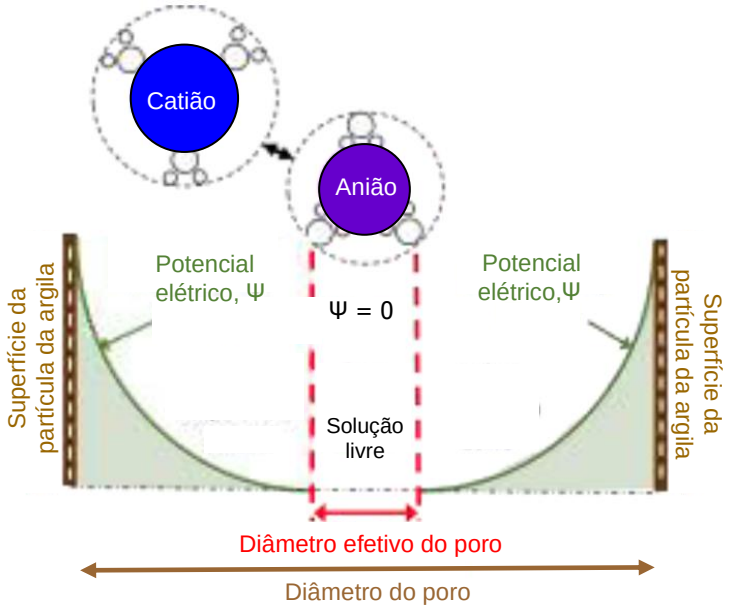


Figura 6.9 – Conceito de comportamento de membrana semipermeável responsável pela redução do fluxo contaminante através da barreira (adaptada de Rahman *et al*., 2022)

O comportamento de membrana dos solos argilosos é quantificado em termos de um coeficiente de eficiência, ω, que expressa o grau de importância relativa da restrição dos solutos. Como o comportamento de membrana também resulta em quimio-osmose, ω é muitas vezes referido como coeficiente de eficiência químico-osmótica (Shackelford *et al*., 2003). O coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, varia entre zero, num material que não apresenta comportamento de membrana, até um, num material que restringe a migração de todos os solutos, geralmente designado de membrana ideal ou perfeita. Devido à potencial grande variação da dimensão dos poros nos solos, os valores de ω quando existe comportamento de membrana são, tipicamente, maiores do que zero e menores do que um, ou seja, $0 < \omega < 1$. Independentemente do grau de restrição à migração dos solutos, os meios porosos com comportamento de membrana são permeáveis às moléculas de água do solvente, pelo que o termo "*semipermeável*" é muitas vezes utilizado em ligação com a existência do comportamento de membrana (Yeo *et al*., 2005a).

Atendendo a que o principal objetivo das barreiras argilosas utilizadas em aplicações de confinamento geoambiental é prevenir ou minimizar a migração de contaminantes ou controlar o avanço da intrusão salina, a existência de comportamento de membrana semipermeável nas BVSB pode representar um contributo benéfico, potencialmente significativo, mas que, há semelhança da difusão, não é, normalmente, considerado quando se procede à conceção e ao dimensionamento das BVSB, apesar dos trabalhos de investigação que vêm sendo realizados, sobretudo, nos últimos 25 anos (Shackelford, 2013; Rahman *et al*., 2022).

Para ilustrar a extensão e a magnitude do comportamento de membrana semipermeável que pode existir numa BVSB, Shackelford (2013) utilizou a representação esquemática mostrada na Figura 6.10. No cenário idealizado, foi admitido que no lado montante da barreira (ponto A), a concentração do contaminante, C_0, era constante, e que a concentração inicial do mesmo contaminante, tanto na mistura SB da BV, como a jusante da barreira, era igual a zero. O fluxo hidráulico do solvente, q_h, através da

barreira, é igual ao produto de *k* pelo gradiente hidráulico, *i*, de acordo com a lei de Darcy, ou seja, $q_h = ki$. Finalmente, admite-se que o contaminante pode ser adsorvido pelos minerais argilosos, por exemplo, através de troca catiónica. Sob estas condições, as curvas de chegada do soluto que representam a razão entre a concentração do contaminante, $C(L,t)$, a jusante da barreira (ponto B), e C_0, em função do tempo, são as mostradas na Figura 6.10b, para valores de *k* que podem ser elevados ou reduzidos, e valores de ω que variam entre 0 e 1.

No caso de uma barreira com *k* elevada e sem comportamento de membrana (ou seja, $\omega = 0$), a curva de chegada do soluto evidencia condições de transporte dominadas pela advecção, com alguma dispersão mecânica. A chegada do soluto definida pela relação $C(L, t)/C_0 = 0{,}5$, ocorre no instante t_1 (Figura 6.10b). No entanto, com a diminuição da *k* da barreira, o transporte do soluto através da barreira é dominado pela difusão, resultando num aumento na dispersão do soluto e num aumento do tempo necessário para se atingir a chegada do soluto definida pela relação $C(L, t)/C_0 = 0{,}5$, que na Figura 6.10b, corresponde ao instante t_2. Este aumento do tempo de transporte de t_1 para t_2 é a principal razão para se utilizarem barreiras de confinamento argilosas com *k* reduzida. No caso da barreira com *k* reduzida também apresentar comportamento de membrana semipermeável (ou seja, $0 < \omega < 1$), a restrição à passagem do soluto será responsável pela redução do valor máximo que $C(L, t)$ pode atingir em regime permanente em relação ao caso em que $\omega = 0$, de tal modo que, $C(L, t)/C_0 \rightarrow 0$ quando $\omega \rightarrow 1$. Assim, como mostra a Figura 6.10b, o principal interesse de se utilizarem barreiras argilosas com comportamento de membrana semipermeável, é haver um melhoramento na capacidade de confinamento dos contaminantes.

Embora não tenha sido evidenciada nenhuma correlação direta entre *k* e ω, é expectável que o valor de ω seja maior do que zero apenas quando a *k* do solo for fraca, principalmente, porque, pelas razões já expostas, são necessários poros de pequena dimensão para que *k* seja reduzida e $\omega > 0$.

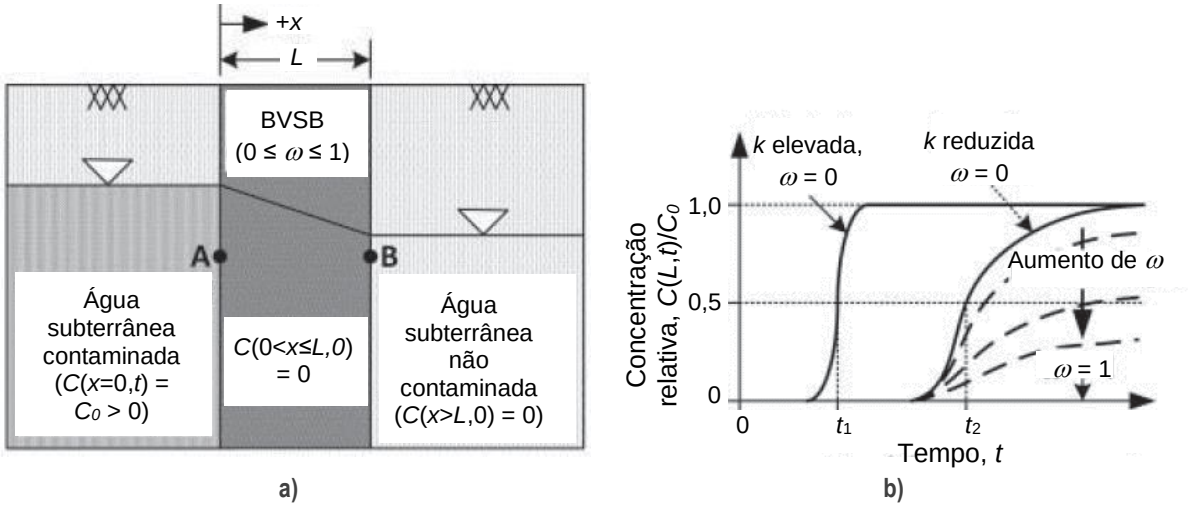


Figura 6.10 – Representação esquemática do efeito de comportamento de membrana semipermeável de uma BVSB: a) barreira vertical; e b) curvas de chegada do soluto (adaptada de Shackelford, 2013)

6.4.2 Fatores que influenciam o comportamento de membrana

A dimensão dos poros num solo argiloso e, por isso, o valor de ω, é influenciada pelos fatores físicos, químicos e mecânicos já referidos, oportunamente: i) estado de tensão aplicado ao solo, ii) espécies e quantidades de minerais argilosos, e iii) composição e concentração dos solutos na solução aquosa (Malusis *et al*., 2001; Malusis e Shackelford, 2002a; Mitchell e Soga, 2005; Evans *et al*., 2008). Em geral, ω aumenta com o aumento da tensão efetiva aplicada ao solo (ou com a diminuição do índice de vazios e/ou da porosidade), com o aumento da atividade do solo argiloso, e com a diminuição da carga iónica do soluto e/ou da concentração do soluto (Mitchell e Soga, 2005).

O estado de tensão aplicado a um solo argiloso pode influenciar a existência e a magnitude do seu comportamento de membrana. A Figura 6.11 mostra que o aumento da tensão de confinamento na caulinite utilizada no ensaio, resultou na diminuição do índice de vazios e no aumento do coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω. Evans *et al*. (2008) salientaram que sob tensões de confinamento elevadas, as argilas pouco ativas também podem exibir comportamento de membrana, acrescentando, porém, que esse potencial aumenta quando as argilas são muito ativas.

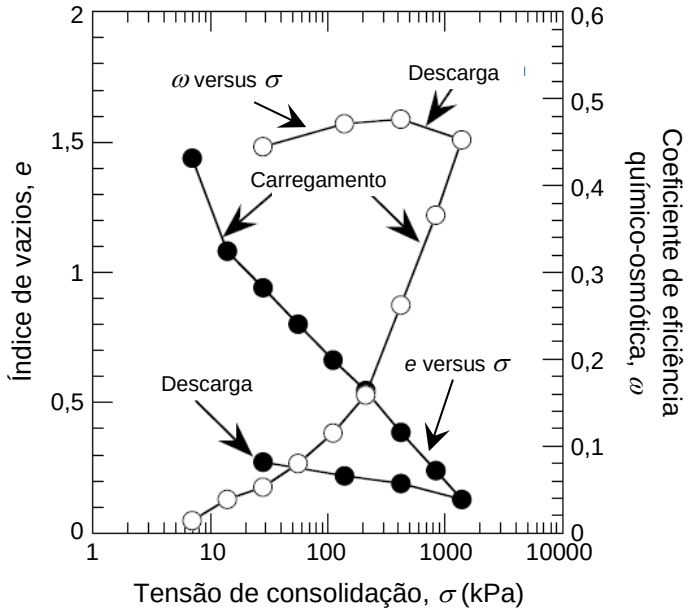


Figura 6.11 – Relação entre a tensão de consolidação, o índice de vazios e o coeficiente de eficiência químico-osmótica numa caulinite (adaptada de Olsen, 1969, citada em Shackelford *et al*., 2003)

Os resultados obtidos com soluções aquosas contendo sais comuns, como o cloreto de sódio, NaCl, o cloreto de potássio, KCl, e o cloreto de cálcio, $CaCl_2$, por exemplo, sugerem que o comportamento de membrana pode ser significativo quando a percentagem em montmorilonite de sódio é considerável (Malusis *et al*., 2001; Malusis e Shackelford, 2002a; Shackelford e Lee, 2003; Yeo *et al*., 2005a; Kang e Shackelford, 2010; Meier *et al*., 2014; Bohnhoff *et al*., 2014; Dominijanni *et al*., 2018), como é o caso da bentonite de sódio utilizada na construção das BVSB.

A influência do tipo e da concentração dos solutos no coeficiente de membrana químico-osmótico é mostrada na Figura 6.12. Os dados representados indicam que, para um determinado valor da porosidade e do tipo de soluto (NaCl ou $CaCl_2$), ω diminui, tanto quando a concentração média do soluto

aumenta, como quando a carga do catião aumenta. Em ambos os casos, as tendências são consistentes com o esperado, tendo por base a teoria da dupla camada difusa (DCD), segundo a qual a espessura da DCD de partículas de argila adjacentes diminui quando a concentração química e a carga catiónica do soluto aumentam no meio poroso, diminuindo, deste modo, a extensão da influência dos potenciais elétricos responsáveis pela restrição à passagem dos iões na solução livre existente nos poros do solo (Fritz, 1986; Mitchell e Soga, 2005). As curvas representadas na Figura 6.12 também ilustram que o comportamento de membrana da bentonite ensaiada é anulado, ou seja $\omega = 0$, quando a concentração média do NaCl varia entre 0,06 N e 0,2 N, ou quando é aproximadamente igual a 0,02 N, no caso do $CaCl_2$. Em relação ao comportamento de membrana ideal, ou seja $\omega = 1$, os dados mostrados na Figura 6.12 indiciam que este poderá ter lugar quando a concentração média estiver na gama aproximada de 3×10^{-4} N a 2×10^{-3} N, no caso do NaCl e de 4×10^{-9} N a 2×10^{-5} N, com o $CaCl_2$.

Os dados apresentados na Figura 6.12 evidenciam que o comportamento de membrana semi-permeável ($\omega < 1$) se iniciou com concentrações médias substancialmente mais baixas na solução aquosa com o soluto divalente (cálcio, Ca) do que na solução aquosa com o soluto monovalente (sódio, Na), como esperado com base na teoria da DCD. Esta constatação tem importantes implicações práticas, visto que, como referem Malusis *et al*. (2003), a maioria dos metais com interesse ambiental são divalentes na sua forma iónica (por ex.: cádmio, Cd, cobre, Cu, mercúrio, Hg, níquel, Ni, chumbo, Pb, selénio, Se, zinco, Zn, entre outros). Além disso, na prática, as concentrações químicas nos meios contaminados podem exceder as concentrações limite que anulam o comportamento de membrana ($\omega = 0$) das argilas, pelo que a sua contribuição pode ser irrelevante nalgumas aplicações práticas.

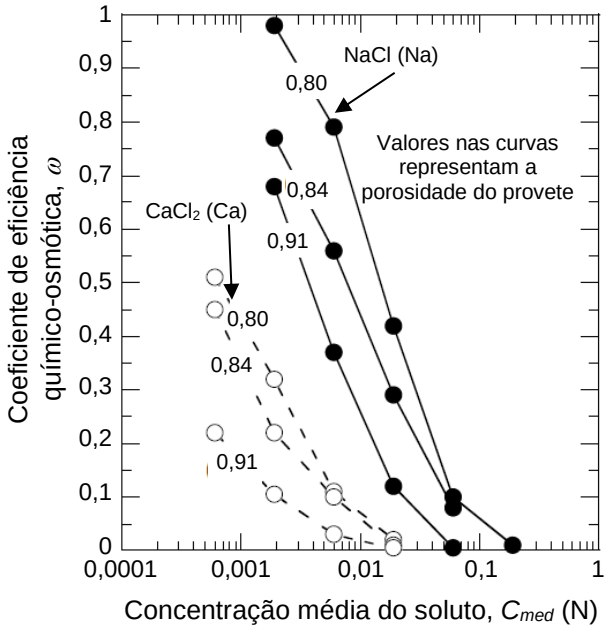


Figura 6.12 – Coeficiente de eficiência químico-osmótica versus a concentração média do soluto (cloreto de sódio ou cloreto de cálcio), para diferentes porosidades do solo (adaptada de Kemper e Rollins, 1966, citada em Shackelford *et al*., 2003)

Importa notar, no entanto, que apesar das concentrações que anulam o comportamento de membrana poderem parecer baixas, uma concentração de 0,05 N de KCl, por exemplo, corresponde a 1773 mg/l de Cl (Shackelford *et al*., 2001), sendo os níveis de concentração limite regulamentados para o consumo humano muito inferiores. Em Portugal, o valor estabelecido para o Cl na legislação em vigor (Decreto-Lei n.º 69/2023, de 21 de agosto), é de 250 mg/l, à semelhança dos Estados Unidos da América (EUA), sendo os valores para a maioria dos metais pesados tóxicos, muito inferior, nomeadamente a 0,02 mg/l. Assim, embora o comportamento de membrana esteja, principalmente, associado a concentrações químicas relativamente diluídas, tais concentrações ainda podem exceder, e significativamente, os limites requeridos pelos regulamentos, de tal modo que a gama de concentrações para as quais o comportamento de membrana ainda é relevante, pode continuar a representar uma preocupação ambiental.

Por outro lado, na remediação de um terreno contaminado é comum pretender-se a redução da massa contaminante, contudo, as concentrações remanescentes podem manter-se acima do valor máximo regulamentado ou do valor estabelecido tendo por base uma análise de risco, e, por isso, continuarem a representar uma preocupação ambiental, ainda que inferiores às concentrações que podem anular o comportamento de membrana dos solos argilosos.

6.4.3 Comportamento de membrana e fluxo químico-osmótico

O fluxo total do líquido, q, em regime permanente, através de uma barreira argilosa com comportamento de membrana semipermeável, resulta de um fluxo hidráulico do líquido, q_h, em resposta a uma diferença de carga hidráulica, e de um fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, em resposta a uma diferença de concentração do soluto, sendo a expressão resultante a seguinte (Malusis *et al*., 2003):

$$q = q_h + q_\pi = ki + k_\pi i_\pi = -k\frac{\Delta h}{L} + k\omega\frac{\Delta \pi}{\gamma_w L} \tag{6.21}$$

onde k é a condutividade hidráulica da barreira argilosa, i o gradiente hidráulico, k_π a condutividade químico-osmótica, i_π o gradiente químico-osmótico, Δh a perda de carga hidráulica através da barreira argilosa, L a espessura da barreira argilosa, γ_w o peso volúmico da água, e $\Delta\pi$ a diferença de pressão químico-osmótica que resulta da diferença de concentração do soluto através da barreira.

A diferença de pressão químico-osmótica, $\Delta\pi$, na Eq. (6.21), pode ser calculada através da expressão de van't Hoff, com base nas concentrações do soluto nas soluções em contacto com as duas faces de uma BV ou de um provete (Malusis *et al*., 2003). Embora a expressão de van't Hoff apenas permita a obtenção de valores aproximados da diferença de pressão químico-osmótica, por admitir a hipótese de as soluções aquosas serem ideais e infinitamente diluídas, Fritz (1986) referiu que o erro associado à sua utilização é reduzido (< 5%) com soluções monovalentes, como sejam, as soluções preparadas com NaCl ou KCl, e concentrações inferiores a 1,0 M. Contudo, esta concentração limite é, provavelmente, superior ao limiar de concentração para o qual o comportamento de membrana ainda se manterá. Fritz *et al*. (2020) reavaliaram os valores de ω obtidos em várias publicações, e concluíram que o erro associado ao valor de ω baseado na utilização da equação de van't Hoff também era reduzido

(≤ 8%), e que todos os valores de ω eram conservativos relativamente aos baseados numa expressão para calcular $\Delta\pi$ que não estava limitada a soluções ideais e infinitamente diluídas.

Numa solução aquosa com um único composto, a diferença de pressão químico-osmótica, $\Delta\pi$, de acordo com a expressão de van't Hoff, é a seguinte:

$$\Delta\pi = \nu RT\Delta C \tag{6.22}$$

onde ν é o número de iões por molécula do composto, R a constante universal dos gases, T a temperatura e C a concentração do composto. Por exemplo, numa solução aquosa com um composto monovalente, como o KCl, $\nu = 2$, e a Eq. (6.22) fica:

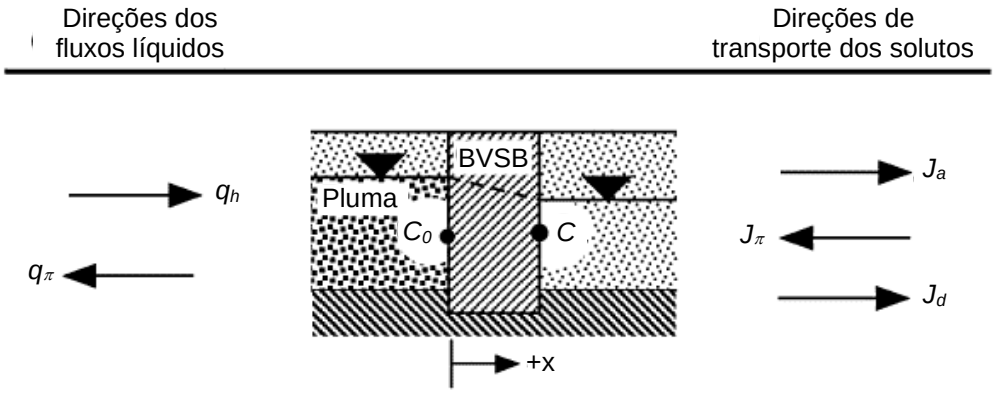
$$\Delta\pi = 2RT\Delta C \tag{6.23}$$

vindo a Eq. (6.21) expressa na forma seguinte:

$$q = q_h + q_\pi = -k\frac{\Delta h}{L} + \omega k\frac{2RT\Delta C}{\gamma_w L} \tag{6.24}$$

Com soluções aquosas em que o composto é divalente, por exemplo o $CaCl_2$, $\nu = 3$.

Na Figura 6.13, por exemplo, q_h é direcionado de C_0 para C, enquanto q_π é direcionado de C para C_0 (sendo $C_0 > C$). Por esta razão, q_π também é designado de contra-fluxo químico-osmótico do líquido (Shackelford *et al*., 2001; Malusis *et al*., 2003; Kang e Shackelford, 2010). Nas condições expostas na Figura 6.13, o sentido de q_π será sempre de C para C_0, enquanto o sentido de q_h dependerá do gradiente hidráulico existente. Com rebaixamento do nível de água subterrânea a montante da barreira vertical (BV), ou seja, onde existe contaminação ($C_0 > 0$), até se atingir um nível que seja inferior ao nível a jusante, onde não existe contaminação ($C = 0$), o gradiente hidráulico será invertido, e, nesse caso, q_h e q_π terão o mesmo sentido, ou seja, de C para C_0.



Legenda: q_h - Fluxo hidráulico do líquido, q_π - Fluxo químico-osmótico do líquido, J_a - Transporte advectivo dos solutos, J_π - Transporte químico-osmótico dos solutos, e J_d – Transporte difusivo dos solutos

Figura 6.13 – Direções dos fluxos líquidos (hidráulico e químico-osmótico) e do transporte dos solutos através de uma BVSB, com $C_0 > C$ (adaptada de Malusis *et al*., 2003)

A importância do contra-fluxo químico-osmótico do líquido relativamente ao fluxo total do líquido através de uma barreira argilosa pode ser ilustrada pela razão q/q_h na Eq. (6.24), para uma solução aquosa monovalente (por ex.: KCl) (Malusis *et al*., 2003):

$$\frac{q}{q_h} = \frac{q_h + q_\pi}{q_h} = 1 - \omega \frac{2RT\Delta C}{\gamma_w \Delta h} \tag{6.25}$$

Como indicado pela Eq. (6.25), $q/q_h = 1$ quando $\Delta C = 0$ ou $\omega = 0$, já que nenhum fluxo químico-osmótico do líquido ocorre através da barreira argilosa. No entanto, no caso de uma barreira argilosa com $\omega > 0$ e $\Delta C > 0$, o fluxo químico-osmótico do líquido direcionado para a área confinada com água subterrânea contaminada opõe-se ao fluxo hidráulico do líquido direcionado para a área com água subterrânea não contaminada (considerando que o nível de água é mais elevado no interior da área confinada). Valores de $q/q_h < 0$ indicam que o contra-fluxo químico-osmótico do líquido é suficientemente elevado para que o fluxo total do líquido resultante seja direcionado para a área contaminada, enquanto valores de $q/q_h > 0$ indicam que o fluxo total do líquido resultante é direcionado para a área não contaminada.

6.4.4 Comportamento de membrana e transporte da contaminação

A expressão geral do fluxo total dos solutos ou contaminantes, *J*, referida em Malusis *et al*. (2003) para um solo argiloso que exibe comportamento de membrana semipermeável, é a seguinte:

$$J = J_a + J_\pi + J_d = (1 - \omega) q_h C + q_\pi C - nD^* \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.26}$$

onde J_a representa o transporte advectivo dos contaminantes em resposta a um gradiente hidráulico, J_π o transporte advectivo dos contaminantes devido ao fluxo químico-osmótico do líquido e J_d o transporte difusivo dos contaminantes na forma da primeira lei de Fick. A Eq. (6.26) exclui qualquer componente do fluxo de massa dos contaminantes devido à dispersão mecânica, atendendo, quer à *k* ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s), quer à espessura (tipicamente ≤ 1 m) das barreiras argilosas, que são reduzidas (Sleep *et al*., 2006), designadamente das BVSB.

Como J_a, no segundo membro da Eq. (6.26), representa o transporte advectivo do soluto devido ao gradiente hidráulico, o sentido de J_a será o mesmo de q_h (Figura 6.13). Nas situações em que a barreira se comporta como membrana semipermeável ($0 < \omega < 1$), o fluxo do soluto por razões hidráulicas é reduzido em ($1 - \omega$), e tenderá para zero ($J_a \rightarrow 0$) numa membrana ideal ($\omega \rightarrow 1$). Representando J_π na Eq. (6.26) o transporte advectivo do soluto em resposta ao fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, o sentido de J_π será o mesmo de q_π (Figura 6.13). O parâmetro J_π também é considerado, neste caso, uma componente contra-advectiva do transporte do soluto (Shackelford *et al*., 2001; Malusis *et al*., 2003). Em relação ao terceiro termo da Eq. (6.26), como a difusão ocorre da maior para a menor concentração do soluto, o sentido de J_d será, sempre, o oposto ao sentido de J_π (e de q_π) e, em qualquer cenário de confinamento, será sempre direcionado de C_0 para C (Figura 6.13). Tal como observado para J_a, também $J_d \rightarrow 0$ quando $\omega \rightarrow 1$ (Manassero e Dominijanni, 2003; Malusis *et al*., 2013; Shackelford e Moore, 2013).

A exemplificação das curvas de chegada do soluto mostradas na Figura 6.10b são consistentes com o facto de os três termos do transporte químico do soluto que compõem J na Eq. (6.26) tenderem para zero, ou seja, J (= J_a +J_π +J_d) $\rightarrow$ 0, quando $\omega \rightarrow 1$. Da mesma forma, quando $\omega \rightarrow 0$, $q_\pi \rightarrow 0$, e a Eq. (6.26) reduz-se à expressão do fluxo advectivo-difusivo do soluto. Assim, o efeito de uma barreira argilosa que apresenta comportamento de membrana semipermeável é o de reduzir o fluxo do contaminante comparativamente com o fluxo que teria lugar se não existisse comportamento de membrana semipermeável. A redução do fluxo dos contaminantes em barreiras com comportamento de membrana resulta de dois mecanismos explícitos: 1) a contra-advecção, devida ao fluxo químico-osmótico do líquido inerente ao termo J_π, e 2) a restrição dos solutos devida à hiperfiltração inerente ao termo J_a. A hiperfiltração é representada pelo termo (1 - ω) e em termos físicos significa que os solutos são retirados da solução à medida que o solvente passa através da membrana sob um determinado gradiente hidráulico, conforme ilustrado pela Figura 6.9. Além disso, o fluxo difusivo do soluto tende para zero à medida que ω se aproxima da unidade, o que implica que a restrição do soluto também é inerente ao termo J_d. As tendências mostradas no Quadro 6.1 entre as diferentes variáveis de cada termo do fluxo de massa dos solutos são consistentes no que diz respeito à diminuição de J e, por isso, ao melhoramento do desempenho de uma barreira de confinamento, com exceção para o caso do termo J_π (Shackelford *et al*., 2001). Por exemplo, um aumento de C_0 resulta num aumento do gradiente químico-osmótico, i_π, e, por isso, num aumento do contra-fluxo químico-osmótico, q_π, enquanto um aumento de k também aumenta diretamente q_π. Assim, um aumento de C_0 e de k resulta num aumento de J_π. Contudo, um aumento de C_0 e de k (que está diretamente relacionado com n) também resulta numa diminuição de ω, como foi mostrado na Figura 6.12. Deste modo, os fatores que tendem a melhorar o desempenho de uma barreira de confinamento com o aumento do contra-fluxo advectivo, J_π, também tendem a deteriorar o desempenho da barreira devido à diminuição de ω, logo, aumentando J_a e J_d.

Quadro 6.1 – Sentido requerido na magnitude da variável (↑ - aumento, ↓ - diminuição) para haver diminuição do fluxo total do soluto, *J* (adaptado de Shackelford *et al*., 2001)

Fluxo do soluto	Variáveis					
	ω	C_0	n	i	k	D^*
- Fluxo advectivo, J_a	↑	↓	↓	↓	↓	—
- Contra-fluxo químico-osmótico, J_π	↑	↑	↑	—	↑	—
- Fluxo difusivo, J_d	↑	↓	↓	—	—	↓

De um ponto de vista prático, a avaliação do transporte dos contaminantes baseada nos fluxos em regime permanente é apropriada quando se trata de estruturas de confinamento a longo prazo (Malusis e Shackelford, 2004).

Em condições de transporte acoplado dos contaminantes em regime transitório, a expressão do fluxo total acoplado (Eq. 6.26), assumindo o fluxo hidráulico do líquido constante (ou seja, q_h = constante)

através de um solo homogéneo e incompressível (ou seja, n = constante), vem expressa na seguinte forma (Malusis e Shackelford, 2004):

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (1-\omega) v \frac{\partial C}{\partial x} - v_\pi \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial v_\pi}{\partial x} \tag{6.27}$$

onde v é a velocidade de percolação (= q_h/n), v_π a velocidade de percolação químico-osmótica (q_π/n), e R_d o fator de retardamento do soluto.

Para o caso limite de inexistência de comportamento de membrana, em que $\omega = 0$ e $v_\pi = 0$, a Eq. (6.27) reduz-se à expressão seguinte:

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6.28}$$

6.4.5 Metodologia de ensaio e equipamento laboratorial

6.4.5.1 Tipo de sistema

O comportamento de membrana dos solos pode ser avaliado laboratorialmente utilizando dois tipos de sistemas de controlo hidráulico, sendo um designado aberto e o outro fechado (Shackelford e Lee, 2003; Shackelford, 2011). A diferença entre os dois sistemas é ilustrada, esquematicamente, na Figura 6.14. No sistema aberto (Figura 6.14a), o provete está confinado entre dois reservatórios, ambos abertos para a atmosfera, e com gradiente hidráulico nulo (soluções ao mesmo nível nos dois reservatórios). As concentrações químicas das soluções em cada reservatório são diferentes, para se estabelecer uma diferença de concentração, ΔC, através do provete. Em geral, num reservatório é colocada a solução com concentração maior do que zero ($C > 0$), sendo o outro preenchido com água desmineralizada ($C \approx 0$), como ilustra a Figura 6.14a. Se o material do provete exibir comportamento de membrana, a ΔC existente entre os dois reservatórios resultará num fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, do reservatório com menor concentração (reservatório à direita com a água desmineralizada) para o reservatório com maior concentração (reservatório à esquerda com a solução aquosa).

Como o provete, por exemplo uma mistura SB ou um GB, não exibe um comportamento de membrana ideal ou perfeito, ou seja $0 < \omega < 1$, haverá, simultaneamente, alguma difusão do soluto, J_d, do reservatório com maior concentração (reservatório à esquerda) para o reservatório com menor concentração (reservatório à direita), ou seja, em sentido oposto a q_π. Neste caso, a difusão do soluto do reservatório da esquerda para o reservatório da direita provocará uma diminuição da concentração do soluto no reservatório da esquerda e um aumento da concentração do soluto no reservatório da direita. Este fluxo difusivo tenderá a equilibrar as concentrações nos dois reservatórios, e o fluxo químico-osmótico do líquido e a difusão do soluto deixarão de ocorrer, ou seja, $q_\pi \rightarrow 0$ e $J_d \rightarrow 0$, quando $\Delta C \rightarrow 0$.

Como mostrado na Figura 6.14b, se no reservatório da esquerda for instalado um tubo vertical, de modo a que qualquer solução que se movimente para o reservatório da esquerda possa subir no tubo sem haver transbordamento, por um lado, e o reservatório da direita não for reabastecido com água desmineralizada, por outro, então a altura de subida da solução no tubo representa a carga hidráulica químico-osmótica. Para que a altura de subida da solução não seja superior à altura do tubo, H, e não exista transbordamento, a sua altura deve ser suficiente para conter h_π, ou seja, $H > h_\pi$ (Figura 6.14b).

No sistema fechado, ilustrado na Figura 6.14c, o fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, é impedido, de modo que se estabelece uma pressão químico-osmótica, P_π, através do provete para contrariar a tendência para haver q_π. O valor de P_π pode ser medido através da instalação de um transdutor de pressão no reservatório da esquerda (Figura 6.14c). Como a difusão não dependente da existência do fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, a difusão do soluto através do provete pode ter lugar desde que $\omega < 1$.

A Figura 6.14d ilustra que a existência de q_π num sistema aberto pode influenciar o perfil de concentração de um soluto em regime permanente, comparativamente ao perfil que se obtém em sistema fechado, onde não existe q_π. Num sistema aberto, o efeito de q_π é o oposto ao de J_d, de tal forma que o perfil de concentração do soluto no provete, em regime permanente, não é linear. Em contrapartida, num sistema fechado, o perfil de concentração do soluto no provete em regime permanente é linear, dado que não existe o efeito de q_π na difusão dos solutos.

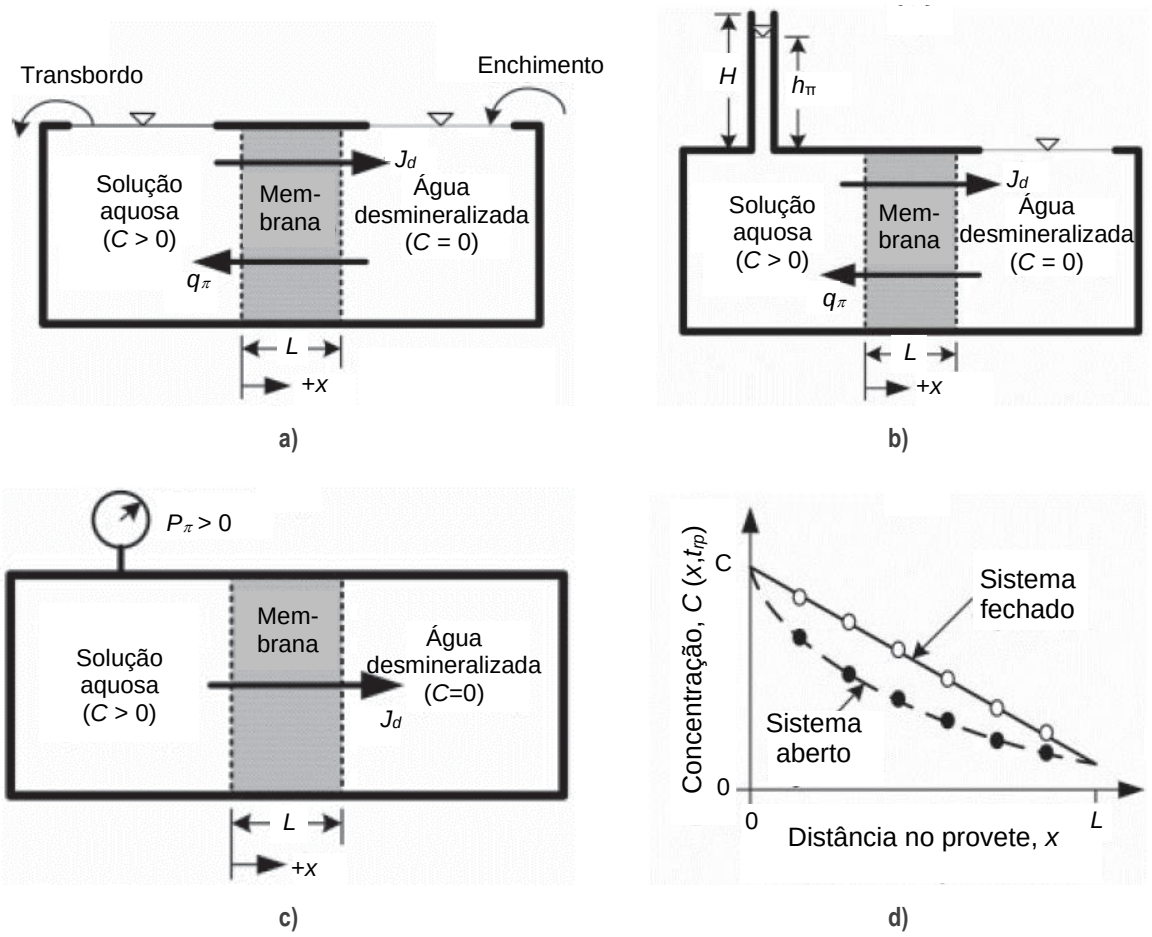


Figura 6.14 – Sistema aberto versus sistema fechado para ensaios de membrana com materiais argilosos: a) sistema aberto com enchimento e transbordo; b) sistema aberto sem enchimento; c) sistema fechado; e d) comparação dos perfis de concentração do soluto no provete após se atingir o regime permanente, em sistema aberto e em sistema fechado (t_{tp} = tempo em que se atinge o regime permanente) (adaptada de Shackelford, 2013)

Existem pelo menos três vantagens em avaliar o comportamento de membrana semipermeável de uma argila em sistema fechado comparativamente com a sua avaliação em sistema aberto (Shackelford e Lee, 2003). A primeira é a possibilidade de medir a pressão químico-osmótica, P_π, com um transdutor de pressão digital, que é muito mais fácil e muito mais preciso do que proceder à medição de pequenas quantidades de fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, num sistema aberto. A segunda é ser muito mais difícil o controlo das condições de fronteira num sistema aberto do que num sistema fechado. Por último, o perfil de concentração linear obtido num sistema fechado, em regime permanente, facilita a avaliação do coeficiente de difusão comparativamente com a análise que seria necessária com um perfil de concentração não linear obtido num sistema aberto, em regime permanente (Malusis *et al*., 2012).

Dadas as vantagens do sistema fechado relativamente ao sistema aberto, apresentadas no parágrafo anterior, na avaliação do comportamento de membrana, designadamente das misturas SB, apenas será considerado o método laboratorial que utiliza o sistema fechado.

6.4.5.2 Tipo de células

Tanto células de parede rígida, quanto câmaras de parede flexível, são utilizadas para avaliar o comportamento de membrana semipermeável das argilas. O primeiro aparelho a utilizar a célula de parede rígida foi desenvolvido por Malusis (2001), tendo Kang (2008) desenvolvido o primeiro aparelho com câmara de parede flexível. Em ambos os casos utilizaram as condições de fronteira correspondentes ao sistema fechado, com a grande maioria dos ensaios a utilizarem as células de parede rígida (por ex.: Malusis e Shackelford, 2002a; Shackelford e Lee, 2003; Yeo *et al*., 2005a; Henning *et al*., 2006; Meier *et al*., 2014; Dominijanni *et al*., 2018).

Uma ilustração esquemática do aparelho utilizado por Malusis (2001) é mostrada na Figura 6.15. A altura do provete pode variar entre 0,8 cm e 7,0 cm, sendo o diâmetro de 7,1 cm. O provete é colocado na célula de parede rígida, cilíndrica, construída em acrílico, por exemplo, com um pistão no topo e um pedestal na base. O pistão permite controlar a tensão vertical ou o índice de vazios do provete, e pode ser bloqueado para impedir a expansão do provete. Tanto o pistão, como o pedestal, são equipados com válvulas que permitem a circulação de soluções aquosas, em separado, através das pedras porosas colocadas no topo e na base do provete, com o objetivo de se estabelecer, e manter, uma diferença de concentração química constante em cada extremidade do provete. A circulação das soluções aquosas através das pedras porosas existentes no topo e na base do provete é assegurada através de um sistema de bombagem com duas linhas independentes, cada uma equipada com um atuador munido de dois compartimentos, que são preenchidos e esvaziados, ciclicamente, com a solução influente e com a solução efluente. Como ilustra a Figura 6.16, uma solução aquosa com concentração conhecida, C_{0t} (> 0), circula através da pedra porosa colocada no topo do provete, enquanto a outra solução, normalmente água desmineralizada, com concentração inferior, C_{0b} (≈ 0), ou seja, $C_{0t} > C_{0b}$, circula através da pedra porosa colocada na base do provete. A diferença de concentração entre as soluções no topo e na base do provete estabelece gradientes de concentração química e de pressão químico-osmótica, que geram fluxos difusivo e químico-osmótico, respetivamente. Uma porta existente no topo da célula e outra na base da célula são utilizadas para medir a diferença de pressão químico-osmótica instalada através do provete. Como: a) as velocidades de circulação das duas soluções no topo e na base são constantes e equivalentes, b) o provete está confinado e saturado, e c) o sistema está fechado, não existe variação de volume no sistema ($\Delta V = 0$), nem percolação da solução ($q = 0$) durante o ensaio.

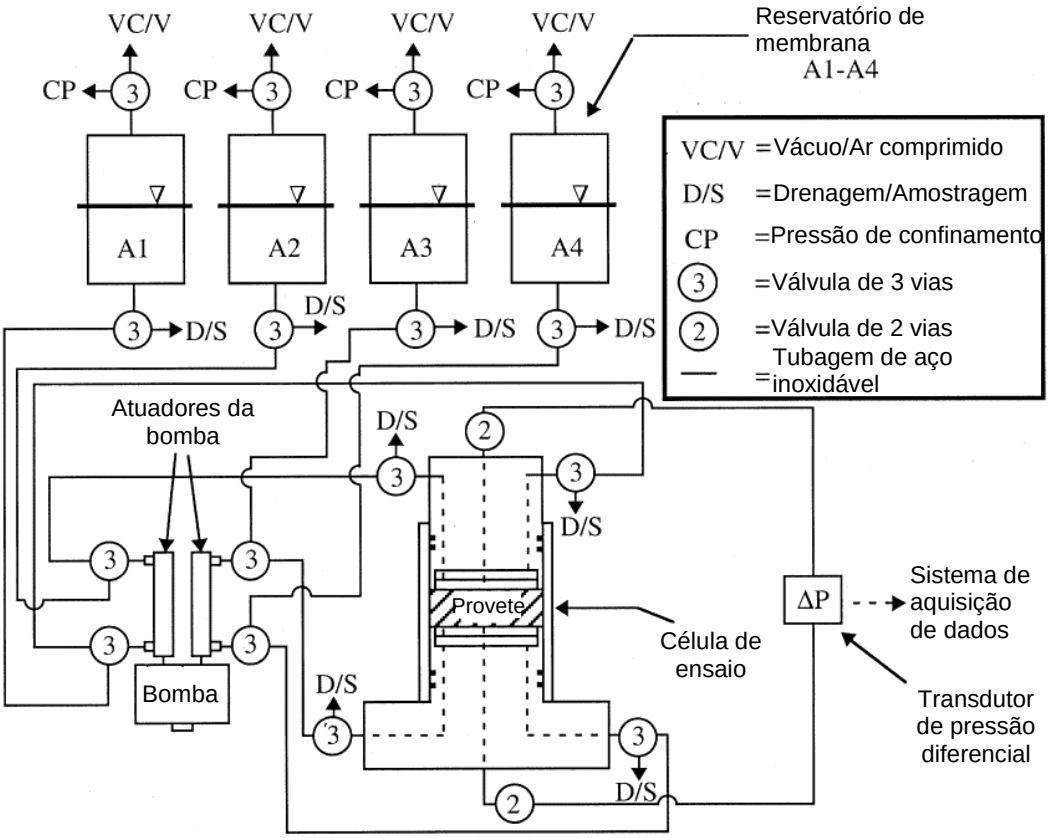


Figura 6.15 – Representação esquemática do aparelho de ensaio químico-osmótico equipado com célula de parede rígida e operando em sistema fechado (adaptada de Malusis *et al.*, 2001)

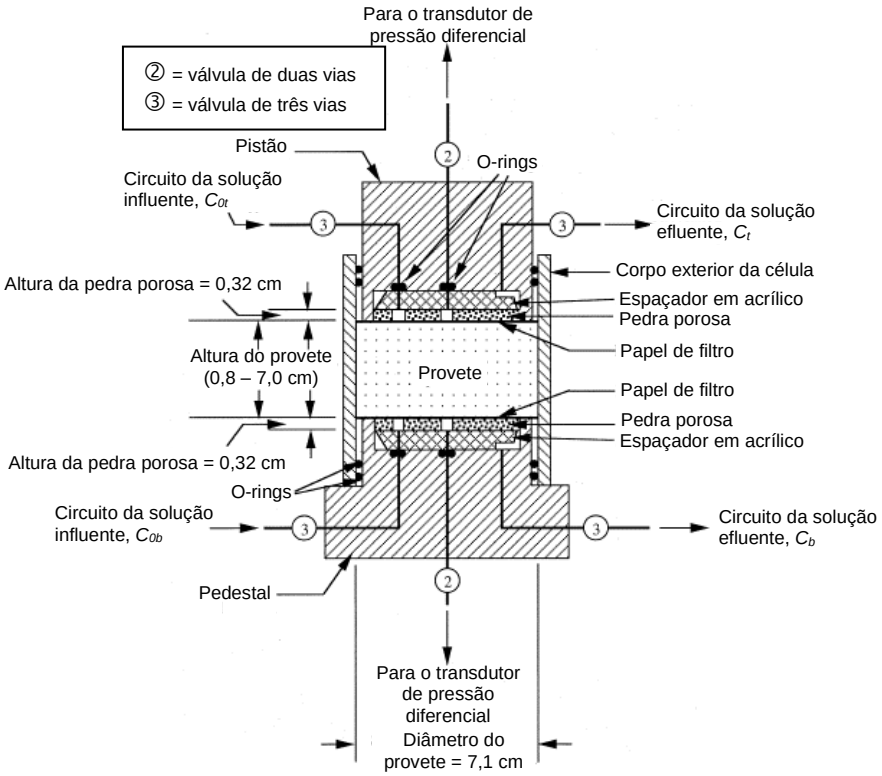


Figura 6.16 – Pormenor esquemático da célula de parede rígida do aparelho de ensaio químico-osmótico (adaptada de Malusis et al., 2001)

O aparelho de ensaio químico-osmótico equipado com câmara de parede flexível e operando, igualmente, em sistema fechado, desenvolvido por Kang (2008), é ilustrado esquematicamente na Figura 6.17. No sistema proposto por Kang (2008), a altura máxima do provete é de 10,0 cm e o diâmetro máximo de 10,2 cm, embora possam ser ensaiados provetes de menor diâmetro, desde que se utilizem placas de menor diâmetro no topo e na base do provete. O sistema de controlo hidráulico é, no essencial, o utilizado por Malusis (2001), exceto em três diferenças principais. A primeira resulta da bomba de caudal/atuadores e do sistema hidráulico associado para controlar as condições de fronteira estarem ligados a uma câmara de parede flexível e não a uma célula de parede rígida. Em segundo lugar, dois transdutores de pressão inseridos em linha, T1 e T2 (Figura 6.17), são instalados em cada lado do transdutor de pressão diferencial, T3 (Figura 6.17), para medir a diferença de pressão químico-osmótica, ΔP, proporcionar uma medição independente da pressão da água nos poros no topo (u_t) e na base (u_b) do provete, respetivamente, bem como uma verificação independente da diferença de pressão químico-osmótica, ΔP (= u_t - u_b). Por último, foi incluído um reservatório de água para proporcionar: a) o enchimento da câmara (espaço anelar entre a câmara e a membrana que envolve o provete), b) a medição da variação de volume do provete, e c) a aplicação de uma pressão de consolidação no provete.

Durante o ensaio, as soluções aquosas são percoladas continuamente através das pedras porosas, utilizando o sistema de bomba de fluxo descrito para o aparelho com a célula de parede rígida.

