

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

MAURO ALEXANDRE PAULA DE SOUSA

Influência de lixiviados de mineração no comportamento
hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs)

São Carlos – SP
2025

MAURO ALEXANDRE PAULA DE SOUSA

Influência de lixiviados de mineração no comportamento
hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Estruturas e Geotecnia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Martins Portelinha

Coorientadora: Profa. Dra. Natália de Souza Correia

São Carlos – SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Mauro Alexandre Paula de Sousa, realizada em 27/11/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fernando Henrique Martins Portelinha (UFSCar)

Prof. Dr. Ennio Marques Palmeira (UnB)

Prof. Dr. Orencio Monje Vilar (USP)

Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (USP)

Prof. Dr. Heraldo Nunes Pitanga (UFJF)

DEDICATÓRIA

A toda minha família, dedico este trabalho. Deixo minha gratidão especial aos meus queridos avós, Nair e Sinesio, que jamais mediram esforços para que eu trilhasse o caminho dos estudos. Lamento profundamente que não possam estar fisicamente comigo neste momento, mas guardo a certeza de que continuam torcendo por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a todas as divindades que me acompanham nessa vida mundana.

Aos meus queridos pais, irmãos, tios e primos, meu agradecimento gigante por todo apoio e carinho. Sem vocês, nada disso seria possível, pois ninguém é forte sozinho.

Ao Professor Fernando Portelina, agradeço a amizade, pelas valiosas conversas técnicas, por todo o aprendizado repassado, pelos tantos conselhos dados e por toda ajuda prestada durante minha estadia em São Carlos.

À Professora Natália Correia, minha gratidão especial por ter sido a pessoa que me deu as boas-vindas ao doutorado e por me apresentar este tema de pesquisa. Sou profundamente grato por todos os conhecimentos compartilhados, dicas, correções constantes, apontamentos precisos sobre como conduzir este trabalho e ser um pesquisador melhor.

Aos professores dos Departamentos de Engenharia Civil da UFSCar, de Geotecnia da EESC-USP e ao professor Gérson Miranda da UFPA por todo o conhecimento transmitido e lições profissionais.

Ao Matheus Cabrini por todo apoio e parceria, por ter me ajudado em tudo que podia e me incentivado a prosseguir tentando ser uma pessoa melhor e melhor.

Ao meu grande amigo Dion Cunha que sempre me incentivou e acreditou no potencial que ele acha que eu tenho.

Ao José Cláudio e Edmilson Fontinelles por serem meus amigos/irmãos. Obrigado pelo apoio e acolhimento quando eu precisei, vocês são tops de verdade!

Ao Matheus Cardoso, Matheus Pena e Paulo Figueredo por serem os primeiros amigos que fiz aqui em São Carlos e pelo apoio nos pontos altos e baixos da pós-graduação.

Aos amigos Ana Laura Cassini, Ana Laura Gianello, Andréa Vieira, Dhionata Santos, Fernando Névoa (especialmente pelo grande auxílio com meus experimentos nos recessos de final de ano), José Thiago, Karolina Maria, Ramon Santos (por toda ajuda com os trâmites burocráticos na fase final do trabalho), Rayanne Silva, Samuel Santana, Arthur Vasconcelos, Cleyton Rocha e Liza Bruna pela amizade e ajuda ao longo desse tempo. Em especial, agradeço à Débora Toledo e à Gabriele Martins pelo enorme auxílio com a realização dos ensaios iniciais e pela amizade. Agradeço também aos demais amigos do grupo de pesquisa e da UFSCar.

À OBER S/A Indústria e Comércio pela disponibilização do material utilizado, auxílio na fabricação dos GCLs e a disponibilização de equipamentos para a realização dos ensaios experimentais.

Ao Laboratório de Geotecnia e Geossintéticos (LabGeo/UFSCar) pelo apoio para a condução dos ensaios experimentais.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural, Laboratório de Microscopia e Fotografia Científica, Laboratórios de Materiais e Componentes e Laboratório de Pesquisa Eletroquímica pelo suporte e ajuda com as análises.

A coordenadora Professora Sheyla Serra e o conselho (2025) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e à Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio institucional que permitiram o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

A Universidade Federal do Oeste do Pará e aos amigos do Instituto de Ciências e Tecnologia das Águas pelo apoio e generosidade.

Ao Geosynthetic Institute (GSI) pelo Fellowship para estudantes de pós-graduação de 2025.

*“Os rios não bebem sua própria água,
as árvores não comem seus próprios frutos.*

*O sol não brilha para si mesmo,
e as flores não espalham sua fragrância para si.*

Viver para os outros é uma regra da natureza.

*A vida é boa quando você está feliz
mas a vida é muito melhor quando os outros estão*

felizes por sua causa.”

(Papa Francisco)

RESUMO

SOUSA, M. A. P. Influência de lixiviados de mineração no comportamento hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs). 2025. 275f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de São Carlos, 2025.

A indústria mineradora tem sido uma das principais atividades econômicas do Brasil e, ao mesmo tempo, envolve um grande potencial de contaminação do meio ambiente. Geocompostos bentoníticos convencionais podem falhar hidraulicamente quando aplicados em barreiras de lixiviados agressivos de mineração devido à interação química da bentonita com soluções de alta força iônica e/ou pH extremos. Basicamente, o potencial de inchamento osmótico de uma bentonita sódica é reduzido nesses líquidos além da ocorrência de alguns processos de floculação. No entanto, a literatura trata, em sua maioria de geocompostos com bentonitas naturalmente sódicas e granulares. No Brasil, a prática é de uso de bentonitas cálcicas ativadas com sódio, dada a abundância desses materiais no Brasil, e, em sua maioria em pó. Este estudo teve como primeiro objetivo avaliar o desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos de bentonitas cálcicas ativadas como alternativa às sódicas naturais frente a diferentes lixiviados de mineração, soluções salinas e de pH extremo. As variáveis mineralogia e tamanho dos grãos de bentonita foram especificamente avaliados para entendimento dos fenômenos envolvidos no comportamento hidráulico de geocompostos bentoníticos. Por fim, compósitos polímero-bentonita usando três diferentes tipos de polímeros foram avaliados como alternativa para melhoria do desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos para aplicações específicas em alguns ambientes de mineração. Os resultados indicaram que todas as bentonitas sofreram depreciação do inchamento e condutividade hidráulica frente aos líquidos de mineração. O geocompostos bentoníticos produzidos com bentonitas cálcicas ativadas com sódio tiveram comportamento superior os produzidos com naturalmente sódicas, muitas vezes atendendo ao requisito mínimo de condutividade hidráulica inferior a $< 5 \times 10^{-11}$ m/s. Entendeu-se que a mineralogia dessas bentonitas são menos afetadas e, por serem fornecidas em pó, tiveram uma influência mais significativa da granulometria. A granulometria fina da bentonita foi crucial para o desempenho em alta força iônica, superando a influência da mineralogia. A pré-hidratação em água mostrou-se essencial para o comportamento de geocompostos em lixiviados agressivos. Observou-se que a adição de polímero promove melhoria significativa no comportamento hidráulico de geocompostos, porém existem polímeros específicos para cada característica química do lixiviado. A escolha do polímero e granulometria da bentonita afeta a eficácia e resistência à eluição. Concluiu-se que o uso de bentonitas cálcicas ativadas brasileiras, em granulometria fina e modificada com polímeros adequados, é alternativa robusta e tecnicamente viável para geocompostos aplicados como barreiras de lixiviados agressivos de mineração.

Palavras chaves: Geocomposto bentonítico; Bentonita cálcica ativada; Polímero; Mineração; Lixiviados agressivos.

ABSTRACT

SOUSA, M. A. P. Influence of mining leachates on the hydraulic behavior of geosynthetic clay liners (GCLs). 2025. 275 p. Thesis (Ph.D in Civil Engineering) – Federal University of São Carlos, 2025.

Brazil's mining industry, a major economic sector, presents high potential for environmental contamination. Conventional geosynthetic clay liners (GCLs) with natural sodium bentonite (NaB) may fail hydraulically when exposed to aggressive mining leachates (high ionic strength/extreme pH), as these liquids reduce osmotic swelling and cause flocculation. Most studies address GCLs with natural sodium and granular bentonites. In Brazil, however, sodium-activated calcium bentonites (CaB) are commonly used due to their abundance, mostly available in powdered form. Bentonite–polymer composites (BPCs) appear as alternatives, but polymer elution remains a concern, and the performance of BPCs with CaB under mining leachates is still little known. This study evaluated the hydraulic performance and viability of GCLs and BPCs produced with sodium-activated calcium bentonite (CaB), both unmodified and modified with linear and/or cross-linked polymers, as alternatives to natural sodium bentonite (NaB). These materials were tested under different mining leachates, saline, and extreme pH solutions. The effects of mineralogy and bentonite grain size were analyzed to understand their influence on GCL hydraulic behavior. Additionally, BPCs using three polymer types were investigated to enhance GCL performance for specific mining applications. Hydraulic conductivity (k) and swell index (SI) tests were performed, including analyses of pre-hydration and granulometry (powder, fine/coarse granular). All bentonites showed reduced swelling and increased k when in contact with mining liquids. GCLs made with sodium-activated calcium bentonites (CaB) generally outperformed those with natural NaB, often meeting the $< 5 \times 10^{-11}$ m/s requirement. CaB mineralogy was less affected, and its powdered granulometry had a stronger impact on performance. Pure CaB GCLs, however, exhibited higher k in aggressive leachates. BPCs, especially those with CaB and linear polymers (Y) or specific combinations, showed improved chemical resistance, maintaining low k ($< 5 \times 10^{-11}$ m/s) due to pore blocking by hydrogels. Fine bentonite particles were crucial under high ionic strength, outweighing mineralogical effects. Pre-hydration in water was also essential for performance. Polymer addition enhanced hydraulic behavior, but the polymer type must match the leachate chemistry. Polymer selection and granulometry determined resistance to elution. Overall, Brazilian sodium-activated calcium bentonites (CaB) in fine granulometry, modified with appropriate polymers, represent a viable and technically effective alternative to NaB in GCLs for aggressive mining leachates.

Keywords: Geosynthetic clay liner; Activated calcium bentonite; Polymer; Mining; Aggressive leachates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Seções transversais típicas do GCL, Modificado de Koerner (2005).....	30
Figura 2.2 - Unidade estrutural 2:1 da montmorilonita (Próprio Autor, 2025)	32
Figura 2.3 - Inchaço osmótico de minerais de argila (modificado de Ruedrich et al. (2011) ..	37
Figura 2.4 - Esquema ilustrativo do mecanismo de inchamento confinado em um GCL agulhado: (a) GCL não hidratado, mostrando bentonita seca, poros intergranulares e fibras não tensionadas; (b) GCL hidratado, com inchamento vertical restrito, poros obstruídos pela expansão horizontal da bentonita e fibras agulhadas tensionadas (Próprio Autor, 2025).....	39
Figura 2.5 - Representações esquemáticas de estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulado com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam unidades repetidas individuais (Callister, 2022).....	45
Figura 2.6 - Esquema da molécula de polímero adsorvida na interface sólido-líquido, modificado de Elbasuney (2017).....	46
Figura 2.7 - Estrutura química do polissacarídeo (a) celulose e (b) Celulose polianiônica (Ibrahim <i>et al.</i> , 2011)	48
Figura 2.8 - Monômero de polietilenoglicol (Próprio Autor, 2025).....	49
Figura 2.9 – Monômero de ácido acrílico utilizado no processo reticulação de polímeros superabsorventes (Próprio Autor, 2025)	49
Figura 2.10 - Modelos conceituais para mecanismos que controlam a condutividade hidráulica de GCLs compósitos em água deionizada e soluções agressivas (Modificado de Tian et al., 2019)	50
Figura 2.11 - Condutividade hidráulica versus força iônica dos lixiviados CCP. A zona delimitada por linhas tracejadas corresponde às condutividades hidráulicas de GCLs NaB para lixiviados CCP (modificado de Chen et al. (2018)).....	53
Figura 2.12 - Polímero eluído durante a permeação com 100 mM de CaCl ₂ (Tian et al., 2019)	56
Figura 2.13 - Condutividade hidráulica como uma função da massa cumulativa de polímero eluída de uma matriz polímero-bentonita linear, modificado de Wireko e Abichou (2021)....	57
Figura 2.14 – Avaliação temporal da (a) Espessura da amostra e da (b) condutividade hidráulica para a Bentonita (B), BPol1 e BPol2 (modificado de Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012).....	60

Figura 2.15 - Tipos de GCL estudados por Rowe e Orsini (2003): (a) BWD, (b) BSNWD, (c) SNWD, (d) WD e (e) NWD.....	65
Figura 2.16 - A bentonita distribuída uniformemente em locais próximos aos pontos de contato das partículas de cascalho em (a) ensaio NWSR-2 e (b) ensaio NWSR-4 após aplicação de carga hidráulica (Fan e Rowe, 2023).....	68
Figura 2.17 - Seção transversal das amostras de GCL 1 a 4, no final do ensaio de condutividade hidráulica com líquido permeante de CaCl_2 a 10 mM com corante azul (modificado de Rowe et al., 2017).....	71
Figura 2.18 - Condutividade hidráulica de GCLs regulares de 5 e 7 anos testados sob carga hidráulica de 1,2 m e com solução de CaCl_2 10mM como permeante versus (a) área de agulhamento por área de GCL e (b) tamanhos médios e máximos medidos dos feixes (modificado de Rowe et al., 2017)	72
Figura 2.19 - Processo de redução da MB dos GCLs através da laminação (Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022).....	74
Figura 2.20 - Condutividades hidráulicas finais em função do MB, modificado de (Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022).....	74
Figura 2.21 - Condutividade hidráulica do GCL para: (a) água deionizada, (b) 15 mM e (c) 30mM de CaCl_2 , modificado de Polat et al. (2021).....	75
Figura 2.22 - Caminhos de fluxo preferenciais marcados com corante rosa após o ensaio de corante: (a) Mb3, (b) Mb4, (c) Mb3 sem o geotêxtil tecido e (d) Mb4 sem o geotêxtil tecido, modificado de Demir Süreter et al. (2024).....	76
Figura 3.1 - Distribuição de tamanho dos grânulos das bentonitas dos GCLs avaliados	86
Figura 3.2 – Esquema da distribuição granulométrica dos grânulos de bentonita presentes no estudo (Próprio Autor, 2025)	87
Figura 3.3 - Padrões de difração de raios-x da bentonita.....	88
Figura 3.4 – Curvas granulométricas da CaB e dos polímeros (X, Y e Z).....	91
Figura 3.5 - Preparação das misturas de CaB ativada com sódio e polímeros antes e depois da homogeneização: (a) X, (b) Y e (c) Z (Próprio Autor, 2025).....	92
Figura 3.6 - GCL de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) e BPC CaB (Próprio Autor, 2025).....	94

Figura 3.7 – Etapas da preparação em laboratório dos BPCs: (a) processo de montagem e aspecto final das amostras de BPC, (b) P-CaB com 8% de Y (Y8) e (c) P2-NaB-A com 2% de X(X2) (Próprio Autor, 2025).	97
Figura 3.8 - Preparação da solução sintética que simula lixiviado de ouro: (a) pesagem de $MnO_4S.H_2O$; (b) todos os reagentes já pesados; (c) solubilização dos reagentes em água deionizada e (d) medida de pH (Próprio Autor, 2025).....	101
Figura 3.9 - Ensaio de caracterização da bentonita cálcica: (a) massa específica real dos sólidos; (b) limite de plasticidade; (c) limite de liquidez e (d) sedimentação (Próprio Autor, 2025). 103	
Figura 3.10 - Demonstração da segregação do polímero em ensaios de SI do BPC NaB-C em água deionizada, comparando diferentes preparações: (a) Peneiramento padrão ASTM D5890; (b) Fração passante na peneira n ^o 100; (c) Fração retida na peneira n ^o 100. Os resultados distintos justificam o método sem peneiramento para BPCs (Próprio Autor, 2025).	104
Figura 3.11 - Perda de fluido para CaB ativada com sódio: (a) equipamento e célula de pressão;	106
Figura 3.12 - Croqui de um típico permeâmetro de paredes finas (conforme estabelecido pela ASTM D6766) (Próprio Autor, 2025).....	110
Figura 3.13 - Conjunto triaxial do permeâmetro de paredes flexíveis: (a) montagem do corpo-de-prova entre duas pedras porosas; (b) conjunto com membrana flexível e anéis de vedação; (c) conjunto com os canais de permeação acoplados; e (d) câmara pressurizada (Próprio Autor, 2025).....	111
Figura 3.14 - Esquema do painel de monitoramento de fluxo nos permeômetros de paredes flexíveis.....	113
Figura 4.1 - Swell Index (mL/2g) da bentonita cálcica ativada com sódio testada com vários líquidos permeantes, incluindo água DI, NaOH, soluções de $CaCl_2$, e lixiviados sintéticos e in natura.....	120
Figura 4.2 - Swell Index (SI) da bentonita cálcica ativada com sódio em função da Força Iônica.	122
Figura 4.3 - Análise visual comparativa da formação de hidrogel por 1 ou 2g dos polímeros X, Y e Z em diferentes soluções.	124
Figura 4.4 -Swell Index (SI) da bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) e compósitos de polímero-bentonita (com 2-10% de X, Y ou Z) em várias soluções aquosas: (a) Água Deionizada, (b) NaOH, (c) $CaCl_2$ 500mM, (d) $CaCl_2$ 250mM, (e) $CaCl_2$ 50mM, (f) lixiviado sintético de	

ouro, (g) lixiviado de cobre, e (h) lixiviado sintético de bauxita. A linha azul sólida indica o swell index da CaB pura no liquido em análise.	129
Figura 4.5 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) em função das concentrações de polímeros em água DI para misturas de (a) X+Y e (b) X+Z. O desempenho dos polímeros individuais é mostrado nas bordas do gráfico, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para as combinações binárias de polímeros.	137
Figura 4.6 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a, c e e) e X+Z (b, d e f) em soluções de CaCl ₂ de 500 mM, 250 mM e 50 mM, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros.....	139
Figura 4.7 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a e b) e X+Z (c e d) em lixiviado sintético de ouro e lixiviado de cobre, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros individuais, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para suas combinações binárias.....	141
Figura 4.8 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a e c) e X+Z (b e d) em solução de NaOH e lixiviado sintético de bauxita, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros individuais, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para suas combinações binárias.....	143
Figura 4.9 - Formação de hidrogel de Compósitos Polímero-bentonita (BPCs) após ensaios de swell index em (a) solução de NaOH e (b) Licor Sintético de Bauxita. As imagens ilustram a formação de um gel polimérico coeso para compósitos com 10% X, 8% X + 2% Y e 8% X + 2% Y, mesmo com baixo inchamento volumétrico geral.	144
Figura 5.1 - Swell Index (SI) em mL/2g para GCL 1 e GCL 2 (BPC - Compósito Polímero-bentonita) após hidratação em água deionizada, lixiviados sintéticos (bauxita e zinco), lixiviados in natura (ouro e cobre) e solução de CaCl ₂ 500 mM.	150
Figura 5.2 Relação entre pH e Swell Index (SI).....	151
Figura 5.3 - Correlação forte entre o Swell Index (SI) para GCL 1 e GCL 2 e a força iônica das soluções contaminantes	152
Figura 5.4 - Correlação fraca entre o Swell Index (SI) para GCL 1 e GCL 2 em função da abundância relativa de cátions monovalentes e multivalentes (RMD) para as soluções de ensaio	155

Figura 5.5 - Aparência visual das amostras de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB - GCL1) e compósito polímero-bentonita (BPC - GCL2) após inchamento em vários efluentes (ouro, cobre, zinco e bauxita) e na solução de CaCl ₂ 500 mM.	157
Figura 5.6 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 e GCL 2 quando permeados com lixiviado de ouro. A linha tracejada representa a condutividade hidráulica base para GCL 1 com água deionizada ($1,52 \times 10^{-11}$ m/s).....	161
Figura 5.7 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 quando permeado com lixiviado de cobre.....	163
Figura 5.8 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de Fluxo nos Poros (PVF) para GCL 1 e GCL 2 (6% de polímero, mas em três versões) quando permeados com lixiviado de zinco.	164
Figura 5.9 – Imagens microestruturais e macroscópicas do GCL 1 após o ensaio de condutividade hidráulica com lixiviado de zinco: (a) Vista da seção central do corpo-de-prova; e (b-e) Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da bentonita pós-permeação com lixiviado de zinco, apresentada em diferentes magnificações.....	165
Figura 5.10 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para os GCL 1 e 2 quando permeado com lixiviado de bauxita.	168
Figura 5.11 - Comparação da condutividade hidráulica (k) em função dos volumes de poros percolados (PVF) para a bentonita cálcica ativada com sódio brasileira (GCL1) e para compósitos polímero-bentonita (BPCs) de bentonita cálcica ativada com sódio estudados por Donovan et al. (2017).....	169
Figura 5.12 - Condutividade hidráulica (k) versus volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 e GCL 2 quando permeados com solução de CaCl ₂ 500 mM.....	171
Figura 5.13 – Relação entre swell index (SI) e a condutividade hidráulica (k).....	173
Figura 5.14 - Monitoramento dos critérios de término para os testes no GCL 1, mostrando as razões de vazão (Q _{in} /Q _{out}) e razões químicas (CE _{out} /CE _{in} e pH _{out} /pH _{in}) para os lixiviados de (a) ouro, (b) cobre, (c) zinco, (d) bauxita, e (e) solução de CaCl ₂ 500 mM.	176
Figura 5.15 - Gráficos de monitoramento dos critérios de término para os testes no GCL 2, mostrando as razões de vazão (Q _{in} /Q _{out}) e razões químicas (CE _{out} /CE _{in} e pH _{out} /pH _{in}) para os lixiviados de (a) ouro, (b) zinco e (c) solução de CaCl ₂ 500 mM.....	177

Figura 5.16 - Frações molares dos cátions primários no complexo de troca da bentonita do GCL 1, determinadas por testes de adsorção em batelada, após permeação de longo prazo com água deionizada (referência), lixiviado de cobre e lixiviado de bauxita.	179
Figura 5.17 - Condutividade hidráulica normalizada ($k/k_{\text{água DI}}$) de GCL 1 e GCL 2 em função da força iônica de várias soluções permeantes, incluindo lixiviados de Cobre, Bauxita, Zinco e uma solução de CaCl_2 500 mM	181
Figura 5.18 - Análise visual de diferentes lixiviados e soluções (Ouro, Cobre, Zinco, Bauxita, CaCl_2 500mM e água DI) sob diferentes condições, ilustrando os processos de sedimentação de sólidos suspensos e formação de precipitados.....	183
Figura 5.19 – Acúmulo de precipitado no GCL após permeação com lixiviado de zinco: (a) Corpo-de-prova (corpo-de-prova entre as pedras porosas após o fim do ensaio de condutividade hidráulica);(b) vista lateral da bentonita; (c) geotêxtil tecido sem precipitado visível; (d) geotêxtil não tecido sem precipitado visível; (e) Face da pedra porosa (contato com geotêxtil tecido); e (f) Face da pedra porosa (contato com geotêxtil não tecido) com acúmulo de precipitado (Próprio Autor, 2025).	184
Figura 6.1 – Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas e BPCs, em função do volume de poros percolado (PVF) com água deionizada.....	190
Figura 6.2 Variação da condutividade hidráulica (k) em função do Volume de Poros Percolado (PVF) para GCLs compostos por bentonita cálcica ativada com sódio em pó (P-CaB), bentonita sódica fina granular (FG-NaB-A) e um compósito polimérico pré-hidratado (P2-NaB-A-X2) permeado pelo lixiviado sintético de bauxita.	193
Figura 6.3 - MEV dos GCLs após permeação com lixiviado de bauxita em diferentes ampliações (300x, 1000x e 10.000x): (a, c, e) GCL FG-NaB-A e (b, d, f) GCL P-CaB. ..	195
Figura 6.4 - GCL P2-NaB-A-X2 pós ensaio de condutividade hidráulica em licor de bauxita	196
Figura 6.5 - Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas e BPCs, em função do volume de poros percolado (PVF) com lixiviado in natura de mineração de ouro in natura.....	199
Figura 6.6 - Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas, em função do volume de poros percolado (PVF) com lixiviado sintético de mineração de ouro.	202
Figura 6.7 - Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas e BPCs, em função do volume de poros percolado (PVF) com a solução de CaCl_2 500mM.....	205

Figura 7.1 - Swell Index (SI) de bentonitas (mL/2g) em água deionizada e solução 500mM de CaCl ₂	213
Figura 7.2 - Condutividade hidráulica, pH e CE de ensaios em permeado com lixiviado de CaCl ₂ : (a) FC-NaB, (b) P-CaB e (c) CG-CaB.....	220
Figura 7.3 - Relação entre a condutividade hidráulica final e a concentração da solução permeante (água DI ou CaCl ₂) para os GCLs P-CaB, CG-CaB e FG-NaB.....	222
Figura 7.4 - Feixes de agulhamento e bentonita circundante coloridas por corante vermelho ou azul adicionado à solução 500 mM de CaCl ₂ usada após a permeação: (a) FG-NaB, (b) P-CaB e (c) CG-CaB.....	224
Figura 7.5 - Condutividade hidráulica, pH e CE dos ensaios dos BPCs P-CaB permeado com CaCl ₂ 500mM.	226
Figura 7.6 - Comportamento de inchamento de P-CaB e formulações de BPC em solução 500mM de CaCl ₂ : (a) P-CaB, (b) P-CaB-X6 e (c) P-CaB-Y6.	228
Figura 7.7 – Polímero Y hidratado com solução de CaCl ₂ 500mM.....	229
Figura 7.8 - Imagens ampliadas obtidas do polímero X hidratado com CaCl ₂ 500mM.....	230
Figura 7.9 - Imagens ampliadas obtidas após a conclusão do ensaio de condutividade hidráulica no.....	231
Figura 7.10 – Esquema da reação química da hidratação do polímero X em água DI e CaCl ₂ 500 mM.....	232
Figura 7.11 - Condutividade hidráulica dos BPCs NaB-X3Y3 permeado com CaCl ₂ 500mM.	234
Figura 7.12 – Ensaios de condutividade hidráulica dos BPCs de bentonita em pó permeado com 500 mM de CaCl ₂	235
Figura 7.13 - Teor de polímero inicial e final nos GCLs P-CaB-X6 e P-CaB-X3Y3 após os ensaios de condutividade hidráulica.....	237
Figura 7.14 - Frações molares de cátions ligados dos GCLs P-CaB, FG-NaB, CG-CaB e BPC P-CaB-X3Y3 após a finalização do ensaio de condutividade hidráulica em água DI e com a soluções de CaCl ₂ 500mM.....	240
Figura 8.1 - Histograma da frequência retida de tamanho excessivo versus granulometria da bentonita: (a) P-CaB, (b) CG-CaB e (c) FG-NaB.....	248
Figura 8.2 - Condutividade hidráulica de GCLs em função da razão entre a concentração de Ca ²⁺ e a somatória da razão entre a frequência (f_i) e o diâmetro (D_i) dos grãos.....	250

Figura 8.3 - Relação entre swell index e condutividade hidráulica.....252

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Mineralogia da porção de bentonita em três GCLs, modificado de (Shackelford <i>et al.</i> , 2000).....	34
Tabela 2.2 - Condutividade hidráulica de GCLs de NaB permeados por soluções de CaCl ₂ ..	42
Tabela 2.3 – Condutividade hidráulica de GCLs de bentonita sódica para soluções de CaCl ₂ Tian et al. (2019).....	51
Tabela 2.4 - Parâmetros químicos dos lixiviados de CCP (Chen; Benson; Edil, 2018).....	53
Tabela 2.5 – Condutividade hidráulica de BPCs para soluções de CaCl ₂	56
Tabela 2.6 - Resultados do ensaio de condutividade hidráulica realizado com o teste de perda de filtrado modificado, utilizando lixiviado sintetizado como solução permeante (Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012).....	60
Tabela 2.7 - GCLs usados nos ensaios de erosão interna (Rowe e Orsini, 2003)	64
Tabela 2.8 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCLs sobre georrede, modificado de Rowe e Orsini (2003).....	66
Tabela 2.9 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCL sobre seixo de 6mm, modificado de Rowe e Orsini (2003)	66
Tabela 2.10 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCLs sobre areia, modificado de Rowe e Orsini (2003).....	67
Tabela 2.11 - Propriedades GCL agulhados usados nos ensaios conduzidos por Fan e Rowe (2023)	67
Tabela 2.12 - Resumo dos ensaios de erosão interna, modificado de Fan e Rowe (2023).....	68
Tabela 2.13 - Características das fibras agulhadas para os quatro GCLs testados	70
Tabela 2.14 - Resumo das condutividades hidráulicas dos GCLs hidratados,.....	73
Tabela 2.15 - Compilação de propriedades químicas de soluções de processo de mina de ouro, modificado de Ghazizadeh et al. (2018).....	78
Tabela 2.16 - Faixa de parâmetros químicos para soluções de processo de mina de bauxita, modificado de Ghazizadeh et al. (2018).....	79
Tabela 2.17 - Compilação de propriedades químicas de soluções de processo de mina de cobre	80
Tabela 2.18 - Caracterização química de rejeito de minério de zinco, modificado de Silva (2008)	81

Tabela 2.19 - Caracterização química de rejeito proveniente de beneficiamento de minério de Nióbio, modificado de Ramos (2021)	82
Tabela 2.20 - Prováveis efeitos no desempenho de GCLs quando em contato com lixiviados de mineração (modificado de Hornsey et al., 2010)	83
Tabela 3.1 - Composição Mineralógica semiquantitativa das amostras de bentonita (CaB e NaB)	88
Tabela 3.2 Formulações dos compósitos polímero-bentonita (BPCs) preparados com CaB e diferentes polímeros (X, Y e Z) para ensaios de Swell index (SI).....	93
Tabela 3.3 - Caracterização dos GCLs de CaB utilizadas.....	94
Tabela 3.4 – Características físicas dos GCLs.....	95
Tabela 3.5 - Massa de bentonita por área do GCL, teor de polímero, SI (swell index), concentrações de cátions ligados no complexo de troca e CTC (Capacidade de Troca Catiônica) do BPC	96
Tabela 3.6 - Propriedades químicas das soluções permeantes usadas no estudo	99
Tabela 3.7 - Caracterização Química de Referência (zinco) e in natura (cobre e ouro)	100
Tabela 3.8 - Composição química da lama vermelha (rejeito de bauxita)	100
Tabela 3.9 - Reagentes utilizados na preparação de uma solução sintética que simule lixiviado de ouro.....	101
Tabela 3.10 – Composição química dos lixiviados sintéticos	102
Tabela 4.1 - Resumo dos resultados do Swell Index (SI) para misturas poliméricas de X e Y em diferentes concentrações, avaliadas sob exposição à água deionizada e várias soluções químicas.....	135
Tabela 4.2 - Resumo dos resultados do Swell Index (SI) para misturas poliméricas de X e Y em diferentes concentrações, avaliadas sob exposição à água deionizada e várias soluções químicas.....	136
Tabela 5.1 - Resumo dos testes de swell index (SI) e condutividade hidráulica (k) dos GCLs 1 e 2, usando água DI, lixiviados e soluções de CaCl ₂ como permeantes.	160
Tabela 7.1 - Resumo dos ensaios de swell index (SI) e condutividade hidráulica (k) de GCLs com e sem polímeros, usando água DI e soluções de CaCl ₂ como permeantes.....	214
Tabela 8.1 - Parâmetros estatísticos da distribuição granulométrica das amostras P-CaB, FG-NaB e CG-CaB	249

LISTA DE ABREVIATURAS

- AMD - Drenagem ácida de mina
- Au-PS – Lixiviado de ouro
- B - CaB estudada por Razakamanantsoa et al. (2012)
- BPC - Compósito polímero-bentonita
- BPCS - GCL BPC com geofilme
- BWD – Geotêxtil tecido
- Ca²⁺ – Cátion Cálcio
- CaB - Bentonita cálcica ativada com sódio
- CaB-natural - Bentonita cálcica natural
- CaCl₂ - Cloreto de cálcio
- CCP - Lixiviados de produtos de combustão de carvão
- CE - Condutividade elétrica
- ci – Concentração molar do i-ésimo íon
- Y – Polímero Y
- cmol_c - Centimols
- COOH – Ácido carboxílico
- COT - Carbono Orgânico Total
- CTC – Capacidade de Troca Catiônica
- CW – Água de subleito
- DDL - Dupla camada difusa
- DI - Deionizada
- DLVO - teoria descrita por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek. A iniciais de cada cientista formam a sigla
- EDS – Espectroscopia de dispersão de energia
- GCL – **Geocomposto** bentonítico
- I - Força iônica
- IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração
- k - Condutividade hidráulica

LOI - Perda de massa por ignição

LS - Lixiviado sintético representativo de resíduo sólido urbano

MD – Molaridade total dos cátions polivalentes na solução permeante

me - Massa inicial do cadinho,

meq - Miliequivalentes

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mf - Massa final (amostra+cadinho) após ignição,

mi - Massa inicial (amostra+cadinho) após secagem

MM – Molaridade total dos cátions monovalentes

MB - Massa de bentonita por unidade de área

Na⁺ – Cátion Sódio

Na₂CO₃ - Carbonato de sódio

NaB - Bentonita sódica natural

NWD – Geotêxtil não tecido

Pol1 - Polímero aniônico estudado por Razakamanantsoa et al. (2012)

Pol2 -Polímero catiônico estudado por Razakamanantsoa et al. (2012)

Z – Polímero Z

X – Polímero X

PVF - Volumes de poros percolados

RMD – Abundância relativa de cátions monovalentes e polivalentes

SI - swell index

SNWD – Geotêxtil composto

SUCS - Sistema Unificado de Classificação de Solos

zi – Valência do i-ésimo íon

Δme - Variação de massa do cadinho vazio.

SUMÁRIO

1	Introdução	24
1.1	Objetivo geral	27
1.2	Objetivos específicos	27
2	Fundamentação Teórica.....	28
2.1	Geocompostos Bentoníticos: fundamentos e mecanismos de barreira hidráulica	28
2.1.1	Estrutura e tipos de GCLs	29
2.1.2	O Papel da bentonita: composição e propriedades fundamentais.....	31
2.1.3	Mecanismo de obstrução dos poros intergranulares e condutividade hidráulica.....	36
2.2	Desafios da compatibilidade química: o impacto de lixiviados agressivos.....	40
2.2.1	Efeito da força iônica e valência catiônica	41
2.2.2	Troca catiônica e degradação a longo prazo	42
2.3	Compósitos de polímero-bentonita (BPCs)	43
2.3.1	Tipos de polímeros e mecanismos de ação	45
2.3.2	Desempenho de BPCs frente a lixiviados diversos	52
2.3.3	O problema da eluição polimérica	54
2.4	Bentonita cálcica ativada com sódio (CaB).....	57
2.4.1	Abundância, ativação e propriedades	58
2.4.2	Desempenho de GCLs com CaB e BPCs de CaB	59
2.5	Fatores físicos que afetam a condutividade hidráulica dos GCLs	62
2.5.1	Influência do geotêxtil, subleito e hidratação inicial	62
2.5.2	Efeito do agulhamento	69
2.5.3	Efeito da massa de bentonita por unidade de área	72
2.6	Caracterização química de lixiviados de mineração.....	77
2.6.1	Lixiviado de mineração de ouro	77
2.6.2	Lixiviado de mineração de bauxita (Lama Vermelha)	78
2.6.3	Lixiviado de mineração de cobre.....	79
2.6.4	Lixiviados de mineração de zinco e nióbio	80
2.6.5	Efeitos potenciais no desempenho dos GCLs.....	82
3	Programa experimental.....	85

3.1	Materiais Utilizados	85
3.1.1	Bentonitas	85
3.1.2	Polímeros	90
3.1.3	Compósitos Polímero-bentonita (BPC)	92
3.1.4	Geocompostos bentoníticos (GCLs).....	93
3.1.5	Líquidos permeantes	98
3.2	Métodos Experimentais	103
3.2.1	Caracterização Física e Geotécnica	103
3.2.2	Caracterização mineralógica e química	106
3.2.3	Ensaio de condutividade hidráulica em água deionizada	109
3.2.4	Ensaio de condutividade hidráulica em líquidos incompatíveis.....	109
3.2.5	Monitoramento químico dos efluentes	115
3.2.6	Análise Microestrutural	116
3.3	Análise estatística da distribuição granulométrica.....	117
4 Compatibilidade química de compósitos bentoníticos poliméricos com lixiviados atípicos a partir de ensaio de swell index		119
4.1	Contexto.....	119
4.2	Resultados e discussões	120
4.2.1	Compatibilidade química entre os polímeros e os lixiviados	120
4.2.2	Compatibilidade química entre os polímeros e os lixiviados	123
4.2.3	Compósitos de polímero-bentonita frente aos lixiviados.....	128
4.3	Considerações finais	146
5 Condutividade hidráulica de GCLs com bentonita ativada brasileira sob permeação de lixiviados de mineração com pH extremo e alta força iônica		149
5.1	Contexto.....	149
5.2	Resultados e discussões	150
5.2.1	Inchamento das bentonitas frente aos líquidos permeantes	150
5.2.2	Ensaio de condutividade hidráulica	159
5.2.3	Relação entre inchamento e condutividade hidráulica.....	172
5.2.4	Influência da Química do Lixiviado	174
5.3	Considerações finais	186

6 Mineralogia, granulometria e pré-hidratação: Fatores críticos no desempenho de GCLs expostos a lixiviados de alta força iônica e pH extremo.....	189
6.1 Contexto.....	189
6.2 Resultados e discussões	190
6.2.1 Condutividade hidráulica.....	190
6.3 Considerações finais	208
7 Desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos sob lixiviados de alta força iônica: influência da granulometria e mineralogia.....	211
7.1 Contexto.....	211
7.2 Resultados e discussões	212
7.2.1 Comportamento de inchamento das bentonitas aos líquidos permeantes.....	212
7.2.2 Comportamento hidráulico ao longo do tempo de permeação e mudanças químicas relacionadas	216
7.2.3 Eluição polimérica	236
7.2.4 Frações molares de cátions ligados.....	239
7.3 Considerações finais	242
8 Correlação entre distribuição granulométrica e a condutividade hidráulica de GCLs em CaCl₂.....	246
8.1 Contexto.....	246
8.2 Resultados e discussões	246
8.3 Considerações finais	254
9 Conclusões	256
Referências	260

1 Introdução

gestão segura de resíduos perigosos, em particular os provenientes da mineração, representa um desafio ambiental significativo, o qual exige sistemas de contenção eficazes e duráveis. Nesse contexto, os geocompostos bentoníticos (GCLs) consolidaram-se como uma tecnologia importante, em conjunto com as geomembranas, devido à sua baixa condutividade hidráulica, facilidade de instalação, relação custo-benefício (Koerner, 2005; Gandhi; Sivakumar Babu; Santhosh, 2016; Rowe, 2020) e capacidade de vedação de furos (Rowe, 2014). Sua eficácia hidráulica é atribuída às propriedades da bentonita, cujo principal componente, a montmorilonita, exibe considerável capacidade de inchamento via fases cristalina e osmótica quando hidratada (Laird, 2006; Mitchell; Soga, 2005; Lepsch, 2021), formando uma barreira de baixa permeabilidade.

Contudo, o desempenho hidráulico dos GCLs convencionais pode ser reduzido de forma acentuada pela exposição a lixiviados quimicamente agressivos, a exemplo dos que são comumente encontrados na indústria de mineração (Hornsey *et al.*, 2010; Chai; Sari; Hino, 2013; Li *et al.*, 2021). Esses lixiviados são caracterizados por alta força iônica, pHs extremos e elevadas concentrações de cátions multivalentes. Tais condições inibem o inchamento osmótico da montmorilonita (Petrov; Rowe, 1997; Mitchell; Soga, 2005; Liang *et al.*, 2024), levando à formação de uma estrutura porosa mais aberta e ao consequente aumento da condutividade hidráulica (Jo *et al.*, 2001; Chen; Benson; Edil, 2018; Liang *et al.*, 2024), comprometendo a função de barreira.

Essa vulnerabilidade é amplamente documentada para GCLs que utilizam bentonita sódica natural (NaB), predominante em estudos (Scalia *et al.*, 2011, 2014; Geng; Likos; Benson, 2016; Scalia; Benson, 2017). Em contrapartida, depósitos de

bentonita cálcica (CaB-natural) são significativamente mais abundantes globalmente (Murray, 2006), inclusive no Brasil (AMN, 2017). Esta bentonita (CaB natural), considerada um material alternativo (Du *et al.*, 2015; Wu; Hu; Wen, 2015), é submetida a um processo de ativação com carbonato de sódio para melhorar suas propriedades hidráulicas e de inchamento (Boylu, 2011; Carmo; Angélica; Paz, 2021; Leme; Morelli; Luz, 2024). No entanto, o desempenho comparativo direto entre GCLs de NaB e de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) ainda é pouco estudado. Mesmo com a abundância de CaB-natural no Brasil e a grande exploração de minério nacional.

Além da mineralogia, a distribuição granulométrica da bentonita é outro fator físico que influencia decisivamente o desempenho hidráulico. Estudos comparando GCLs de bentonita sódica (NaB) com diferentes tamanhos de grânulos (grossos vs. finos) indicam que, embora o desempenho seja comparável em soluções diluídas ou de força iônica moderada ($I < 100\text{mM}$), a granulometria torna-se um fator preponderante em lixiviados de alta concentração (Tan *et al.*, 2024). Em lixiviados quimicamente agressivos, que inibem o inchamento osmótico os GCLs com grânulos mais grossos apresentam poros intergranulares maiores. Esses poros maiores são mais difíceis de serem obstruído quando o inchamento é suprimido, resultando em condutividades hidráulicas mais altas. Em contraste, GCLs com grânulos mais finos demonstram um desempenho superior nessas condições, mantendo uma condutividade hidráulica de 10 a 500 vezes (Tan *et al.*, 2024), ou duas ordens de magnitude, mais baixa que a dos GCLs de bentonitas com grânulos grossos (Barclay e Abichou, 2025). Isso ocorre porque os grânulos finos possuem uma maior área de superfície específica e poros intergranulares médios menores, permitindo a redução da seção dos caminhos de fluxo mesmo com inchamento mínimo (Guarena; Dominijanni; Manassero, 2024). Portanto, GCLs contendo grânulos de bentonita mais finos são considerados menos vulneráveis à química do lixiviado.

Para mitigar essa vulnerabilidade química e redução de inchamento, foram desenvolvidos compósitos de polímero-bentonita (BPCs), geralmente misturas de bentonita sódica (NaB) com polímeros hidrofílicos (Scalia *et al.*, 2014; Di Emidio *et al.*,

2015; Scalia; Benson, 2017; Tian; Likos; Benson, 2019; Chen *et al.*, 2023). Nestes materiais, o mecanismo predominante para se manter a baixa permeabilidade do GCLs em ambientes agressivos é a obstrução física dos poros intergranulares pelo hidrogel formado pelo polímero, mais do que a expansão da bentonita (Scalia *et al.*, 2014; Tian; Benson, 2019; Norris; Scalia; Shackelford, 2023). BPCs demonstraram manter baixa condutividade hidráulica mesmo sob pH elevado e alta força iônica (Tian; Benson, 2019; Prongmanee; Chai, 2019; Chen; Gustitus; Benson, 2021; Li *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2022). Entretanto, a estabilidade em longo prazo dos BPCs apresenta limitações devido à potencial eluição do polímero ao longo do tempo (Reybrock, 2018; Wireko; Abichou, 2021; Wang *et al.*, 2022; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025), especialmente sob fluxo contínuo de lixiviados agressivos, o que pode reabrir caminhos de percolação e aumentar a condutividade hidráulica (Zainab *et al.*, 2021; Polat, 2022).

Adicionalmente, observa-se que a vasta maioria das investigações sobre GCLs e BPCs tem se concentrado na bentonita sódica natural (NaB) (Scalia *et al.*, 2011, 2014; Geng; Likos; Benson, 2016; Scalia; Benson, 2017; Tian; Benson, 2019; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). Estudos internacionais recentes demonstraram seu potencial. Shi *et al.* (2022) observaram melhor compatibilidade química que a NaB ao modificar a bentonita cálcica natural com celulose polianiônica em soluções de CaCl_2 a 10 mM. Du *et al.* (2021), usando celulose polianiônica em bentonita cálcica ativada (CaB), relataram condutividade hidráulica de uma a duas ordens de magnitude menor que a da NaB. Donovan *et al.* (2017) avaliaram GCLs poliméricos com CaB (Turquia, Índia e China) contra lixiviados agressivos de bauxita e trona. Além disso, Wang *et al.* (2022) alcançaram uma redução de quatro ordens de magnitude na condutividade hidráulica contra produtos de combustão de carvão ao enxertar polímeros (mistura úmida) diretamente na bentonita cálcica natural. Apesar desses avanços internacionais, a literatura especializada revela-se escassa em investigações sobre o comportamento de GCLs ou BPCs formulados com a bentonita cálcica brasileira ativada com sódio, quando submetidos a lixiviados de alta agressividade química oriundos da mineração.

1.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento hidráulico de geocompostos bentoníticos e compósitos polímero-bentonita, com foco na viabilidade da bentonita cálcica brasileira ativada com sódio, modificada ou não com polímeros, como alternativa à bentonita sódica natural, frente a lixiviados de mineração com pHs extremos e alta força iônica.

1.2 Objetivos específicos

- Comparar o desempenho hidráulico e a compatibilidade química de GCLs de bentonita cálcica ativada com sódio e de bentonita sódica natural, investigando os mecanismos de falha hidráulica sob exposição direta a lixiviados de mineração;
- Determinar a influência da granulometria da bentonita na condutividade hidráulica de GCLs, avaliando sua interação com a mineralogia em soluções de alta força iônica;
- Investigar o papel crítico da hidratação inicial no ensaio de condutividade hidráulica de GCLs de bentonitas de duas mineralogias, seguindo os cenários de ensaio recomendados pela ASTM D6766;
- Avaliar a influência de diferentes polímeros e suas combinações na capacidade de inchamento de compósitos de polímero-bentonita, como ferramenta de triagem de compatibilidade química em soluções de pH extremo e alta força iônica;
- Avaliar a eficácia de polímeros na mitigação do aumento de condutividade hidráulica em BPCs com bentonitas de duas mineralogias permeados por soluções de alta concentração de cátions divalentes, investigando os mecanismos de falha hidráulica, incluindo eluição de polímeros e fluxos preferencial.

2 Fundamentação Teórica

Este capítulo revisa os fundamentos dos GCLs, os mecanismos de contenção do transporte de fluido através do GCL, os desafios impostos por lixiviados quimicamente agressivos e as abordagens para melhorar sua resistência química, com foco particular na utilização de bentonitas cálcicas ativadas com sódio e na incorporação de polímeros, contextualizando a investigação apresentada nos capítulos subsequentes.

2.1 Geocompostos Bentoníticos: fundamentos e mecanismos de barreira hidráulica

A gestão segura de resíduos, especialmente os provenientes de atividades industriais como a mineração, representa um desafio ambiental significativo. A contenção de lixiviados potencialmente tóxicos exige sistemas de barreiras eficazes e duráveis. Os geocompostos bentoníticos (GCLs), que consistem em uma camada fina de bentonita confinada entre geotêxteis, emergiram como uma alternativa promissora devido à sua baixa permeabilidade, facilidade de instalação e custo-benefício (Koerner, 2005; Gandhi; Sivakumar Babu; Santhosh, 2016; Rowe, 2020). Sua eficácia reside nas propriedades únicas da bentonita, especialmente sua capacidade de inchamento e baixa permeabilidade quando hidratada. No entanto, o desempenho dos GCLs pode ser comprometido quando em contato com soluções quimicamente agressivas, comuns em rejeitos de mineração.

2.1.1 Estrutura e tipos de GCLs

A forma como o GCL é fabricado pode influenciar no desempenho hidráulico destes materiais. A estrutura física dos GCLs pode variar de acordo com a presença ou ausência de reforços. Os GCLs não reforçados são compostos por geotêxteis, geotêxteis/polímeros ou geomembranas. Os tipos relacionados a geotêxteis apresentam camadas de geotêxteis em ambas as superfícies, com a bentonita aderida por meio de adesivos (Koerner, 2005), conforme ilustrado na Figura 2.1a. Os GCLs relacionados a geotêxteis/polímeros são semelhantes, mas incluem a impregnação de um polímero no geotêxtil superior para reduzir a permeabilidade. Os GCLs relacionados a geomembranas têm a bentonita aderida à geomembrana por meio de adesivos (Koerner, 2005), como visto na Figura 2.1b

Os GCLs reforçados são mais comuns e normalmente são reforçados através do processo de agulhamento, no qual um geotêxtil de cobertura é perfurado através da bentonita e do geotêxtil oposto. Isso resulta na formação de uma trama ou feixe de fibras que percorre todo o material (Koerner, 2005), conforme Figura 2.1c. Alternativamente, pode-se costurar a ligação entre dois geotêxteis através da camada de bentonita, como mostrado na Figura 2.1d.

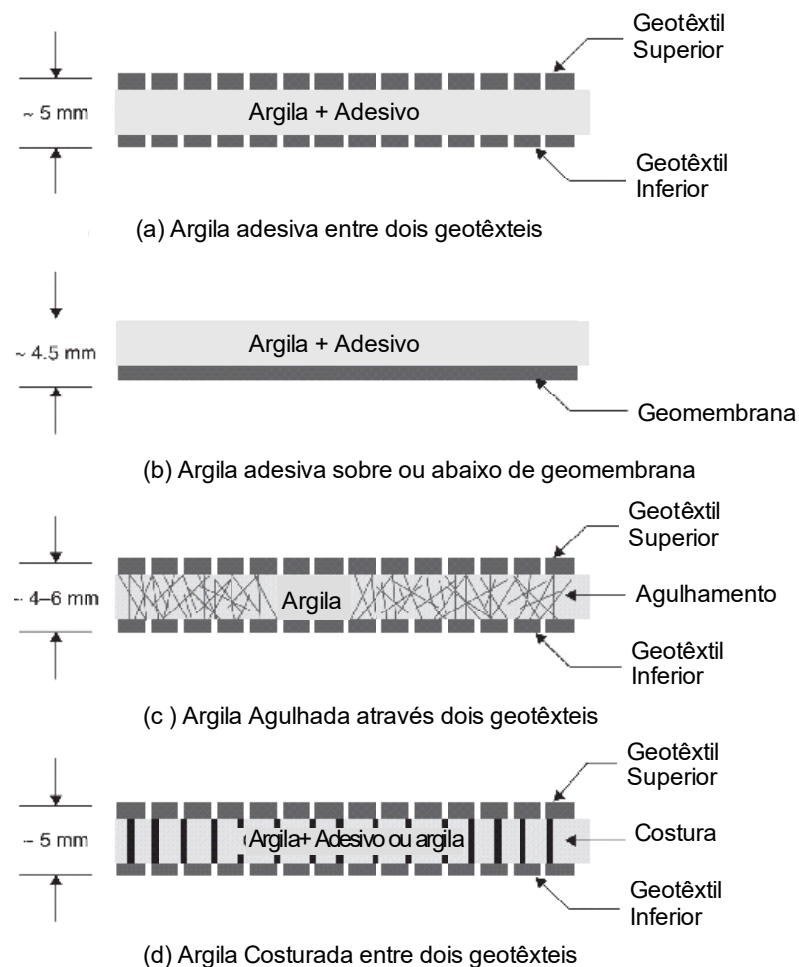


Figura 2.1 - Seções transversais típicas do GCL, Modificado de Koerner (2005)

A análise da Figura 2.1 permite distinguir claramente as abordagens construtivas dos GCLs não reforçados e reforçados. Nos tipos não reforçados (Figura 2.1a e b), a integridade do compósito depende primariamente da aderência entre a camada de bentonita (misturada ou não com adesivo) e os componentes geossintéticos adjacentes (geotêxteis ou geomembrana). A espessura relativamente constante, em torno de 4,5 a 6 mm, sugere um processo de fabricação focado na uniformidade da camada de bentonita. A ausência de um intertravamento mecânico, como o agulhamento ou costura, pode implicar em menor resistência ao cisalhamento interno, tornando esses GCLs mais adequados para aplicações com menores solicitações mecânicas ou em taludes menos inclinados.

Em contraste, os GCLs reforçados (Figura 2.1c e d) incorporam um elemento de reforço mecânico que atravessa a camada de bentonita, conectando os geotêxteis

superior e inferior. O agulhamento (Figura 2.1c) cria feixes de fibras que ancoram os componentes, enquanto a costura (Figura 2.1d) utiliza linhas para unir os geotêxteis. Essa integração mecânica é projetada para aumentar significativamente a resistência ao cisalhamento interno do GCL, tornando-os mais aptos para aplicações em taludes ou sob maiores tensões de cisalhamento. Embora Koerner (2005) tenha indicado espessuras típicas variando entre 4 e 6 mm, GCLs atuais podem comumente atingir espessuras de 5 a 10 mm na sua condição não hidratada. Independentemente da espessura, a presença das fibras ou costuras que proporcionam o reforço representa uma descontinuidade estrutural na camada de bentonita. Como será discutido adiante, essa descontinuidade pode influenciar o desempenho hidráulico do GCL sob certas condições.

2.1.2 O Papel da bentonita: composição e propriedades fundamentais

A notável capacidade de barreira dos GCLs é atribuída às propriedades da bentonita, um tipo de argila natural ou industrial cujas características definem o desempenho do geocomposto. Diversos fatores influenciam a qualidade de uma bentonita, tais como sua composição mineralógica (particularmente o teor de montmorilonita), a área superficial (relacionada à distribuição do tamanho das partículas), a deficiência de carga superficial (quantidade e tipo de substituição isomórfica) e a composição do complexo de troca (quantidade e tipo de íons trocáveis) (Lee; Shackelford, 2005). De modo geral, literatura técnica relaciona a qualidade da bentonita com o aumento do teor de montmorilonita, a expansão da área superficial (resultando na diminuição do tamanho das partículas), o incremento na deficiência de carga superficial e/ou o aumento da porcentagem de sódio no complexo de troca (Shackelford *et al.*, 2000; Ashmawy *et al.*, 2002).

As bentonitas são compostas predominantemente por minerais do grupo esmectita, sendo as montmorilonitas de sódio e de cálcio as mais comuns (Murray, 2006). A montmorilonita de cálcio é a esmectita mais abundante globalmente, enquanto a montmorilonita de sódio é relativamente rara (Murray, 2006; Lepsch, 2021). As bentonitas são classificadas como: bentonita sódica natural (NaB), bentonita cálcica natural (CaB natural) e bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) (Carmo; Angélica; Paz, 2021). A bentonita sódica natural apresenta alta capacidade de absorção de água, resultando em considerável aumento de volume e na formação de suspensões tixotrópicas (gel) em água, devido à presença da montmorilonita. Em contraste, a bentonita cálcica natural exibe menor inchamento e não forma suspensões tixotrópicas de grande intensidade (Carmo et al., 2021).

A montmorilonita é um argilomineral com estrutura lamelar do tipo 2:1, composta por duas camadas tetraédricas de sílica ligadas a uma camada central octaédrica de alumínio, magnésio ou ferro, podendo apresentar moléculas de água entre as unidades estruturais, como ilustrado na Figura 2.2.

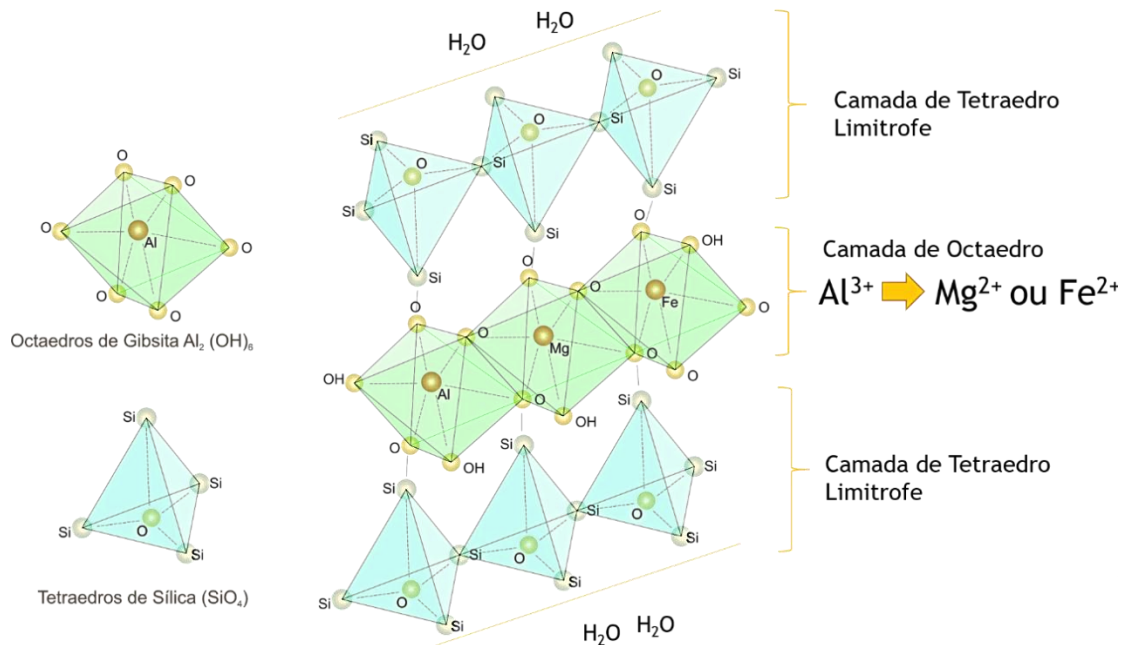


Figura 2.2 - Unidade estrutural 2:1 da montmorilonita (Próprio Autor, 2025)

A formação das lamelas ocorre pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, o que confere uma carga elétrica negativa à superfície das lamelas, atraindo cátions para neutralizá-la. Entre as lamelas ficam adsorvidos diferentes cátions que modificam a interação entre elas, sendo o cátion predominante o definidor das propriedades finais da bentonita (Machado *et al.*, 2018). Quando o cátion predominante é o sódio (Na^+), tem-se a bentonita sódica. A presença deste cátion monovalente permite um maior espaçamento basal (distância entre as estruturas 2:1), favorecendo maior adsorção de água em comparação ao cátion divalente cálcio (Ca^{2+}), característico da bentonita cálcicas naturais.

A carga negativa superficial na montmorilonita origina-se frequentemente da substituição isomórfica, onde, por exemplo, átomos de alumínio trivalente (Al^{3+}) na camada octaédrica são substituídos por íons de metal divalente, como o magnésio (Mg^{2+}) (Mitchell e Soga, (2005). Essa deficiência de carga deve ser compensada pela adsorção de cátions externos para manter a eletroneutralidade (Mitchell; Soga, 2005). A montmorilonita sódica apresenta alta capacidade de substituição isomórfica (80 a 130 meq/100g), enquanto a de cálcio (natural) geralmente varia entre 40 e 70 meq/100g (Murray, 2006). Essa alta carga na rede da montmorilonita sódica confere ao mineral a capacidade de trocar a água interlamelar e os cátions associados por moléculas orgânicas polares (Murray, 2006). Assim, quanto maior a substituição isomórfica e maior o teor de montmorilonita, maior será a qualidade da bentonita (Lee; Shackelford, 2005). A composição mineralógica de bentonitas utilizadas em GCLs pode variar consideravelmente, como exemplificado na Tabela 2.1, que mostra teores de montmorilonita entre 47% e 71% para três GCLs de bentonita sódica (Shackelford *et al.*, 2000). A ampla superfície específica da montmorilonita (aproximadamente 800 m^2/g), combinada com sua carga negativa, resulta na adsorção de cátions hidratados e moléculas de água, levando à separação interlamelar durante a hidratação (Low *et al.*, 1992; Mitchell; Soga, 2005).

Tabela 2.1 - Mineralogia da porção de bentonita em três GCLs, modificado de (Shackelford *et al.*, 2000)

Constituinte(s) mineral(is)	Abundância relativa (%)		
	GCL 1	GCL 2	GCL 3
Quartzo	16	15	15
Tridimita			4
Feldspato plagioclásio	2	2	7
Calcita	3	1	1
Siderita	-	-	traços
Gipsita	traços	-	traços
Clinoptilolita	2	2	2
Ilita/Mica	2	2	3
Montmorilonita	67	71	47
Ilita/Esmectita de camada mista	8	7	21
% de camada de ilita na camada mista	10-30%	10-30%	20-30%

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é uma propriedade fundamental da bentonita, descrevendo sua habilidade de adsorver cátions da solução circundante por meio de uma troca com os cátions presentes entre suas camadas carregadas negativamente (Uddin, 2008). A composição mineralógica desempenha um papel crucial na determinação da CTC (Dohrmann, 2006). Os valores da CTC são tipicamente expressos em centimols de carga positiva por quilograma (cmolc/kg) ou miliequivalentes por 100 gramas (meq/100g). A troca entre os cátions que equilibram a carga das camadas e os cátions na solução é geralmente reversível, controlada pela difusão, estequiométrica e, na maioria dos casos, seletiva para determinados cátions (Brigatti; Galán; Theng, 2013). Cátions orgânicos e moléculas orgânicas polares também podem substituir cátions inorgânicos ou água adsorvida, respectivamente, podendo alterar a afinidade da superfície pela água (Low *et al.*, 1992).

Em geral, cátions trocáveis de alta valência tendem a resultar em uma dupla camada difusa mais fina e na desidratação da bentonita, o que leva a menores volumes de inchamento e, conseqüentemente, a uma condutividade hidráulica elevada (Egloffstein, 2001). A concentração relativa dos íons na solução influencia a CTC, seguindo a lei da ação de massas, onde um íon em alta concentração tende a se mover para a superfície da argila onde sua concentração é menor (Vogel, 2013; Lepsch, 2021).

Além da valência e da concentração, o tamanho do cátion hidratado desempenha um papel fundamental na seletividade da troca catiônica. Quando cátions concorrentes possuem a mesma valência, a bentonita demonstra maior afinidade por aquele com o

menor raio hidratado (Lepsch, 2021). Isso ocorre porque um raio hidratado menor permite que o cátion se aproxime mais da superfície carregada negativamente da lamela de argila, resultando em uma atração eletrostática mais forte. Essa preferência se reflete na sequência de adsorção observada: por exemplo, entre os monovalentes, a afinidade segue $H^+ > K^+ > Na^+$, e entre os divalentes, $Ca^{2+} > Mg^{2+}$ (Lepsch, 2021). Cátions com menor raio hidratado (maior densidade de carga) são mais eficazes na compressão da dupla camada difusa, de forma análoga aos cátions de maior valência. Essa maior compressão resulta em menor separação entre as lamelas, inibindo o inchamento e favorecendo o aumento da condutividade hidráulica (Egloffstein, 2001). A ordem geral de sorção de metais em bentonita, como $\{Al > Pb > Ca \approx Cu \approx Zn \approx Fe > Mg > K > Na\}$ (Shannon, 1976), reflete a combinação desses fatores de valência, raio hidratado e concentração relativa nas interações que governam a CTC.

A CTC assume importância crucial quando GCLs são expostos a lixiviados de mineração ou outros efluentes quimicamente agressivos. Conforme Jia-Kai et al. (2023), íons presentes nos lixiviados, como H^+ e metais pesados, são retidos na bentonita através da troca com os cátions originalmente presentes (principalmente Na^+ ou Ca^{2+}). Essa troca é governada pela afinidade seletiva da bentonita pelos cátions, influenciada pela carga, valência e raio hidratado (Egloffstein, 2001; Lepsch, 2021). Cátions com cargas mais elevadas (di e trivalentes) são fortemente atraídos e tendem a substituir os cátions monovalentes (como o Na^+), um processo que pode alterar fundamentalmente as propriedades da bentonita. A substituição do Na^+ por cátions de maior valência geralmente resulta em uma dupla camada difusa mais fina e na desidratação da argila, levando à redução do volume de inchamento e, conseqüentemente, a um aumento da condutividade hidráulica (Egloffstein, 2001; Jia-Kai *et al.*, 2023).

As implicações práticas da troca catiônica no desempenho de longo prazo dos GCLs são significativas e foram documentadas tanto em laboratório quanto em campo. Rowe (2014) relata que a troca catiônica, por vezes combinada com ciclos de umedecimento e secagem, pode causar aumentos substanciais na condutividade hidráulica. Estudos de campo em coberturas de aterro, por exemplo, demonstraram a

deterioração do desempenho hidráulico devido à troca de Na^+ por Ca^{2+} e Mg^{2+} provenientes dos solos adjacentes, resultando em aumento da condutividade hidráulica e diminuição do swell index (SI) ao longo do tempo (Benson *et al.*, 2007; Scalia *et al.*, 2011). Naka *et al.* (2019) confirmaram em laboratório que lixiviados sintéticos de minerais em metais aumentaram a condutividade hidráulica de um GCL de bentonita sódica natural (NaB) mesmo quando pré-hidratado, evidenciando que a sorção de metais e a liberação de Na^+ são mecanismos chave que comprometem a função de barreira. Portanto, a CTC, embora seja um mecanismo de atenuação de contaminantes, também representa uma via potencial para a degradação das propriedades hidráulicas essenciais do GCL.

2.1.3 Mecanismo de obstrução dos poros intergranulares e condutividade hidráulica

A notável capacidade de barreira hidráulica dos GCLs é atribuída à presença da montmorilonita, um argilomineral que passa por duas fases distintas de expansão ao ser hidratado: a fase cristalina e a fase osmótica. A expansão do cristal resulta da hidratação inicial da montmorilonita pela água, formando múltiplas camadas de moléculas de água adjacentes à superfície do mineral. A magnitude dessa expansão inicial é influenciada por diversos fatores: tipo de cátion trocável, densidade de carga da lamela, concentração eletrolítica da solução hidratante e temperatura (Laird, 2006). Subsequentemente, em contato com água de baixa concentração iônica, ocorre a expansão osmótica, impulsionada pela diferença de concentração de íons entre a água interlamelar e a solução externa, o que leva a uma separação muito maior entre as lamelas (Mitchell; Soga, 2005).

Devido à distinta carga superficial negativa do mineral de argila, o contato com uma solução eletrolítica leva à formação de uma dupla camada difusa (DDL), como esquematizado na Figura 2.3. Essa estrutura consiste em uma camada de íons firmemente adsorvidos à superfície da bentonita (camada de Stern) e uma camada

difusa de íons que se estende para a solução circundante. A interação entre as duplas camadas de partículas adjacentes é descrita pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek). O inchamento osmótico dos agregados de minerais de argila pode ser atribuído à grande diferença de concentração iônica (concentração $C_1 \gg$ concentração C_2 na Figura 2.3) entre a vizinhança da superfície do mineral e a solução de poros mais distante. A extensão da camada difusa, e portanto da DDL, depende da concentração de eletrólitos na solução externa: com o aumento da concentração de eletrólitos, a dupla camada é comprimida e fica mais próxima da superfície do mineral (Heim, 1990; Jasmund, 1993; Müller-Vonmoos; Kohler, 1993; Ruedrich *et al.*, 2011).

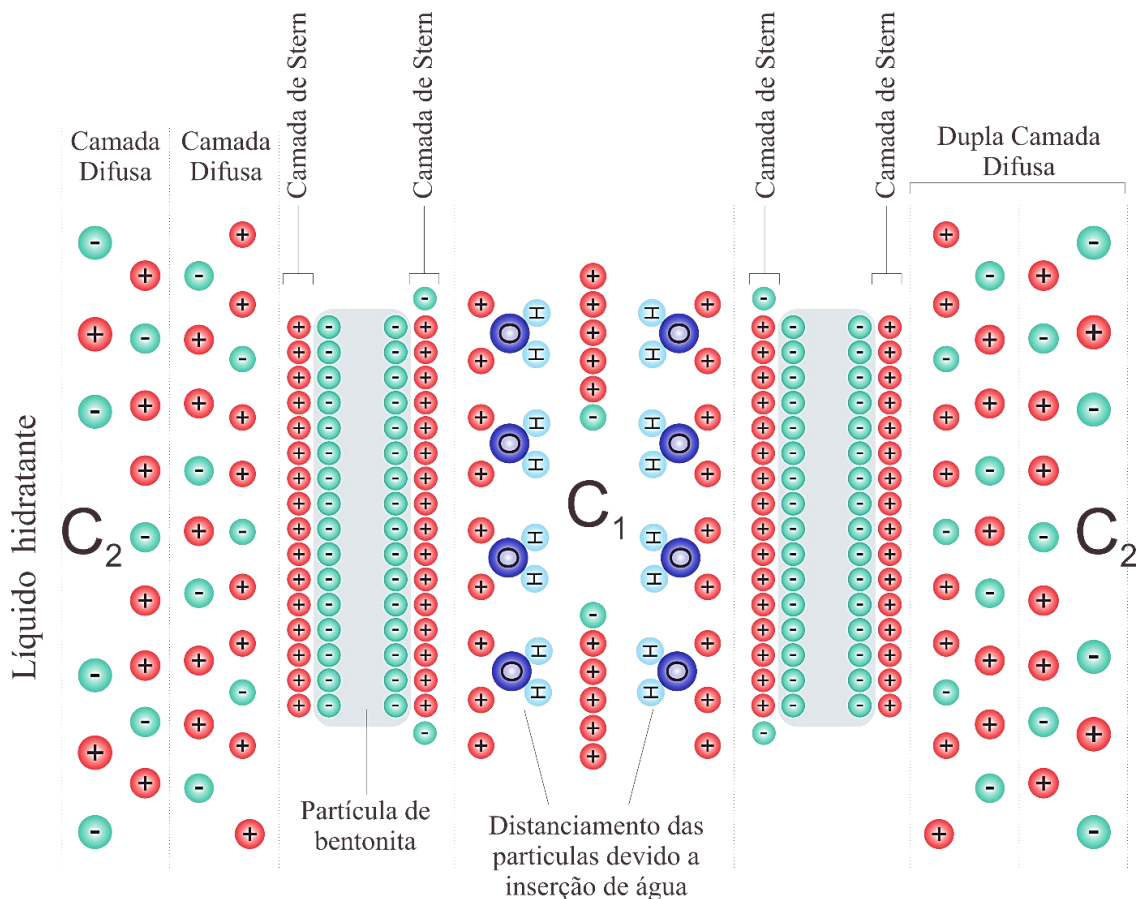


Figura 2.3 - Inchamento osmótico de minerais de argila (modificado de Ruedrich et al. (2011))

É comum o uso de GCLs contendo bentonita sódica natural (NaB) devido ao seu alto potencial de inchamento, geralmente caracterizado por um swell index (SI) superior a 24 mL/2g, e a sua capacidade de atingir condutividade hidráulica em água muito baixa, frequentemente menor que 5×10^{-11} m/s (Bouazza, 2002; Guyonnet *et*

al., 2005). Ao serem hidratadas, as bentonitas sódicas adquirem essa baixa condutividade hidráulica devido à capacidade do argilomineral em adsorver e imobilizar grandes quantidades de moléculas de água em sua estrutura. A expansão resultante da hidratação dos íons e das superfícies da argila causa uma redução significativa no tamanho, número e conectividade dos poros hidraulicamente ativos dentro da massa de bentonita. Isso dificulta o fluxo do líquido permeante através do material, limitando assim sua percolação e conferindo ao GCL sua função de barreira.

O mecanismo detalhado inicia-se com a adsorção de água nas superfícies das partículas de bentonita e nos cátions trocáveis presentes entre as lamelas da montmorilonita (inchamento cristalino). As moléculas de água, sendo polares, são fortemente atraídas pelas superfícies carregadas e pelos cátions hidratados, formando camadas de hidratação organizadas. Esse processo inicial já contribui para o preenchimento dos menores vazios e inicia a transformação da bentonita seca granular ou em pó em uma massa mais coesa e plástica, semelhante a um gel.

Em contato com água de baixa força iônica, como água deionizada ou água doce, a expansão osmótica torna-se dominante, especialmente na NaB. A baixa concentração de íons na solução externa cria um forte gradiente químico em relação à alta concentração de cátions trocáveis (como Na^+) próximos às superfícies da argila. Esse gradiente impulsiona a entrada de mais água entre as lamelas e entre as partículas para equilibrar as concentrações iônicas, resultando na formação de uma extensa dupla camada difusa (DDL). A repulsão eletrostática entre as DDLs de lamelas e partículas adjacentes causa uma separação significativa, levando ao inchamento macroscópico da bentonita.

No GCL, essa expansão não ocorre livremente em todas as direções. A bentonita está confinada entre duas camadas de geotêxtil. A tensão normal aplicada sobre o GCL (pelo peso do material sobrejacente) e a própria resistência dos geotêxteis restringem significativamente a expansão vertical da camada de bentonita. Em GCLs reforçados por agulhamento, as fibras que atravessam a camada de bentonita proporcionam um confinamento interno adicional, limitando ainda mais o inchamento vertical e

contribuindo para a integridade estrutural do compósito sob tensões de cisalhamento (Petrov; Rowe; Quigley, 1997).

A restrição ao inchamento vertical força a bentonita hidratada a expandir-se predominantemente nas direções laterais, preenchendo os espaços vazios intergranulares (entre os grânulos ou partículas de bentonita) e também penetrando nos vazios dos geotêxteis adjacentes. Esse processo leva a uma densificação da massa de bentonita e a uma redução substancial do volume total de vazios (porosidade) e da conectividade entre esses vazios. A Figura 2.4 ilustra esquematicamente essa transformação, contrastando o GCL não hidratado (Figura 2.3a), com poros intergranulares visíveis e fibras não tensionadas, com o GCL hidratado (Figura 2.3b), onde o inchamento vertical limitado resultou na obstrução dos poros pela expansão horizontal da bentonita e no tensionamento das fibras agulhadas. O resultado é a formação de uma estrutura com caminhos de fluxo muito mais tortuosos e de menor seção transversal.

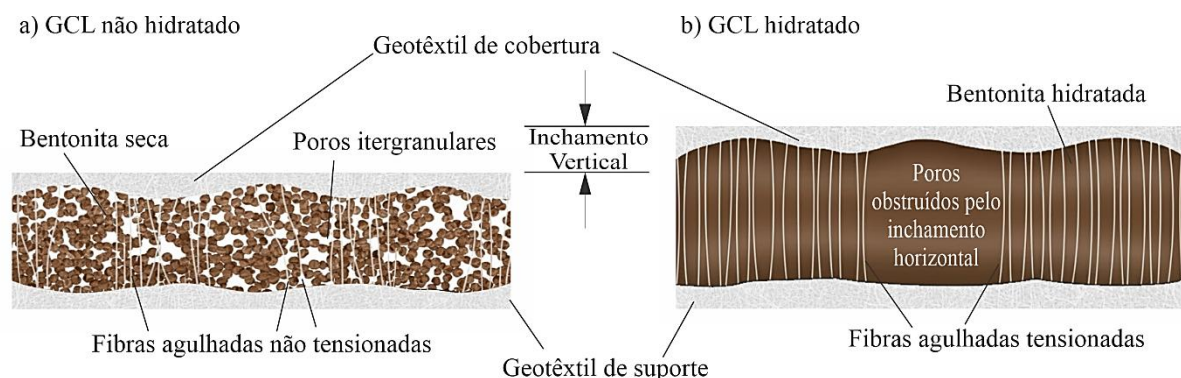


Figura 2.4 - Esquema ilustrativo do mecanismo de inchamento confinado em um GCL agulhado: (a) GCL não hidratado, mostrando bentonita seca, poros intergranulares e fibras não tensionadas; (b) GCL hidratado, com inchamento vertical restrito, poros obstruídos pela expansão horizontal da bentonita e fibras agulhadas tensionadas (Próprio Autor, 2025).

Essa expansão lateral confinada é particularmente importante para selar potenciais caminhos de fluxo preferencial. As áreas ao redor das fibras de agulhamento, por exemplo, representam descontinuidades na camada de bentonita. O inchamento lateral (horizontal) da bentonita circundante comprime essas zonas, selando eficazmente as interfaces entre as fibras e a bentonita e impedindo que a água flua preferencialmente ao longo delas (Koerner, 2005; Rowe *et al.*, 2019). A combinação da

redução geral da porosidade, o aumento da tortuosidade e o selamento de descontinuidades resulta na baixíssima condutividade hidráulica característica dos GCLs adequadamente hidratados e confinados.

Portanto, a eficiência hidráulica dos GCLs está intrinsecamente relacionada à capacidade de inchamento da bentonita quando em contato com a água. No entanto, ao utilizar esses geossintéticos para conter líquidos de natureza química diferente da água pura ou de baixa salinidade (líquidos não padronizados), é esperado que o inchamento da bentonita diminua. Esse fenômeno é explicado pelo modelo da dupla camada difusa (DDL), que descreve como o aumento da concentração iônica na solução externa comprime a camada de íons e água ao redor das partículas de argila, reduzindo as forças repulsivas e, conseqüentemente, o inchamento osmótico (Petrov; Rowe, 1997; Mitchell; Soga, 2005; Benson *et al.*, 2007; Chai; Sari; Hino, 2013; Scalia *et al.*, 2014; Scalia; Benson, 2017; Muhammad; Siddiqua, 2022). Essa redução no inchamento leva a uma estrutura de poros mais aberta, comprometendo a capacidade de barreira hidráulica do GCL.

2.2 Desafios da compatibilidade química: o impacto de lixiviados agressivos

Embora eficazes em contato com água de baixa salinidade, o desempenho hidráulico dos GCLs pode ser severamente comprometido quando expostos a líquidos com características químicas agressivas. Lixiviados provenientes de diversas fontes industriais, como os comuns em ambientes de mineração, frequentemente apresentam alta força iônica, pHs extremos (ácidos ou alcalinos) e altas concentrações de cátions multivalentes, condições que podem inibir os mecanismos de vedação da bentonita e aumentar a permeabilidade da barreira. A compatibilidade química do GCL com o líquido percolante torna-se, portanto, uma preocupação crucial para garantir a eficácia e a durabilidade do sistema de contenção (Hornsey *et al.*, 2010).

2.2.1 Efeito da força iônica e valência catiônica

As propriedades de barreira dos GCLs estão sujeitas a variações significativas quando expostos a líquidos como lixiviados de alta força iônica. Nessas condições, a expansão osmótica da montmorilonita é inibida devido à compressão da dupla camada difusa (DDL). Essa compressão leva à formação de poros intergranulares maiores e mais conectados, resultando em um aumento da condutividade hidráulica (k) e permitindo a permeação de agentes poluentes. A manutenção de um alto poder de expansão e, conseqüentemente, de uma baixa condutividade hidráulica, requer que o cátion predominante no complexo de troca da bentonita seja monovalente (preferencialmente Na^+) e que a força iônica (I) do fluido nos poros seja relativamente baixa, tipicamente inferior a 50 mM (Jo *et al.*, 2001).