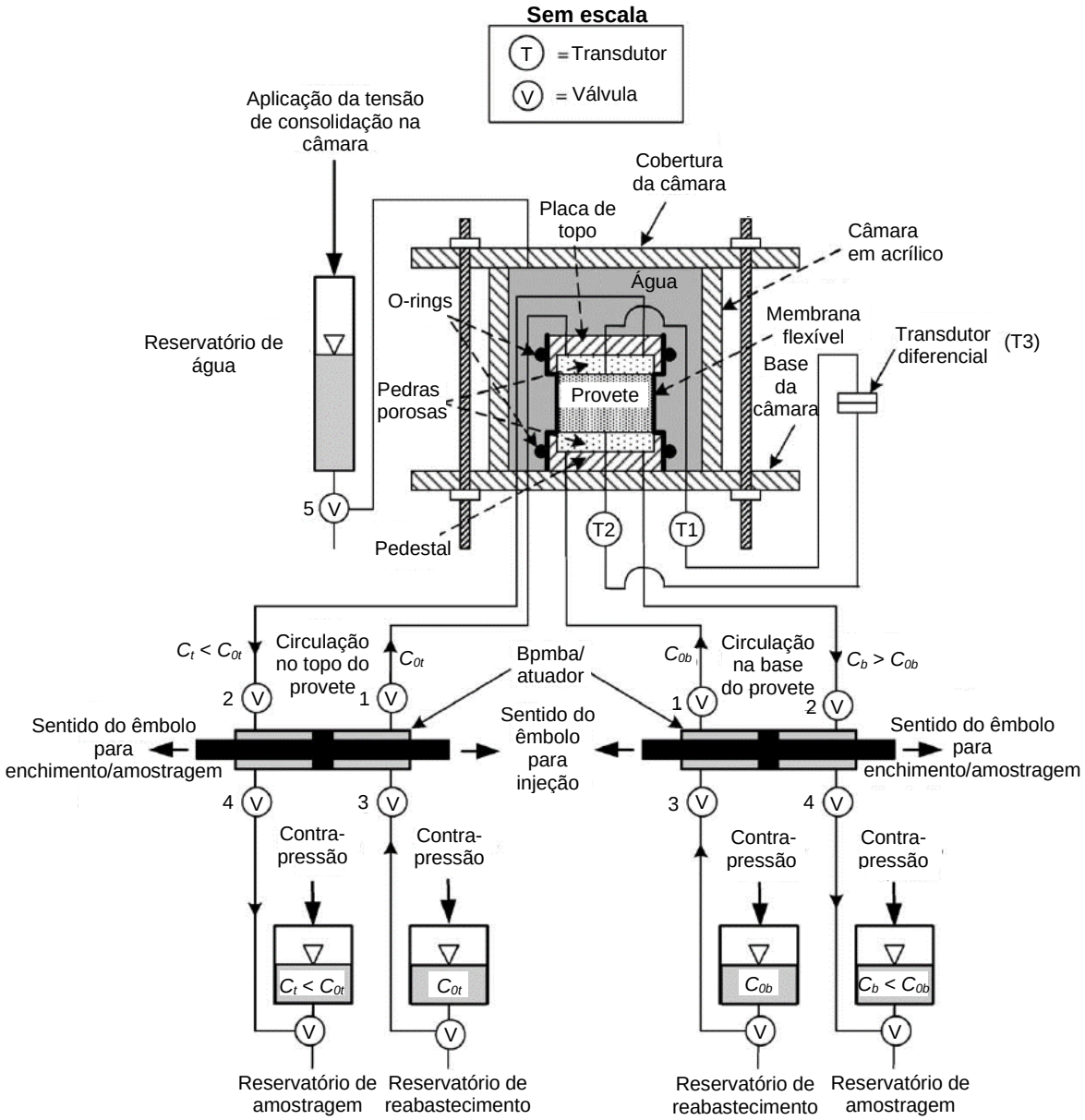


Figura 6.17 – Representação esquemática do aparelho de ensaio químico-osmótico equipado com câmara de parede flexível e operando em sistema fechado (adaptada de Kang e Shackelford, 2009)

Tanto na célula de parede rígida, como na câmara de parede flexível, é habitual os provetes serem, inicialmente, percolados com água (preferencialmente desmineralizada, ou equivalente), para a eluviação dos sais solúveis no provete, e, assim, potenciar o aumento, caso exista, do comportamento de membrana do solo (Malusis e Shackelford, 2002b; Shackelford e Lee, 2003; Yeo *et al*., 2005a; Kang e Shackelford, 2009), considerando que o comportamento de membrana dos solos aumenta com a diminuição da concentração dos solutos no meio poroso (Malusis e Shackelford, 2002b; Kang e Shackelford, 2009), como já foi referido. O tempo de percolação para a eluviação dos sais solúveis é arbitrário, contudo Yeo *et al*. (2005a) referiram que a condutividade elétrica (CE) da solução efluente na fase de eluviação deve ser, no mínimo, cerca de 60% inferior à CE da solução aquosa utilizada no ensaio de comportamento membrana. Este procedimento permite, simultaneamente, a saturação do provete e a medição da *k*, mas pode ser demorado, mesmo com gradiente hidráulico elevado (por

ex.: i > 100), devido à fraca *k* dos solos que apresentam comportamento de membrana. Dominijanni *et al*. (2018) adotaram um procedimento alternativo para a eluviação dos sais solúveis, com o objetivo de reduzir o tempo da eluviação. O procedimento utilizado na preparação da bentonite para a realização do ensaio de membrana, consistiu na hidratação da bentonite com água desmineralizada, até se atingir um teor em água superior ao limite de liquidez, seguido da sua consolidação, com uma carga máxima de 500 kPa, para a expulsão da água. A água expulsa foi amostrada diariamente durante a fase de consolidação, e a CE medida para monitorizar a concentração dos sais solúveis. As operações de hidratação e de consolidação da bentonite repetiram-se até que a CE da água expulsa atingisse um valor de CE estável e inferior a 60 mS/m. A bentonite resultante era depois seca e desagregada, antes de ser utilizada na preparação do provete utilizado no ensaio de membrana. Importa notar, que dada a impraticabilidade da eluviação com ambos os procedimentos na construção de uma BVSB, os resultados dos ensaios laboratoriais realizados nestas condições são, em princípio, conservativos, o que deve ser tomado em consideração quando se procede à extrapolação dos resultados laboratoriais para as aplicações reais.

Após a fase de percolação da água desmineralizada através do provete, o mesmo fluido circula através das pedras porosas colocadas no topo e na base do provete, em sistema fechado, para se estabelecer um valor de referência constante para ΔP, medido com um transdutor de pressão. Concetualmente, se a água desmineralizada circular, simultaneamente, e à mesma velocidade, no topo e na base do provete, e as propriedades hidráulicas das pedras porosas forem idênticas, ΔP será igual a zero. No entanto, na maioria dos casos, o valor obtido para ΔP não é nulo, ainda que seja, normalmente, de valor reduzido. O valor de ΔP diferente de zero é atribuído, geralmente, a três razões possíveis (Malusis *et al*., 2001): 1) à existência de espécies químicas nas pedras porosas ou nas tubagens, no caso de as pedras porosas ou as tubagens provenientes de ensaios anteriores não terem sido adequadamente lavadas, 2) a velocidades de percolação ligeiramente diferentes no topo e na base do provete, devido a pequenas imperfeições na fabricação dos equipamentos utilizados para acionar a circulação das soluções, e/ou 3) a pedras porosas com propriedades hidráulicas ligeiramente diferentes no topo e na base do provete.

Depois de se obter um valor para ΔP, em regime permanente, segue-se a fase de ensaio que permite avaliar o coeficiente de eficiência químico-osmótico da argila. Nesta fase, estabelece-se uma diferença de concentração, ΔC, através do provete, substituindo a água desmineralizada que circulava no topo do provete, por uma solução química com $C_{0t} > 0$, mantendo a água desmineralizada com $C_{0b} = 0$, a circular na base do provete. As diferenças de concentração química entre o topo e a base do provete resultam na geração de uma diferença de pressão, ΔP, induzida através do provete, que é medida com um transdutor de pressão, bem como na difusão do soluto a partir do topo, onde as concentrações do soluto são mais elevadas, para a base, onde as concentrações do soluto são mais baixas. Devido à difusão, a concentração do soluto na solução efluente recolhida no topo do provete, C_t, é menor do que a concentração do soluto na solução influente que alimenta o topo do provete, C_{0t}, ou seja, $C_t < C_{0t}$, e a concentração do soluto na solução efluente recolhida na base do provete, C_b, é maior do que a concentração do soluto na solução influente que alimenta a base do provete, C_{0b}, ou seja, $C_b > C_{0b}$. A

circulação mantém-se até que se estabeleça um novo regime permanente para ΔP e para a difusão dos solutos. Este processo pode ser repetido, sequencialmente, utilizando soluções aquosas com concentrações químicas dos solutos selecionados progressivamente mais elevadas, estabelecendo-se, assim, valores progressivamente mais elevados de ΔC, que permitem a medição de diferentes valores de ω, no mesmo provete. Um procedimento alternativo, consiste na circulação da mesma solução aquosa em todas as fases, sendo o provete progressivamente consolidado para se atingirem valores do índice de vazios progressivamente menores (Yeo *et al*., 2005a).

As concentrações dos solutos que são determinadas nas soluções efluentes recolhidas no topo do provete, C_t, e na base do provete, C_b, são utilizadas para calcular a diferença de pressão químico-osmótica, $\Delta\pi$, estabelecida através do provete, e os parâmetros de transporte, ou seja, o coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_ω^* e o fator de retardamento, R_d.

No final do ensaio, o provete pode ser percolado com a solução aquosa que estava a ser utilizada, até ser alcançada a k, em regime permanente. Concluído o ensaio, depois de desmontar o provete, o teor em água é calculado para avaliar o seu grau de saturação.

6.4.5.3 Definições das concentrações

Tendo em conta o exposto na Figura 6.18 e as condições associadas, podem ser definidas diferentes concentrações para efeitos de análise e de apresentação dos resultados dos ensaios. Em geral, consideram-se três concentrações médias, C_{med}: i) a média das concentrações iniciais, $C_{0,med}$, dos solutos nas soluções que circulam no topo, C_{0t}, e na base, C_{0b}, do provete (com água desmineralizada, $C_{0b} = 0$), e ii) as médias individuais das concentrações dos solutos nas soluções que circulam no topo, $C_{t,med}$, e na base, $C_{b,med}$, expressas, respetivamente, da forma seguinte (Shackelford, 2013):

$$C_{0,med} = \frac{C_{0t} + C_{0b}}{2} = \frac{C_{0t}}{2}\Big|_{C_{0b=0}} \tag{6.29}$$

$$C_{t,med} = \frac{C_{0t} + C_t}{2} \tag{6.30}$$

$$C_{b,med} = \frac{C_{0b} + C_b}{2} = \frac{C_b}{2}\Big|_{C_{0b=0}} \tag{6.31}$$

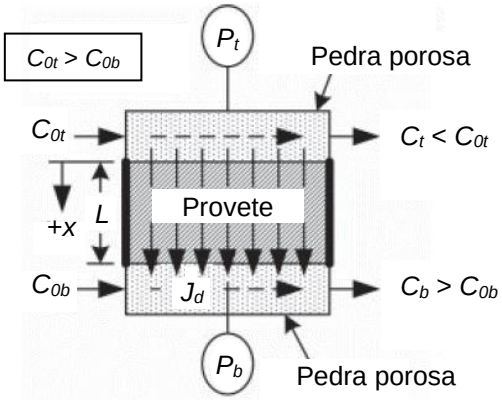


Figura 6.18 – Concentrações e pressões induzidas no topo e na base de um provete de argila confinado por uma célula de parede rígida e duas placas porosas, num sistema fechado (adaptada de Shackelford, 2013)

As diferenças das concentrações, ΔC, também podem ser definidas das três formas diferentes seguintes (Shackelford, 2013):

$$\Delta C_0 = C_{0b} - C_{0t} = -C_{0t}\big|_{C_{0b=0}} \tag{6.32}$$

$$\Delta C_{0,med} = \frac{C_{0b} - C_{0t}}{2} = -\frac{C_{0t}}{2}\Big|_{C_{0b=0}} \tag{6.33}$$

$$\Delta C_{med} = C_{b,med} - C_{t,med} \tag{6.34}$$

6.4.5.4 Determinação do coeficiente de eficiência químico-osmótica

Em sistemas fechados, o coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, é definido pela expressão:

$$\omega = \frac{\Delta P}{\Delta \pi} \tag{6.35}$$

onde $\Delta\pi$ é o valor máximo teórico de ΔP numa membrana semipermeável perfeita (ou seja, $\omega = 1$). O valor real de ΔP a ser utilizado na Eq. (6.35) é o valor que resulta da diferença entre a pressão químico-osmótico, ΔP_s, obtida quando no ensaio circula uma solução aquosa no topo do provete e água desmineralizada na base do provete e a pressão químico-osmótica, ΔP_a, obtida quando no ensaio circula água desmineralizada no topo e na base do provete, que será nula ou de valor muito reduzido (ou seja, $\Delta P = \Delta P_s - \Delta P_a$).

O valor de $\Delta\pi$ na Eq. (6.35) é calculado com base na diferença da concentração dos solutos, ΔC, através do provete, de acordo com a expressão apresentada na Eq. (6.22).

Os valores do coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, baseados nas concentrações iniciais dos solutos, ou seja ω_0, são calculados de acordo com a expressão seguinte:

$$\omega_0 = \left.\frac{\Delta P}{\Delta \pi}\right|_0 = \frac{\Delta P}{\Delta \pi_0} = \frac{\Delta P}{\nu RT \Delta C_0} = \frac{\Delta P}{\nu RT (C_{0b} - C_{0t})} = -\frac{\Delta P}{\nu RT C_{0t}} \quad (6.36)$$

Em alternativa, ω pode ser calculado com base nas concentrações médias dos solutos, ou seja ω_{med}, considerando a expressão seguinte:

$$\omega_{med} = \left.\frac{\Delta P}{\Delta \pi}\right|_{med} = \frac{\Delta P}{\Delta \pi_{med}} = \frac{\Delta P}{\nu RT \Delta C_{med}} = \frac{\Delta P}{\nu RT (C_{b,med} - C_{t,med})} \quad (6.37)$$

Como $C_{t,med} < C_{0t}$ e $C_{b,med} \geq C_{0b}$, o valor de $\Delta\pi_0$ será maior do que o valor de $\Delta\pi_{med}$, tal que os valores de ω_0 serão mais conservativos (menores) do que os valores de ω_{med} ($\omega_0 < \omega_{med}$), para o mesmo valor de ΔP. Ainda que os valores de ω_0 sejam conservativos (Malusis *et al*., 2001; Kang e Shackelford, 2009), para a sua determinação não é necessário obter as concentrações do soluto nas soluções efluentes provenientes dos circuitos instalados no topo e na base do provete (Yeo *et al*., 2005a), o que é uma vantagem. Malusis e Shackelford (2002a) verificaram que os valores de ω, em que $\Delta\pi$ foi obtido a partir das concentrações iniciais dos solutos, eram cerca de 6% inferiores aos valores de ω, em que $\Delta\pi$ foi obtido considerando as concentrações médias dos solutos. No entanto, à medida que a eficiência químico-osmótica da membrana se aproxima de 100%, os solutos não podem entrar nem sair do provete, pelo que $C_{t,med} \rightarrow C_{0t}$, $C_{b,med} \rightarrow C_{0b}$ e $\omega_{med} \rightarrow \omega_0$ (Malusis *et al*., 2001; Kang e Shackelford, 2009).

Na Eq. (6.35) admite-se que ω não varia ao longo do provete, o que não é exato, dado que o valor de ω é influenciado pela concentração do soluto, a qual varia ao longo do provete, conforme foi ilustrado na Figura 6.14d. Assim, na realidade, o valor de ω, geralmente, também varia ao longo do provete, pelo que os valores de ω calculados a partir da Eq. (6.35) são, na realidade, valores aparentes, que se situarão entre o valor máximo e o valor mínimo de ω no provete ensaiado (Shackelford, 2013). Por isso, segundo Shackelford (2013), a previsão do desempenho dos materiais em aplicações reais, utilizando valores de ω obtidos a partir da Eq. (6.35) em sistemas que são diferentes daqueles em os valores de ω foram obtidos, deve ser interpretada com precaução e, na melhor das hipóteses, deve ser assumido que correspondem apenas a resultados aproximados.

6.4.5.5 Determinação do coeficiente de difusão efetiva e do fator de retardamento

As diferenças de concentração dos solutos entre o topo e base do provete, para além de induzirem uma diferença de pressão químico-osmótica, também são responsáveis, como já se referiu, pela difusão dos solutos das concentrações mais elevadas para as concentrações mais baixas. Desde que as concentrações dos solutos nas soluções do topo e da base do provete se mantenham aproximadamente constantes, a difusão dos solutos através do provete acabará por atingir um fluxo de massa difusivo em regime permanente (Shackelford e Lee, 2003).

Em regime permanente, as concentrações obtidas para um dado soluto no efluente recolhido na base do provete, C_b, são convertidas em massa acumulada por unidade de área, Q_t, de acordo com a expressão (Malusis *et al*., 2001):

$$Q_t = \frac{1}{A}\sum_{j=1}^{N_t} \Delta m_j = \frac{1}{A}\sum_{j=1}^{N_t} C_{b,j}\,\Delta V_j \tag{6.38}$$

onde A é a área da secção transversal do provete, Δm o incremento de massa do soluto no efluente recolhido ao longo do intervalo de tempo, Δt, C_b a concentração do soluto no incremento de volume, ΔV, do efluente recolhido na base do provete no mesmo intervalo de tempo Δt, e N_t o número de amostras elementares, j, correspondentes ao tempo total de ensaio, t. Os resultados são registados em termos de Q_t em função de t, como mostra a Figura 6.19. A amostragem do efluente deve ser contínua para se contabilizar toda a massa do soluto, ainda que se possa variar a magnitude de ΔV.

A secção linear da curva representada na Figura 6.19, em que o declive é dado por $\Delta Q/\Delta t$, corresponde ao período de ensaio em que o transporte por difusão atingiu o regime permanente. Na fase inicial do ensaio, em que a variação de ΔQ não é diretamente proporcional a Δt, corresponde ao regime transitório do transporte difusivo. A Figura 6.19 também mostra a existência de dois tempos característicos. O tempo necessário para se alcançar a difusão em regime permanente, t_{rp}, e o tempo t_L, designado de tempo de atraso (cf. *time-lag*), que corresponde à interseção da reta de regressão linear ajustada aos dados experimentais em regime permanente com o eixo dos x (abcissas).

A solução analítica de Q_t em regime permanente baseada no fluxo difusivo unidimensional com concentração inicial constante, C_{0t}, no topo do provete e em condições de circulação perfeitas na base do provete, ou seja, $C_{0b} = 0$, é dada pela expressão (Shackelford, 1991):

$$Q_t = \frac{nD_\omega^* C_{0t}}{L} - \frac{nR_d L C_{0t}}{6} \tag{6.39}$$

onde n é a porosidade do provete, D_ω^* o coeficiente de difusão efetiva acoplado, L a altura do provete, e R_d o fator de retardamento. O declive $\Delta Q/\Delta t$ na Figura 6.19 é utilizado para calcular o coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_ω^*, de um soluto a partir da Eq. (6.39), ou através da expressão:

$$D_\omega^* = \left(\frac{\Delta Q_t}{\Delta t}\right)\frac{L}{nC_{0t}} \tag{6.40}$$

A expressão para determinar o fator de retardamento, R_d, do soluto, conhecido t_L e D_ω^*, é a seguinte (Shackelford, 1991):

$$R_d = \frac{6D_\omega^*}{L^2} t_L \tag{6.41}$$

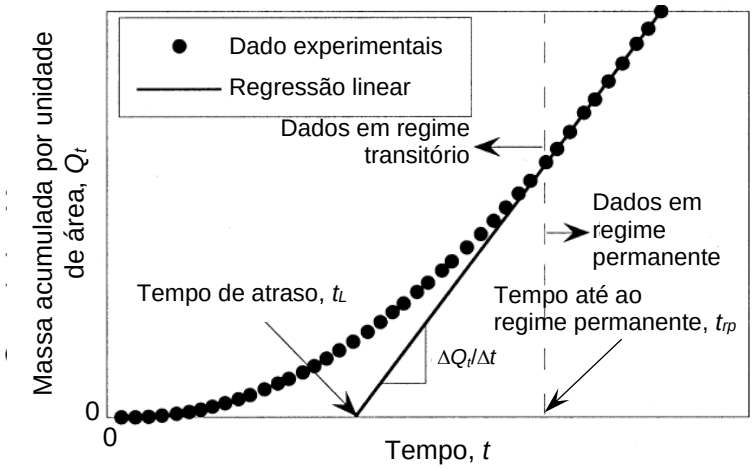


Figura 6.19 – Ilustração esquemática dos resultados de um ensaio de membrana até se alcançar o fluxo difusivo em regime permanente (Malusis *et al*., 2001)

6.5 Estudos sobre o transporte de contaminantes em solos com comportamento de membrana

Como foi referido na introdução deste capítulo, os estudos sobre o comportamento de membrana de misturas SB são em número reduzido, tendo por base a bibliografia consultada, apresentando-se nesta secção os dois trabalhos recolhidos (Yeo *et al*., 2005a e Henning *et al*., 2006). A maioria dos estudos foram realizados com GB (Malusis e Shackelford, 2002b, Shackelford e Lee, 2003, Meier *et al*., 2014, Dominijanni *et al*., 2018 e Rahman *et al*., 2022), onde o comportamento de membrana é, comparativamente, muito mais expressivo, por se tratar de um material em que a percentagem de bentonite é muito superior à utilizada nas misturas SB. Entendeu-se, por isso, que se justificaria apresentar alguns desses estudos, que avaliaram o comportamento de membrana da bentonite em situações diversas. Para além destes trabalhos, também se apresentam dois estudos (Bohnhoff *et al*., 2014 e Bohnhoff e Shackelford, 2015) com uma bentonite modificada, o compósito bentonite-polímero (CBP), e um estudo (Kang e Shackelford, 2010) que utilizou um solo argiloso natural misturado com uma bentonite sódica natural.

Com o objetivo de verificarem se as misturas SB exibiam comportamento de membrana, Yeo *et al*. (2005a) procederam à determinação do coeficiente de eficiência químico-osmótica de duas misturas SB, em presença de uma solução aquosa com 3,88 mM de KCl. Numa das misturas SB foi utilizado um solo argiloso natural, pouco plástico, com 89% de finos (≤ 0,075 mm) e 52% de fração argilosa (≤ 0,005 mm, e não ≤ 0,002 mm, como é comum em geotecnia). Na outra mistura foi utilizada uma areia mal graduada e 5% de bentonite sódica. A cada solo-base foi adicionada uma suspensão bentonítica, resultante da mistura de 5% de bentonite e 95% de água da rede, até se obter uma mistura SB com o valor de abaixamento de 100 mm.

Os ensaios para avaliar o comportamento de membrana das duas misturas SB foram realizados de acordo com o procedimento e o aparelho propostos por Malusis *et al*. (2001). Ambos os provetes, com diâmetro de 71,1 mm, e alturas de 10 mm e de 11 mm, foram preparados com as duas misturas SB referidas no parágrafo anterior. Antes de se iniciar o ensaio de membrana, os provetes foram

percolados com água desmineralizada, sob contrapressão e com gradiente hidráulico ≤ 30, até se atingir a saturação das misturas SB e serem eluviados os sais solúveis, neste caso, pelo motivo anteriormente mencionado: aumentar o comportamento de membrana das duas misturas SB. A fase de eluviação manteve-se até que a CE do efluente fosse ≤ 60% da CE da solução aquosa inicial, com 3,88 mM de KCl, cujo valor era de 58,7 mS/m. No final da fase de saturação e de eluviação, o sistema foi fechado, e a água desmineralizada passou a alimentar, por um período de cinco dias, os circuitos existentes na base e no topo de cada provete, para se estabelecer um referencial de diferença de pressão constante. Durante a realização do ensaio de membrana, a solução de 3,88 mM de KCl passou a alimentar o circuito existente no topo do provete, ou seja, C_{0t} = 3,88 mM KCl, enquanto na base do provete se manteve a água desmineralizada, ou seja, C_{0b} = 0. Depois da pressão químico-osmótica induzida ter atingido um regime permanente, o provete foi consolidado até a sua altura diminuir em 1 mm, mantendo-se a circulação das duas soluções aquosas nas extremidades dos provetes, até a diferença de pressão químico-osmótica induzida através do provete atingir um novo regime permanente, permitindo, assim, a obtenção de um novo valor para ω. Este procedimento foi repetido duas vezes para proporcionar a determinação de três valores de ω para cada mistura SB, que correspondem a três alturas e a três índices de vazios diferentes em cada provete das misturas SB.

Os resultados obtidos mostraram que ambas as misturas SB exibiam comportamento de membrana, variando os valores de ω entre 0,018 e 0,024, no caso do solo argiloso natural, e entre 0,118 e 0,166, no caso da mistura SB de areia+5%bentonite. Os valores mais elevados de ω na mistura de areia+5%bentonite ilustram a importância das características mineralógicas do solo nas misturas SB, o que é coerente com o anteriormente exposto. Com efeito, enquanto na mistura SB de areia+5%bentonite, a quantidade de bentonite sódica era de 7,20%, no solo argiloso natural era de apenas 2,12%. Por outro lado, também foi observado, como esperado, que os valores de ω aumentavam com a diminuição da altura do provete e do índice de vazios.

Considerando que os resultados obtidos no estudo indicaram a provável existência de comportamento de membrana nas duas misturas SB estudadas, o seu significado no fluxo total do líquido, q (= $q_h + q_\pi$), de uma solução aquosa através de uma BVSB foi ilustrado por Yeo *et al*. (2005a) com recurso às condições representadas esquematicamente na Figura 6.20. No exemplo analisado, tanto a espessura, L, como a perda de carga através da BV, foram consideradas iguais a 1 m, resultando num gradiente hidráulico, i, igual a um, direcionado para o exterior da área contaminada, ou seja, Δh = -1 m, i = 1 m (Figura 6.20a), ou para o seu interior, ou seja, Δh = 1 m, i = -1 m (Figura 6.20b). Tendo por base as condições dos ensaios de membrana que permitiram a determinação de ω, $\Delta\pi$ foi considerado igual a -18,9 kPa, assumindo que a diferença de concentração através da BV era de 3,88 mM de KCl, da qual resulta um gradiente químico-osmótico, i_π, de -1,93.

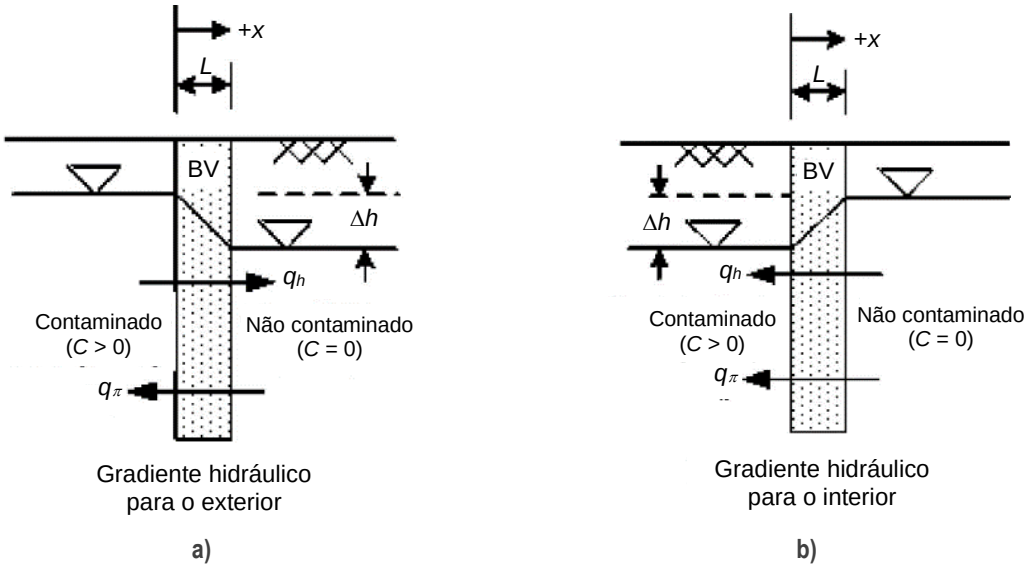


Figura 6.20 – Representação esquemática de uma BVSB ilustrando o efeito do fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, devido ao comportamento de membrana semipermeável (adaptada de Yeo *et al*., 2005a)

A Figura 6.21 mostra a variação da relação entre o fluxo total do líquido, q (= $q_h + q_\pi$), e o fluxo hidráulico do líquido, q_h, ou seja, q/q_h, em função da tensão de confinamento, σ. Na ausência de comportamento de membrana, $\omega = 0$ e $q/q_h = 100\%$.

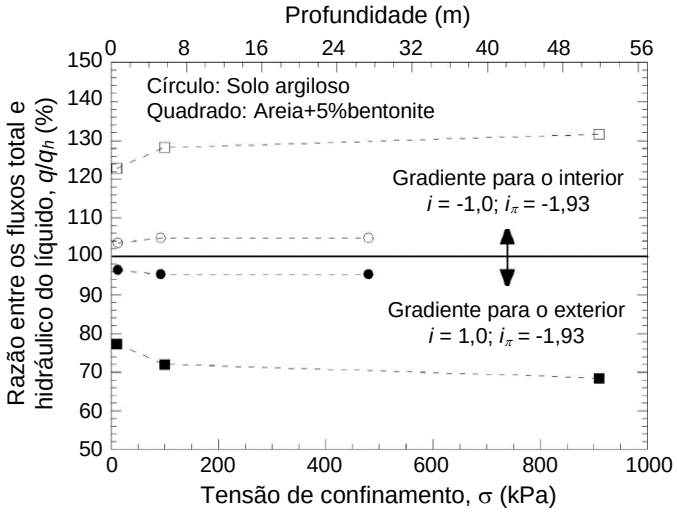


Figura 6.21 – Razão entre os fluxos líquidos total e hidráulico numa BVSB de 1 m de espessura com gradientes hidráulicos unitários que promovem o fluxo do líquido para o interior ou para o exterior da área contaminada (adaptada de Yeo *et al*., 2005a)

Numa BV com comportamento de membrana, o fluxo químico-osmótico do líquido resulta numa redução do fluxo total do líquido através da BV, ou seja, $q/q_h < 100\%$ (Figura 6.21), no caso de o gradiente hidráulico promover o fluxo do líquido para o exterior da área contaminada (Figura 6.20). No caso de o gradiente hidráulico promover o fluxo do líquido para o interior da área contaminada e contribuir para o fluxo total do líquido, $q/q_h > 100\%$. A Figura 6.21 mostra, também, que devido ao aumento de ω com o aumento de σ, a razão dos fluxos q/q_h tende a aumentar quando o sentido do fluxo hidráulico é para o interior da área contaminada, e a diminuir quando o sentido do fluxo hidráulico é para o exterior da área contaminada. Observa-se, igualmente, que, para um dado σ, a redução do

fluxo total do líquido é maior na mistura SB de areia+5%bentonite do que na mistura SB com o solo argiloso natural, porque ω é maior na mistura SB de areia+5%bentonite do que na mistura SB com o solo argiloso natural.

De acordo com Henning *et al*. (2006), os resultados de Yeo *et al*. (2005a) foram a primeira evidência quantitativa do comportamento de membrana nas misturas SB. Contudo, salientaram que as conclusões foram retiradas utilizando misturas SB preparadas em laboratório. Com o objetivo de avaliar se as misturas SB preparadas no campo também exibiam comportamento de membrana, Henning *et al*. (2006) procederam à amostragem de duas misturas SB, recolhidas nos locais onde estavam a ser construídas as respetivas BVSB. Em ambos os casos, as misturas SB foram produzidas a partir de solos arenosos, provenientes da escavação das valas, e da adição de 3% a 4% de bentonite de sódio. De modo que as duas misturas atingissem um valor de abaixamento entre 100 mm e 150 mm, ambas foram misturadas com uma suspensão bentonítica (não era especificada a percentagem água:bentonite).

O procedimento de ensaio utilizado para avaliar o comportamento de membrana semipermeável foi o proposto por Malusis *et al*. (2001). Os provetes preparados a partir das duas misturas SB foram percolados, inicialmente, com água desmineralizada, tendo por objetivo: 1) determinar a *k* das misturas, e 2) eluviar os sais solúveis existentes, para promover o aumento do seu comportamento de membrana. A eluviação continuou até que a CE do efluente atingisse 50% da CE da solução aquosa utilizada no ensaio. Este procedimento é semelhante ao utilizado no trabalho de Yeo *et al*. (2005a), e considerou que pode haver eluviação no campo quando a BV é construída a jusante da pluma de contaminação. Salvaguardaram, no entanto, que concentrações elevadas de sais solúveis no meio poroso pode traduzir-se na redução, ou mesmo na eliminação, do comportamento de membrana semipermeável da mistura SB utilizada na construção da BV (Shackelford e Lee, 2003).

Após o estabelecimento do referencial de diferença de pressão constante com a circulação da água desmineralizada no topo e na base dos provetes, a água desmineralizada na base dos provetes foi substituída por uma solução aquosa contendo entre 11,1 mM e 14,0 mM de KCl. O coeficiente de membrana químico-osmótico, ω_0, ou seja, utilizando a diferença entre as concentrações iniciais do soluto, C_{0b}-C_{0t}, obtido no ensaio de membrana realizado na mistura SB1 foi de 0,00374, e na mistura SB2 foi de 0,0183. Considerando a diferença entre a média das concentrações do soluto nos limites superior e inferior dos provetes, $C_{b,med}$-$C_{t,med}$, o coeficiente de membrana químico-osmótico, ω_{med}, foi de 0,00687, na mistura SB1 e de 0,024, na mistura SB2. Verifica-se, portanto, que as duas misturas SB exibiram comportamento de membrana, e, consistente com o referido na secção 6.4.4.4, $\omega_0 < \omega_{med}$. Posteriormente, foram ensaiados três provetes de cada mistura SB, com índice de vazios diferentes, para avaliar a sua influência no comportamento de membrana semipermeável. A Figura 6.22 mostra a variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω_0 (designado “Inicial” na figura) e ω_{med}, (designado “Média” na figura) em função do índice de vazios, *e*, nas misturas SB1 (Figura 6.22a) e SB2 (Figura 6.22b). A influência da redução de *e* no valor de ω foi maior na mistura SB1 do que na mistura SB2.

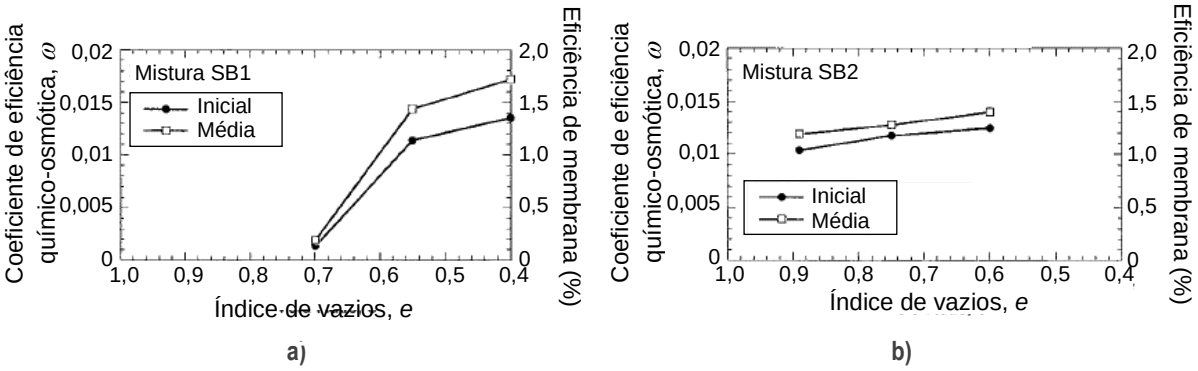


Figura 6.22 – Variação do coeficiente de membrana químico-osmótica em função do índice de vazios nas duas misturas SB considerando a diferença entre as concentrações iniciais e médias do soluto na base e no topo do provete, em regime permanente (adaptada de Henning *et al*., 2006)

A Figura 6.23 compara os valores de ω obtidos por Henning *et al*. (2006) com os obtidos por Yeo *et al*. (2005a) e Olsen (1969; citada em Henning *et al*., 2006). Henning *et al*. (2006) atribuíram as diferenças entre os valores de ω, em parte, à diferença de teor em argila em cada mistura SB. Enquanto Olsen (1969; citada em Henning *et al*., 2006) utilizou uma caulinite, e Yeo *et al*. (2005a) uma mistura SB com areia+7,2%bentonite de sódio, no estudo de Henning *et al*. (2006) as duas misturas SB eram constituídas pelo solo arenoso e 3% a 4% de bentonite de sódio. Henning *et al*. (2006) admitiram, igualmente, que as diferenças entre os valores de ω possam estar relacionadas com a utilização de procedimentos diferentes na preparação das misturas SB e com as concentrações dos solutos. Com base nos valores obtidos para ω nas duas misturas SB, e seguindo um raciocínio semelhante ao de Yeo *et al*. (2005a), Henning *et al*. (2006) verificaram que o fluxo total do líquido através de uma BV construída com uma das misturas SB seria reduzido entre 1% e 10% e com a outra mistura SB entre 7% e 8%, dependendo do índice de vazios, concluindo que o efeito do comportamento de membrana nas BVSB pode ser relevante, mesmo quando a eficiência de membrana químico-osmótica é relativamente reduzida.

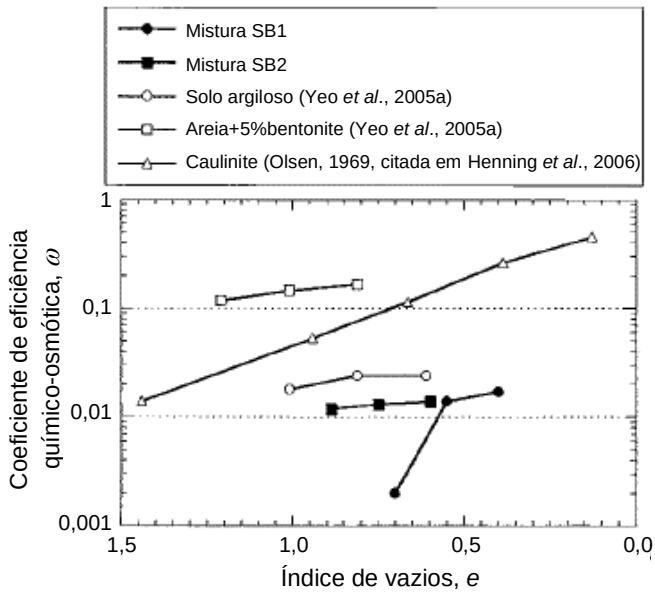


Figura 6.23 – Variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função do índice de vazios e sua comparação com valores apresentados na bibliografia (adaptada de Henning *et al*., 2006)

Kang e Shackelford (2010) compararam o comportamento de membrana de uma argila natural (AgN), tipicamente utilizada na construção das barreiras minerais de confinamento dos aterros de resíduos, com uma mistura desta argila e 5% de bentonite de sódio (AgN+5%BNa). Os resultados obtidos no estudo são relevantes, atendendo a que este tipo de materiais também é utilizado nas misturas SB das BV.

Tanto a AgN como a mistura AgN+5%BNa foram compactadas para produzir provetes com 103 mm de diâmetro e 29,1 mm de altura. A utilização de provetes com esta altura foi justificada com a necessidade de reduzir o tempo de realização dos ensaios de membrana, que são muito demorados pela reduzida *k* do material. O teor em água e o peso volúmico seco considerados para compactar os provetes utilizados nos ensaios de membrana foram definidos a partir dos provetes em que obteve *k* inferior a 1×10^{-9} m/s nos ensaios de permeabilidade previamente realizados.

As soluções aquosas utilizadas na realização dos ensaios de membrana foram preparadas com quatro concentrações diferentes de KCl: 3,9 mM, 8,7 mM, 20 mM e 47 mM. A AgN foi percolada, sequencialmente, com as soluções aquosas seguintes: 3,9 mM, 8,7 mM e 47 mM de KCl. Em todos os outros ensaios, num total de cinco, foram utilizados provetes da mistura AgN+5%BNa. Um dos provetes foi ensaiado, sequencialmente, com as soluções aquosas de 3,9 mM e 8,7 mM de KCl, o segundo provete foi ensaiado com a solução de 3,9 mM, o terceiro com a solução de 8,7 mM, e os dois restantes com a solução de 20 mM de KCl.

Os ensaios de membrana foram realizados seguindo o método e os procedimentos desenvolvidos por Kang e Shackelford (2009), conforme descrição anterior. Previamente à realização dos ensaios de membrana, os provetes foram percolados com água desmineralizada para: a) eluviar os sais solúveis do solo e aumentar o potencial dos materiais ensaiados apresentarem comportamento de membrana, b) saturar os provetes antes dos ensaios de membrana, e c) avaliar a *k*. Esta fase do ensaio foi realizada num permeâmetro de parede rígida, no final da qual, os provetes foram transferidos para o equipamento onde foi realizado o ensaio de membrana. Na AgN, a *k* foi de $1,5 \times 10^{-10}$ m/s e nos cinco provetes da mistura AgN+5%BNa a *k* variou entre $5,2 \times 10^{-11}$ m/s e $9,6 \times 10^{-11}$ m/s. No que se refere à eluviação dos sais solúveis, a percolação manteve-se até que o valor de CE no efluente fosse uma fração da CE da solução aquosa com menor concentração de KCl. Na AgN, o provete foi percolado durante 99 dias, obtendo-se uma CE no efluente de 20,6 mS/m, que corresponde a 36,7% da CE da solução de 3,9 mM de KCl. Nos provetes de AgN+5%BNa, a duração da fase de eluviação variou entre 145 dias e 244 dias, situando-se os valores de CE entre 27,1 mS/m (9,8%) e 72,0 mS/m (26,0%). Apesar da utilização de um gradiente hidráulico de 204, muito superior ao máximo recomendado, que, por exemplo, nas normas ASTM D5084 e ASTM D7100 é limitado a 30, o tempo de eluviação que seria necessário para se alcançar o valor de CE pretendido, era, mesmo assim, demasiado elevado.

A fase do ensaio de membrana iniciou-se com a circulação de água desmineralizada nos circuitos situados no topo e na base do provete, e continuou até ao estabelecimento de uma pressão diferencial de base constante. Na fase de avaliação da eficiência de membrana químico-osmótica, a água desmineralizada no topo do provete foi substituída pelas soluções aquosas de KCl, mantendo-se a circulação da água desmineralizada no circuito situado na base do provete. A duração do ensaio para

se atingirem valores estabilizados de CE nos efluentes recolhidos nos circuitos situados no topo e na base de cada provete variou entre 7 dias e 14 dias. Segundo Kang e Shackelford (2010), esta duração é superior ao habitualmente necessário, tipicamente $\leq$ 7 dias, em ensaios de membrana que foram realizados com GB. A maior duração dos ensaios de membrana realizados por Kang e Shackelford (2010) deve estar relacionada, segundo os autores, com a maior altura dos provetes ensaiados, ou seja 29,1 mm, comparativamente com a espessura dos GB, da ordem de 10 mm.

A Figura 6.24 e a Figura 6.25 mostram os coeficientes de eficiência químico-osmótica obtidos, ω_0 e ω_{med}, respetivamente, em função do tempo, nos ensaios realizados com a AgN e com a mistura AgN+5%BNa. A AgN mostrou comportamento de membrana fraco, com os valores mais baixos ($0{,}003 < \omega_0 < 0{,}013$; $0{,}004 < \omega_{med} < 0{,}014$) associados à concentração de KCl mais elevada, enquanto a mistura AgN+5%BNa apresentou comportamento de membrana que variou entre relevante, com a solução de 3,9 mM de KCl ($0{,}726 < \omega_0 < 0{,}763$; $0{,}932 < \omega_{med} < 0{,}973$), mediano, com a solução de 8,7 mM de KCl ($0{,}172 < \omega_0 < 0{,}354$; $0{,}196 < \omega_{med} < 0{,}389$), e insignificante, com a solução de 20 mM KCl ($0{,}006 < \omega_0 < 0{,}027$; $0{,}006 < \omega_{med} < 0{,}030$). A diminuição da eficiência de membrana com o aumento da concentração da solução aquosa confirma o observado noutros estudos (Malusis *et al*., 2001; Shackelford e Lee, 2003; Shackelford *et al*., 2003), e foi atribuída ao aumento da concentração do soluto no meio poroso, devido à difusão do soluto, a que está associada a redução da espessura, ou eventual colapso, da DCD das partículas de argila. No caso da mistura AgN+5%BNa ensaiada com a solução de menor concentração, ou seja 3,9 mM de KCl, o comportamento de membrana aproximou-se da membrana ideal, com ω_{med}. À semelhança do que já vem sendo mencionado, os valores de ω_{med} foram superiores aos valores de ω_0, embora as diferenças entre os dois parâmetros diminuam com o aumento da concentração de KCl na solução aquosa. A comparação dos registos obtidos em ensaios realizados com a mesma solução aquosa, ou seja, 3,9 mM de KCl (Figura 6.25a e Figura 6.25b) e 20 mM de KCl (Figura 6.25d e Figura 6.25e), permitiu a Kang e Shackelford (2010) concluírem que houve repetibilidade nos ensaios realizados.

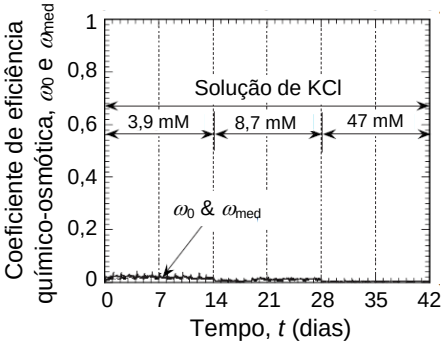


Figura 6.24 – Variação dos coeficientes de eficiência químico-osmótica ω_0 e ω_{med} em função do tempo na argila natural compactada (adaptada de Kang e Shackelford, 2010)

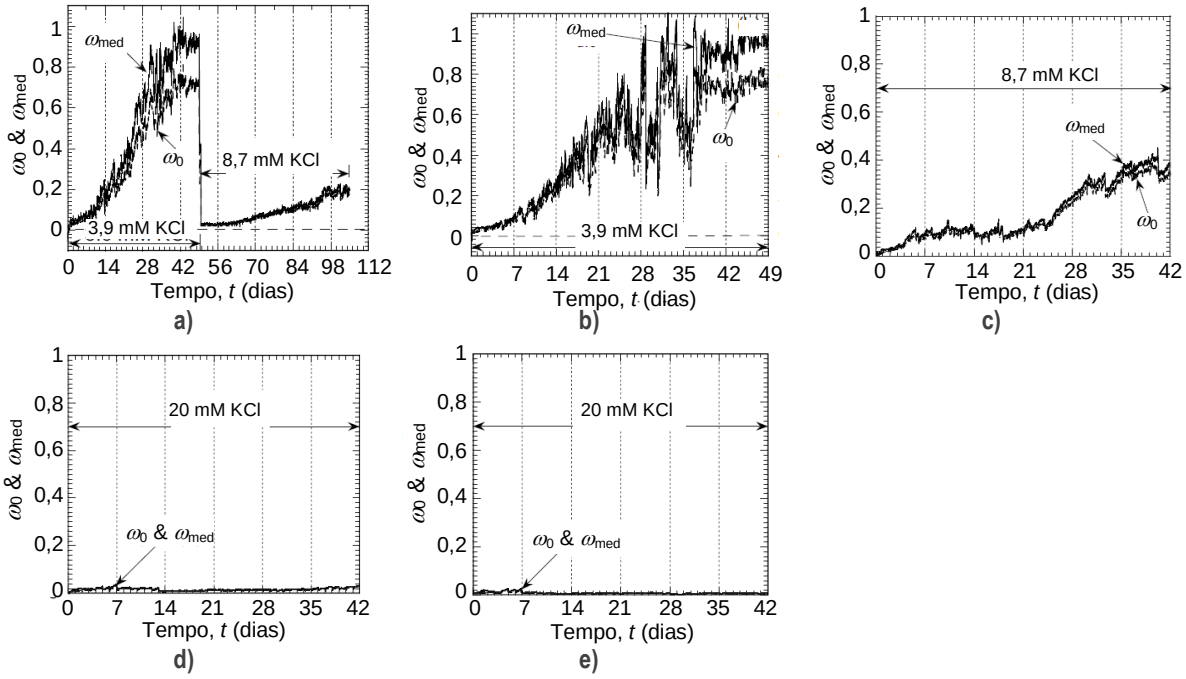


Figura 6.25 – Variação dos coeficientes de eficiência químico-osmótica ω_0 e ω_{med} em função do tempo na mistura da argila natural com 5% de bentonite de sódio, compactada (adaptada de Kang e Shackelford, 2010)

Kang e Shackelford (2010) compararam os resultados obtidos com os de outros estudos (Malusis e Shackelford, 2002b; Kang e Shackelford, 2009), em que os ensaios foram realizados com provetes de GB e soluções aquosas com concentrações de KCl idênticas (Figura 6.26). Os valores de ω obtidos por Kang e Shackelford (2010) com a mistura AgN+5%BNa, quando a solução foi de 3,9 mM de KCl, foram superiores aos obtidos com os GB, contudo, com o aumento da concentração de KCl na solução aquosa, os valores de ω diminuíram mais rapidamente na mistura AgN+5%BNa do que nos GB, e para concentrações igual ou superiores a 20 mM de KCl, passaram a ser inferiores. As concentrações a partir das quais o comportamento de membrana é anulado, são menores na mistura AgN+5%BNa, onde variaram entre 11 mM e 20 mM de KCl, do que nos GB, onde variam entre 37 mM e 99 mM de KCl. Kang e Shackelford (2010) atribuíram estas diferenças, em parte, ao teor em bentonite nos GB, que é substancialmente maior do que na mistura AgN+5%BNa. Concluíram, também, considerando o representado na Figura 6.26, que o comportamento de membrana em argilas naturais misturadas com pequenas percentagens de bentonite pode ser relevante quando a concentração química das soluções aquosas é fraca, mas que, em princípio, diminuirá, rapidamente, com o aumento da concentração química das soluções aquosas, a menos que a argila natural seja tratada com maiores percentagens de bentonite de sódio.