A agressividade de um lixiviado está fortemente relacionada não apenas à força iônica total, mas também à valência dos cátions predominantes. Soluções salinas contendo cátions divalentes, como o cloreto de cálcio (CaCl_2), podem ter um impacto particularmente significativo nas bentonitas sódicas (NaB). O íon cálcio (Ca^{2+}), sendo divalente, possui maior afinidade pelas superfícies carregadas negativamente da montmorilonita em comparação com o íon sódio (Na^+) monovalente (Li *et al.*, 2021; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). Isso leva a uma troca catiônica preferencial, onde o Ca^{2+} substitui o Na^+ nas posições interlamelares, transformando efetivamente a bentonita sódica em uma forma cálcica, com menor capacidade de inchamento. Conseqüentemente, a condutividade hidráulica aumenta substancialmente. Estudos mostram que, quando a concentração de CaCl_2 atinge 50 mM, a condutividade hidráulica de GCLs de NaB pode aumentar em até quatro ordens de magnitude em comparação com a água deionizada, como detalhado na Tabela 2.2 (Tian; Likos; Benson, 2019). A avaliação conjunta da força iônica (I) e da abundância relativa de cátions monovalentes e multivalentes (RMD) é, portanto, fundamental para prever o comportamento hidráulico de GCLs em contato com diferentes soluções (Jo *et al.*, 2001; Kolstad; Benson; Edil, 2004; Chen; Benson; Edil, 2018; Liang *et al.*, 2024).

Tabela 2.2 - Condutividade hidráulica de GCLs de NaB permeados por soluções de CaCl₂
Tian et al. (2019)

Líquido Permeante	Força iônica (mM)	Condutividade Hidráulica (m/s) NaB
Água DI	0	2,5 x 10 ⁻¹¹
20 mM CaCl ₂	60	2,8 x 10 ⁻¹¹
50 mM CaCl ₂	150	1,7 x 10 ⁻⁷
200 mM CaCl ₂	600	4,3 x 10 ⁻⁷
500 mM CaCl ₂	1500	4,5 x 10 ⁻⁷

Uma análise detalhada da Tabela 2.2 revela o impacto significativo da força iônica (I) da solução de CaCl₂ no desempenho do GCL convencional (NaB). Em água DI (I ≈ 0 mM) e na solução de 20 mM CaCl₂ (I = 60 mM), a condutividade hidráulica (k) da NaB se mantém muito baixa (na ordem de 10⁻¹¹ m/s), indicando um bom desempenho como barreira nessas condições de baixa ionicidade. No entanto, a transição para 50 mM CaCl₂ (I = 150 mM) provoca uma mudança drástica: a condutividade hidráulica do GCL NaB aumenta abruptamente em quatro ordens de magnitude, atingindo 1,7 × 10⁻⁷ m/s. Esse aumento expressivo demonstra a alta sensibilidade da NaB pura ao aumento da força iônica e à presença de cátions divalentes, indicando o colapso de seu mecanismo de inchamento e uma falha completa da barreira hidráulica quando a força iônica atinge esse patamar moderado.

2.2.2 Troca catiônica e degradação a longo prazo

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da bentonita retém contaminantes (Jia-Kai *et al.*, 2023), mas também é o mecanismo chave para a degradação hidráulica do GCL devido à troca catiônica. A exposição a lixiviados promove substituição iônica, reduzindo o inchamento e aumentando a condutividade hidráulica, comprometendo a barreira a longo prazo. Este fenômeno afeta tanto as bentonitas sódicas naturais (NaB) quanto as cálcicas ativadas com sódio (CaB) (Rowe, 2014).

A influência da troca catiônica na deterioração do desempenho hidráulico também foi documentada por investigações de campo, majoritariamente em GCLs aplicados em coberturas de aterros sanitários. Por exemplo, Benson et al. (2007) relataram que, após 15 meses em uma cobertura final de aterro, um GCL experimentou

um aumento significativo na condutividade hidráulica (para valores entre $1,8 \times 10^{-7}$ m/s e $6,9 \times 10^{-7}$ m/s), ao mesmo tempo em que houve uma diminuição no swell index (SI) de ≥ 24 mL/2g para 7–15 mL/2g. Essas mudanças foram atribuídas à troca dos íons Na^+ da bentonita por íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes nos solos adjacentes, juntamente com processos de desidratação.

De forma similar, Scalia et al. (2011) realizaram a exumação de GCLs de seis sistemas de liner compostos (geomembrana sobre GCL) após 4,7 a 6,7 anos de uso. Em quatro dos locais, o SI reduziu para valores entre 7 e 11 mL/2g, enquanto a variação na condutividade hidráulica atingiu quase cinco ordens de magnitude, variando de $9,3 \times 10^{-12}$ a $2,1 \times 10^{-7}$ m/s, evidenciando a degradação a longo prazo. Estudos de laboratório confirmam esses efeitos com lixiviados específicos. Naka et al. (2019) analisaram a compatibilidade hidráulica e química de um GCL contendo NaB em pó permeado com seis soluções sintéticas de lixiviados de mina (pH ≈ 3 , com Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Na, Mg, Pb e Zn). Os resultados revelaram que as altas concentrações de metal nos lixiviados provocaram aumento da condutividade hidráulica do GCL (de $1,7 \times 10^{-11}$ m/s com água para $3,4 \times 10^{-9}$ m/s pré-hidratado ou $3,9 \times 10^{-8}$ m/s não pré-hidratado), mesmo quando pré-hidratado com água deionizada. A análise dos mecanismos envolvidos mostrou que a troca iônica desempenhou um papel crucial, com a liberação de Na^+ da bentonita e a sorção dos metais presentes nos lixiviados. Portanto, a troca catiônica representa um mecanismo chave que pode comprometer a função de barreira do GCL a longo prazo, sendo um fator crítico na avaliação de desempenho em contato com lixiviados agressivos.

2.3 Compósitos de polímero-bentonita (BPCs)

Para mitigar os efeitos dos GCLs convencionais frente a líquidos quimicamente agressivos, têm sido desenvolvidos GCLs com compósito de polímeros-bentonita (BPCs) (Scalia *et al.*, 2014; Di Emidio *et al.*, 2015; Scalia; Benson, 2017; Tian; Likos; Benson, 2019; Norris; Scalia; Shackelford, 2023; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). As pesquisas revelam que as propriedades hidromecânicas das bentonitas podem ser

substancialmente modificadas pela introdução de polímeros específicos (Di Emidio *et al.*, 2017). Esses materiais geralmente consistem em uma mistura seca ou úmida de polímeros solúveis ou absorventes e a bentonita sódica (NaB) (Di Emidio *et al.*, 2015; Tian; Likos; Benson, 2019). A associação de polímeros à bentonita visa melhorar a capacidade de inchamento e reduzir a condutividade hidráulica em soluções de alta concentração catiônica ou pH extremo (Tian; Benson, 2019). Tian e Benson (2019) observaram que os BPCs exibem condutividade hidráulica extremamente baixa quando expostos a líquidos com pH muito elevado e alta força iônica, como os licores de bauxita, atribuindo esse desempenho ao bloqueio dos poros intergranulares pelo polímero, em oposição à expansão da bentonita.

Contudo, é crucial advertir que nem todo compósito polímero-bentonita (BPC) garante a manutenção da baixa condutividade hidráulica indefinidamente, especialmente em testes de longa duração. Investigações recentes de Zhao *et al.* (2024), utilizando lixiviados sintéticos de resíduos de combustão de carvão (CCP), revelaram um cenário complexo. Os GCLs B-P testados apresentaram aumentos na condutividade hidráulica que foram substancialmente maiores do que os observados em GCLs de bentonita sódica (NaB) convencionais sob as mesmas condições. Zhao *et al.* (2024) atribuíram essa deterioração não apenas ao lento processo de troca catiônica, mas também a um mecanismo crítico adicional: a eluição do polímero da matriz da bentonita. Isso demonstra que os critérios de equilíbrio químico e hidráulico de curto prazo, como os da norma ASTM D6766, podem não ser suficientes para avaliar com precisão o desempenho e a estabilidade de longo prazo dos GCLs BPC.

Logo, o sucesso desses compósitos polímero-bentonita (BPCs) em manter a baixa condutividade hidráulica, seja pelo bloqueio de poros ou pela melhoria do inchamento, está intrinsecamente ligado à seleção do aditivo e do tempo de permeação. A eficácia do BPC depende da complexa interação físico-química entre as cadeias poliméricas, as lamelas da bentonita e os íons do lixiviado. Compreender os diferentes tipos de polímeros empregados, classificados geralmente por sua carga iônica, peso molecular e

mecanismo de ação, é, portanto, essencial para otimizar o desempenho da barreira frente a contaminantes específicos.

2.3.1 Tipos de polímeros e mecanismos de ação

A incorporação de polímeros em bentonitas pode aumentar a pressão de inchamento e limitar a troca catiônica (Scalia *et al.*, 2018). No entanto, o processo não é padronizado e as diferenças na composição do polímero e no método de mistura impactam significativamente a interação polímero-argila (Chen *et al.*, 2023). Além disso, o comportamento a longo prazo desses materiais ainda é pouco compreendido, com casos documentados de eluição substancial do polímero e consequente aumento na condutividade hidráulica (Li *et al.*, 2021; Pu *et al.*, 2025).

As estruturas poliméricas podem variar, sendo lineares (unidades repetitivas ligadas ponta a ponta), ramificadas, reticuladas (cadeias lineares adjacentes ligadas por ligações covalentes) ou em rede tridimensional (Callister, 2022). A Figura 2.5 ilustra esquematicamente essas estruturas. Polímeros lineares comuns incluem polietileno, nylon, poliácridamida e carboximetilcelulose. Materiais elásticos e polímeros superabsorventes como o poliacanto de sódio frequentemente possuem estruturas reticuladas.

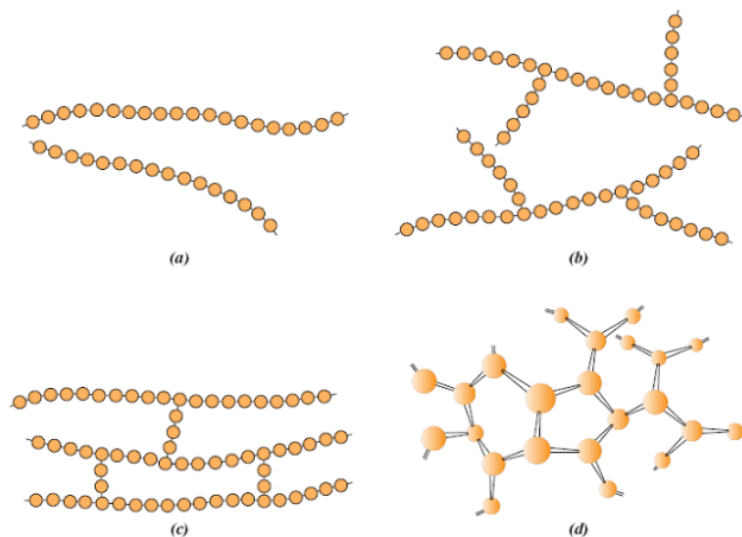


Figura 2.5 - Representações esquemáticas de estruturas moleculares (a) linear, (b) ramificada, (c) reticulado com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam unidades repetidas individuais (Callister, 2022)

Grupos funcionais ligados à cadeia principal do polímero determinam sua carga iônica (não carregados, aniônicos ou catiônicos) e desempenham papel crucial na interação com a bentonita. Polímeros podem ser homopolímeros (um tipo de unidade repetida) ou copolímeros (combinação de unidades) (Ward, 1981). O peso molecular médio reflete o número de unidades repetidas e influencia as propriedades macroscópicas e as interações; polímeros de cadeia longa geralmente resultam em soluções de maior viscosidade (Verst *et al.*, 2022). As cadeias poliméricas adotam conformações (arranjos geométricos) influenciadas por interações intra e intercadeias e pelas condições químicas do meio, como pH e salinidade (Theng, 2012; Geng; Likos; Benson, 2016). Polímeros carregados tendem a assumir geometrias mais alongadas devido à repulsão interna (Theng, 2012). Mudanças na química dos poros podem alterar o tamanho das “bobinas” poliméricas, favorecendo a lixiviação de polímeros não adsorvidos (Tian; Likos; Benson, 2019).

Polímeros solúveis em água interagem com superfícies carregadas, como a bentonita, de formas complexas. A aderência de cadeias poliméricas lineares pode ocorrer em segmentos distintos: “trens” (na interface sólido-líquido), “loops” (segmentos ligados em ambas as extremidades) e “caudas” (segmentos ligados em uma extremidade), como esquematizado na Figura 2.6 (Farrokhpay, 2004).

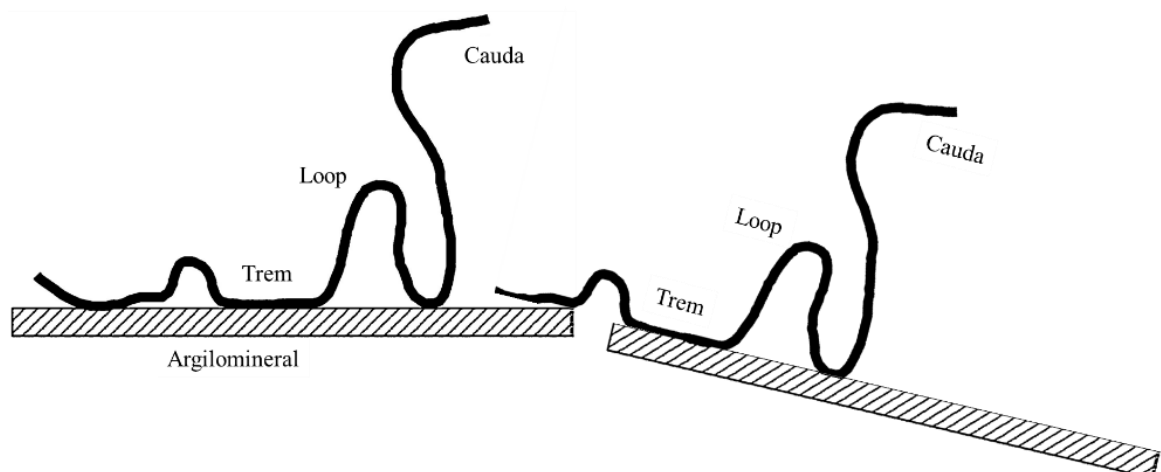


Figura 2.6 - Esquema da molécula de polímero adsorvida na interface sólido-líquido, modificado de Elbasuney (2017)

O arranjo desses segmentos depende das condições durante a adsorção (Fleer *et al.*, 1998). Além da adsorção em superfícies externas, ao intercalamento de polímeros

no espaço interlamelar da esmectita também foi observada, podendo levar a um aumento no inchamento (Fleer et al., 1998). No entanto, nem toda modificação polimérica é benéfica para aplicações de barreira.

As interações potenciais diferem conforme a carga do polímero. Polímeros não iônicos podem interagir via dipolo-íon (com cátions trocáveis) ou dipolo-dipolo (com água adsorvida) (Deng *et al.*, 2006; Theng, 2012). Estudos mostram resultados variados: alguns indicam extensão da dupla camada difusa (DDL) (Haase, 2017) ou redução da dessecação Inyang e Bae (2004), enquanto outros reportam agregação mineral e redução de propriedades plásticas (Chaney *et al.*, 1998). Polímeros catiônicos interagem por atrações eletrostáticas com as superfícies negativas da esmectita (Breen, 1999), podendo formar pontes interpartículas (Ogawa; Sato; Kokufuta, 2005) e aumentar a resistência mecânica (Chenu; Guérif, 1991), mas também podem causar floculação que aumenta a condutividade hidráulica (Di Emidio *et al.*, 2017). Conseqüentemente, sua aplicação se direciona a cenários onde a resistência mecânica prevalece sobre a baixa permeabilidade (Inyang; Bae, 2004).

Polímeros aniônicos têm menos opções de ligação direta à superfície negativa da esmectita, mas são os mais utilizados para modificar argilas para GCLs (Wallace, 1987; Sojka *et al.*, 2007; Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012; Di Emidio *et al.*, 2015; Scalia *et al.*, 2018; Norris *et al.*, 2022). Mecanismos como “troca aniônica” (dependente do pH) e “ponte catiônica” (mediada por cátions multivalentes) podem ocorrer (Laird, 1997; Nesterenko; Nesterenko, 2021). Seu principal modo de ação em GCLs é a obstrução física dos macroporos pela formação de géis altamente viscosos, sem alterar substancialmente a estrutura da esmectita (Tian; Likos; Benson, 2019). Estudos recentes continuam a explorar polímeros aniônicos: Mooshae et al. (2022) demonstraram que o uso de polímeros lineares, em teores poliméricos de 10% ou mais, melhorou o desempenho hidráulico de GCLs frente a lixiviados de metais pesados; Geng et al. (2024) relacionaram a redução da condutividade hidráulica de GCLs com polímeros lineares que conferiram viscosidade da mistura (>350 mPa·s). Polímeros superabsorvente aniônicos também melhoram a capacidade de inchamento e reduzem

a condutividade hidráulica contra soluções salinas (Scalia *et al.*, 2014; Prongmanee; Chai; Shen, 2018). Em geral, bentonitas modificadas com polímeros não iônicos e aniônicos são aplicáveis a ambientes com sais inorgânicos e metais pesados, enquanto as modificadas com polímeros catiônicos são mais adequadas para contaminações orgânicas e algumas aniônicas (Cui; Chen, 2023).

Quanto à origem, polímeros podem ser naturais (ex: celulose, Figura 2.7a), naturais modificados (ex: celulose polianiónica, Figura 2.7b) ou sintéticos (derivados de petróleo/gás). Y é um polieletrólito aniônico semissintético, hidrofílico e de baixo custo, derivado da celulose (Ibrahim *et al.*, 2011; Motta, 2012). É usado como modificador reológico, agente de retenção de água e floculante (Barba *et al.*, 2002; Biswal; Singh, 2004; Li; Sun; Wu, 2009; Burgardt *et al.*, 2015; Fakhreeva *et al.*, 2016; Pereira, 2018), sendo aplicado na preparação da bentonita modificada hiperargila (Di Emidio; Van Impe; Flores, 2011; Fan *et al.*, 2020).

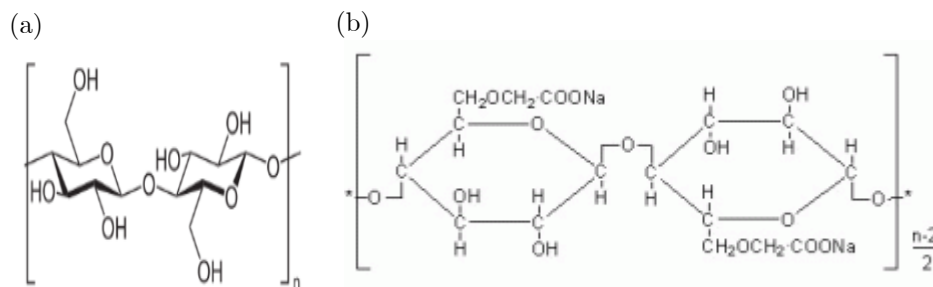


Figura 2.7 - Estrutura química do polissacarídeo (a) celulose e (b) Celulose polianiónica (Ibrahim *et al.*, 2011)

Um polímero sintético linear, de alto peso molecular e solúvel em água, é frequentemente copolimerizado para introduzir cargas (grupos ONa^+ , Figura 2.8) (Wallace, 1987; Sojka *et al.*, 1996, 2007). É um floculante poderoso usado no tratamento de água e agricultura (Sojka *et al.*, 1996, 2007). Tian *et al.* (2019) reportaram que compósitos de polímero-bentonita (BPCs) com 5,1% deste polímero aniônico exibiram condutividade hidráulica significativamente menor (1 a 4 ordens de magnitude) que GCLs de NaB convencionais quando permeados com soluções de $CaCl_2$ em diversas concentrações.

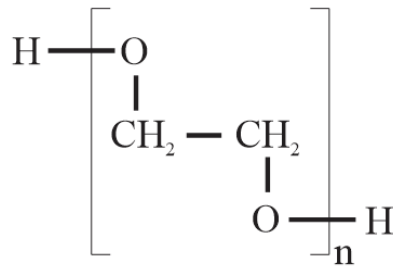


Figura 2.8 - Monômero de polietilenoglicol (Próprio Autor, 2025)

Polímeros superabsorvente possuem estruturas reticulada, com grande afinidade pela água, absorvendo-a via osmose (Snoeck *et al.*, 2022). Esta tipologia de polímeros pode absorver milhares de vezes seu peso em água pura, mas significativamente menos em soluções salinas (Santos, 2016). É um polieletrólito aniônico; em contato com líquidos, íons positivo dissociam-se dos grupos carboxílicos (COOH), formando carboxilatos (COO⁻). A repulsão entre os COO⁻ causa o desenrolar das cadeias e a formação de um gel (Gooch, 2011; Miranda, 2010; Scalia; Benson, 2017). A Figura 2.9 ilustra o estado colapsado (seco) e inchado (hidratado) deste polímero. Scalia et al. (2014) demonstraram que BPCs contendo um polímero desta mesma natureza mantiveram baixa condutividade hidráulica (<8 × 10⁻¹¹ m/s) por dois anos com soluções inorgânicas agressivas, onde GCLs de NaB falharam.

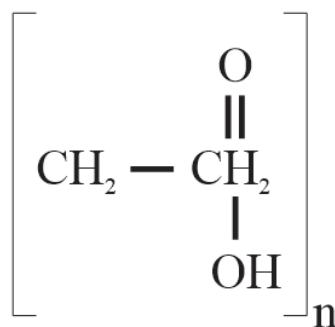


Figura 2.9 – Monômero de ácido acrílico utilizado no processo reticulação de polímeros superabsorventes (Próprio Autor, 2025)

O mecanismo pelo qual os BPCs mantêm baixa condutividade hidráulica em líquidos agressivos difere do GCL convencional. Tian et al. (2019) sugeriram que a presença de polímeros causa a obstrução dos poros da pasta de bentonita, sendo este o

papel fundamental na redução da condutividade hidráulica, excluindo a contribuição do inchamento da bentonita. O hidrogel polimérico absorve água, forma estruturas tridimensionais e obstrui o espaço intergranular (Scalia *et al.*, 2014). A Figura 2.10 esquematiza este conceito: (a) BPC seco com grânulos de polímero nos poros; (b) em água DI, inchamento da bentonita e formação de hidrogel fecham os poros; (c, d) em soluções de baixa/média concentração, inibição parcial do inchamento e do hidrogel leva a condutividade hidráulica moderada; (e) em alta concentração, inchamento e formação de hidrogel são impedidos, resultando em alta eluição de polímero e alta condutividade hidráulica.

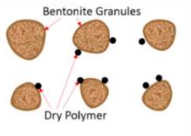
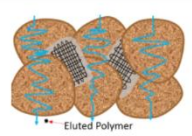
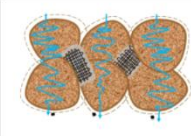
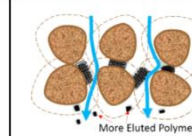
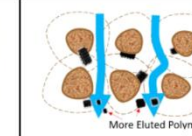
Solução Permeante	(a) Seco	(b) Água Deionizada	(c) Concentração Baixa $\text{CaCl}_2 \leq 20\text{mM}$	(d) Concentração Moderada $\text{CaCl}_2 = 50 \text{ a } 100\text{mM}$	(e) Concentração Alta $\text{CaCl}_2 \geq 200\text{mM}$
Esquema					
k (m/s)	n/a	$\sim 10^{-12} - 10^{-11}$ m/s	$\sim 10^{-11} - 10^{-10}$ m/s	$\sim 10^{-10} - 10^{-8}$ m/s	$\sim 10^{-8} - 10^{-7}$ m/s
Mecanismo na Escala de poro	Bentonita Granular Polímero em pó	Ocorre Expansão Osmótica; Expansão da Bentonita e hidrogel de Polímero; Baixo k	Inibição Expansão Osmótica; Expansão parcial da Bentonita e hidrogel de Polímero; Baixa Eluição de polímero; Baixo k	Inibição Expansão Osmótica; Colapso da expansão da Bentonita e hidrogel de Polímero; Moderada Eluição de polímero; Moderado k	Expansão Osmótica impedida; Colapso da expansão da Bentonita e hidrogel de Polímero; Alta Eluição de polímero; Alto k

Figura 2.10 - Modelos conceituais para mecanismos que controlam a condutividade hidráulica de GCLs compósitos em água deionizada e soluções agressivas (Modificado de Tian *et al.*, 2019)

Uma análise detalhada da Tabela 2.3 revela a magnitude da diferença de desempenho entre o GCL convencional (NaB) e o compósito polímero-bentonita (BPC) frente às soluções de CaCl_2 , relacionando-a diretamente com a força iônica (I) e os mecanismos ilustrados na Figura 2.10. Em água DI ($I \approx 0$ mM) e na solução de 20 mM CaCl_2 ($I = 60$ mM), a condutividade hidráulica de ambos os materiais é similar e muito baixa (na ordem de 10^{-11} a 10^{-12} m/s). Este excelente desempenho corresponde aos mecanismos mostrados nas Figura 2.10b e c, onde a expansão osmótica da bentonita e/ou a formação do hidrogel polimérico são eficazes em obstruir os poros intergranulares, resultando em baixa eluição de polímero e baixa condutividade hidráulica. A transição para 50 mM CaCl_2 ($I = 150$ mM) marca um ponto crítico: a condutividade hidráulica do GCL NaB aumenta abruptamente em quatro ordens de magnitude ($1,7 \times 10^{-7}$ m/s), indicando redução da eficiência hidráulica. Em contraste,

o BPC, embora também mostre um aumento, atinge apenas $3,1 \times 10^{-10}$ m/s. Este comportamento do BPC é consistente com o mecanismo de concentração moderada da Figura 2.10d, onde ocorre inibição da expansão osmótica e comprometimento parcial do hidrogel, resultando em condutividade hidráulica moderada e eluição moderada. A falha drástica do NaB nesta mesma concentração sugere que seu mecanismo de obstrução dos poros (dependente do inchamento) é muito mais sensível a essa força iônica do que o mecanismo de bloqueio de poros do BPC.

Tabela 2.3 – Condutividade hidráulica de GCLs de bentonita sódica para soluções de CaCl_2 Tian et al. (2019)

Líquido Permeante	BPC			NaB	
	Tempo de Ensaio (Dias)	Volumes de poros percolados (PVF)	Cond. Hidráulica (m/s)	Cond. Hidráulica Média (m/s)	Cond. Hidráulica (m/s)
Água DI	652	14,8	$3,7 \times 10^{-12}$	$3,7 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-11}$
20 mM CaCl_2	331	10,5	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-11}$
50 mM CaCl_2	272	28,9	$3,1 \times 10^{-10}$	$3,1 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-7}$
100 mM CaCl_2	102	34,1	$1,1 \times 10^{-8}$	$8,9 \times 10^{-9}$	-
	125	29,6	$6,5 \times 10^{-9}$		
200 mM CaCl_2	17	19,1	$2,7 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-7}$
	34	11,5	$3,2 \times 10^{-8}$		
500 mM CaCl_2	6	38,8	$6,1 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-7}$
	10	30,2	$8,0 \times 10^{-8}$		

A Tabela 2.3 também evidencia que o aumento progressivo da força iônica impacta o BPC, embora de forma menos severa que o NaB. Conforme a concentração de CaCl_2 aumenta para 100 mM ($I = 300$ mM), 200 mM ($I = 600$ mM) e 500 mM ($I = 1500$ mM), a condutividade hidráulica do BPC eleva-se progressivamente, atingindo valores na ordem de 10^{-9} m/s e 10^{-8} m/s. Esse aumento da condutividade hidráulica está alinhado com a transição do regime de concentração moderada (Figura 2.10d) para o regime de alta concentração (Figura 2.10e). Neste último, a força iônica é tão alta que impede a expansão da bentonita e a formação eficaz do hidrogel, levando ao colapso de ambos, alta eluição do polímero e, conseqüentemente, alta condutividade hidráulica. Portanto, a combinação da Tabela 2.3 e Figura 2.10 ilustra a superioridade do BPC em estender a faixa de aplicação dos GCLs para forças iônicas moderadas (inibindo a

falha abrupta vista no NaB), mas também demonstra que existe um limite para sua resistência química em forças iônicas extremamente altas, onde seu mecanismo de obstrução dos poros também é comprometido.

2.3.2 Desempenho de BPCs frente a lixiviados diversos

Além de soluções salinas sintéticas, o desempenho dos BPCs tem sido avaliado frente a lixiviados mais complexos, representativos de resíduos industriais e de mineração. Chen et al. (2018) avaliaram GCLs de NaB granular permeados com lixiviados de produtos de combustão de carvão (CCP), que apresentavam pHs variando de ácido a altamente alcalino (4,3 a 12,0) e força iônica (I) de até 681 mM. A condutividade hidráulica (k) dos GCLs de NaB excedeu 10^{-10} m/s, especialmente com lixiviados ricos em cátions divalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Em um estudo subsequente, Chen et al. (2021) analisaram sete lixiviados CCP distintos (com parâmetros químicos detalhados na Tabela 2.4) e avaliaram o desempenho de sete BPCs comerciais com teores de polímero variando de 4,0% a 9,7%. As Equações Eq. 2.1 e Eq. 2.2 descrevem como são calculados o RMD e a I. Sete GCLs BPC disponíveis comercialmente foram avaliados neste estudo. Todos os GCLs BPC foram fabricados pela mistura a seco de um ou mais polímeros granulares (polímeros reticulados ou lineares) com NaB granular.

$$RMD = \frac{M_M}{\sqrt{M_D}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Em que:

RMD – Abundância relativa de cátions monovalentes e polivalentes

M_M – Molaridade total dos cátions monovalentes

M_D – Molaridade total dos cátions polivalentes na solução permeante

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i \quad \text{Eq. 2.2}$$

Em que:

I – Força iônica (M)

c_i – Concentração molar do i-ésimo íon na

z_i – Valência do i-ésimo íon

Tabela 2.4 - Parâmetros químicos dos lixiviados de CCP (Chen; Benson; Edil, 2018)

Lixiviado CCP	CCP-VA1	CCP-VA2	CCP-VA3	CCP-VA4	CCP-WY	CCP-MN1	CCP-MN2	CCP sintético (FGD)	CCP sintético (HS)
pH	4,3	8,3	9,9	8,4	8,5	7,2	9,0	8,0	8,0
CE 25°C (S/m)	0,4	0,3	1,5	0,07	4,4	0,3	0,8	0,8	1,4
Força Iônica (mM)	46,4	34,8	233,1	13,7	680,6	32,8	85,1	94	174
RMD (M ^{1/2})	0,2	0,4	2,4	0,07	1,2	0,3	0,07	0,4	1,0
Cl/SO ₄ ²⁻	0,09	154,8	2,4	2,0	1,1	0,4	0,2	0,8	1,0

CE=Condutividade Elétrica do lixiviado

Os resultados, comparados na Figura 2.11, mostraram que, enquanto os GCLs de NaB apresentaram valores elevados de condutividade hidráulica, especialmente com o aumento da força iônica (Figura 2.11b), todos os BPCs mantiveram condutividade hidráulica inferior a 10^{-10} m/s, mesmo quando permeados com lixiviados de alta força iônica. Scalia et al. (2014) também encontraram valores de k na faixa de 10^{-12} a 10^{-10} m/s para BPCs permeados com lixiviados CCP, contrastando com 10^{-8} a 10^{-7} m/s para GCLs de NaB nas mesmas condições.

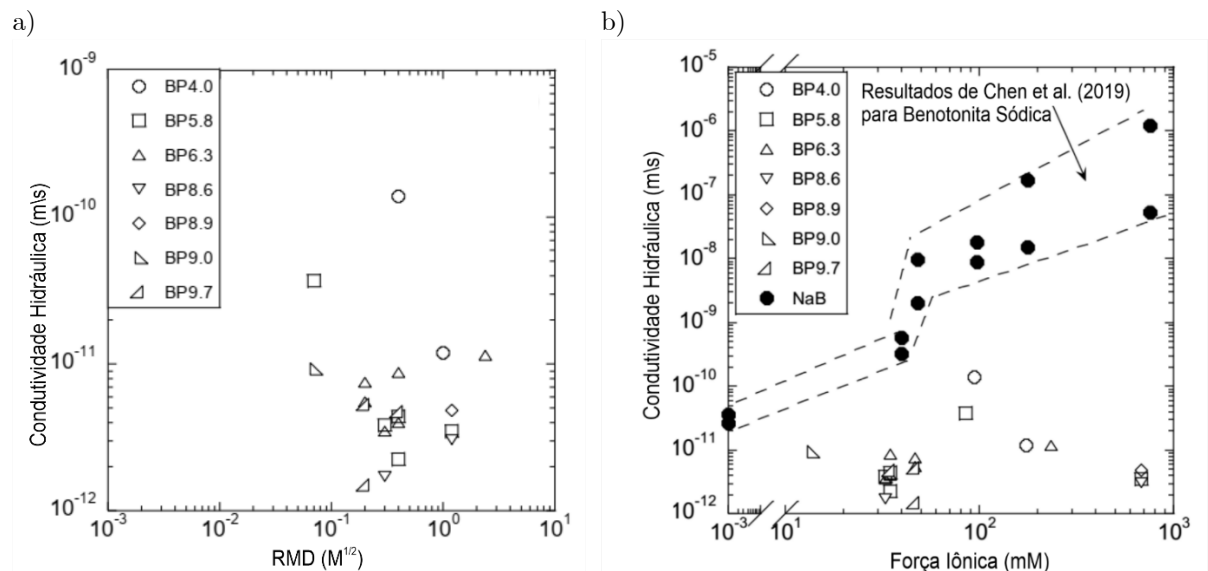


Figura 2.11 - Condutividade hidráulica versus força iônica dos lixiviados CCP. A zona delimitada por linhas tracejadas corresponde às condutividades hidráulicas de GCLs NaB para lixiviados CCP (modificado de Chen et al. (2018))

O desempenho hidráulico em contato com rejeitos de mineração também foi investigado. Rowe e Hosney (2013) analisaram, por dois anos em laboratório, o desempenho hidráulico de um GCL de NaB e dois BPCs em sistemas de cobertura de rejeitos de mina de ouro. Após 24 meses, o GCL de NaB apresentou aumento na condutividade hidráulica (de 3×10^{-11} m/s para 2×10^{-10} m/s) e redução drástica no swell index (SI) (de 26 para 7 mL/2g), enquanto os BPCs mantiveram condutividade hidráulica inferior a 3×10^{-11} m/s e SI superior a 15 mL/2g. Resultados de campo após 4 anos, reportados por Hosney e Rowe (2014), confirmaram o melhor desempenho hidráulico dos BPCs ($k = 10^{-11}$ a 10^{-12} m/s) em comparação ao GCL de NaB ($k = 1,3 \times 10^{-10}$ m/s).

Para licores de bauxita, caracterizados por pH hiperalcalino e alta força iônica, Tian e Benson (2019) estudaram um GCL de NaB e um BPC (6,8% polímero). O GCL de NaB teve sua condutividade hidráulica aumentada para 10^{-7} m/s, devido à supressão do inchamento, enquanto o BPC manteve uma condutividade hidráulica extremamente baixa ($4,3 \times 10^{-12}$ m/s), atribuída à obstrução dos poros pelo hidrogel polimérico. Li et al. (2021) investigaram seis BPCs permeados com licores de bauxita ($I = 77$ a 620 mM) e encontraram valores de k na faixa de 10^{-8} a 10^{-12} m/s. Embora maiores que os obtidos com água DI, esses valores foram inferiores aos de GCLs de NaB convencionais, sendo a condutividade hidráulica influenciada pela química do lixiviado e pela carga polimérica, com o bloqueio dos poros pelo hidrogel sendo o mecanismo de controle. Esses estudos demonstram consistentemente que os BPCs são mais eficazes em manter baixa condutividade hidráulica frente a uma variedade de lixiviados agressivos, onde os GCLs convencionais de NaB frequentemente apresentam aumento significativo de condutividade hidráulica.

2.3.3 O problema da eluição polimérica

Apesar do desempenho promissor dos compósitos de polímero-bentonita (BPCs) em conter lixiviados quimicamente agressivos, sua eficiência a longo prazo pode ser

comprometida devido a um fator de considerável importância: a eluição (ou lixiviação) do polímero incorporado durante o processo de permeação (Li *et al.*, 2021; Zhao; Li; Tian, 2024). Este fenômeno ocorre quando o lixiviado, especialmente se for quimicamente agressivo, danifica os hidrogéis poliméricos formados, facilitando o carreamento das moléculas de polímero pelo fluxo (Scalia; Benson, 2017; Wireko; Abichou, 2021; Wang *et al.*, 2022). A eluição do polímero tem o potencial de desobstruir os poros intergranulares que estavam inicialmente bloqueados pelos hidrogéis, criando rotas adicionais para o fluxo e, conseqüentemente, aumentando a condutividade hidráulica dos BPCs ao longo do tempo (Tian; Likos; Benson, 2019; Zainab *et al.*, 2021).

Estudos de longa duração confirmaram a ocorrência de eluição. Scalia *et al.* (2014) investigaram a condutividade hidráulica de um BPC de NaB e poliacrilato de sódio permeado com soluções agressivas de CaCl_2 por 800 dias. Embora a condutividade hidráulica (k) tenha se mantido baixa ($< 8 \times 10^{-11}$ m/s), observou-se a eluição do polímero, sendo esta menos pronunciada nas soluções mais concentradas de CaCl_2 em comparação com a água deionizada.

Tian *et al.* (2019) avaliaram BPCs de NaB permeados com soluções de CaCl_2 por até 1,8 anos (resultados resumidos na Tabela 2.5). Compararam um BPC padrão com um que possuía um geofilme adicional projetado para reter o polímero (BPCs). Ambos os BPCs demonstraram condutividade hidráulica significativamente menor que GCLs de NaB convencionais, mas a presença de um geofilme inserido em um dos BPCs contribuiu para uma menor eluição do polímero e, conseqüentemente, para uma condutividade hidráulica ainda mais baixa. A evidência visual da eluição pôde ser observada como fios de hidrogel polimérico conectando a superfície do GCL ao geotêxtil adjacente após a permeação com CaCl_2 100 mM (Figura 2.12a). A concentração do polímero eluído no efluente foi mais alta nos primeiros volumes de poro percolados (PVF) e diminuiu gradualmente com a continuação da permeação (Figura 2.12b).

Tabela 2.5 – Condutividade hidráulica de BPCs para soluções de CaCl_2
Tian et al. (2019)

Líquido Permeante	Tempo de Ensaio (Dias)	BPC	
		PVF	Cond. Hidráulica Média (m/s)
Água DI	652	14,8	$3,7 \times 10^{-12}$
20 mM CaCl_2	331	10,5	$1,2 \times 10^{-11}$
50 mM CaCl_2	272	28,9	$3,1 \times 10^{-10}$
100 mM CaCl_2	102	34,1	$8,9 \times 10^{-9}$
200 mM CaCl_2	17	19,1	$2,9 \times 10^{-8}$
500 mM CaCl_2	6	38,8	$7,0 \times 10^{-8}$
	10	30,2	

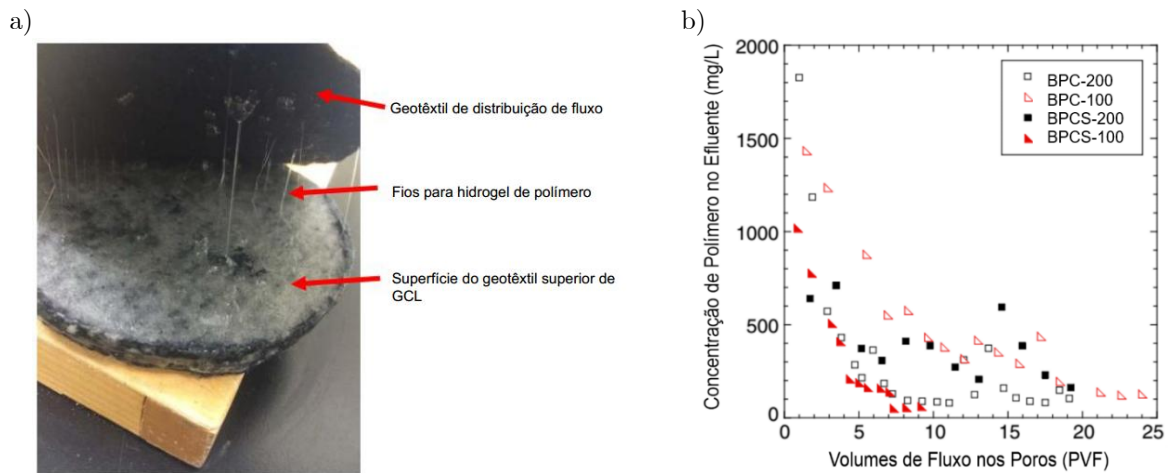


Figura 2.12 - Polímero eluído durante a permeação com 100 mM de CaCl_2 (Tian et al., 2019)

A relação entre a quantidade de polímero eluído e a condutividade hidráulica, no entanto, não é direta. Geng (2018), estudando BPCs com polímeros lineares, mediu a quantidade cumulativa de polímero eluído via análise de Carbono Orgânico Total (COT) no efluente. Os dados, analisados por Wireko e Abichou (2021) e representados na Figura 2.13, mostram que, mesmo quando quantidades similares de polímero eluíram, amostras do mesmo BPC podem apresentar condutividades hidráulicas finais significativamente diferentes dependendo da composição química da solução permeante. Por exemplo, a condutividade hidráulica final com NaCl 300 mM foi muito inferior a com CaCl_2 50 mM, apesar de massas similares de polímero terem sido eluídas.

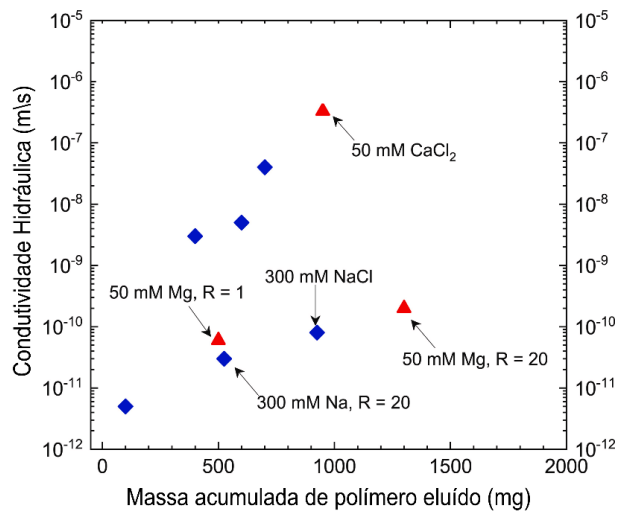


Figura 2.13 - Condutividade hidráulica como uma função da massa cumulativa de polímero eluída de uma matriz polímero-bentonita linear, modificado de Wireko e Abichou (2021)

Outros fatores, como o gradiente hidráulico, também podem influenciar a eluição. Reybrock (2018), investigando BPCs com polímeros lineares permeados com lixiviado de produtos de combustão de carvão (CCP), observou um aumento substancial na condutividade hidráulica (três ordens de magnitude) quando o gradiente hidráulico foi duplicado (de 190 para 380), associado a um aumento na concentração de polímero eluído no efluente.

Esses achados sugerem que o mecanismo de obstrução dos poros pelo gel polimérico pode não ser suficiente por si só para explicar completamente o desempenho hidráulico, especialmente sob condições de alta força iônica ou alto gradiente, onde a estabilidade e retenção do polímero se tornam críticas. A eluição, portanto, representa um desafio chave para a durabilidade e previsibilidade do desempenho a longo prazo dos BPCs.

2.4 Bentonita cálcica ativada com sódio (CaB)

A maior parte das pesquisas e aplicações de GCLs tem se concentrado na bentonita sódica natural (NaB), conhecida por suas excelentes propriedades de inchamento e baixa condutividade hidráulica. No entanto, os depósitos de bentonita cálcica (CaB natural) são muito mais abundantes em diversas partes do mundo, incluindo países como Brasil, China e Índia, onde a NaB de alta qualidade é escassa.

Como consequência, a bentonita cálcica é considerada um material alternativo com potencial de aplicação para uso em barreiras hidráulicas, embora geralmente requeira modificações para atingir o desempenho desejado.

2.4.1 Abundância, ativação e propriedades

No Brasil, as reservas de bentonita são majoritariamente cálcicas, concentradas principalmente no estado da Paraíba. Para melhorar as propriedades reológicas e de inchamento das bentonitas cálcicas ou magnésicas naturais tornando-as mais adequadas para aplicações que exigem baixa permeabilidade, utiliza-se um processo de ativação química com sódio. Esse processo, sugerido inicialmente por Endell e Hoffmann (1936), envolve tipicamente a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , conhecido como barrilha) à bentonita cálcica umedecida (geralmente entre 35-45% de umidade). O Na_2CO_3 promove a troca dos cátions interlamelares predominantes (Ca^{2+} e/ou Mg^{2+}) por íons sódio (Na^+), transformando a bentonita cálcica em uma bentonita cálcica ativada com sódio (CaB).

O objetivo da ativação é conferir à CaB propriedades hidráulicas semelhantes às da NaB em contato com água, como boa capacidade de expansão e baixa condutividade hidráulica. Diversos estudos investigaram a otimização desse processo, focando na quantidade do ativador e na relação Na/Ca necessária para obter a dispersão e as propriedades reológicas desejadas (Rollins, 1969; Lebedenko; Plée, 1988). É importante notar que as propriedades de uma bentonita ativada podem variar com o tempo após a ativação, um processo conhecido como envelhecimento (Lebedenko; Plée, 1988; Boylu, 2011). Embora a ativação melhore significativamente o desempenho hidráulico da CaB em água, sua estabilidade a longo prazo quando exposta a fluidos quimicamente agressivos pode ser comprometida, pois a troca catiônica pode ser revertida ou alterada, perturbando o equilíbrio e causando perda de desempenho hidráulico (Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012).

2.4.2 Desempenho de GCLs com CaB e BPCs de CaB

Apesar dos avanços no desenvolvimento de BPCs, o foco da maioria das pesquisas tem sido nas bentonitas sódicas naturais (NaB) (Scalia *et al.*, 2014; Scalia; Benson, 2017; Pu *et al.*, 2025; Tian; Likos; Benson, 2019). No entanto, a bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) representa uma alternativa importante, especialmente em regiões como o Brasil, onde é abundante. A ativação com carbonato de sódio (Boylu, 2011; Bahranowski *et al.*, 2021) melhora significativamente suas propriedades em comparação com a bentonita cálcica natural (CaB-natural), resultando em maior capacidade de inchamento e reatividade, como demonstrado por Leme *et al.* (2024), que observaram um inchamento três vezes maior para a CaB. Contudo, a literatura técnica tem abordado de forma limitada a avaliação do desempenho de GCLs fabricados com CaB, e especialmente o de BPCs formulados com esta bentonita, quando expostos a soluções de alta concentração catiônica, como os lixiviados provenientes da mineração.

Estudos pontuais indicam o potencial da modificação da CaB-natural. Razakamanantsoa *et al.* (2012) investigaram a CaB misturada a seco com 2% de polímeros (um aniônico, Pol1, e um catiônico, Pol2) e permeada com um lixiviado sintético representativo de resíduo sólido urbano. Os resultados, resumidos na Tabela 2.6 e Figura 2.14, mostraram que ambos os polímeros reduziram a condutividade hidráulica (k) em comparação com a CaB-natural ($k = 4,66 \times 10^{-10}$ m/s), sendo o compósito com o polímero catiônico (BPol2) gerando a menor condutividade hidráulica ($k = 2,08 \times 10^{-11}$ m/s), seguido pelo aniônico (BPol1, $k = 4,47 \times 10^{-11}$ m/s). Curiosamente, o compósito aniônico (BPol1) apresentou a maior razão de inchamento durante a saturação com o lixiviado de sólido urbano, enquanto os ensaios de índice de swell index (SI) mostraram que, inicialmente em água DI, os BPCs incharam ligeiramente menos que a CaB-natural, possivelmente devido à floculação induzida pelo polímero. No entanto, no lixiviado, os BPCs apresentaram maior SI inicial e retiveram melhor sua capacidade de inchamento após a permeação, correlacionando-se bem com a performance hidráulica observada.

Tabela 2.6 - Resultados do ensaio de condutividade hidráulica realizado com o teste de perda de filtrado modificado, utilizando lixiviado sintetizado como solução permeante (Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012)

Parâmetro	Unidade	Estágio de Ensaio	Amostra		
			B	BPo11	BPo12
Tensão Vertical Aplicada	kPa	Inicial	100	100	100
Gradiente Hidráulico	-	Final	796	476	779
Duração de Ensaio	dia	Final	2,8	2,79	2,78
Espessura da Amostra	mm	Inicial	5,76	7,06	7,05
	mm	Final	12,6	21	12,8
Variação de Espessura	mm	Final-			
		Inicial	6,84	13,94	5,75
Fluxo	m ³ /m ² /s	Medida	1,34×10 ⁻⁷	1,02×10 ⁻⁷	4,02×10 ⁻⁸
	m ³ /m ² /s	Média	1,35×10 ⁻⁷	1,02×10 ⁻⁷	4,20×10 ⁻⁸
Condutividade Hidráulica estimada	m/s	Medida	1,69×10 ⁻¹⁰	2,14×10 ⁻¹⁰	5,16×10 ⁻¹¹
	m/s	Média	1,70×10 ⁻¹⁰	2,12×10 ⁻¹⁰	5,40×10 ⁻¹¹
Teor de Umidade	%	Final	254,51	498,46	263,26
Volumes de poros percolados (PVF)	-	Final	2,37	1,01	0,66
SI (DIW)	mL/2g	Inicial	30	28	27
SI (DIW)	mL/2g	Final*	10	23	17
SI (LS)	mL/2g	Inicial	8	12	13
SI (LS)	mL/2g	Final*	6	12	11

* Após o ensaio de condutividade hidráulica; LS = Lixiviados de sólido urbano; B=Bentonita CaB

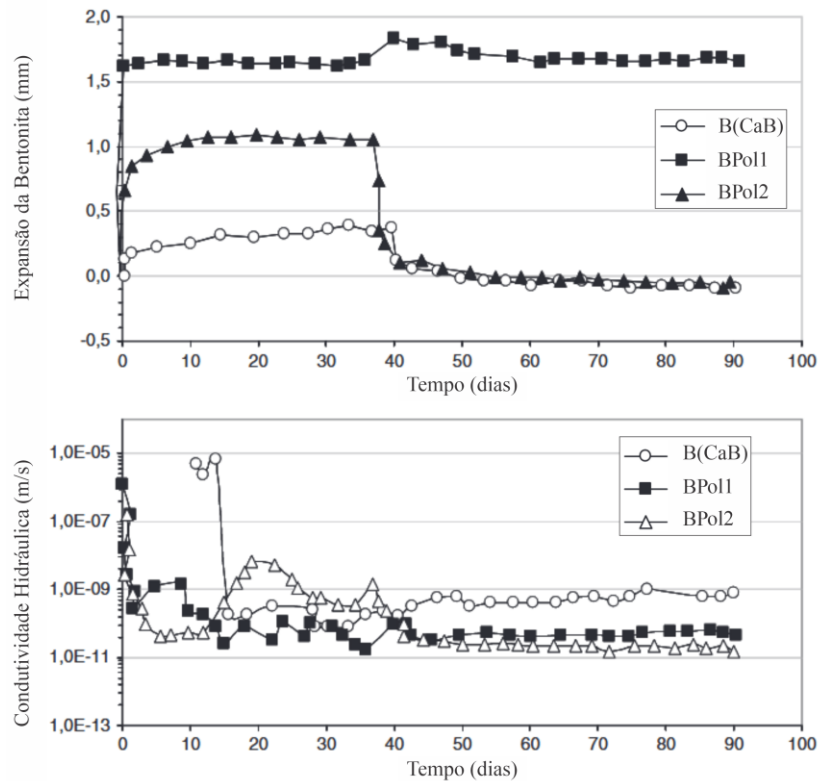


Figura 2.14 – Avaliação temporal da (a) Espessura da amostra e da (b) condutividade hidráulica para a Bentonita (B), BPo11 e BPo12 (modificado de Razakamanantsoa; Barast; Djeran-maigre, 2012)

Reforçando o potencial dos polímeros aniônicos, Fan et al. (2020) investigaram especificamente o tratamento de uma CaB com diferentes teores de polímeros lineares. Confirmaram que o tratamento com polímero linear aumentou significativamente o limite de liquidez e o swell index da CaB em água deionizada (DI) e em soluções contendo metais pesados (Pb-Zn, Cr(VI)) e cálcio, com o efeito sendo mais pronunciado em maiores teores de polímero (até 14%). O mecanismo benéfico foi atribuído à intercalação das cadeias de polímero nas lamelas da argila, levando a uma estrutura mais aberta, e à interação química entre os grupos carboxilato (COO^-) do polímero e os cátions.

Fan et al. (2020) demonstraram, através de testes de perda de fluido modificada, que o tratamento com polímeros reduziu efetivamente a condutividade hidráulica (k) da CaB quando exposta a soluções de Pb-Zn (1 a 20 mM) e a lixiviado real de aterro sanitário. Para concentrações mais baixas de contaminantes (Pb-Zn 1-10 mM; Cr(VI) e Ca 1-20 mM) e lixiviado, a condutividade hidráulica BPC CaB e polímero linear permaneceu estável e baixa, similar à obtida com água DI. Um leve aumento na condutividade hidráulica foi observado apenas com a solução mais concentrada de Pb-Zn (20 mM), sendo mais notável para teores de polímero inferiores a 10%. Com base nesses resultados, os autores concluíram que um teor ótimo de 10% de polímero foi suficiente para garantir a compatibilidade química da CaB estudada frente aos contaminantes avaliados.

Outros estudos focaram em diferentes modificadores, como dispersantes de fosfato (Adebowale; Unuabonah; Olu-Owolabi, 2006; Yang *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2016), ou investigaram a CaB principalmente como material para outras aplicações na construção civil (Muhammad; Siddiqua, 2022) ou como aditivo em argamassas cimentícias, onde seu mecanismo de vedação envolve reações pozolânicas, preenchimento de poros e inchamento para bloquear a passagem de água (Leme; Morelli; Luz, 2024). Um fator adicional a ser considerado para a CaB ativada é o processo de envelhecimento: Boylu (2011) reporta que as propriedades de bentonitas ativadas com soda podem flutuar e mudar ao longo do tempo após a ativação,

potencialmente melhorando inicialmente e depois degradando, o que pode impactar a consistência e o desempenho a longo prazo.

Apesar dessas investigações que demonstram o potencial da modificação polimérica para CaB, incluindo o trabalho específico de Fan et al. (2020) com polímero e metais pesados/lixiviado, persiste uma carência de dados e compreensão sobre o efeito de outros tipos de polímeros (como os reticulados ou combinações) e sobre o desempenho frente aos lixiviados específicos e agressivos da indústria de mineração. A compreensão dessas interações é fundamental para avaliar a aplicabilidade e otimizar o projeto de BPCs à base de CaB para aplicações geoambientais desafiadoras.

2.5 Fatores físicos que afetam a condutividade hidráulica dos GCLs

Além dos fatores químicos relacionados à interação entre a bentonita e o fluido percolante, diversas características físicas inerentes ao próprio geocomposto bentonítico (GCL) e às condições de sua instalação desempenham um papel relevante no desempenho hidráulico final da barreira. A forma como o GCL é fabricado, incluindo o tipo de bentonita utilizada, os componentes geossintéticos (geotêxteis), o método de reforço (como o nível de agulhamento) e eventuais tratamentos térmicos, influenciam diretamente as propriedades do material. Adicionalmente, fatores relacionados à instalação, como o tipo de solo de subleito, o grau de hidratação inicial alcançado antes da exposição ao contaminante e a própria massa de bentonita por unidade de área (MB), podem afetar significativamente a condutividade hidráulica e a integridade da barreira a longo prazo. Os subtópicos seguintes detalharão a influência desses fatores físicos.

2.5.1 Influência do geotêxtil, subleito e hidratação inicial

O desempenho em campo dos GCLs é altamente dependente de fatores físicos, incluindo o grau de hidratação alcançado, o método de fabricação do GCL (como

tratamentos térmicos nas fibras de agulhamento), os tipos de geotêxtil utilizados e o confinamento proporcionado à bentonita (Rowe, 2005; Gates; Dumadah; Bouazza, 2018). GCLs são tipicamente produzidos com 5 a 10 mm de espessura e teores de umidade entre 5% e 40% (Gates *et al.*, 2012; Acikel *et al.*, 2018). Após a instalação, espera-se que a hidratação ocorra a partir da umidade presente no solo do subleito (Acikel *et al.*, 2018).

A adequada hidratação inicial é essencial para garantir um desempenho hidráulico aceitável. Os GCLs precisam atingir uma umidade gravimétrica superior a 80-100%, dependendo da química do fluido, para funcionarem efetivamente como barreira (Petrov; Rowe; Quigley, 1997; Petrov; Rowe, 1997; Lange; Rowe; Jamieson, 2007; Bouazza *et al.*, 2013; Du *et al.*, 2015; Silva; Correia; Portelinha, 2022). Estudos mostram que o processo de hidratação pelo subleito demanda períodos significativos, tanto em laboratório quanto em campo (Rayhani *et al.*, 2011; Chevrier *et al.*, 2012). A taxa de hidratação e o teor final de umidade são influenciados pelo tipo de subleito: solos mais grossos (como areia) geralmente permitem uma hidratação mais rápida e completa do que solos finos (argilas, siltes) (Rayhani *et al.*, 2011; Anderson; Rayhani; Rowe, 2012; Chevrier *et al.*, 2012; Rowe *et al.*, 2019; Yu; El-Zein, 2021; Guo *et al.*, 2023). Outros fatores como o teor inicial de umidade do subleito, a temperatura e a pressão confinante também afetam a hidratação (Chevrier *et al.*, 2012; Yu; El-Zein, 2021). Uma hidratação inicial insuficiente pode ocorrer devido a um fenômeno de ruptura capilar entre o geotêxtil de suporte do GCL e o subleito (Acikel *et al.*, 2018).

O tipo de geotêxtil utilizado na fabricação do GCL também desempenha um papel crucial. Parastar *et al.* (2017) descrevem que GCLs com geotêxtil tecido como geotêxtil de suporte tendem a apresentar menor condutividade hidráulica, pois sua estrutura mais fechada oferece maior resistência ao fluxo. Além disso, a espessura e a massa por unidade de área dos geotêxteis influenciam o confinamento da bentonita e a capacidade de restringir o fluxo (Parastar *et al.*, 2017). Ciclos de umedecimento e secagem podem causar enrugamento do geotêxtil de suporte, levando à formação de

sulcos na bentonita que se tornam caminhos preferenciais de fluxo, aumentando a condutividade hidráulica (Rowe; Hamdan, 2021).

A combinação do tipo de geotêxtil e do subleito pode levar a problemas de erosão interna sob altos gradientes hidráulicos, onde partículas finas de bentonita migram para fora do GCL, comprometendo a barreira. Rowe e Orsini (2003) investigaram o efeito de diferentes GCLs (com variações nos geotêxteis superior e inferior, conforme a Tabela 2.7 e Figura 2.15) e subleitos (georrede, seixo de 6mm e areia).

Tabela 2.7 - GCLs usados nos ensaios de erosão interna (Rowe e Orsini, 2003)

GCL	Geotêxtil de cobertura	Núcleo de bentonita sódica	Geotêxtil de suporte	Massa total/área unitária (g/m ²)	Teor de umidade da bentonita (%)
BWD	Preenchido com bentonita (800 g/m ²) não tecido 300 g/m ²	Pó 4,20 kg/m ²	Filme Tecido com fenda 200 g/m ²	5500	<15
BSNWD	Não tecido 300 g/m ²	Pó 4,70 kg/m ²	Composto de Filme Tecido com fenda (100 g/m ²) e não tecido (250 g/m ²)	5350	<15
SNWD	Não tecido 200 g/m ²	Granular 4,34 kg/m ²	Composto de Filme Tecido com fenda e não tecido 305 g/m ²	4845	<12
WD	Não tecido 200 g/m ²	Granular 4,34 kg/m ²	Filme Tecido com fenda 105 g/m ²	4645	<12
NWD	Tecido 100 g/m ²	Granular 4,34 kg/m ²	Não tecido 200 g/m ²	5100	22

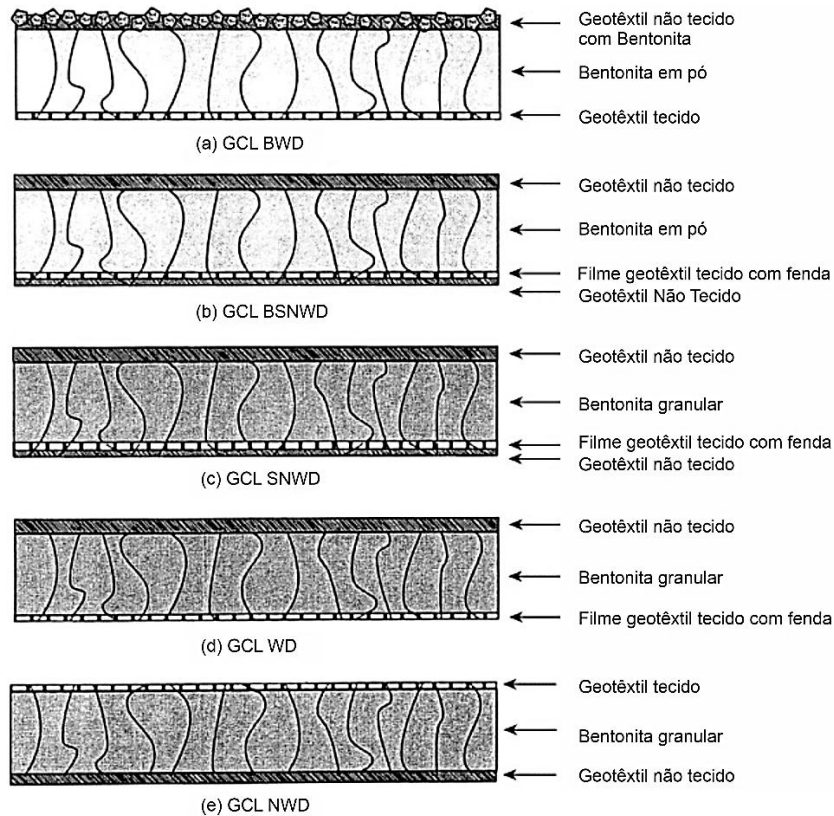


Figura 2.15 - Tipos de GCL estudados por Rowe e Orsini (2003): (a) BWD, (b) BSNWD, (c) SNWD, (d) WD e (e) NWD

Os resultados mostraram que GCLs com geotêxtil tecido ou não tecido, quando assentados sobre georrede (Tabela 2.8) ou seixo de 6mm (Tabela 2.9), sofreram erosão interna sob gradientes elevados, resultando em aumentos significativos (uma ou mais ordens de magnitude) na condutividade hidráulica. No entanto, GCLs com geotêxteis de base mais robustos (como os reforçados BSNWD e SNWD) apresentaram melhor resistência à erosão sobre esses subleitos grosseiros. Em contraste, o subleito de areia mostrou-se adequado, não causando erosão interna significativa mesmo sob cargas hidráulicas elevadas (Tabela 2.10). Esses achados indicam uma forte interação entre o tipo de geotêxtil de base, a natureza do subleito e o risco de erosão interna.

Tabela 2.8 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCLs sobre georrede, modificado de Rowe e Orsini (2003)

Tipo de GCL	Máx. gradiente	Máx. tensão efetiva (kPa)	Carga hidráulica Máxima (m)	Carga hidráulica na falha (m)	Condutividade hidráulica na falha (m/s)		Permissividade na falha (s ⁻¹)	
					Antes	Depois	Antes	Depois
BWD	2730	249,9	27,3	22,6	1,6×10 ⁻¹¹	1,3×10 ⁻⁹	1,8×10 ⁻⁹	1,2×10 ⁻⁷
BWD	990	105,7	9,9	8,1	2,7×10 ⁻¹¹	1,7×10 ⁻⁹	2,8×10 ⁻⁹	1,7×10 ⁻⁷
WD	2950	196,6	19,2	19,2	1,3×10 ⁻¹¹	1,1×10 ⁻⁹	1,8×10 ⁻⁹	1,5×10 ⁻⁷
WD	2990	187,7	19,5	18,9	1,3×10 ⁻¹¹	6,9×10 ⁻¹⁰	2,2×10 ⁻⁹	1,1×10 ⁻⁷
WD	3580	261,5	25,8	25,7	1,1×10 ⁻¹¹	1,5×10 ⁻⁹	1,7×10 ⁻⁹	2,2×10 ⁻⁷
NWD	2760	201	20,7	20,7	9,4×10 ⁻¹²	5,8×10 ⁻¹¹	1,3×10 ⁻⁹	7,3×10 ⁻⁹
NWD	3510	273,3	29,8	28,3	7,5×10 ⁻¹²	6,0×10 ⁻¹⁰	9,7×10 ⁻¹⁰	6,9×10 ⁻⁸
NWD ¹	3565	292,3	28,5	22,8	1,1×10 ⁻¹¹	4,9×10 ⁻¹⁰	1,4×10 ⁻⁹	5,7×10 ⁻⁸
SNWD	4610	256,6	33,2	33,2	1,3×10 ⁻¹¹	1,8×10 ⁻⁹	2,4×10 ⁻⁹	2,9×10 ⁻⁷
SNWD	6210	329,2	44,7	44,7	9,4×10 ⁻¹²	3,7×10 ⁻¹⁰	1,8×10 ⁻⁹	6,4×10 ⁻⁸
BSNWD	4435	317	35,5	n/a	1,3×10 ⁻¹¹	Não	1,8×10 ⁻⁹	Não
BSNWD	6440	480	54,7	n/a	9,2×10 ⁻¹²	Não	1,2×10 ⁻⁹	Não

1 – Amostra ensaiada com o geotêxtil superior na parte de baixo da célula de ensaio; Não – Não ocorreu falha

Tabela 2.9 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCL sobre seixo de 6mm, modificado de Rowe e Orsini (2003)

Tipo de GCL	Máx. gradiente	Máx. tensão efetiva (kPa)	Carga hidráulica Máxima (m)	Carga hidráulica na falha (m)	Condutividade hidráulica na falha (m/s)		Permissividade na falha (s ⁻¹)	
					Antes	Depois	Antes	Depois
BWD	3060	266,6	27,5	27	2,9×10 ⁻¹¹	3,2×10 ⁻⁹	3,4×10 ⁻⁹	3,6×10 ⁻⁷
BWD ¹	1100	110,7	9,9	8,1	2,4×10 ⁻¹¹	8,9×10 ⁻¹⁰	2,6×10 ⁻⁹	9,3×10 ⁻⁸
BWD	4400	365,3	39,6	39,6	1,8×10 ⁻¹¹	1,3×10 ⁻⁹	2,3×10 ⁻⁹	1,5×10 ⁻⁷
WD	2510	186,8	18	17,2	1,6×10 ⁻¹¹	1,3×10 ⁻⁹	2,3×10 ⁻⁹	1,7×10 ⁻⁷
WD	3220	213,9	20,8	18,5	1,3×10 ⁻¹¹	1,4×10 ⁻⁹	2,0×10 ⁻⁹	2,1×10 ⁻⁷
WD	4670	332,4	32,7	27,2	8,6×10 ⁻¹¹	1,0×10 ⁻⁹	1,2×10 ⁻⁹	1,3×10 ⁻⁷
NWD	9370	858,4	93,7	93,7	4,4×10 ⁻¹¹	2,5×10 ⁻¹⁰	4,8×10 ⁻¹⁰	2,7×10 ⁻⁸
NWD	3570	221,4	25	24	1,7×10 ⁻¹¹	7,2×10 ⁻¹⁰	2,8×10 ⁻⁹	1,1×10 ⁻⁷
NWD ¹	2715	195	20,4	19,1	1,0×10 ⁻¹¹	8,0×10 ⁻¹¹	1,4×10 ⁻⁹	1,0×10 ⁻⁸
NWD	6390	450,3	47,9	28,5	9,0×10 ⁻¹¹	1,4×10 ⁻¹⁰	1,3×10 ⁻⁹	1,9×10 ⁻⁸
NWD ²	2610	227,6	22,2	19,2	1,1×10 ⁻¹¹	1,0×10 ⁻¹⁰	1,3×10 ⁻⁹	1,1×10 ⁻⁸
SNWD	3965	313	33,7	Não	1,9×10 ⁻¹¹	Não	2,4×10 ⁻⁹	Não
SNWD	4850	384,6	41,3	Não	1,5×10 ⁻¹¹	Não	1,9×10 ⁻⁹	Não
BSNWD	5720	411,4	48,6	Não	1,0×10 ⁻¹¹	Não	1,4×10 ⁻⁹	Não
BSNWD	6860	584,7	61,7	Não	8,9×10 ⁻¹¹	Não	1,0×10 ⁻⁹	Não

1 – Baixa massa seca relativa de GCL devido à remoção de geotêxteis durante a dissecação da amostra no final do ensaio; 2 – Amostra ensaiada com o geotêxtil superior na parte de baixo da célula de ensaio; Não – Não ocorreu falha

Tabela 2.10 - Resultados do teste de erosão interna para assentamento dos GCLs sobre areia, modificado de Rowe e Orsini (2003)

Tipo de GCL	Máx. gradiente	Máx. tensão efetiva (kPa)	Carga hidráulica Máxima (m)	Carga hidráulica na falha (m)	Condutividade hidráulica na falha (m/s)		Permissividade na falha (s ⁻¹)	
					Antes	Depois	Antes	Depois
BWD	7140	593,9	62,8	Não	8,2×10 ⁻¹²	Não	9,9×10 ⁻¹⁰	Não
BWD	8320	706,3	76,5	Não	7,0×10 ⁻¹²	Não	8,2×10 ⁻¹⁰	Não
NWD	8930	687	71,4	Não	3,0×10 ⁻¹²	Não	3,8×10 ⁻¹⁰	Não
NWD	9960	696,5	77,7	Não	3,9×10 ⁻¹²	Não	5,6×10 ⁻¹⁰	Não
SNWD	6970	422,8	48,8	Não	1,1×10 ⁻¹¹	Não	1,8×10 ⁻⁹	Não
SNWD	6420	459,4	51,3	Não	9,1×10 ⁻¹²	Não	1,2×10 ⁻⁹	Não

Não – Não ocorreu falha

Estudos mais recentes confirmam e expandem essas observações. Fan e Rowe (2023) avaliaram quatro GCLs agulhados (Tabela 2.11) sobre um subleito ainda mais granular (cascalho de 50 mm de diâmetro médio), considerando também o tempo de hidratação e a troca catiônica.

Tabela 2.11 - Propriedades GCL agulhados usados nos ensaios conduzidos por Fan e Rowe (2023)

GCL	Umidade inicial (%)	Granulometria da bentonita	D ₁₀ D ₃₀ D ₆₀ D ₉₀				Geotêxtil de suporte	Cond. Hid. inicial (m/s)	Geotêxtil GCL (g/m ²)	Geotêxtil de cobertura 0% de umidade	Geotêxtil de suporte
			mm								
A	10,8	Grossa	0,3	0,6	0,8	1,7	Tecido (W)	4×10 ⁻¹¹	5400	230	180
B	10,8	Fina	0,1	0,2	0,4	0,7	Tecido reforçado (WC) ¹	7×10 ⁻¹²	4380	220	320
C	8,0	Fina	0,1	0,3	0,4	0,7	Não tecido reforçado (NWSR) ²	8×10 ⁻¹²	5970	200	230
D	7,6	Fina + polímero linear	0,2	0,3	0,5	0,8	Não tecido reforçado (NWSR) ²	5×10 ⁻¹²	5000	200	240

1 - Reforço em filme geotêxtil com tela de polipropileno 100g/m²; 2 - Reforço em tela geotêxtil tipo tela; O agulhamento feito nos GCLs contém número de fibras/m² de 80.000 para os GCLs A e B, 94.000 para o C e 135.500 para o D; Todos os GCLs tem geotêxtil superior do tipo não tecido.

Os resultados (Tabela 2.12) mostraram que GCLs com geotêxteis de base menos robustos (tecido simples ou não tecido) falharam rapidamente por erosão interna sob cargas hidráulicas relativamente baixas (3.8 a 4.5 m). O geotêxtil tecido reforçado (WC) resistiu até uma carga maior (21 m) antes de falhar, provavelmente por danos

mecânicos causados pelo cascalho angular. O desempenho hidráulico mais elevado foi observado nos GCLs com geotêxtil não tecido reforçado com tela (NWSR), que resistiram a cargas hidráulicas superiores a 26-39 m sem ocorrência de erosão interna, mesmo após hidratação prolongada ou com solução salina. A exumação desses GCLs mostrou boa distribuição da bentonita mesmo sob alta carga hidráulica (Figura 2.16). A adição de polímero (GCL D) reduziu ainda mais a permissividade. Esses resultados reforçam que geotêxteis de suporte reforçados, especialmente os do tipo tela, são essenciais para prevenir a erosão interna quando GCLs são assentados sobre subleitos granulares.

Tabela 2.12 - Resumo dos ensaios de erosão interna, modificado de Fan e Rowe (2023)

Ensaio	GCL	Geotêxtil inferior	Massa de bentonita seca (kg/m ²)	Swell Index (mL/2g)	Período de hidratação antes do ensaio(dia)	Permissividade na falha (s ⁻¹)		Carga hidráulica (m)
						Antes	Depois	
W-1	A	W	4,74	28	1	6,7×10 ⁻⁸	2,9×10 ⁻⁶	4,2
W-3	A	W	4,77	28	7	<1,5×10 ⁻⁸	3,6×10 ⁻⁶	4,5
NW-1	A	NW	5,06	28	7	5,4×10 ⁻⁹	6,5×10 ⁻⁶	3,8
WC-1	B	WC	3,98	31	7	9,6×10 ⁻¹⁰	5,1×10 ⁻⁶	21
NWSR-1	C	NWSR	5,23	27	1	1,5×10 ⁻⁸	NO	>26
NWSR-2	C	NWSR	5,43	27	7	1,1×10 ⁻⁹	NO	>38
NWSR-3	C	NWSR	5,36	24	300 ¹	1,2×10 ⁻⁸	NO	>38
NWSR-4	D	NWSR	4,86	30	7	7,6×10 ⁻¹⁰	NO	>39

1 - Os GCLs foram hidratados com solução de CaCl₂ 10 mM (400 mg/L Ca²⁺) reduzindo o SI de 27 para 24 mL/2g; NO - Não ocorreu falha.

(a) NWSR-2 com carga hidráulica de 38m



(a) NWSR-4 com carga hidráulica de 39m



Figura 2.16 - A bentonita distribuída uniformemente em locais próximos aos pontos de contato das partículas de cascalho em (a) ensaio NWSR-2 e (b) ensaio NWSR-4 após aplicação de carga hidráulica (Fan e Rowe, 2023).

2.5.2 Efeito do agulhamento

GCLs reforçados com fibras através do processo de agulhamento (*needle-punching*) são amplamente utilizados para melhorar a resistência ao cisalhamento interno do geocomposto, tornando-os mais adequados para aplicações em taludes ou sob maiores tensões (Feng *et al.*, 2020). No entanto, a própria natureza do processo de agulhamento, que cria feixes de fibras atravessando a camada de bentonita, introduz descontinuidades que podem influenciar o desempenho hidráulico, especialmente quando o inchamento da bentonita é limitado. A bentonita hidratada possui baixa resistência ao cisalhamento, podendo criar uma superfície de deslizamento potencial (Stark *et al.*, 1998), e a ruptura ou arrancamento das fibras de agulhamento são modos de falha possíveis, influenciados pela tensão normal e pelo grau de saturação (Feng *et al.*, 2020).

O processo de agulhamento demonstra ter uma influência significativa na condutividade hidráulica (k) dos GCLs (Petrov; Rowe; Quigley, 1997). Sob baixas tensões de confinamento, o agulhamento pode ser benéfico ao restringir a expansão vertical da bentonita. Petrov *et al.* (1997) observaram que um GCL agulhado sob tensões confinantes inferiores a 6 kPa apresentou valores de condutividade hidráulica 2,5 a 3,5 vezes menores do que o mesmo GCL não agulhado a 6 kPa. Essa redução é atribuída à expansão preferencialmente lateral da bentonita confinada, que diminui o volume de vazios.

Contudo, as fibras do agulhamento também podem atuar como caminhos preferenciais para o fluxo, especialmente se o inchamento da bentonita for insuficiente para selar adequadamente a interface fibra-bentonita. Bouazza e Vangpaisal (2007) mostraram que uma má distribuição das fibras resultou em permeabilidade a um fluido gasoso significativamente maior em GCLs com alto teor de umidade. Bareither *et al.* (2017) estudaram dois GCLs agulhados permeados com água de subleito e lixiviados de mineração; observaram fluxo preferencial ao longo de alguns feixes de fibras no GCL com maior densidade de agulhamento e maior resistência ao descolamento, resultando

em condutividade hidráulica 50 a 100 vezes maior em comparação ao GCL com menor reforço.

A relação entre a densidade do agulhamento e a condutividade hidráulica não é simples. Salemi et al. (2018) encontraram a maior condutividade hidráulica ($>10^{-7}$ m/s) em GCLs com densidades de agulhamento intermediárias (30 a 45 agulhadas/cm²), enquanto Polat (2022) não observou uma influência clara da densidade (5 a 15 agulhadas/cm²), sugerindo que o fluxo preferencial pelas fibras ocorre mesmo com baixa densidade, sendo mais pronunciado com permeantes com presença de cátions divalentes (≥ 15 mM CaCl₂).

Estudos em GCLs exumados após anos de serviço confirmam a importância das características do agulhamento. Rowe et al. (2017) avaliaram quatro GCLs após 5 a 7 anos em coberturas de aterros. A Tabela 2.13 resume as características das fibras e a resistência ao descolamento, mostrando que a densidade de agulhamento influencia a resistência, mas nem sempre de forma direta.

Tabela 2.13 - Características das fibras agulhadas para os quatro GCLs testados (modificado de Rowe et al., 2017)

GCL	Comprimento do feixe agulhado (mm)	Densidade do agulhamento por cm ²	Nº de fibras /feixe	% área de agulhamento por área de GCL	Média dos resultados do ensaio de descolamento (N/m)	Carregamento máximo no ensaio de descolamento (N)
1	0,7±0,2	11,40	9	4	662 (SD = 88, n = 5)	94 (SD = 17, n = 5)
2	1,1±0,5	9,40	19	9	2368 (SD = 122, n = 5)	261 (SD = 17, n = 5)
3	1,2±0,2	8,00	27	9	1510 (SD = 256, n = 5)	204 (SD = 35, n = 5)
4	1,6±0,5	6,70	49	14	1780 (SD = 280, n = 5)	219 (SD = 30, n = 5)

n é número de amostra e SD o desvio padrão

Após o período em campo, os GCLs sofreram troca catiônica (substituição de Na⁺ por Ca²⁺/Mg²⁺), reduzindo o SI. Nos ensaios de condutividade hidráulica com solução de CaCl₂ 10 mM, o GCL1 (com menor área de agulhamento e feixes menores)

apresentou fluxo distribuído, enquanto os GCLs 2, 3 e 4 exibiram fluxo preferencial através dos feixes de agulhamento, como evidenciado pelo corante azul na Figura 2.17.