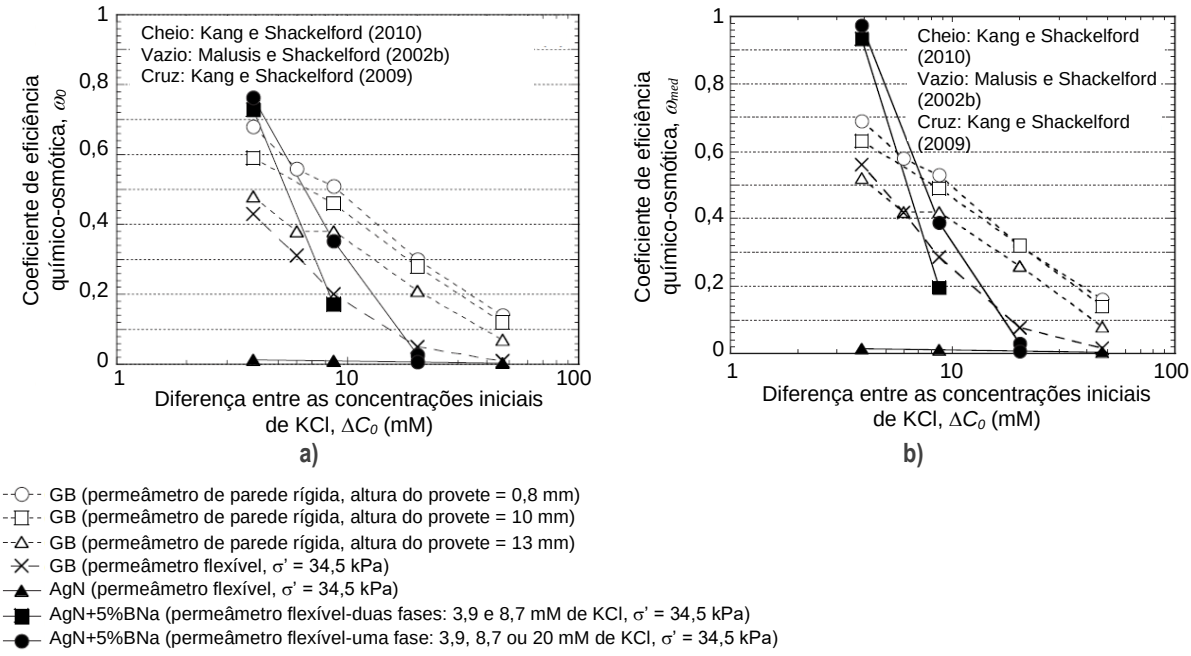


Figura 6.26 – Comparação do coeficiente de eficiência químico-osmótica obtido no estudo com a argila natural e a mistura de argila natural com 5% de bentonite, com o coeficiente de eficiência químico-osmótica obtido com GB em estudos anteriores: a) baseada nas diferenças das concentrações iniciais de KCl nas extremidades dos provetes; e b) baseada nas diferenças das concentrações médias de KCl nas extremidades dos provetes (adaptada de Kang e Shackelford, 2010)

Para ilustrar o significado prático dos resultados do estudo, Kang e Shackelford (2010) simularam a influência do comportamento de membrana da AgN+5%BNa no fluxo total de um lixiviado, q (= $q_h + q_\pi$), através de uma barreira de confinamento basal de um aterro de resíduos (Figura 6.27), em função da concentração de KCl no lixiviado. A simulação foi efetuada para três espessuras diferentes da barreira (L = 0,30 m, 0,61 m e 0,91 m). Observaram que, independentemente da espessura da barreira, o valor de q/q_h aumentava quando a concentração química de KCl no lixiviado era superior a cerca de 8,7 mM, o que significa que a influência do fluxo químico-osmótico, cujo sentido é contrário ao fluxo hidráulico do lixiviado, no fluxo total do lixiviado, diminuía para valores da concentração química do KCl superiores a cerca de 8,7 mM. Também salientaram que, para a mesma concentração de KCl no lixiviado, o valor de q/q_h aumentou com o aumento da espessura da barreira. Esta constatação é menos evidente que a anterior. Porém, admitindo que a eficiência de membrana químico-osmótica é independente da espessura da barreira, o efeito do aumento da espessura da barreira traduzir-se-á por um aumento da carga hidráulica que é suficiente para diminuir o efeito do contra-fluxo químico-osmótico. Evidenciaram, igualmente, que para concentrações inferiores a 10 mM de KCl, o fluxo químico-osmótico do líquido, q_π, era superior ao fluxo hidráulico do lixiviado, q_h, de tal modo que não há fluxo de lixiviado a sair na base da barreira, ou seja, $q_\pi > q_h$, e $q < 0$. No caso da concentração de KCl no lixiviado ser igual a 20 mM, existe algum fluxo de lixiviado a sair na base da barreira, porque o fluxo químico-osmótico do lixiviado é menor do que o fluxo hidráulico do lixiviado, ou seja, $q_\pi < q_h$, e $q > 0$. Contudo, o fluxo que sai ainda é reduzido pelo contra-fluxo químico-osmótico, de tal modo que $q < q_h$. Pelas razões já expostas, se a concentração do lixiviado anular o efeito de membrana da barreira, $q = q_h$.

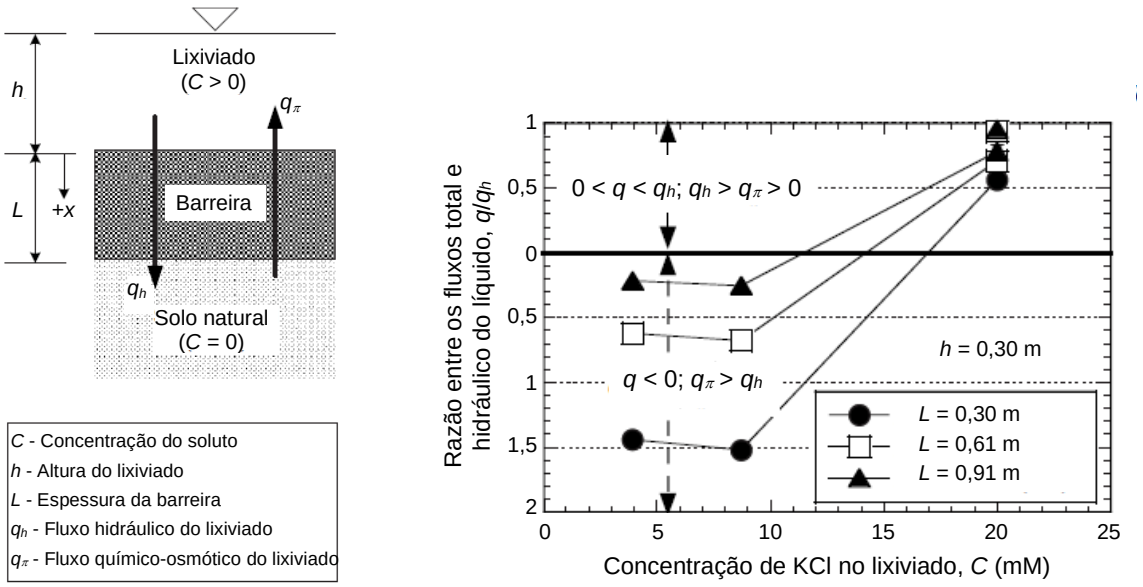


Figura 6.27 – Efeito do contra-fluxo químico-osmótico na barreira construída com a mistura de argila+5%bentonite em função da concentração de KCl no lixiviado, para diferentes espessuras da barreira (adaptada de Kang e Shackelford, 2010)

Bohnhoff *et al*. (2014) avaliaram a capacidade do CBP, descrito no Capítulo 3, manter o comportamento de membrana quando exposto a concentrações químicas crescentes de soluções aquosas de $CaCl_2$: 5 mM, 10 mM e 20 mM. Na realização dos ensaios foram adotados os equipamentos e os procedimentos desenvolvidos por Malusis (2001), que utilizou a célula de parede rígida, e por Kang (2008), que propôs a utilização da câmara de parede flexível. Na célula de parede rígida, a altura do provete era de 10,4 mm, com uma porosidade de 0,87. Na câmara de parede flexível, o provete foi consolidado com uma tensão efetiva de 103 kPa, a que correspondia uma porosidade de 0,94 (durante a circulação das soluções, a porosidade final diminuiu para 0,78 devido à drenagem do provete durante o período de substituição das soluções utilizadas). Tanto o provete na célula rígida, como o provete na câmara flexível, foram percolados, inicialmente, com água desmineralizada durante, respetivamente, 13 dias e 246 dias, para a eluviação dos sais solúveis presentes. Contudo, os volumes de efluente recolhidos foram insuficientes para permitir a medição da CE. O reduzido volume de efluente recolhido deveu-se à fraca *k* do CBP à água desmineralizada (< 3 x 10^{-11} m/s) e à colmatação do sistema devido à existência de um excesso de polímero. O ensaio de membrana foi, por isso, realizado sem a eluviação prévia dos sais solúveis, contrariamente à maioria dos estudos recolhidos na bibliografia consultada. Pelas razões referidas, anteriormente, estas condições são menos favoráveis à exibição de comportamento de membrana semipermeável.

A Figura 6.28a e a Figura 6.28b mostram as diferenças de pressão químico-osmótica medidas nos ensaios de membrana realizados na célula de parede rígida e na câmara de parede flexível, respetivamente. Na Figura 6.28a importa salientar que após a substituição da solução de 5 mM de $CaCl_2$ pela solução de 10 mM de $CaCl_2$, a diferença de pressão químico-osmótica diminuiu constantemente, com variação abrupta 70 dias após aquela substituição. Ao fim de 154 dias de ensaio, ou seja, 143 dias após a substituição da água desmineralizada pela solução de 5 mM de $CaCl_2$, e 76 dias após a substituição da solução de 5 mM de $CaCl_2$ pela solução de 10 mM de $CaCl_2$, a diferença

de pressão químico-osmótica atingiu o valor zero, pelo que $\omega = 0$. Segundo Bohnhoff *et al*. (2014), a percolação preferencial da solução aquosa entre o provete e a parede rígida da célula, devido à retração do provete, terá sido responsável pela rápida diminuição de ΔP no CBP ensaiado na célula de parede rígida. No ensaio de membrana realizado com a câmara de parede flexível (Figura 6.28b), observa-se que durante a circulação da solução aquosa de 10 mM de $CaCl_2$, a diferença de pressão químico-osmótica diminuiu de 20,4 kPa para 8,3 kPa ($\omega = 0{,}11$). A diminuição foi atribuída, tanto à difusão do Ca através do provete e à subsequente contração ou colapso da DCD da bentonite no CBP, como à retração do polímero, devido ao aumento da concentração de Ca no meio poroso. O facto de não ter havido anulação do comportamento de membrana na fase de utilização da solução aquosa de 10 mM de $CaCl_2$, reforçou as razões apresentadas para explicar os resultados obtidos no ensaio realizado com a célula de parede rígida. A circulação da solução aquosa de 20 mM de $CaCl_2$, apenas utilizada na câmara de parede flexível, mostrou que ao fim de 285 dias de ensaio, tanto a diferença de pressão químico-osmótica, ΔP, como ω, eram aproximadamente iguais a zero.

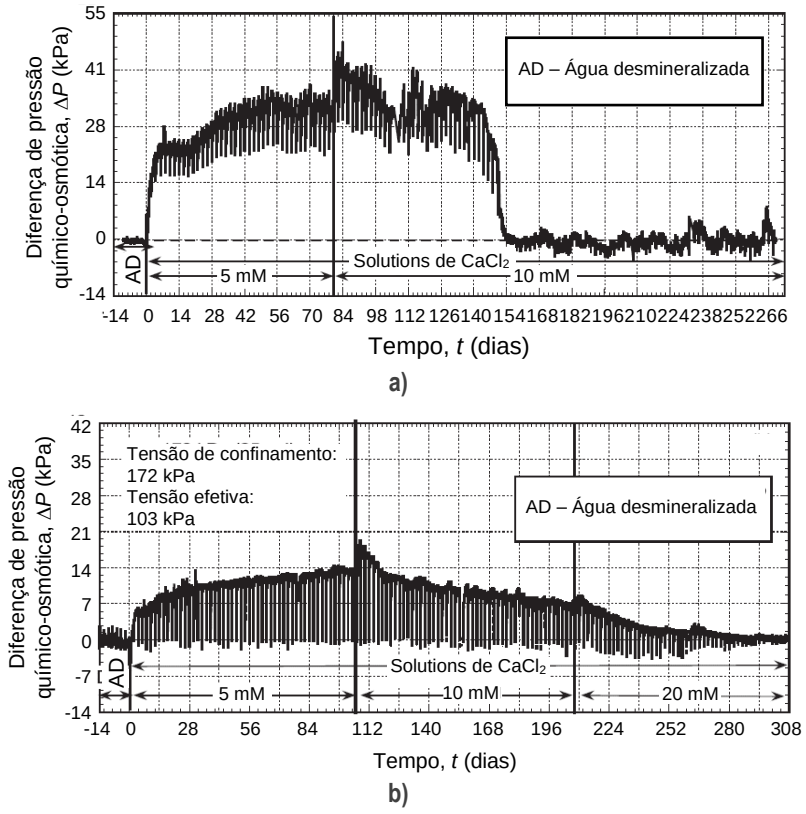


Figura 6.28 – Diferenças de pressão químico-osmóticas medidas nos provetes do compósito bentonite-polímero durante o ensaio de membrana: a) célula de parede rígida; e b) câmara de parede flexível (adaptada de Bohnhoff *et al*., 2014)

Para avaliar a possível correlação entre a difusão do Ca em regime permanente e a anulação do comportamento de membrana do CBP, foi determinado o tempo de ensaio necessário para se atingir a difusão dos iões Cl e Ca em regime permanente, utilizando o procedimento do tempo de atraso, anteriormente descrito. No ensaio de membrana efetuado na câmara de parede flexível, o tempo de ensaio para a difusão das duas espécies químicas atingirem o regime permanente correlacionou-se

bem com o tempo necessário para haver a anulação do comportamento de membrana. No ensaio de membrana realizado na célula de parede rígida, o tempo necessário para se atingir a difusão dos iões Cl e Ca em regime permanente não se correlacionou com o tempo em que se registou a anulação do comportamento de membrana. No ensaio de membrana, a difusão dos iões Cl e Ca em regime permanente ocorreu após 84 dias e 96 dias, respetivamente, enquanto a anulação do comportamento de membrana foi alcançada ao fim de 76 dias, indicando que a capacidade do CBP restringir a migração do soluto foi anulada antes dos iões Cl e Ca alcançarem a difusão em regime permanente.

Bohnhoff *et al*. (2014) compararam os valores que obtiveram para ω nos dois provetes ensaiados na célula de parede rígida e na câmara de parede flexível, com os obtidos por Shackelford e Lee (2003) num GB, com uma solução aquosa de 5 mM de $CaCl_2$, cujo estudo é apresentado mais à frente, e por Di Emidio (2010), que utilizou soluções aquosas de 1 mM e 5 mM de $CaCl_2$ e provetes preparados a partir de quatro materiais: bentonite de sódio (BNa), bentonite multiexpansiva (MSB), argila com desempenho hidráulico otimizado (*HYPER clay*), e geocompósito bentonítico adensado pré-hidratado (DPH-GCL). Conforme mostra a Figura 6.29, para a mesma concentração de $CaCl_2$ na solução aquosa, o comportamento de membrana dos provetes ensaiados por Bohnhoff *et al*. (2014) foi superior ao observado nos estudos utilizados para comparação. É importante notar que a maior resistência do CBP à degradação do comportamento de membrana com a difusão do Ca se verificou mesmo sem ter havido eluviação dos sais solúveis previamente à realização do ensaio de membrana. Bohnhoff *et al*. (2014) concluíram que, embora as bentonites modificadas sejam promissoras em termos de resistência química à degradação das suas propriedades, o melhoramento pode ser limitado e depender das características da bentonite modificada, dos contaminantes a que estiver exposta e da propriedade que estiver em avaliação. Portanto, previamente à utilização generalizada das bentonites modificadas, concluíram que devem ser realizados ensaios caso a caso, utilizando materiais específicos de cada local e condições de ensaio realistas, para avaliar o seu potencial comportamento em aplicações reais.

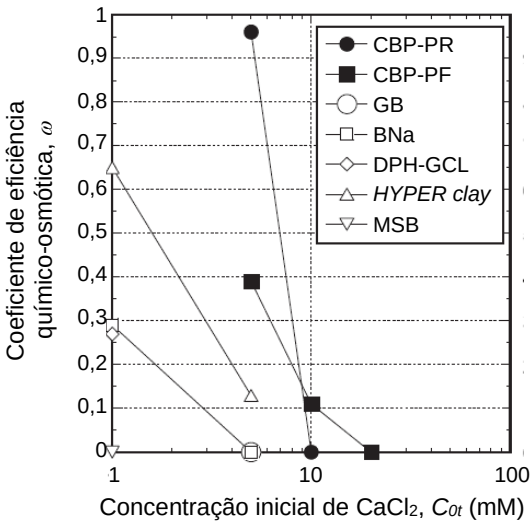


Figura 6.29 – Comparação dos coeficientes de eficiência químico-osmótico obtidos por Bohnhoff *et al*. (2014), representados pelos símbolos a cheio (CBP-PR, parede rígida e CBP-PF, parede flexível) e em estudos anteriores (símbolos vazios) com um GB contendo bentonite sódica natural (Shackelford e Lee, 2003) e uma bentonite de sódio (BNa), uma *HYPER clay*, uma DPH-GCL e uma MSB (Di Emidio, 2010) (adaptada de Bohnhoff *et al*., 2014)

Bohnhoff e Shackelford (2015) procederam à realização de ensaios de membrana com um CBP constituído por 76% de montmorilonite sódica, 15% de quartzo, 7% de plagioclase e 2% de ilite, classificado como uma argila gorda (CH), pela Classificação Unificada dos Solos, e capacidade de troca catiónica (CTC) de 146 cmol(+)/kg. Para além de água desmineralizada, foram utilizadas soluções aquosas com diferentes concentrações de KCl: 4,7 mM, 9,3 mM, 20 mM e 54 mM.

Os ensaios de membrana foram realizados em células de parede rígida (PR), adotando um método similar ao desenvolvido por Malusis (2001), e em câmaras de parede flexível (PF), seguindo um método similar ao desenvolvido por Kang (2008). No topo do provete circularam, sequencialmente, as soluções aquosas com concentrações crescentes, C_{0t}, enquanto na sua base circulou, simultaneamente, água desmineralizada, C_{0b}. Nos ensaios realizados, contrariamente à maioria dos estudos consultados, não se procedeu à eluviação dos sais solúveis previamente à realização dos ensaios de membrana.

O objetivo do estudo foi avaliar o fluxo difusivo de Cl e de K através do CBP e estabelecer a correlação com o comportamento de membrana, bem como verificar se o comportamento do CBP era comparável ao que tem sido observado com a bentonite de sódio.

Com o aumento da concentração de KCl na solução aquosa, verificou-se a diminuição dos valores de ω, o que é consistente com os resultados de outros estudos (Malusis *et al*., 2002b; Kang e Shackelford, 2009; Meier *et al*., 2014). Esta diminuição nos valores de ω resultou num aumento do fluxo de massa do soluto, que se traduziu num aumento do coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_{ω}^{*}, quer do Cl, quer, em particular, do K. O aumento de D_{ω}^{*} com o aumento da concentração da solução, pode ser atribuído a uma diminuição na restrição do soluto devido à diminuição da espessura da DCD.

Os valores de D_{ω}^{*} obtidos para o Cl, em regime permanente, no CBP, são comparados na Figura 6.30a com os valores obtidos por Malusis e Shackelford (2002b) num GB constituído por uma bentonite de sódio natural, cujo estudo também será apresentado nesta secção. Os valores de D_{ω}^{*} obtidos com o Cl no CBP e no GB são semelhantes, com exceção dos valores de D_{ω}^{*} no ensaio efetuado com o CBP na célula de parede rígida (PR2), que são ligeiramente inferiores. Os valores mais baixos de D_{ω}^{*} neste ensaio correlacionam-se com o valor mais elevado que foi obtido para ω no CBP do que no GB. Segundo Bohnhoff e Shackelford (2015), os valores mais baixo de D_{ω}^{*} e mais elevado de ω no CBP relativamente ao GB, com porosidades semelhantes, indica que poderão ter havido outros fatores que contribuíram para os valores de D_{ω}^{*} e de ω no CBP ensaiado em PR2, designadamente, a colmatação dos poros do CBP pelo polímero. Assim, haver, ou não, a eluviação dos sais solúveis no meio poroso, antes de se iniciar o ensaio de membrana, não parece ter tido uma influência significativa na difusão do Cl, em regime permanente, todos os outros fatores sendo iguais (Bohnhoff e Shackelford, 2015). Com o K, que é um ião que reage com o solo, contrariamente ao Cl, observa-se que os valores de D_{ω}^{*} obtidos com o CBP foram inferiores aos obtidos com o GB, em particular, quando as concentrações de KCl eram inferiores a 20 mM KCl, como mostra a Figura 6.30b. Os valores mais baixos de D_{ω}^{*} para o K no CBP do que no GB podem ser atribuídos, em parte, às, provavelmente, maiores quantidades de Na no meio poroso do CBP do que no GB, devido à prévia eluviação dos sais solúveis no GB, que não houve no CBP, o que terá contribuído, devido ao requisito da eletroneutralidade no fluxo difusivo dos

solutos, para não se atingir a difusão do K em regime permanente, devido à troca catiónica com o Na (Bohnhoff e Shackelford, 2015).

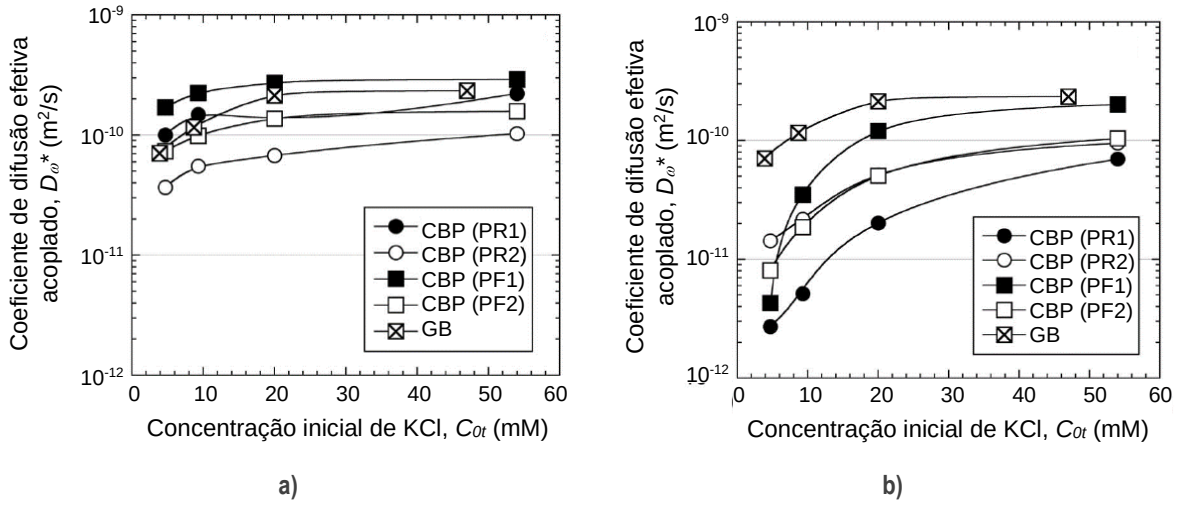


Figura 6.30 – Comparação dos coeficientes de difusão efetiva acoplados, em regime permanente, obtidos com o CBP e com o GB estudado por Malusis e Shackelford (2002b), em função da concentração inicial de KCl na solução de percolação: a) cloreto; e b) potássio (adaptada de Bohnhoff e Shackelford, 2015)

Malusis e Shackelford (2002b) realizaram o ensaio de membrana com um GB de uma bentonite sódica natural, utilizando o equipamento e os procedimentos desenvolvidos por Malusis *et al*. (2001), para avaliarem o coeficiente de eficiência químico-osmótico, ω, e o coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_ω^*, do cloreto de potássio (KCl), depois de se atingir o regime permanente.

Nos quatro ensaios de membrana efetuados foram utilizados provetes com 71 mm de diâmetro e 10 mm de altura, água da rede processada, para apresentar características equivalentes a uma água pura, e soluções aquosas de KCl com concentrações na gama 0,0039 M a 0,047 M (ou seja, 3,9 mM a 47 mM), para avaliar a influência da concentração das soluções aquosas no coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω e no coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_ω^*.

Inicialmente, cada provete foi percolado com a água da rede processada, sob contrapressão, para saturação do GB e remoção do excesso de sais solúveis. Após esta primeira fase, procederam à circulação de água da rede processada, tanto no circuito situado no topo como na base do provete, durante cinco dias, ou seja, quando observaram o estabelecimento de um diferencial de pressão constante. Antes de passar à fase de avaliação do comportamento de membrana do GB, a água da rede processada foi substituída pela solução de KCl (ou seja, $C_{0t} > 0$) no circuito existente no topo do provete, mantendo-se a circulação da água da rede processada (ou seja, $C_{0b} = 0$) na base do provete. No final de cada ensaio de membrana, o provete foi percolado com a solução aquosa de KCl que estava a ser utilizada, até a *k* em regime permanente ser alcançada. Como mostra o Quadro 6.2, os valores obtidos para *k* variaram entre 1,33 x 10^{-11} m/s e 2,06 x 10^{-11} m/s. Após a fase de percolação, a célula foi desmontada para determinar o teor em água e o grau de saturação dos provetes, mostrando o Quadro 6.2 que o grau de saturação se situou entre 96,3% e 99,4%.

Quadro 6.2 – Resumo dos resultados dos ensaios (adaptado de Malusis e Shackelford, 2002b)

Provete	Propriedades do provete				Resultados da difusão				
	n	*k* (m/s)	*S* (%)	ω	C_{0t} (M)	*Soluto*	$\Delta Q_t/\Delta t$ (g/m²/s)	D^*_ω (m²/s)	D^* (m²/s)
1	0,80	$1,65 \times 10^{-11}$	97,0	0,63	0,0039	Cl	$7,84 \times 10^{-7}$	$7,05 \times 10^{-11}$	$7,86 \times 10^{-11}$
						K	$5,38 \times 10^{-7}$	$4,39 \times 10^{-11}$	$5,20 \times 10^{-11}$
2	0,79	$1,33 \times 10^{-11}$	99,4	0,49	0,0087	Cl	$2,82 \times 10^{-6}$	$1,16 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-10}$
						K	$2,43 \times 10^{-6}$	$9,07 \times 10^{-11}$	$9,96 \times 10^{-11}$
3	0,79	$2,06 \times 10^{-11}$	97,5	0,32	0,020	Cl	$1,20 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-10}$	$2,24 \times 10^{-10}$
						K	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-10}$	$2,01 \times 10^{-10}$
4	0,78	$1,48 \times 10^{-11}$	96,3	0,14	0,047	Cl	$3,06 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-10}$	$2,38 \times 10^{-10}$
						K	$2,87 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-10}$	$2,03 \times 10^{-10}$

n - Porosidade; *k* - Condutividade hidráulica com a solução aquosa de KCl; *S* - Grau de saturação final; ω - Coeficiente de eficiência químico-osmótica; C_{0t} - Concentração inicial de KCl; $\Delta Q_t/\Delta t$ - Declive da regressão linear aos dados experimentais depois de alcançado o transporte difusivo em regime permanente; D^*_ω - Coeficiente de difusão efetiva acoplada; D^* - Coeficiente de difusão efetiva.

A Figura 6.31 mostra que com o aumento da concentração inicial de KCl nas quatro soluções aquosas utilizadas, ou seja, 0,0039 M, 0,0087 M, 0,020 M e 0,047 M, se verifica uma diminuição do valor de ω, respetivamente, 0,63, 0,49, 0,32 e 0,14, correspondentes na Figura 6.31 aos pontos identificados como 1, 2, 3 e 4, respetivamente. A diminuição de ω com o aumento da concentração de KCl é consistente com o anteriormente exposto (secção 6.4.2), e designadamente com os resultados de outros estudos (Shackelford *et al*., 2003; Kang e Shackelford, 2010; Meier *et al*., 2014; Dominijanni *et al*., 2018), tendo sido atribuída, à semelhança de outros autores (Malusis *et al*., 2001; Shackelford e Lee, 2003; Shackelford *et al*., 2003; Kang e Shackelford, 2010), à compressão da DCD das partículas de argila, devido ao aumento da concentração iónica no meio poroso. Considerando a variação de ω com a concentração de KCl mostrada na Figura 6.31, a extrapolação para concentrações superiores a 0,047 M sugere que o comportamento de membrana do GB será anulado quando a concentração de KCl for superior a cerca de 0,1 M de KCl (isto é, $\omega \rightarrow 0$ quando $C_{0t} \rightarrow 0,1$ M de KCl).

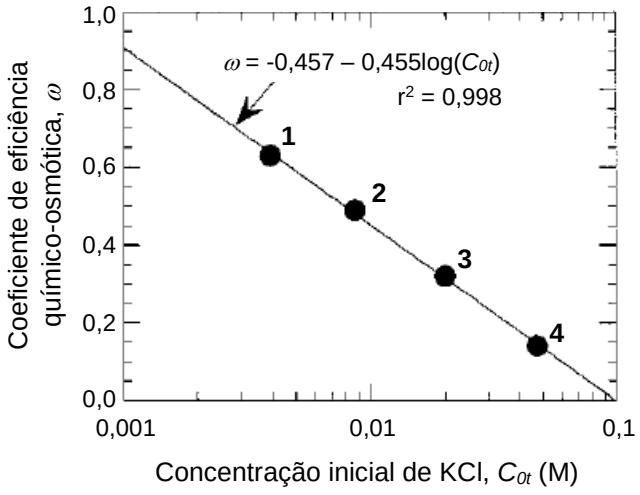


Figura 6.31 – Variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função da concentração inicial de KCl na solução aquosa utilizada nos ensaios de membrana realizados com os quatro provetes do geocompósito bentonítico (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)

A partir da dosagem das concentrações de Cl e de K no efluente procedente do circuito situado na base do provete de GB, ou seja, C_b, foram obtidas as variações de massa acumulada por área unitária, Q_t, em função do tempo, t, para aqueles componentes químicos, como representado na Figura 6.32. Os valores do declive $\Delta Q_t/\Delta t$, correspondentes ao melhor ajustamento da regressão linear aos dados experimentais em que foi alcançado o regime permanente, variaram entre 3,06 x 10^{-5} g/m^2/s e 7,84 x 10^{-7} g/m^2/s para o Cl e entre 2,87 x 10^{-5} g/m^2/s e 5,38 x 10^{-7} g/m^2/s para o K. O aumento de $\Delta Q_t/\Delta t$ com o aumento da concentração inicial, C_{0t}, deve-se ao aumento do fluxo difusivo através do provete. A interceção da reta da regressão linear com o eixo dos x (abcissas) corresponde ao tempo de atraso, t_L, que é muito menor para o Cl, que não é reativo com o meio, do que para o K, considerando as gamas de tempo obtidas, respetivamente, entre 37,8 h e 51,3 h e entre 340 h a 738 h.

No Quadro 6.2 são apresentados os resultados obtidos para o coeficiente de difusão efetiva acoplada, D_ω^* para os componentes Cl e K, tendo por base os respetivos dados apresentados na Figura 6.32. Malusis e Shackelford (2002b) também determinaram o valor do coeficiente de difusão efetiva, D^*, que será igual a D_ω^* quando $\omega = 0$. Devido ao efeito de membrana semipermeável do GB, verifica-se que, em todos os provetes ensaiados, $D_\omega^* < D^*$ (Quadro 6.2 e Figura 6.33a). Como mostra a Figura 6.33b, o erro associado em se considerar a avaliação do coeficiente de difusão efetiva, D^*, nos solos com comportamento de membrana semipermeável aumenta com o aumento do coeficiente de eficiência químico-osmótica. O erro máximo, no entanto, para efeitos práticos, é relativamente pequeno, ou seja, entre cerca de 10%, com base nos dados de Cl, e cerca de 16%, com base nos dados de K.

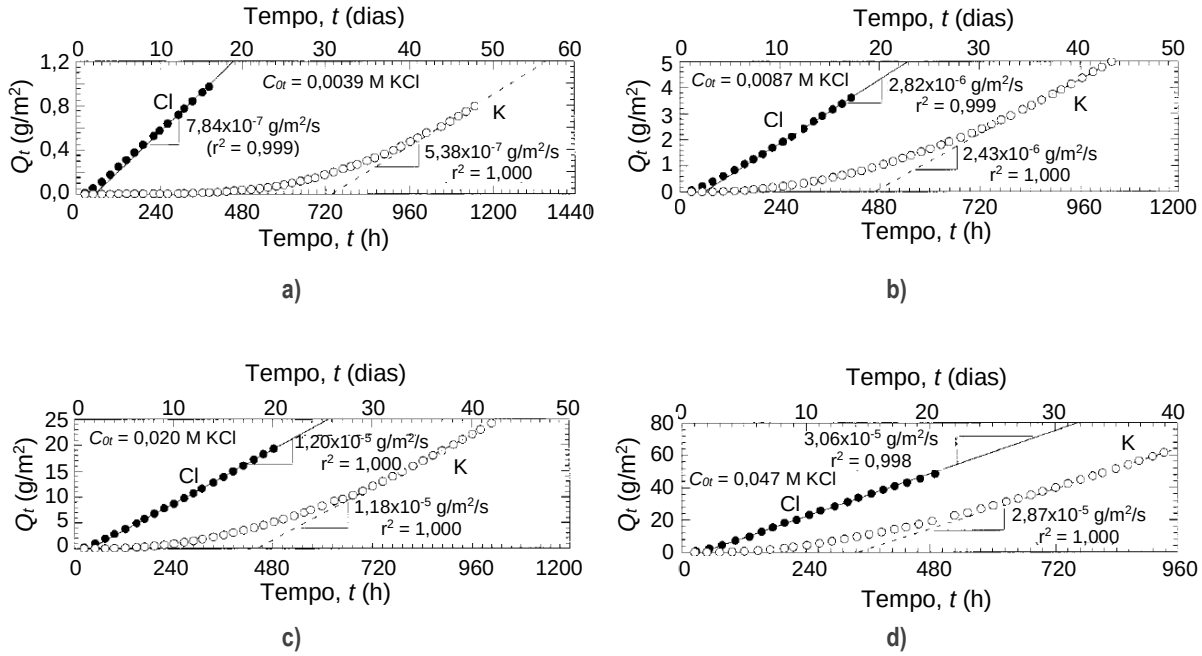


Figura 6.32 – Resultados do ensaio de difusão para Cl e K em termos de massa acumulada por área unitária do provete versus o tempo (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)

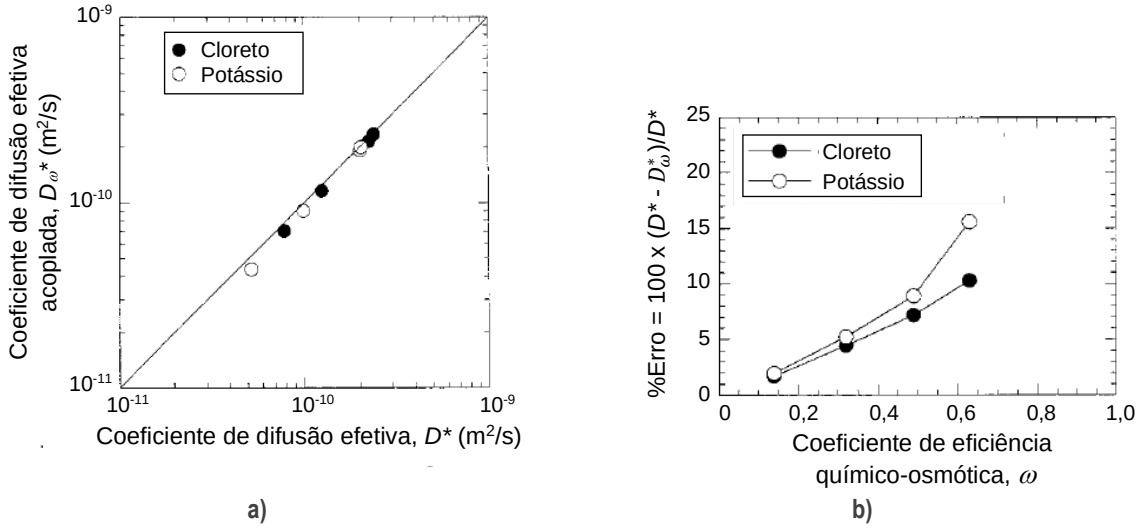


Figura 6.33 – Coeficiente de difusão efetiva e acoplada do cloreto e do potássio: a) comparação dos valores obtidos; e b) erro que resulta de considerar o efeito do acoplamento em função do coeficiente de eficiência químico-osmótica (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)

A Figura 6.34a ilustra a influência do comportamento de membrana do GB no transporte difusivo dos solutos, dada a aparente dependência de D^* e de D_ω^* da concentração inicial de KCl. Com a diminuição da concentração inicial de 0,047 M para 0,0039 M de KCl, o valor de D^* baseado nos dados obtidos para Cl diminui cerca de 300% ((2,38 x 10^{-10} m²/s)/(7,86 x 10^{-11} m²/s) x 100%)). As concentrações mais elevadas do soluto no meio poroso, resultantes do aumento da concentração inicial de KCl, C_{0t}, causa a contração da DCD das partículas de argila, que é responsável pela diminuição da eficiência de membrana químico-osmótica e pelo correspondente aumento de D_ω^*, à medida que mais poros se tornam disponíveis para o transporte do soluto. Se a concentração do soluto for suficientemente elevada para a DCD ser comprimida até ao ponto em que $\omega = 0$, então D_ω^* é igual a D^*, e D_ω^* aproxima-se de um valor máximo. O valor máximo estimado para D_ω^* (= D^*), quando ω = 0, é, com base na extrapolação mostrada na Figura 6.34b, 2,4 x 10^{-10} m²/s. Malusis *et al*. (2002b) compararam os resultados que obtiveram para D_ω^* com os obtidos por Lake e Rowe (2000, citada em Malusis *et al*., 2002b), que ensaiaram um provete de GB com as seguintes concentrações químicas de NaCl: 0,08 M, 0,16 M, 0,60 M e 2 M, observando que o valor de D_ω^* também aumentou com o aumento da concentração inicial da solução aquosa de NaCl.

Do ponto de vista prático, Malusis e Shackelford (2002b) afirmaram que se assume que, em regime permanente, o coeficiente de difusão efetiva é constante e independente da concentração do soluto. Todavia, os resultados obtidos por Malusis *et al*. (2002b) sugerem que a previsão do fluxo difusivo de um soluto, em regime permanente, através de uma barreira argilosa que apresente comportamento de membrana, só pode ser precisa se a análise for baseada no valor de D_ω^* que corresponda à concentração dos contaminantes na solução aquosa. Apesar da concentração inicial dos contaminantes a confinar pela barreira argilosa não ser, eventualmente, conhecida e da realização de ensaios de membrana com diferentes concentrações químicas dos solutos para obter uma tendência de D_ω^* versus a concentração química, como mostrado na Figura 6.34, não ser prático do ponto de vista económico, a previsão do fluxo difusivo do soluto com base num único valor de D_ω^*, provavelmente,

dará lugar a estimativas conservadoras, desde que o valor de D_ω^* utilizado seja obtido com um nível de concentração suficientemente elevado, para o qual o comportamento de membrana da argila é pouco relevante.

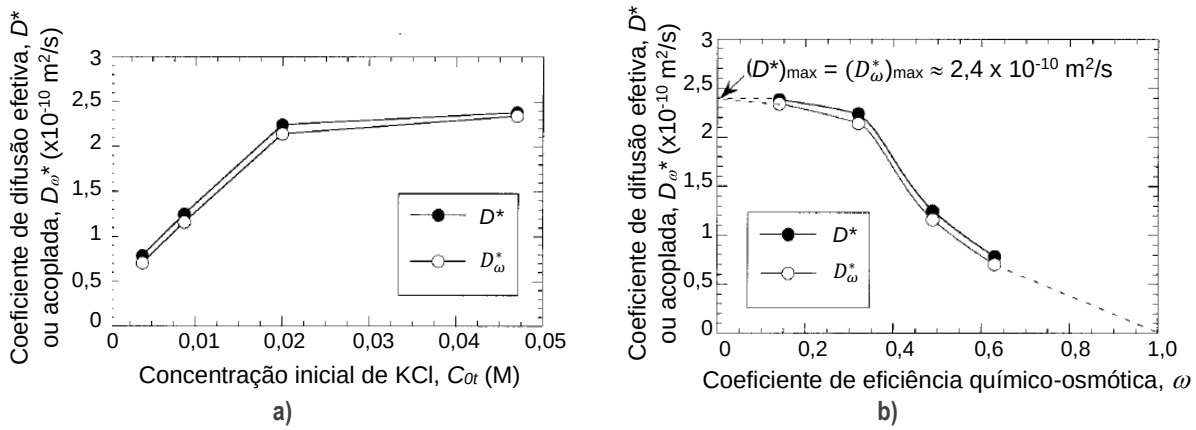


Figura 6.34 – Coeficiente de difusão efetiva *D e acoplado D_ω^* versus: a) concentração inicial de cloreto de potássio; e b) coeficiente de eficiência químico-osmótica (adaptada de Malusis e Shackelford, 2002b)**

Shackelford e Lee (2003) avaliaram a relação entre a migração de uma solução de 5 mM de $CaCl_2$ num GB, em resposta a um gradiente químico, ou seja, por difusão, e a anulação do comportamento de membrana semipermeável do GB. O ensaio de membrana foi realizado de acordo com o método desenvolvido por Malusis *et al*. (2001), utilizando um provete com 71,1 mm de diâmetro e cerca de 5 mm de altura. A solução aquosa utilizada no ensaio de membrana foi preparada dissolvendo $CaCl_2$ em água desmineralizada, de forma a obter-se a concentração pretendida de 5 mM de $CaCl_2$. Esta concentração foi definida de forma a observar-se o comportamento de membrana do GB, considerando os resultados de estudos anteriores (Malusis *et al*., 2001; Malusis e Shackelford, 2002a,b). Por outro lado, o composto $CaCl_2$ foi selecionado com o objetivo de avaliar se o GB exibiria comportamento de membrana quando exposto a um catião divalente de cálcio, Ca, considerando que nos estudos de Malusis *et al*. (2001) e Malusis e Shackelford (2002a,b) foi utilizado o catião monovalente de potássio, K. O efluente da solução de circulação na base do provete foi recolhido para medição da CE e determinação das concentrações de Cl e de Ca, e com estes dados, proceder à determinação do coeficiente de difusão efetiva acoplado das duas espécies químicas. A duração do ensaio foi de 75 dias.

A diferença de pressão químico-osmótica induzida, ΔP, através do provete do GB e a correspondente eficiência de membrana expressa em termos de coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, no período de realização do ensaio, são mostradas na Figura 6.35. Os gráficos mostram que, imediatamente após a substituição da água desmineralizada que circulava no topo do provete, pela solução de 5 mM de $CaCl_2$, ou seja, quando t = 0, a diferença de pressão químico-osmótica induzida aumentou imediatamente e continuou a aumentar, gradualmente, até um valor máximo de cerca de 19,3 kPa (Figura 6.35a), passados 9 dias, que corresponde a um coeficiente de eficiência químico-osmótica máxima, ω_{max}, de 0,52 (Figura 6.35b), isto é, a uma eficiência de membrana de 52%. Após o pico, verifica-se que a diferença de pressão induzida e a correspondente eficiência de membrana químico-osmótica diminuem, gradualmente, até que o comportamento de membrana do GB é anulado ao fim de aproximadamente 35 dias de ensaio.

A diminuição gradual de ΔP depois do pico, como mostra a Figura 6.35a, foi atribuída por Shackelford e Lee (2003), ao colapso da DCD da bentonite sódica do GB, devido ao aumento da concentração do Ca no meio poroso, transportado por difusão. Esta anulação do efeito de membrana com a solução aquosa de 5 mM de $CaCl_2$ não foi observada em ensaios de membrana realizados com soluções monovalentes de 47 mM de KCl (Malusis e Shackelford, 2002b) ou de 10 mM de NaCl (Whitworth e Fritz, 1994).

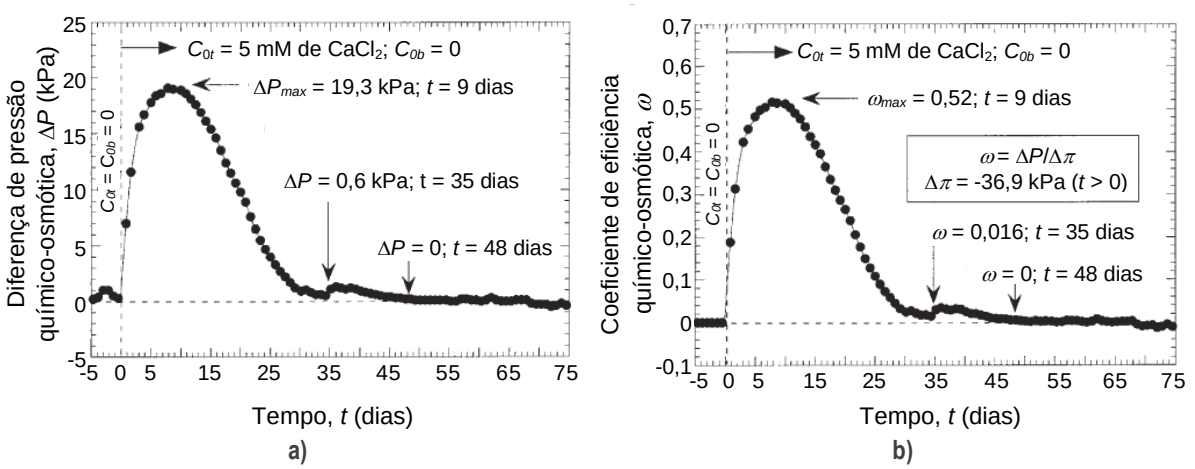


Figura 6.35 – a) Evolução da diferença de pressão químico-osmótica induzida em função do tempo; b) evolução do coeficiente de eficiência químico-osmótica em função do tempo (adaptada de Shackelford e Lee, 2003)

Com base nas concentrações de Cl e de Ca no efluente procedente do circuito situado na base do provete foram determinados os respetivos valores da massa acumulada por área unitária, Q_t, mostrando a Figura 6.36, a sua variação em função do tempo, t. O gráfico mostra que o transporte difusivo de Cl, em regime permanente, foi estabelecido após 20 dias de ensaio, tendo sido necessário 35 dias para o Ca. O tempo de atraso foi menor para o Cl do que para o Ca, como esperado, por ser um ião que não é adsorvido pelo solo, neste caso pela bentonite de sódio, contrariamente ao Ca, que pode permutar, por exemplo, com o sódio, Na. Shackelford e Lee (2003) salientaram que o tempo de ensaio que decorreu até à anulação do efeito de membrana químico-osmótico e ao estabelecimento do transporte difusivo do Ca em regime permanente foram idênticos, ou seja, 35 dias. A coincidência entre os dois instantes proporcionou a primeira evidência direta, segundo Shackelford e Lee (2003), que a anulação do comportamento de membrana da argila terá sido causada pela difusão do Ca.

Os valores do coeficiente de difusão efetiva acoplada D_ω^* obtidos para o Cl e o Ca, foram 1,21 x 10^{-10} m^2/s e 1,10 x 10^{-10} m^2/s, respetivamente. A proximidade entre os dois valores é consistente com a restrição da eletroneutralidade, que requer que os dois valores de D_ω^* sejam idênticos quando é atingido o transporte difusivo em regime permanente.

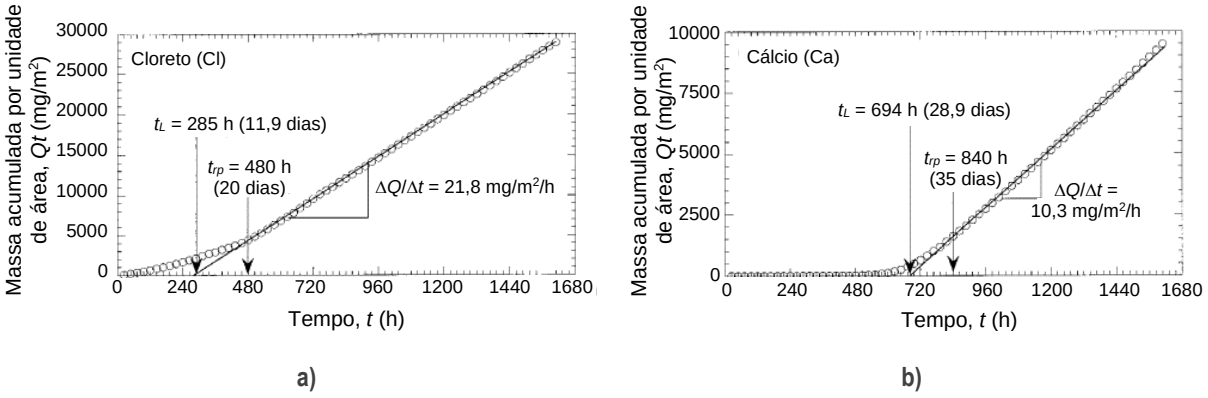


Figura 6.36 – Massa acumulada dos solutos em função do tempo (t_L – tempo de atraso; t_{rp} – tempo de ensaio para alcançar a difusão em regime permanente) (adaptada de Shackelford e Lee, 2003)

Meier *et al*. (2014) referiram-se à apresentação, em estudos anteriores, de uma relação entre ω e $C_{0,med}$, aproximadamente linear, numa escala semi-logarítmica. Nos exemplos mostrados na Figura 6.37, o declive das retas ajustadas por regressão linear corresponde ao índice de membrana químico-osmótica, I_ω, dado pela expressão:

$$I_\omega = \frac{\Delta\omega}{\Delta log\left(C_{0,med}\right)} \tag{6.42}$$

A relação linear semi-logarítmica entre ω e $C_{0,med}$ foi extrapolada para definir o valor da concentração química limite, $C_{0,med;\omega}$, para várias argilas, representando a concentração média para a qual o comportamento de membrana é nulo, ou seja, $\omega = 0$ (Shackelford *et al*., 2003). No entanto, estudos experimentais anteriores que avaliaram o comportamento de membrana com soluções aquosas preparadas a partir de sais monovalentes, não utilizaram soluções com concentrações químicas suficientemente elevadas para determinar o valor de $C_{0,med}$ que anula o comportamento de membrana ($\omega = 0$) (Meier *et al*., 2014). Com base nos dados apresentados na Figura 6.37, observa-se que com a aproximação de $C_{0,med}$ à concentração que anula o comportamento de membrana, a relação entre ω e $C_{0,med}$ pode transformar-se numa relação semi-logarítmica não-linear (Meier *et al*., 2014). Com o objetivo de avaliar a capacidade de um GB manter o comportamento de membrana em presença de soluções com concentrações químicas crescentes, Meier *et al*. (2014) investigaram o comportamento de membrana de um GB exposto a soluções aquosas de KCl, até se atingir a concentração química de KCl que anulasse o comportamento de membrana, permitindo, assim, a avaliação da real tendência entre ω e $C_{0,med}$ quando se utilizam soluções com concentrações elevadas e a diferença existente entre o valor de $C_{0,med}$ medido e o valor de $C_{0,med}$ calculado com base em I_ω, quando, em ambas as situações, $\omega = 0$.