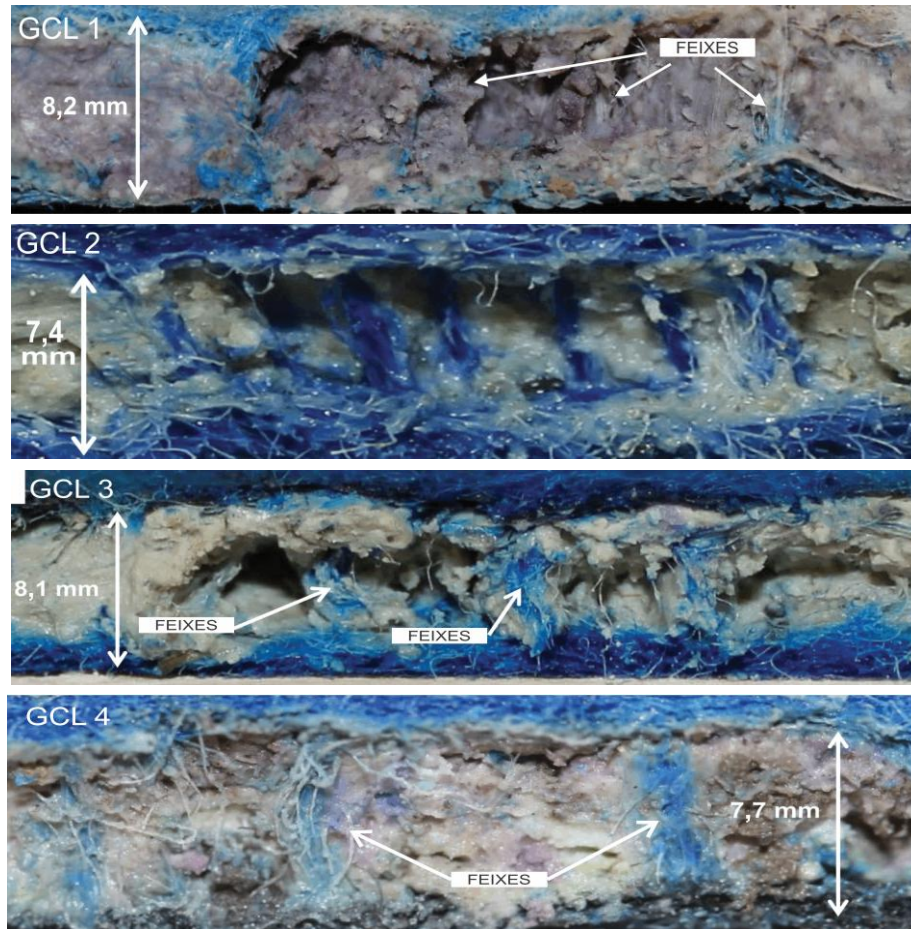


Figura 2.17 - Seção transversal das amostras de GCL 1 a 4, no final do ensaio de condutividade hidráulica com líquido permeante de CaCl_2 a 10 mM com corante azul (modificado de Rowe et al., 2017)

Os autores concluíram que a condutividade hidráulica final era altamente dependente das características dos feixes, como a área total de agulhamento por área de GCL e o tamanho dos feixes, conforme ilustrado na Figura 2.18.

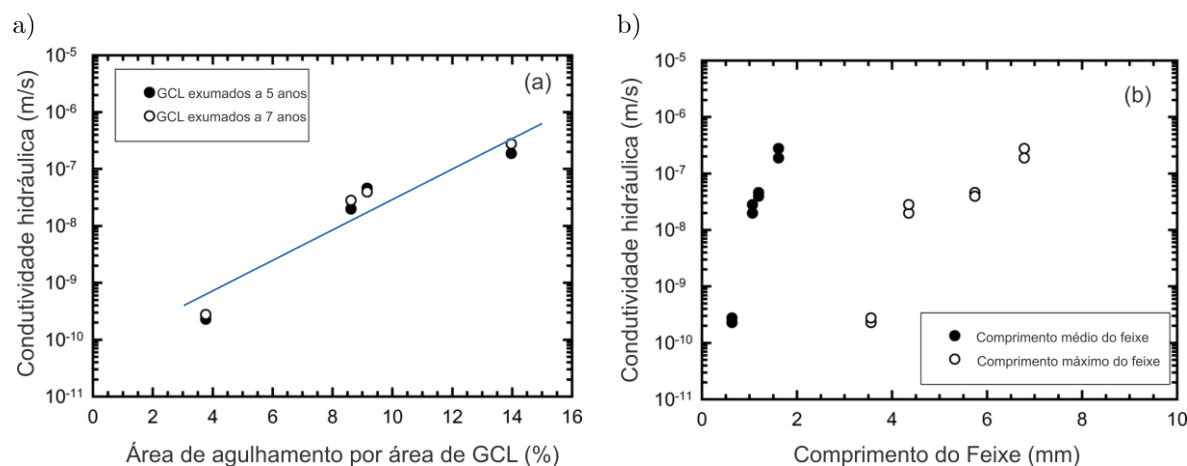


Figura 2.18 - Condutividade hidráulica de GCLs regulares de 5 e 7 anos testados sob carga hidráulica de 1,2 m e com solução de CaCl₂ 10mM como permeante versus (a) área de agulhamento por área de GCL e (b) tamanhos médios e máximos medidos dos feixes (modificado de Rowe et al., 2017)

Para mitigar o impacto negativo do agulhamento na condutividade hidráulica, especialmente na presença de lixiviados agressivos que inibem o inchamento, recomenda-se o uso de bentonitas em pó (que podem selar melhor as fibras), a otimização da densidade do agulhamento e, potencialmente, tratamentos térmicos ou o uso de geotêxteis reforçados (Rowe *et al.*, 2019).

2.5.3 Efeito da massa de bentonita por unidade de área

A massa de bentonita por unidade de área (MB) é um parâmetro de especificação fundamental, embora possa apresentar variações significativas ao longo de um rolo de GCL (Katsumi *et al.*, 2008; Ali *et al.*, 2016; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). Estudos sobre hidratação mostram uma relação inversa entre a MB e o teor final de umidade, ou seja, GCLs com menor MB tendem a atingir um teor de umidade maior (Rayhani *et al.*, 2011; Karakuş; Taşkesti; Ören, 2022; Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022). Além disso, a MB influencia a taxa de troca catiônica durante a hidratação. Visto que GCLs com maiores MBs demonstraram capacidade de desacelerar a reação de troca catiônica (Karakuş; Taşkesti; Ören, 2022).

Quando o permeante é água deionizada (DI), a influência da MB na condutividade hidráulica (k) é considerada negligenciável (Von Maubeuge; Ehrenberg, 2014; Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022; Demir Süreer; Özdamar Kul; Hakan Ören, 2024; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). Ören et al. (2022) investigaram GCLs da mesma bentonita e com MBs de 4,6 a 8,5 kg/m² e encontraram valores de condutividade hidráulica consistentemente baixos, na faixa de 10⁻¹¹ a 10⁻¹² m/s (Tabela 2.14). Mesmo quando a MB foi reduzida artificialmente por laminação (Figura 2.19) para valores tão baixos quanto 1,8 kg/m², a condutividade hidráulica com água permaneceu na faixa de 10⁻¹¹ m/s (Figura 2.20). Isso ocorre porque, em água, a bentonita incha osmoticamente de forma eficaz, preenchendo os poros intergranulares e selando a estrutura do GCL, independentemente da massa total (Demir Süreer; Özdamar Kul; Hakan Ören, 2024; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025).

Tabela 2.14 - Resumo das condutividades hidráulicas dos GCLs hidratados, modificado de Ören et al. (2022)

Ensaio	MB (kg/m ²)	Duração da Hidratação (dias)	Espessura Inicial do GCL (mm)	Espessura Final do GCL (mm)	PVF	Condutividade hidráulica (m/s)
1	4,8	7	6,2	6,9	11	7,9 × 10 ⁻¹²
2	4,9	7	6,1	9,1	71	2,6 × 10 ⁻¹¹
3	4,6	7	7,2	7,7	6,7	1,4 × 10 ⁻¹¹
4	6	7	7,1	-	7,7	7,6 × 10 ⁻¹²
5	6,3	7	7,8	8,5	9,1	1,1 × 10 ⁻¹¹
6	7,4	7	8,6	9,2	14	7,8 × 10 ⁻¹²
7	7,9	7	7,9	10,9	7,7	1,1 × 10 ⁻¹¹
8	4,9	30	7,2	8	96	2,4 × 10 ⁻¹¹
9	5,6	30	7,6	8,8	12	1,5 × 10 ⁻¹¹
10	6,6	30	7,9	8,5	11	5,2 × 10 ⁻¹²
11	8,5	30	9	10,2	13	1,5 × 10 ⁻¹¹
12	1,8	3 ¹	3,4	3,6	4,4	1,8 × 10 ⁻¹¹
13	2,2	3 ¹	4	4,4	6,6	1,1 × 10 ⁻¹¹
14	2,7	3 ¹	4,8	5,4	8,3	1,8 × 10 ⁻¹¹
15	2,9	3 ¹	5,4	5,5	6,1	1,3 × 10 ⁻¹¹
16	3,4	3 ¹	5,3	6,3	7,6	1,8 × 10 ⁻¹¹

1 - Hidratação por borrifamento

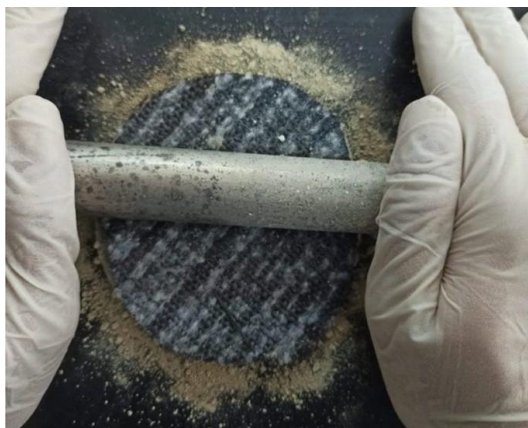


Figura 2.19 - Processo de redução da MB dos GCLs através da laminação (Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022)

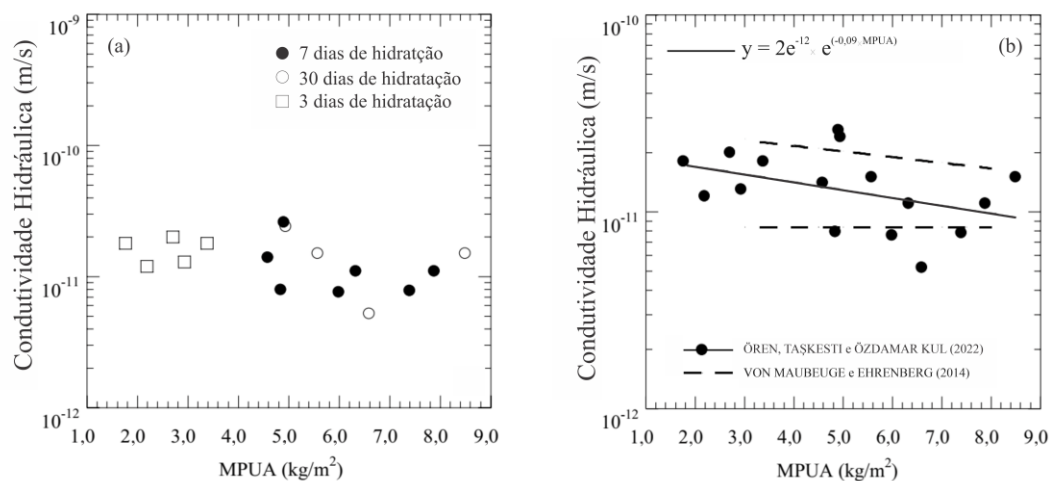


Figura 2.20 - Condutividades hidráulicas finais em função do MB, modificado de (Ören; Taşkesti; Özdamar Kul, 2022)

No entanto, a influência da MB torna-se significativa e, muitas vezes, crítica, quando o GCL é permeado por soluções quimicamente agressivas, como soluções salinas (Polat; Özdamar Kul; Ören, 2021, 2025). Polat et al. (2025), complementando Polat et al. (2021), investigaram GCLs de NaB com MBs de 3, 4 e 5 kg/m² permeados com soluções de CaCl₂. Os resultados mostraram que o corpo-de-prova de MBs de 3kg/m² falhou ($k > 1,0 \times 10^{-9}$ m/s) rapidamente em todas as concentrações, mesmo na mais baixa (6,5 mM). Em contraste, MBs de 4 e 5kg/m² mantiveram baixa condutividade hidráulica na solução de CaCl₂ 6,5 mM. Em 15 mM CaCl₂ (Figura 2.21), MBs de 5kg/m² apresentaram baixa condutividade hidráulica inicial, seguida por um aumento abrupto da condutividade hidráulica após um longo período de permeação. O GCL de

MB mais alta retardou essa falha: o rompimento hidráulico em MBs de 5kg/m^2 ocorreu após 280 dias, enquanto em MBs de 4kg/m^2 ocorreu em 170 dias.

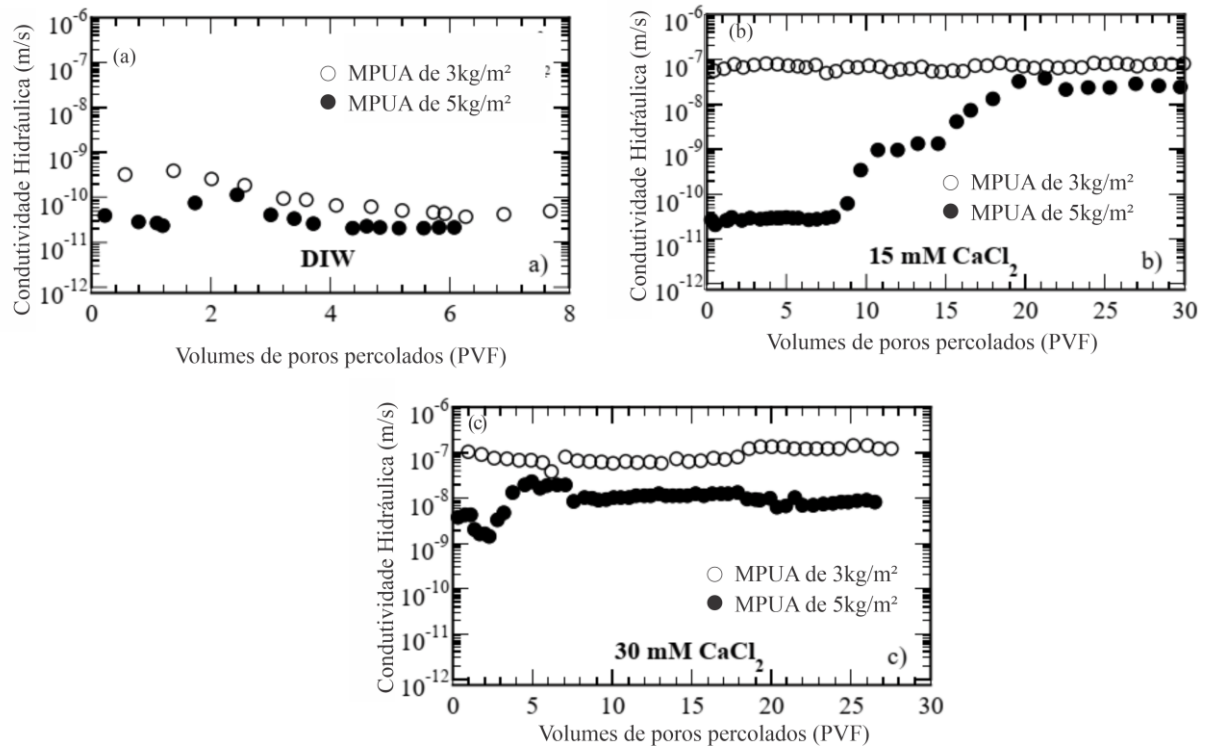


Figura 2.21 - Condutividade hidráulica do GCL para: (a) água deionizada, (b) 15 mM e (c) 30mM de CaCl_2 , modificado de Polat et al. (2021)

O mecanismo subjacente, proposto por Polat et al. (2025), relaciona-se com os caminhos de fluxo preferenciais. A solução de CaCl_2 causa troca catiônica e suprime o inchamento, permitindo que o fluxo passe pelos feixes de fibras do agulhamento. A MB de 3kg/m^2 demonstrou ser insuficiente para que a bentonita inchasse o suficiente (mesmo com inchamento suprimido) para selar esses feixes. MBs mais altas (4 e 5kg/m^2) forneceram bentonita suficiente para selar inicialmente esses caminhos, mas a troca catiônica contínua eventualmente reduziu o inchamento a ponto de permitir o rompimento hidráulico. Assim, nesse cenário, uma MB maior retarda a falha, mas não a impede indefinidamente.

O estudo de Demir Sürer et al. (2024) se deu com lixiviado de cinza de trona (TAL), um lixiviado de alta força iônica ($I=1190\text{mM}$) mas rico em Na^+ . Nesse caso, a troca catiônica foi insignificante, pois o próprio lixiviado era uma fonte de Na^+ . No entanto, a alta força iônica suprimiu o inchamento osmótico (SI em TAL foi de 8

mL/2g). Os resultados dos ensaios de condutividade hidráulica foram: GCLs com MB de 3kg/m² e 4 kg/m² falharam e termos de condutividade hidráulica ($k = 2,6 \times 10^{-6}$ e $7,6 \times 10^{-7}$ m/s, respectivamente). Em contraste, o GCL com MB de 5 kg/m² manteve uma baixa condutividade hidráulica ($k = 4,1 \times 10^{-11}$ m/s). A Figura 2.22 mostra testes de corante que confirmaram que o fluxo nos GCLs de MB 3 e 4 kg/m² ocorreu preferencialmente através dos feixes de fibras do agulhamento.

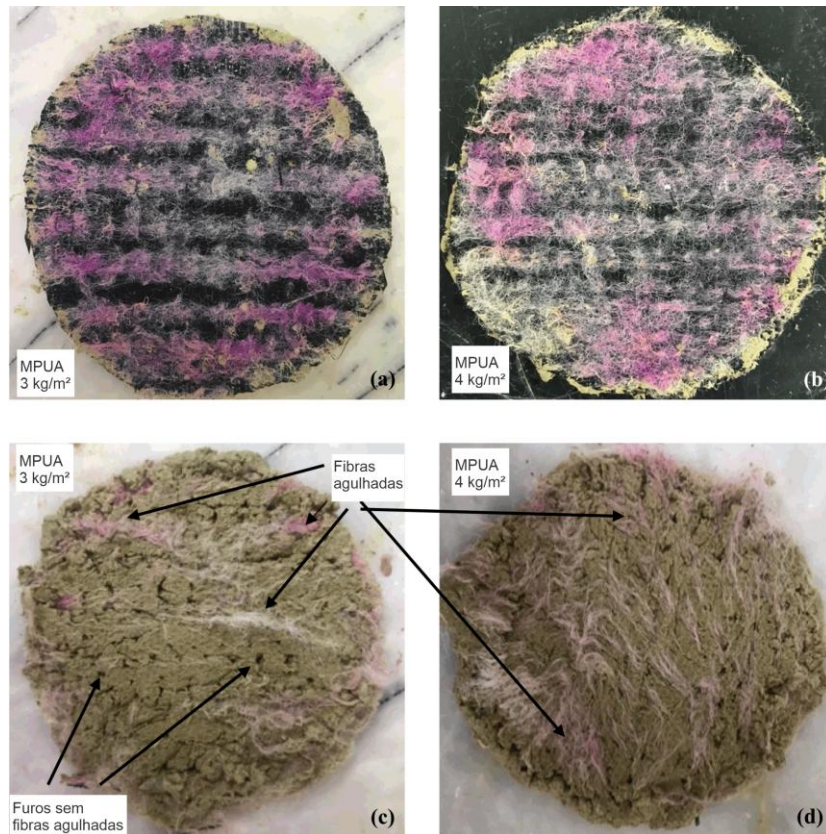


Figura 2.22 - Caminhos de fluxo preferenciais marcados com corante rosa após o ensaio de corante: (a) Mb3, (b) Mb4, (c) Mb3 sem o geotêxtil tecido e (d) Mb4 sem o geotêxtil tecido, modificado de Demir Sürer et al. (2024)

A conclusão de Demir Sürer et al. (2024) é que, quando o inchamento é suprimido (neste caso, pela alta força iônica), os feixes de fibras se tornam os caminhos de fluxo dominantes. Uma MB de 3 ou 4 kg/m² não forneceu massa de bentonita suficiente para selar fisicamente esses feixes. No entanto, uma MB de 5 kg/m² foi suficiente para que a bentonita (mesmo com inchamento limitado) preenchesse e bloqueasse esses caminhos de fluxo, mantendo a baixa permeabilidade. Isso foi comprovado por ensaios em GCLs sem fibras (preparados em laboratório), que mantiveram baixa condutividade hidráulica ($k \approx 6,7 \times 10^{-11}$ m/s) independentemente

da MB, confirmando que os feixes de agulhamento eram a causa da falha em MBs mais baixas. Portanto, a MB é um parâmetro de projeto crítico, não apenas para retardar a troca catiônica, mas fundamentalmente para garantir que haja massa de bentonita suficiente para selar fisicamente descontinuidades estruturais, como os feixes de agulhamento, quando o inchamento osmótico é comprometido por lixiviados agressivos.

2.6 Caracterização química de lixiviados de mineração

As operações de mineração abrangem múltiplas fases, incluindo extração, processamento e beneficiamento de minerais, e, em decorrência dessas etapas, surgem subprodutos que podem ser introduzidos no ambiente. Cada uma dessas fases resulta na geração de resíduos que podem ser categorizados em duas classes principais: estéreis e rejeitos.

Os estéreis consistem em materiais como solos ou rochas que revestem ou são adjacentes ao minério de interesse, frequentemente extraídos com auxílio de explosivos ou máquinas. Em sua maioria, esses materiais exibem uma ampla distribuição granulométrica e são depositados em pilhas. Os rejeitos, por outro lado, são produtos do processo de beneficiamento mineral e passam por várias etapas de tratamento físico e químico antes de serem acomodados. Devido a esses processos, os rejeitos apresentam uma granulometria mais homogênea (Blowes *et al.*, 2003). A composição química desses rejeitos varia drasticamente dependendo do minério de origem, impactando diretamente a agressividade do lixiviado gerado.

2.6.1 Lixiviado de mineração de ouro

Os lixiviados provenientes do rejeito da mineração de ouro é um subproduto que contém uma variedade de elementos químicos que podem ter impactos ambientais significativos. Além do próprio ouro, é comum encontrar elementos como mercúrio, arsênio, chumbo e cádmio. Esses elementos, liberados durante a extração, podem poluir águas subterrâneas e superficiais. Adicionalmente, a presença de enxofre e ferro nos

rejeitos pode levar à formação de ácidos minerais, agravando os problemas ambientais. A Tabela 2.15 apresenta uma compilação das propriedades químicas de lixiviados de processos de minas de ouro.

Tabela 2.15 - Compilação de propriedades químicas de soluções de processo de mina de ouro, modificado de Ghazizadeh et al. (2018)

Parâmetro químico	Unidade	Fonte de dados								
		CETCO	Lange et al. (2009)	Lange et al. (2007)	Green Spring	Lone Tree	ALTA	Colosseum	Carlin	Fort Knox
pH	NA	7,9	6,8	6,8	9,01	9,5	9,8	8,24–8,68	10	8,4
Al ³⁺	mg/L	nr	5	4	0,875	0,3	nr	nr	nr	nr
As ³⁺	mg/L	nr	5,4	4,5	1.184	0,13	nr	0,006	nr	nr
HCO ₃ ⁻	mg/L	nr	nr	128	nr	nr	nr	nr	nr	nr
Ca ²⁺	mg/L	127,6	117	116	64,5	449	nr	nr	160	nr
Cd ²⁺	mg/L	nr	7	12,5	nr	nr	nr	nr	nr	nr
CO ₃ ²⁻	mg/L	nr	nr	182	nr	nr	nr	nr	nr	nr
Cl ⁻	mg/L	188	1000	219	581,1	1040	nr	nr	160	nr
Co ³⁺	mg/L	nr	nr	nr	0,544	0,74	nr	nr	nr	nr
Cu ²⁺	mg/L	nr	nr	nr	4,9	68	0,3	0,22–2,8	9,2	nr
CN ⁻	mg/L	nr	nr	nr	15,8	126	19,4	0,02–0,17	28	0,009
F ⁻	mg/L	nr	nr	nr	0,9	5	1,21	nr	1,4	nr
Fe ²⁺	mg/L	nr	1,5	1,2	nr	nr	nr	nr	0,45	0,58
K ⁺	mg/L	nr	12	11	8,2	34	16,8	nr	nr	nr
Mg ²⁺	mg/L	5.712	60	92	0,8	26	30,2	nr	1,9	nr
Mn ²⁺	mg/L	nr	1,7	1	0,013	1,21	nr	nr	0,027	0,095
Na ⁺	mg/L	288	776	650	472,6	782	800	260–760	400	nr
Ni ³⁺	mg/L	nr	nr	nr	2,6	1,54	nr	nr	nr	nr
NO ₃ ⁻	mg/L	nr	6	5	58,9	34	110	0,19	19	1,4
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,4	nr	nr	nr	49	nr	nr	nr	nr
Si ⁴⁺	mg/L	11,4	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
SO ₄ ²⁻	mg/L	242	1506	nr	324,2	1582	1500	1400–3800	880	44
Sr ²⁺	mg/L	nr	2	2,2	0,848	7,8	nr	nr	nr	nr
S ²⁻	mg/L	nr	nr	502	nr	nr	nr	nr	nr	nr
Zn ²⁺	mg/L	nr	nr	nr	0,919	2,76	nr	0,08–0,25	0,28	nr
I	M	0,024	0,074	0,07	0,03	0,097	0,052	0,056	0,038	0,001
RMD	M ^{1/2}	0,203	0,447	0,339	0,483	0,299	0,997	5,11	0,268	0

nr = não reportado; I = força iônica; e RMD = razão de cátions monovalentes para bivalentes.

2.6.2 Lixiviado de mineração de bauxita (Lama Vermelha)

O rejeito gerado pelo beneficiamento da bauxita é conhecido como lama vermelha. É um resíduo altamente alcalino, com pH frequentemente acima de 12, gerado na lixiviação da bauxita com hidróxido de sódio (processo Bayer) para produção de alumina (Al₂O₃). A composição química da lama vermelha varia, mas seus constituintes principais incluem óxidos de ferro, alumínio, sílica, sódio, cálcio e titânio,

além de diversos elementos-traço (Silva Filho et al., 2007). A gestão desses rejeitos é focada em evitar a liberação de álcalis e metais pesados. A Tabela 2.16 mostra a faixa de parâmetros químicos para esses lixiviados.

Tabela 2.16 - Faixa de parâmetros químicos para soluções de processo de mina de bauxita, modificado de Ghazizadeh et al. (2018)

Parâmetro químico	Unidade	Faixa	Valor inicial para modelagem	Valor proposto
pH	—	8,4–12,8	—	12,34
Ca ²⁺	mg/L	0,04–360	180	94,7
Mg ²⁺	mg/L	0,01–40	20	12,1
Na ⁺	mg/L	2,8–12500	1000	1015
SO ²	mg/L	—	1500	1434,6
OH	mg/L	—	100	340
I	M	0,013–0,361	—	0,067
RMD	M ^{1/2}	—	—	1,2

Nota: *I* = força iônica; e RMD = razão de cátions monovalentes para bivalentes.

2.6.3 Lixiviado de mineração de cobre

Os lixiviados oriundos do rejeitos da mineração de cobre podem conter uma variedade de minerais além do cobre, como sulfetos de ferro, silicatos, óxidos e traços de outros metais, incluindo chumbo, zinco, arsênio e cádmio. O desafio ambiental mais urgentemente relacionado a esses rejeitos é a geração de drenagem ácida de mina (AMD). Este problema surge quando minerais sulfetados (como a pirita) entram em contato com o ar e a água, resultando na produção de ácido sulfúrico e na subsequente liberação de metais tóxicos no ambiente. A Tabela 2.17 compila as propriedades químicas de lixiviados de cobre.

Tabela 2.17 - Compilação de propriedades químicas de soluções de processo de mina de cobre

Parâmetro químico	Unidade	Fonte de dados					
		CETCO	Mina de Cobre de Twin Butte	Kashir and Yanful (2001)	Shackelford et al. (2000)	Renman et al. (2006)	Abdelaal et al. (2011)
pH	NA	1	4,8	2,5	2,5	1,2	0,5–2
Al ³⁺	mg/L	2036	780	285	31	763,7	4500
As ³⁺	mg/L	-	-	-	0,6	199,6	-
Ca ²⁺	mg/L	588	542	460	270	-	550
Cd ²⁺	mg/L	-	1,4	1,7	4,3	-	1,7
Cl ⁻	mg/L	17906	37	715	-	-	5000
Co ²⁺	mg/L	-	2,4	4,2	1,3	20,5	20
Cu ²⁺	mg/L	1300	79	8	51	1850	87
F ⁻	mg/L	-	11	-	-	-	-
K ⁺	mg/L	789	60	18,8	-	-	-
Mg ²⁺	mg/L	5100	942	1040	1400	-	3300
Mn ²⁺	mg/L	1948	313	439	180	21,3	-
Na ⁺	mg/L	3355	136	412	-	-	11
Ni ²⁺	mg/L	-	1,4	0,8	1,5	-	-
NO ₃ ⁻	mg/L	-	15	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	mg/L	2298	34	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	mg/L	34279	8885	-	6900	-	70000
Zn ²⁺	mg/L	-	139	1650	1800	-	-
<i>I</i>	M	2.059	0,44	0,192	0,286	0,199	2,58
RMD	M ^{1/2}	0,278	0,025	0,068	0	0	0,001

2.6.4 Lixiviados de mineração de zinco e nióbio

A mineração e exploração de zinco, essencial para a produção de ligas metálicas (como o latão) e para a galvanização anticorrosiva, envolve a lavra do minério (principalmente a esfalerita, ZnS) em depósitos a céu aberto ou subterrâneos, seguida por um complexo processo de beneficiamento, frequentemente por flotação. Essa etapa de concentração gera grandes volumes de rejeitos, que representam o resíduo mineral da operação. A gestão desses rejeitos é um desafio ambiental crítico, pois eles contêm não apenas os minerais estéreis, mas também resíduos de reagentes químicos e, potencialmente, elementos como o enxofre e metais pesados (incluindo Pb, Cd e o Zn remanescente) (Silva, 2008), que, ao serem expostos ao ar e à água, podem gerar a drenagem ácida de mina (AMD). Assim, o setor tem focado em estudos de reaproveitamento do rejeito, como a recuperação de Zn de baixo teor ou outros minerais de valor, e na adoção de métodos de disposição mais seguros, como o empilhamento a seco, visando minimizar o impacto ambiental e promover a sustentabilidade do ciclo

produtivo. A Tabela 2.18 detalha uma caracterização desse tipo de rejeito. A principal preocupação ambiental é a possível contaminação do solo e da água por esses metais tóxicos.

Tabela 2.18 - Caracterização química de rejeito de minério de zinco, modificado de Silva (2008)

Parâmetro	Valor (g/L)
S total	10,6
S sulfato	9,26
Zn	15,97
Pb	3
Fe	1,26
Mg	0,35
Cr	0,03
Cd	0,0001
Cu	0,001
Ti	0,4
P	0,06
Mn	0,05
Al	3,9
K	0,26
SiO ₂	10,95
Água	18
Areia	25,9089

Os rejeitos da mineração de nióbio são compostos principalmente por minerais de nióbio, mas também podem conter outros elementos como tantalita, estanho, ferro e titânio, conforme detalhado na Tabela 2.19 (Ramos, 2021). Diferentemente de outros minérios, a mineração de nióbio geralmente apresenta menos preocupações ambientais graves, pois o nióbio em si não é tóxico e não costuma gerar drenagem ácida. No entanto, a gestão responsável dos rejeitos ainda é essencial.

Tabela 2.19 - Caracterização química de rejeito proveniente de beneficiamento de minério de Nióbio, modificado de Ramos (2021)

Parâmetro	Valor (g/L)
SiO ₂	21
CaO	20
Fe ₂ O ₃	14
MgO	6
Al ₂ O ₃	4
BaO	3
TiO ₂	2
P ₂ O ₅	2
Nb ₂ O ₅	1
S	1

2.6.5 Efeitos potenciais no desempenho dos GCLs

A aplicação de GCLs na mineração expõe esses materiais a condições que frequentemente levam seu desempenho além dos limites recomendados para outras aplicações ambientais (Lupo; Morrison, 2007). A exposição a altas tensões, temperaturas, salinidade excessiva e pH extremo afeta não apenas os componentes geossintéticos, mas também pode afetar adversamente o desempenho da bentonita (Hornsey *et al.*, 2010). A capacidade da bentonita de manter um estado de gel com baixa condutividade hidráulica pode ser seriamente prejudicada quando exposta a lixiviados de força iônica (I) excessiva ($I > 0,3 \text{ M}$), temperaturas elevadas ($> 60^\circ\text{C}$) e pH fortemente ácido ou alcalino (Gates; Bouazza; Churchman, 2009). A alta força iônica resulta em floculação, agregação e aumento da porosidade da bentonita, intensificando o fluxo hidráulico e criando fortes gradientes de difusão (Shackelford *et al.*, 2000). A Tabela 2.20 resume os prováveis efeitos desses diferentes lixiviados de mineração no desempenho dos GCLs.

Tabela 2.20 - Prováveis efeitos no desempenho de GCLs quando em contato com lixiviados de mineração (modificado de Hornsey et al., 2010)

Tipo de Rejeito	Parâmetro Analisado	Consequência
Beneficiamento de bauxita e produção de alumina	Lixiviado de pH altamente alcalino (pH > 10)	Dissolução do mineral de argila e perda potencial do componente de barreira.
	Altas concentrações de Na (também alta salinidade devido ao uso de água do mar (pH neutro, EC50.000 mS/cm)	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade (manter a hidratação do GCL antes e durante o contato com o lixiviado).
	Temperatura elevada da água de resfriamento (>60°C)	Perda de expansão da bentonita e aumento da consolidação em temperatura elevada.
Pilha de estéril de minério de cobre ou estoque de minério proveniente da mina	Drenagem ácida e metalífera (pH até 1)	Dissolução de minerais de argila e aumento da perda de permeabilidade de sódio devido à troca com metais.
	Salinidade de sulfato elevada (até 7000 mg/L SO ₄)	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
	Altas concentrações de cobre	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
Lixiviado de pilhas de minério de cobre e lixiviados de lagoas de neutralização de água de processo.	Solução de ácido sulfúrico usada para lixiviação. pH baixo (<1)	Dissolução de minerais argilosos e maior permeabilidade.
	Água rica em ácido sulfúrico (pH = 1-2)	Dissolução de minerais argilosos e maior permeabilidade.
	Concentrações de sulfato até 20.000 mg/L SO ₄	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
Pilha de estéril de minério de ouro ou lixiviados de estoque de minério bruto, lixiviado licores de processo de lixiviação em pilha (cianeto) e lixiviados de barragens de Instalação de armazenamento de rejeitos (durante as operações)	Drenagem ácida e metalífera (pH até 2)	Perda de sódio devido à troca com metais. Dissolução de minerais argilosos e aumento da permeabilidade.
	Salinidade de sulfato elevada (até 5000 mg/L SO ₄)	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
	Água ácida e metalífera (pH < 1)	Dissolução de minerais de argila, perda de componente de barreira e aumento da permeabilidade. Perda de sódio devido à troca com metais.
Efeitos de vários lixiviados do processamento de ouro	Salinidade elevada de cloreto e sulfato	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
	Elevado CN ⁻ e possivelmente NH ₄ OH	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
	Soluções moderadas a fortemente alcalinas (pH = 9–11) contendo CN ⁻ altamente elevado (até 500 mg/L) e possivelmente NH ₄ OH	Dissolução do mineral de argila e possível perda de componente de barreira.
Pilha de estéril de minério de ferro ou lixiviados de estoque de minério proveniente da mina	Drenagem ácida e metalífera (pH = 2-3)	Dissolução de minerais argilosos. Perda de sódio devido à troca com metais.
	Minério de magnetita, drenagem ácida e metalífera (pH até 2)	Perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
	Salinidade de sulfato elevada (até 7000 mg/L SO ₄).	Dissolução de minerais argilosos. Perda de sódio devido à troca com metais.

	Drenagem ácida e metalífera (pH < 2)	Potencial perda de gel de argila e aumento da permeabilidade.
--	---	--

Em síntese, a literatura revisada estabelece que o desempenho hidráulico dos GCLs convencionais, predominantemente de NaB, é altamente dependente da química do fluido permeante, sendo vulnerável a lixiviados de alta força iônica, pH extremo e cátions multivalentes (Jo et al., 2001; Kolstad et al., 2004; Chen et al., 2018). A supressão do inchamento osmótico e a troca catiônica são identificados como os principais mecanismos de falha, levando a aumentos significativos na condutividade hidráulica (Egloffstein, 2001; Benson et al., 2007). Os BPCs surgem como uma alternativa tecnológica eficaz, onde o mecanismo de vedação se baseia na obstrução de poros pelo hidrogel polimérico (Tian e Benson, 2019; Scalia et al., 2014), embora a eluição desse polímero represente uma preocupação de durabilidade (Tian et al., 2019; Wireko e Abichou, 2021). Fatores físicos, como a MB (Polat et al., 2025; Demir Süreir et al., 2024) e o agulhamento (Rowe et al., 2017), demonstram ser críticos para o desempenho, especialmente quando o inchamento é quimicamente suprimido. Contudo, uma lacuna significativa persiste: a maioria dos estudos foca na NaB, enquanto a CaB (bentonita cálcica ativada com sódio), material abundante no Brasil, cuja principal reserva medida se encontra na Paraíba (AMN, 2017), permanece pouco investigada (Razakamanantsoa et al., 2012; Fan et al., 2020). Há uma carência particular de dados sobre o desempenho de BPCs formulados com CaB frente aos complexos lixiviados de mineração. Diante desse cenário, o Capítulo 3 apresentará o programa experimental delineado para investigar essa lacuna, e os Capítulos 4, 5, 6, 7 e 8 detalharão os resultados obtidos na avaliação da compatibilidade química e do desempenho hidráulico desses materiais alternativos.

3 Programa experimental

3.1 Materiais Utilizados

Os experimentos envolveram diferentes tipos de bentonitas, polímeros modificadores, GCLs comerciais e preparados em laboratório, além de diversas soluções permeantes simulando condições de campo.

3.1.1 Bentonitas

3.1.1.1 Granulometria

O estudo empregou seis bentonitas distintas. A primeira é uma bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) (comercialmente conhecida como sódica ativada) proveniente da Paraíba, Brasil, utilizada tanto na sua forma original em pó (P) quanto em granulometria granular grossa (CG). Este material é originalmente cálcico natural e passou por um processo industrial de ativação com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para melhorar suas propriedades de inchamento e reduzir a condutividade hidráulica. As outras três são bentonitas sódicas naturais (NaB) do tipo Wyoming: NaB-A, NaB-B e NaB-C. A bentonita NaB-A foi avaliada em sua granulometria natural, granular fina (FG). Parte deste material foi moída em laboratório para se obter granulometrias de pó (P) e pó mais fino ainda (P2). Devido às dificuldades de moagem e à consequente disponibilidade restrita de material, as granulometrias P e P2 foram testadas apenas na condição de compósito polímero-bentonita (BPC). A bentonita NaB-B, também do tipo Wyoming, foi utilizada na sua forma granular, apresentando uma granulometria maior que a NaB-A (FG). A bentonita NaB-C foi utilizada na forma granular, proveniente de um geocomposto de polímero-bentonita (BPC) comercial, cujo polímero não foi especificado pelo fabricante.

A Figura 3.1 ilustra as curvas de distribuição granulométrica das bentonitas, confirmando a ampla faixa de diâmetros que será analisada neste estudo. O D_{50} variou significativamente, de 0,05 mm na amostra mais fina (P2-NaB-A) até 1,42 mm na mais grossa (CG-CaB). As granulometrias de pó (P-CaB, P-NaB-A, P2-NaB-A) possuem, conseqüentemente, uma maior área superficial específica.

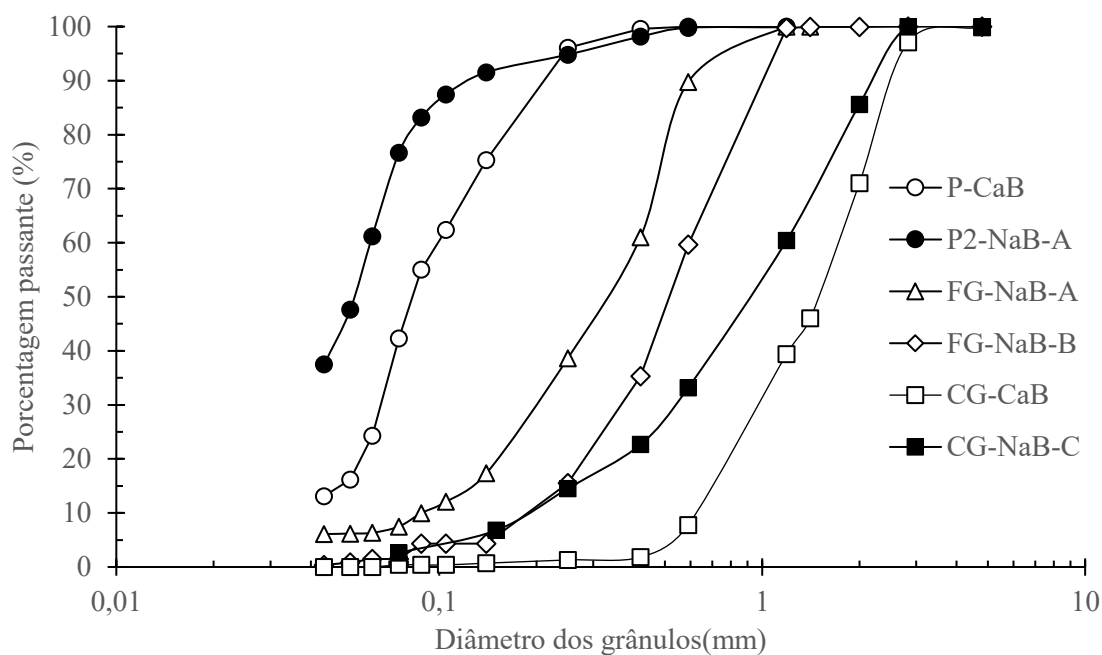


Figura 3.1 - Distribuição de tamanho dos grânulos das bentonitas dos GCLs avaliados

A Figura 3.2 apresenta uma representação esquemática de 100 grânulos de cada bentonita utilizada nos GCLs, com os diâmetros das esferas correspondendo às aberturas das peneiras usadas na obtenção das curvas granulométricas da Figura 3.1. O intuito é evidenciar a diferença de escalas entre os materiais analisados. Observa-se que as bentonitas do P-CaB e P2-NaB possuem grânulos significativamente menores, cerca de 12 vezes menores que os do CG-CaB e 4 vezes menores que os do FG-NaB. A bentonita P2 é significativamente menor que a bentonita P, uma diferença que se torna evidente quando ambas são observadas sob a mesma magnificação (Figura 3.2). Essa redução no tamanho dos grânulos implica em maior área superficial por unidade de volume. A partir do esquema, estimou-se a superfície específica dos materiais como: $116,91 \text{ mm}^{-1}$ para GCLs de P2-NaB, $0,79 \text{ mm}^{-1}$ para os de P-CaB, $0,54 \text{ mm}^{-1}$ para FG-NaB e $0,36 \text{ mm}^{-1}$ para o CG-CaB.

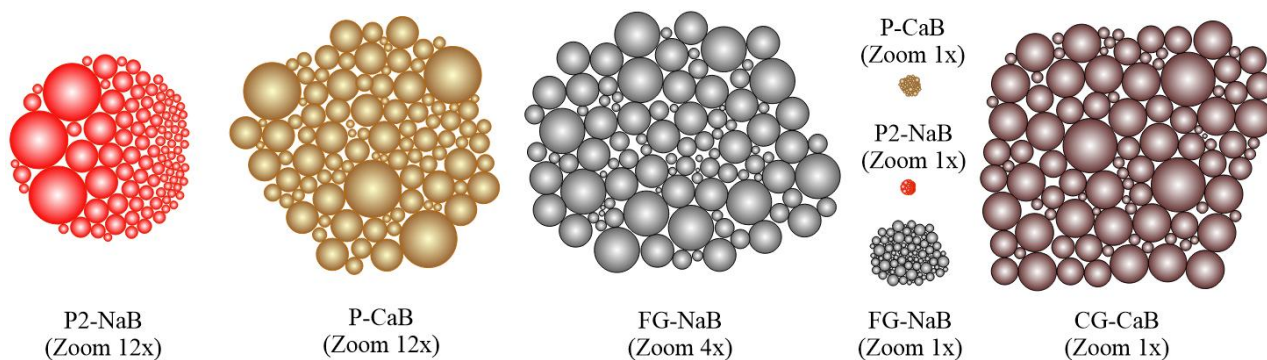


Figura 3.2 – Esquema da distribuição granulométrica dos grânulos de bentonita presentes no estudo (Próprio Autor, 2025)

3.1.1.2 Mineralogia

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de bentonita são apresentados na Figura 3.3. É fundamental destacar uma distinção metodológica: as amostras de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB), duas das amostras de bentonitas sódica natural (NaB-A e NaB-C) foram analisadas diretamente com um anodo de radiação de cobre ($\text{Cu K}\alpha$). A exceção é a subamostra NaB-B, que foi analisada com um anodo de Molibdênio; para esta, os ângulos 2θ foram numericamente convertidos para a escala equivalente de cobre a fim de permitir a comparação. Por este motivo, a análise da NaB-B não abrangeu a região angular abaixo de 10° , o que oculta o principal pico diagnóstico da montmorilonita para este material. Apesar desta particularidade, a análise qualitativa geral indica que todas as amostras têm a montmorilonita como fase mineralógica predominante, identificada por sua reflexão basal de primeira ordem (001) em $2\theta \approx 5,8^\circ$, além de outras reflexões características em aproximadamente $19,8^\circ$ e $35,1^\circ$.

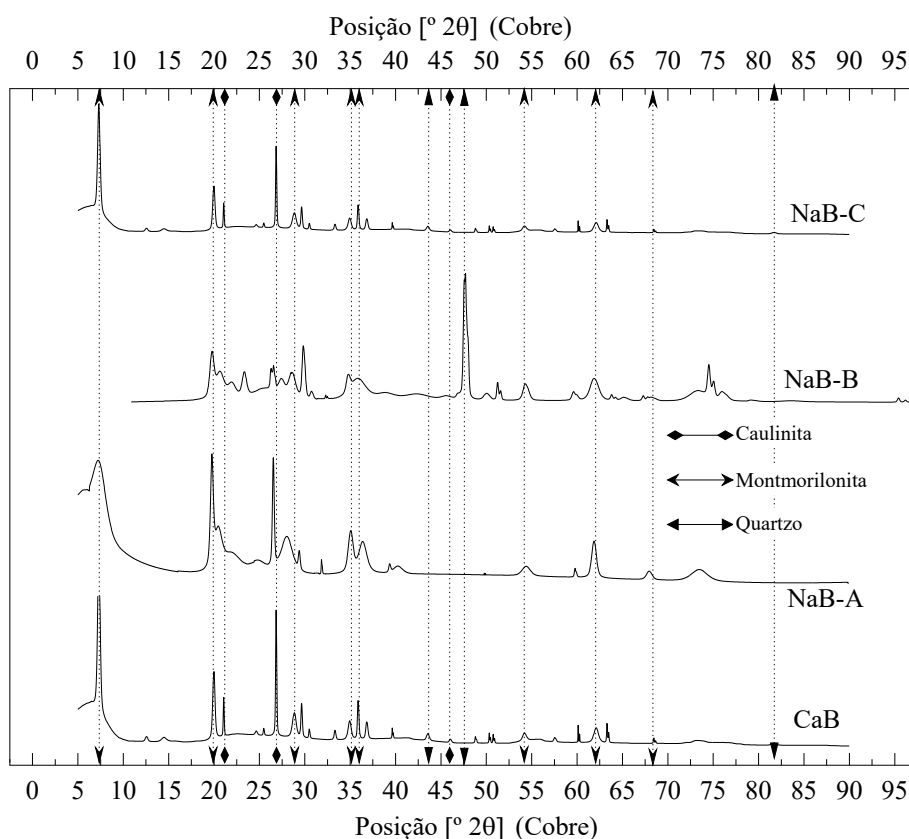


Figura 3.3 - Padrões de difração de raios-x da bentonita

Uma análise comparativa revela distinções significativas na cristalinidade e/ou concentração da montmorilonita entre as amostras. No grupo NaB, as reflexões atribuídas a este argilomineral são marcadamente mais intensas e definidas, indicativo de um maior ordenamento estrutural e/ou maior concentração. Em contrapartida, na amostra CaB, esses mesmos picos apresentam menor intensidade e maior largura à meia altura, sugerindo uma menor proporção desta fase mineral, fato que é posteriormente corroborado pela análise semiquantitativa apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição Mineralógica semiquantitativa das amostras de bentonita (CaB e NaB)

Mineral	Análise semiquantitativa (%)			
	CaB	NaB-A	NaB-B	NaB-C
Montmorilonita	51	86	78	81
Quartzo	2	14	22	19
Caulinita	47	-	-	-
Outros minerais	<1	<1	<1	<1

A divergência mais crítica entre as amostras, contudo, reside na composição das fases secundárias. O difratograma da CaB evidencia a presença de caulinita como fase secundária majoritária, identificada por reflexões agudas e bem resolvidas em $2\theta \approx 12,5^\circ$ e $25,0^\circ$. Em

contraste, estas reflexões estão ausentes nos difratogramas da NaB, que apresenta o quartzo (com picos principais em $2\theta \approx 26,6^\circ$, $50,1^\circ$ e 60°) como principal impureza cristalina. Essa diferença fundamental na mineralogia secundária é o fator distintivo chave entre os dois materiais.

A indexação das fases minerais encontra-se em concordância com a literatura. Lange et al. (2010) reportam reflexões características para a montmorilonita em $6,2^\circ$, $19,8^\circ$, $28,8^\circ$, $35,1^\circ$ e $64,1^\circ$. A reflexão basal (001, plano da superfície da camada) observada experimentalmente em $\approx 5,8^\circ$ exibe um ligeiro deslocamento em relação ao valor de referência ($6,2^\circ$), uma variação previsível e comumente atribuída a diferenças no estado de hidratação e na natureza dos cátions interlamelares da amostra no momento da análise.

As distinções mineralógicas observadas por DRX explicam diretamente as diferenças nas propriedades geotécnicas e no desempenho hidráulico esperado dos GCLs. A bentonita NaB, com teor de montmorilonita entre 78-86% e livre de fases não expansivas como a caulinita, possui potencial de inchamento em água intrinsecamente superior. Em contraste, a presença de 47% de caulinita na amostra CaB, argilomineral de baixa atividade que atua como diluente inerte, limita significativamente a capacidade de inchamento e a troca catiônica (CTC) do material.

Diversos estudos estabelecem a composição mineralógica como critério fundamental para a seleção de bentonitas destinadas a GCLs (Dohrmann, 2006; Lee *et al.*, 2005; Machado *et al.*, 2018). A preferência por bentonitas ricas em montmorilonita, como a NaB, justifica-se por suas propriedades intrínsecas: alta capacidade de absorção de água, elevado índice de plasticidade e maior CTC. Essas características promovem a formação de uma microestrutura de poros fechados e, conseqüentemente, de baixa permeabilidade.

Inversamente, um teor reduzido de montmorilonita resulta em menor potencial de inchamento (Shackelford *et al.*, 2000; Rowe, 2020; Barclay; Wireko, 2022; Keerthana; Singh; Arnepalli, 2022). Contudo, o desempenho do GCL não depende unicamente da mineralogia. Dependendo do líquido hidratante, as condições granulométricas da bentonita podem exercer uma influência superior à da própria composição química.

3.1.2 Polímeros

Foram selecionados três polieletrólitos aniônicos com funcionalidades distintas para modificar as bentonitas, além do polímero presente em um BPC comercial. A natureza aniônica foi escolhida por permitir interações favoráveis com as superfícies das partículas de argila e a expansão das cadeias poliméricas em meio aquoso. Por razões de sigilo científico, o tipo e a composição do polímero adotado não serão identificados na presente pesquisa. Dessa forma, serão nomeados aqui com polímero X, polímero Y e polímero Z.

O polímero X é de cadeia reticulada e consiste em um superabsorvente sintético com estrutura reticulada tridimensional. Sua função principal é absorver e reter grandes volumes de líquidos via gradiente osmótico, formando um hidrogel estável devido à repulsão eletrostática entre seus grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$).

O polímero Y consiste em um polímero linear, sintético, de alto peso molecular e solúvel em água. Seu caráter aniônico resulta da copolimerização de acrilamida com sal de ácido acrílico, introduzindo grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$). Funciona como um potente floculante por mecanismos de ponte. É reconhecido por reduzir significativamente a condutividade hidráulica, mesmo em soluções de alta concentração iônica.

O polímero Z é um polímero linear, semissintético, hidrofílico, biodegradável e de baixo custo. Deriva da celulose com grupos carboximetil ($-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) enxertados, que lhe conferem caráter aniônico. Atua principalmente como modificador reológico e agente floculante, formando pontes entre partículas de argila para criar agregados maiores. Foi utilizado com grau de substituição 0,9 e peso molecular 700.000 g/mol.

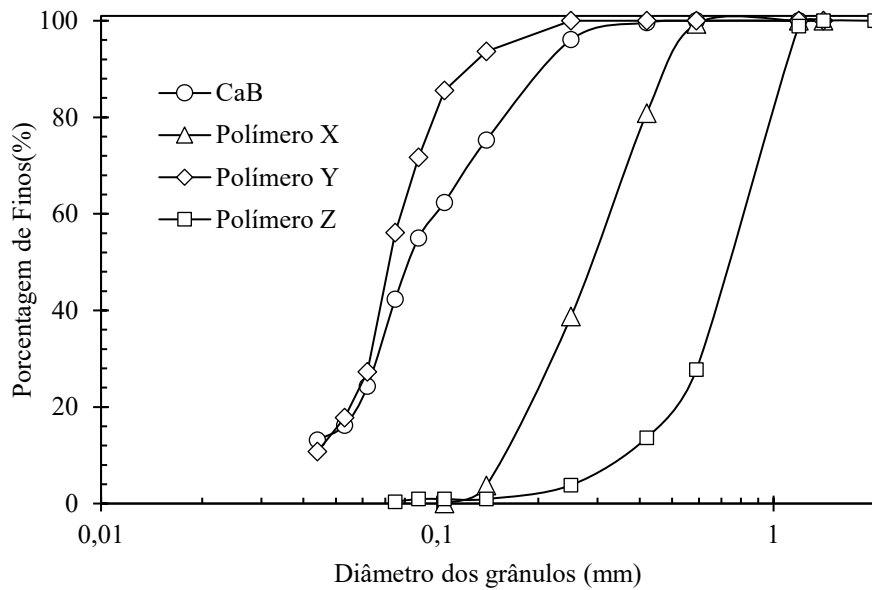


Figura 3.4 – Curvas granulométricas da CaB e dos polímeros (X, Y e Z)

A análise comparativa da distribuição granulométrica (Figura 3.4) revela diferenças no tamanho das partículas entre a bentonita (CaB) e os polímeros empregados. A bentonita CaB e o Y apresentam curvas muito próximas, indicando que possuem as granulometrias mais finas e são bastante semelhantes entre si. O X exibe uma granulometria intermediária, sendo visivelmente mais grosso que a CaB e o Y. Por fim, o Z destaca-se como o material de maior granulometria, consideravelmente mais grossa que os demais. Essa distinção granulométrica tem implicações funcionais: a maior granulometria do X pode ser vantajosa, pois suas partículas maiores podem obstruir fisicamente os macroporos da bentonita de forma mais eficaz ao se hidratarem. Já para o Z, por ser um polímero solúvel em água, sua granulometria inicial pode ser menos crítica; se ele reagir quimicamente com o líquido permeante e formar um gel viscoso ou interagir com a bentonita, sua capacidade de aglutinar as partículas de argila e reduzir a permeabilidade independe de seu tamanho inicial de partícula. A similaridade granulométrica entre CaB e Y, por outro lado, pode favorecer uma mistura inicial mais homogênea.

O polímero presente no BPC comercial de NaB-C do tipo linear e sua natureza linear foi inferida pela observação de filamentos durante a hidratação. Sua composição não foi fornecida pelo fabricante.

3.1.3 Compósitos Polímero-bentonita (BPC)

Os compósitos utilizados nos ensaios de swell index e, posteriormente, incorporados em alguns GCLs, foram preparados em laboratório pela mistura a seco da bentonita (CaB ou NaB-A) com os polímeros selecionados. O procedimento seguiu a metodologia descrita por Razakamanantsoa et al. (2012). A bentonita seca ao ar foi pesada e misturada com a quantidade correspondente de polímero(s). As misturas foram acondicionadas em recipientes fechados, agitadas manualmente (ou mecanicamente) por 5 minutos, conforme ilustrado na Figura 3.5, e deixadas em repouso (envelhecimento) por 24 horas em dessecador para garantir a homogeneização e interação inicial entre os componentes. A bentonita CaB foi utilizada sem peneiramento prévio devido à sua granulometria fina resultante do processo de ativação.



Figura 3.5 - Preparação das misturas de CaB ativada com sódio e polímeros antes e depois da homogeneização: (a) X, (b) Y e (c) Z (Próprio Autor, 2025)

Para os ensaios de swell index (SI), foram preparadas diversas formulações. Inicialmente, foram criadas misturas utilizando cada um dos três polímeros (X, Y ou Z) de forma isolada com a bentonita CaB. Para cada polímero, foram testadas cinco concentrações: 2%, 4%, 6%, 8% e 10%, calculadas em relação à massa seca da bentonita.

Adicionalmente, foram investigadas combinações de polímeros. Uma série de misturas combinou o polímero reticulado (X) com o polímero linear Y em diferentes proporções, resultando em cargas poliméricas totais que variaram entre 4% e 10%. Uma terceira série de

misturas seguiu a mesma abordagem, combinando o X com o outro polímero linear (Z), também resultando em cargas poliméricas totais entre 4% e 10%. A Tabela 3.2 detalha todas as 35 combinações específicas de polímeros e concentrações que foram preparadas e submetidas aos ensaios de SI.

Tabela 3.2 Formulações dos compósitos polímero-bentonita (BPCs) preparados com CaB e diferentes polímeros (X, Y e Z) para ensaios de Swell index (SI).

Polímeros	Detalhe das Concentrações (%)	Nº de Misturas
X	Testado individualmente nas concentrações: 2, 4, 6, 8, 10	5
Y	Testado individualmente nas concentrações: 2, 4, 6, 8, 10	5
Z	Testado individualmente nas concentrações: 2, 4, 6, 8, 10	5
X + Y	4%: X(2)+Y(2) 6%: X(4)+Y(2); X(2)+Y(4) 8%: X(6)+Y(2); X(4)+Y(4); X(2)+Y(6) 10%: X(8)+Y(2); X(6)+Y(4); X(4)+Y(6); X(2)+Y(8)	10
X + Z	4%: X(2)+Z(2) 6%: X(4)+Z(2); X(2)+Z(4) 8%: X(6)+Z(2); X(4)+Z(4); X(2)+Z(6) 10%: X(8)+Z(2); X(6)+Z(4); X(4)+Z(6); X(2)+Z(8)	10

Todas as porcentagens (%) são em relação à massa seca da bentonita CaB

Com base nos resultados dos ensaios de swell index (SI) destas misturas (analisados no Capítulo 6), foram selecionadas as cargas poliméricas específicas para a fabricação dos GCLs/BPCs utilizados nos ensaios de condutividade hidráulica. As formulações finais incluíram, por exemplo, CaB com 8% de Z (linear) e P2-NaB-A com 2% de X (superabsorvente).

3.1.4 Geocompostos bentoníticos (GCLs)

O estudo utilizou tanto GCLs comerciais quanto GCLs BPCs preparados em laboratório para avaliar a influência da mineralogia e da modificação polimérica. O grupo de GCLs comerciais incluía um produto à base de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) em pó. Este GCL era reforçado estruturalmente por agulhamento, com a camada de bentonita confinada entre um geotêxtil não tecido (utilizado como cobertura) e um geotêxtil tecido (utilizado como suporte). As propriedades físicas especificadas pelo fabricante para este GCL de CaB estão detalhadas na Tabela 3.3, e a Figura 3.6 mostra uma imagem do material utilizado nos ensaios.

Tabela 3.3 - Caracterização dos GCLs de CaB utilizadas.

Propriedades do material	CaB	Referência
Textura	Pó	Análise tátil visual
Tipo de bentonita	Cálcica ativada com sódio	Fornecedor
Presença de polímeros	não	Presença de hidrogel
Limite de liquidez (%)	351	NBR 6459
Limite de plasticidade (%)	51,3	NBR 7180
Massa específica (g/cm ³)	2,53	NBR 6458
Resistência à tração (kN/m)	11,66	ASTM D5887
Resistência ao descolamento (N/m)	657	ASTM D6496
Massa de bentonita (kg/m ²)	≥ 5	ASTM D5993
Resistência a punção (kN)	3,3	ISO 12236
Espessura (mm)	≥ 8	ISO 9863-1
Perda de fluido (ml)	22	ASTM D5891
Swell index (ml/2g)	33	ASTM D5890
Massa de geotêxtil não tecido (g/m ²)	233	ASTM D5261
Massa de geotêxtil tecido (g/m ²)	106	ASTM D5261
Condutividade hidráulica (m/s)	1,5×10 ⁻¹¹	ASTM D5887

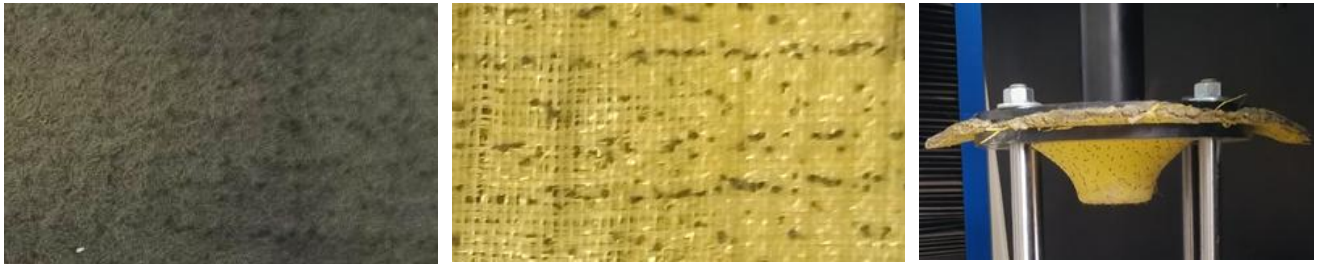


Figura 3.6 - GCL de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) e BPC CaB (Próprio Autor, 2025)

Também foram empregados outros GCLs comerciais, incluindo um à base de bentonita cálcica ativada com sódio em sua forma granular (CG-CaB) e outros à base de bentonitas sódicas naturais granulares (NaB-A, NaB-B). Todos estes eram igualmente reforçados por agulhamento entre geotêxteis tecido (suporte) e não tecido (cobertura). Incluiu-se também um geocomposto de polímero-bentonita (BPC) comercial, composto por bentonita NaB-C granular e um polímero linear não especificado, também reforçado por agulhamento. A massa de bentonita por unidade de área (MB) para a maioria destes produtos comerciais era de 5,0 kg/m², com exceção do GCL NaB-B, que possuía 3,5 kg/m². A espessura inicial variava entre 4,6 e 8 mm. As características físicas detalhadas destes GCLs comerciais adicionais não foram reavaliadas em laboratório, uma vez que foram primariamente utilizados em ensaios de condutividade hidráulica onde todos demonstraram atender ao requisito normativo de apresentar condutividade hidráulica à água inferior ou igual a 5×10⁻¹¹ m/s, conforme

estabelecido pela ASTM D5887 e pela especificação GRI-GCL3. As características dos GCLs comerciais empregados neste estudo estão resumidas na Tabela 3.4

Tabela 3.4 – Características físicas dos GCLs.

GCL	Referência GRI-GCL3	P-CaB	CG-CaB	FG-NaB-A	FG-NaB-B	CG-NaB-C
Presença de polímeros	-	não	não	não	não	sim
Resistência ao descolamento (N/m)	>350	657	801	956	433	746
Massa de bentonita (kg/m ²)	>3,5	6,3	5,2	5	3,5	5
Perda de fluido (ml)	<18	22	19	12	16	15
Swell index (mL/2g)	>24	31	33	32	32	57
Massa de geotêxtil não tecido (g/m ²)	≥ 200	233	200	200	200	200+200*
Massa de geotêxtil tecido (g/m ²)	≥ 100	106	100	120	100	-

*GCL com dois Geotexteis não tecido

É importante ressaltar que os geocompostos de polímero-bentonita (BPCs) avaliados nos Capítulos 4 (à base de CaB) e 7 (à base de CaB e NaB), sejam eles produtos comerciais ou preparados para fins dessa pesquisa seguiram as especificações comerciais, compartilham características físicas de fabricação idênticas às do GCL de CaB de referência, detalhado na Tabela 3.3. Essas características incluem o tipo de geotêxteis utilizados, a massa de bentonita por unidade de área (MB) alvo e o reforço estrutural por agulhamento. As diferenças fundamentais entre esses produtos residem, portanto, na composição do núcleo: o tipo de bentonita base (CaB, NaB granular ou NaB moída) e a presença e tipo de polímeros incorporados (cujas formulações específicas frequentemente não são divulgadas pelos fabricantes).

O primeiro grupo de GCLs formulados neste estudo são todos agulhados e foram identificados pelo padrão de nomenclatura: [Faixa granulometria]-[Tipo de bentonita]-[Carga de Polímero 1][Carga de Polímero 2]. Quatro faixas granulométricas de bentonita foram utilizadas: granular grossa (CG), granular fina (FG) e pó (P ou P2), combinadas com diferentes teores de Polímero X e/ou Y. Por exemplo, quando é utilizado apenas um polímero, a nomenclatura adiciona a concentração do polímero X pós o tipo de bentonita, como em P-CaB-X6 (CaB em pó com 6% do polímero X) ou P-CaB-Y6 (CaB em pó com 6% do polímero Y). Quando dois polímeros são empregados na mistura, ambos são indicados sequencialmente na

nomenclatura, como em FG-NaB-X3Y3, que se refere a um GCL formulado com bentonita sódica natural (NaB) de granulometria granular fina, contendo 3% de cada polímero. Na ausência de polímeros, a nomenclatura inclui apenas a granulometria e o tipo de bentonita. Duas granulometrias distintas de bentonita em pó foram empregadas neste estudo: a bentonita P, com um D_{50} médio entre 0,07 e 0,09 mm, e a bentonita P2, com um D_{50} de 0,05 mm. Conforme demonstrado nas amostras P-NaB-X3Y3 e P2-NaB-X3Y3. As nomenclaturas em função das variações granulométricas são fundamentais para a diferenciação dos GCLs analisados. As características de cada GCL, incluindo diâmetro medido, carga polimérica e capacidade troca catiônica (CTC), estão detalhadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Massa de bentonita por área do GCL, teor de polímero, SI (swell index), concentrações de cátions ligados no complexo de troca e CTC (Capacidade de Troca Catiônica) do BPC

GCL	Massa seca de bentonita (g/m ²)	D_{50} (mm)	LOI (%)	Carga polimérica (%)	Fração molar de cátions ligados				CTC (cmol ⁺ /kg)
					Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
P-CaB	6291,25	0,09	1,30	-	0,65	0,21	0,10	0,04	63,07
CG-CaB	5256,83	1,42	1,42	-	0,65	0,21	0,10	0,04	63,07
FG-NaB	5078,34	0,35	1,06	-	0,50	0,37	0,09	0,04	81,79
P-CaB-Y6	6283,44	0,08	7,41	6,11	-	-	-	-	-
P-CaB-X6	6442,67	0,08	7,32	6,02	-	-	-	-	-
P-CaB-X3Y3	6253,71	0,08	7,34	6,04	-	-	-	-	-
FG-NaB-X3Y3	10441,4	0,28	7,14	6,08	-	-	-	-	-
P-NaB-X3Y3	6131,84	0,07	7,21	6,15	-	-	-	-	-
P2-NaB-X3Y3	6463,05	0,05	6,93	5,95	-	-	-	-	-

Como os GCLs P-CaB e CG-CaB foram produzidos com a mesma bentonita, os ensaios de caracterização química foram realizados apenas para a formulação P-CaB e assumidos como representativos para ambos. Nas últimas colunas da Tabela 3.5 são descritas as CTCs para os dois tipos de bentonitas do estudo, conforme os procedimentos da ASTM D7503. O valor de CTC obtido foi de 63,07 cmol⁺/kg, refletindo a capacidade da argila em adsorver cátions. As frações molares dos cátions ligados foram de 0,65 para Na⁺, 0,21 para K⁺, 0,10 para Ca²⁺ e 0,04 para Mg²⁺ (ASTM D7503), indicando predominância de cátions monovalentes e compatibilidade com um comportamento expansivo moderado. Em contraste, o GCL FG-NaB, formulado com bentonita sódica natural, apresentou maior CTC (81,79 cmol⁺/kg), sugerindo maior proporção de montmorilonita sódica. Sua composição iônica superficial incluiu 0,50 de

Na⁺ e 0,37 de K⁺, com menores teores de Ca²⁺ (0,09) e Mg²⁺ (0,04), refletindo um sistema mais equilibrado entre cátions monovalentes e menor presença de divalentes.

O segundo grupo de GCLs consiste em dois BPCs preparados em laboratório: P-CaB com 8% de polímero Y e P2-NaB-A moída com 2% de polímero X. Ambos possuem 5,0 kg/m² de massa de bentonita e, diferentemente dos comerciais, não são reforçados por agulhamento. Para identificar especificamente estes BPCs não reforçados, adotou-se a nomenclatura [Tipo de Bentonita]-[Polímero][Carga Polimérica (%)]. Desta forma, eles são denominados P-CaB-Y8 e P2-NaB-A-X2, respectivamente.

O processo de preparação dos BPCs laboratoriais (ilustrado na Figura 3.7) envolveu a mistura a seco dos componentes, que foi então depositada e espalhada uniformemente sobre o geotêxtil tecido dentro de um molde circular de 100 mm de diâmetro. Após a cobertura com o geotêxtil não tecido, as laterais do composto foram umedecidas com água deionizada para promover a selagem periférica e garantir a contenção do material ao se retirar o molde.

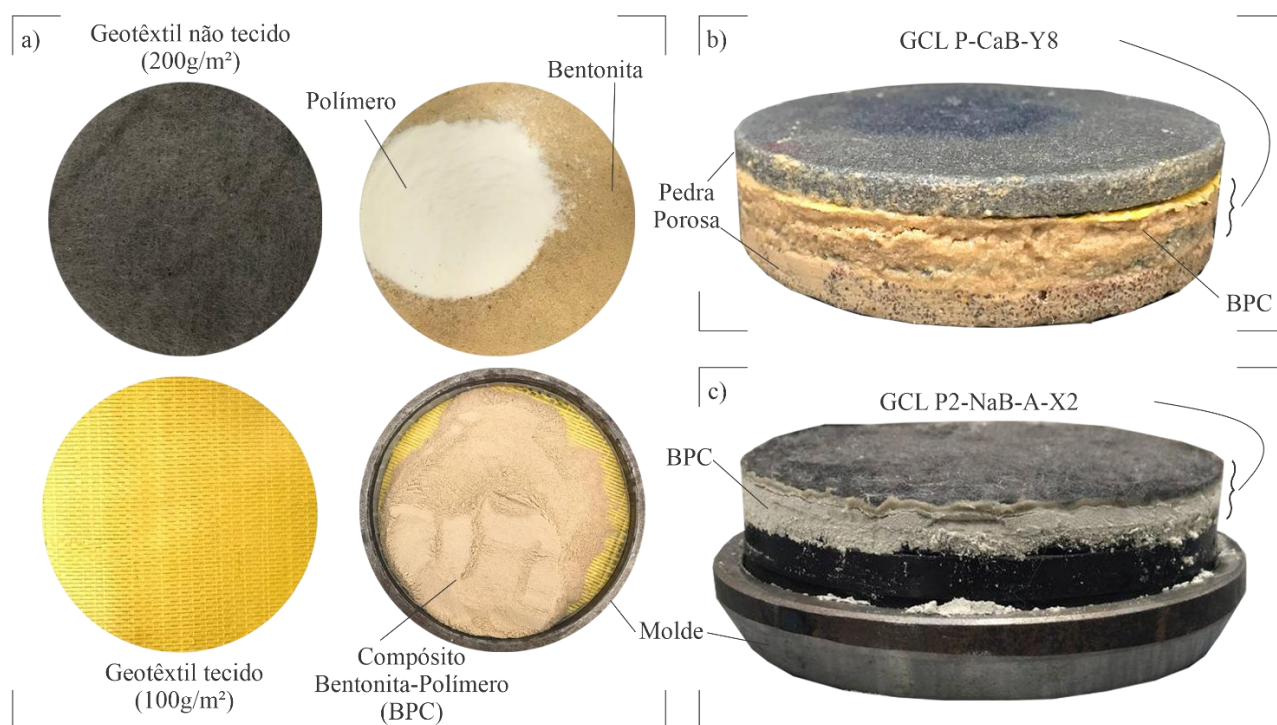


Figura 3.7 – Etapas da preparação em laboratório dos BPCs: (a) processo de montagem e aspecto final das amostras de BPC, (b) P-CaB com 8% de Y (Y8) e (c) P2-NaB-A com 2% de X(X2) (Próprio Autor, 2025).

3.1.5 Líquidos permeantes

Uma variedade de líquidos foi selecionada para os ensaios de swell index e condutividade hidráulica, visando abranger um amplo espectro de condições químicas relevantes para aplicações em mineração e avaliar a compatibilidade dos GCLs e BPCs. A seleção incluiu água deionizada (DI) como referência neutra e de força iônica nula, soluções químicas com pHs extremos ou alta concentração de cátions específicos, e lixiviados representativos de diferentes processos de mineração. A escolha dos efluentes de mineração (ouro, cobre, bauxita e zinco) baseou-se na importância econômica desses minérios nas escalas nacional e mundial, conforme dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) entre o primeiro trimestre de 2021 e o primeiro trimestre de 2025, que destacam a relevância do ferro (inerte), ouro, cobre, zinco e bauxita.

No laboratório, foram preparadas soluções químicas específicas a fim de isolar efeitos e simular ambientes extremos. Utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) 1M para simular um ambiente hiperalcalino ($\text{pH} \approx 14$). Adicionalmente, o cloreto de cálcio (CaCl_2) em diversas concentrações (50, 100, 250 e 500 mM) para avaliar o impacto isolado de cátions divalentes em diferentes níveis de força iônica. A faixa de concentrações de CaCl_2 foi selecionada para investigar o impacto da concentração de cátions divalentes no inchamento e na condutividade hidráulica, sendo as soluções de 50 e 100 mM classificadas como de concentração moderada e as de 250 e 500 mM como de alta concentração.

O intuito desta seleção foi tanto investigar a influência da concentração de cátions divalentes nos GCLs modificados com polímeros (GCLs BPC) , quanto analisar as diferenças de comportamento em relação aos GCLs sem aditivos poliméricos e com diferentes distribuições granulométricas. Sabe-se que o inchamento e a condutividade hidráulica das bentonitas são fortemente influenciados pela concentração de Ca^{2+} (Scalia; Benson, 2017; Yoon *et al.*, 2022; Li; Zhao; Tian, 2024). Tian et al. (2019) observaram que, à medida que a concentração de CaCl_2 ultrapassa 50 mM, a condutividade hidráulica dos GCLs de NaB pode aumentar em ordens de magnitude (de 10^{-8} a 10^{-7} m/s), especialmente para GCLs de NaB com granulometria grossa ($D_{30}=0,6$ mm e $D_{60}=1$ mm).

As soluções de CaCl_2 foram preparadas por dissolução de CaCl_2 anidro com pureza de 99% (massa molar de 110 g/mol) em água DI, com concentrações variando de 50 a 500 mmol/L. A determinação das concentrações foi realizada com base na massa de soluto dissolvida por volume de solvente. As propriedades físico-químicas das soluções, incluindo condutividade elétrica (CE) e pH, foram monitoradas para garantir reprodutibilidade experimental e controle da química do meio. As medições de CE foram realizadas com uma sonda de quatro eletrodos (Orion, modelo de célula de condutividade), enquanto o pH foi determinado com sensor eletroquímico calibrado. A Tabela 3.6 apresenta um resumo das características químicas mensuradas das soluções utilizadas nos ensaios.

Tabela 3.6 - Propriedades químicas das soluções permeantes usadas no estudo

Solução permeante	Concentração da solução (mM)	Concentração de soluto (mM)		Condutividade elétrica (S/m)	pH	Força iônica (mM)
		Cl^-	Ca^{2+}			
Água DI	NA	–	–	0,0001	7,0	0
CaCl_2	50	103,9	52,2	1,09	6,5	150
	100	225,0	113,0	2,48	6,5	300
	250	502,0	251,0	3,91	6,4	750
	500	1004,09	502,05	7,96	6,8	1500

Os lixiviados de mineração incluíram amostras in natura, coletadas diretamente de operações de mineração de cobre e ouro, e soluções sintéticas preparadas em laboratório para simular quimicamente os lixiviados de ouro, bauxita e zinco. As composições alvo para os lixiviados sintéticos foram baseadas em caracterizações químicas da literatura ou de amostras reais (Tabela 3.7 e Tabela 3.8).