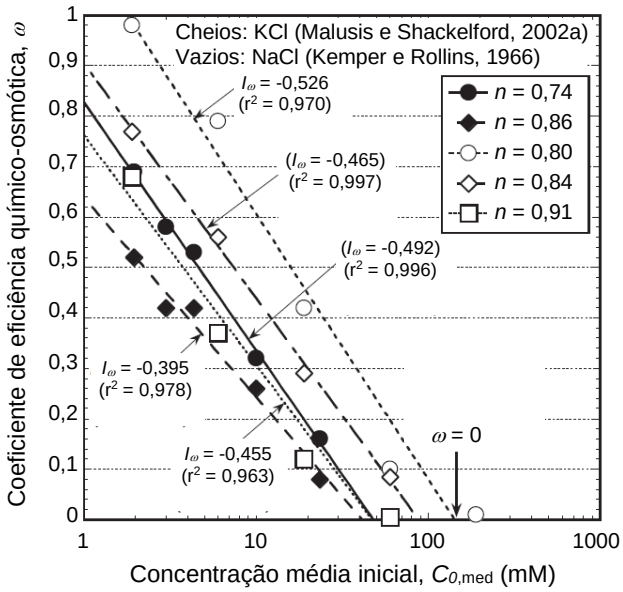


Figura 6.37 – Coeficiente de eficiência químico-osmótica versus concentração média inicial dos solutos (cloreto de potássio e cloreto de sódio) em provetes de bentonite de sódio com diferentes porosidades (adaptada de Meier *et al*., 2014)

O ensaio de membrana foi realizado com um provete de GB de 90 mm de diâmetro e 8 mm de altura, seguindo o método desenvolvido por Malusis *et al*. (2001). Previamente ao ensaio de membrana, o provete foi percolado com água desmineralizada para permitir a eluviação dos sais solúveis. Durante a fase de eluviação, a CE da solução efluente diminuiu de 229 mS/m para 30 mS/m.

Na realização do ensaio de membrana foi utilizada uma solução aquosa de KCl, para permitir a comparação com estudos já efetuados com o mesmo composto químico. As diferentes fases sequenciais do ensaio de membrana foram realizadas com seis concentrações diferentes de KCl (20 mM, 35 mM, 50 mM, 100 mM, 200 mM e 400 mM), por um período mínimo de três semanas. Em cada concentração, o ensaio manteve-se até não se registarem variações na CE dos efluentes (Figura 6.38) e na diferença de pressão químico-osmótica, Δ*P* (Figura 6.39). No caso de Δ*P* foi referido pelos autores que essa condição era alcançada quando os valores das quatro últimas medições se situassem todos a ±5% da média geométrica desses valores.

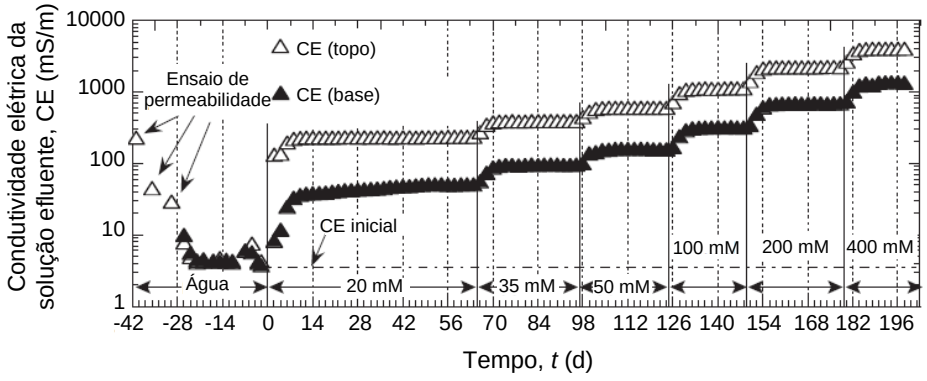


Figura 6.38 – Variação da diferença de pressão químico-osmótica em função do tempo para soluções com diferentes concentrações de KCl (adaptada de Meier *et al*., 2014)

Na Figura 6.39 observa-se que o valor de ΔP diminui com o aumento da concentração de KCl e que na última fase do ensaio, realizada com a solução de 400 mM de KCl, ΔP atingiu um valor semelhante ao valor de ΔP com água desmineralizada. Como ilustra a Figura 6.40, com o aumento da concentração da solução, que corresponde a um aumento de $C_{0,med}$, verifica-se a diminuição do coeficiente de eficiência químico-osmótico, em coerência com o exposto anteriormente. A variação obtida evidencia que a extrapolação da relação linear entre ω e o logaritmo de $C_{0,med}$, que se verifica quando os valores de $C_{0,med}$ são baixos, pode não se aplicar à medida que $C_{0,med}$ aumenta, e ω se aproxima de zero. A relação não-linear entre ω e o log $C_{0,med}$, com o aumento de $C_{0,med}$, reflete as diferenças de pressão químico-osmótica mostradas na Figura 6.39 para os valores mais elevados de $C_{0,med}$.

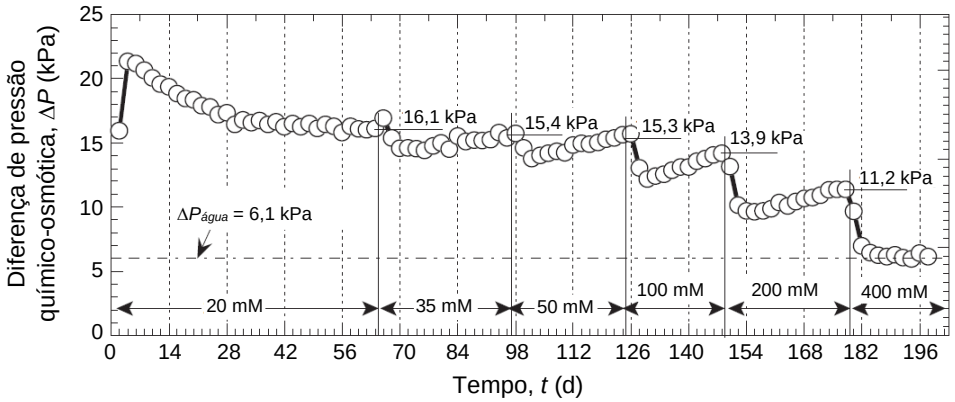


Figura 6.39 – Variação da diferença de pressão químico-osmótica em função do tempo para soluções com concentrações crescentes de KCl (adaptada de Meier *et al*., 2014)

A Figura 6.40 mostra que a extrapolação linear entre ω e o logaritmo de $C_{0,med}$ é válida até à concentração média de 42 mM de KCl, e é consistente com os valores anteriormente estimados na bibliografia. Por exemplo, Malusis e Shackelford (2002a) ensaiaram provetes com concentrações iniciais até 47 mM KCl e consideraram a concentração limite de 48 mM de KCl num GB idêntico ao utilizado por Meier *et al*. (2014). Porém, os dados mostrados na Figura 6.40 indicam que a extrapolação linear, na escala semi-logarítmica, subestima, significativamente, a eficiência de membrana químico-osmótica, que de acordo com o exposto na Figura 6.40, se situará entre 100 mM e 200 mM de KCl. A concentração média limite definida a partir da Figura 6.40 é até cerca de quatro vezes superior à que estava estimada para o mesmo GB, indicando a existência de comportamento de membrana com soluções químicas em que as concentrações são mais elevadas.

No campo, as concentrações mais elevadas dos contaminantes inorgânicos variam, geralmente, entre 1×10^{-5} mM e 2×10^{-3} mM (Shackelford *et al*., 2003). A existência de comportamento de membrana no GB ensaiado com concentrações iniciais de KCl entre 200 mM e 400 mM ($C_{0,med}$ entre 100 mM e 200 mM), indica que o comportamento de membrana do GB se manterá relevante em contacto com soluções aquosas cujas concentrações possam ser até sete ordens de grandeza superiores aos níveis máximos de contaminação, abrangendo, por isso, uma ampla gama de possíveis aplicações de confinamento geoambiental (Shackelford *et al*., 2003).

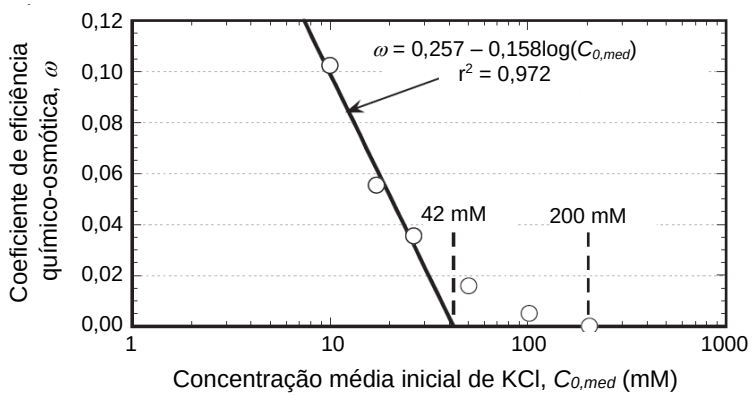


Figura 6.40 – Ilustração da subestimação da concentração média inicial das soluções que anula o coeficiente de eficiência químico-osmótica quando se utiliza a extrapolação linear semi-logarítmica (adaptada de Meier *et al*., 2014)

Dominijanni *et al*. (2018) desenvolveram um aparelho para realizar ensaios de membrana em que, para além das propriedades de transporte dos solutos, ou seja, o coeficiente de eficiência químico-osmótica e o coeficiente de difusão efetiva acoplado, também pudesse ser avaliada a expansibilidade do material, a qual não será abordada neste programa. À parte a inclusão dos acessórios necessários à determinação da pressão de expansibilidade dos provetes, no caso, produzidos a partir de uma bentonite sódica (BNa) de um GB, o aparelho é, em parte, equivalente ao desenvolvido por Malusis (2001), e os procedimentos de ensaio adotados também seguem o proposto por Malusis (2001).

Na preparação da solução aquosa de ensaio foi utilizado NaCl, com as concentrações situadas na gama 5,01 mM a 89,20 mM. O procedimento seguido para diminuir a presença de sais solúveis na bentonite, previamente ao início do ensaio de membrana, foi diferente do habitual, conforme descrição na secção 6.4.4.2. A bentonite de sódio resultante da remoção dos sais solúveis foi utilizada na preparação dos dois provetes ensaiados, ambos com 70 mm de diâmetro e com a altura de 10,30 mm no provete BNa1 e de 10,36 mm no provete BNa2. Para saturar a bentonite foi utlizada uma solução aquosa de NaCl, sendo a concentração de 10,07 mM em BNa1 e de 5mM em BNa2.

No ensaio de membrana realizado com o provete BNa1, a concentração da solução aquosa de NaCl que circulava no topo do provete, aumentava no início de cada fase, tendo sido utilizadas as concentrações seguintes: 10,07 mM, 29,66 mM, 59,89 mM e 89,20 mM. No circuito situado na base do provete, circulava uma solução aquosa com uma concentração de 10,07 mM de NaCl, que se manteve durante o ensaio. No provete BNa2, as concentrações das soluções de circulação no topo e na base variaram ao longo do ensaio, de forma a haver uma diferença de concentração de aproximadamente 15 mM, nas sucessivas fases.

No provete BNa1, os valores de ω variaram entre 0,06 e 0,035 e no provete BNa2 entre 0,12 e 0,03. Em ambos os casos, o valor de ω diminuiu com o aumento da concentração da solução aquosa de NaCl, como era esperado. Em relação ao coeficiente de difusão efetiva acoplado, os valores variaram entre 2,52 x 10^{-10} m^2/s e 3,58 x 10^{-10} m^2/s, correspondendo os valores mais elevados, aos valores mais baixos de ω, à semelhança do observado nos restantes estudos apresentados nesta secção.

Por último, e apesar de ser reduzida a probabilidade de existirem temperaturas elevadas nos locais em que as BVSB são construídas, justifica-se, pela inovação, a referência ao estudo efetuado por Rahman *et al*. (2022), que avaliou a influência da temperatura no coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, e no coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_{ω}^{*}, considerando que, no caso dos aterros de resíduos, têm sido medidas temperaturas acima de 80 ºC, ainda que raramente. Os ensaios de membrana foram realizados com um equipamento semelhante ao desenvolvido por Malusis *et al*. (2001), utilizando um GB e uma solução aquosa com a concentração de 10 mM de KCl. Os valores de ω e de D_{ω}^{*} foram obtidos em ensaios de membrana realizados com duas temperaturas, 23 ºC e 50 ºC. O valor de ω no ensaio a 50 ºC foi substancialmente inferior ao obtido no ensaio realizado com a temperatura de 23 ºC, respetivamente, 0,191 (19,1%) e 0,585 (58,5%). Segundo os autores, estes resultados indiciam que ω diminui com o aumento da temperatura. O coeficiente de difusão efetiva acoplado, D_{ω}^{*}, foi semelhante para as duas temperaturas: 1,60 x 10^{-10} m^2/s, a 23 ºC e 1,63 x 10^{-10} m^2/s, a 50 ºC. O aumento do coeficiente de difusão efetiva acoplado com a temperatura reportado na bibliografia, refere-se, maioritariamente, a estudos em que a temperatura de ensaio foi superior a 80 ºC (Rahman *et al*., 2022).

7 | CONCLUSÕES SOBRE OS CONHECIMENTOS ATUAIS

Nos capítulos dedicados à apresentação do estado da arte foi referido que as barreiras verticais (BV) subsuperficiais com condutividade hidráulica, *k*, inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s podem ser utilizadas na prevenção e na mitigação da disseminação da contaminação no subsolo ou no controlo do avanço da intrusão salina em zonas costeiras e de estuário. Este Programa de Investigação (PI) foi direcionado para as barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB), as mais utilizadas nas aplicações com funções geoambientais, por diversas razões, designadamente, pela capacidade de confinamento dos contaminantes e pela preocupação com a sustentabilidade das construções. Estas barreiras podem ser utilizadas, tanto isoladamente, e nesse caso a sua função de confinamento é, geralmente, permanente, como em conjunto com barreiras verticais reativas permeáveis e outras tecnologias de remediação baseadas no tratamento, e, nesse caso, a sua função é, geralmente, temporária.

Na execução e no desempenho das BVSB foi evidenciada a importância, quer da suspensão bentonítica, quer da mistura de solo e bentonite (SB). A suspensão bentonítica é produzida, habitualmente, a partir da mistura de 95% de água e de 5% de bentonite sódica natural, em peso. A mistura SB resulta, idealmente, da mistura do solo escavado da vala, ou, em alternativa, de manchas de empréstimo, com a suspensão bentonítica, e, se necessário, com a adição de bentonite seca, em percentagens, normalmente, até cerca de 5%. A principal função da suspensão bentonítica é a de suporte das paredes da vala na fase de escavação, e a da mistura SB é a de controlo da contaminação ou da intrusão salina, na fase de serviço.

As propriedades das suspensões bentoníticas e das misturas SB que devem ser consideradas, tanto em laboratório, como no campo, estão, genericamente, bem definidas em especificações ou em guias técnicos, assim como os valores limite requeridos ou recomendados. Com base em experiências adquiridas na construção das BVSB, existe, no entanto, o entendimento, que os regulamentos serão conservativos, tanto em relação à diversidade de propriedades a avaliar e a controlar, como em relação a alguns valores limite.

A grande maioria dos trabalhos de investigação e a quase totalidade das aplicações reais utilizaram a bentonite sódica natural, sendo o conhecimento sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB com as outras bentonites (i.e., a bentonite cálcica natural, a bentonite sódica ativada e as bentonites modificadas quimicamente) muito inferior, para as quais também não se encontraram especificações ou guias técnicos.

A existência das especificações ou dos guias técnicos para as bentonites sódicas naturais, bem como os trabalhos de investigação e as aplicações reais privilegiarem a sua utilização deve-se, designadamente, à elevada expansibilidade, ao comportamento reológico, à reduzida condutividade hidráulica, à relevante capacidade de adsorção dos contaminantes e ao comportamento de membrana semipermeável, que apresentam. Contudo, como também ficou evidenciado, vem registando-se um aumento no consumo da bentonite sódica natural, ao qual está associada a grande diversidade de

indústrias que a utilizam. Considerando que os dados existentes indicam que as reservas e a disseminação mundial das jazidas de bentonite cálcica, a partir da qual se pode produzir a bentonite sódica ativada, são maiores do que as reservas das jazidas de bentonite sódica, poderá retirar-se a conclusão de que um maior conhecimento sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB geradas com aquelas bentonites, permitiria uma gestão mais sustentável destes recursos naturais não renováveis. A este respeito, verificou-se, nas publicações consultadas, que não existem estudos que comparem, em condições de ensaio idênticas, o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB obtidas a partir das bentonites cálcicas e das bentonites sódicas ativadas, com as obtidas a partir das bentonites sódicas naturais, que seriam utilizadas como referência.

Como se evidenciou, o desempenho das BVSB está associado à expansibilidade da bentonite sódica natural para se alcançar $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. Contudo, também foi mencionada a incompatibilidade química destas bentonites em contacto com soluções aquosas ou meios porosos contaminados, que podem reduzir, ou mesmo anular, a sua expansibilidade, ou serem responsáveis pela sua regressão, ou mesmo colapso. Em quaisquer destas situações, o valor de *k* deverá aumentar, estando a ordem de grandeza deste aumento dependente do grau de incompatibilidade. Também se fez notar que o desempenho das BVSB pode ser mais influenciado pela incompatibilidade química entre a bentonite sódica natural e o meio, quando os solos-base são mal graduados, comparativamente com os solos-base bem graduados. Apesar da bentonite cálcica natural ser menos expansiva que a bentonite sódica natural, a sua incompatibilidade com meios contaminados é menor. Contudo, verificou-se, uma vez mais, que na bibliografia consultada os estudos do comportamento das misturas SB com a bentonite cálcica natural são muito reduzidos, assim como a comparação do seu comportamento com o das misturas SB geradas com bentonite sódica natural. Com a bentonite sódica ativada não foram encontrados quaisquer estudos relacionados com a sua utilização nas misturas SB.

Com o objetivo de poderem substituir a bentonite sódica natural e melhorarem a compatibilidade química das misturas SB em meios contaminados, foram produzidas diferentes bentonites modificadas quimicamente, por exemplo através da utilização de polímeros ou de solventes orgânicos, e investigado o seu comportamento, por vários autores. Os resultados recolhidos na bibliografia consultada sobre a utilização deste material inovador nas misturas SB são ainda reduzidos e não são conclusivos.

Na pesquisa bibliográfica efetuada verificou-se, também, que os ensaios de permeabilidade das misturas SB foram realizados, com maior frequência, seguindo os procedimentos normativos previstos quando se utiliza a água como solução de percolação, mesmo nos casos em que seriam requeridos os procedimentos normativos previstos para a utilização de soluções aquosas contaminadas. Contudo, entre outras condições específicas inerentes a cada norma de ensaio, enquanto nos ensaios com água apenas é necessário atingir-se o equilíbrio hidráulico, nos ensaios com as soluções aquosas contaminadas, também, é necessário atingir-se o equilíbrio químico da solução efluente em relação à solução influente. Duas razões principais que explicam a realização de maior número de ensaios pelo primeiro procedimento, mesmo quando são utilizadas soluções aquosas contaminadas, são o maior custo e a maior duração dos ensaios pelo segundo procedimento. Nos estudos que foram

apresentados, como exemplos, não foi considerada a avaliação do índice da primeira exposição, não tendo havido, portanto, a avaliação do efeito da primeira exposição de misturas SB à solução aquosa contaminada.

A possibilidade de se utilizar o filtro-prensa da *American Petroleum Institute* (API) modificado no controlo da *k* das misturas SB durante a construção das BVSB, também foi avaliada, verificando-se que os dois estudos apresentados não permitem retirar conclusões definitivas, sendo necessários mais estudos, que contemplem uma ampla gama de condições e que os resultados obtidos em ensaios realizados no filtro-prensa da API modificado sejam comparados com os resultados obtidos em ensaios de permeabilidade normalizados.

Outro aspeto relevante, evidenciado pela pesquisa bibliográfica, consiste no atual interesse pela construção de BVSB com funções de confinamento por tempo indefinido, que em alguns casos, pode ser mesmo permanente, correspondendo a uma evolução em relação ao que era inicialmente privilegiado, ou seja, proceder-se a um confinamento temporário em combinação com outras tecnologias de remediação baseadas no tratamento. Esta evolução deve-se, como se referiu, às atuais preocupações com a sustentabilidade. Dado este interesse, assinalou-se a realização de estudos com a incorporação de novos materiais nas misturas SB, como os zeólitos naturais, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção e o tempo de transporte dos contaminantes através das BVSB. Tendo em conta as publicações consultadas, a primeira referência à sua utilização em misturas SB remonta a 1997, havendo um hiato de cerca de 15 anos até existirem novos trabalhos de investigação sobre a influência dos zeólitos naturais no comportamento das misturas SB. O principal trabalho de investigação neste domínio evidenciou que a incorporação de fracas percentagens de zeólitos nas misturas SB aumentava, várias vezes, a capacidade de adsorção dos contaminantes, sem prejudicar o requisito de manter $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s.

O comportamento de membrana semipermeável dos solos já era reconhecido desde a década de 1960, mas os dois, e únicos, trabalhos de investigação com misturas SB referenciados na pesquisa bibliográfica efetuada, datam de 2005 e 2006, sendo a maioria dos estudos existentes com geocompósitos bentoníticos (GB). Nos dois trabalhos com misturas SB apresentados foi evidenciada a existência de comportamento de membrana semipermeável, bem como a sua relevância no fluxo total do líquido através da BVSB. Apesar desta constatação, existem autores a considerarem que o comportamento de membrana das misturas SB é negligenciável. Não existe, portanto, um consenso sobre a capacidade das misturas SB funcionarem como membrana semipermeável, que, em parte, é explicado por serem constituídas por uma reduzida percentagem de bentonite, que é muito inferior, por exemplo, à existente nos GB. Contudo, é relevante notar que o número de estudos existentes ainda é reduzido. Por outro lado, foi demonstrado que a eficiência químico-osmótica das argilas é influenciada pela concentração química das soluções, variando entre uma membrana ideal ou perfeita, quando as soluções são diluídas, até à inexistência de comportamento de membrana, quando a concentração química das soluções é suficientemente elevada para impedir ou anular a dupla camada difusa. A maior parte dos trabalhos que avaliaram a variação do coeficiente de eficiência químico-osmótica com a concentração química da solução, consideraram que havia, entre estas variáveis, uma relação linear

semi-logarítmica, extrapolando-se a partir dela, a concentração química que, por um lado, anularia o comportamento de membrana (concentrações mais elevadas) e, por outro, permitiria o seu funcionamento como membrana ideal (concentrações mais baixas). Foi evidenciado, no entanto, que essa relação linear semi-logarítmica subestimava a eficiência químico-osmótica, que se mantinha com concentrações químicas mais elevadas, onde passa a ser não-linear. Em nenhum dos estudos sobre o comportamento de membrana das misturas SB referenciados na bibliografia foi avaliado o coeficiente de difusão efetiva acoplado responsável pelo transporte dos contaminantes. Em materiais que exibam comportamento de membrana para as concentrações químicas a que ficam expostos, a sua avaliação pode refletir-se, quer na otimização da espessura das BVSB, quer na composição das misturas SB, dado que o coeficiente de difusão efetiva acoplado sendo inferior ao coeficiente de difusão efetiva, que é obtido quando não existe eficiência químico-osmótica, haverá um aumento do tempo de transporte dos contaminantes através da barreira.

Apesar das indicações sobre o desempenho das BVSB construídas evidenciar que, no geral, cumprem adequadamente os seus objetivos, verifica-se que continua a haver necessidade de um melhor conhecimento do comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB, que em alguns casos são mesmo inexistentes. Por exemplo, existe a necessidade de avaliar o comportamento das suspensões e das misturas com bentonites que possam ser alternativas à bentonite sódica natural, nomeadamente, para permitir uma gestão mais sustentável deste recurso natural não renovável. Outros exemplos são a introdução, relativamente recente, de novos materiais, como as bentonites modificadas quimicamente e os zeólitos naturais, nas misturas SB, e a utilização de novos meios de caracterização laboratorial, como o equipamento laboratorial para o estudo do comportamento de membrana. Com o melhoramento dos conhecimentos atuais e a obtenção de novos dados sobre o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB deverá contribuir-se para conceber e dimensionar as BVSB com melhor desempenho e sustentabilidade, e uma melhor relação custo-benefício. O observado alude ao estádio atual dos conhecimentos a nível internacional, uma vez que a nível nacional não são conhecidos estudos laboratoriais, ou construções, relacionados com este tipo de estruturas e com a sua aplicação em funções geoambientais, ou outra.

Por último, uma referência à utilização das BVSB no controlo do avanço da intrusão salina. Na bibliografia da área da geotecnia, ou afim, consultada, esta função não é considerada, com exceção de três estudos utilizaram uma bentonite modificada concebida especificamente para o efeito, mas, ainda assim, sem empregarem águas subterrâneas impactadas pela intrusão salina ou soluções aquosas que as simulassem. Os trabalhos referenciados sobre a utilização das BV no controlo do avanço da intrusão salina foram recolhidos em publicações da área hidrológica e ambiental e estão principalmente dirigidos para a otimização da localização da barreira no controlo da intrusão salina, ou para o efeito da barreira na intrusão salina e na extração da água subterrânea, e não para a avaliação do comportamento dos materiais que podem garantir um desempenho adequado às BVSB que contactam com águas subterrâneas impactadas pela intrusão salina.

8 | PROJETOS DE INVESTIGAÇÃO

8.1 Introdução

As sociedades desenvolvidas atuais não são tolerantes a práticas que, para além de degradarem o ambiente, também são prejudicais para a sua qualidade de vida e para a saúde pública, e existe, claramente, uma perceção, e mesmo uma pressão, pela necessidade de se adotarem modelos de desenvolvimento que promovam o uso sustentável dos recursos naturais e a transição para uma economia verde e circular. Os solos e as águas são dois recursos naturais cuja qualidade e quantidade devem ser preservadas, e nos casos em que se encontram contaminados, em consequência de práticas incorretas até finais do século passado, principalmente, deve proceder-se à sua remediação, para mitigar a degradação da qualidade de recursos escassos e essenciais à humanidade.

As barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB) estão entre os sistemas de confinamento subsuperficiais mais aplicados na mitigação e na prevenção da contaminação dos solos e das águas subterrâneas, havendo igualmente referência à utilização das barreiras verticais (BV) no controlo da intrusão salina em aquíferos costeiros. A sua aceitação deve-se à relação custo-benefício, e à particularidade de tratar-se de estruturas de execução relativamente rápida, condição tanto mais importante quanto o potencial de disseminação da contaminação for elevado e/ou da relevância ou sensibilidade do alvo que possa ser afetado. As preocupações com a sustentabilidade dos processos de remediação de locais contaminados e com a preservação do bom estado dos solos e das águas subterrâneas promoveu o crescimento do interesse pela utilização das BVSB. Em algumas condições, como nos casos em as BVSB são concebidas para funcionarem como estruturas permanentes, o período de vida útil em que devem manter um desempenho adequado, é muito superior àquelas que funcionam, apenas, como estruturas temporárias. A utilização de alguns materiais, naturais (zeólitos) ou artificiais (bentonites modificadas quimicamente), alternativos aos materiais convencionais (bentonite sódica natural), foi recentemente proposta para melhorar o desempenho e prolongar o tempo de vida útil das BVSB para as condições habitualmente requeridas.

De acordo com o apresentado nos capítulos anteriores, o desempenho das BVSB está fortemente dependente das propriedades do material que é misturado com o solo escavado da vala, variando essa influência, todas as outras condições idênticas, com a granulometria do solo-base e a arrumação das suas partículas. Naturalmente que em solos mal graduados a influência do material adicionado será maior do que em solos bem graduados, dado o maior diâmetro dos poros naqueles do que nestes. O material comummente misturado com o solo escavado da vala é a bentonite sódica natural, em grande parte porque as suas propriedades são mais adequadas à produção das suspensões bentoníticas e das misturas de solo e bentonite (SB) com as características requeridas à construção das BVSB. Contudo, as reservas de bentonite cálcica, a partir da qual também se pode produzir a bentonite sódica ativada, são muito superiores às da bentonite sódica, nomeadamente na Europa, como exposto na secção 3.2.2. Acresce, que devido à incompatibilidade química da bentonite sódica com soluções

aquosas contaminadas, vêm sendo efetuados estudos para a substituir por bentonites modificadas quimicamente, e melhorar a compatibilidade química com os contaminantes no subsolo. Com o objetivo de aumentar a capacidade de atenuação dos contaminantes, ou seja, de aumentar o seu tempo de transporte através da barreira, também vêm sendo estudadas misturas SB com a incorporação de materiais de elevada capacidade de adsorção, como os zeólitos naturais. Tanto o melhoramento da compatibilidade química da mistura SB aos contaminantes, como da sua capacidade de atenuação, sem aumentar a condutividade hidráulica, *k*, são muito relevantes para o adequado desempenho das BVSB, em particular naquelas que são concebidas como uma tecnologia de remediação permanente.

Como decorre do exposto no estado da arte apresentado nos capítulos anteriores, verifica-se que existe um conhecimento muito superior sobre o comportamento dos solos misturados com a bentonite sódica natural, do que com as outras bentonites: bentonite cálcica, bentonite sódica ativada ou bentonites modificadas. Para além disso, foram identificadas algumas deficiências ou lacunas nos conhecimentos atuais, como, por exemplo, a compatibilidade química, a longo prazo, das misturas SB com soluções aquosas contaminadas, em particular quando não se trata das bentonites sódicas, o contributo dos zeólitos naturais para a atenuação dos contaminantes, e a influência do comportamento de membrana das misturas SB no transporte dos contaminantes, as quais podem estar a contribuir para algum conservadorismo na conceção das misturas SB e no dimensionamento das BVSB. Para melhorar os conhecimentos atuais, a este nível, com relevância para a componente experimental, será necessário dispor de um grande volume de informação, e que na sua obtenção participem equipas de investigação constituídas por especialistas de diferentes áreas, principalmente, da química e da mineralogia, para além de especialistas em geotecnia ambiental e em mecânica dos solos. Às contribuições para o avanço do nível dos conhecimentos existentes a nível internacional, acresce, a nível nacional, a introdução de novos materiais e de novas técnicas de caracterização laboratorial, que no seu conjunto permitirão adquirir novas competências ao nível das tecnologias de remediação de locais contaminados, da prevenção e da mitigação da disseminação da contaminação e do controlo na intrusão salina em aquíferos costeiros. Os conhecimentos que se obtiverem em relação ao comportamento das misturas SB a soluções aquosas que simulem a intrusão salina, serão transferíveis para a proteção dos solos situados na proximidade de zonas costeiras e de zonas estuarinas e fluviais influenciadas pelas marés, em particular dos solos agrícolas.

O presente Programa de Investigação (PI) propõe a realização de quatro projetos, que com exceção do primeiro, são sequencialmente interdependentes, com possibilidade de desenvolvimento em paralelo do segundo com o terceiro e do terceiro com o quarto, a partir do momento em que os resultados obtidos e as conclusões retiradas nas atividades dos projetos imediatamente precedentes o permitam. A complexidade, o custo e o tempo de execução dos ensaios aumentam do segundo para o quarto projeto, pelo que no final do segundo projeto e do terceiro projeto está prevista a seleção de materiais para otimizar os custos e a duração do programa experimental. A seleção dos materiais será efetuada tendo por base, preferencialmente, os requisitos habitualmente exigidos para as propriedades previstas nas especificações ou nos guias técnicos disponíveis, exceto nos casos em que exista alguma particularidade potencialmente relevante para os resultados da investigação ou quando propriedades relevantes para o desempenho das barreiras não estiverem previstas nesses documentos. O primeiro

projeto visa identificar as zonas de Portugal Continental em que as características geológicas, geotécnicas e hidrogeológicas são potencialmente adequadas à construção das BVSB, mapear essas zonas em função da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação e à intrusão salina, inventariar e caracterizar as fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras e avaliar e hierarquizar esses sítios em função do perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas. No segundo projeto pretende estudar-se as propriedades das suspensões bentoníticas e das misturas SB preparadas a partir de uma ampla gama de materiais, em presença de soluções aquosas com diferentes composições e concentrações químicas, recorrendo, preferencialmente, a ensaios laboratoriais simples, de baixo custo e de execução rápida. O terceiro projeto destina-se a avaliar a *k* das misturas SB que forem selecionadas a partir dos resultados obtidos no segundo projeto. No mesmo projeto também se pretende avaliar a compatibilidade química das misturas SB percoladas por soluções aquosas de diferentes composições e concentrações químicas, tendo por referência o comportamento das mesmas misturas SB em ensaios de permeabilidade realizados com água desmineralizada. O comportamento das misturas SB no terceiro projeto determinará as que serão selecionadas para o estudo do transporte dos contaminantes que vierem a ser selecionados, no quarto projeto, permitindo obter indicadores sobre a capacidade de contenção das misturas SB ensaiadas e sobre a viabilidade técnica da sua utilização nas BVSB.

8.2 PROJETO 1 – Aplicabilidade das barreiras verticais de solo e bentonite no contexto geológico português. Particularização a locais contaminados e com fontes potencialmente contaminantes e à intrusão salina

8.2.1 Enquadramento e justificação

No PI de Lobo-Ferreira (2000) foi proposto o desenvolvimento do projeto "*Monitorização de águas subterrâneas em antigas lixeiras e em novos aterros sanitários*", posteriormente recuperado e reformulado pelo PI de Leitão (2010), com o projeto designado "*Minimização do impacte de lixeiras na qualidade das águas subterrâneas*". Ambos os programas justificavam a necessidade da sua implementação com o risco de contaminação dos solos e das águas subterrâneas pelas lixeiras, dado que a localização da maioria não terá tido em consideração as características geológicas locais, a que acresce não ter havido a construção de sistemas de proteção ambiental na base e na cobertura. Apesar do sistema de cobertura final aplicado no encerramento das cerca de 340 lixeiras que existiam em Portugal Continental, no final do século passado, incluir uma barreira de confinamento que reduz a infiltração das águas pluviais na massa de resíduos e minimiza a produção de lixiviados, mantém-se o risco da contaminação. Este último projeto também não teve desenvolvimento, apesar de referir que o grande número de lixeiras poderia comprometer o objetivo principal da Diretiva das Águas Subterrâneas, caso não se desenvolvessem as ações que permitissem avaliar a situação existente e proteger as águas subterrâneas destas potenciais fontes de contaminação. Entre 2013 e 2015, o Instituto do Mar da Universidade de Coimbra participou num projeto regional financiado pela LIPOR,

designado "*ERAWasteLand - Ecological Risk Assessment of Closed Municipal Solid Waste Containment Areas*", com o intuito de avaliar os potenciais riscos ecológicos para o ambiente de duas lixeiras localizadas na região norte (Universidade de Coimbra, 2014). De acordo com o estudo, o maior risco estará associado à fuga de lixiviados pelos taludes da massa de resíduos durante períodos de maior pluviosidade, que possam atingir os cursos de água mais próximos. Importa salientar, no entanto, que no estudo não se efetuaram sondagens, pelo que não houve recolha de amostras de solo e de água subterrânea em profundidade.

Apesar do risco de contaminação dos solos e das águas subterrâneas a partir dos aterros de resíduos ser incomparavelmente inferior ao das lixeiras, por serem projetados e construídos com sistemas de confinamento na base e na cobertura final, para além de outros sistemas de proteção ambiental inexistentes nas lixeiras, também pode haver fuga dos lixiviados. Por isso, e pelo facto de já existirem em grande quantidade no País e os volumes dos resíduos depositados serem, na maioria dos casos, superiores aos das lixeiras, o seu potencial para degradar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas e colocar em risco a saúde pública e o ambiente, também não deve ser negligenciado.

Para além das lixeiras e dos aterros de resíduos, também existem os passivos ambientais que ainda não foram recuperados, bem como os locais contaminados, inventariados, e os locais potencialmente contaminados, estimados, e as áreas mineiras degradadas.

É conhecida, igualmente, a intrusão salina nos aquíferos costeiros de algumas regiões do País, que já obrigou à tomada de medidas, como a redução das extrações de água subterrânea nas captações existentes e a limitação, ou mesmo a proibição, de novas captações. Num contexto de alterações climáticas, com esperados impactes negativos nos recursos hídricos subterrâneos, quer pela subida do nível da água do mar, quer pela diminuição da precipitação, sobretudo no sul, as extrações nos aquíferos costeiros tenderão a agravar o avanço da cunha salina.

As BVSB podem ser utilizadas, quer na prevenção e na mitigação da contaminação, quer no controlo da intrusão salina, pelo que são estruturas que podem evitar ou minimizar a degradação da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, protegendo a saúde pública, o ambiente e o desenvolvimento económico.

A viabilidade de escavar a vala para iniciar a construção da BVSB, depende das características do terreno. Como foi mencionado na revisão dos conhecimentos (Capítulo 2), na escavação da vala são utilizadas, normalmente, escavadoras de balde (comuns ou modificadas) e/ou escavadoras de balde de mandíbulas, recorrendo-se, por vezes, às escavadoras de balde de arrasto. De um modo geral, a escavabilidade dos terrenos com estes equipamentos, considerando o critério de Vallejo *et al*. (2002), é fácil quando a velocidade de propagação das ondas sísmicas longitudinais é inferior a cerca de 1500 m/s e relativamente fácil se os valores se situam entre 1500 m/s e 2000 m/s. De acordo com o critério dos mesmos autores, quando os valores das ondas sísmicas longitudinais se situam entre 2000 m/s e 2500 m/s, a escavabilidade é difícil ou marginal, e a velocidade de avanço da escavação é muito baixa e inviabiliza a sua execução pelos meios mecânicos referidos.

Atendendo a que existe uma profundidade limite para a aplicabilidade dos equipamentos referidos no parágrafo anterior, que se situa nos 25 m com a escavadora de balde modificada, a profundidade a que se situa a formação com permeabilidade reduzida, preferencialmente com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, para encastrar a barreira, também pode ser condicionante da aplicabilidade das BVSB. Com a utilização das escavadoras de balde de mandíbulas ou de escavadoras de balde de arrasto poderão atingirem-se profundidades superiores a 35-45 m.

Por último, como ficou evidenciado na revisão dos conhecimentos apresentada nos capítulos anteriores, as características do meio poroso contaminado ou da fonte que o possa vir a contaminar, em particular a concentração química do fluido, podem afetar a capacidade de confinamento das BVSB.

Pelo exposto, justifica-se: 1) a avaliação das condições geológicas e geotécnicas existentes no território continental português que podem viabilizar a aplicação das BVSB, uma tecnologia de remediação baseada no confinamento, 2) a identificação dos principais sistemas aquíferos existentes nas áreas que se adequarem à construção das BVSB e a avaliação da vulnerabilidade desses sistemas aquíferos à contaminação e à intrusão salina, e 3) a inventariação e a caracterização das principais fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras existentes nesses locais, e um aprofundamento da informação sobre as condições geológicas, geotécnicas e hidrogeológicas locais. As informações recolhidas e tratadas nas atividades propostas neste projeto permitirão hierarquizar o perigo de contaminação ou de intrusão salina, nos locais inventariados, em classes de prioridade elevada, moderada e baixa.

As áreas mineiras degradadas são passivos ambientais que, normalmente, exibem carga poluente relevante, mas não são consideradas neste PI, não só por já existir uma caracterização da situação nacional e uma hierarquização da perigosidade dos locais, como está em curso, há alguns anos, a sua recuperação, sob coordenação da Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. (EDM, 2011). Contudo, desde que as condições locais permitam a construção das BVSB, os resultados e as conclusões que se obtiverem com a implementação deste programa, também serão válidos para a prevenção ou a mitigação da contaminação nas 175 áreas mineiras degradadas inventariadas (EDM, 2011), recuperadas ou não.

8.2.2 Objetivos

Os objetivos deste projeto são identificar as formações geológicas nacionais que poderão viabilizar a abertura de valas para a construção das BVSB; proceder à caracterização da vulnerabilidade à contaminação e à intrusão salina nas áreas em que ocorrerem aquelas formações geológicas; inventariar e caracterizar as fontes poluidoras e potencialmente poluidoras, e pormenorizar a caracterização geológica, geotécnica e hidrogeológica do sítio; e, por último, avaliar e hierarquizar o perigo de contaminação e de intrusão salina nos locais inventariados. Portanto, não faz parte do âmbito destes objetivos avaliar os potenciais impactes da contaminação na saúde pública e no ambiente, ou seja, não será avaliado o risco da contaminação ou da intrusão salina para a saúde pública e para o ambiente nos locais inventariados.

8.2.3 Descrição das atividades

Este projeto é constituído por quatro etapas, podendo a Atividade 2 e a Atividade 3, ambas dependentes da Atividade 1, terem períodos de execução em simultâneo, enquanto a realização da Atividade 4 depende dos resultados da Atividade 2 e da Atividade 3.

Atividade 1 – Formações geológicas nacionais que podem viabilizar a construção das barreiras verticais de solo e bentonite

Pelas razões referidas, anteriormente, a construção das BVSB está dependente, entre outras, das características das formações geológicas a atravessar durante a abertura da vala e da profundidade a que se situa o substrato de permeabilidade reduzida, que servirá de encastramento à barreira. Para a escala de trabalho a utilizar na realização das tarefas previstas nesta atividade, a informação geológica de base para avaliar, preliminarmente, as zonas de Portugal Continental que poderão viabilizar a aplicação desta tecnologia de remediação deverá ser suficiente para se atingirem os objetivos pretendidos, e abrange a generalidade do território, que está dividido em quatro unidades geoestruturais: o Maciço Antigo ou Hespérico, a Orla Mesocenozóica Ocidental, a Orla Mesocenozóica Meridional e a Bacia Terciário do Tejo-Sado.

As BVSB são construídas, na maioria das situações, para preservar o bom estado das águas subterrâneas ou para controlar a propagação das águas subterrâneas de má qualidade, pelo que será relevante a caracterização dos sistemas aquíferos existentes nas formações geológicas em que as BVSB possam ser aplicadas. As quatro unidades geoestruturais acima listadas serviram de base ao estabelecimento das quatro unidades hidrogeológicas existentes no território continental, onde estão identificados 58 sistemas aquíferos, assim distribuídos: 10 no Maciço Antigo, 27 na Orla Ocidental, 17 na Orla Meridional e 4 na Bacia do Tejo-Sado. Também neste caso, a documentação existente deverá disponibilizar a informação necessária à realização da maior parte da tarefa pretendida. Os sistemas aquíferos que se situam em formações geológicas caracterizadas por meios porosos, os quais corresponderão às litologias mais favoráveis à execução das BVSB, representam cerca de 60% do total.

Na realização desta atividade serão desenvolvidas as ações seguintes:

- identificação, recolha e análise da informação existente sobre a distribuição espacial e as características litológicas do subsolo nas quatro unidades geoestruturais existentes no território continental português,
- identificação, recolha e análise da informação existente sobre a distribuição espacial e as características dos sistemas aquíferos existentes nas zonas com características litológicas adequadas à construção das BVSB,
- organização e tratamento dos dados obtidos,
- construção de uma base de dados em Sistemas de Informação Geográfica (SIG) que permitirá a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica.

Esta atividade deverá permitir identificar e mapear as áreas de Portugal Continental com litologia adequada à abertura de valas com recurso aos meios mecânicos tradicionalmente utilizados na execução das BVSB, e, desejavelmente, se existe um substrato de permeabilidade reduzida a profundidade adequada ao encastramento da barreira. No seio dessas áreas, proceder-se-á ao mapeamento e à caracterização dos sistemas aquíferos presentes.

No final desta atividade, a diminuição da extensão territorial das áreas a considerar para o desenvolvimento das atividades seguintes, permitirá trabalhar em escalas maiores e, por isso, detalhar os estudos a realizar.

Atividade 2 – Caracterização da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação e à intrusão salina

A caracterização da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação é, tipicamente, a primeira etapa para a proteção da qualidade das águas subterrâneas e para a avaliação do perigo da sua contaminação, que será tratada na Atividade 4. A segunda etapa, segundo Foster *et al*. (2006), diz respeito à caracterização das fontes de contaminação, a qual se abordará na atividade seguinte.

O conceito de vulnerabilidade, tal qual foi apresentado por Lobo-Ferreira e Cabral (1991, citada em Lobo-Ferreira, 2000), tendo em consideração as conclusões e as recomendações de uma conferência internacional realizada nos Países Baixos, em 1987, sobre "*Vulnerability of soil and groundwater to pollutants*", corresponde à "*(…) sensibilidade da qualidade das águas subterrâneas a uma carga poluente, função apenas das características intrínsecas do aquífero.*" Para Foster *et al*. (2006), a vulnerabilidade é função da facilidade de migração dos contaminantes até ao aquífero e da capacidade de atenuação da zona não saturada do subsolo.

Os estudos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, I.P. (LNEC) sobre a caracterização e o mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação têm cerca de 40 anos de experiência e são numerosos. O candidato participou nos primeiros trabalhos realizados no LNEC sobre o tema (Delgado Rodrigues e Roque, 1990; Novo *et al*., 1991), solicitados, em 1985, pela ex-Direção Geral da Qualidade do Ambiente, mas, desde então, os estudos passaram a ser efetuados no Departamento de Hidráulica e Ambiente (DHA) do LNEC (por ex.: Lobo-Ferreira e Calado, 1989; Lobo-Ferreira e Oliveira, 1993; Oliveira *et al*., 1997; Martins e Henriques, 2011), onde se incluem, também, os estudos sobre a caracterização e o mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à intrusão salina (por ex.: Martins *et al*., 2011).

Na bibliografia existem diversos métodos para avaliar a vulnerabilidade da água subterrânea à contaminação, tendo Lobo-Ferreira (1993, citada em Lobo-Ferreira, 2000) proposto a utilização do método DRASTIC (USEPA, 1987b) para calcular o índice de vulnerabilidade à contaminação. A experiência adquirida no LNEC demonstrou as necessárias características de robustez e de simplicidade da aplicação do método DRASTIC, requeridas aos mapeamentos da vulnerabilidade à contaminação da água subterrânea (Lobo-Ferreira, 2000). O índice de vulnerabilidade DRASTIC é o acrónimo que resulta da junção de uma letra de cada um dos sete parâmetros, em língua inglesa, que se utilizam para o calcular: ***D****epth to the water table* ("*profundidade até ao aquífero*"), *net* ***R****echarge*

(“*recarga do aquífero*”), ***A**quifer material* (“*litologia do aquífero*”), ***S**oil type* (“*tipo de solo*”), ***T**opography* (“*topografia*”), ***I**mpact of the unsaturated zone* (“*influência da zona não saturada*”), e *hydraulic **C**onductivity* (“*condutividade hidráulica*”). As classes de vulnerabilidade definidas com base no índice DRASTIC são quatro (USEPA, 1987b): i) vulnerabilidade muito elevada (índice superior a 199, representada pela cor vermelha), ii) vulnerabilidade elevada (índice entre 160 e 199, representada pela cor amarela e laranja), iii) vulnerabilidade intermédia (índice entre 120 e 160, representada pela cor verde), e iv) vulnerabilidade baixa (índice inferior ou igual a 120, representada pela cor azul).

Outro sistema paramétrico de avaliação e de mapeamento da vulnerabilidade é o método GOD (Foster, 1987; Foster e Hirata, 1988; Foster *et al*., 2006), cujo acrónimo resulta da primeira letra de cada um dos parâmetros, em língua inglesa, utilizados para calcular o índice de vulnerabilidade GOD: ***G**roundwater confinement* (“*grau de confinamento da água subterrânea*”), ***O**verlying strata* (“*características das unidades litológicas sobrejacentes ao aquífero*”), e ***D**epth to groundwater table - unconfined or confined* (“*profundidade até ao nível freático ou ao teto do aquífero confinado*”). As classes de vulnerabilidade definidas com base no índice GOD são as seguintes (Foster *et al*., 2006): i) vulnerabilidade extrema (índice entre 0,7 e 1,0), ii) vulnerabilidade alta (índice entre 0,5 e 0,7), iii) vulnerabilidade média (índice entre 0,3 e 0,5), iv) vulnerabilidade baixa (índice entre 0,1 e 0,3), e v) vulnerabilidade insignificante (índice inferior ou igual a 0,1). Segundo Foster *et al*. (2006), o método está amplamente testado na América Latina e no Caribe. Em relação ao método DRATIC, Foster *et al*. (2006) afirmaram que “*(…) tende a gerar um índice de vulnerabilidade de importância bastante vaga*.” e que “*Isso se deve à interação de um excesso de parâmetros ponderados, alguns dos quais apresentam forte correlação e sobreposição.*”). Na aplicação dos métodos DRASTIC e GOD admite-se que a mobilidade relativa dos contaminantes e da água, no meio poroso, é semelhante (Foster, 1987).

Para a caracterização da vulnerabilidade dos aquíferos costeiros à intrusão salina, Chachadi e Lobo-Ferreira (2001) desenvolveram o método GALDIT, que foi posteriormente modificado pelos mesmos autores (Chachadi e Lobo-Ferreira, 2007). A designação GALDIT resulta, à semelhança dos anteriores, da junção de uma letra de cada um dos parâmetros, em língua inglesa, empregues no cálculo do índice: ***G**roundwater occurrence* (“*ocorrência de águas subterrâneas*”), ***A**quifer hydraulic conductivity* (“*condutividade hidráulica do aquífero*”), depth to groundwater **L**evel above the sea (“*nível piezométrico acima do nível do mar*”), ***D**istance from the shore* (“*distância à linha de costa*”), ***I**mpact of existing status of sea water intrusion in the area* (“*impacte da existência de fenómenos de intrusão salina na área*”), e ***T**hickness of the aquifer* (“*espessura do aquífero*”). As classes de vulnerabilidade à intrusão salina deste método são: i) vulnerabilidade elevada (índice igual ou superior a 7,5), ii) vulnerabilidade moderada (índice entre 5 e 7,5), e iii) vulnerabilidade baixa (índice inferior ou igual a 5).

A caracterização e o mapeamento da vulnerabilidade à contaminação ou à intrusão salina das águas subterrâneas permitem uma visualização geral, preliminar, do perigo potencial da sua degradação. É importante notar, no entanto, que a caracterização da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação ou à intrusão salina requer, normalmente, a simplificação do ambiente geológico e hidrogeológico, naturalmente complexo, pelo que os índices e os pesos dos métodos podem influenciar

substancialmente os resultados. Acresce o facto de, em geral, os dados existentes ou disponibilizados não serem, em geral, suficientes. A este respeito, Lobo-Ferreira (2000) salientou que a qualidade dos resultados obtidos está dependente da quantidade e da qualidade da informação disponível para caracterizar os parâmetros utilizados no cálculo do índice de vulnerabilidade.

No âmbito desta atividade serão realizadas as seguintes tarefas:

- melhorar a informação e aprofundar o conhecimento sobre as características dos sistemas aquíferos existentes nas áreas identificadas na atividade anterior,
- organizar e tratar os dados obtidos,
- construir uma base de dados em SIG com os valores dos parâmetros necessários à obtenção dos índices de vulnerabilidade à contaminação DRASTIC e GOD, o que permitirá a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica e a comparação dos resultados gerados com os dois métodos,
- construir uma base de dados em SIG com os valores dos parâmetros necessários à obtenção do índice de vulnerabilidade à intrusão salina GALDIT, o que permitirá a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica.