Tabela 3.7 - Caracterização Química de Referência (zinco) e in natura (cobre e ouro) de lixiviados/Rejeitos de Mineração

Parâmetro	Unidade	Zinco (Silva, 2008)	Ouro (Silva <i>et al.</i> , 2004)	Cobre (in natura) (Nascimento, 2019)
Al	mg/L	3900	540,7	<10 (como Al ³⁺ em cmolc)
Ca	cmolc dm ⁻³	-	-	2,2 ± 0,42
Cd	mg/L	0,1	-	-
Cl	mg/L	-	4578,6	-
Cr	mg/L	30	-	-
Cu	mg/L	1	147,3	36,35 ± 9,2
Fe	mg/L	1260	63,3	564,8 ± 135
K	mg/L	260	-	593,7 ± 90,3
Mg	mg/L	350	-	15 (calculado de cmolc)*
Mn	mg/L	50	49,7	59,9 ± 17,9
P	mg/L	60	186,4	187,4 ± 122
Pb	mg/L	3000	-	-
S (Sulfato)	mg/L	9260	-	-
S (Total)	mg/L	10600	-	105 ± 7,3
SiO ₂	mg/L	10950	-	-
Ti	mg/L	400	-	-
Zn	mg/L	15970	-	0,8 ± 0,01
B	mg/L	-	-	0,7 ± 0,29
CTC	cmolc dm ⁻³	-	-	4,1 ± 0,28

*Valor aproximado, convertido de 0,15 cmolc dm⁻³ assumindo Mg²⁺ como principal contribuinte.

Tabela 3.8 - Composição química da lama vermelha (rejeito de bauxita) sem tratamento e da lama tratada termicamente a 500°C, modificado de Antunes et al., (2010)

Parâmetro	(LV) Lama vermelha sem tratamento (%)	(LV500) Lama vermelha calcinada a 500°C (%)
Al ₂ O ₃	22,87	24,32
Fe ₂ O ₃	27,04	28,97
SiO ₂	19,19	20,76
TiO ₂	2,98	3,22
CaO	2,17	2,33
Na ₂ O	8,01	7,97
MnO	0,16	0,17
MgO	0,04	0,04

A preparação das soluções sintéticas envolveu a dissolução de reagentes químicos específicos (sais metálicos, ácidos ou bases) em água deionizada para atingir as concentrações iônicas desejadas, seguida de ajuste de pH quando necessário. O cálculo das massas de reagentes baseou-se na massa molecular do íon desejado e do reagente utilizado, como exemplificado na Tabela 3.9 para a solução sintética de ouro. O processo de preparação, ilustrado na Figura 3.8,

incluiu pesagem precisa dos reagentes, solubilização com agitação (magnética ou ultrassônica), ajuste do volume final com água deionizada e medição do pH.

Tabela 3.9 - Reagentes utilizados na preparação de uma solução sintética que simule lixiviado de ouro

Reagente	Peso Molecular do reagente (g)	Massa molecular do Íon (g)	Íon	Concentração (g/L)	Massa de Reagente (g)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	26	Al	0,540729	7,80
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	63,54	Cu	0,147345	0,58
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	54,84	Fe	0,063298	0,47
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	380,12	30,97	P	0,18642	2,29
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,02	54,94	Mn	0,049734	0,15
NaCl	58,44	35,45	Cl	4,5786	7,55

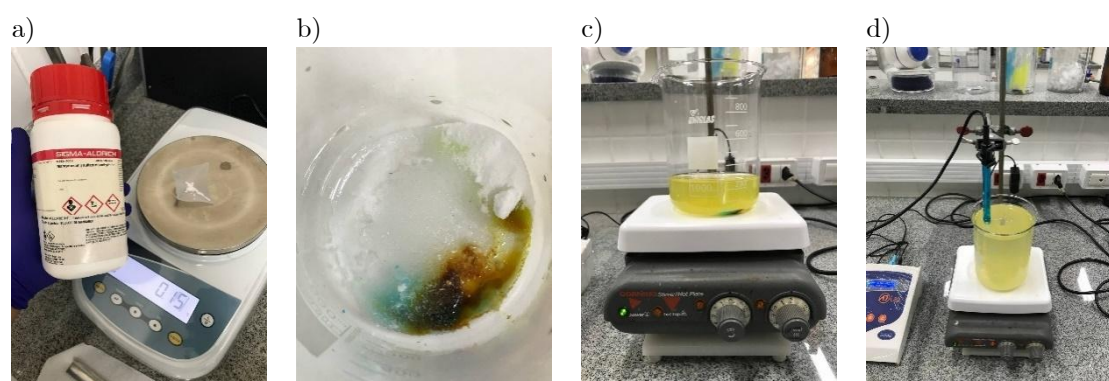


Figura 3.8 - Preparação da solução sintética que simula lixiviado de ouro: (a) pesagem de $\text{MnO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) todos os reagentes já pesados; (c) solubilização dos reagentes em água deionizada e (d) medida de pH (Próprio Autor, 2025).

Foram separadas massas dos reagentes específicos de modo a preparar 1 litro das soluções sintéticas representativas dos lixiviados de ouro, bauxita e zinco. O procedimento de preparação envolveu a dissolução desses reagentes em água deionizada, seguida por agitação para homogeneização. Após a dissolução, as soluções sintéticas foram mantidas em repouso por um período de 24 horas. Subsequentemente, foram filtradas para separar quaisquer sólidos precipitados que pudessem ter se formado, isolando assim a fase aquosa. Esta etapa de filtração foi realizada para garantir que os ensaios avaliassem predominantemente os efeitos químicos dos íons dissolvidos, minimizando a interferência de partículas sólidas. A composição química final resultante para as soluções sintéticas utilizadas (ouro, bauxita e zinco) está resumida na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Composição química dos lixiviados sintéticos

Reagente	Ouro (mg/L)	Bauxita (mg/L)	Zinco (mg/L)
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7800	800	54220
Al ₂ O ₃	-	-	-
CaO	-	-	-
CuSO ₄ ·5H ₂ O	580	-	-
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	470	-	9120
KCl	-	-	500
MgO	-	-	580
MnSO ₄ H ₂ O	150	-	16290
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	2290	-	740
NaOH	-	30000	-
NaCl	7550	-	-
Pb(NO ₃) ₂	-	-	3230
SiO ₂	-	-	10950
TiO ₂	-	-	670
ZnO	-	-	19880

Todas as soluções permeantes foram caracterizadas quanto ao pH e condutividade elétrica (CE) antes e durante os ensaios. A composição iônica detalhada, juntamente com a força iônica (I) e a abundância relativa de cátions monovalentes e multivalentes (RMD), são apresentadas nas tabelas dos capítulos de resultados.

O inchamento osmótico e a condutividade hidráulica de materiais bentoníticos são predominantemente governados pela força iônica (I) e pela RMD. A força iônica (Eq. 3.1Eq. 3.1) quantifica a concentração total de íons em solução, onde c_i é a concentração molar e z_i é a valência do íon i . A RMD (Eq. 3.2) compara a molaridade total de cátions monovalentes (M_M) com a de cátions multivalentes (M_D). Estes parâmetros são cruciais para interpretar a interação química entre os GCLs e os líquidos permeantes.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i \quad \text{Eq. 3.1}$$

Em que:

I – Força iônica (M)

c_i – Concentração molar do i -ésimo íon

z_i – Valência do i -ésimo íon

$$RMD = \frac{M_M}{\sqrt{M_D}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Em que:

RMD – Abundância relativa de cátions monovalentes e polivalentes

M_M – Molaridade total dos cátions monovalentes

M_D – Molaridade total dos cátions polivalentes na solução permeante

3.2 Métodos Experimentais

Esta seção descreve os procedimentos laboratoriais empregados para caracterizar as propriedades físicas, químicas, mineralógicas e hidráulicas das bentonitas, dos compósitos polímero-bentonita (BPCs) e dos geocompostos bentoníticos (GCLs), bem como para monitorar as interações com os líquidos permeantes.

3.2.1 Caracterização Física e Geotécnica

As propriedades índice e físicas fundamentais das bentonitas e GCLs de CaB foram determinadas seguindo normas técnicas brasileiras (NBR) e internacionais (ASTM, ISO). A análise granulométrica das bentonitas foi realizada por peneiramento mecânico, conforme a norma ASTM D6913. A massa específica real dos sólidos foi determinada segundo a NBR 6458, enquanto os limites de liquidez e plasticidade seguiram as NBR 6459 e NBR 7180, respectivamente. A Figura 3.9 ilustra parte desses ensaios de caracterização.

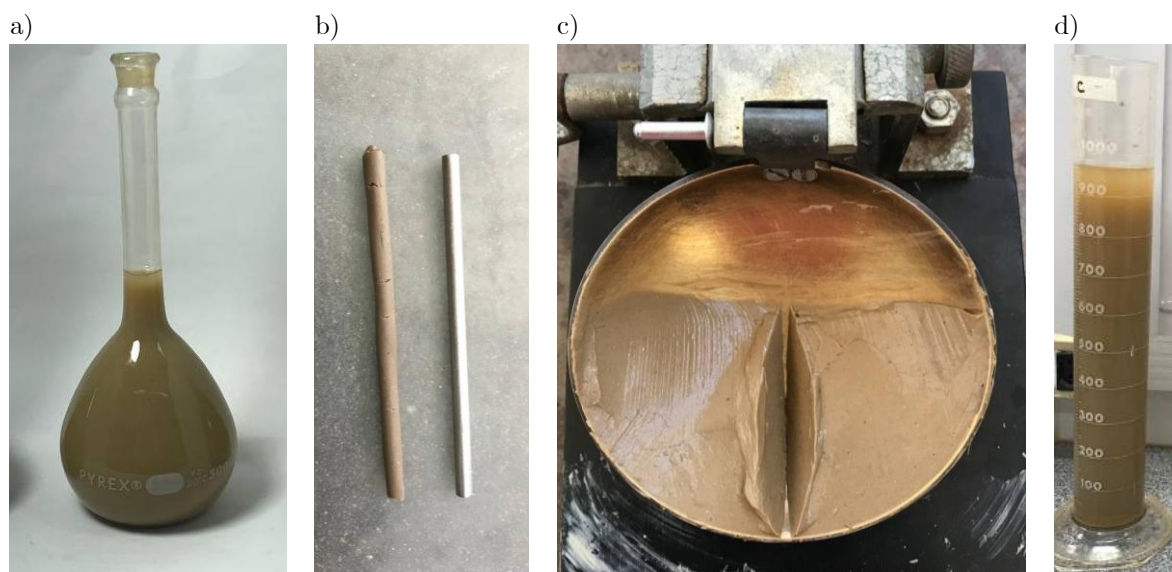


Figura 3.9 - Ensaios de caracterização da bentonita cálcica: (a) massa específica real dos sólidos; (b) limite de plasticidade; (c) limite de liquidez e (d) sedimentação (Próprio Autor, 2025).

As propriedades físicas dos GCLs foram verificadas, incluindo a massa de bentonita por unidade de área (MB) conforme ASTM D5993, a espessura segundo ISO 9863-1, a resistência à tração conforme ASTM D6768, a resistência ao descolamento por ASTM D6496, e a resistência à punção por ISO 12236.

3.2.1.1 Índice de Swell index (SI)

O índice de swell index (SI) foi determinado para avaliar o potencial de expansão das bentonitas e BPCs em contato com os diferentes líquidos, seguindo a norma ASTM D5890. Este ensaio fornece um indicador preliminar da compatibilidade química. O procedimento padrão consiste em adicionar gradualmente 2 g de bentonita seca em incrementos de 0,1 g a cada 10 minutos em uma proveta de 100 mL contendo 90 mL do líquido de ensaio, completando o volume para 100 mL e registrando o volume inchado após 24 horas. Para os compósitos polímero-bentonita (BPCs), contudo, adotou-se a metodologia proposta por Wireko et al. (2020), que omite a etapa de peneiramento prévio da amostra. Esta adaptação visa evitar a segregação do polímero durante o peneiramento, que poderia levar a resultados não representativos, como demonstrado na Figura 3.10

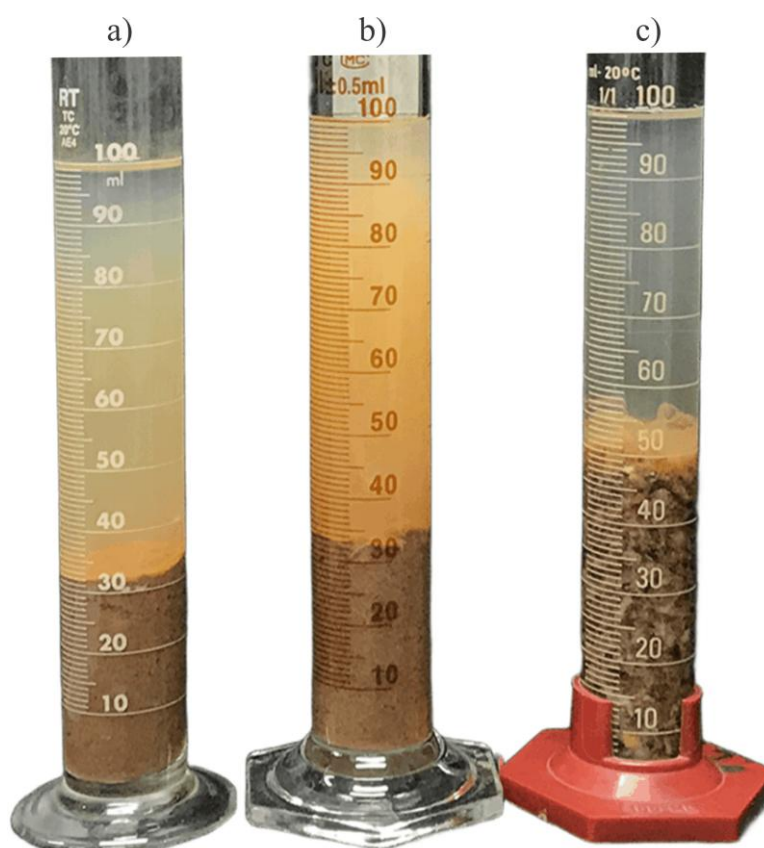


Figura 3.10 - Demonstração da segregação do polímero em ensaios de SI do BPC NaB-C em água deionizada, comparando diferentes preparações: (a) Peneiramento padrão ASTM D5890; (b) Fração passante na peneira n^o 100; (c) Fração retida na peneira n^o 100. Os resultados distintos justificam o método sem peneiramento para BPCs (Próprio Autor, 2025).

3.2.1.2 Perda de Fluido

A capacidade da bentonita de formar uma camada filtrante de baixa permeabilidade sob pressão foi avaliada pelo ensaio de perda de fluido, seguindo a norma ASTM D5891. Este método serviu como um índice da qualidade da bentonita para GCLs, embora não seja aplicável a argilas modificadas com polímeros.

O procedimento iniciou com a preparação da amostra. Quando bentonitas granulares foram utilizadas, elas foram moídas até que 100% passassem pela peneira de malha 100 (150 μm) e um mínimo de 65% passasse pela peneira de malha 200 (75 μm). Uma massa de $22,50 \pm 0,01$ g da bentonita moída (com umidade de recebimento (12-15%)) foi pesada.

Em seguida, 350 ± 5 mL de água reagente (condutividade $\leq 1,0$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) foram medidos e colocados no copo de mistura de alta rotação (aprox. 11.000 rpm). A bentonita pesada foi adicionada lentamente à água (~ 30 s) enquanto o misturador estava ligado. A mistura foi agitada por $5 \pm 0,5$ minutos. O copo foi então removido, suas paredes foram raspadas com uma espátula para reincorporar qualquer material aderido, e a mistura continuou por um tempo total acumulado de $20 \pm 0,1$ minutos, com possíveis raspagens intermediárias.

A suspensão de bentonita foi então envelhecida por um mínimo de 16 horas em um recipiente coberto ou selado à temperatura ambiente. Após o envelhecimento, a suspensão foi agitada vigorosamente para quebrar o gel formado e, em seguida, foi novamente agitada no misturador por $5 \pm 0,5$ minutos.

Imediatamente após a nova agitação, a suspensão foi vertida na célula seca do equipamento de perda de fluido (prensa de filtro API), que havia sido previamente montada com o papel filtro especificado (Whatman No. 50, S&S No. 576, ou equivalente) sobre o suporte, conforme a Figura 3.11a. A célula foi fechada, colocada no suporte da prensa, a válvula de alívio foi fechada, e um cilindro graduado foi posicionado sob o dreno.

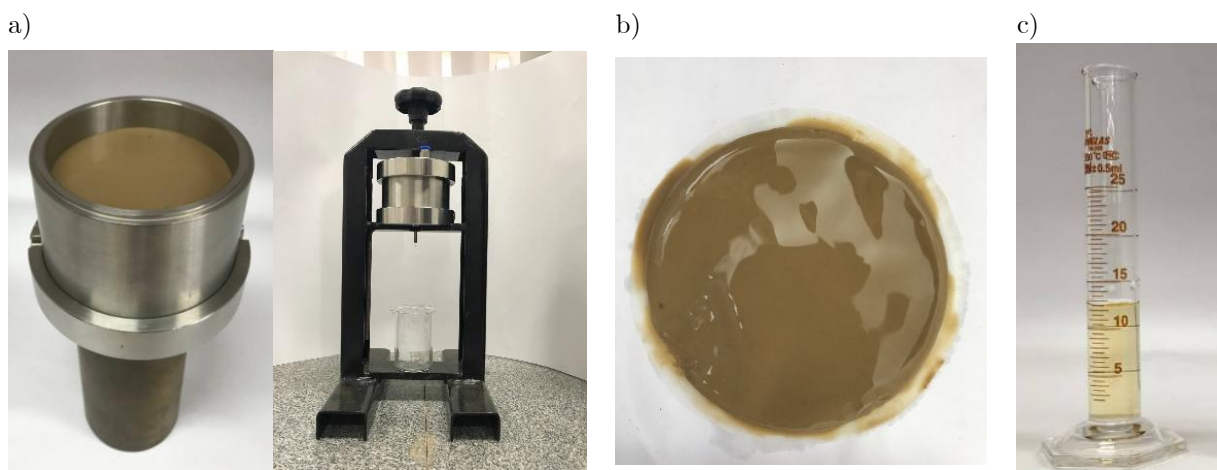


Figura 3.11 - Perda de fluido para CaB ativada com sódio: (a) equipamento e célula de pressão; (b) cake de CaB após o ensaio e (c) líquido coletado durante o ensaio (Próprio Autor, 2025).

Dois cronômetros foram ajustados para 7,5 minutos e 30 minutos. Ambos foram iniciados simultaneamente à aplicação de uma pressão de 100 ± 2 psi (aproximadamente 690 kPa) na célula, processo que foi concluído em menos de 15 segundos. Após exatamente $7,5 \pm 0,1$ minutos, o primeiro cilindro graduado e qualquer líquido aderente ao dreno foram removidos e descartados. Imediatamente, um cilindro graduado limpo e seco foi colocado sob o dreno para coletar o filtrado durante os próximos $22,5 \pm 0,1$ minutos, até que o segundo cronômetro (30 minutos totais) terminasse. Este procedimento visou descartar a perda inicial irregular (“spurt loss”).

O volume de filtrado coletado no segundo cilindro (nos últimos 22,5 minutos) foi registrado. O valor da “Perda de Fluido” foi então calculado como o dobro deste volume medido (Eq. 3.3), expresso em mililitros. A Figura 3.11 ilustra o equipamento e o resultado típico do ensaio realizado.

$$\text{Perda de Fluido (mL)} = 2 \times (\text{Volume coletado nos últimos 22,5 min}) \quad \text{Eq. 3.3}$$

3.2.2 Caracterização mineralógica e química

Foram realizados ensaios para identificar a composição mineralógica das bentonitas, quantificar sua capacidade de troca catiônica, determinar o teor de polímero nos BPCs e avaliar as alterações químicas após a permeação.

3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A composição mineralógica das amostras de bentonita foi investigada por difração de raios X (DRX) para identificar as fases cristalinas presentes, com foco na montmorilonita e minerais associados a fases secundárias. As análises foram realizadas predominantemente em um difratômetro com fonte de radiação Cu K α (40 kV, 25 mA) e geometria Bragg-Brentano (θ - θ). Uma amostra específica (NaB-B) foi analisada em equipamento distinto com anodo de Molibdênio (Mo K α), sendo os ângulos 2θ convertidos numericamente para a escala de Cobre para permitir a comparação. As amostras foram analisadas sem moagem prévia, sob condições controladas de temperatura (20°C) e umidade relativa (52%). A identificação das fases minerais foi feita comparando os picos de difração obtidos com padrões da literatura. Uma análise semiquantitativa também foi realizada para estimar as proporções das fases majoritárias

3.2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Cátions Trocáveis

A capacidade de troca catiônica (CTC) e a composição inicial dos cátions trocáveis (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) nas bentonitas foram determinadas seguindo a norma ASTM D7503. O procedimento envolveu a extração dos cátions trocáveis utilizando uma solução de acetato de amônio. As concentrações de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ no extrato foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O íon amônio (NH₄⁺) adsorvido durante a extração foi quantificado pelo método de Kjeldahl para determinar a CTC total. Os resultados foram utilizados para calcular a CTC total e as frações molares de cada cátion no complexo de troca inicial das bentonitas cálcicas ativadas com sódio e as naturalmente sódicas sem a presença de polímeros.

3.2.2.3 Ensaio de adsorção (ensaio de batelada)

A adsorção de Ca²⁺ aos componentes minerais e (ou) poliméricos das amostras de bentonitas extraídas dos GCLs, após o término do ensaio de condutividade hidráulica, foi avaliada por meio de ensaios em batelada, em conformidade geral com um procedimento padronizado para estimar a adsorção de substâncias químicas em solos, conforme o método

descrito na ASTM D3987-12. Inicialmente, foi pesado 1 ± 0.1 g da amostra e então transferida para o frasco de lixiviação. Foi adicionada uma quantidade de água DI, equivalente a 20 vezes a massa da amostra. O frasco foi fechado com fita de PTFE para evitar vazamentos e mantido sob agitação durante 18 ± 2 horas, à temperatura de até 25°C , com uma rotação de 30 ± 2 rpm no agitador rotatório. Durante a agitação, foi monitorado o possível aumento de pressão interna, com o frasco sendo aberto após períodos de 15 minutos, 30 minutos e 1 hora. Após o tempo de agitação a amostra foi em centrifugadas a 1500 rpm por 30 minutos, e em seguida filtrada a vácuo utilizando o equipamento adequado, trocando o filtro, quando necessário, para facilitar a filtração.

As concentrações de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ no sobrenadante filtrado a vácuo foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e comparada à concentração dos mesmos cátions em uma amostra controle que não foi exposta à solução de CaCl_2 . Essa análise teve como objetivo avaliar a compatibilidade química do GCL BPC, atribuindo-a à capacidade do polímero presente no material de reter cátions provenientes do lixiviado (Wireko *et al.*, 2022).

3.2.2.4 Perda de massa por Ignição (LOI)

O teor de polímero nos compósitos polímero-bentonita (BPCs) foi determinado através do ensaio de perda massa por ignição (LOI), seguindo as recomendações da norma ASTM D7348. Este método foi utilizado tanto para quantificar a carga polimérica inicial nas amostras quanto para estimar a quantidade de polímero remanescente após os ensaios de condutividade hidráulica, permitindo inferir a ocorrência de eluição. Pequenas amostras (aprox. 3 g) dos BPCs foram primeiramente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até massa constante. Em seguida, foram aquecidas a $550 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas em um forno mufla. O mesmo procedimento foi realizado nas amostras de bentonita pura (sem polímero) correspondentes a cada BPC. Assumiu-se que apenas os aditivos poliméricos eram completamente combustíveis nessas condições, enquanto a perda de massa da bentonita pura estaria relacionada a água estrutural ou outros componentes voláteis. A porcentagem de polímero na amostra de BPC foi então calculada subtraindo-se o valor de LOI (%) obtido para o BPC do valor de LOI (%) obtido para o bentonita pura. Para

avaliar a eluição, amostras foram coletadas de três pontos dos corpos de prova após a permeação, o LOI foi determinado, e a carga residual de polímero foi calculada pela diferença entre o LOI inicial do BPC (ajustado pela bentonita pura) e o LOI final (também ajustado pela bentonita pura correspondente pós-ensaio, se aplicável).

$$LOI(\%) = \left(\frac{(m_i - m_f) - \Delta m_e}{m_i - m_e} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 3.4}$$

Em que:

m_e - Massa inicial do cadinho,

m_i - Massa inicial (amostra+cadinho) após secagem

m_f - Massa final (amostra+cadinho) após ignição,

Δm_e - Variação de massa do cadinho vazio.

3.2.3 Ensaio de condutividade hidráulica em água deionizada

A condutividade hidráulica à água foi determinada utilizando permeômetros de parede flexível, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D5887. Corpos de prova com 100 mm de diâmetro foram submetidos a uma fase inicial de consolidação e saturação por 48 horas. Durante esta fase, aplicou-se uma tensão total na célula de 550 kPa e uma contrapressão de 515 kPa. Concluída a saturação, a permeação foi iniciada com água deionizada e de-aerada, elevando-se a pressão de influente para 530 kPa. Isso resultou em uma diferença de pressão constante de 15 kPa através da amostra e uma tensão efetiva média de 27,5 kPa. O ensaio foi considerado concluído quando os critérios de término foram satisfeitos, notadamente quando a razão entre o fluxo de entrada e o de saída permaneceu entre 0,75 e 1,25 por pelo menos três medições consecutivas.

3.2.4 Ensaio de condutividade hidráulica em líquidos incompatíveis

Em líquidos quimicamente agressivos a condutividade hidráulica (k) dos GCLs e BPCs foi determinada utilizando permeômetros de parede flexível, seguindo primordialmente os procedimentos da norma ASTM D6766, específica para avaliação com soluções potencialmente incompatíveis, mas adaptando as pressões de confinamento e saturação conforme a norma ASTM D5887 e a GRI-GCL3 para simular uma condição potencialmente mais crítica de baixo confinamento.

3.2.4.1 Equipamento e Montagem

Os ensaios foram conduzidos em permeômetros de parede flexível projetados e construídos conforme as diretrizes da ASTM D6766, com materiais compatíveis com os líquidos agressivos testados. O sistema hidráulico era do tipo carga constante (Método A da ASTM D6766), capaz de manter as pressões aplicadas com a precisão requerida pelas normas ($\pm 5\%$). O equipamento incluía sistemas para aplicação e controle da pressão celular, contrapressão e pressão hidráulica diferencial (influyente/efluente), além de dispositivos para medição de fluxo (buretas graduadas/columnas) e pressão (manômetros/transdutores). O sistema foi projetado para permitir a desaeração das linhas. A Figura 3.12 ilustra o projeto e a montagem do sistema utilizado, incluindo a célula de permeação (maior câmara da figura), os reservatórios (câmaras menores e posicionadas nas laterais) e o painel de controle de pressão representado pelas buretas graduadas na parte superior da Figura 3.12.

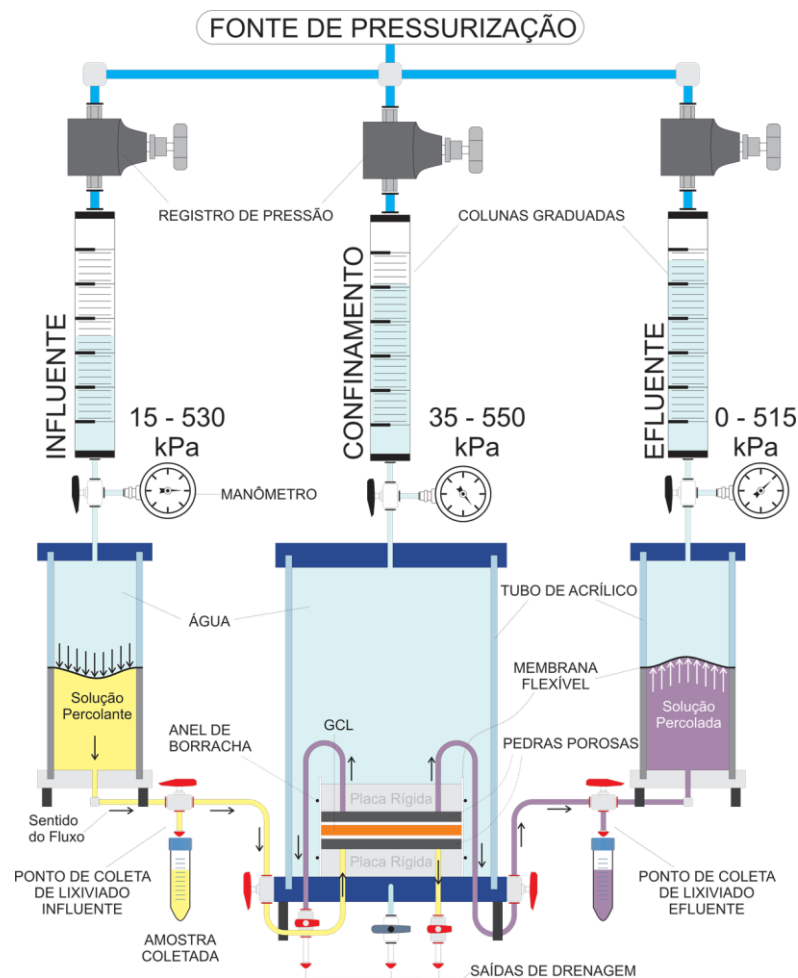


Figura 3.12 - Croqui de um típico permeômetro de paredes finas (conforme estabelecido pela ASTM D6766) (Próprio Autor, 2025).

Os corpos de prova (CPs) circulares, com diâmetro nominal de 100 mm (variando entre 98 e 102 mm), foram cuidadosamente cortados das amostras de GCL/BPC. A Figura 3.13 mostra o procedimento de montagem do permêmetro. Para a montagem, o corpo-de-prova foi posicionado entre duas pedras porosas de alta permeabilidade (compatíveis com o permeante) (Figura 3.13a) e dois discos de papel filtro (Whatman No. 1 ou equivalente), previamente saturados no líquido de hidratação inicial (água DI ou solução teste). O conjunto (pedras porosas, filtros, corpo-de-prova) foi então envolvido por uma membrana flexível de látex ou material compatível (diâmetro não esticado entre 90-95% do diâmetro do corpo-de-prova), selada nas partes inferior e superior (top cap) com anéis de vedação (O-rings), conforme ilustrado na Figura 3.13b e c. A célula do permêmetro foi montada e preenchida com água deaerada. As linhas hidráulicas foram conectadas, garantindo a remoção de bolhas de ar (Figura 3.13d).

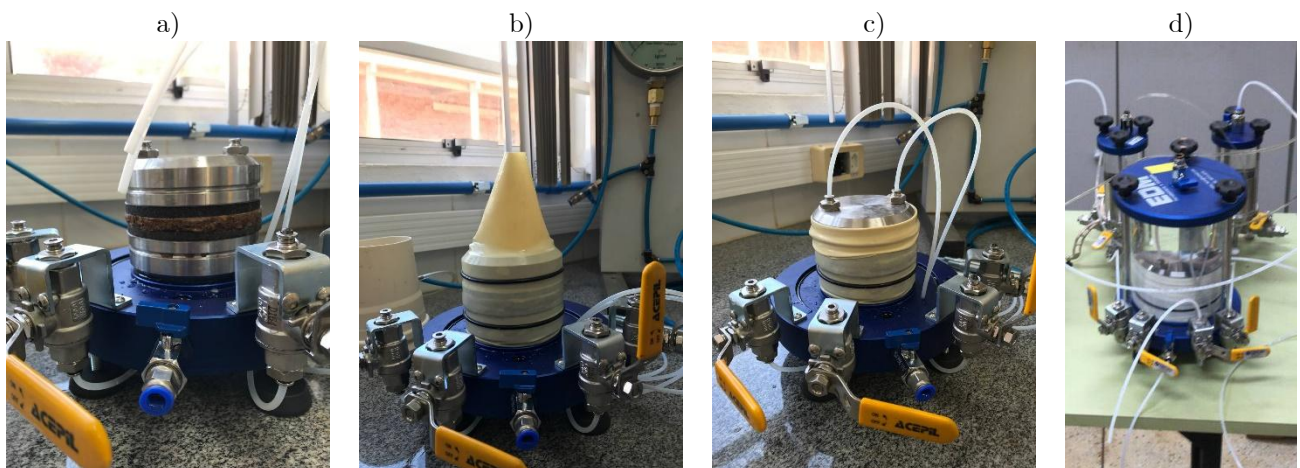


Figura 3.13 - Conjunto triaxial do permêmetro de paredes flexíveis: (a) montagem do corpo-de-prova entre duas pedras porosas; (b) conjunto com membrana flexível e anéis de vedação; (c) conjunto com os canais de permeação acoplados; e (d) câmara pressurizada (Próprio Autor, 2025).

3.2.4.2 Saturação/Hidratação e Consolidação

Para a saturação e hidratação inicial, optou-se por aplicar as condições de pressão especificadas na ASTM D5887, consideradas mais críticas por representarem um menor confinamento. A pressão celular foi elevada para 35 kPa e a contrapressão para 14 kPa em ambas as extremidades do corpo-de-prova. O permeante (água DI ou solução teste) foi cuidadosamente conduzido através das linhas de drenagem até que todas as bolhas de ar visíveis fossem removidas. Estas pressões foram mantidas por um período mínimo de 48 horas para

permitir a hidratação, saturação, inchamento inicial e consolidação do corpo-de-prova sob uma tensão efetiva baixa ($\approx 27,5$ kPa). A escolha destas pressões mais baixas em detrimento das pressões padrão da ASTM D6766 (550 kPa celular / 515 kPa contrapressão) foi intencional, pois um maior confinamento tende a reduzir a condutividade hidráulica, mascarando potenciais problemas de compatibilidade que podem se manifestar sob tensões efetivas menores.

A hidratação inicial foi realizada com água DI ou com o próprio líquido de teste, conforme a abordagem definida pela norma ASTM D6766, que distingue dois cenários principais. O Cenário 1 simula a condição de campo onde o GCL é hidratado com água antes de entrar em contato com o lixiviado; neste caso, o procedimento de ensaio envolve uma fase inicial de hidratação/saturação com água (Líquido 1), seguida pela permeação com o líquido de teste (Líquido 2). O Cenário 2, considerado a “condição crítica”, simula a situação em que o GCL entra em contato direto com o lixiviado antes da hidratação completa com água; neste cenário, o corpo-de-prova é hidratado/saturado diretamente com o líquido de teste desde o início. Para a maioria dos ensaios de condutividade hidráulica reportados neste estudo, foi adotado o Cenário 2, utilizando o próprio lixiviado ou solução química como fluido de hidratação/saturação inicial.

3.2.4.3 Permeação

Após o período de saturação/hidratação, a permeação foi iniciada aplicando-se uma pressão diferencial constante de $15 \pm 0,5$ kPa através do corpo-de-prova, em fluxo ascendente. Isso foi feito elevando-se a pressão na linha influente para aproximadamente 15 kPa e a de efluente com pressão nula, mantendo a pressão celular em 35 kPa. Sob estas condições, a tensão efetiva média aplicada ao corpo-de-prova durante a permeação foi de aproximadamente 27,5 kPa. O fluxo de líquido através do corpo-de-prova (influyente e efluente) foi monitorado medindo-se a variação de volume nas buretas/colunas graduadas em intervalos de tempo de no mínimo 8h. Um esquema do painel de medição é mostrado na Figura 3.14. A diferença de carga hidráulica (h) através do corpo-de-prova foi mantida constante e verificada. A temperatura do sistema foi monitorada no início e no fim de cada intervalo de medição.

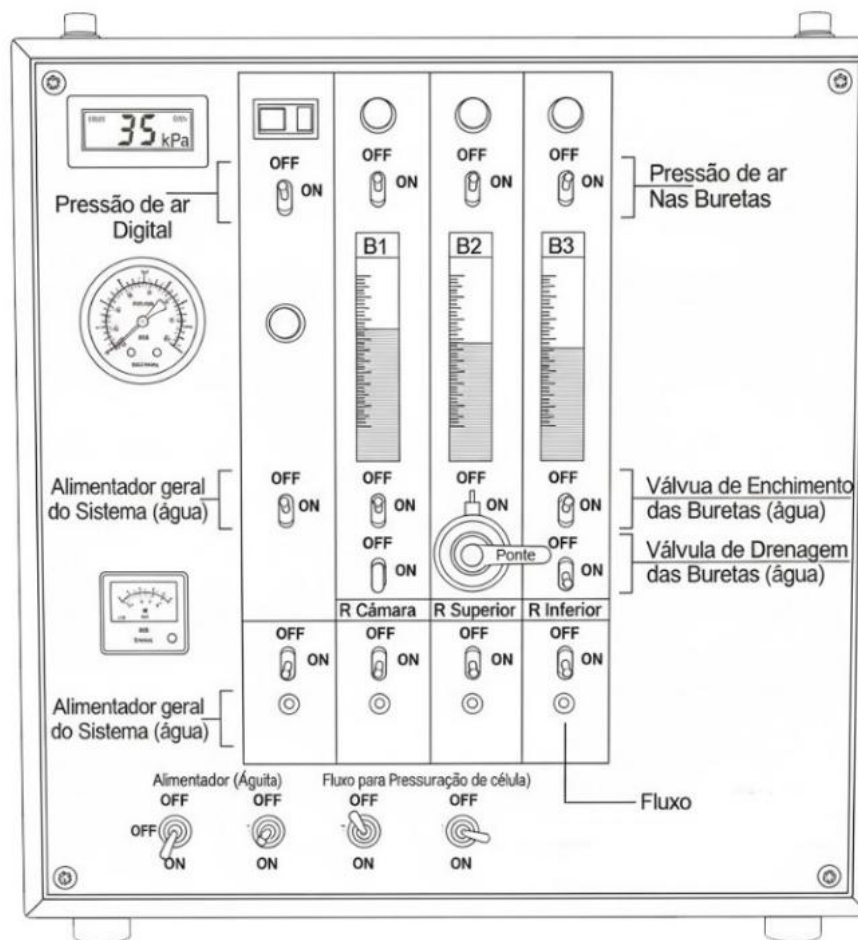


Figura 3.14 - Esquema do painel de monitoramento de fluxo nos permeômetros de paredes flexíveis (Próprio Autor, 2025).

3.2.4.4 Cálculo da condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica à temperatura do ensaio (k_T) foi calculada utilizando a lei de Darcy para regime de carga constante, conforme a Eq. 3.5.

$$k_T = \frac{Q \cdot L}{A \cdot t \cdot h} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Em que:

k_T – Condutividade hidráulica do GCL na temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) (m/s)

Q – Fluxo médio entre o influente e o efluente (m^3)

A – Seção transversal do corpo-de-prova (m^2)

h – Diferença de carga entre B2 e B3 (m) na Figura 3.14

t – Intervalo de tempo em que Q ocorre (s)

L – Espessura do corpo-de-prova

O valor de k_T foi posteriormente corrigido para a temperatura de referência de 20°C (k) usando a razão das viscosidades da água, R_T , conforme Equações 3.6 e 3.7 (ASTM D6766).

$$k = k_T \cdot R_T \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$R_T = \frac{2,2902 \times 0.9842^T}{T^{0,1702}} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Em que:

T - Temperatura média do ensaio em °C

3.2.4.5 Critérios de Término

O ensaio foi considerado concluído quando os critérios de equilíbrio hidráulico e químico da ASTM D6766 foram atendidos. O equilíbrio hidráulico exigiu pelo menos três medições consecutivas (em intervalo mínimo de 8h) onde: (1) a razão entre o fluxo de entrada e o fluxo de saída (Q_{in}/Q_{out}) estivesse entre 0,75 e 1,25; e (2) os valores de condutividade hidráulica (k) fossem estáveis (sem tendência significativa e dentro de $\pm 25\%$ da média dos três). O equilíbrio químico requereu que a razão entre a condutividade elétrica do efluente e do influente (CE_{out}/CE_{in}) estivesse dentro de $1,0 \pm 0,1$, e similarmente para o pH, a razão pH_{out}/pH_{in} deveria estar estável em torno de $1,00 \pm 0,1$. Além disso, exigiu-se que pelo menos dois volumes de poros percolados (PVF) tivessem percolado através do corpo-de-prova, especialmente para avaliações de compatibilidade química. Foi observado que atingir o equilíbrio químico com lixiviados complexos pode demandar tempos excessivamente longos. Nesses casos, o ensaio pôde ser interrompido por critério de projeto (se k excedesse um valor limite, como 5×10^{-11} m/s recomendado pela GRI-GCL3) ou a estabilização foi avaliada por meio da análise dos cátions residuais na bentonita (ver seções 3.2.2.2 e 3.2.2.3).