A realização das tarefas previstas nesta atividade permitirá obter o mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação e dos aquíferos costeiros à intrusão salina. Apesar de não estar nos objetivos deste programa, será oportuno comparar o mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação com base nos índices DRASTIC e GOD, não só atendendo ao observado por Foster *et al*. (2006) sobre o método DRASTIC, como exposto anteriormente, como o maior número de parâmetros para calcular o índice DRASTIC, sete no total, exigir recolha e tratamento de mais informação do que os três parâmetros que são necessários para calcular o índice GOD.

Atividade 3 – Inventariação e caracterização das fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras

A inventariação e a caracterização das fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras fazem parte da etapa seguinte ao mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação, dado que estão na origem da emissão dos contaminantes para o subsolo. Com efeito, se a vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação for muito elevada, mas não existir carga poluente, o perigo de contaminação é inexistente, do mesmo modo que a vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação pode ser baixa e, ainda assim, haver perigo de contaminação, se houver carga contaminante suficiente na fonte.

As fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras com capacidade para gerarem a emissão de carga contaminante significativa para o solo e para as águas subterrâneas são várias, por exemplo, as antigas lixeiras, os aterros de resíduos, os passivos ambientais, os terrenos contaminados, os rejeitados mineiros, as lagoas de efluentes, os depósitos de combustíveis e as fossas sépticas. Contudo, nem todas estas fontes são igualmente responsáveis pelos casos mais relevantes de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Num inventário europeu sobre solos contaminados, realizado em 2011 e

2012 pelo *European Soil Data Centre*, foram identificados os setores que mais contribuíram para a contaminação, considerando as respostas de 22 países europeus (Panagos *et al*., 2013): os aterros de resíduos eram responsáveis por 37% dos casos, seguidos das atividades industriais e comerciais, onde se incluem a extração e refinação do petróleo, as centrais elétricas e a extração mineira, com 33%.

Atendendo àqueles dados e pelo anteriormente exposto, neste programa será privilegiado o inventário e a caracterização das fontes com capacidade para gerar carga contaminante no subsolo de dois tipos: as lixeiras e os aterros de resíduos. Para além destas fontes, também serão inventariados e caracterizados os passivos ambientais de origem industrial que ainda não foram objeto de recuperação, por constituírem, normalmente, fontes com significativa carga poluente e em contacto direto com o terreno natural. Em qualquer dos casos, os três tipos de fonte pertencem à categoria das fontes de contaminação pontual, que geram plumas de contaminação mais definidas e mais concentradas, do que as fontes de contaminação difusas ou lineares.

O inventário das fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras existentes nas áreas definidas na atividade anterior incluirá:

- a pesquisa e a identificação das fontes,
- a recolha e a análise da informação existente,
- a organização e o tratamento dos dados, que permitam construir uma base de dados e gerar o mapeamento da informação em SIG, facilitando a sua atualização e disponibilização.

Na caracterização da fonte poluidora ou potencialmente poluidora procurar-se-á obter informações que permitam a sua avaliação, designadamente, sobre:

- o período de tempo em que foi alimentada, identificando a data de início e de termo (quando aplicável),
- a tipologia dos resíduos depositados,
- os principais componentes contaminantes e suas concentrações, em particular nos lixiviados,
- os sistemas de confinamento basal e de cobertura final (quando aplicável),
- as condições em que pode ocorrer a transferência da carga poluente da fonte para o subsolo (por ex.: carga hidráulica do lixiviado, permeabilidade do subsolo e profundidade da água subterrânea),
- o período em pode haver produção de massa contaminante relevante para os padrões de qualidade do solo e das águas subterrâneas, tendo por base a legislação em vigor.

Durante a execução das tarefas, poderá justificar-se, previamente à realização de um trabalho mais detalhado, a exclusão das fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras em que a probabilidade de gerarem uma carga contaminante significativa seja pouco relevante. Do mesmo modo, as fontes de poluição que se situarem em áreas mais vulneráveis, poderá justificar a utilização de uma escala que permita uma maior pormenorização do tratamento da informação existente, que pode, inclusivamente, corresponder à necessidade de recolher e de analisar novos elementos, por exemplo, que permitam definir a direção do fluxo subterrâneo dos contaminantes.

Para a avaliação das fontes de contaminação, Foster *et al*. (2006) desenvolveram um método, que designaram de POSH, e que corresponde ao acrónimo, em língua inglesa, de ***P**ollutant **O**rigin* ("*origem do poluente*"), e ***S**urcharge **H**ydraulically* ("*sobrecarga hidráulica*"). De acordo com Foster *et al*. (2006), as fontes de poluição são classificadas com base em duas características: a) a probabilidade da presença de contaminantes persistentes e móveis no subsolo, e b) a existência de uma carga hidráulica capaz de transportar os contaminantes até às águas subterrâneas. As classes consideradas pelo método POSH para qualificar o potencial de carga contaminante da fonte são: i) elevado, ii) moderado, e iii) reduzido. Foster *et al*. (2006), referem, no entanto, que como estes dados nem sempre estão disponíveis, é necessário, por vezes, trabalhar com hipóteses simplificadoras, como as seguintes: associar a probabilidade da presença do contaminante ao tipo de atividade humana e estimar a provável sobrecarga hidráulica associada a cada atividade. Devido à avaliação qualitativa inerente ao método POSH, o seu grau de subjetividade é grande (ANA, 2014), e poderá mesmo justificar o desenvolvimento de uma metodologia que o adapte aos objetivos a que este programa se propõe dar resposta.

Com a conclusão das tarefas desta atividade ficarão disponíveis os dados para avaliar o perigo de contaminação no subsolo, e das águas subterrâneas em particular. Esta avaliação é tratada na atividade seguinte.

Atividade 4 – Avaliação e hierarquização do perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas nos locais inventariados

No âmbito desta atividade justifica-se a apresentação dos conceitos sobre "*perigo*" e "*risco*", para ser clara a distinção entre ambos, bem como o entendimento adotado neste programa sobre perigo de degradação das águas subterrâneas. Por perigo de degradação das águas subterrâneas, entende-se a probabilidade de haver impactes negativos na sua qualidade a tal nível, que a água subterrânea possa ser imprópria para consumo, de acordo com os padrões requeridos para a qualidade da água potável para consumo humano (Foster *et al*., 2006). Por risco, entende-se o produto do perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas pelos potenciais impactes na saúde pública e no valor económico do recurso hídrico (Foster *et al*., 2006). Como foi referido, anteriormente, o risco de contaminação das águas subterrâneas está fora do âmbito deste projeto.

O transporte dos contaminantes desde a fonte até às águas subterrâneas depende, entre outros fatores, da distância entre ambas e das características do subsolo, podendo ser um processo mais ou menos lento. Nos casos em que o transporte é lento, quando o aquífero afetado é detetado, já pode atingir proporções significativas. Nestes casos, os custos e a complexidade da remediação podem ser muito elevados. Por isso, a avaliação do perigo de contaminação nas águas subterrâneas é importante, não apenas para, em geral, se estabelecer uma hierarquia realista sobre os locais onde é prioritário implementar ações preventivas para evitar contaminações ou ações corretivas para mitigar a propagação da contaminação, mas também, no âmbito da futura aplicação das BVSB, para identificar os locais onde se pode perspetivar, com maior probabilidade, a sua aplicação.

Foster *et al*. (2006) propuseram a avaliação do perigo de contaminação das águas subterrâneas por fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras considerando a interação entre: a) a vulnerabilidade do aquífero à contaminação, abordada na Atividade 2, e b) a carga contaminante existente na fonte, abordada na Atividade 3. A avaliação do perigo de contaminação das águas subterrâneas envolve, portanto, a sobreposição dos resultados do inventário da carga contaminante existente na fonte, ao mapa da vulnerabilidade das águas subterrâneas. As situações mais preocupantes corresponderão às fontes capazes de gerar elevada carga contaminante e que se situem numa área de maior vulnerabilidade das águas subterrâneas, a qual corresponderá, tipicamente, aos aquíferos livres existentes em meios muito permeáveis e com o nível piezométrico a pequena profundidade.

As tarefas previstas nesta atividade permitirão avaliar e mapear, em SIG, o perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas. Procurar-se-á, igualmente, hierarquizar os diferentes locais em grupos de prioridade elevada, moderada e baixa. No que se refere à intrusão salina nos aquíferos costeiros, a hierarquização dos locais será definida com base nos resultados obtidos na Atividade 2 deste projeto.

8.2.4 Planeamento

A duração estimada para o Projeto 1 é de cerca de três anos e prevê-se que seja necessária a participação de:

- dois investigadores, um do Departamento de Geotecnia (DG) e o segundo do DHA,
- três mestrandos ou bolseiros de investigação (D1 a D3),
- um técnico de experimentação.

O esforço em cada atividade, expresso em pessoa x mês, é apresentado no Quadro 8.1, e o planeamento previsto para o seu desenvolvimento está expresso no Quadro 8.2.

Quadro 8.1 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 1 (pessoa x mês)

Atividade	Investigador	Bolseiro	Técnico
1	2	6	1
2	2	6	2
3	1	4	1
4	2	2	–

Quadro 8.2 – Planeamento das atividades do Projeto 1

Atividade	Ano 1				Ano 2				Ano 3			
	Trimestre				Trimestre				Trimestre			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1												
2												
3												
4												

Na execução das atividades será necessário dispor de um computador para a pesquisa, análise e tratamento da informação recolhida na bibliografia e de outro com potencialidades para utilizar o ArcGIS, o qual se encontra disponível no LNEC.

Admite-se a necessidade de algumas recolhas de informação locais, em particular na realização de algumas das tarefas da Atividade 3, pelo que se julga conveniente considerar a realização de 15 deslocações.

8.2.5 Resultados esperados

Com a implementação das tarefas previstas nas quatro atividades deste projeto espera-se poder proceder à:

- identificação, caracterização e mapeamento das áreas de Portugal Continental com características litológicas favoráveis à construção das BVSB,
- identificação, caracterização e mapeamento dos principais sistemas aquíferos existentes nas áreas que se adequem à construção das BVSB,
- avaliação e mapeamento da vulnerabilidade dos sistemas aquíferos à contaminação e à intrusão salina,
- inventariação e caracterização das principais fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras, privilegiando as que se situarem nas áreas de vulnerabilidade muito elevada e elevada,
- avaliação e mapeamento do perigo de degradação da qualidade das águas subterrâneas e hierarquização das áreas resultantes em grupos de prioridade elevada, moderada e baixa,
- definição das características físico-químicas típicas de uma água subterrânea não contaminada, de uma água subterrânea contaminada e de uma água subterrânea impactada pela intrusão salina.

Os resultados do desenvolvimento deste projeto estima-se que permitam produzir os elementos seguintes:

- uma base de dados sobre as características das formações geológicas de Portugal Continental potencialmente adequadas à construção das BVSB,
- uma base de dados sobre as características dos sistemas aquíferos de Portugal Continental situados naquelas formações geológicas,
- uma base de dados sobre as características das fontes poluidoras ou potencialmente poluidoras nas regiões de maior vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação,
- três dissertações de mestrado,
- dois artigos em revistas indexadas internacionais,
- quatro comunicações em eventos científicos e técnicos.

8.3 Projeto 2 – Comportamento das suspensões bentoníticas e misturas de solo e bentonite expostas a diferentes soluções aquosas

8.3.1 Enquadramento e justificação

A estabilidade das paredes da vala aberta para a construção das BVSB é assegurada pelo seu enchimento com uma suspensão bentonítica, e o controlo da migração dos contaminantes ou do avanço da intrusão salina, no período de vida útil da estrutura, dependem da capacidade de confinamento da mistura SB. Portanto, o desempenho das BVSB é influenciado pelo comportamento da suspensão bentonítica, numa primeira fase, de curta duração, e pelo comportamento da mistura SB, na segunda, e última fase, cuja duração coincide com o período de vida útil da BVSB, que aumenta quando se passa das estruturas de remediação temporária para as estruturas de remediação permanente.

A bentonite sódica natural é, tradicionalmente, o material utilizado na produção das suspensões bentoníticas, mediante a sua agitação em água, bem como para obter a mistura SB quando é adicionada seca ao solo escavado da vala misturado com a suspensão bentonítica, quer devido ao seu comportamento estar associado a um maior rendimento, quer pelo facto de permitir alcançar o comportamento requerido pelas especificações ou pelos guias técnicos em ambos os casos.

As referências, na bibliografia, à utilização da bentonite cálcica ou da bentonite sódica ativada nas suspensões bentoníticas e nas misturas SB são raras, como decorre do estado da arte apresentado nos capítulos iniciais deste PI. Apesar das referências a estudos que avaliaram a utilização de bentonites modificadas quimicamente serem em maior número, a experiência com a sua utilização é, ainda assim, escassa, desde logo por serem materiais relativamente recentes.

Os estudos já realizados para se encontrarem alternativas à utilização da bentonite sódica natural nas suspensões bentoníticas e nas misturas SB, justifica-se, não só pelas reservas mundiais em bentonite cálcica, nomeadamente na Europa, serem superiores às de bentonite sódica natural, como também pela conhecida, e já referida, inibição ou colapso da expansibilidade da bentonite sódica natural quando a concentração dos solutos no meio poroso é suficientemente elevada.

No País, não se conhecem, na área da geotecnia ambiental, trabalhos de investigação ou casos de obra relacionados com as BVSB. A nível internacional também não foram referenciados estudos que comparem o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB produzidas com os diferentes tipos de bentonite e expostas a soluções aquosas com diferentes composições e concentrações químicas, simulando, ou não, condições reais.

Nestas condições, justifica-se a realização de uma investigação que permita, por um lado, a aquisição dos conhecimentos necessários sobre as técnicas de produção e de caracterização laboratorial das suspensões bentoníticas e das misturas SB, e por outro, a avaliação e a comparação do comportamento de suspensões bentoníticas e de misturas SB preparadas com diferentes tipos de bentonites, em presença de soluções aquosas com diferentes composições e concentrações químicas,

algumas das quais simulando, tanto quanto possível, condições reais. Os resultados obtidos com a gama alargada de condições experimentais permitirão, para além da comparação relativa, identificar em que condições os diferentes tipos de bentonites poderão ser utilizados. O comportamento das suspensões e das misturas preparadas com a bentonite sódica natural e a água desmineralizada, ou equivalente, será utilizado como referência para as restantes. Esta investigação poderá, assim, contribuir para o melhoramento das especificações já existentes, bem como para a apresentação de propostas para a elaboração de especificações ou de guias técnicos para as outras bentonites. As vantagens mais prováveis da diversificação do tipo de bentonite com viabilidade para produzir as suspensões bentoníticas e as misturas SB, seriam, sobretudo, de natureza económica e ambiental, e no caso das bentonites modificadas, eventualmente, de melhoramento da compatibilidade química com meios porosos mais contaminados.

O estudo de uma gama alargada de suspensões bentoníticas e de misturas SB no projeto é viável, considerando que os ensaios utilizados na sua caracterização laboratorial são simples, rápidos e de baixo custo, o que permitirá identificar as que apresentam comportamentos que satisfazem os requisitos previstos nas especificações ou nos guias técnicos, e, entre essas, selecionar, caso se justifique, as que forem representativas, para utilização no projeto seguinte.

Como se referiu, oportunamente, vêm sendo realizados trabalhos de investigação para o melhoramento da capacidade de atenuação das BVSB através da incorporação de pequenas quantidades de aditivos, com aptidão relevante para adsorverem os contaminantes, pelo que nas misturas SB que forem selecionadas pretende-se incorporar um aditivo, entre os referenciados no estado da arte. As propriedades das misturas SB com o aditivo deverão verificar, igualmente, os valores requeridos nas especificações.

Os solos bem graduados são, como se referiu anteriormente, os mais adequados para gerar as misturas SB utilizadas na construção das BVSB, dado que a arrumação das partículas se caracteriza pela existência de poros de reduzida dimensão a serem preenchidos pela bentonite, caso esta seja necessária, o que impediria um aumento acentuado da k se as condições ambientais do meio envolvente fossem prejudiciais à expansibilidade da bentonite. Nos solos grosseiros mal graduados, sem finos, ou com fraca percentagem em finos, a redução da k só é conseguida com a adição de bentonite. Nestas misturas, não existindo compatibilidade química entre a bentonite e o meio envolvente, a diminuição da capacidade expansiva da bentonite, ou o seu colapso, será responsável pelo aumento da porosidade efetiva e, consequentemente, da k da mistura. No limite, a k da mistura poderá ser, aproximadamente, a k do solo grosseiro, caso fosse anulada a expansibilidade da bentonite. Os solos grosseiros mal graduados, sem finos, representam, portanto, um caso extremo, ou o pior cenário, de uma mistura SB, nos casos em que não existe compatibilidade química entre a bentonite e o meio envolvente, pelo que será selecionado um solo-base com estas características para se produzirem as misturas SB.

A experiência adquirida com o desempenho das BVSB mostra, segundo Ryan (1987) e Day (1994), que o comportamento da bentonite sódica natural é mais influenciado com a presença de componentes químicos inorgânicos do que com componentes químicos orgânicos, pelo que Patton *et al*. (2007), para

simularem o pior cenário de uma água subterrânea contaminada a ser confinada por uma BV, utilizaram uma solução aquosa preparada a partir de componentes químicos inorgânicos, acrescentado que a presença de catiões é um fator determinante para a compatibilidade química da bentonite. O cloreto de cálcio ($CaCl_2$), que permite gerar soluções aquosas divalentes, é frequentemente utilizado para avaliar a compatibilidade química da bentonite, tanto pela capacidade de o cálcio, Ca, substituir o sódio, Na, da bentonite, como pelo facto de o Ca ter a mesma valência dos metais pesados, tendo McKeehan (2010) afirmado que o $CaCl_2$ pode representar diferentes tipos de soluções percolantes, e que os resultados obtidos com as soluções de $CaCl_2$ podem simular os efeitos causados por outras soluções aquosas mais complexas. Nas soluções aquosas monovalentes, o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl) foram os mais utilizados em estudos anteriores, designadamente, para comparar as diferenças de comportamento da bentonite sódica natural em relação às soluções divalentes devido, como esperado, à teoria da dupla camada difusa (DCD). Nestas condições, e para possibilitar a comparação com estudos anteriores, deverá privilegiar-se a utilização de soluções aquosas de $CaCl_2$ e de NaCl, neste caso, por existir, simultaneamente, o interesse em avaliar o comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB à água salgada. Para além destas soluções aquosas permitirem simular o comportamento das suspensões de bentonite e das misturas SB na presença de soluções aquosas mais complexas, apresentam a relevante vantagem de se reduzir o número de solutos a analisar e, portanto, de se reduzir o custo das análises químicas a realizar.

8.3.2 Objetivos

Os objetivos iniciais deste projeto são a caracterização laboratorial e a avaliação do comportamento de uma bentonite sódica natural, de uma bentonite cálcica natural, de uma bentonite sódica ativada e de uma bentonite modificada, na presença de água desmineralizada e de soluções aquosas com diferentes composições e concentrações químicas.

O comportamento da bentonite sódica natural com a água desmineralizada, ou equivalente, será utilizado como referência para o seu comportamento com as soluções aquosas, bem como das restantes bentonites com a água desmineralizada e as soluções aquosas.

Os resultados obtidos nesta fase darão informações relevantes para as atividades seguintes, onde serão realizados os ensaios para a avaliação do comportamento das suspensões bentoníticas e das misturas SB na presença da água e das soluções aquosas, e contribuirão para interpretar a fenomenologia dos comportamentos observados.

Para além da caracterização das suspensões bentoníticas e das misturas SB, e da comparação dos seus comportamentos num espetro alargado de condições como as que serão implementadas, outro relevante objetivo deste projeto é disponibilizar a informação necessária para selecionar, para o projeto seguinte, as suspensões e as misturas representativas, as quais deverão cumprir, preferencialmente, os requisitos previstos nas especificações existentes, apresentados no estado da arte. Admite-se, no entanto, no interesse da investigação a desenvolver, que possam ser utilizadas suspensões e misturas cujas propriedades não pertençam às gamas de valores, tipicamente, requeridas.

A informação recolhida poderá vir a contribuir, igualmente, para a revisão dos requisitos previstos nas especificações existentes para a bentonite sódica natural, bem como contribuir para a elaboração de especificações para as outras bentonites.

8.3.3 Descrição das atividades

O desenvolvimento deste projeto é faseado em quatro atividades sequenciais, mas existe a possibilidade de realizar algumas tarefas em simultâneo.

Atividade 1 – Seleção dos materiais, das soluções aquosas e dos métodos para a caracterização laboratorial

Alguns dos materiais que se pretendem utilizar estão, previamente, identificados, como sejam o caso da bentonite sódica natural, da bentonite cálcica e da bentonite sódica ativada. No caso destes três materiais será necessário selecionar os fornecedores com base, principalmente, na qualidade da bentonite e no seu custo. Existe, também, a intenção de utilizar uma bentonite modificada quimicamente, sendo condição prévia para a sua seleção haver conhecimento sobre as suas características químicas. Dada a especificidade da bentonite modificada resistente à água salgada, ou abreviadamente, SW-101^{TM}, na designação comercializada pela Wyoming Bentonite, dos Estados Unidos da América (EUA), e o interesse de avaliar o comportamento das misturas SB em contacto com a água salgada, para a sua eventual utilização em BVSB de controlo da intrusão salina, também se equaciona, para este caso específico, a realização de ensaios com a SW-101, mesmo não se conhecendo as suas características químicas. Existe, igualmente, o interesse de selecionar um aditivo, entre os mais referenciados na bibliografia consultada, em particular entre os zeólitos naturais. À semelhança do mencionado para as bentonites, também será necessário identificar os fornecedores que comercializam este tipo de materiais.

Para produzir as misturas SB será utilizado como solo-base, um solo grosseiro mal graduado, sem finos. Neste caso será necessário definir a curva granulométrica para o solo e identificar o fornecedor. Com a utilização deste tipo de solo, pretende-se maximizar o efeito da eventual incompatibilidade química entre a bentonite e a solução aquosa. Para além disso a sua utilização também facilitará a reprodução das misturas SB, tendo em vista a comparação do seu comportamento quando expostas a soluções aquosas de diferentes composições e concentrações químicas.

Pelas razões já expostas, para além da água desmineralizada, as restantes soluções aquosas a utilizar deverão ser produzidas com o composto $CaCl_2$ ou com o composto NaCl. As concentrações químicas das soluções aquosas deverão permitir simular a água com a dureza de 50 mg/l de $CaCO_3$, que é a concentração máxima habitualmente permitida pelas especificações (Ryan e Day, 2003). De acordo com as conclusões do estudo de Replogle e Malusis (2017), a influência da dureza da água, preparada a partir do composto químico $CaCl_2$, nas propriedades das suspensões bentoníticas, é superior ao da salinidade da água, preparada a partir do composto químico NaCl. Procurar-se-á, igualmente, utilizar soluções aquosas com concentrações químicas que simulem uma água subterrânea não contaminada, característica das formações geológicas onde exista a viabilidade de se construírem as BVSB, uma

água subterrânea contaminada, e uma água subterrânea sujeita aos efeitos da intrusão salina. As características químicas destas águas serão definidas com a Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (APA), que apoia o PrIn integrado na Estratégia de Investigação e Inovação (E2I) do LNEC para o período 2021-2027, conforme foi referido no primeiro capítulo, tendo por base os dados recolhidos no Projeto 1. Por último, pretende-se avaliar a compatibilidade das diferentes bentonites em dois casos extremos, que poderão ser soluções aquosas com concentrações equivalentes ao lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos e à água salgada. Se for viável, em princípio, as diferentes soluções aquosas a utilizar na realização dos ensaios terão um valor de pH semelhante.

Nesta atividade serão, ainda, identificados os métodos de ensaio para proceder à verificação da conformidade das propriedades das bentonites e do aditivo indicadas pelos fornecedores e à caracterização das propriedades básicas das bentonites na presença das soluções aquosas. Serão, igualmente, selecionados os métodos que irão ser utilizados na avaliação das propriedades das suspensões de bentonite e das misturas SB previstas pelas especificações. Para além dos métodos a considerar no estudo das propriedades básicas dos materiais e do comportamento das suspensões e das misturas, poderá vir a justificar-se a utilização de outros métodos que auxiliem na compreensão e na explicação dos resultados e dos comportamentos observados.

Atividade 2 – Caracterização laboratorial das propriedades dos materiais

A primeira tarefa desta atividade será a realização de ensaios que permitam verificar a conformidade das propriedades indicadas pelos fornecedores para os materiais adquiridos. No caso da bentonite sódica natural, da bentonite cálcica e da bentonite sódica ativada, as propriedades a avaliar incluem as necessárias à verificação da conformidade e, pelo menos, as seguintes: minerais principais, densidade das partículas, composição granulométrica, limites de consistência, índice de expansibilidade livre (IEL), superfície específica, capacidade de troca catiónica (CTC), catiões permutáveis, em particular o Ca e o Na, pH e condutividade elétrica (CE). Em relação à bentonite modificada que for selecionada, tratando-se de um material em relação ao qual não existe experiência no LNEC, a sua caracterização contará com a contribuição do Politecnico di Torino, de Itália, no âmbito da colaboração estabelecida entre as duas instituições para o desenvolvimento do PrIn integrado na E2I do LNEC para o período 2021-2027. No caso de ser um bentonite modificada comercializada, à semelhança das anteriores, proceder-se-á, igualmente, à verificação das suas propriedades. Em relação ao aditivo, admitindo que será selecionado um dos zeólitos naturais já referidos, ou seja, a clinoptilolite ou a chabacite, as propriedades a avaliar serão pelo menos as seguintes: minerais principais, densidade das partículas, composição granulométrica, limites de consistência, superfície específica, CTC, pH e CE.

Nas soluções aquosas que forem utilizadas na realização do programa experimental, em princípio, água desmineralizada e com diferentes concentrações de $CaCl_2$ ou NaCl, proceder-se-á à medição do pH e da CE. Nas soluções aquosas preparadas com o $CaCl_2$ e o NaCl será avaliada a concentração química das espécies químicas presentes, com o objetivo de conferir as suas concentrações químicas em relação às calculadas.

O potencial expansivo das bentonites, em particular da bentonite sódica natural, é influenciado pelas propriedades químicas do meio envolvente, podendo haver a sua inibição, ou colapso, parcial ou total. Os limites de consistência e o IEL são duas propriedades que permitem uma avaliação, preliminar e expedita, da compatibilidade química das bentonites, pelo que se procederá à realização daqueles ensaios com a bentonite sódica natural, bem como com as restantes bentonites, expostas às diferentes soluções aquosas. Os resultados obtidos permitirá comparar o grau de compatibilidade química das várias bentonites com as soluções aquosas, e entre si.

O LNEC dispõe dos equipamentos e é conhecedor dos procedimentos necessários para a realização da grande maioria dos ensaios previstos nesta atividade, exceto no que se refere à determinação da CTC e dos catiões permutáveis, constituindo a execução deste PI uma oportunidade para a sua implementação.

O conhecimento das propriedades dos materiais e do comportamento das bentonites na presença das soluções aquosas, terá grande utilidade ao nível da previsão e da análise do comportamento das suspensões de bentonite e das misturas SB programadas para a Atividade 3 e para a Atividade 4, respetivamente, assim como, no Projeto 3 (condutividade hidráulica e compatibilidade química das misturas SB selecionadas) e no Projeto 4 (transporte das espécies químicas através das misturas SB selecionadas).

A caracterização de uma gama alargada de materiais e sob uma ampla diversidade de condições, para além da sua relevância para o meio técnico nacional, onde o conhecimento, neste contexto, é muito escasso, também terá significado a nível internacional, atendendo à inexistência de estudos que tenham contemplado um programa experimental como o proposto.

Atividade 3 – Caracterização laboratorial e seleção das suspensões bentoníticas

A gama habitual dos valores percentuais de bentonite sódica natural utilizados nas suspensões bentoníticas para se alcançarem as propriedades previstas pelas especificações ou pelos guias técnicos, situa-se entre 4% e 7% (USEPA, 1984; TNRCC, 1997; Evans *et al*., 2022; USACE, 2022). Porém, segundo Ryan e Day (2003), não é adequado definir a percentagem em bentonite, sendo preferível que esta seja ajustada à obtenção das propriedades requeridas em cada situação. Também em relação à dureza máxima da água prevista pela regulamentação existente, Ryan e Day (2003) referiram que o exigido é excessivamente restritivo.

Nesta atividade serão preparadas suspensões bentoníticas com as quatro bentonites, ou seja, com a bentonite sódica natural, a bentonite cálcica natural, a bentonite sódica ativada, e a bentonite modificada que for selecionada. Na hidratação das bentonites será utilizada a água desmineralizada, como solução de referência, a solução com a dureza de 50 mg/l de $CaCO_3$, que, como mencionado anteriormente, é a concentração máxima habitualmente permitida pelas especificações, e as soluções aquosas, a definir, com concentrações químicas que simulem águas subterrâneas sem e com contaminação, e impactadas pela intrusão salina, bem como soluções aquosas que simulem duas situações extremas, que poderão corresponder a concentrações equivalentes às de um lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e à água salgada. No caso da bentonite cálcica admite-se vir a

utilizar o hexametafosfato de sódio, considerando os resultados obtidos nos estudos apresentados no Capítulo 3.

As propriedades de controlo das suspensões bentoníticas mais frequentemente consideradas pelas especificações, tanto após a mistura, como após a introdução na vala, são: a massa volúmica, a viscosidade de Marsh, a perda de filtrado, o teor em areia e o pH. Neste programa não será considerada, por razões compreensíveis, a determinação do teor em areia. Como foi referido, anteriormente, citando Ryan e Day (2003) e Ryan *et al*. (2022), após a mistura, a propriedade mais útil da suspensão é a viscosidade de Marsh e nas suspensões introduzidas na vala, aqueles autores, assim como Ruffing *et al*. (2016), consideraram úteis duas propriedades, a viscosidade de Marsh e a massa volúmica. Ainda que no programa experimental, sendo laboratorial, não exista suspensão introduzida na vala, também se considerará a determinação da massa volúmica da suspensão bentonítica. O pH da suspensão, apesar de não se encontrar entre as propriedades mais úteis para aqueles autores, também será medido, dado ser um ensaio simples, rápido e de baixo custo. O ensaio para avaliar a perda de filtrado da suspensão bentonítica deverá ser realizado apenas nas suspensões que apresentarem valores de viscosidade e de massa volúmica que se situem na gama de valores habitualmente requeridos pela regulamentação. Numa perspetiva de custo-benefício, esta opção é justificada por ser menos relevante na caracterização das suspensões bentoníticas e pela necessidade de otimizar o tempo e os custos no extenso programa experimental a desenvolver.

Os resultados que se obtiverem na Atividade 2 para o IEL e nesta atividade para a viscosidade e para a perda de filtrado serão utilizados para avaliar se também se verificam as conclusões do estudo realizado por Replogle e Malusis (2017), ou seja, se para valores do IEL < 17 ml/2g, não se cumprem os requisitos para a viscosidade e para a perda de filtrado, e se para valores do IEL > 24 ml/2g, já se cumprem. A confirmação desta correlação seria um contributo para a validação dos resultados obtidos por Replogle e Malusis (2017) relativos à bentonite sódica natural, e teria a significativa vantagem de permitir uma avaliação expedita das condições em que seria possível obter suspensões com as propriedades requeridas pelas especificações, recorrendo ao IEL. A verificação das conclusões daqueles autores também será efetuada considerando os resultados obtidos com as restantes bentonites.

Os resultados desta atividade permitirão verificar as condições em que as bentonites utilizadas, na presença das diferentes soluções aquosas, possibilitam a obtenção de suspensões com as propriedades habitualmente requeridas pelas especificações. As suspensões bentoníticas que apresentarem as propriedades requeridas, ou uma seleção representativa das mesmas, serão utilizadas para gerar as misturas SB da atividade seguinte.

Para além desta atividade permitir a seleção das suspensões bentoníticas para a atividade seguinte, deverá contribuir, também, para o melhoramento dos conhecimentos atuais em relação: à possibilidade de se utilizarem bentonites diferentes das bentonites sódicas naturais nas suspensões bentoníticas; comparar as condições que permitem produzir as suspensões bentoníticas com as diferentes bentonites; e se se confirmam as conclusões de Replogle e Malusis (2017) para a bentonite sódica natural e se são aplicáveis às outras bentonites.

Atividade 4 – Caracterização laboratorial e seleção das misturas de solo e bentonite

Nesta atividade serão preparadas as misturas SB a partir do solo grosseiro mal graduado, sem finos, das suspensões bentoníticas selecionadas na atividade anterior, e da bentonite seca que lhes corresponder.

Para se alcançar uma *k* das misturas SB inferior ou igual a 1 x 10^{-9} m/s, requisito para as BVSB com funções geoambientais, as percentagens de bentonite sódica natural necessárias dependem das características do solo-base, podendo variar entre 0 e 5%, de acordo com Ryan (1987). Dado que será utilizado um solo grosseiro mal graduado, sem finos, a quantidade de bentonite que é necessário adicionar, quer por via da suspensão bentonítica, quer seca, será sempre superior à que seria necessária se o solo-base fosse, por exemplo, um solo argiloso, bem graduado. Considerando as percentagens de bentonite utilizadas noutras misturas SB geradas a partir de solos grosseiros, sem finos (Yeo *et al*, 2005a; Jin *et al*., 2021; Sample-Lord *et al*., 2021), a percentagem em bentonite seca a adicionar deverá variar entre 4% e 7%. Importa notar que esta gama de percentagens corresponde à utilização de bentonite sódica natural, a qual é, habitualmente, suficiente para se atingir a permeabilidade exigida, pelo que na preparação das misturas SB com as outras bentonites, a percentagem em bentonite sódica natural será utilizada como referência.

As propriedades mais relevantes para caracterizar as misturas SB são o abaixamento, a composição granulométrica e a condutividade hidráulica, a uma dada tensão efetiva, sendo esta última apenas tratada no Projeto 3.

A avaliação da composição granulométrica é importante quando se utilizam os solos escavados da vala ou de manchas de empréstimo, designadamente pela necessidade de verificar se existe uma percentagem em finos mínima de cerca de 15%, como foi considerado por alguns dos estudos oportunamente referenciados (Ryan e Day, 2003; IDEM, 2021; Evans *et al*., 2022; Ryan *et al*., 2022). Esta caracterização também será realizada numa das tarefas desta atividade, mas dado que se utiliza um solo grosseiro, sem finos, o objetivo é obter a composição granulométrica da mistura e não a percentagem em finos.

Para assegurar a construção de uma BVSB em condições adequadas, a mistura SB deve ser homogénea, com valores de abaixamento entre 50 mm e 150 mm, sendo a gama mais comummente considerada entre 100 mm e 150 mm (Barben *et al*., 2008; Malusis *et al*., 2008), que corresponde a um betão com abaixamento elevado (Malusis *et al*., 2008). Estes valores do abaixamento proporcionam um material, não só suficientemente homogéneo, como com a fluidez adequada durante o enchimento da vala, para assim minimizar a possibilidade de formação de heterogeneidades na barreira, que podem traduzir-se no aumento da *k* e, deste modo, prejudicar a sua capacidade de confinamento.

A massa volúmica da mistura também será avaliada, com o objetivo de se ficar com um conhecimento mais completo das características das misturas, apesar da sua determinação ser sobretudo relevante nas aplicações reais, dada a necessidade de haver uma diferença mínima de 0,25 Mg/m^3 entre a massa volúmica da suspensão bentonítica na vala e a massa volúmica da mistura SB.

O principal objetivo desta atividade, como foi referido na secção 8.3.2, é selecionar as misturas SB para o projeto seguinte. Porém, dada a vasta gama de materiais e de soluções aquosas que serão utilizadas, também permitirá avaliar em que condições se poderão obter as misturas SB com os requisitos previstos pelas especificações, contribuindo, deste modo, igualmente, para o melhoramento dos conhecimentos internacionais atuais.

O procedimento habitualmente seguido para atingir o abaixamento com o valor pretendido, que será definido durante o projeto, considerando a gama 100-150 mm, consiste na preparação de misturas SB com diferentes teores em água e, através do traçado da reta com melhor ajuste ao conjunto de dados obtidos, na obtenção do teor em água que corresponde ao abaixamento selecionado.

O ensaio de abaixamento no campo é realizado, geralmente, com um molde de forma tronco-cónica de 300 mm de altura, o qual requer cerca de 5500 cm^3 de material. No campo, este volume é facilmente conseguido e manuseado, mas não em laboratório, para além de que na fase de projeto pode ser necessária a avaliação de diferentes misturas até ao estabelecimento da mistura de projeto. Por isso, a redução do volume da mistura utilizada no ensaio é vantajosa. Malusis *et al*. (2008) desenvolveram um molde de dimensões mais reduzidas, que utiliza, apenas, cerca de 16% do volume da mistura requerido pelo molde normalizado. Com os três tipos de misturas SB que ensaiaram, de diferentes texturas, obtiveram uma relação linear entre os valores do abaixamento que resultaram da utilização do molde padrão e do molde miniatura, na gama de valores do abaixamento representativas das condições, tipicamente, existentes nos casos reais das BVSB. Atendendo à semelhança dos declives e das interseções com o eixo dos y (ordenadas) das expressões lineares correspondentes aos melhores ajustamentos nas três misturas ensaiadas, uma única expressão empírica foi considerada adequada para descrever a relação entre os abaixamentos em molde normalizado e em molde miniatura para as três misturas:

$$A_N = 60 + 1{,}8A_M \tag{8.1}$$

onde A_N é o abaixamento correspondente ao molde normalizado e A_M o abaixamento correspondente ao molde miniatura, expressos em mm.

Apesar de Malusis *et al*. (2008) concluírem que o molde miniatura pode ser utilizado para estimar o abaixamento das misturas com o molde normalizado, importa ter em consideração que nos ensaios só foi utilizada bentonite sódica natural. Assim, numa das tarefas, deverá proceder-se à aferição da aplicabilidade da Eq. (8.1) às misturas SB geradas com a bentonite sódica natural e à avaliação da sua aplicabilidade às misturas produzidas com as outras bentonites, designadamente, com as misturas que incorporarem o aditivo selecionado. Importa notar que numa das três misturas SB ensaiadas por Malusis *et al*. (2008) foi utilizada uma areia sem finos, ou seja, com características semelhantes às do solo-base que se pretende selecionar para o programa experimental deste PI. Caso não se verifique a aplicabilidade da Eq. (8.1) às misturas SB deste projeto, procurar-se-á obter as expressões que permitam calcular o abaixamento correspondente ao molde normalizado, a partir do molde miniatura. A vantagem em se obterem estas expressões é viabilizar a utilização do molde miniatura e de um

volume de material mais reduzido quando se prepararem as misturas para os provetes a ensaiar no Projeto 3 e no Projeto 4.

8.3.4 Planeamento

A duração do Projeto 2 é estimada em cerca de três anos, prevendo-se que sejam necessários:

- três investigadores, dois do DG e um do Departamento de Materiais (DM),
- três mestrandos ou bolseiros de investigação (D4 a D6),
- dois técnicos de experimentação, um do DG e um do DM.

O esforço em cada atividade, expresso em pessoa x mês, é apresentado no Quadro 8.3, e o planeamento previsto para o desenvolvimento está expresso no Quadro 8.4.

Quadro 8.3 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 2 (pessoa x mês)

Atividade	Investigador	Bolseiro	Técnico
1	1,5	–	–
2	2	6	2
3	3	6	3
4	3	6	2

Quadro 8.4 – Planeamento das atividades do Projeto 2

Atividade	Ano 1				Ano 2				Ano 3			
	Trimestre				Trimestre				Trimestre			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1												
2												
3												
4												

Tendo em conta o proposto nas atividades, será necessário adquirir as bentonites e o zeólito, que forem selecionados, bem como o solo-base. O LNEC dispõe dos meios necessários para a realização da grande maioria das caracterizações previstas, como sejam, por exemplo, o cone de Marsh, a balança de lamas Baroid e o filtro-prensa de lamas, existentes no DG, e o difratómetro de raios-X e a fluorescência de raios-X, existentes no DM. As exceções, pontuais, são, por exemplo, a determinação da CTC e dos catiões permutáveis. Neste caso, em concreto, será averiguada a possibilidade de, em conjunto com o DM, se desenvolverem os procedimentos para a sua determinação no LNEC ou, em alternativa, efetuar as caracterizações na instituição do ensino superior que conferir o grau ao mestrando.

Apesar da determinação do pH e da CE se poder efetuar num departamento do LNEC que disponha dos meios para o efeito, como o DM, julga-se que seria conveniente a aquisição de um equipamento para o DG que permitisse a medição dos dois parâmetros, dado que também será necessário, e com grande frequência, na execução do Projeto 3 e do Projeto 4. Estima-se que o custo de aquisição do equipamento seja inferior a cerca de €2000,00.

A construção do molde miniatura a utilizar na realização do ensaio de abaixamento poderá ser efetuada no Centro de Instrumentação Científica (CIC) do LNEC, estimando-se o seu custo em cerca de €1000,00.

8.3.5 Resultados esperados

Este projeto deverá permitir comparar o comportamento dos diferentes tipos de bentonite, sujeitas a condições de ensaio idênticas, e verificar, no que se refere às propriedades das suspensões bentoníticas e das misturas SB, as situações em que são satisfeitos os requisitos previstos nas especificações ou nos guias técnicos. O comportamento da bentonite sódica natural com água desmineralizada será utilizado como referência para as restantes bentonites, atendendo a que as especificações ou guias técnicos existentes foram elaborados considerando a sua utilização nas suspensões bentoníticas e nas misturas SB.

Os resultados do projeto também deverão contribuir para a elaboração de documentação técnica que possa viabilizar a utilização das outras bentonites selecionadas para este PI, para o melhoramento dos conhecimentos sobre a influência das concentrações químicas das soluções aquosas utilizadas na preparação das suspensões bentoníticas e das misturas SB e para a avaliação da influência da presença de catiões monovalentes ou divalentes nessas soluções aquosas.

A bentonite modificada e o zeólito que vierem a ser selecionados para a realização deste PI, ainda não foram utilizados na geotecnia portuguesa, pelo que, quer a sua caracterização, quer o estudo das propriedades dos materiais em que forem utilizados será inovadora.

Para além dos resultados já mencionados, este projeto também dará indicações sobre as suspensões bentoníticas e as misturas SB que poderão ser selecionadas para o desenvolvimento do Projeto 3.

Os resultados do desenvolvimento deste projeto estima-se que permitam produzir os elementos seguintes:

- três dissertações de mestrado,
- contribuições para uma tese de doutoramento,
- três artigos em revistas indexadas internacionais,
- cinco comunicações em eventos científicos e técnicos.

8.4 Projeto 3 – Condutividade hidráulica e compatibilidade química das misturas de solo e bentonite selecionadas

8.4.1 Enquadramento e justificação

As BVSB só podem ser eficazes no controlo da migração dos contaminantes e da intrusão salina se as misturas SB exibirem valores de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. A bentonite sódica natural é, habitualmente, utilizada nas misturas SB, devido à sua elevada expansibilidade. No entanto, a expansibilidade da bentonite é

influenciada quando exposta a fluidos contaminados, como serão os existintes, com maior ou menor concentração química, no meio envolvente às BVSB com funções geoambientais.

A incompatibilidade química entre a bentonite sódica natural e o meio poroso contaminado pode aumentar a *k* da BVSB e diminuir, ou até anular, a capacidade de confinamento da barreira. Ainda que menos expansivas que a bentonite sódica natural, a bentonite cálcica e a bentonite sódica ativada são mais estáveis quando expostas a soluções aquosas contaminadas. Mais recentemente, começou a ser avaliada a compatibilidade química de bentonites modificadas com soluções aquosas contaminadas, com o objetivo de haver um melhoramento do comportamento das misturas SB em meios contaminados.

Importa notar, no entanto, que muitos dos estudos da compatibilidade química das bentonites com soluções aquosas contaminadas foram realizados com geocompósitos bentoníticos (GB), onde a bentonite é o único material, habitualmente confinada entre geotêxteis, pelo que a percentagem é muito superior à reduzida percentagem utilizada nas misturas SB das BV. No estado da arte também se referiu que nas misturas SB, a bentonite utilizada é previamente exposta à água, tanto na preparação da suspensão bentonítica, como nos casos em que é adicionada seca à mistura. Devido a esta pré-hidratação, a bentonite das misturas SB não é diretamente exposta ao meio contaminado onde se constrói a BV, e, por isso, a expetativa é que uma bentonite pré-hidratada com água possa manter a expansibilidade inicialmente adquirida. Apesar da pré-hidratação da bentonite poder minimizar a sua incompatibilidade com o meio contaminado, Takai *et al*. (2014) afirmaram que a compatibilidade química da bentonite na mistura SB deve ser avaliada.

Dada a dependência do desempenho das BVSB, com funções geoambientais, do comportamento da bentonite nas misturas SB, e a necessidade de alargar o conhecimento atual sobre a compatibilidade química das misturas SB às soluções aquosas contaminadas, perspetiva-se que a gama alargada de misturas SB selecionadas no projeto anterior, e das soluções aquosas previstas, contribua para: a) o melhoramento do conhecimento atual sobre a compatibilidade química das misturas SB, b) a comparação do comportamento de misturas SB com diferentes bentonites quando percoladas com soluções aquosas idênticas e, se possível, c) a sua ordenação em função do comportamento.

Na sequência do exposto, haverá interesse em observar o comportamento hidráulico e químico das misturas SB em ensaios realizados em condições menos conservativas, que corresponde à percolação das misturas SB diretamente com água e, em seguida, com as soluções contaminadas, e em condições mais conservativas, que corresponde a percolar as misturas SB diretamente com as soluções contaminadas. A primeira situação pretende simular uma BVSB construída a jusante de uma área contaminada, pelo que seria percolada, inicialmente, por água subterrânea não contaminada e, em seguida, pela pluma de contaminação. Na segunda condição, a BV seria construída em meio contaminado ou confinante a um meio contaminado.

Os ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível são, normalmente, considerados os mais adequados para determinar a *k* das misturas SB, designadamente, por permitirem ensaiar os provetes com uma tensão efetiva de consolidação próxima da que existirá na BVSB, o que pode ser relevante nas misturas SB, como foi ilustrado, anteriormente. Também, por isso,

a aceitação das características hidráulicas das misturas SB ensaiadas em laboratório é, tipicamente, baseada nos resultados dos ensaios de permeabilidade realizados em permeâmetros de parede flexível. Contudo, estes ensaios são complexos e dispendiosos, não podendo ser facilmente realizados no campo. Para além disso, são ensaios muito morosos, pelo que não se adequam à determinação da *k* de um grande número de misturas SB, tanto em fase de projeto, como no controlo da sua qualidade em obra. Filz *et al*. (2001) observaram uma boa concordância entre os valores de *k* das misturas SB determinados a partir do filtro-prensa da *American Petroleum Institute* (API) modificado e o permeâmetro de parede flexível, tendo sido inferior a 48 h o tempo de realização dos ensaios no filtro-prensa da API modificado. Outros estudos ou publicações (USEPA, 1987a; Britton *et al*., 2004; Rico *et al*., 2011), também referiram a utilização do filtro-prensa da API modificado para determinar a *k* de misturas SB ou de misturas de areia e bentonite compactadas. De acordo com Rico *et al*. (2011), os ensaios foram realizados durante um dia e os resultados correlacionavam-se bem com os resultados obtidos em permeâmetros de parede rígida. O filtro-prensa da API modificado foi, igualmente, utilizado para avaliar a *k* da película de filtração de suspensões bentoníticas (Liu *et al*., 2016; Ruffing *et al*., 2016).

Neste projeto também se pretende realizar ensaios de permeabilidade no filtro-prensa da API modificado para determinar a *k* das misturas SB, tanto percoladas com água desmineralizada, como com as soluções aquosas contaminadas selecionadas. Tratando-se de um ensaio expedito, de duração muito inferior à do ensaio de permeabilidade realizado no permeâmetro de parede flexível, permitirá determinar a *k* das misturas SB que forem selecionadas na Atividade 4 do projeto anterior, e identificar as que apresentarão valor de *k* compatível com o requerido pelas BVSB com função de confinamento geoambiental.

Os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade realizados com o filtro-prensa da API modificado, serão utilizados para selecionar as misturas SB para a realização dos ensaios de permeabilidade no permeâmetro de parede flexível. Na realização destes ensaios pretende seguir-se, numa primeira fase, o critério proposto por Ruffing *et al*. (2018) para terminar o ensaio, ou seja, a recolha da solução efluente até ser alcançado o dobro do volume de poros do provete ou por um período mínimo de dois meses, o que corresponder à menor duração dos dois. A sua utilização pressupõe que os critérios previstos na norma ASTM D5084, quando a solução de percolação for água, e na norma ASTM D7100, quando a solução de percolação for uma solução aquosa contaminada, não se tenham ainda verificado. Numa segunda fase, pretende efetuar-se ensaios de permeabilidade de longa duração no permeâmetro de parede flexível, ou seja, até se atingirem as condições de regime permanente previstas na norma ASTM D7100, tanto em relação ao caudal, como ao equilíbrio da composição química da solução efluente relativamente à solução influente.

8.4.2 Objetivos

Os principais objetivos deste projeto são a avaliação do comportamento hidráulico das misturas SB percoladas com água desmineralizada e com as soluções aquosas contaminadas, a observação da compatibilidade química das misturas SB às soluções aquosas contaminadas, e a comparação da

capacidade de atenuação dos componentes químicos selecionados por misturas SB, sem e com a incorporação do aditivo que for selecionado.

O solo grosseiro mal graduado, sem finos, que será utilizado como solo-base para a produção das misturas SB, maximizará a exposição das bentonites às soluções aquosas, o que contribuirá para acentuar as diferenças de comportamento hidráulico e químico das misturas SB nas condições em que forem ensaiadas. Apesar de os resultados serem obtidos num cenário conservativo, atendendo a que o solo-base utilizado é considerado pouco adequado para as misturas SB, servem aos propósitos da investigação, que pretende observar e comparar o comportamento das misturas SB produzidas com diferentes bentonites, em contacto com diferentes soluções aquosas e, deste modo, contribuir para o melhoramento do conhecimento existente.

A realização de ensaios de permeabilidade no filtro-prensa da API modificado e no permeâmetro de parede flexível também permitirá observar se existe semelhança entre o comportamento hidráulico das misturas SB nos ensaios realizados nos dois equipamentos. Para minimizar a interferência de outras variáveis, para além de se procurar reproduzir as misturas SB com as mesmas características nos ensaios realizados nos dois equipamentos, o gradiente hidráulico e o índice de vazios também devem ser similares. A comparação entre os resultados obtidos nos dois tipos de ensaio permitirá aferir sobre a possibilidade de o ensaio de permeabilidade realizado no filtro-prensa da API modificado ser utilizado na avaliação da k das misturas SB, tanto em projeto, como em fase de obra. Em fase de projeto, os ensaios de permeabilidade no filtro-prensa da API modificado podem ser úteis pela facilidade de realização e pela menor duração, permitindo comparar os efeitos das soluções aquosas na k das misturas SB. Em fase de obra, os ensaios de permeabilidade no filtro-prensa da API modificado poderão ser utilizados no controlo de qualidade. Importa notar, no entanto, que os ensaios no filtro-prensa da API modificado não podem substituir, totalmente, os ensaios de permeabilidade, normalizados, no permeâmetro de parede flexível, que devem ser realizados até se atingirem as condições de regime permanente em relação ao caudal e ao equilíbrio químico da solução efluente em relação à solução influente.

A utilização do filtro-prensa da API modificado também permitirá verificar se as percentagens de bentonite utilizadas para gerar as misturas SB na Atividade 4 do projeto anterior são suficientes para se obter uma $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s nos ensaios de permeabilidade realizados com água. Caso este requisito mínimo não seja alcançado, será considerado o aumento da percentagem em bentonite necessário para alcançar $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. Nesta circunstância, teriam de se realizar ensaios de abaixamento nas novas misturas SB, para definir o teor em água necessário para se alcançar o mesmo valor do abaixamento previamente definido.

8.4.3 Descrição das atividades

Atividade 1 – Avaliação da condutividade hidráulica e da compatibilidade das misturas de solo e bentonite com o filtro-prensa modificado

Um filtro-prensa igual ao que será utilizado para avaliar a perda de filtrado das suspensões bentoníticas será, depois das adaptações necessárias, igualmente utilizado na realização dos ensaios de permeabilidade com as misturas SB, seguindo o procedimento e a interpretação propostos por Filz *et al*. (2001).

Os ensaios de permeabilidade no filtro-prensa da API modificado permitirão estimar a *k* de um elevado número de provetes preparados a partir das misturas SB que forem selecionadas com base nos resultados da Atividade 4 do projeto anterior, dado que são ensaios simples, de curta duração e mobilizam poucos recursos laboratoriais. De acordo com o estudo de Filz *et al*. (2001), onde foram aplicados três gradientes hidráulicos diferentes, o tempo de ensaio foi de cerca de quatro dias. Os principais objetivos da atividade são, por um lado, verificar se a *k* das misturas SB percoladas com as soluções aquosas selecionadas é inferior ou igual ao que é requerido, ou seja, a 1×10^{-9} m/s e, por outro, comparar com a *k* das misturas SB que será obtida nos ensaios de permeabilidade realizados nos permeâmetros de parede flexível (Atividade 2 e Atividade 3).

As misturas SB hidratadas com água serão as primeiras a serem percoladas, também, com água. Considerando que a expansibilidade das bentonites é mais elevada em contacto com água, a *k* obtida nestas condições deverá ser a mais reduzida. Se a maioria das misturas SB não atingirem, nestes ensaios, a *k* mínima exigida ($\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s), terá de se aumentar o teor em bentonite. Contudo, verificando-se que existem apenas algumas misturas SB em que $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s não é atingido, será ponderada a sua exclusão do programa experimental. Nas misturas SB, em que a *k* à água for $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, proceder-se-á à substituição da água pelas outras soluções aquosas contaminadas. Em todas as misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, serão preparados provetes para serem percolados diretamente com as soluções aquosas contaminadas.

Este primeiro conjunto de ensaios permitirá conhecer, não só as misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, como a sua compatibilidade química com as soluções aquosas contaminadas, mediante a determinação do índice da primeira exposição (IPE). A comparação com os resultados que serão obtidos nos ensaios de permeabilidade realizados nos permeâmetros de parede flexível, também contribuirá para o melhoramento do conhecimento atual sobre a viabilidade da *k* das misturas SB poder ser avaliada em fase de projeto e controlada durante a empreitada através de ensaios de permeabilidade realizados no filtro-prensa da API modificado. Esta análise é muito relevante no âmbito do apoio do LNEC à indústria da construção, razão pela qual, a componente aplicada é, por regra, considerada nos trabalhos de investigação desenvolvidos neste Laboratório. A influência da substituição parcial do solo grosseiro pelo zeólito que for selecionado, na *k* de algumas misturas SB, será igualmente avaliada. As percentagens a considerar nessa substituição serão definidas previamente à execução das tarefas desta atividade, e terão como referência as que foram

apresentadas no estado da arte. Nestas misturas SB terá de ser avaliado o teor em água que permitirá obter um valor de abaixamento idêntico ao das misturas SB sem a sua incorporação.

Num segundo conjunto de ensaios, as misturas SB não serão preparadas com água, mas com a solução aquosa que será percolada durante o ensaio de permeabilidade. Dado que estas condições de preparação das misturas SB serão menos favoráveis à expansibilidade da bentonite, apenas as misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s no primeiro conjunto de ensaios, serão ensaiadas nesta segunda etapa.

A *k* das misturas hidratadas com água e com as soluções aquosas contaminadas contribuirá para o melhoramento dos conhecimentos atuais sobre a influência da solução aquosa utilizada na preparação das misturas SB. Essa influência será, em princípio, mais visível nas bentonites sódicas naturais, dada a sua maior expansibilidade com água e incompatibilidade química com soluções aquosas contaminadas. De acordo com McKeehan (2010), enquanto as bentonites sódicas naturais pré-hidratadas com água podem manter a expansibilidade adquirida durante a percolação com a solução aquosa contaminada, a expansibilidade das bentonites sódicas naturais pré-hidratadas com as soluções aquosas contaminadas depende da concentração química destas soluções.

No final de cada ensaio proceder-se à medição do peso e da altura do provete, bem como à determinação do seu teor em água.

Em síntese, as tarefas que compõe esta atividade permitirão avaliar, de forma expedita, a *k* das misturas SB preparadas e percoladas com soluções aquosas diferentes, e identificar as que permitirão obter $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s. Esta informação será fundamental ao planeamento do programa experimental da atividade seguinte. A compatibilidade química da bentonite às soluções aquosas será, igualmente, conhecida, quer através da influência da primeira solução de hidratação das bentonites, quer do IPE. Por último, a comparação com a *k* das misturas SB que for obtida nos ensaios de permeabilidade realizados nos permeâmetros de parede flexível, permitirá concluir sobre a viabilidade dos ensaios de permeabilidade realizados no filtro-prensa da API modificado serem utilizados, quer na fase de projeto, quer no controlo de qualidade das misturas SB no campo. Importa reiterar, que estes ensaios não podem substituir, totalmente, os ensaios normalizados realizados nos permeâmetros de parede flexível. Como foi referido no estado da arte (Capítulo 3), Ryan e Day (2003) recomendaram a realização de um ensaio em permeâmetro de parede flexível, a cada cinco ensaios com o filtro-prensa da API modificado.

Considerando o expressivo número de misturas SB que serão ensaiadas e as diferentes condições a que estarão expostas, com algumas das soluções a simularem concentrações químicas que poderão existir em aplicações reais das BVSB, será obtido uma quantidade significativa de dados, que para além de ser de grande interesse a nível nacional, também deverá contribuir para o melhoramento da caracterização, em apreço, a nível internacional.

Atividade 2 – Avaliação da condutividade hidráulica e da compatibilidade química das misturas de solo e bentonite no permeâmetro de parede flexível

Na bibliografia consultada, conforme exposto no estado da arte, os ensaios de permeabilidade no permeâmetro de parede flexível são realizados de acordo com a norma ASTM D5084, quando se utiliza

água como solução de percolação, e segundo a norma ASTM D7100, quando se utilizam soluções aquosas com componentes químicos. Na primeira norma, o ensaio de permeabilidade termina quando se alcança o regime permanente em relação ao caudal, e na segunda quando se verificam duas condições, a já referida e o equilíbrio químico da solução efluente em relação à solução influente.

Enquanto para o equilíbrio hidráulico ser atingido num material com k de cerca de 1 x 10^{-9} m/s a norma ASTM D5084 prevê que possa ser necessário cerca de uma semana, para se alcançar o equilíbrio químico nas interações entre o material e a solução aquosa não existem indicações sobre a duração do ensaio na norma ASTM D7100. Segundo esta norma, o volume de efluente recolhido deve ser equivalente a, pelo menos, dois volumes de poros do provete, admitindo que os equilíbrios hidráulico e químico seriam alcançados antes. A este propósito, Ruffing *et al*. (2018) referem que é comum avaliar a k das misturas SB em ensaios de permeabilidade que terminam quando são alcançados aqueles dois volumes de poros do provete ou um período de ensaio de dois meses, o que for menor. Um procedimento que também é adotado, comummente, para reduzir o tempo de realização dos ensaios de permeabilidade, é a utilização de gradientes hidráulicos elevados, apesar de, sendo possível, o gradiente hidráulico dever ser similar ao esperado no campo, quando se trata de estudos aplicados a situações reais. Contudo, a utilização de gradientes hidráulicos demasiado elevados pode modificar a estrutura do provete, por exemplo, através da lavagem de material ou da migração e colmatação com os finos, e serem responsáveis, respetivamente, pelo aumento ou pela diminuição da k. Nos solos com k < 1 x 10^{-9} m/s, as normas ASTM D5084 e ASTM D7100 recomendam a utilização de um gradiente hidráulico máximo de 30. Para viabilizar a realização de ensaios de permeabilidade com gradientes hidráulicos mais elevados, é recomendado que se verifique se causam perturbações no provete, como as já referidas, que possam influenciar a k. Não havendo essa perturbação, em princípio, os ensaios de permeabilidade realizados até esse gradiente hidráulico não influenciarão o valor de k. Roque (2001), por exemplo, efetuou ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede rígida, com gradientes hidráulicos até 266, e não observou perturbações nos provetes dos solos argilosos utilizados.

Os ensaios de permeabilidade realizados no permeâmetro de parede flexível, sendo demorados, complexos e onerosos, não são realizáveis em quantidades significativas. Caso as misturas SB ensaiadas na atividade anterior apresentem $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s em quantidade que torne inviável a realização de ensaios em todas elas, serão estabelecidos critérios para selecionar as misturas SB que possam ser representativas do conjunto, de forma que os resultados obtidos contribuam para o avanço dos conhecimentos existentes e sejam, simultaneamente, úteis à comunidade geotécnica nacional.

Nas misturas SB que forem selecionadas, a avaliação da k e do IEP, será efetuada em dois provetes, percolando um com água e, em seguida, com a solução aquosa contaminada, e o outro diretamente com a solução aquosa contaminada, até se cumprir um dos critérios referidos por Ruffing *et al*. (2018). Apesar de não ser objetivo, nesta atividade, continuar o ensaio até ser alcançado o equilíbrio químico entre a mistura SB e a solução aquosa contaminada, que terá lugar na atividade seguinte deste projeto, sempre que se proceder à medição do volume da solução efluente, proceder-se-á, igualmente, à medição do pH e da CE. Estas medições, apesar de simples e de baixo custo, darão indicações sobre

a evolução da relação química entre a mistura SB e a solução aquosa percolante, a qual será levada em consideração na realização da Atividade 3 deste projeto. Acresce que, no caso da CE, é possível estabelecer uma relação direta entre esta propriedade e a concentração química das soluções, possibilitando o acompanhamento da evolução da concentração química da solução efluente em relação à solução influente, cuja razão será igual a um quando as duas CE forem iguais.

Nestes ensaios, dada a fraca *k* das misturas, o caudal também será reduzido, pelo que o recipiente que for utilizado na recolha da solução efluente não deverá permitir a sua evaporação entre registos, para não influenciar os resultados.

Devido à diminuição do índice de vazios das misturas SB com o aumento da tensão efetiva, algumas especificações requerem que o ensaio se efetue com tensões efetivas de consolidação de 40 kPa, havendo, também, recomendações para se situar entre 50 kPa e 100 kPa. Não se tratando de um estudo para uma aplicação real, onde a tensão a aplicar nos ensaios deveria ser próxima da estimada para a barreira, nos ensaios de permeabilidade será adotada uma tensão efetiva de consolidação baixa, não só por ser uma medida conservativa, mas também para não mascarar o efeito da incompatibilidade química que possa existir entre a bentonite e a solução aquosa percolante. De forma a minimizar o efeito do índice de vazios das misturas SB na comparação da *k* entre misturas SB, designadamente o efeito das soluções aquosas, procurar-se-á que o índice de vazios dos provetes seja idêntico entre as misturas SB ensaiadas.

Atendendo à fraca capacidade autoportante dos provetes preparados com as misturas SB, alguns autores referem o envolvimento da membrana em látex, que representa a parede flexível do permeâmetro, com uma geomembrana (Bohnhoff e Shackelford, 2014) ou com acrílico (Malusis *et al*., 2009). No DG do LNEC existe uma ampla experiência na montagem de provetes com características muito diversas na câmara triaxial, pelo que, recorrendo a procedimentos já utilizados, à sua adaptação, ou ao desenvolvimento de um novo, que terá em conta os adotados em estudos anteriores com misturas SB, designadamente, os já mencionados, será aferido o melhor procedimento a adotar.

O LNEC dispõe de câmaras para a realização de ensaios em compressão triaxial que também permitirão a realização de ensaios de permeabilidade quando a solução de percolação for água ou as soluções menos contaminadas. Contudo, nos ensaios em que se utilizarem as soluções aquosas mais contaminadas será necessário recorrer a materiais que resistam a essas soluções e que não as contamine, pelo que se prevê a aquisição de equipamento específico adequado à realização destes ensaios, o qual também será utilizado, quer na próxima atividade, quer na Atividade 2 do projeto seguinte.

O LNEC também dispõe de ferramentas que poderão ser úteis na interpretação e na explicação dos resultados obtidos nos ensaios. É neste âmbito que se perspetiva o interesse de visualizar ao microscópio eletrónico a arrumação microestrutural das misturas SB, antes e após a realização dos ensaios de permeabilidade.

É conhecida a capacidade do catião Ca na solução permutar com o catião Na na bentonite, e que existindo concentrações elevadas de Na na solução este também pode permutar com o catião Ca na

bentonite. Atendendo aos diferentes tipos de bentonite e de soluções aquosas que serão utilizados na realização dos ensaios de permeabilidade, justifica-se a determinação dos catiões permutáveis de Ca e de Na nas bentonites, antes e depois da realização dos ensaios de permeabilidade que vierem a ser selecionados para o efeito. Estes resultados permitirão a avaliação das alterações que possam ter ocorrido nos dois catiões permutáveis, as quais poderão ser úteis, à semelhança das observações ao microscópio eletrónico, para interpretar e explicar os resultados dos ensaios.

Como foi referido, serão comparados os resultados obtidos no permeâmetro de parede flexível e no filtro-prensa da API modificado, de forma a aferir sobre a fiabilidade deste segundo equipamento poder passar a ser utilizado na avaliação expedita da *k*, mas, principalmente, no controlo de qualidade das misturas SB em fase de obra. A comparação da compatibilidade das misturas SB tendo em conta os resultados obtidos para o IEP com a compatibilidade das bentonites tendo em conta os resultados obtidos para os limites de consistência e o IEL na Atividade 2 do Projeto 2, também contribuirá para aferir se estas duas propriedades permitem fazer previsões adequadas sobre a compatibilidade das misturas SB com as soluções aquosas contaminadas.

Atividade 3 – Comportamento hidráulico e químico das misturas de solo e bentonite a longo prazo

A realização dos ensaios de permeabilidade no permeâmetro de parede flexível até se alcançar o regime permanente no que se refere ao equilíbrio químico da solução efluente em relação à solução influente é pouco frequente, não só devido ao tempo que é necessário para concluir o ensaio, mas também ao custo, que resulta da necessidade de se realizarem análises químicas na solução efluente aos componentes químicos especificados no programa experimental.

Contudo, dado que as interações químicas entre a solução percolante e a bentonite, em particular com a bentonite sódica natural, podem influenciar a *k* da mistura SB, nesta atividade, os ensaios de permeabilidade no permeâmetro de parede flexível serão realizados até se alcançarem o equilíbrio hidráulico e o equilíbrio químico, em acordo com o preconizado na norma ASTM D7100. A comparação dos valores de *k* das misturas SB obtidos nesta atividade, com os valores de *k* das mesmas misturas SB obtidos na atividade anterior, dará informações relevantes sobre a fiabilidade dos valores de *k* obtidos nos ensaios de permeabilidade em que não é alcançado o regime permanente em relação ao equilíbrio químico. A medição da CE da solução efluente nestes ensaios de longa duração permitirá comparar a sua evolução com a obtida para a concentração química dos componentes selecionados e verificar se existe semelhança em relação ao tempo necessário para alcançar a estabilização nos dois casos. Também haverá interesse em comparar as curvas obtidas com as medições do pH e da CE nas soluções efluentes dos ensaios realizados nesta atividade com as obtidas na Atividade 2 e quantificar o tempo que faltava, caso exista, até se alcançar a estabilização nos ensaios de permeabilidade menos prolongados, ou seja, naqueles ensaios terminados ao se atingir dois volumes de poros do provete ou ao fim de dois meses, o que for menor.

Considerando que nas BVSB com funções geoambientais é necessário assegurar o confinamento dos contaminantes, nos últimos anos registou-se um acréscimo do interesse pela incorporação de aditivos

com elevada capacidade de adsorção nas misturas SB convencionais, com o objetivo de aumentar e prolongar a sua capacidade de atenuação. Justifica-se, por isso, que este programa se interesse, também, pela avaliação dos efeitos da incorporação desses aditivos no tempo de ensaio necessário para se atingir o equilíbrio químico entre a solução efluente e a solução influente. A percentagem do zeólito selecionado nas misturas SB que forem selecionadas para a realização desta tarefa, terá em consideração os resultados obtidos na Atividade 1 deste projeto. Para além de se pretender manter a avaliação dos catiões permutáveis Na e Ca nas misturas SB antes e depois dos ensaios de permeabilidade, pelas razões já expostas, também poderão ser úteis à interpretação e à explicação dos resultados obtidos, sem e com a incorporação do zeólito, a avaliação da capacidade de troca catiónica e a observação ao microscópio eletrónico das misturas SB, antes e após a realização dos ensaios de permeabilidade.

Dada a necessidade de se prolongar o tempo de ensaio para se atingir o equilíbrio hidráulico e o equilíbrio químico, o aumento dos custos para se dosearem os componentes químicos na solução efluente, e a duplicação das misturas SB que incorporarem o zeólito, a quantidade de misturas SB que poderão ser ensaiadas nesta atividade será, necessariamente, inferior às misturas SB ensaiadas na Atividade 2 deste projeto. Por estas razões, principais, poderá ser necessário estabelecer critérios para selecionar as misturas SB ensaiadas na Atividade 2 que se revelem mais interessantes para continuar o programa experimental.

8.4.4 Planeamento

A duração do Projeto 3 estima-se em cerca de quatro anos, prevendo-se que sejam necessários:

- quatro investigadores, dois do DG, um do DM e um do CIC,
- um doutorando ou bolseiro de investigação (T1),
- um mestrando ou bolseiro de investigação (D7),
- dois técnicos de experimentação, um do DG e um do DM.

O esforço em cada atividade, expresso em pessoa x mês, é apresentado no Quadro 8.5, e o planeamento previsto para o desenvolvimento está expresso no Quadro 8.6.

Quadro 8.5 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 3 (pessoa x mês)

Atividade	Investigador	Bolseiro	Técnico
1	2	6	2
2	5	14	3
3	2	16	3

Quadro 8.6 – Planeamento das atividades do Projeto 3

Atividade	Ano 1				Ano 2				Ano 3				Ano 4			
	Trimestre				Trimestre				Trimestre				Trimestre			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	■	■	■	■	■	■										
2			■	■	■	■	■	■	■	■						
3								■	■	■	■	■	■	■	■	■

Atendendo ao proposto nas atividades, será necessário adquirir e adaptar um filtro-prensa API para proceder à realização de ensaios de permeabilidade e adquirir o equipamento com os permeâmetros de parede flexível adequados à realização dos ensaios de permeabilidade com soluções aquosas contaminadas. Para a adaptação do filtro-prensa e a instalação do equipamento com os permeâmetros de parede flexível prevê solicitar-se a colaboração do CIC. Para além da utilização de equipamentos diversos utilizados em ensaios correntes do LNEC, prevê-se ainda a utilização, em casos específicos, do microscópio eletrónico de varrimento do DM.

O custo de aquisição do equipamento com os permeâmetros de parede flexível estima-se em cerca de €40 000 e do filtro-prensa API, com a adaptação para a realização dos ensaios de permeabilidade, cerca de €4500. Pretende-se concorrer a projetos de investigação com financiamento para custear a aquisição destes aparelhos.

8.4.5 Resultados esperados

Os resultados que se esperam alcançar com este projeto são:

- contribuição para a avaliação da *k* de misturas SB preparadas com diferentes bentonites, sujeitas às mesmas condições de realização do ensaio de permeabilidade, e sua comparação com os valores obtidos com a bentonite sódica natural, utilizada como referência,
- identificação de bentonites alternativas à bentonite sódica natural na preparação das misturas SB, através da comparação da compatibilidade química das diferentes bentonites às soluções químicas, designadamente com solutos monovalentes e divalentes, e a sua influência na *k*,
- apreciação da influência da solução utilizada na hidratação das bentonites no valor da *k*,
- redução do tempo dos ensaios e a diminuição dos custos, se existir semelhança entre a *k* obtida após se atingir o equilíbrio hidráulico e químico com a *k* obtida após o equilíbrio hidráulico,
- avaliação do efeito do zeólito na migração dos solutos com base no tempo de ensaio necessário para se alcançar o equilíbrio químico nos ensaios de permeabilidade,
- disponibilização de dois novos equipamentos para experimentação laboratorial, o filtro-prensa da API, que terá que ser adquirido e adaptado, e o permeâmetro de parede flexível, adequado à utilização de soluções aquosas contaminadas,
- apreciação da viabilidade de utilizar o filtro-prensa da API modificado para avaliar a *k* das misturas SB na fase de projeto e na fase de construção.

Os resultados do desenvolvimento deste projeto estima-se que permitam produzir os elementos seguintes:

- uma dissertação de mestrado,
- uma tese de doutoramento,
- quatro artigos em revistas indexadas internacionais,
- seis comunicações em eventos científicos e técnicos.

8.5 Projeto 4 – Transporte dos contaminantes através das misturas de solo e bentonite selecionadas

8.5.1 Enquadramento e justificação

A reduzida permeabilidade ($k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s) requerida às BVSB com funções de contenção geoambiental, em combinação com as fracas velocidades de percolação, devido, também, aos fracos gradientes hidráulicos que é comum existirem nas situações reais, são responsáveis por a difusão ser o mecanismo mais relevante do transporte dos contaminantes, se não mesmo dominante. Estudos efetuados também indicam que as misturas SB podem comportar-se como membranas semipermeáveis, contribuindo para atenuar a migração dos contaminantes. Por isso, tanto o transporte dos contaminantes por difusão, como o comportamento de membrana semipermeável das misturas SB, poderão ser relevantes no desempenho das BVSB.

A elevada superfície específica e a elevada CTC da bentonite sódica natural utilizada nas misturas SB, também confere às BVSB a propriedade de adsorverem os contaminantes e de retardarem o seu transporte. O aumento da capacidade de adsorção das misturas SB é tanto mais importante quanto maior for o tempo de vida útil requerido ao desempenho das BVSB. A conceção das BVSB como estruturas permanentes, que é recente, comparativamente com as de utilização temporária, motivou o interesse pela incorporação dos zeólitos naturais nas misturas SB, para aumentar a capacidade de adsorção dos contaminantes, atendendo à CTC dos zeólitos, que é superior à da bentonite de sódio natural e muito superior à dos solos-base.

Como decorre do exposto, o desempenho das BVSB depende, para além da necessidade de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, da capacidade de adsorção da mistura SB, da mistura SB exibir comportamento de membrana semipermeável e do tempo de transporte dos contaminantes por difusão. Apesar do desempenho das BVSB ser influenciado por estas propriedades, conforme evidenciado no estado da arte, o mais comum, é o seu dimensionamento basear-se apenas na permeabilidade.

A revisão bibliográfica, que foi resumida no Capítulo 7, também evidenciou a necessidade de se desenvolver investigação nas áreas em que o número de trabalhos realizados é inferior aos existentes sobre a avaliação do comportamento hidráulico e da compatibilidade química das misturas SB quando percoladas com água ou com soluções aquosas contaminadas. Por outro lado, em cada um dos estudos referenciados, as misturas SB foram preparadas, maioritariamente, com bentonite sódica

natural, e a avaliação do comportamento das misturas SB apenas se interessou, em geral, pela avaliação da adsorção dos contaminantes, ou do transporte dos contaminantes, ou do comportamento de membrana semipermeável. Para além disso, as soluções aquosas utilizadas na realização dos ensaios não procuraram avaliar o comportamento das misturas SB simulando as concentrações químicas que podem ocorrer nas águas subterrâneas não contaminadas ou contaminadas.

A avaliação da capacidade de adsorção, do comportamento de membrana semipermeável e do transporte dos solutos por difusão, nas misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s que vierem a ser selecionadas a partir do Projeto 3, contribuirá, por um lado, para melhorar o conhecimento já existente, através da realização de um estudo completo das propriedades revelantes das misturas SB, e por outro, suprirá algumas lacunas, em particular no que se refere às misturas SB que utilizam a bentonite cálcica natural e a bentonite sódica ativada, que vêm sendo pouco estudadas, ou que começaram a ser estudadas mais recentemente, como é o caso das bentonites modificadas. A caracterização das misturas SB em condições de ensaio idênticas permitirá comparar o seu comportamento, sendo tomado como referencial o comportamento das misturas SB produzidas com a bentonite sódica natural.

A capacidade de adsorção das misturas SB com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s será avaliada através da realização de ensaios de adsorção em descontínuo e de ensaios de adsorção em coluna. Dado que o ensaio de adsorção em descontínuo é de execução relativamente simples e rápida, poderá ser aplicado a todas as misturas SB que cumpram o requisito hidráulico já referido, permitindo um conhecimento relativo sobre a adsorção das diferentes misturas SB. Contudo, as condições de realização do ensaio de adsorção em descontínuo não refletem as situações reais, quer por se tratar de um ensaio realizado em condições estáticas (sem percolação), quer pela elevada proporção de solução relativamente à mistura SB. A sua realização contribuirá, no entanto, conjuntamente com os resultados da Atividade 3 do projeto anterior, para selecionar, havendo necessidade, as misturas SB para a realização dos ensaios de adsorção em coluna, que dada a sua maior complexidade, morosidade e custo mais elevado, não são realizáveis em grandes quantidades. Estes ensaios de coluna permitem a realização dos ensaios em condições consideravelmente mais próximas das reais e a avaliação, não só da capacidade de adsorção das misturas SB, como também das propriedades de transporte dos contaminantes, que em solos pouco permeáveis e com fraca velocidade de percolação, depende sobretudo da difusão. Para avaliar o comportamento de membrana das misturas SB será efetuado o ensaio de membrana. Este ensaio permite determinar, igualmente, o coeficiente de difusão efetiva dos solutos selecionados para o programa experimental, que no caso do coeficiente de eficiência químico-osmótica não ser nulo, corresponderá ao coeficiente de difusão efetiva acoplado.

Dada a morosidade dos ensaios de coluna, principalmente, mas também de membrana, poderá haver necessidade de selecionar misturas SB ensaiadas na Atividade 3 do Projeto 3, para a Atividade 2 e a Atividade 3 do Projeto 4. Nesse caso serão definidos os critérios para selecionar as misturas SB mais representativas ou com maior interesse para a investigação.

As propriedades estudadas neste projeto são relevantes para as BVSB prevenirem ou mitigarem a disseminação da contaminação, considerando que no controlo da intrusão salina o mais importante é a BVSB manter um valor de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s.

8.5.2 Objetivos

Neste projeto, os objetivos são a avaliação das propriedades mais relevantes para o transporte dos contaminantes através de materiais muito pouco permeáveis, como são as BVSB com funções de confinamento geoambiental, designadamente, o fator de retardamento e o coeficiente de difusão efetiva.

A avaliação da capacidade de adsorção das misturas SB a partir de ensaios de adsorção em descontínuo e de ensaios de adsorção em coluna e a comparação dos valores obtidos para o fator de retardamento é relevante, atendendo a que os ensaios de adsorção em descontínuo são de execução relativamente fácil, de curta duração e de baixo custo, comparativamente com os ensaios de coluna. Se os resultados obtidos forem comparáveis ou aproximados, poderia privilegiar-se a avaliação do fator de retardamento com os ensaios de adsorção em descontínuo, reservando-se os ensaios de coluna para ensaio de controlo.

A incorporação de zeólitos naturais nas misturas SB com bentonite sódica natural, aumenta a sua capacidade de adsorção, como foi evidenciado por Hong e Shackelford (2017a,b; 2019). Não se referenciaram, no entanto, estudos sobre a influência dos zeólitos na capacidade de adsorção das misturas SB geradas com as outras bentonites selecionadas para este PI. No caso dos resultados obtidos no Projeto 3 indicarem que a *k* das misturas SB produzidas com estas bentonites é inferior ou igual a 1×10^{-9} m/s, o Projeto 4 poderá contemplar a avaliação da influência da incorporação do zeólito que for selecionado na capacidade de adsorção das misturas SB geradas com estas bentonites.

A investigação realizada por Meier *et al*. (2014) evidenciou que o comportamento de membrana semipermeável era subestimado, ou seja, que a eficiência químico-osmótica se mantinha para concentrações químicas das soluções aquosas superiores às que eram estimadas em estudos anteriores. Considerando que serão utilizadas soluções aquosas para simular uma água subterrânea não contaminada e contaminada, e um lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos, o comportamento de membrana semipermeável das misturas SB será avaliado com soluções aquosas de concentrações químicas diferentes, permitindo observar o efeito destas soluções no coeficiente de eficiência químico-osmótico das misturas SB que forem ensaiadas e no coeficiente de difusão. No âmbito da avaliação do comportamento de membrana das misturas SB, pretende-se desenvolver o equipamento que será utilizado na realização dos ensaios, no que se contará com apoio e a experiência do Politecnico di Torino.

8.5.3 Descrição das atividades

Atividade 1 – Caracterização das misturas de solo e bentonite baseada na adsorção dos solutos

Para efetuar a caracterização das misturas SB em termos da sua capacidade de adsorção dos solutos serão realizados ensaios de adsorção em descontínuo, segundo os procedimentos previstos na norma ASTM D4646. Nestes ensaios admite-se que a diferença entre a quantidade de soluto adicionada e existente em solução depois de atingido o equilíbrio, estará adsorvida na superfície do adsorvente,

fornecendo, portanto, uma estimativa da quantidade de soluto que o adsorvente pode adsorver. Tratando-se de um ensaio simples, rápido e, considerando os solutos que se pretendem analisar, também será de custo relativamente baixo, pelo que pretende avaliar-se a capacidade de adsorção das misturas SB que na Atividade 2 do Projeto 3 apresentarem $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s.

Apesar de não se poder antecipar as misturas SB que cumprem o requisito acima enunciado, é expectável o ensaio de uma gama de misturas SB com características diversificadas, permitindo, deste modo, comparar os resultados obtidos com diferentes misturas SB. A obtenção dos resultados com as diferentes misturas SB, em condições de ensaio idênticas, para além de não ter sido referenciada na bibliografia, contribuirá para um melhor conhecimento relativo da influência do tipo de bentonite utilizada na adsorção dos solutos e para o ordenamento das misturas SB em função dessa capacidade. A informação obtida nesta atividade será, também, utilizada para selecionar as misturas SB para os ensaios de coluna a realizar na Atividade 2 deste projeto.

As misturas SB com incorporação do zeólito natural que for selecionado, ensaiadas na Atividade 3 do Projeto 3, que apresentem $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, serão igualmente caracterizadas através do ensaio de adsorção em descontínuo. A comparação dos resultados obtidos nas misturas SB sem e com incorporação do zeólito permitirá conferir a sua relevância para a capacidade de adsorção das misturas SB, já observada em estudos anteriores, alguns dos quais apresentados na secção 5.4.

Dado que não é recomendada a utilização de proporções solo:solução superiores a 1:4, os ensaios de adsorção em descontínuo serão, em princípio, realizados com esta proporção. Por um lado, por haver interesse em utilizar uma proporção o mais próxima possível à das misturas SB das BV e, por outro, por se pretender comparar os resultados obtidos nesta atividade com os obtidos nos ensaios de coluna, onde a proporção solo:solução se aproxima da existente em situações reais, tendo Hong e Shackelford (2017b) referido a utilização de provetes em que a relação era da ordem de 1:0,3. Havendo proximidade nas conclusões resultantes da análise dos resultados obtidos com os dois métodos, a utilização do ensaio de adsorção em descontínuo seria uma alternativa vantajosa ao ensaio de coluna, que é muito mais complexo, moroso e de custo mais elevado. Tal como se pretende utilizar o ensaio de permeabilidade realizado no permeâmetro de parede flexível para aferir a k obtida no filtro-prensa API modificado, também se pretende utilizar o ensaio de coluna para aferir a adsorção dos solutos no ensaio de adsorção em descontínuo. Como referido na secção 5.4, Hong e Shackelford (2017b) observaram que os valores obtidos para o fator de retardamento, R_d, com os dois métodos eram aproximadamente iguais, pelo que o conjunto dos resultados obtidos na Atividade 1 e na Atividade 2 deste projeto servirão para verificar se o observado por estes autores se confirma.

Na interpretação dos resultados dos ensaios de adsorção em descontínuo admite-se que possa ser utilizado, pelo menos, um dos modelos de isotérmicas de adsorção mencionados no estado da arte, ou seja, linear, de Langmuir ou de Freundlich, que também foram maioritariamente utilizados nos estudos referenciados nas publicações consultadas. Para proceder ao ajustamento daqueles modelos às isotérmicas de adsorção experimentais poderá ser utilizado o programa de *Isotherm Fitting Tool* (ISOFIT), referido em Bartelt-Hunt *et al*. (2005) e Matott e Rabideau (2008).

O conhecimento da CTC das misturas SB, que corresponderá à quantidade máxima de soluto que poderá ser adsorvida, permitirá a sua comparação com a quantidade de soluto adsorvida, Q_L, obtida a partir do ajuste da equação do modelo de Langmuir, e conferir se a CTC foi o mecanismo de adsorção dos solutos dominante.

Atividade 2 – Avaliação de propriedades de migração dos solutos nas misturas de solo e bentonite

Conforme referido na atividade anterior, nos ensaios de adsorção em descontínuo os resultados são obtidos em condições muito diferentes das existentes nas situações reais, pelo que existe o interesse de os comparar com ensaios realizados em condições mais próximas das reais, que são possíveis realizando os ensaios de coluna. Nestes ensaios, para além de haver a percolação da solução através do provete, a proporção solo:solução é próxima da existente nas misturas SB que constituem as BVSB. De facto, conforme referido na atividade anterior, a proporção solo:solução é da ordem de 1:0,3, enquanto nos ensaios de adsorção em descontínuo, as proporções solo:solução mais aproximadas são 1:4.

A realização do ensaio de coluna permite avaliar, para além da capacidade de adsorção das misturas SB, através da determinação do fator de retardamento, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, para o qual, o contributo da dispersão mecânica é pouco relevante ou mesmo negligenciável em relação ao transporte por difusão, devido às fracas velocidades de percolação das soluções através dos provetes das misturas SB. De acordo com o referido no Capítulo 5, o transporte por difusão torna-se progressivamente mais significativo para valores do número de Péclet inferiores ou igual a 20 e é dominante para valores inferiores ou igual a 5.

Dada a maior complexidade, morosidade e custo de realização dos ensaios de coluna, a primeira tarefa será definir os critérios a utilizar na seleção das misturas SB a ensaiar, admitindo que o número de misturas SB que cumprem o requisito de apresentarem $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s seja superior à quantidade que é viável ensaiar. Na metodologia que for definida terão particular relevância os valores de k que forem obtidos nas misturas SB ensaiadas na Atividade 3 do Projeto 3, dado serem obtidos depois de atingidos os equilíbrios hidráulico e químico. Os ensaios de coluna também permitem a determinação de k, pelo que nas misturas SB que forem selecionadas, os valores de k que forem obtidos serão comparados com os valores de k obtidos no Projeto 3.

Os ensaios de coluna são realizados, preferencialmente, em permeâmetros de parede flexível, com caudal constante, pelas duas vantagens já expostas na secção 5.3, citando Hong e Shackelford (2017a). De acordo com o procedimento de ensaio desenvolvido por Redmond e Shackelford (1994), o provete será inicialmente percolado com água desmineralizada até ser alcançado o regime permanente. A percolação permitirá, simultaneamente, a eluviação dos sais solúveis, minimizando a sua influência na concentração química dos solutos que se pretendem analisar na solução efluente. Na comparação dos resultados obtidos nestes ensaios, com os obtidos nos ensaios de adsorção em descontínuo, terá de se levar em consideração que a eluviação dos sais solúveis diminuirá a competição pelos locais de adsorção existentes nas misturas SB. No entanto, a eluviação dos sais

solúveis pode ter correspondência com as situações reais, quando a BVSB é construída a jusante da pluma de contaminação. Hong e Shackelford (2017a) efetuaram a eluviação dos sais solúveis com água desmineralizada até que a CE da solução efluente se situasse na gama de valores estimada para as águas subterrâneas. Noutros estudos (Yeo *et al*., 2005a; Henning *et al*., 2006), a eluviação continuou até a CE ser inferior ou igual a 50% (Henning *et al*., 2006) ou a 60% (Yeo *et al*., 2005a) em relação à CE da solução aquosa utilizada nos ensaios. Esta informação de base será tida em consideração para definir o critério a adotar na fase de eluviação.

Considerando as vantagens inerentes à utilização do método da massa acumulada do soluto, também designado por método alternativo, em relação ao método tradicional, como foi exposto na secção 5.3, na realização dos ensaios de coluna será adotado aquele método. Os valores das propriedades de transporte dos solutos que forem especificados, em princípio obtidos a partir do $CaCl_2$ e do NaCl, resultarão da utilização de funções de ajuste do programa *KaleidaGraph*, referido em Hong e Shackelford (2017b), às curvas experimentais obtidas nos ensaios, as quais traduzem a variação da razão da massa acumulada do soluto em função dos volumes de poros percolados.

Na obtenção das propriedades de transporte dos solutos a partir dos resultados dos ensaios de coluna será admitida, conforme proposto por Hong e Shackelford (2017b), a hipótese de se verificar a adsorção linear e o principal mecanismo de retenção ser a troca catiónica. Em relação à linearidade da adsorção, estes autores referiram que a passagem de uma relação solo:solução de 1:4, nos ensaios de adsorção em descontínuo, para cerca de 1:0,3 nos ensaios de adsorção em coluna, favorece esta hipótese, dado haver um aumento da proporção da superfície das partículas disponíveis para a adsorção dos solutos existentes na solução aquosa. No que se refere à correlação entre o fator de retardamento e a CTC das misturas SB obtida por Hong e Shackelford (2017b), que foi relativamente boa como referido anteriormente (secção 5.4), suportaram o entendimento de o mecanismo de adsorção dominante ter sido a CTC. Os resultados obtidos nesta atividade serão, igualmente, utilizados para verificar a existência desta correlação.

Durante a recolha da solução efluente serão tidos em consideração os cuidados já referidos na Atividade 2 e na Atividade 3 do Projeto 3, para que não exista evaporação entre recolhas, o que influenciaria os resultados dos ensaios.

Atividade 3 – Avaliação do comportamento de membrana semipermeável das misturas de solo e bentonite e do transporte dos solutos

Como foi evidenciado na secção 6.4, as misturas SB podem apresentar comportamento de membrana semipermeável. A sua influência na redução do fluxo dos contaminantes através das BVSB será tanto mais relevante quanto maior for a sua eficiência químico-osmótica. Apesar dos dois estudos com misturas SB apresentados no estado da arte evidenciarem a existência de comportamento de membrana, também foi assinalado que alguns autores o consideram negligenciável.

Aquelas avaliações podem dever-se ao reduzido número de estudos existentes, muito inferiores aos já efetuados com GB. Por outro lado, nas publicações consultadas não se encontraram estudos do comportamento de membrana de misturas SB produzidas com bentonite cálcica natural, bentonite

sódica ativada ou bentonites modificadas, pelo que se justificaria avaliar se as misturas SB utilizadas neste Programa apresentam comportamento de membrana semipermeável. Pelo menos nas misturas SB que forem selecionadas para a Atividade 2 deste projeto, pretende-se avaliar o seu comportamento de membrana semipermeável e, com base nos resultados experimentais, estimar o coeficiente de eficiência químico-osmótica, o fator de retardamento e o coeficiente de difusão efetiva acoplado, que no caso de não haver comportamento de membrana semipermeável, corresponderá ao coeficiente de difusão efetiva. Se for viável a caracterização de maior número de misturas SB do que as ensaiadas na Atividade 2, e existir interesse relevante para o melhoramento dos conhecimentos atuais, será equacionada a seleção de novas misturas SB.

A relação aproximadamente linear entre o coeficiente de eficiência químico-osmótica, ω, e o logaritmo da média das concentrações químicas iniciais do soluto, $C_{0,med}$, para valores baixos deste parâmetro, foi assumida, em vários estudos, para extrapolar o valor limite da concentração química a partir do qual o comportamento de membrana é anulado, ou seja, $\omega = 0$. Contudo, Meier *et al*. (2014) evidenciaram a persistência do comportamento de membrana semipermeável em ensaios realizados com valores elevados de $C_{0,\text{med}}$, bem como a existência de uma relação não linear entre ω e o log $C_{0,med}$. As soluções aquosas que serão utilizadas no programa experimental, cujas concentrações químicas cobrem um espetro alargado, deverão proporcionar informação relevante para o melhoramento do conhecimento do comportamento de membrana das misturas SB em função da concentração química das soluções aquosas, com a particular relevância dos resultados poderem ser obtidos com misturas SB produzidas com diferentes tipos de bentonites, o que estará depende, como referido, anteriormente, da obtenção de $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, nas misturas SB.

O ensaio de membrana não está normalizado, tendo a maioria dos estudos referenciados na bibliografia adotado o procedimento e o equipamento desenvolvidos por Malusis (2001), que é o método, igualmente, utilizado no Politecnico di Torino, razão pela qual também será o considerado neste programa.

Previamente ao ensaio de membrana, os provetes serão percolados com água desmineralizada, de forma a proceder-se à sua saturação e à remoção dos sais solúveis. Conforme referido na Atividade 2 deste projeto, a eluviação dos sais solúveis, nos estudos referenciados na bibliografia, foi mantida até se atingir um valor da CE inferior ou igual a cerca de 50% a 60% da CE da solução aquosa utilizada no ensaio, os quais serão tomados como referência para este projeto. Esta fase do ensaio de membrana também permite a determinação da k da mistura SB, que poderá ser comparada com a obtida no Projeto 3 para a mesma mistura SB. Em alguns estudos, no final do ensaio de membrana também foi determinada a k do provete à solução aquosa utilizada na sua realização. Contudo, como neste projeto se pretende observar a influência do aumento da concentração da solução aquosa no comportamento de membrana da mistura SB, só poderá ser determinada a k da mistura SB com a solução aquosa utilizada no final do ensaio de membrana.

O ensaio de provetes da mesma mistura SB, sob condições idênticas, com soluções aquosas monovalentes, em princípio NaCl, e divalentes, em princípio $CaCl_2$, permitirá avaliar a influência do catião monovalente e do catião divalente no comportamento de membrana semipermeável das

misturas SB, tendo estudos anteriores, efetuados com bentonite sódica natural, mostrado que o comportamento de membrana era anulado com concentrações químicas mais baixas quando o catião era divalente.

8.5.4 Planeamento

A duração do Projeto 4 estima-se em cerca de quatro anos, prevendo-se que sejam necessários:

- quatro investigadores, dois do DG, um do DM e um do CIC,
- um doutorando ou bolseiro de investigação (T2),
- um mestrando ou bolseiro de investigação (D8),
- dois técnicos de experimentação, um do DG e um do DM.

O esforço em cada atividade, expresso em pessoa x mês, é apresentado no Quadro 8.7, e o planeamento previsto para o desenvolvimento está expresso no Quadro 8.8.

Quadro 8.7 – Esforço dos recursos humanos requerido para o Projeto 4 (pessoa x mês)

Atividade	Investigador	Bolseiro	Técnico
1	1,5	6	1
2	3	15	3
3	5	15	4

Quadro 8.8 – Planeamento das atividades do Projeto 4

Atividade	Ano 1				Ano 2				Ano 3				Ano 4			
	Trimestre				Trimestre				Trimestre				Trimestre			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	■	■	■	■	■	■										
2			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
3							■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

O equipamento utilizado na realização da tarefa prevista na Atividade 2 deste projeto é semelhante ao utilizado na Atividade 2 e na Atividade 3 do Projeto 3. Para a realização das tarefas previstas na Atividade 3 será necessário proceder à construção do equipamento para a realização do ensaio de membrana, recorrendo à colaboração do CIC e ao apoio do Politecnico di Torino, que se estenderá ao período de execução dos ensaios. Para análise dos dados experimentais da Atividade 1 será utilizado o programa *Isotherm Fitting Tool* (ISOFIT), de utilização livre, e da Atividade 2, o programa *KaleidaGraph*, comercializado pela *Synergy Software*.

O custo da construção do equipamento e da aquisição dos aparelhos associados à realização do ensaio de membrana estima-se, com base na informação recolhida no Politecnico di Torino, em cerca de €20 000. O custo do programa *KaleidaGraph* é de cerca de €200.

8.5.5 Resultados esperados

Neste projeto os resultados esperados são os seguintes:

- avaliação da capacidade de adsorção de diferentes misturas SB em relação a solutos monovalentes e divalentes, e o efeito da incorporação do zeólito nessa adsorção,
- comparação da adsorção dos solutos em diferentes condições de ensaio (ensaios de adsorção em descontínuo e ensaios de adsorção em coluna),
- desenvolvimento de uma metodologia e dos procedimentos para a realização dos ensaios de coluna e para a avaliação dos parâmetros de transporte dos contaminantes não reativos e reativos com as misturas SB,
- conceção e construção do equipamento que será utilizado nos ensaios de membrana,
- desenvolvimento de uma metodologia e dos procedimentos para a realização dos ensaios de membrana, e a avaliação do coeficiente de eficiência de químico-osmótica das misturas SB e dos respetivos parâmetros de transporte dos solutos,
- avaliação da influência dos solutos mono e divalentes e da concentração química das soluções no comportamento de membrana das misturas SB.

Os resultados do desenvolvimento deste projeto estima-se que permitam produzir os elementos seguintes:

- uma dissertação de mestrado,
- uma tese de doutoramento,
- quatro artigos em revistas indexadas internacionais,
- seis comunicações em eventos científicos e técnicos.

9 | Programa de Pós-Graduação

9.1 Considerações iniciais

O Programa de Pós-Graduação (PPG) contempla a realização de oito dissertações de mestrado e de duas teses de doutoramento ligadas e coerentes com os Projetos de Investigação (PrIn) propostos, e um curso de curta duração em áreas temáticas relacionadas com os conhecimentos adquiridos nos PrIn e que os possam complementar. O conjunto das atividades previstas no PPG foi definido atendendo ao conhecimento existente no País sobre o tema, que é diminuto, e a necessidade de transferir para a comunidade geotécnica nacional as bases necessárias à caracterização, ao dimensionamento, à construção, à manutenção e à observação destas estruturas, para além da intenção, já mencionada, de se contribuir para o avanço dos conhecimentos a nível internacional.

9.2 Curso de pós-graduação

As más práticas de um passado ainda recente foram responsáveis pela contaminação de um grande número de locais, cuja recuperação ou remediação é necessária, e nalguns casos urgente, mas muito onerosa, havendo, igualmente, que prevenir disseminações a partir de potenciais fontes de contaminações, como as antigas lixeiras e os aterros de resíduos. O recurso às tecnologias de remediação baseadas no confinamento, como são as barreiras verticais, vêm ganhando vantagem em relação às que se baseiam no tratamento, em parte devido ao interesse, ainda relativamente recente, pela adoção de atividades que favoreçam a sustentabilidade. Também as alterações climáticas, e as consequências que delas já decorrem, como a subida do nível da água do mar, a diminuição das recargas aquíferas e o aumento da temperatura, podem acentuar a necessidade de recorrer às barreiras verticais para controlar o avanço da intrusão salina, como já acontece em alguns países, e a salinização dos terrenos agrícolas em zonas costeiras e estuarinas.

Até ao presente, apenas se conhecem, no País, trabalhos de investigação e atividade construtiva, de barreiras verticais de cimento-bentonite com funções hidráulicas.

Entende-se, por isso, que será da máxima relevância a formação avançada e a disseminação dos conhecimentos nas matérias associadas às fases de projeto, de construção e de serviço das barreiras verticais com funções geoambientais, com particular relevância para as que utilizam misturas de solo e bentonite e de cimento e bentonite.

O Curso, que poderá ter a designação “*Remediação geoambiental com barreiras verticais*” deverá incluir os temas seguintes:

- Introdução à remediação e à recuperação de áreas contaminadas,
- Sustentabilidade da remediação de áreas contaminadas com recurso às barreiras verticais,
- Tipos e funções das barreiras verticais,

- Caracterização dos materiais,
- Dimensionamento ambiental e estrutural das barreiras verticais,
- Técnicas construtivas e plano de garantia de qualidade da construção,
- Planos de observação e de manutenção.

Aos formandos serão disponibilizados apontamentos elaborados pelo corpo docente, onde se inclui um manual técnico de apoio ao projeto e à construção.

9.3 Dissertações de mestrado

O desenvolvimento das atividades previstas nos Projetos de Investigação permitirá a integração de candidatos à elaboração de dissertações de mestrado. Apresenta-se, em seguida, a estrutura, resumida, do conteúdo previsto para cada uma.

Dissertação 1 (D1) – Caracterização e mapeamento das formações geológicas que podem viabilizar a construção das barreiras verticais de solo e bentonite

O desenvolvimento desta dissertação enquadra-se na Atividade 1 do Projeto 1. As principais tarefas são as seguintes:

- identificação, recolha e análise de informação existente sobre a distribuição espacial e sobre as características litológicas do subsolo nas principais unidades geoestruturais de Portugal Continental,
- identificação, recolha e análise de informação existente sobre a distribuição espacial e sobre as características dos sistemas aquíferos existentes nas zonas com características litológicas adequadas à construção das BVSB,
- organização e tratamento dos dados obtidos,
- construção de uma base de dados em SIG que permita a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica,
- mapeamento e caracterização das áreas com litologia adequada à construção das BVSB e dos sistemas aquíferos aí existentes,
- conclusões finais e perspetivas futuras.

[*A área abrangida poderá ser reduzida se o tempo disponível para concluir a dissertação não for compatível com a sua extensão a todo o território continental português. No caso desta situação se verificar, a área restante poderá vir a ser estudada noutra dissertação de mestrado ou pela equipa de investigação do LNEC*.]

Dissertação 2 (D2) – Caracterização e mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação e à intrusão salina

As tarefas previstas para esta dissertação foram definidas tendo por base o previsto na Atividade 2 do Projeto 1:

- assimilação do conteúdo da Dissertação 1, retirando a informação que for relevante,

- aquisição dos conhecimentos necessários à utilização dos métodos DRASTIC e GOD para a avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação, e do método GALDIT para a avaliação da vulnerabilidade dos aquíferos costeiros à intrusão salina,
- recolha e análise da informação complementar que for necessária à caracterização dos sistemas aquíferos nas áreas já identificadas no âmbito da Dissertação 1,
- organização e tratamento dos dados obtidos,
- utilização dos valores dos parâmetros necessários à obtenção dos índices de vulnerabilidade à contaminação dos métodos DRASTIC e GOD para construir uma base de dados em SIG, que permita, por um lado, a interação e a atualização da informação e a sua representação gráfica e, por outro, a comparação dos resultados gerados com os dois métodos,
- utilização dos valores dos parâmetros necessários à obtenção do índice de vulnerabilidade à intrusão salina do método GALDIT para construir uma base de dados em SIG, que permita a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica,
- mapeamento e caracterização das áreas em função da sua vulnerabilidade,
- conclusões e perspetivas futuras.

[*A área abrangida nesta dissertação deverá coincidir com a área abrangida em D1. A haver redução da área do território continental português abrangida, a área restante poderá vir a ser estudada noutra dissertação de mestrado ou desenvolvida pela equipa de investigação do LNEC.*]

Dissertação 3 (D3) – Avaliação e hierarquização do perigo de contaminação e de intrusão salina das águas subterrâneas

A realização desta dissertação enquadra-se no considerado para a Atividade 3 e a Atividade 4 do Projeto 1, compreendendo o seguidamente discriminado:

- assimilação dos conteúdos da Dissertação 1 e da Dissertação 2, retirando a informação que for relevante,
- aquisição dos conhecimentos necessários à utilização do método POSH para a avaliação do perigo de contaminação da água subterrânea nos locais inventariados,
- recolha e análise da informação necessária à inventariação e à caracterização das fontes poluidoras e das fontes potencialmente poluidoras,
- organização e tratamento dos dados obtidos,
- construção de uma base de dados em SIG com a informação que possibilite a classificação das fontes poluidoras segundo o método POSH, e permita a interação e a atualização da informação, bem como a sua representação gráfica,
- avaliação e hierarquização do perigo de contaminação das águas subterrâneas e de intrusão salina nos aquíferos costeiros, bem como a sua representação gráfica, com recurso às técnicas SIG,
- mapeamento e caracterização das áreas em função do perigo,

- conclusões e perspetivas futuras.

[*A área abrangida nesta dissertação deverá coincidir com as áreas abrangidas em D1/D2. A haver redução da área do território continental português abrangida, a área restante poderá vir a ser estudada noutra dissertação de mestrado ou desenvolvida pela equipa de investigação do LNEC*.]

Dissertação 4 (D4) – Caracterização das bentonites naturais e das suspensões bentoníticas

O desenvolvimento desta dissertação enquadra-se da Atividade 1 à Atividade 3 do Projeto 2. As principais tarefas são as seguintes:

- pesquisa, recolha e análise de bibliografia sobre as propriedades e sobre os métodos de caracterização das bentonites naturais,
- pesquisa, recolha e análise de bibliografia, em particular de especificações e guias técnicos, que defina as propriedades e os requisitos mínimos exigidos às suspensões bentoníticas (as publicações consultadas para o estado da arte só contemplavam as bentonites sódicas naturais, pelo que serão utilizadas como referência para as outras bentonites; esta tarefa deverá ser partilhada com a Dissertação 5, sendo viável),
- conceção e realização de um programa de ensaios laboratoriais para a determinação das propriedades das bentonites naturais (inclui-se a bentonite sódica ativada),
- conceção e realização de um programa de ensaios laboratoriais para a determinação das propriedades das suspensões bentoníticas (contempla a definição das soluções aquosas que serão utilizadas, para além da água desmineralizada),
- análise do comportamento das bentonites naturais e das suspensões bentoníticas,
- hierarquização das bentonites naturais com base no comportamento e provável exclusão das que não satisfizerem os requisitos mínimos previstos,
- conclusões e perspetivas futuras.

Dissertação 5 (D5) – Caracterização de uma bentonite modificada e das suspensões bentoníticas

O conteúdo que se apresenta para esta dissertação foi definido tendo por base o previsto da Atividade 1 à Atividade 3 do Projeto 2:

- pesquisa, recolha e análise de bibliografia sobre bentonites modificadas quimicamente,
- seleção da bentonite modificada a estudar e identificação dos métodos a utilizar na sua caracterização,
- pesquisa, recolha e análise de bibliografia, em particular de especificações e guias técnicos, que definam as propriedades e os requisitos mínimos exigidos às suspensões bentoníticas (atendendo ao estado da arte apresentado, as especificações e guias técnicos existentes para as bentonites sódicas naturais serão utilizados como referência para a bentonite modificada que for selecionada; sendo viável, esta atividade será partilhada com a Dissertação 4),

- conceção e realização de um programa de ensaios laboratoriais para a determinação das propriedades da bentonite modificada,
- conceção e realização de um programa de ensaios laboratoriais para a determinação das propriedades das suspensões bentoníticas,
- análise do comportamento da bentonite modificada e das suspensões bentoníticas, e exclusão das suspensões que não satisfizerem os requisitos mínimos previstos,
- comparação com os resultados obtidos nas bentonites naturais e hierarquização das bentonites, naturais e modificada,
- conclusões e perspetivas futuras.

Dissertação 6 (D6) – Caracterização das misturas de solo e bentonite (sem e com zeólito)

A realização desta dissertação pretende desenvolver o proposto na Atividade 4 do Projeto 2, levando em consideração os resultados das Dissertações 4 e 5, e contempla:

- pesquisa, recolha e análise de bibliografia sobre as propriedades e sobre os métodos de caracterização das misturas de solo-bentonite,
- pesquisa, recolha e análise de bibliografia, em particular de especificações e guias técnicos, que definam as propriedades e os requisitos mínimos exigidos às misturas de solo-bentonite (as publicações consultadas para o estado da arte só contemplavam as bentonites sódicas naturais),
- conceção e realização de um programa de ensaios laboratoriais para a determinação das propriedades das misturas de solo-bentonite, sem e com incorporação do zeólito que for selecionado (a caracterização laboratorial do solo-base e do zeólito será efetuada antes de se iniciarem os ensaios das misturas de solo-bentonite),
- análise do comportamento das misturas de solo-bentonite,
- exclusão das misturas SB que não satisfizerem os requisitos mínimos previstos,
- conclusões e perspetivas futuras.

Dissertação 7 (D7) – Avaliação da condutividade hidráulica das misturas de solo e bentonite com o filtro-prensa API modificado

As misturas de solo-bentonite que forem selecionadas com base nos resultados obtidos na Dissertação 6, serão consideradas para a realização desta dissertação, tendo em conta o conteúdo da Atividade 1 do Projeto 3. As tarefas a realizar são as seguintes:

- pesquisa, recolha e análise bibliográfica sobre mecanismos de interação solo-água/solo-solução contaminada, e sobre a utilização do filtro-prensa da API modificado na realização de ensaios de permeabilidade,

- adaptação de um filtro-prensa como os utilizados na caracterização das suspensões bentoníticas, para a realização dos ensaios de permeabilidade,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de permeabilidade com as misturas de solo-bentonite hidratadas com água desmineralizada, para determinação da sua condutividade hidráulica com água desmineralizada,
- nas misturas de solo-bentonite com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, preparar as misturas de solo-bentonite com as soluções contaminadas e determinar a sua condutividade hidráulica com as mesmas soluções,
- análise da influência do tipo de bentonite, da hidratação inicial e da solução de percolação, na condutividade hidráulica das misturas de solo-bentonite,
- conclusões e perspetivas futuras.

Dissertação 8 (D8) – Avaliação da capacidade de adsorção das misturas de solo e bentonite

As tarefas a desenvolver nesta dissertação, considerando o previsto na Atividade 1 do Projeto 4, são as seguintes:

- pesquisa, recolha e análise bibliográfica sobre os conceitos fundamentais da adsorção dos solutos pelos solos,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de adsorção em descontínuo com as misturas de solo-bentonite, sem e com incorporação dos zeólitos (apenas serão ensaiadas misturas de solo-bentonite que hidratadas com água desmineralizada, apresentem, na Dissertação 7, $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s),
- avaliação da capacidade de adsorção das misturas de solo-bentonite com base na interpretação das isotérmicas de adsorção obtidas nos ensaios,
- análise da influência da bentonite e do zeólito na capacidade de adsorção dos solutos pelas misturas de solo-bentonite,
- conclusões e perspetivas futuras.

9.4 Teses de doutoramento

Considerando a duração de uma tese de doutoramento e que da sua realização se esperam contributos relevantes para o melhoramento dos conhecimentos e inovação, as atividades mais morosas, complexas e de custo mais elevado deste Programa de Investigação serão desenvolvidas em duas teses de doutoramento, cujos planos se descrevem, em seguida, de forma resumida.

Tese 1 (T1) – Avaliação do comportamento hidráulico e da compatibilidade química das misturas de solo e bentonite

Nesta tese pretende desenvolver-se as tarefas previstas na Atividade 2 e na Atividade 3 do Projeto 3, a partir dos tópicos seguintes:

- pesquisa, recolha e análise bibliográfica sobre as propriedades das bentonites naturais, das bentonites modificadas quimicamente e dos zeólitos, sobre os mecanismos da interação solo-água/solo-solução, sobre o comportamento hidráulico das misturas de solo-bentonite e sobre a sua dependência das características químicas das soluções aquosas,
- pesquisa, recolha e análise bibliográfica de trabalhos de investigação sobre o comportamento hidráulico e sobre a compatibilidade química das bentonites e das misturas de solo-bentonite,
- montagem e testagem do equipamento que permitirá a realização dos ensaios de permeabilidade em permeâmetros de parede flexível,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de permeabilidade de curta duração, recorrendo a permeâmetros de parede flexível, para determinação da condutividade hidráulica e da compatibilidade das misturas de solo-bentonite, sendo preparados por cada mistura de solo-bentonite, selecionadas com base nos resultados obtidos na Dissertação 7, dois provetes, um sendo percolado sequencialmente com água desmineralizada e uma solução aquosa contaminada e o segundo diretamente com a solução aquosa contaminada,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de permeabilidade de longa duração, até se estabelecerem os equilíbrios hidráulico e químico, recorrendo a permeâmetros de parede flexível para determinação da condutividade hidráulica das misturas de solo-bentonite, selecionadas a partir dos ensaios anteriores com $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s,
- análise comparativa da condutividade hidráulica das misturas de solo-bentonite obtida nos ensaios de permeabilidade de curta e de longa duração, bem como destas com a condutividade hidráulica obtida nos ensaios de permeabilidade realizados no filtro-prensa da API modificado,
- análise da influência do tipo de bentonite, da solução de percolação e da incorporação do zeólito, na condutividade hidráulica das misturas de solo-bentonite, bem como da influência do zeólito no tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico entre a solução efluente e a solução influente,
- considerações finais e perspetivas futuras.

Tese 2 (T2) – Caracterização das misturas de solo e bentonite com base no comportamento de membrana e do transporte dos solutos

O plano de estudos que se propõe, em seguida, para esta tese, reflete os tópicos correspondentes à Atividade 2 e à Atividade 3 do Projeto 4:

- pesquisa, recolha e análise bibliográfica sobre as propriedades das bentonites naturais, das bentonites modificadas e dos zeólitos, sobre os mecanismos de atenuação e de transporte dos contaminantes nos solos, e sobre o comportamento de membrana semipermeável dos solos argilosos,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de coluna nos permeâmetros de parede flexível para determinação do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica dos solutos com as misturas de solo-bentonite a selecionar entre as que apresentarem $k \leq 1 \times 10^{-9}$ m/s, considerando os resultados obtidos na Dissertação 8,
- determinação e análise comparativa da capacidade de adsorção das misturas de solo-bentonite obtida nos ensaios de coluna e nos ensaios de adsorção em descontínuo, e da relevância do transporte por difusão no coeficiente de dispersão hidrodinâmica,
- montagem e testagem do aparelho que permitirá a realização dos ensaios para avaliação do comportamento de membrana semipermeável das misturas SB,
- conceção e realização de um programa laboratorial de ensaios de membrana para determinação do coeficiente de eficiência químico-osmótica, do coeficiente de difusão efetiva (acoplada) e do fator de retardamento das misturas de solo-bentonite que forem utilizadas nos ensaios de coluna,
- análise da influência do tipo de bentonite, da solução de percolação e da incorporação do zeólito no comportamento de membrana das misturas de solo-bentonite e no transporte dos solutos através das misturas de solo-bentonite,
- considerações finais e perspetivas futuras.

10 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A perceção das consequências da degradação da qualidade dos solos e das águas subterrâneas para a saúde pública e para o ambiente esteve na origem da procura contínua do progressivo melhoramento dos meios para a mitigação das contaminações resultantes de práticas erradas no passado e para a prevenção de novos incidentes. Mais recentemente, a consciencialização da necessidade de se evoluir para soluções construtivas mais sustentáveis, foi responsável pela introdução de novos critérios na definição das soluções mais adequadas para as operações de remediação e de recuperação de locais contaminados. As emissões de gases com efeito de estufa, a poluição do ar, o consumo de energia, o consumo de água e o esgotamento dos recursos naturais, começaram a ser equacionados, a par dos critérios que já existiam, nomeadamente, a eficácia, o custo e o tempo de execução.

A nível internacional, as barreiras verticais de solo e bentonite (BVSB) são frequentemente utilizadas, tanto na prevenção e na mitigação da contaminação, como no controlo da intrusão salina, existindo uma significativa diversidade de experiências adquiridas em investigações realizadas em laboratório e no campo, e em aplicações reais, com bons indicadores de desempenho. Apesar de também existirem em Portugal locais contaminados ou locais com fontes potencialmente poluidoras, e intrusão salina em aquíferos costeiros, não são conhecidos estudos ou aplicações destas barreiras com funções geoambientais, ou outras.

Neste contexto, o Programa de Investigação (PI) e o Programa de Pós-Graduação (PPG) foram concebidos considerando, por um lado, a necessidade de se adquirir conhecimentos base e avançados sobre a aplicação da tecnologia, e por outro, contribuir para o melhoramento dos conhecimentos atuais nalgumas áreas e colmatá-los noutras. Foi atendendo a estas premissas que o PI privilegiou o trabalho experimental em laboratório, complementado com a realização das dissertações e das teses e com a lecionação dos temas propostos no Curso de Pós-Graduação do PPG. Com o desenvolvimento do PI e do PPG pretendem obter-se as capacidades científicas e técnicas base para a aplicação da tecnologia na realização de trechos experimentais piloto, mas, havendo necessidade, em aplicações reais.

As três linhas de investigação prioritárias identificadas no estado da arte foram contempladas em três projetos de investigação. De modo a contribuir-se para o melhoramento dos conhecimentos atuais e a dar resposta em áreas onde os dados são escassos ou não existem mesmo, propõe-se a utilização de bentonites com diferentes características e de um zeólito natural, bem como soluções aquosas com diferentes composições e concentrações químicas. As suspensões bentoníticas e as misturas SB obtidas com os diferentes materiais selecionados e expostas às diferentes soluções aquosas previstas, ensaiadas em condições idênticas, permitirá a comparação de uma gama alargada de comportamentos, a identificação das formulações que cumprem os requisitos exigidos pelas especificações ou guias técnicos, e a sua eventual hierarquização.

As misturas SB que serão utilizadas nos ensaios para a avaliação da condutividade hidráulica e do transporte dos solutos deverão cumprir os requisitos exigidos às BVSB com funções geoambientais,

salvo exceções com relevância para os resultados da investigação. A comparação da condutividade hidráulica das misturas SB obtida em ensaios expeditos e de curta duração (filtro-prensa API modificado) com a obtida em ensaios normalizados e de duração prolongada (ensaios em permeâmetros de parede flexível) poderão dar indicações relevantes, nas condições em que os ensaios forem realizados, sobre a viabilidade de se utilizarem os ensaios mais rápidos nas fases de projeto e de obra, atendendo a que os ensaios mais demorados não são, habitualmente, compatíveis com os prazos exigidos na fase de construção. Releva-se, também, a informação que se obterá com a utilização de um solo grosseiro mal graduado, sem finos, em que a permeabilidade será controlada pela bentonite que se utilizar na respetiva mistura SB. O comportamento das misturas SB percoladas, em idênticas condições de ensaio, com soluções de diferentes composições e concentrações químicas, permitirá comparar a compatibilidade química das diferentes bentonites e avaliar a viabilidade da sua utilização na construção das BVSB.

A capacidade de contenção dos contaminantes pelas misturas SB é determinante para o adequado desempenho das barreiras, sendo a manutenção dessa capacidade mais relevante nos casos em que as barreiras não são utilizadas como temporárias, mas por um tempo de vida útil que se pode prolongar por várias décadas. Nestes casos, principalmente, é muito relevante para a otimização das BVSB, a avaliação do fator de retardamento, do coeficiente de difusão efetiva e do coeficiente de eficiência químico-osmótica nas misturas SB. O estudo do transporte dos solutos nas misturas SB que forem selecionadas, também permitirá a comparação entre as diferentes misturas SB ensaiadas.

Entendeu-se que seria relevante, também, o PI integrar um projeto de investigação dedicado à caracterização e ao mapeamento da aplicabilidade das BVSB no contexto geológico do território continental português, à caracterização e ao mapeamento da vulnerabilidade das águas subterrâneas à contaminação e à intrusão salina, e à hierarquização das áreas mapeadas em função do perigo da contaminação e da intrusão salina.

Para o desenvolvimento dos quatro projetos de investigação será necessária a colaboração de investigadores do Departamento de Geotecnia, de alunos de doutoramento e de mestrado, ou de bolseiros de investigação. Dada a multidisciplinaridade científica e técnica dos assuntos tratados nos projetos, serão fundamentais as colaborações na área da química, contando-se com a participação de um investigador do Departamento de Materiais, na área da hidrogeologia, recorrendo-se a um investigador do Departamento de Hidráulica e Ambiente, e, pontualmente, nas áreas da eletrotécnica e da mecânica, onde participarão investigadores do Centro de Instrumentação Científica.

De forma a concretizar-se o previsto no PI e no PPG, haverá necessidade de conceber e construir, bem como adquirir, alguns equipamentos, utilizar programas comerciais já existentes no LNEC e proceder à sua aquisição se não existirem.

A oportunidade da abordagem diferenciada e complementar proposta no PI e no PPG é estratégica para se conseguirem alcançar os objetivos holísticos da preservação e do melhoramento da qualidade de recursos naturais fundamentais como os solos e as águas subterrâneas, e, consequentemente, reduzir os riscos para a saúde pública e para o ambiente. Pretende-se contribuir para o desenvolvimento e a inovação de capacidades científicas e técnicas no LNEC e no País, e para a

obtenção de informação que se traduzirá em conhecimentos relevantes para a caracterização dos materiais utilizados nas BVSB, assim como para o dimensionamento, a construção, a observação e a manutenção das BVSB.

Os dois programas deverão ainda contribuir para a resposta do LNEC às solicitações da indústria da construção nacional, quando se proporcionarem as aplicações reais das BVSB, para a disseminação da investigação do LNEC a nível internacional, e para permitir o estabelecimento de colaborações com instituições do ensino superior nacionais e internacionais, com instituições da administração pública e com a indústria da construção.

Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, agosto de 2024



António José Pereira Mendes Roque
Investigador Principal

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdoulhalik A. (2017). The use of subsurface physical barriers to control seawater intrusion in heterogeneous coastal aquifers. Experimental and numerical study. Tese de doutoramento, Queen's University Belfast, Belfast (Irlanda do Norte), 198 p. Disponível em: https://pureadmin.qub.ac.uk/ws/portalfiles/portal/233461854/PhD_Thesis_Abdoulhalik.pdf. Consultado em março de 2023.

Abdoulhalik A. e Ahmed A. A. (2017). The effectiveness of cutoff walls to control saltwater intrusion in multi-layered coastal aquifers: Experimental and numerical study. Journal of Environmental Management, vol. 199, pp. 62-73. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.040.

Abichou T. (2019). Effects of hydration of GCLs with GW on their hydraulic performance. Tallahassee Florida (USA) (apresentação oral). Disponível em: https://eng-web1.eng.famu.fsu.edu/~abichou/projects/FL%20GCL/TAG%20MEETING%201%20ABICHOU%20GCL%20GW%20October%202019%20final.pdf. Consultado em dezembro de 2023.

Abrunhosa M. (2022). Hidrogeoética, uma via para tornar visíveis as invisíveis águas subterrâneas. Revista Indústria e Ambiente, n.º 134, pp. 31-35.

Acar Y. B. e Olivieri I. (1989). Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory-compacted clay. Transportation Research Record, n. 1219, Washington, D. C. (EUA), pp. 144-159.

Almeida I. M. (2011). Redução da concentração de cloro combinado em águas de piscinas com aplicação de um zeólito. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto (Portugal), 79 p. Disponível em: https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2542/1/DM_IsabelAlmeida_2011_MEQ.pdf. Consultado em: maio de 2022.

Alther G. R. (1983). The methylene blue test for bentonite liner quality control. Geotechnical Testing Journal, vol. 6(3), pp. 128-132. https://doi.org/10.1520/GTJ10841J.

Alther G., Evans J. C., Fang H.-Y. e Witmer K. (1985). Influence of inorganic permeants upon the permeability of bentonite. Selected Technical Papers, n. 874, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 64-73. https://doi.org/10.1520/STP34567S.

Alves W. F. (2013). Caracterização da paligorsquite de Figueiró do Campo. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro (Portugal), 81 p. Disponível em: https://ria.ua.pt/bitstream/10773/12882/1/tese.pdf. Consultado em: abril de 2022.

ANA (2014). Estudo de vulnerabilidade natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema aquífero Guarani nas áreas de afloramento. Relatório final – Tomo I. Agência Nacional de Águas (ANA), Brasília (Brasil), 336 p. Disponível em: https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/6ad6ac57-cb5a-42b0-8070-cb70db9864a3/attachments/1204-ANA-01-GL-RT-0001_R8_TomoI.pdf. Consultado em: maio de 2023.

Andromalos K. e Fisher M. (2001). Design and control of slurry wall backfill mixes for groundwater containment. Proceedings of International Containment & Remediation Conference, Institute for International Cooperative Environmental Research, Orlando (EUA), 3 p. Disponível em: https://www.geo-solutions.com/wp-content/uploads/2017/03/34_Slurry_Wall_Backfill_Mixes.pdf. Consultado em: março de 2022.

ANPC (2010). Riscos Costeiros - Estratégias de prevenção, mitigação e protecção, no âmbito do planeamento de emergência e do ordenamento do território. Cadernos Técnicos PROCIV #15, Autoridade Nacional de Proteção Civil (ANPC), Carnaxide, Oeiras (Portugal), 155 p. Disponível em: https://www.apsei.org.pt/media/recursos/documentos-de-outras-entidades/ANPC-Cadernos-Tecnicos-Prociv/CTP15_RiscosCosteiros.pdf. Consultado em: março de 2023.

APA (2010). Relatório do Estado do Ambiente 2009. Agência Portuguesa do Ambiente, Alfragide, Amadora (Portugal), 172 p. Disponível em: https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/Geodocs/geoportaldocs/REA/rea2009.pdf. Consultado em: março de 2023.

APA (2019a). Plano de Gestão da Região Hidrográfica Vouga, Mondego e Lis (RH4A). Anexo IV - Fichas de questão. Questões significativas da gestão da água - 3.º Ciclo de planeamento (2022-2027). Agência Portuguesa do Ambiente, Alfragide, Amadora (Portugal), 114 p. Disponível em: https://participa.pt/pt/consulta/3-ciclo-pgrh-qsiga-da-regiao-hidrografica-do-vouga-mondego-e-lis-rh4a. Consultado em: março de 2023.

APA (2019b). Plano de Gestão da Região Hidrográfica Ribeiras do Algarve (RH8). Anexo IV - Fichas de questão. Questões significativas da gestão da água - 3.º Ciclo de planeamento (2022-2027). Agência Portuguesa do Ambiente, Alfragide, Amadora (Portugal), 95 p. Disponível em: https://participa.pt/pt/consulta/3-ciclo-pgrh-qsiga-da-regiao-hidrografica-do-ribeiras-do-algarve-rh8. Consultado em: março de 2023.

APA (2022). Planos de Gestão de Região Hidrográfica – 3.º ciclo (versão provisória). Disponível em: https://apambiente.pt/agua/planos-de-gestao-de-regiao-hidrografica-3o-ciclo#Quadro_PGRH_2PP. Consultado em: fevereiro de 2024.

APA (s/d). Lista de aterros para resíduos de origem não perigosa (em exploração). Agência Portuguesa do Ambiente, Alfragide, Amadora (Portugal), 7 p. Disponível em: https://apambiente.pt/sites/default/files/2021-05/Lista%20aterros%20para%20res%C3%ADduos%20n%C3%A3o%20perigosos.pdf.

API (2010). Specification for drilling fluids materials. American Petroleum Institute (API), Specification 13A (18.ª edição), Washington, D. C. (EUA), 109 p.

API (2019). Recommended practice for field testing water-based drilling fluids. American Petroleum Institute (API), Specification 13 RP-13B1 (5.ª edição), Washington, D. C. (EUA), 132 p.

Ashmawy A. K., El-Hajji D., Sotelo N. e Muhammad N. (2002). Hydraulic performance of untreated and polymer-treated bentonite in inorganic landfill leachates. Clays Clay Miner., vol. 50(5), pp. 546-552. https://doi.org/10.1346/000986002320679288.

Barben E. J., Malusis M. A. e Evans J. C. (2008). Slump evaluation of soil-bentonite backfill amended with activated carbon. Geotechnical Special Publication, n. 177, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 636-643. https://doi.org/10.1061/40970(309)80.

Barlow L. C. (2018). Experimental study of hydraulic conductivity of a soil-bentonite cutoff wall. Dissertação de Mestrado, Bucknell University, Lewisburg (EUA), 96 p. Disponível em: https://digitalcommons.bucknell.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1210&context=masters_theses. Consultado em: julho de 2022.

Barlow L. C. e Malusis M. A. (2018). Assessment of backfill hydraulic conductivity in an instrumented soil-bentonite cutoff wall. Proceedings of the 8th International. Congress on Environmental Geotechnics, Hangzhou (China), pp. 291-299.

Bartelt-Hunt S. L., Smith J. A., Burns S. E. e Rabideau A. J. (2005). Evaluation of granular activated carbon, shale, and two organoclays for use as sportive amendments in clay landfill liners. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 131(7), pp. 848-856. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:7(848).

Benson C. H. e Dwyer S. F. (2006). Material stability and applications (Chapter 3). In Chien C. C., Inyang H. I. e Everett L. G. (eds.), Barrier systems for environmental contaminant containment and treatment, Taylor and Francis, Boca Raton (EUA), pp. 143-207.

Bierck B. R. e Chang W.-C. (1994). Contaminant transport through soil-bentonite slurry walls: attenuation by activated carbon. Proceedings of the Specialty Conference on Innovative Solutions for Contaminated Site Management, Alexandria (EUA), pp. 461-472.

Bish D. L. (2013). Parallels and distinctions between clay minerals and zeolites (Chapter 14.2). Developments in Clay Science, vol. 5A, pp. 783-800. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00026-2.

Bohnhoff G. L. (2012). Membrane behavior, diffusion, and compatibility of a polymerized bentonite for containment barrier applications. Tese de doutoramento, Colorado State University, Fort Collins, (EUA), 334 p.

Bohnhoff G. L. e Shackelford C. D. (2013). Improving membrane performance via bentonite polymer nanocomposite. Applied Clay Science, vol. 86, pp. 83-98. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.017.

Bohnhoff G. L. e Shackelford C. D. (2014). Hydraulic conductivity of polymerized bentonite-amended backfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 140(3), pp. 04013028-1-04013028-12. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001034.

Bohnhoff G. L. e Shackelford C. D. (2015). Salt diffusion through a bentonite-polymer composite. Clays and Clay Minerals, vol. 63(3), pp. 145-162. https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630301.

Bohnhoff G. L., Shackelford C. D., Malusis M. A., Scalia J., Benson C. H., Edil T. B., Di Emidio G., Katsumi T. e Mazzieri F. (2013). Novel benonites for containment barrier applications. Proceedings of the 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Paris (França), pp. 2997-3000.

Bohnhoff G. L., Shackelford C. D. e Sample-Lord K. M. (2014). Calcium-resistant membrane behavior of polymerized bentonite. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 140(3), 12 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001042.

Bradl H. B. (1997). Vertical barriers with increased sorption capacities. Proceedings of the International Containment Technology Conference, Springfield (EUA), pp. 645–651.

Braga A. A. C. e Morgon N. H. (2007). Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. Química Nova, vol. 30(1), pp. 178-188.

BRGM (2010). Quelles techniques pour quels traitments. Analyse coûts-bénéfices. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Rapport final BRGM-RP-58609-FR, Orléans (France), 399 p. Disponível em: https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf. Consultado em: março de 2022.

Britton J. P. (2001). Soil–bentonite cutoff walls: hydraulic conductivity and contaminant transport. Tese de doutoramento, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (EUA), 325 p. Disponível em: https://vtechworks.lib.vt.edu/items/6240c41c-b463-4959-8882-3c3cc642754b. Consultado em: março de 2022.

Britton J. P. e Filz G. M. (2007). High uniformity versus low hydraulic conductivity for vertical barriers in contaminant containment applications. Geotechnical Special Publication, n. 163, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), 10 p. https://doi.org/10.1061/40907(226)10.

Britton J. P., Filz G. M. e Herring W. E. (2004). Measuring the hydraulic conductivity of soil-bentonite backfill. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 130(12), pp. 1250-1258. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:12(1250).

Britton J. P., Filz G. M. e Little J. C. (2005a). The effect of variability in hydraulic conductivity on contaminant transport through soil–bentonite cutoff walls. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 131(8), pp. 951-957. https://doi.org/10.1061(ASCE)1090-0241(2005)131:8(951).

Britton J. P., Filz G. M. e Herring W. E. (2005b). Slug tests in soil-bentonite cutoff walls using a push-in piezometer tip. Geotechnical Special Publication, n. 142, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), 13 p. https://doi.org/10.1061/40789(168)42.

Broderick G. P. e Daniel E. D. (1990). Stabilizing compacted clay against chemical attack. Journal of Geotechnical Engineering, vol. 116(10), pp. 1549-1567. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1990)116:10(1549).

Carreto J. (2000). Jet Grouting. Uma técnica em desenvolvimento. Atas do 7.º Congresso Nacional de Geotecnia, Porto (Portugal), vol. II, pp. 1043-1054.

Carreto J. (2014). Self-hardening slurry walls. A contribution for design, quality control and performance monitoring. Tese de doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal), 570 p.

Carrola A. C. (2020). Audição Pública “Solos contaminados: prevenção de contaminação e remediação dos solos”. Comissão de Ambiente e Qualidade de Vida da Assembleia Municipal de Lisboa, Lisboa (Portugal), 15 p. Disponível em: https://www.am-lisboa.pt/documentos/1581006424A6aGQ2ak3Vh58QI2.pdf. Consultado em: abril de 2023.

Castaldi P., Santona L., Enzo S. e Melis P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. Journal of Hazardous Materials, vol. 156(1-3), pp. 428-434. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.040.

Cavalli N. J. (1992). Composite barrier slurry wall. Selected Technical Papers, n. 1129, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 78-85.

Chachadi, A. G. e Lobo-Ferreira, J. P. (2001). Sea water intrusion vulnerability mapping of aquifers using the GALDIT method. COASTIN – a coastal policy research newsletter, n. 4, pp. 7-9.

Chachadi, A. G. e Lobo-Ferreira, J. P. (2007). Sea water intrusion vulnerability using GALDIT method: Part 2 – GALDIT indicators description. Water in Celtic Countries: Quantity, Quality and Climate Variability, IAHS Publication n. 310, Londres (RU), pp. 172-180.

Chernyak Y. (2006). Dielectric constant, dipole moment, and solubility parameters of some cyclic acid esters. Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 51(2), pp. 416-418. https://doi.org/10.1021/je050341y.

Cherry J. A., Gillham R. W. e Barker J. F. (1984) Contaminants in groundwater: Chemical processes (Chapter 3). In Groundwater Contamination, National Academies Press, Washington, D. C. (EUA), pp. 46-64.

Choi H. e Daniel D. E. (2006a). Slug test analysis in vertical cutoff walls. I: Analysis methods. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 132(4), pp. 429-438. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:4(429).

Choi H. e Daniel D. E. (2006b). Slug test analysis in vertical cutoff walls. II: Applications. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 132(4), pp. 439-447. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:4(439).

Coelho A. C. V., Santos P. de S. e Santos H. de S. (2007). Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova, vol. 30(1), pp. 146-152.

Comissão Europeia (2019a). Pacto Ecológico Europeu. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões, COM(2019) 640 final, Bruxelas, Bélgica, 27 p. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0008.02/DOC_1&format=PDF. Consultado em: março de 2023.

Comissão Europeia (2019b). A sustainable Europe for a better world: A European Union strategy for sustainable development. Communication from the Commission, COM(2001)264 final, Bruxelas, Bélgica, 17 p. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2001:0264:FIN:EN:PDF. Consultado em: março de 2023.

Comissão Europeia (2023). Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à monitorização e à resiliência do solo (Diretiva Monitorização do Solo). Communication from the Commission, COM(2023)416 final, Bruxelas, Bélgica, 47 p. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:52023PC0416. Consultado em: novembro de 2023.

Condesso de Melo M. T. (2022). O papel das águas subterrâneas na gestão integrada de recursos hídricos na região de Aveiro: um caminho para a sustentabilidade e aumento da resiliência às alterações climáticas. Revista Indústria e Ambiente, n.º 134, pp. 27-30.

Correia A. A. S. (2011). Aplicabilidade da técnica de deep mixing aos solos moles do Baixo Mondego. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra (Portugal), 445 p. Disponível em: https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/15688/6/Aplicabilidade%20da%20t%C3%A9cnica%20de%20deep%20mixing.pdf. Consultado em: março de 2022.

Coughenour N. e Ruffing D. G. (2019). Case study: installation of a soil-cement-bentonite groundwater cutoff wall in Argentina, NL. Proceedings of the GeoSt.John's Conference, St. John's (Canadá), 6 p.

Coughenour N., Ruffing D. G. e Evans J. C. (2018). Lessons learned: self-hardening slurries in slurry trenching. Proceedings of the 71st Canadian Geotechnical Conference e 13th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference, Edmonton (Canada), 7 p.

Daniel D. E. (1994). State-of-the-art: laboratory hydraulic conductivity tests for saturated soils. Selected Technical Papers, n. 1142, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 30-78. https://doi.org/10.1520/STP23884S.

Daniel D. E., Anderson D. C. e Boynton S. S. (1985). Fixed-wall versus flexible-wall permeameters. Selected Technical Papers, n. 874, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 107-123. https://doi.org/10.1520/STP34573S.

D'Appolonia D. J. (1980). Soil-bentonite slurry trench cutoffs. Journal of the Geotechnical Engineering Division, vol. 106(4), pp. 399-417. https://doi.org/10.1061/AJGEB6.0000945.

Day S. R. (1994). The compatibility of slurry cutoff wall materials with contaminated groundwater. Hydraulic conductivity and waste containment transport in soils. Special Technical Publication, n. 1142, American Society for Testing and Materials (ASTM), Filadélfia (EUA), 15 p.

Delgado Rodrigues J. e Roque A. J. (1990). Inventário dos recursos hídricos subterrâneos do Algarve e Alentejo. Relatório n.º 97/90 - NP, LNEC, Lisboa (Portugal), 67 p.

Di Emidio G. (2010). Hydraulic conductivity and chemico-osmotic performance of polymer treated clays. Tese de doutoramento, University of Gent, Gante (Bélgica), paginação múltipla.

Di Emidio G., Verástegui Flores R. D. e Bezuijen A. (2013). Reuse of dredged sediments for hydraulic barriers: adsorption and hydraulic conductivity improvement through polymers. Proceedings of the 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Paris (França), pp. 3191-3194.

Di Emidio G., Verastegui Flores R. D. e Bezuijen A. (2014). Reuse of dredged sediments for hydraulic barriers: heavy metal adsorption and hydraulic conductivity improvement through polymers. Proceedings of the 7th International Congress on Environmental Geotechnics, Melbourne (Austrália), pp. 423-430.

Di Emidio G., Mazzieri F., Verastegui-Flores R. D., Van Impe W. e Bezuijen A. (2015). Polymer-treated bentonite clay for chemical-resistant geosynthetic clay liners. Geosynthetics International, vol. 22(1), pp. 125-137. https://doi.org/10.1680/gein.14.00036.

Di Emidio G., Verástegui Flores R. D., Mazzieri F. e Dominijanni A. (2017). Modified clays for barriers: a review. Innovative Infrastructure Solutions, vol. 2(1), 13 p. https://doi.org/10.1007/s41062-017-0073-8.

Dominijanni A., Guarena N. e Manassero M. (2018). Laboratory assessment of semi-permeable properties of a natural sodium bentonite. Canadian Geotechnical Journal, vol. 55(11), pp. 1611-1631. dx.doi.org/10.1139/cgj-2017-0599.

Du Y. J., Fan R. D., Liu S.-Y., Reddy K. R. e Jin F. (2015a). Workability, compressibility and hydraulic conductivity of zeolite-amended clayey soil/calcium-bentonite backfills for slurry-trench cutoff walls. Engineering Geology, vol. 195, pp. 258-268. http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.06.020.

Du Y. J., Fan R. D., Reddy K. R., Liu S.-Y. e Yang Y.-L. (2015b). Impacts of presence of lead contamination in clayey soil–calcium bentonite cutoff wall backfills. Applied Clay Science, vol. 108, pp. 111-122. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.006.

Du Y. J., Yang Y. L., Fan R. D. e Wang F. (2016). Effects of phosphate dispersants on the liquid limit, sediment volume and apparent viscosity of clayey soil/calcium-bentonite slurry wall backfills. Journal of Civil Engineering (Korean Society of Civil Engineers), vol. 20(2), pp. 670-678. https://doi.org/10.1007/s12205-015-0567-x.

Edil T. B. e Erikson A. E. (1985). Procedure and equipment factors affecting permeability testing of a bentonite-sand liner material. Selected Technical Papers, n. 874, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 155-170. https://doi.org/10.1520/STP34576S.

EDM (2011). A herança das minas abandonadas. O enquadramento e a atuação em Portugal. Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. (EDM), Lisboa (Portugal), 176 p.

EEA (2009). Water resources across Europe - Confronting water scarcity and drought. Report n. 2, European Environment Agency, Copenhaga (Dinamarca), 55 p. Disponível em: https://www.eea.europa.eu/publications/water-resources-across-europe. Consultado em: março de 2023.

Egloffstein T. A. (2001). Natural bentonites – Influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in CCLs. Geotextiles and Geomembranes, 19(7), pp. 427-444. https://doi.org/10.1016/S0266-1144(01)00017-6.

Eisenhour D. D. e Brown R. K. (2009). Bentonite and its impact on modern life. Elements, vol. 5, pp. 83-88. https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.83.

ERDC (2005). Design guidance for confined disposal facility lateral seepage control. ERDC TN-DOER-R7, U.S. Army Engineer Research and Development Center (ERDC), Vicksburg (EUA), 12 p. Disponível em: https://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/facility-lateral-seepage-doerr7.pdf. Consultado em: março de 2022.

ERSAR (2022). Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal. vol. 1 - Caracterização do setor de águas e resíduos. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Lisboa (Portugal).

Evans J. C. (1993). Vertical cutoff walls (Chapter 17). In Daniel D. E. (ed.), Geotechnical practice for waste disposal, Chapman & Hall, Londres (RU), pp. 430-454.

Evans J. C. (1994). Hydraulic conductivity of vertical cutoff walls. Selected Technical Papers, n. 1142, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 79-94. https://doi.org/10.1520/STP23885S.

Evans J. C. (1996). Soil- and cement-based vertical barriers with focus on materials (Section 2). In Rumer R. R. e Mitchell J. K. (eds.), Assessment of barrier containment technologies: A comprehensive treatment for environmental remediation applications, US Department of Energy, US Environmental Protection Agency, e DuPont Company, pp. 5-43.

Evans J. C. e Prince M. J. (1997). Additive effectiveness in minerally-enhanced slurry-walls. In situ remediation of the geoenvironment. Geotechnical Special Publication, n. 71, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 181-196.

Evans J. C. e Dawson A. R. (1999). Slurry walls for control of contaminant migration. A comparison of UK and US practices. Geotechnical Special Publication, n. 90, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 105-120.

Evans J. C. e Opdyke S. M. (2006). Strength, permeability, and compatibility of slag–cement–bentonite slurry wall mixtures for constructing vertical barriers. Proceedings of the 5th International Congress on Environmental Geotechnics, Cardiff (RU), pp. 118-125.

Evans J. C. e Jefferis S. A. (2014). Volume change characteristics of cutoff wall materials. Proceedings of the 7th International Congress on Environmental Geotechnics, Melbourne (Austrália), pp. 403-410.

Evans J. C. e Huang H. (2016). Hydraulic conductivity of soil bentonite slurry walls. Geotechnical Special Publication, n. 271, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 548-557. https://doi.org/10.1061/9780784480144.054.

Evans J. C., Fang H. Y. e Kugelman I. J. (1985). Containment of hazardous materials with soil-bentonite slurry walls. Proceedings of the 6th National Conference on the Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites, Washington, D. C. (EUA), pp. 249-252.

Evans J. C., Costa, M. e Cooley B. (1995). The state-of-stress in soil-bentonite slurry trench cutoff walls. Geotechnical Special Publication, n. 46, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 1173-1191.

Evans J. C., Adams T. L. e Prince M. J. (1997). Metals attenuation in minerally-enhanced slurry walls. Proceedings of the International Containment Technology Conference, Springfield (EUA), pp. 679-687.

Evans J. C., Shackelford C. D., Yeo S.-S. e Henning J. T. (2008). Membrane behavior of soil-bentonite slurry-trench cutoff walls. Soil & Sediment Contamination, vol. 17(4), pp. 316-322. https://doi.org/10.1080/15320380802143880.

Evans J. C., Ruffing D. G., Reddy K. R., Kumar G. e Chetri J. K. (2019). Sustainability of vertical barriers for environmental containment. Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials and Sustainable Engineering, Chicago (EUA), pp. 271-283.

Evans J. C., Larrahondo J. M. e Yeboah N. N. N. (2021). Fate of bentonite in slag–cement–bentonite slurry trench cut-off walls for polluted sites. Environmental Geotechnics, 2000111, pp. 1–13. https://doi.org/10.1680/jenge.20.00111.

Evans J. C., Ruffing D. G. e Elton D. (2022). Fundamentals of ground improvement engineering. CRC Press, Londres (RU), 412 p.

Fan R.-D., Du Y. J., Reddy K. R., Liu S.-Y. e Yang Y.-L. (2014). Compressibility and hydraulic conductivity of clayey soil mixed with calcium bentonite for slurry wall backfill: initial assessment. Applied Clay Science, vol. 101, pp. 119-127. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.026.

FPS (2006). Bentonite support fluids in civil engineering. 2.ª edição, Federation of Piling Specialists, Kent (Reino Unido), 27 p.

Fehervari A., Gates W. P., Patti A. F., Turney T. W., Bouazza A. e Rowe R. K. (2016a). Potential hydraulic barrier performance of cyclic organic carbonate modified bentonite complexes against hyper-salinity. Geotextiles and Geomembranes, vol. 44(5), pp. 748-760. https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2016.06.002.

Fernandes J. e Reis E. (2022). Intrusão salina no sistema aquífero da Campina de Faro na zona da Quinta do Lago. Revista Indústria e Ambiente, n.º 134, pp. 18-21.

Fetter C. W. (1999). Contaminant hydrogeology. 2.ª edição, Prentice Hall, New Jersey (EUA), 500 p.

Filz G. M. e Mitchell J. K. (1996). Design, construction, and performance of soil- and cement-based vertical barriers (Section 3). In Rumer R. R. e Mitchell J. K. (eds.), Assessment of barrier containment technologies: A comprehensive treatment for environmental remediation applications, US Department of Energy, US Environmental Protection Agency, e DuPont Company, pp. 45-75.

Filz G. M., Henry L. B., Heslin G. M. e Davidson R. R. (2001). Determining hydraulic conductivity of soil-bentonite using the API filter press. Geotechnical Testing Journal, vol. 24(1), pp. 61-71. https://doi.org/10.1520/GTJ11282J.

Filz G. M., Evans J. C. e Britton J. P. (2003). Soil-bentonite hydraulic conductivity: measurement and variability. Proceedings of the Soil and Rock America Conference 2003, com 12th Pan American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering e 39th U. S. Rock Mechanics Symposium, Cambridge (EUA), pp. 1323–1328.

Foster S. (1987). Fundamental concepts in aquifer vulnerability pollution risk and protection strategy. Proceedings of the International Conference, Haia (Países Baixos), pp. 69-86.

Foster S. e Hirata R. (1988). Groundwater pollution risk assessment: a methodology using available data. WHO-PAHO-CEPIS Technical Report, Lima (Peru), 86 p.

Foster S., Hirata R., Gomes D., D'Elia M. e Paris M. (2006). Proteção da qualidade da água subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais. Edição Brasileira, Servmar - Serviços Técnicos Ambientais, São Paulo (Brasil), 104 p.

Fratalocchi E., Pasqualini E. e Balboni P. (2006). Performance of a cement-bentonite cut-off wall in an acidic sulphate environment. Proceedings of the 5th International Congress on Environmental Geotechnics, Cardiff (RU), pp. 133-139.

Freeze R. A. e Cherry J. A. (1979). Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (EUA), 604 p.

Fritz S. (1986). Ideality of clay membranes in osmotic processes: A review. Clays and Clay Minerals, vol. 34(2), pp. 214-223. https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340212.

Fritz C. J., Scalia J., Shackelford C. D. e Malusis M. A. (2020). Determining maximum chemico-osmotic pressure difference across clay membranes. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 146(1), 7 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002196.

Galopim de Carvalho A. M. (2015). Falando dos solos. Opinião, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2 p. Disponível em: https://ciencias.ulisboa.pt/en/noticia/16-02-2015/falando-dos-solos. Consultado em: abril de 2023.

Garvin S. L. e Hayles C. S. (1999). The chemical compatibility of cement-bentonite cut-off wall material. Construction and Building Materials, vol. 13, pp. 329–341. https://doi.org/10.1016/S0950-0618(99)00024-0.

Gebremedhin-Haile T., Olguín M. T. e Solache-Ríos M. (2003). Removal of mercury ions from mixed aqueous metal solutions by natural and modified zeolitic minerals. Water, Air, and Soil Pollution, vol. 148(1), pp. 179-200. https://doi.org/10.1023/A:1025474001939.

Geo-Solutions (2006). Guide - Technical specifications: soil-cement-bentonite slurry trench cutoff wall. Geo-Solutions, New Kensington, Filadélfia (EUA). 14 p. Disponível em: https://www.geo-solutions.com/wp-content/uploads/2017/05/Sample_Spec_Soil_Cement_Bentonite.pdf. Consultado em: abril de 2023.

Geo-Solutions (2012). Guide: Technical specifications: performance-type cement-bentonite slurry trench cutoff wall. Geo-Solutions, New Kensington, Filadélfia (EUA). 10 p.

Geo-Solutions (s/d). Explore the applications and advantages of using soil-bentonite groundwater barriers. Geo-Solutions, New Kensington, Filadélfia (EUA). 3 p. Disponível em: https://www.geo-solutions.com/services/slurry-walls/soil-bentonite/. Consultado em: abril de 2023.

Gillham R. W., Robin M. J. L., Dytynyshyn D. J. e Johnston H. M. (1984). Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials. Canadian Geotechnical Journal, vol. 21(3), pp. 541-550. https://doi.org/10.1139/t84-056.

Gillott, J. E. (1987). Clay in engineering geology. Elsevier Science Publishers, Amsterdão (Países Baixos), 468 p.

Gleason M. H., Daniel D. E. e Eykholt G. R. (1997). Calcium and sodium bentonite for hydraulic containment applications. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 123(5), pp. 438-445. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1997)123:5(438).

Gomes C. F. (1986) Argilas. O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (Portugal), 457 p.

Grathwohl P. (1998). Diffusion in natural porous media - Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Springer, Nova Iorque (EUA), 207 p.

Grim R. E. (1968). Clay Mineralogy. 2.ª edição, McGraw-Hill, Nova Iorque (EUA), 569 p.

Guedes de Melo F. (1979). Paredes moldadas – Generalidades sobre a sua utilização. Revista Geotecnia, n.º 25, pp. 49-71. https://doi.org/10.14195/2184-8394_25_3.

Guarena N., Dominijanni A. e Manassero M. (2024). Pore-scale mechanisms underlying the behavior of enhanced bentonites exposed to aggressive inorganic solutions. Applied Clay Science, vol. 251, 107318, https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107318.

Güner A. (1978). The properties and behaviour of bentonite/cement slurries. Tese de doutoramento, King's College London, Londres (RU), 279 p. Disponível em: https://kclpure.kcl.ac.uk/ws/files/2932083/412224.pdf. Consultado em abril de 2022.

Gustitus S., Nguyen D., Chen J. e Benson C. H. (2020). Quantifying polymer loading in bentonite-polymer composites using loss on ignition and total carbon analyses. Geotechnical Testing Journal, vol. 44(5), pp. 1448-1466. https://doi.org/10.1520/GTJ20200007.

Henning J. T., Evans J. C. e Shackelford C. D. (2006). Membrane behavior of two backfills from field-constructed soil-bentonite cutoff walls. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 132(10), pp. 1243-1249. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:10(1243).

Hinz C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma, vol. 99(3-4), pp. 225-243. https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9.

Hong C. S. (2016). Zeolite-amended backfills for enhanced metals containment via soil–bentonite vertical cutoff walls. Tese de doutoramento, Colorado State University, Fort Collins, Colorado (EUA), 383 p. http://hdl.handle.net/10217/176765.

Hong C. S. e Shackelford C. D. (2017a). Long-term column testing of zeolite-amended backfills. I: Testing methodology and chemical compatibility. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 143(9), 18 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001733.

Hong C. S. e Shackelford C. D. (2017b). Long-term column testing of zeolite-amended backfills. II: Solute transport properties. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 143(9), 16 p. http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.00011734.

Hong C. S. e Shackelford C. D. (2019). Mixed metals migration through zeolite-amended backfills for vertical cut-off walls. Environmental Geotechnics, vol. 6(4), pp. 225-241. https://doi.org/10.1680/jenge.17.00041.

Hong C. S., Shackelford C. D. e Malusis M. A. (2012). Consolidation and hydraulic conductivity of zeolite-amended soil-bentonite backfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 138(1), pp. 15-25. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000566.

Hong C. S., Shackelford C. D. e Malusis M. A. (2016). Adsorptive behavior of zeolite-amended backfills for enhanced metals containment. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 142(7), 16 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001481.

Howell J. L. e Shackelford C. D. (1997). Hydraulic conductivity of sand admixed with processed clay mixtures. Proceedings of the 14th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Madrid (Espanha), vol. 1, pp. 307-310.

Huang X., Li J.-shan, Xue Q., Chen Z., Du Y.-jun, Wan Y., Liu L. e Poon C. S. (2021). Use of self-hardening slurry for trench cutoff wall: A review. Construction and Building Materials, vol. 286, 15 p. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122959.

ICE (1999). Specification for the construction of slurry trench cut-off walls as barriers to pollution migration. The Institution of Civil Engineers (ICE), the Construction Industry Research and Information Association (CIRIA), and the Building Research Establishment (BRE), Thomas Telford, Londres (RU), paginação múltipla.

IDEM (2021). Engineering control: slurry walls. Technical Guidance Document, Indiana Department of Environmental Management (IDEM), Indianapolis, Indiana (EUA), 10 p. Disponível em: https://www.in.gov/idem/cleanups/files/engineering_controls_slurry_walls.pdf. Consultado em: dezembro de 2022.

Inyang H. I. e Brito Galvão T. C. (2004). The application of innovative materials in waste containment barriers. Journal of Environmental Engineering, vol. 130(8), pp. 834-835. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:8(834).

IPCC (2015). Climate Change 2014 Synthesis Report. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Genebra, Suiça, 151 p. Disponível em: https://ar5-syr.ipcc.ch/ipcc/ipcc/resources/pdf/IPCC_SynthesisReport.pdf. Consultado em: abril de 2023.

ITRC (2011). Green and sustainable remediation: a practical framework (GSR-2). Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), Green and Sustainable Remediation Team, Washington, D. C. (EUA), 63 p. Disponível em: https://higherlogicdownload.s3-external-1.amazonaws.com/ITRC/8e842294-64ce-4e56-a80b-cd3dc1aa4af3_file.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAVRDO7IEREB57R7MT&Expires=1691485410&Signature=xOdbmZjaqy7ZWFvrMhr09CsZx5c%3D. Consultado em: fevereiro de 2023.

IZA (sd). Index of natural zeolites datasheets. Commission on Natural Zeolites, International Zeolite Association (IZA). Disponível em: http://www.iza-online.org/natural/default.htm. Consultado em: abril de 2022.

Jacobs P. H. e Forstner U. (1999). Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. Water Research, vol. 33(9), pp. 2083-2087.

Jefferis S. (1981). Bentonite–cement slurries for hydraulic cut-offs. Proceedings of the 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Estocolmo (Suécia), vol. 1, pp. 435-440.

Jefferis S. (1997). The origins of the slurry trench cut-off and a review of cement-bentonite cut-off walls in the UK. Proceedings of the 1st International Containment Technology Conference & Exhibition, St. Petersburg (EUA), pp. 52-61.

Jefferis S. (2008). Reactive transport in cut-off walls and implications for wall durability. Geotechnical Special Publication, n. 177, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 652-659. https://doi.org/10.1061/40970(309)82.

Jefferis S. (2012). Cement–bentonite slurry systems. Geotechnical Special Publication, n. 189, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 1-24. https://doi.org/10.1061/9780784412350.0001.

Jin G., Xu H., Zhou A. e Jiang P. (2021). Permeability of soil-bentonite cut-off wall backfill material. Materials Letters, vol. 305, 3 p. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130775.

Jo H. Y., Katsumi T., Benson C. H. e Edil T. B. (2001). Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLs permeated with single-species salt solutions. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 127(7), pp. 557-567. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2001)127:7(557).

JOCE (2000). Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de outubro de 2000 que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, Bruxelas, Bélgica, 72 p. Disponível em:

https://www.apambiente.pt/dqa/assets/01-2000_60_ce---directiva-quadro-da-%c3%a1gua.pdf. Consultado em: março de 2023.

Joshi K., Soga K., Ng M. Y. A. e Kechavarzi C. (2008). Durability study of eleven years old cement-bentonite cut-off wall material. Geotechnical Special Publication, n. 177, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 620-627. https://doi.org/10.1061/40970(309)78.

Joshi K., Kechavarzi C., Sutherland K., Ng M. Y. A., Soga K. e Tedd P. (2010). Laboratory and in situ tests for long-term hydraulic conductivity of a cement-bentonite cutoff wall. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 136(4), pp. 562-572. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000248.

JOUE (2006). Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Dezembro de 2006 relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. Jornal Oficial da União Europeia, Bruxelas, Bélgica, pp. L 372/19 - L 372/31. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0118. Consultado em: maio de 2023.

JOUE (2021). Decisão (UE) 2021/764 do Conselho de 10 de maio de 2021 que estabelece o Programa Específico de Execução do Horizonte Europa - Programa-Quadro de Investigação e Inovação, e que revoga a Decisão 2013/743/UE. Jornal Oficial da União Europeia, Bruxelas, Bélgica, pp. L 167 I/1 – L 167 I/80. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021D0764. Consultado em: abril de 2023.

JRC (2018). Status of local soil contamination in Europe. Revision of the indicator “Progress in the management contaminated sites in Europe”. Joint Research Centre (JRC), Publications Office of the European Union, Luxemburgo, 190 p. Disponível em: https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/a7280491-93a3-11e8-8bc1-01aa75ed71a1/language-en. Consultado em: março de 2023.

Kaleris V. K. e Ziogas A. I. (2013). The effect of cutoff walls on saltwater intrusion and groundwater extraction in coastal aquifers. Journal of Hydrology, vol. 476, pp. 370-383. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.11.007.

Kang J. B. (2008). Membrane behavior of clay liner materials. Tese de doutoramento, Colorado State University, Fort Collins, (EUA).

Kang J. B. e Shackelford C. D. (2009). Clay membrane testing using a flexible-wall cell under closed-system boundary conditions. Applied Clay Science, vol. 44 (1-2), pp. 43-58. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.006.

Kang J. B. e Shackelford C. D. (2010). Membrane behavior of compacted clay liners. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 136(10), pp. 1368-1382. http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000358.

Kashir M. e Yanful E. K. (2000). Compatibility of slurry wall backfill soils with acid mine drainage. Advances in Environmental Research, vol. 4(3), pp. 251-268. https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00027-7.

Katsumi T., Ishimori H., Onikata M. e Fukagawa R. (2008a). Long-term barrier performance of modified bentonite materials against sodium and calcium permeant solutions. Geotextiles and Geomembranes, vol. 26(1), pp. 14-30. https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2007.04.003.

Katsumi T., Kamon M., Inui T. e Araki S. (2008b). Hydraulic barrier performance of SBM cut-off wall constructed by the trench cutting and re-mixing deep wall method. Geotechnical Special

Publication, n. 177, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), p. 628-635. https://doi.org/10.1061/40970(309)79.

Kaya A. e Durukan S. (2004). Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. Applied Clay Science, vol. 25(1-2), pp. 83–91. https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.002.

Kayabali K. (1997). Engineering aspects of a novel landfill liner material: bentonite-amended natural zeolite. Engineering Geology, vol. 46(2), pp. 105-114. https://doi.org/10.1016/S0013-7952(96)00102-0.

Keijzer T. J. S., Kleingeld P. J. e Loch J. P. G. (1999). Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport. Engineering Geology, vol. 53(2), pp. 151-159. https://doi.org/10.1016/S0013-7952(99)00028-9.

Kenney T. C., Vanveen W. A., Swallow M. A. e Sungaila M. A. (1992). Hydraulic conductivity of compacted bentonite sand mixtures. Canadian Geotechnical Journal, vol. 29(3), pp. 364-374. https://doi.org/10.1139/t92-042.

Kinniburgh D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. Environmental Science & Technology, vol. 20(9), pp. 895-904. https://doi.org/10.1021/es00151a008.

Koch D. (2002). Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. Applied Clay Science, vol. 21(1-2), pp. 1-11. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00087-4.

Koerner (1996). Vertical barriers: geomembranes (Section 5). In Rumer R. R. e Mitchell J. K. (eds.), Assessment of barrier containment technologies: A comprehensive treatment for environmental remediation applications, US Department of Energy, US Environmental Protection Agency, e DuPont Company, pp. 95-118.

Kolstad D. C., Benson C. H. e Edil T. B. (2004). Hydraulic conductivity and swell of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with multispecies inorganic solutions. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 130(12), pp. 1236-1249. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:12(1236).

Krol M. e Rowe R. K. (2004). Diffusion of TCE through soil-bentonite slurry walls. Soil and Sediment Contamination, vol. 13(1), pp. 81-101. https://doi.org/10.1080/10588330490269903.

LaGrega M. D., Buckingham P. L. e Evans J. C. (2010). Hazardous waste management. 2.ª edição, Waveland Press, Long Grove (EUA), 1202 p.

Lee J.-M. e Shackelford C. D. (2005). Impact of bentonite quality on hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 131(1), pp. 64-77. http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:1(64).

Leitão, T. E. (2010). Gestão integrada e sustentável da qualidade das águas subterrâneas em Portugal. Contributos para um bom estado em 2015. Teses e Programa de Investigação n.º 63, LNEC, Lisboa (Portugal), 346 p.

Lim J., Lee D., Zlotnik V. A. e Choi H. (2014). Analytical interpretation of slug test in a vertical cutoff wall. Ground Water, vol. 52(2), pp. 284-290. http://dx.doi.org/10.1111/gwat.12033.

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V. e Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, vol. 22(2), pp. 249-275. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

Liu S. Y., Fan R. D., Du Y. J. e Yang Y. L. (2016). Modified fluid loss test to measure the hydraulic conductivity of heavy metal-contaminated bentonite filter cakes. Geotechnical Special

Publication, n. 271, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), p. 568-577. https://doi.org/10.1061/9780784480144.056.

Lobo-Ferreira J. P. (2000) Inventariando, monitorizando e gerindo de forma sustentável recursos hídricos subterrâneos. A situação portuguesa, os desafios da União Europeia e a globalização. Teses e Programa de Investigação n.º 14, LNEC, Lisboa (Portugal), 431 p.

Lobo-Ferreira J. P. e Calado, F. (1989). Avaliação da vulnerabilidade à poluição e qualidade das águas subterrâneas de Portugal - Parte A: Algarve e Alentejo - Relatório Final. Relatório n.º 156/89 - NHHF, LNEC, Lisboa (Portugal), 107 p.

Lobo-Ferreira J. P. e Oliveira M. M. (1993). Desenvolvimento de um inventariando das águas subterrâneas de Portugal. Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal - Relatório final. Relatório n.º 179/93 - GIAS, LNEC, Lisboa (Portugal), 285 p.

Lopo Mendonça J. J. (1992). Definição de uma contaminação salina no Sistema Aquífero Miocénico do Baixo Sado através de diagrafias diferidas. Memórias e Notícias: publicações Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Universidade de Coimbra, Coimbra, n.º 114, pp. 37-50.

Lopo Mendonça J. J. (1993). Identificação e estudo da propagação de contaminações salinas no Sistema Aquífero Terciário do Tejo e do Sado. Recursos Hídricos, vol. 14(2-3), pp. 61-66.

Malusis M. A. (2001). Membrane behavior and coupled solute transport through a geosynthetic clay liner. Tese de doutoramento, Colorado State University, Fort Collins (EUA), 320 p.

Malusis M. A. e Shackelford C. D. (2002a). Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 128(2), pp. 97-106. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2002)128:2(97).

Malusis M. A. e Shackelford C. D. (2002b). Coupling effects during steady-state solute diffusion through a semipermeable clay membrane. Environmental Science & Technology, vol. 36(6), pp. 1312-1319. https://doi.org/10.1021/es011130q.

Malusis M. A. e Shackelford C. D. (2004). Predicting solute flux through a clay membrane barrier. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 130(5), pp. 477-487. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:5(477).

Malusis M. A. e McKeehan M. (2013). Chemical compatibility of model soil-bentonite backfill containing multiswellable bentonite. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 139(2), pp. 189-198. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000729.

Malusis M. A. e Di Emidio G. (2014). Hydraulic conductivity of sand-bentonite backfills containing hyper clay. Geotechnical Special Publication, n. 234, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), p. 1870-1879. https://doi.org/10.1061/9780784413272.183.

Malusis M. A. e Barlow L. C. (2020). Comparison of laboratory and field measurements of backfill hydraulic conductivity for a large-scale soil-bentonite cutoff wall. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 146(8), 13 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002311.

Malusis M. A., Shackelford, C. D. e Olsen H. W. (2001). A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils. Geotechnical Testing Journal, vol. 24(3), pp. 229-242. https://doi.org/10.1520/GTJ11343J.

Malusis M. A., Shackelford C. D. e Olsen H. W. (2003). Flow and transport through clay membrane barriers. Engineering Geology, vol. 70 (3-4), pp. 235-248. https://doi.org/10.1016/S0013-7952(03)00092-9.

Malusis M. A., Evans J. C., McLane M. H. e Woodward N. R. (2008). A miniature cone for measuring the slump of soil-bentonite cutoff wall backfill. Geotechnical Testing Journal, vol. 31(5), pp. 1-8. https://doi.org/10.1520/GTJ101487.

Malusis M. A., Barben E. J. e Evans J. C. (2009). Hydraulic conductivity and compressibility of a model soil-bentonite backfill amended with activated carbon. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 135(5), pp. 664-672. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000041.

Malusis M., McKeehan M. D. e LaFredo R. A. (2010a). Multiswellable bentonite for soil-bentonite vertical barriers. Proceedings of the 6th International Congress on Environmental Geotechnics, Nova Deli (Índia), pp. 764-769.

Malusis M. A., Maneval J. E., Barben E. J., Shackelford C. D. e Daniels E. R. (2010b). Influence of adsorption on phenol transport through soil-bentonite vertical barriers amended with activated carbon. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 116(1-4), pp. 58-72. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.06.001.

Malusis M. A., Yeom S. e Evans J. C. (2011). Hydraulic conductivity of model soil–bentonite backfills subjected to wet-dry cycling. Canadian Geotechnical Journal, vol. 48, pp. 1198-1211. https://doi.org/10.1139/T11-028.

Malusis M. A., Shackelford C. D. e Maneval J. E. (2012). Critical review of coupled flux formulations for clay membranes based on nonequilibrium thermodynamics. Journal of Contaminant Hydrology, vols. 138-139, pp. 40-59.

Malusis M. A., Kang J. B. e Shackelford C. D. (2013). Influence of membrane behavior on solute diffusion through GCLs. Proceedings of the Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, Turim (Itália), pp. 267-274.

Manassero M. e Dominijanni A. (2003). Modelling the osmosis effect on solute migration through porous media. Géotechnique, vol. 53(5), pp. 481-492. https://doi.org/doi:10.1680/geot.2003.53.5.481.

Martins T. e Henriques M. J. (2011). Caracterização da vulnerabilidade à poluição dos sistemas aquíferos da região hidrográfica do Centro. Relatório n.º 287/2011 – NAS, LNEC, Lisboa (Portugal), 157 p.

Martins T., Henriques M. J. e Lobo-Ferreira J. P. (2011). Caracterização da vulnerabilidade à intrusão marinha dos sistemas aquíferos da região hidrográfica do Centro. Relatório n.º 288/2011 - NAS, LNEC, Lisboa (Portugal), 77 p.

Matott L. S. e Rabideau A. J. (2008). ISOFIT – A program for fitting sorption isotherms to experimental data. Environmental Modelling & Software, vol. 23(5), p. 670-676. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.08.005.

Mazzieri F., Di Emidio G., Fratalocchi E., Di Sante M. e Pasqualini E. (2013). Permeation of two GCLs with an acidic metal-rich synthetic leachate. Geotextiles and Geomembranes, vol. 40, pp. 1-11. https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2013.07.011.

Mazzieri F., Di Emidio G. e Pasqualini E. (2017). Effect of wet-and-dry ageing in seawater on the swelling properties and hydraulic conductivity of two amended bentonites. Applied Clay Science, vol. 142, pp. 40-51. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.031.lo,

McKeehan M. D. (2010). Chemical compatibility of soil-bentonite cutoff wall backfills containing modified bentonites. Dissertação de Mestrado, Bucknell University, Lewisburg (EUA), 115 p. Disponível em:

https://digitalcommons.bucknell.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1010&context=masters_theses. Consultado em: julho de 2022.

Meer S. R. e Benson C. H. (2007). Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners exhumed from landfill final covers. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 133(5), pp. 550-563. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2007)133:5(550).

Meier A., Sample-Lord K. M., Castelbaum D., Kallase S., Moran B., Ray T. e Shackelford C. D. (2014). Persistence of semipermeable membrane behavior for a geosynthetic clay liner. Proceedings of the 7th International Congress on Environmental Geotechnics, Melbourne (Austrália), pp. 496-503.

Millet R. A. e Perez J. Y. (1981). Current USA practices: slurry wall specifications. Journal of the Geotechnical Engineering Division, vol. 107(8), pp. 1041-1056. https://doi.org/10.1061/AJGEB6.0001174.

Mitchell J. K. e Madsen F. T. (1987). Chemical effects on clay hydraulic conductivity. Geotechnical Special Publication, n. 13, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 87-116.

Mitchell J. K. e Soga K. (2005). Fundamentals of soil behavior. 3.ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 558 p.

Murray H. (2002) Industrial clays case study. Mining, minerals and sustainable development (International Institute for Environment and Development – IIED), n. 64, 9 p. Disponível em: https://www.iied.org/sites/default/files/pdfs/migrate/G00556.pdf. Consultado em: abril de 2022.

Nascimento R. F. do, Lima A. C. A. de, Vidal C. B., Melo D. de Q. e Raulino G. S. C. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (Brasil), 255 p. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Consultado em: março de 2022.

Norris A., Di Emidio G., Malusis M. A. e Replogle M. (2018). Modified bentonites for soil-bentonite cutoff wall applications with hard mix water. Applied Clay Science, vol. 158, pp. 226-235. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.030.

Norrish K. (1954). The swelling of montmorillonite. Discussions of the Faraday Society, vol. 18, pp. 353-359. https://doi.org/10.1039/DF9541800120.

Novo M. E., Roque A. J., Cabral M., Jorge C. e Lobo-Ferreira J. P. (1991). Inventário dos recursos hídricos subterrâneos. Caracterização da qualidade das águas e vulnerabilidade dos aquíferos da região Centro. Relatório n.º 213/91 – GIAS/NP, LNEC, Lisboa (Portugal), 99 p.

NRC (2007). Assessment of the performance of engineered waste containment barriers. National Research Council (NRC), Washington, D.C. (EUA), 121 p. https://doi.org/10.17226/11930.

Oliveira H. M. C. de (2018). Estudo da ação de caldas de cimento no melhoramento de solos arenosos através de mistura mecânica. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal), 105 p.

Oliveira M. M., Moinante M. J. e Lobo-Ferreira J. P. (1997). Cartografia automática da vulnerabilidade de aquíferos com base na aplicação do método DRASTIC. Relatório n.º 60/97 – GIAS, LNEC, Lisboa (Portugal), 535 p.

Olsen H. W., Yearsley E. N. e Nelson K. R. (1990). Chemico-osmosis versus diffusion-osmosis, Transportation Research Record, n. 1288, Washington, D. C. (EUA), pp. 15-22.

Opdyke S. M. e Evans J. C. (2005). Slag–cement–bentonite slurry walls. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol 131(6), pp 673-681. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:6(673).

Ören A. H., Kaya A. e Kayalar A. Ş. (2011). Hydraulic conductivity of zeolite-bentonite mixtures in comparison with sand-bentonite mixtures. Canadian Geotechnical Journal, vol. 48(9), pp. 1343-1353. https://doi.org/10.1139/t11-042.

Otero M. e Quintal D. (2013). Vertical impermeable barriers (cutoff walls). Report prepared as part of course CEE 549: Geoenvironmental Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (EUA). Disponível em: https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/cee-549-geoenvironmental-engineering-winter-2013/assignments/impermeable-barriers. Consultado em: março de 2022.

Owaidat L. M., Andromalos K. B. e Sisley J. L. (1999). Construction of a soil-cement-bentonite slurry wall for a levee strengthening program. Proceedings of the Association of State Dam Safety, Officials AAnnual Conference, St. Louis (EUA), 12 p.

Panagos P., Liedekerke M. V., Yigini Y. e Montanarella L. (2013). Contaminated sites in Europe: Review of the current situation based on data collected through a European network. Journal of Environmental and Public Health, vol. 2013, pp. 1-11. https://doi.org/10.1155/2013/158764.

Pardal A. C. (2011). Aplicação de zeólitos e outros catalisadores ácidos para a produção de combustíveis líquidos a partir de plásticos recicláveis. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Almada (Portugal), 101 p. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/6304/1/Pardal_2011.pdf. Consultado em: maio de 2022.

Patton P., Day S. e Byle M. (2007). Compatibility evaluation of groundwater cutoff wall using salt-resistant bentonite and BFS/cement for deep-mix barrier wall. Geotechnical Special Publication, n. 172, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), 11 p. https://doi.org/10.1061/40916(235)12.

PCA (1984). Cement-bentonite slurry trench cutoff walls. Portland Cement Association (PCA), Concrete Information, Skokie (EUA), 11 p. Disponível em: https://www.cement.org/docs/default-source/cement-concrete-applications/is227-01w.pdf?sfvrsn=d4bfdbf_2. Consultado em: maio de 2022.

Pearlman L. (1999). Subsurface containment and monitoring systems: barriers and beyond (Overview Report). National Network of Environmental Management Studies (NNEMS), United States Environmental Protection Agency (USEPA), Washington, D.C. (EUA), 61 p. Disponível em: https://archive.epa.gov/region5/waste/clintonlandfill/web/pdf/cl_232.pdf. Consultado em: agosto de 2023.

Pedroso M. A. (2007). Análise do desempenho ambiental de 5 aterros de resíduos não perigosos abrangidos pelo regime PCIP. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa (Portugal), 89 p.

Pereira, V. B. (1993). Prospecção de bentonites. Referência aos trabalhos realizados e resultados obtidos. Estudos, Notas e Trabalhos, Serviço de Fomento Mineiro, Lisboa (Portugal), tomo 35, pp. 35-54.

Rahman S. A. B., Sample-Lord K. M. e Bohnhoff G. L. (2022). Advancing the state-of-the-art in bentonite barrier research: measuring membrane behavior and diffusion at elevated temperatures. Geotechnical Special Publication, n. 335, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 100-110. https://doi.org/10.1061/9780784484050.011.

Rando I. P., Boscov M. E. G. e Andromalos K. B. (2013). Evaluation of two soil mixing techniques for the isolation and encapsulation of impacted materials in environmental applications. Proceedings of the 12th International UFZ-Deltares Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources – AquaConSoil, Barcelona (Espanha), 10 p.

Razakamanantsoa A. R., Barast G. e Djeran-maigre I. (2012). Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. Applied Clay Science, vol. 59-60, pp. 103-114. https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.022.

Reardon E. J. (1981). Kd's - Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant migration? Ground Water, vol. 19(3), pp. 279-286. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1981.tb03472.x.

Reddi L. N. e Inyang H. I. (2000). Geoenvironmental engineering: principles and applications. 1.ª edição, Marcel Dekker, Nova Iorque (EUA), 494 p.

Reddy K. R. (2014). Evolution of geoenvironmental engineering. Environmental Geotechnics, vol. 1(3), pp. 1-6. https://doi.org/10.1680/envgeo.13.00088.

Redmond P. L. e Shackelford C. D. (1994). Design and evaluation of a flow pump system for column testing. Geotechnical Testing Journal, vol. 17(3), pp. 269-281. https://doi.org/10.1520/GTJ10102J.

Replogle M. A. e Malusis M. A. (2017). Impact of mix water quality on bentonite-water slurry for soil-bentonite cutoff wall applications. Geotechnical Special Publication, n. 276, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 468-477. https://doi.org/10.1061/9780784480434.

República Portuguesa (2017). Relatório nacional sobre a implementação da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Organização das Nações Unidas. República Portuguesa - Negócios Estrangeiros, Lisboa, 88 p. Disponível em: https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/15771Portugal2017_PT_REV_FINAL_28_06_2017.pdf. Consultado em: abril de 2023.

Resende N. G. A. M., Monte M. B. M. e Paiva P. R. P. (2008). Zeolitas naturais (Capítulo 39). In Luz A. B. e Lins F. A. F. (eds.), Rochas & minerais industriais - Usos e especificações (2.ª edição), Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM-MCT), Rio de Janeiro (Brasil), pp. 889-915.

Rico R. A., Gilles B. e Irini D.-M. (2011). Hydraulic conductivity determination of compacted sand-bentonite mixture using filter press. Geotechnical Testing Journal, vol. 34(1), pp. 9-17. https://doi.org/10.1520/GTJ103080.

Roque A. J. (2001). Transfert advectif et diffusif de polluants inorganiques dans les barrières d'étanchéité minérales présentes dans les Centres de Stockage de Déchets. Application aux sols fins portugais. Tese de Doutoramento, Génie Civil – Sols, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne (França), 697 p.

Roque A. J. (2015). Degradação dos solos e desertificação: principais ameaças. Revista Indústria e Ambiente, n.º 93, pp. 30-31.

Roque A. J., Paleologos E. K, O'Kelly B. C., Tang A. M., Reddy K. R., Vitone C., Mohamed A.-M. O., Koda E., Goli V. S. N. S., Vieira C. S., Fei X., Sollecito F., Vaverková M. D., Plötze M., Petti R., Podlasek A., Puzrin A. M., Cotecchia F., Osiński P., Mohammad A., Singh P., Gamal M. El, Farouk S., Nahyan M. T. Al, Mickovski S. B., Singh D. N. (2022). Sustainable environmental geotechnics practices for green economy. Environmental Geotechnics, vol. 9(2), pp. 68-84, https://doi.org/10.1680/jenge.21.00091.

Rouse J. V. e Pyrith R. Z. (1993). Geochemistry (Chapter 2). In Daniel D. E. (ed.), Geotechnical practice for waste disposal, Chapman & Hall, Londres (RU), pp. 15-32.

Rowe, R. K. (1987). Pollutant transport through barriers. Geotechnical Special Publication, n. 13, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 159-181.

Rowe R. K. (2015). Reflections on the evolution of geoenvironmental engineering. Environmental Geotechnics, vol. 2(2), pp. 65-67. https://doi.org/10.1680/envgeo.13.00105.

Rowe R. K. e Jefferis S. (2022). Protecting the environment from contamination with barrier systems: advances and challenges. Proceedings of the 20th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Sidney (Austrália), pp. 187-293.

Rowe R. K., Caers C. J. e Barone F. (1988). Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. Canadian Geotechnical Journal, vol. 25(1), pp. 108-118. https://doi.org/10.1139/t88-011.

Rowe R. K., Quigley R., Brachman R. e Booker J. (2004). Barrier systems for waste disposal facilities. 2.ª edição, Taylor and Francis Books, Londres (RU), 587 p.

Ruffing D. G. (2009). A reevaluation of the state of stress in soil-bentonite cutoff walls. Dissertação de Mestrado, Bucknell University, Lewisburg (EUA), paginação múltipla.

Ruffing D. G. e Evans J. C. (2014). Case study: construction and in-situ hydraulic conductivity evaluation of a deep soil-cement-bentonite cutoff wall. Geotechnical Special Publication, n. 234, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 1836-1848. https://doi.org/10.1061/9780784413272.180.

Ruffing D. G. e Evans J. C. (2020). Design and specification considerations for environmental cutoff walls. Proceedings of the 45th Deep Foundations Institute Annual Conference 2020 (DFI45), Online, pp. 514-523.

Ruffing D. G., Evans J. C. e Malusis M. A. (2010) Prediction of earth pressures in soil-bentonite cutoff walls. Geotechnical Special Publication, n. 199, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 2416-2425. https://doi.org/10.1061/41095(365)245.

Ruffing D. G., Evans J. C., Spillane, V. A. e Malusis M. A. (2016). The use of filter press tests in soil-bentonite slurry trench construction. Geotechnical Special Publication, n. 271, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 590-597. https://doi.org/10.1061/9780784480144.058.

Ruffing D. G., Evans J. C. e Coughenour N. (2018). Soil-bentonite slurry trench cutoff wall longevity. Geotechnical Special Publication, n. 297, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 214-223. https://doi.org/10.1061/9780784481608.

Rumer R. R. e Ryan M. E. (1995). Barrier containment technologies for environmental remediation applications. John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 170 p.

Ryan C. R. (1985). Slurry cutoff walls: applications in the control of hazardous wastes. Selected Technical Papers, n. 874, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 9-23. https://doi.org/10.1520/STP34562S.

Ryan C. R. (1987). Vertical barriers in soil for pollution containment. Geotechnical Special Publication, n. 13, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 182-204.

Ryan C. R. (2021). 70 years of soil-bentonite slurry walls so, what's new? Geostrata Magazine, vol. 25(3), 14 p. Disponível em:

https://www.readgeo.com/geostrata/may_june_july_2021/MobilePagedArticle.action?articleId=1697490#articleId1697490. Consultado em: fevereiro de 2022.

Ryan C. R. e Day S. R. (1986). Performance evaluation of cement-bentonite slurry wall mix design. Proceedings of the HMCRI Conference, Washington, D.C. (EUA), 24 p.

Ryan C. R. e Day S. R. (2002). Soil-cement-bentonite slurry walls. Geotechnical Special Publication, n. 116, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 713-727. https://doi.org/10.1061/9780784406014.

Ryan C. R. e Day S. R. (2003). Soil-bentonite slurry wall specifications. Proceedings of the Soil and Rock America Conference 2003, com 12th Pan American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering e 39th U. S. Rock Mechanics Symposium, Cambridge (EUA), 8 p. Disponível em: https://www.geo-solutions.com/wp-content/uploads/2017/03/14_Soil_Bentonite_Slurry_Wall_Specifications.pdf. Consultado em: outubro de 2022.

Ryan C. R., Ruffing D. G. e Evans J. C. (2022). Soil bentonite slurry trench cutoff walls: history, design, and construction practices. Geotechnical Special Publication, n. 335, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 89-99. https://doi.org/10.1061/9780784484050.010.

Sample-Lord K. M., Ahmed M. e Malusis M. A. (2021). Diffusion through soil-bentonite backfill from a constructed vertical cutoff wall. Soils and Foundations, vol. 61, pp. 429-443. https://doi.org/10.1016/j.sandf.2021.01.002.

Scalia J. (2012). Bentonite-polymer composites for containment applications. Tese de doutoramento, University of Wisconsin, Madison (EUA), 230 p.

Scalia J., Benson C. H., Edil T. B., Bohnhoff G. L. e Shackelford C. D. (2011). Geosynthetic clay liners containing bentonite polymer nanocomposite. GeoFrontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering, American Society of Civil Engineers (ASCE), Reston (EUA), pp. 2001-2009.

Scalia J., Benson C. H., Bohnhoff G. L., Edil T. B. e Shackelford C. D. (2014). Long-term hydraulic conductivity of a bentonite polymer nanocomposites permeated with aggressive inorganic solutions. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 140(3), 13 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001040.

Scalia J., Bohnhoff G. L., Shackelford C. D., Benson C. H., Sample-Lord K. M., Malusis M. A. e Likos W. J. (2018). Enhanced bentonites for containment of inorganic waste leachates by GCLs. Geosynthetics International, vol. 25(4), pp. 392-411. https://doi.org/10.1680/jgein.18.00024.

Shackelford C. D. (1988). Diffusion as a transport process in fine-grained barrier materials. Geotechnical News, vol. 6(2), pp. 24-27.

Shackelford C. D. (1989). Diffusion of contaminants through waste containment barriers. Transportation Research Record, n. 1219, Washington, D. C. (EUA), pp. 169-182.

Shackelford C. D. (1991). Laboratory diffusion testing for waste disposal - a review. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 7(3), pp. 177-217. https://doi.org/10.1016/0169-7722(91)90028-Y.

Shackelford C. D. (1993). Contaminant transport (Chapter 3). In Daniel D. E. (ed.), Geotechnical practice for waste disposal, Chapman & Hall, Londres (RU), pp. 33-65.

Shackelford C. D. (1994a). Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. Selected Technical Papers, n. 1142, American Society for Testing and Materials (ASTM), Fidadélfia (EUA), pp. 111-168. https://doi.org/10.1520/STP23887S.

Shackelford C. D. (1994b). Critical concepts for column testing. Journal of Geotechnical Engineering, vol. 120(10), pp. 1804-1828. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1994)120:10(1804).

Shackelford C. D. (1995). Cumulative mass approach for column testing. Journal of Geotechnical Engineering, vol. 121(10), pp. 696-703. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1995)121:10(696).

Shackelford C.D. (1997). Modeling and analysis in environmental geotechnics: an overview of practical applications. 2nd International Congress on Environmental Geotechnics, Osaka (Japão), pp. 1375-1404.

Shackelford C. D. (2011). Membrane behavior in geosynthetic clay liners. Proceedings of the Geo-Frontiers 2011, Dallas (EUA), pp. 1961-1970.

Shackelford C. D. (2013). Membrane behavior in engineered bentonite-based containment barriers: State of the art. Proceedings of the 1st Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, Turim (Itália), pp. 45-60.

Shackelford C. D. (2014). The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: the role of diffusion in environmental geotechnics. Canadian Geotechnical Journal, vol. 51, pp. 1219-1242. dx.doi.org/10.1139/cgj-2013-0277.

Shackelford C. D. e Daniel D. E. (1991). Diffusion in saturated soil: I. Background. Journal of Geotechnical Engineering, vol. 117(3), pp. 467-484. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:3(467).

Shackelford C. D. e Redmond P. L. (1995). Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. Journal of Geotechnical Engineering, vol. 121(1), pp. 17-32. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1995)121:1(17).

Shackelford C. D. e Nelson J. D. (1996). Geoenvironmental design considerations for tailings dams. Proceedings of the International Symposium on Seismic and Environmental Aspects of Dams Design: Earth, Concrete and Tailings Dams, Santiago (Chile), pp. 131-187.

Shackelford C. D. e Jefferis S. A. (2000). Geoenvironmental engineering for in situ remediation. Proceedings of the GeoEng 2000, International Society for Rock Mechanics, Melbourne (Austrália), pp. 121-185.

Shackelford C. D. e Lee J.-M. (2003). The destructive role of diffusion on clay membrane behavior. Clays and Clay Minerals, vol. 51(2), pp. 187-197. https://doi.org/10.1346/ CCMN.2003.0510209.

Shackelford C. D. e Moore S. M. (2013). Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. Engineering Geology, vol. 152(1), pp. 133-147. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.10.014.

Shackelford C. D., Benson C. H., Katsumi T., Edil T. B. e Lin L. (2000). Evaluation of the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Geotextile and Geomembranes, vol. 18(2-4), pp. 133-161. https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00024-2.

Shackelford C. D., Malusis M. A. e Olsen H. W. (2001). Clay membrane barriers for waste containment. Geotechnical News, vol. 19(2), pp. 39-43.

Shackelford C. D., Malusis M. A. e Olsen H. W. (2003). Clay membrame behavior for geoenvironmental containment. Proceedings of the Soil and Rock America Conference 2003, com 12th Pan American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering e 39th U. S. Rock Mechanics Symposium, Cambridge (EUA), pp. 767-774.

Shackelford C. D., Sevick G. W. e Eykholt G. R. (2010). Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners to tailings impoundment solutions. Geotextiles and Geomembranes, vol. 28(2), pp. 149-162. https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.10.005.

Sharma H. D. e Lewis S. P. (1994). Waste containment systems, waste stabilization and landfills: design and evaluation. John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 588 p.

Sharma H. D. e Reddy K. R. (2004). Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies. John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 992 p.

Shoemaker S. H., Greiner J. F. e Gillham R. W. (1996). Permeable reactive barriers (Section 11). In Rumer R. R. e Mitchell J. K. (eds.), Assessment of barrier containment technologies: A comprehensive treatment for environmental remediation applications, US Department of Energy, US Environmental Protection Agency, e DuPont Company, pp. 301-353.

Silva A. R. V. e Ferreira H. C. (2008). Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3(2), pp. 26-35.

Silva R. (2014). Solo: um recurso subaproveitado. Ciência 2.0 - Conhecimento em rede, Universidade do Porto, Porto (Portugal), 2 p. Disponível em: http://www.ciencia20.up.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=1281. Consultado em fevereiro de 2015.

Sleep B. E., Shackelford C. D. e Parker J. C. (2006). Modeling of fluid transport through barriers (Chapter 2). In Chien C. C., Inyang H. I. e Everett L. G. (eds.), Barrier systems for environmental contaminant containment and treatment, Taylor and Francis, Boca Raton (EUA), pp. 71-141.

Soga K., Joshi K. e Evans J. C. (2013) Cement bentonite cutoff walls for polluted sites. Proceedings of the 1st International Symposium on Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics, Turim (Itália), pp. 149-165.

Stern R. T. e Shackelford C. D. (1998). Permeation of sand-processed clay mixtures with calcium chloride solutions. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 124(3), pp. 231-241. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1998)124:3(231).

Storey J. M. E. e Peirce J. F. (1989). Influence of changes in methanol concentration on clay particle interactions. Canadian Geotechnical Journal, vol. 26(1), pp. 57-63. https://doi.org/10.1139/t89-006.

Suárez M., Lorenzo A., García-Vicente A., Morales J., García-Rivas J. e García-Romero E. (2022). New data on the microporosity of bentonites. Engineering Geology, vol. 296, 12 p. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106439.

SURF (2009) Integrating sustainable principles, practices, and metrics into remediation projects. Remediation, vol. 19(3), pp. 5-114. https://doi.org/10.1002/rem.20210.

Takai A., Inui T., Katsumi T., Kamon M. e Araki S. (2014). Experimental study on the self-sealing capability of soil-bentonite mixture cutoff walls. Proceedings of the 7th International Congress on Environmental Geotechnics, Melbourne (Austrália), pp. 411-416.

Takai A., Inui T. e Katsumi T. (2016). Evaluating the hydraulic barrier performance of soil-bentonite cutoff walls using the piezocone penetration test. Soils and Foundations, vol. 56(2), pp. 277-290. http://dx.doi.org/10.1016/j.sandf.2016.02.010.

Taylor R. K. e Smith T. J. (1986). The engineering geology of clay minerals: swelling, shrinking and mudrock breakdown. Clay Minerals, vol. 21(3), pp. 235-260. https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.3.01.

Terzaghi K., Peck R. B. e Mesri G. (1996). Soil mechanics in engineering practice. 3.ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 592 p.

Thornton S. F., Lerner D. N., Bright M. I. e Tellam J. H. (1993). The role of attenuation in landfill liners. Proceedings of the 4th International Landfill Symposium, Cagliari (Itália), pp. 407-416.

TNRCC (1997). Regulatory guidance on soil-bentonite-slurry trench cutoffs in solid waste land disposal site application. Texas Natural Resource Conservation Commission (TNRCC) Municipal Solid Waste Division, RG-282, 9 p. Disponível em: https://p2infohouse.org/ref/03/02582.pdf. Consultado em: junho de 2022.

Tobin W. R. e Wild P. R. (1986). Attapulgite: a clay liner solution? Civil Engineering, vol. 56(2), pp. 56-58.

Tong S., Sample-Lord K. M. e Bohnhoff G. L. (2021). Diffusion through sodium and polymer enhanced bentonites exposed to dilute and aggressive solutions. Canadian Geotechnical Journal, vol. 58, pp. 603-618. dx.doi.org/10.1139/cgj-2019-0809.

UNESCO (2007). Groundwater resources sustainability indicators. IHP – VI Series on Groundwater, n. 14. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris (França), 114 p. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000149754. Consultado em: fevereiro de 2023.

United Nations (1987). Our common future. Report of the World Commission on Environment and Development, United Nations, Nova Iorque (EUA), paginação múltipla. Disponível em: https://digitallibrary.un.org/record/133790?ln=en. Consultado em: fevereiro de 2022.

United Nations (2022). The Sustainable Development Goals Report. United Nations, Nova Iorque (EUA), 64 p. Disponível em: https://unstats.un.org/sdgs/report/2022/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2022.pdf. Consultado em: abril de 2023.

Universidade de Coimbra (2014). As lixeiras encerradas são perigosas? Equipa da Universidade de Coimbra lidera primeiro grande estudo europeu sobre o impacto ambiental de antigos aterros de resíduos urbanos. Universidade de Coimbra (Coimbra). Disponível em: https://www.uc.pt/tomenota/2014/062014/20140623_1. Consultado em: julho de 2023.

USACE (2022). Guide specification for construction soil-bentonite slurry walls. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Washington, D.C. (EUA), 26 p. Disponível em: https://www.wbdg.org/FFC/DOD/UFGS/UFGS%2031%2056%2013.13.pdf. Consultado em: junho de 2022.

USAEC (2002). Remediation technologies screening matrix and reference guide. SFIM-AEC-ET-CR-97053 (4.ª edição, versão digital), Federal Remediation Technologies Roundtable, United States Army Environmental Center (USAEC), San Antonio (EUA). Disponível em: https://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html. Consultado em junho de 2022.

USEPA (1978). Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. EPA600/2-84-157, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), 147 p. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9101848L.PDF?Dockey=9101848L.PDF. Consultado em: maio de 2022.

USEPA (1984). Slurry trench construction for pollution migration control. EPA-540/2-84-001, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), paginação múltipla. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10001FZ8.PDF?Dockey=10001FZ8.PDF. Consultado em: maio de 2022.

USEPA (1987a). Construction quality control and post-construction performance verification for the Gilson Road hazardous waste site cutoff wall. EPA/600/2-87/065, United States Environmental

Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), paginação múltipla. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000941Y.PDF?Dockey=2000941Y.PDF. Consultado em: maio de 2023.

USEPA (1987b). DRASTIC: a standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. EPA/600/2-87/035, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), 622 p. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20007KU4.PDF?Dockey=20007KU4.PDF. Consultado em: maio de 2023.

USEPA (1992). Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. EPA/530/SW-87/006-F, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), 100 p.

USEPA (1993). Quality assurance and quality control for waste containment facilities. EPA/600/R-93/182, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), 305 p. Disponível em: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30002ZO7.PDF?Dockey=30002ZO7.PDF. Consultado em: outubro de 2022.

USEPA (1998). Evaluation of subsurface engineered barriers at waste sites. EPA 542/R-98/005, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Cincinnati (EUA), 102 p. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-04/documents/subsurf_vol_1.pdf. Consultado em: outubro de 2022.

USGS (2022a). Clay and shale (2018 Minerals Yearbook). U. S. Geological Survey (USGS), Washington, D.C. (EUA), 20 p. Disponível em: https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-clay-shale.pdf. Consultado em: abril de 2022.

USGS (2022b). Zeolites (natural). U. S. Geological Survey (USGS), Washington, D.C. (EUA), 2 p. Disponível em: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-zeolites_bef3.10.22.pdf. Consultado em: janeiro de 2023.

Vallejo L. I. G. de, Ferrer M., Ortuño L. e Oteo C. (2002). Ingeniería geológica. Pearson Educación, Madrid (Espanha), 744 p.

van Olphen H. (1977). An introduction to clay colloid chemistry. 2.ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque (EUA), 318 p.

Wan K. W. (2008). Bentonite bound for success. Industrial minerals, vol. 490, pp. 32-39.

Whitworth T. M. e Fritz S. J. (1994). Electrolyte-induced solute permeability effects in compacted smectite membranes. Applied Geochemistry, vol. 9, pp. 533-546. https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90015-9.

Wicke B., Smeets E., Dornburg V., Vashev B., Gaiser T., Turkenburg W. e Faaij A. (2011). The global technical and economic potential of bioenergy from salt-affected soils. Energy & Environmental Science, vol. 4, pp. 2669-2681. https://doi.org/10.1039/c1ee01029h.

Wu H.-L., Jin F., Ni J. e Du Y.-J. (2019). Engineering properties of vertical cutoff walls consisting of reactive magnesia-activated slag and bentonite: workability, strength, and hydraulic conductivity. Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 31(11), 12 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE) MT.1943-5533.0002908.

Wyo-Ben (s/da). SW-101™ – Product information. Wyoming-Bentonite! (Wyo-Ben), Billings (EUA), 1 p. Disponível em: https://www.wyoben.com/wp-content/uploads/2021/02/SW-101.pdf. Consultado em: novembro de 2022.

Wyo-Ben (s/db). SW-101™ – Technical information. Wyoming-Bentonite! (Wyo-Ben), Billings (EUA), 1 p. Disponível em: https://www.wyoben.com/wp-content/uploads/2021/02/SW-101_tech.pdf. Consultado em: novembro de 2022.

Xanthakos P. (1979). Slurry Walls. McGraw-Hill, Nova Iorque (EUA), 621 p.

Yang Y.-L., Du Y. J., Reddy K. R. e Fan R.-D. (2016). Hydraulic conductivity of phosphate-amended soil-bentonite backfills. Geotechnical Special Publication, n. 271, American Society of Civil Engineers (ASCE), Virgínia (EUA), pp. 537-547. https://doi.org/10.1061/9780784480144.053.

Yang Y.-L., Du Y. J., Reddy K. R. e Fan R.-D. (2017). Phosphate-amended sand/Ca-bentonite mixtures as slurry trench wall backfills: assessment of workability, compressibility and hydraulic conductivity. Applied Clay Science, vol. 142, pp. 120-127. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.040.

Yang Y.-L. Reddy K. R., Du Y. J. e Fan R.-D. (2018a). Sodium hexametaphosphate (SHMP)-amended calcium bentonite for slurry trench cutoff walls: workability and microstructure characteristics. Canadian Geotechnical Journal, vol. 55(4), pp. 528-537. dx.doi.org/10.1139/cgj-2017-0291.

Yang Y.-L., Reddy K. R., Du Y. J. e Fan R.-D. (2018b). Short-term hydraulic conductivity and consolidation properties of soil-bentonite backfills exposed to CCR-impacted groundwater. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 144(6), 13 p. https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001877.

Yang Y.-L., Reddy K. R., Du Y. J. e Fan R.-D. (2019). Retention of Pb and Cr(VI) onto slurry trench vertical cutoff wall backfill containing phosphate dispersant amended Ca-bentonite. Applied Clay Science, vol. 168, pp. 355-365.

Yang Y.-L., Reddy K. R., Zhang W.-J., Fan R.-D. e Du Y.-J. (2020). SHMP-amended ca-bentonite/sand backfill barrier or containment of lead contamination in groundwater. International Journal of Environmental Research and Public Health, vol. 17(1), https://doi.org/doi:10.3390/ijerph17010370.

Yeo S.-S., Shackelford C. D. e Evans J. C. (2005a). Membrane behavior of model soil–bentonite backfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 131(4), pp. 418-429. https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:4(418).

Yeo S.-S., Shackelford C. D. e Evans J. C. (2005b). Consolidation and hydraulic conductivity of nine model soil-bentonite backfills. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 131(10), pp. 1189-1198. https://doi.org/ 10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:10(1189).

Yeung A. T. (1990). Coupled flow equations for water, electricity and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical, and chemical gradients. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, vol. 15(3), pp. 247-267. https://doi.org/10.1515/jnet.1990.15.3.247.

Zeferino J. F. (2016). Modelação numérica (FEFLOW) e contaminação por intrusão salina do Sistema Aquífero Mio-Pliocénico do Tejo, na frente ribeirinha do Barreiro. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Almada (Portugal), 82 p. Disponível em: https://run.unl.pt/handle/10362/19143. Consultado em: março de 2023.

Zheng H., Wenxi L., Yue F., Tiansheng M., Jin L. e Jiuhui L. (2021). Optimal location of cutoff walls for seawater intrusion. Applied Water Science, vol. 11(179), 11 p. https://doi.org/10.1007/s13201-021-01514-1.

Ziogas A. I. e Kaleris V. K. (2010). Design criteria for cut-off walls as countermeasure to saltwater intrusion. Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Hydraulics, Atenas (Grécia), pp. 649-654.

Av. do Brasil, 101 • 1700-066 LISBOA, PORTUGAL
tel. (+351) 21 844 30 00
lnec@lnec.pt www.lnec.pt