3.2.4.6 Medições Finais

Ao término da etapa de permeação, as pressões aplicadas ao corpo de prova (CP) foram cuidadosamente reduzidas para evitar qualquer alteração brusca no seu volume ou estado de saturação. Em seguida, a célula do permeômetro foi desmontada e o CP foi removido. As pedras porosas e os filtros utilizados foram imediatamente inspecionados para verificar a ocorrência de possível colmatação (entupimento por partículas finas). Para fins de caracterização final e

cálculo da condutividade hidráulica, as medições de espessura foram concluídas em até 10 minutos após a desmontagem, com o CP sendo cortado através do seu diâmetro. O corte foi realizado sequencialmente nas camadas de geotêxtil e na porção de argila para separar e definir claramente o componente argiloso. A espessura da porção de argila exposta foi então medida diretamente em três locais diferentes ao longo do diâmetro cortado, utilizando paquímetros calibrados ou dispositivos similares. O valor da condutividade hidráulica (k) é calculado usando a média das três medições de espessura do componente de argila, assumindo que a condutividade hidráulica dos geotêxteis pode ser desconsiderada em comparação com a condutividade muito mais baixa da argila. Por fim, foram determinadas as dimensões finais do CP (diâmetro) e sua massa total final, e a umidade final do corpo de prova foi determinada conforme o procedimento estabelecido na norma ASTM D2216.

3.2.5 Monitoramento químico dos efluentes

Durante os ensaios de condutividade hidráulica, foram realizadas medições periódicas da condutividade elétrica (CE) e do potencial hidrogeniônico (pH) tanto do líquido influente (que entra no corpo-de-prova) quanto do efluente (que sai do corpo-de-prova). O principal objetivo deste monitoramento foi verificar o atendimento ao critério de equilíbrio químico para a terminação dos ensaios, conforme estabelecido pela norma ASTM D6766.

3.2.5.1 Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica, que reflete a capacidade da solução em conduzir corrente elétrica devido à presença de íons dissolvidos, foi medida utilizando um condutivímetro (Marca AKSO, Modelo AK151) equipado com uma sonda de condutividade (VZ830PAZ). Antes das medições, o equipamento foi calibrado utilizando uma solução padrão de condutividade conhecida (111,3 mS/cm). Para cada medição, a sonda foi imersa na amostra de influente ou efluente, aguardando-se a estabilização da leitura antes do registro do valor. A sonda foi enxaguada com água destilada entre as medições para evitar contaminação cruzada. As

medições foram realizadas em amostras coletadas do influente e do efluente, especialmente nas fases finais do ensaio de condutividade hidráulica para avaliar a razão CE_{out}/CE_{in} .

3.2.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH, que indica a acidez ou basicidade da solução aquosa, foi medido utilizando um pHmetro digital equipado com um eletrodo de vidro combinado. Antes das medições, o equipamento foi calibrado utilizando soluções tampão de pH conhecido (usualmente pH 4, 7 e 10). Após a calibração, o eletrodo foi cuidadosamente enxaguado com água destilada e então imerso na amostra de influente ou efluente. Aguardou-se a estabilização da leitura antes de registrar o valor de pH. As medições foram realizadas em amostras coletadas do influente e do efluente, em paralelo com as medições de EC, para avaliar a razão pH_{out}/pH_{in} visando a verificação do equilíbrio químico.

3.2.6 Análise Microestrutural

Para caracterizar visualmente a estrutura de poros dos GCLs e BPCs após os ensaios de condutividade hidráulica, foi utilizada a técnica de estereomicroscopia. O objetivo foi observar a distribuição da bentonita e do polímero, identificar possíveis caminhos preferenciais de fluxo e correlacionar a microestrutura com o desempenho hidráulico observado.

As análises foram realizadas utilizando um estereomicroscópio Leica M205C, equipado com tecnologia *FusionOptics* para proporcionar imagens tridimensionais com alta profundidade de campo. O equipamento possuía zoom de 20.5:1, permitindo ampliações entre 7.8x e 160x, com resolução óptica de até 1050 linhas/mm. As imagens foram capturadas com uma câmera digital K5C CMOS colorida (20 MP) e iluminação LED de alto desempenho para garantir uniformidade e contraste.

Para a preparação das amostras, após a conclusão dos ensaios de condutividade hidráulica, os corpos de prova foram cuidadosamente removidos do permeâmetro. O geotêxtil de suporte foi delicadamente retirado, expondo a camada de bentonita/BPC. Uma fração central representativa, com dimensões aproximadas de 1 cm × 1 cm, foi selecionada de cada corpo-de-prova para análise.

Para cada amostra selecionada, foram capturadas entre 5 e 20 imagens digitais em diferentes planos focais. Estas imagens foram posteriormente processadas utilizando o software Helicon Focus, empregando a técnica de empilhamento de foco (focus stacking). Este processamento combinou as áreas focadas de múltiplas imagens para gerar uma única micrografia final com profundidade de campo estendida, permitindo a visualização nítida da estrutura tridimensional da amostra, incluindo os feixes de agulhamento (quando presentes) e a matriz bentonítica. As imagens resultantes foram utilizadas para analisar qualitativamente a homogeneidade da bentonita, a presença e distribuição do hidrogel polimérico nos BPCs, a interação com as fibras de agulhamento e a evidência de caminhos preferenciais de fluxo, como os indicados pela concentração de corantes adicionados a algumas soluções permeantes.

A microestrutura das amostras pós-permeação foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em complemento à análise por estereomicroscopia. O procedimento de preparação seguiu o protocolo anteriormente estabelecido, mas incluiu duas etapas adicionais e essenciais. Primeiramente, as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido (N_2 líquido) e, subsequentemente, fraturadas por criofatura. Este passo foi necessário, uma vez que a umidade residual do material inviabilizaria a obtenção do alto vácuo requerido para a operação do equipamento. Em seguida, as amostras criofaturadas receberam um revestimento superficial de ouro (Au). O ouro foi selecionado devido à sua excelente condutividade elétrica, o que estabelece uma superfície condutora ideal para a análise. Os ensaios foram conduzidos em um fraturadas por criofatura, e as imagens foram capturadas em diversas faixas de ampliação, o que possibilitou uma análise morfológica detalhada da microestrutura do geocomposto.

3.3 Análise estatística da distribuição granulométrica

A análise estatística da distribuição de tamanhos dos grânulos foi realizada com base nos dados obtidos nos ensaios de peneiramento, que fornecem a porcentagem passante não acumulada em função da abertura das peneiras. A partir desses dados, foi determinada a distribuição de frequência relativa para cada bentonita, considerando intervalos definidos pelas classes granulométricas (faixas de abertura das peneiras). Cada classe representará um intervalo

(x_i, x_{i+1}) , e a frequência relativa calculada com base na diferença entre os percentuais acumulados das peneiras consecutivas.

Com as frequências relativas organizadas por classe, foram construídos histogramas de frequência para cada amostra, permitindo a análise visual da forma da distribuição (simetria, curtose, presença de modas). A seguir, serão calculadas as medidas estatísticas clássicas de tendência central (diâmetro médio, mediana e moda) e dispersão (amplitude, variância e desvio padrão). Essa abordagem permite relacionar estatisticamente a granulometria à reatividade potencial das bentonitas nos GCLs.

4 Compatibilidade química de compósitos bentoníticos poliméricos com lixiviados atípicos a partir de ensaio de swell index

4.1 Contexto

A previsão do desempenho de geocompostos bentoníticos (GCLs) em contato com lixiviados quimicamente agressivos é complexa, dada a variedade de interações possíveis entre a bentonita, os polímeros (quando presentes) e os constituintes do lixiviado. Diante dessa complexidade, o objetivo principal deste capítulo é investigar sistematicamente o comportamento de inchamento de uma bentonita cálcica brasileira ativada com sódio (CaB) e de compósitos derivados dela (BPCs), modificados com polímeros de diferentes estruturas, como linear (Polímeros Y e Z) e reticulada (Polímero X), bem como suas combinações. A investigação se concentra na análise da compatibilidade química desses materiais quando expostos a uma gama de soluções eletrolíticas e lixiviados que simulam diferentes ambientes químicos agressivos, variando em pH e força iônica. Para tal, foram empregados principalmente ensaios de Índice de Swell index (SI), complementados por análises visuais da formação de hidrogel pelos polímeros puros, cujos procedimentos metodológicos foram detalhados no Capítulo 3. Através da comparação das respostas de inchamento, busca-se inferir a eficácia e os mecanismos de proteção de cada tipo de polímero, verificar correlações entre o swell index (SI), a carga polimérica e a força iônica (I) das soluções, e gerar dados para auxiliar na seleção criteriosa da carga polimérica em GCLs destinados a operar nesses ambientes desafiadores.

4.2 Resultados e discussões

4.2.1 Compatibilidade química entre os polímeros e os lixiviados

Este estudo investiga o comportamento de inchamento de uma bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) em contato com fluidos de diferentes composições químicas e forças iônicas. A Figura 4.1 exibe os resultados do ensaio de swell index (SI) para oito fluidos distintos. O maior valor de inchamento ($SI = 31 \text{ mL}/2\text{g}$) foi observado para a bentonita em água deionizada (DI), enquanto os menores valores ($SI = 6 \text{ mL}/2\text{g}$) foram registrados nas soluções de NaOH e nos lixiviados sintéticos de ouro e bauxita. Valores intermediários foram observados para as soluções de CaCl_2 e para o lixiviado de cobre in natura.

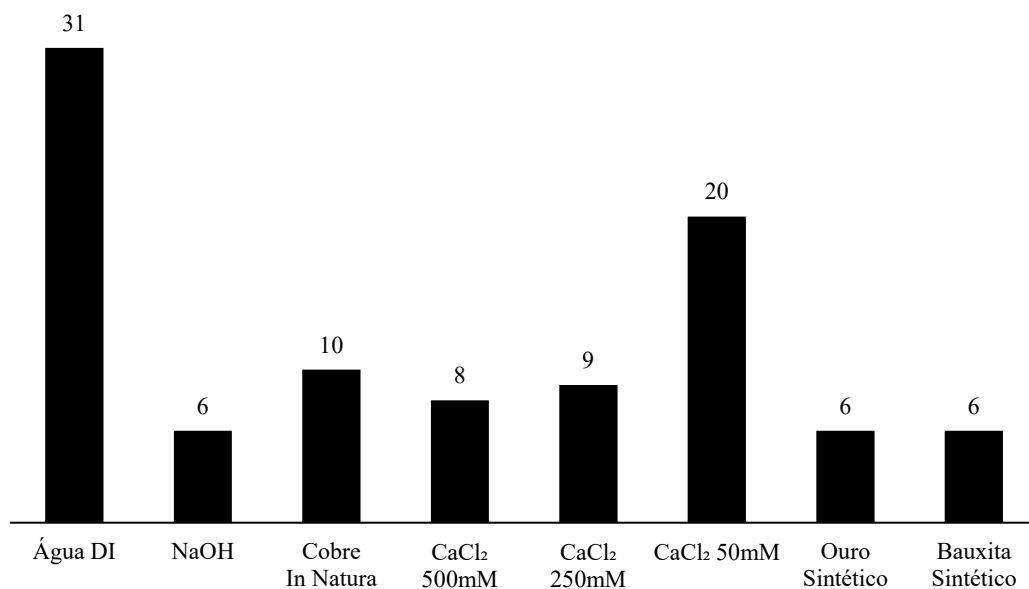


Figura 4.1 - Swell Index (mL/2g) da bentonita cálcica ativada com sódio testada com vários líquidos permeantes, incluindo água DI, NaOH, soluções de CaCl_2 , e lixiviados sintéticos e in natura

A redução do SI da água DI para qualquer solução contendo eletrólitos demonstra que o mecanismo de inchamento osmótico é altamente afetado pela natureza química da solução hidratante. Em água deionizada, a ausência de íons no fluido externo maximiza o gradiente químico, promovendo uma intensa hidratação e expansão da dupla camada difusa (DDL), resultando no inchamento máximo. Conforme demonstrado por Lee et al. (2005), Keerthana, Singh e Arnepalli (2022), a introdução de qualquer eletrólito aumenta a força iônica da solução

externa, o que comprime a dupla camada difusa (DDL), suprime o inchamento osmótico e, conseqüentemente, reduz o valor de SI.

A valência dos cátions presentes na solução exerce forte influência no inchamento, um princípio destacado por diversos pesquisadores, como Rowe e Hosney, (2013), Donovan et al. (2017), Tian e Benson (2019), Keerthana et al. (2022) e Mooshaee et al. (2022). Soluções contendo cátions divalentes ou trivalentes resultam em um swell index menor do que aquelas com cátions monovalentes na mesma concentração. As soluções de CaCl_2 contêm o cátion divalente Ca^{2+} , que é mais agressivo na compressão da DDL do que cátions monovalentes como o Na^+ . Isso é visível na tendência das soluções de CaCl_2 , onde o SI diminui progressivamente de 20 para 8 à medida que a concentração aumenta de 50 mM para 500 mM, um comportamento semelhante ao observado por Lee et al. (2005). Este comportamento evidencia que a concentração de cátions divalentes é um fator de controle primário do inchamento.

Os lixiviados complexos (cobre, ouro e bauxita) induzem uma supressão ainda mais acentuada do inchamento, um efeito que Rowe e Hosney (2013) também observaram com rejeitos de mineração de ouro, devido à alta força iônica e, crucialmente, à presença de cátions multivalentes. O lixiviado de Ouro Sintético (SI = 6 mL/2g) possui cátions divalentes (Cu^{2+}) e trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+}). Similarmente, o lixiviado de Bauxita Sintética (SI = 6 mL/2g) possui uma força iônica muito elevada (773 mM) e a presença do cátion trivalente Al^{3+} . Conforme investigado por Keerthana et al. (2022), cátions com valência mais alta são extremamente eficientes na neutralização da carga superficial das lamelas de argila e no colapso da DDL. A maior eficácia dos cátions trivalentes (como Al^{3+}) em comparação com os divalentes (como Ca^{2+}) na redução do inchamento explica por que estes lixiviados reduzem o inchamento a um nível mínimo.

A Figura 4.2 relaciona o SI com a força iônica (I) do líquido de ensaio, comparando o comportamento da bentonita em dois tipos de sistemas. O primeiro são os sistemas de eletrólito único, representados por soluções de cloreto de cálcio (contendo íons Ca^{2+} e Cl^-) e hidróxido de sódio (íons Na^+ e OH^-). O segundo são os sistemas de múltiplos eletrólitos, que correspondem aos lixiviados complexos analisados: o de ouro (uma mistura ácida com cátions como Na^+ , Al^{3+} e Fe^{3+}), o de cobre (com uma variedade de cátions incluindo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e o de bauxita (uma solução alcalina rica em Na^+ , OH^- e contendo também Al^{3+}). A tendência geral

observada reforça o princípio de compressão da DDL, um mecanismo onde o aumento da concentração de íons na solução comprime a espessura da DDL, reduzindo a capacidade de inchamento da bentonita. A forma da curva sugere que o efeito de supressão já se mostra bastante pronunciado em baixas forças iônicas, um ponto também destacado por Kolstad et al. (2004). Após esta fase inicial, a tendência de inchamento se estabiliza, alcançando um valor residual baixo que, nos dados apresentados, inicia-se aproximadamente em 300 mM para as soluções de múltiplos eletrólitos e 600 mM para as de eletrólito único. Esse platô ocorre porque, a partir dessas concentrações, a DDL já se encontra significativamente comprimida, o que limita o potencial para inchamento osmótico adicional.

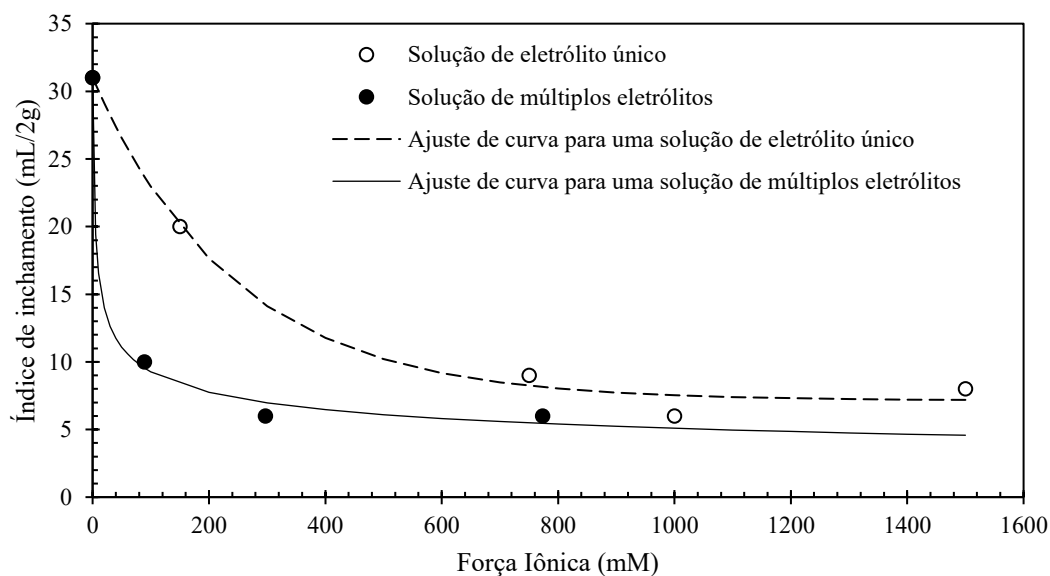


Figura 4.2 - Swell Index (SI) da bentonita cálcica ativada com sódio em função da Força Iônica.

A observação mais crítica da Figura 4.2 é a distinção entre as duas curvas. Para um mesmo valor de força iônica, as soluções de múltiplos eletrólitos resultam em um SI consistentemente menor do que as soluções de eletrólito único. Por exemplo, a uma força iônica de aproximadamente 800 mM, o SI para a solução de múltiplos eletrólitos é de aproximadamente 6 mL/2g, enquanto para a solução de eletrólito único é visivelmente maior, em torno de 8 mL/2g. Isso indica que a força iônica, embora seja um parâmetro importante, não é o único fator que governa o comportamento de inchamento.

Esta diferença entre as curvas é explicada pelos efeitos específicos dos íons, particularmente pela maior presença de cátions multivalentes nas soluções de múltiplos

eletrólitos (representando os lixiviados). Conforme demonstrado por Kolstad et al. (2004), a proporção entre cátions monovalentes e divalentes tem uma influência decisiva no inchamento para uma mesma força iônica. Uma solução de NaCl (eletrólito único) terá um efeito de supressão menor do que uma solução de múltiplos eletrólitos com a mesma força iônica total, mas que contenha íons Ca^{2+} ou Al^{3+} . Isso ocorre porque cátions com maior carga (divalentes e trivalentes) são mais eficazes na compressão da DDL, como reportado por Keerthana et al. (2022) e Mooshaee et al. (2022). Portanto, a composição iônica específica e não apenas a força iônica agregada, determina o grau final de supressão do inchamento.

4.2.2 Compatibilidade química entre os polímeros e os lixiviados

A Figura 4.3 exibe uma análise visual da formação de hidrogel pelos polímeros X, Y e Z em diferentes meios. Os ensaios foram conduzidos, em sua maioria, com 2g de polímero em 80 mL de solução. Houve uma exceção para os ensaios em água DI (100 mL), nos quais a massa de X foi ajustada para 1g, a fim de acomodar seu elevado inchamento e absorção de água. A massa de polímero foi adicionada ao volume de solução e misturada vigorosamente por 5min e mantida em repouso por 24h para completa hidratação dos polímeros pelo meio. O resultado foram soluções aquosas com misturas homogêneas ou heterogêneas, como pode ser observado na Figura 4.3.

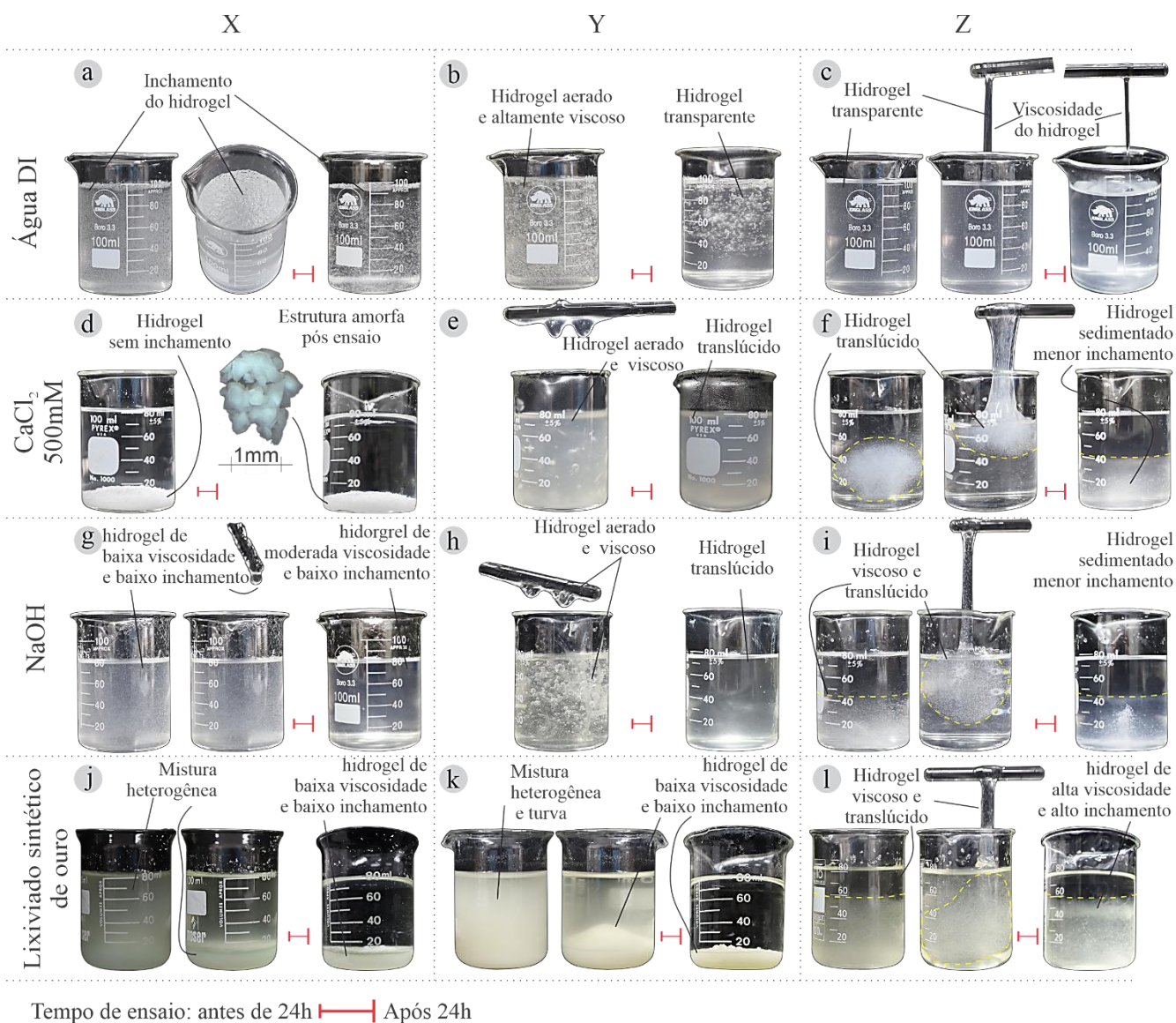


Figura 4.3 - Análise visual comparativa da formação de hidrogel por 1 ou 2g dos polímeros X, Y e Z em diferentes soluções.

A Figura 4.3(a-c) demonstram o comportamento dos polímeros em água deionizada, onde visualmente, todos formaram hidrogéis translúcidos que ocuparam o volume total do béquer, atingindo aproximadamente 100 mL, o que indica máxima absorção de água. Conforme observado, os géis de X e Y mostraram-se altamente viscosos, enquanto no Z a viscosidade foi visível, mas com menor intensidade que os demais. Em um meio sem íons como a água DI, o potencial osmótico é máximo, impulsionando a entrada de água para o interior das redes poliméricas. Para os polímeros aniônicos (X e Y), as cargas negativas ($-\text{COO}^-$) ao longo de suas cadeias se repelem, causando a expansão máxima das cadeias e permitindo uma hidratação completa. A moderada viscosidade é particularmente evidente na Figura 5.2c, onde o hidrogel

de Z forma um fio fino, contínuo e elástico ao ser levantado, característica de polímeros lineares de alta massa molecular em um solvente compatível.

Em contraste, na Figura 4.3(d-f), em solução de CaCl_2 500 mM, o comportamento dos polímeros divergiu significativamente. O X (Figura 4.3d) não formou um gel, resultando em um precipitado branco e denso com volume de apenas 20 mL no fundo do bquer. Por outro lado, os polímeros lineares Y (Figura 4.3e) e Z (Figura 4.3f) formaram hidrogéis coesos, ocupando volumes estimados de 70-80 mL e 60-70 mL, respectivamente, embora com aspecto mais contraído do que em água DI. A explicação para este fenômeno reside na interação com o cátion divalente Ca^{2+} em alta concentração. No X e no Y, os íons Ca^{2+} atuam como pontes iônicas entre as cadeias, neutralizando as cargas e causando o colapso da rede no X (precipitação) e a reticulação no Y (formação de gel denso). O Z, sendo menos iônico, é menos afetado, mas sua hidratação é reduzida pela alta força iônica.

Na solução de NaOH, a Figura 4.3(g-i) mostram que todos os polímeros foram capazes de formar hidrogéis, com volumes aparentes entre 60 mL (X, Figura 4.3g) e até 80 mL (Z, Figura 4.3h), contudo, a viscosidade foi visivelmente inferior àquela em água DI. A alta força iônica devido aos íons Na^+ comprime a dupla camada difusa dos polímeros aniônicos (X e Y), reduzindo a repulsão entre as cadeias e, conseqüentemente, o volume de inchamento e a viscosidade. O Na^+ , sendo monovalente, não causa o colapso da rede como o Ca^{2+} , permitindo que todos os polímeros ainda formem hidrogéis. A Figura 4.3i ilustra o comportamento do polímero Z. Ao ser hidratado com NaOH, forma um hidrogel viscoso e translúcido, cujo volume aparente disperso atinge a marca de aproximadamente 40 mL. Após o período de 24 horas, observa-se que o hidrogel sedimentou no fundo e não houve variação do volume hidratado, o que indica que ele tem limite de solubilidade menor que o volume total da solução.

No lixiviado de ouro sintético, um meio quimicamente ácido, as respostas foram as mais distintas, como visto na Figura 4.3(j-l). O X (Figura 4.3j) apresentou baixa formação de hidrogel, resultando inicialmente em uma suspensão turva com um volume de cerca de 20-30 mL, mas com posterior deposição polimérica. O Y (Figura 4.3k) apresentou baixo inchamento e precipitou completamente, formando um volume decantado inferior a 20 mL. Em forte contraste, o Z (Figura 4.3l) foi o único polímero a formar um gel estável e coeso, com volume estimado em 60-70 mL. Este resultado é explicado pela combinação de pH extremamente ácido

e a presença de cátions multivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}). Em pH baixo, os grupos aniônicos do X e do Y têm suas interações neutralizadas, eliminando a repulsão eletrostática e causando o colapso das cadeias. O Z, por sua vez, é quimicamente mais estável nesta faixa de pH e menos sensível a cátions, o que lhe permitiu manter sua estrutura de hidrogel, mostrando-se o único polímero compatível com este lixiviado.

Em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2 500 mM), observou-se que a Z formou um hidrogel, mas com uma acentuada redução de volume. O gel concentrou-se no centro do recipiente em uma forma esférica de aproximadamente 40 mL, sem se misturar com o restante da solução (80 mL no total), o que indica um limite de solubilidade. Em contraste, o X não apresentou inchamento e precipitou no fundo do recipiente. O Y, por sua vez, mostrou-se bastante reativo, formando um hidrogel coeso, o que sugere uma compatibilidade maior com esta solução rica em cátions divalentes em comparação ao X.

Na solução de Hidróxido de Sódio (NaOH), o Z apresentou comportamento semelhante ao observado em CaCl_2 , porém com maior solubilidade, formando um hidrogel elástico e com uma forma esférica mais volumosa. O X, embora tenha apresentado absorção, ficou no formato floculado, criando uma suspensão viscosa com pequenas esferas de polímero hidratadas que não se aglutinam, como observado ao perturbar a mistura com um bastão de vidro, indicando potencial obstrutivos para poros da bentonita, mas sem produzir grande ganhos de volumes. Já o Y mostrou-se bastante viscoso, com aspecto muito semelhante ao observado em água DI, indicando que os polímeros aniônicos têm boa interação com soluções alcalinas que contêm apenas o cátion monovalente Na^+ .

No lixiviado de ouro, uma solução de pH ácido e rica em cátions polivalentes, o Y tornou-se um precipitado com pouca interação com o líquido e sem apresentação e formação de gel viscoso. O polímero Z, em contraste, mostrou-se mais solúvel e foi o único polímero a formar um hidrogel que ocupou quase a totalidade do volume do recipiente, como pode ser observado na Figura 4.31. Por fim, o X exibiu menor potencial de inchamento (aproximadamente 20 mL em 80 mL de solução), mas apresentou uma faixa de coloração azul, típica da precipitação de íons de cobre. Isso indica que este polímero pode ter a capacidade de atrair e imobilizar esses cátions, o que poderia ser uma propriedade útil para proteger outros materiais, como a bentonita, do ataque químico.

Uma análise geral da Figura 4.3 revela padrões de comportamento distintos que permitem agrupar a performance dos polímeros em função do meio aquoso. Primeiramente, em água deionizada, todos os três polímeros (X, Y e Z) exibem um comportamento similar e ideal, formando hidrogéis volumosos, translúcidos e de alta viscosidade que ocupam a totalidade do recipiente, devido à máxima hidratação em um ambiente sem interferência iônica. Em forte contraste, observa-se o colapso estrutural e a precipitação, um comportamento compartilhado pelo X em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2 500 mM) e tanto pelo X quanto pelo Y no lixiviado de ouro sintético, onde a formação de pontes iônicas entre as cadeias por cátions polivalentes ou a protonação em meio ácido, respectivamente, anulam a capacidade de formação de gel.

Um comportamento intermediário, caracterizado pela formação de hidrogéis funcionais, porém com expansão e viscosidade visivelmente reduzidos, é um padrão comum para todos os três polímeros em solução de hidróxido de sódio (NaOH). Em contrapartida o Y e o Z em solução de CaCl_2 500mM, apresentaram excelente compatibilidade indicando alta resistência ao ataque de cátions divalentes. Finalmente, o Z destaca-se como uma exceção notável, sendo o único polímero a formar um hidrogel coeso e estável no agressivo meio do lixiviado de ouro sintético, demonstrando sua superioridade química sob condições extremas. Sua robustez é evidenciada pela capacidade de formar um hidrogel coeso em todos os meios, ocupando um volume significativo (no mínimo 50% do volume total da solução), mesmo quando seu grau de expansão foi limitado pela força iônica da solução.

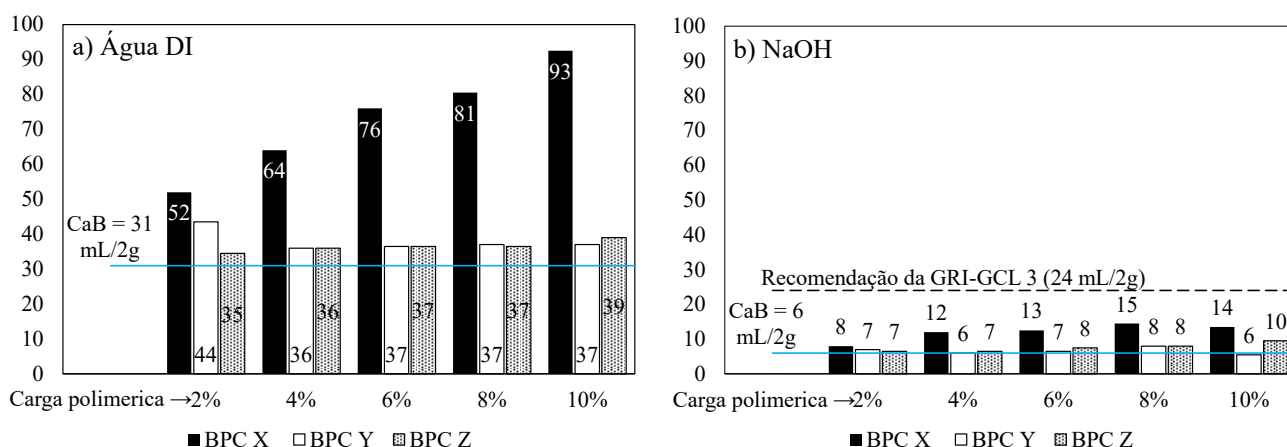
A escolha dessas soluções permitiu avaliar o desempenho dos polímeros em diferentes cenários quimicamente agressivos: um meio rico em cátions divalentes (CaCl_2), um de pH alcalino com cátion monovalente (NaOH), e um de pH ácido com múltiplos cátions polivalentes (lixiviado de ouro). A análise dos resultados indica que o Z demonstrou ser o polímero com melhor desempenho geral, formando hidrogel em todas as condições testadas, o que o torna o mais versátil para uma ampla gama de ambientes, mas apresentou baixa viscosidade e inchamento em todos os líquidos, incluindo água DI. O Y apresentou excelente desempenho em água e na solução alcalina, mas sua estrutura colapsou em meios com cátions divalentes e, principalmente, em pH ácido. O X, por sua vez, foi o menos compatível com as soluções eletrolíticas, mas sua aparente capacidade de formação de gotículas de géis em meio alcalino e

de interagir com íons de cobre no lixiviado sintético de ouro aponta para uma propriedade específica que pode ser explorada em outras aplicações de GCLs permeados por estes líquidos.

4.2.3 Compósitos de polímero-bentonita frente aos lixiviados

4.2.3.1 Polímeros isolados

A Figura 4.4 apresenta uma análise comparativa do swell index (SI) de compósitos de bentonita de cálcio (CaB) modificada com três polímeros distintos, X, Y e Z em concentrações que variam de 2% a 10%. A performance desses compósitos foi avaliada em oito diferentes meios químicos, incluindo água deionizada como condição de controle, soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2) em diferentes molaridades para simular a força iônica de cátions divalentes de forma isolada, uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), um lixiviado in natura (cobre) e dois lixiviados sintéticos (ouro e bauxita). O objetivo é argumentar sobre a eficácia de cada polímero em melhorar a capacidade de inchamento da bentonita natural, comparando os resultados com o desempenho da bentonita pura (linha azul) e com o critério mínimo de recomendação para GCLs da GRI-GCL3 (linha tracejada de 24 mL/2g).



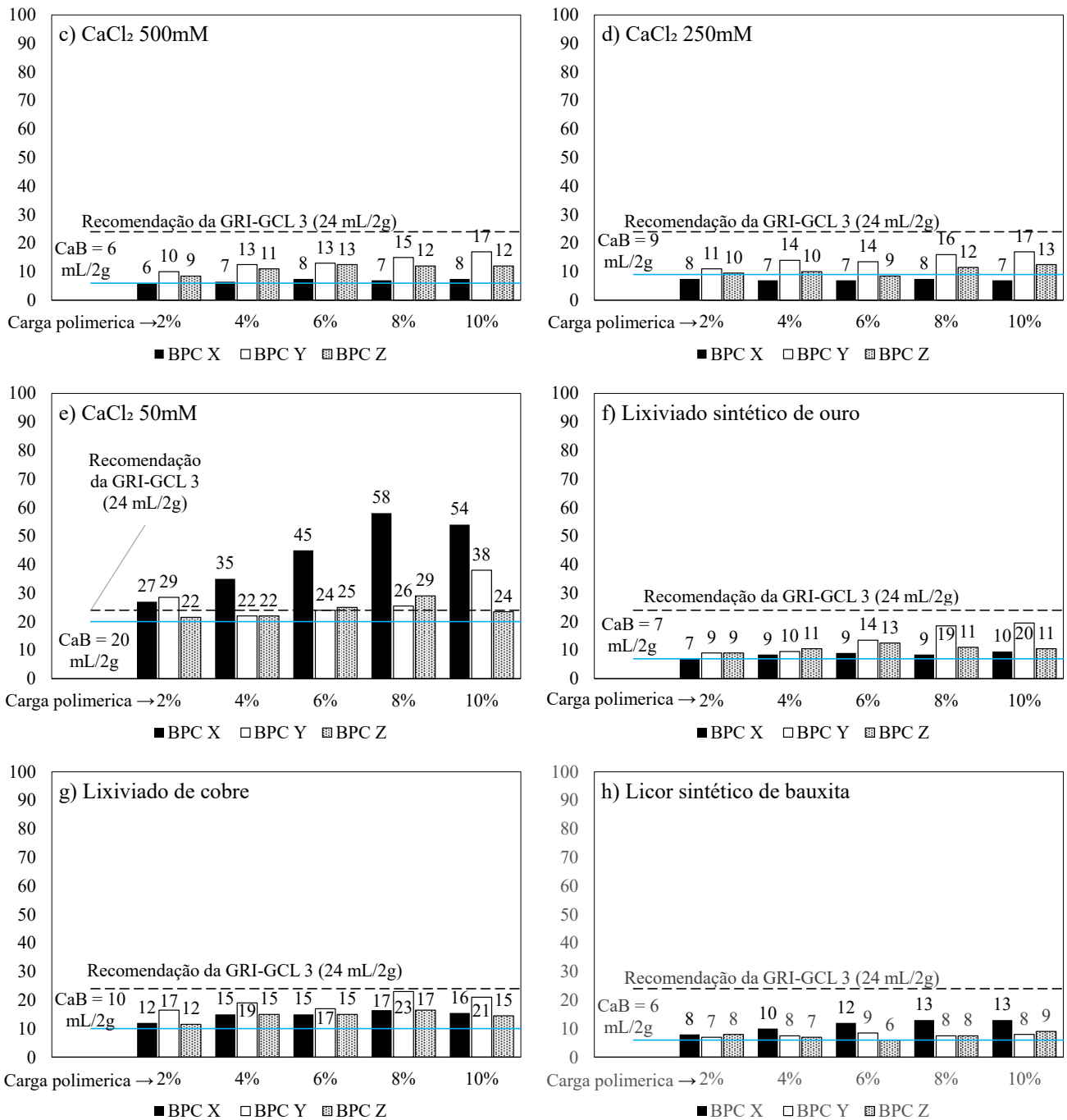


Figura 4.4 -Swell Index (SI) da bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) e compostos de polímero-bentonita (com 2-10% de X, Y ou Z) em várias soluções aquosas: (a) Água Deionizada, (b) NaOH, (c) CaCl₂ 500mM, (d) CaCl₂ 250mM, (e) CaCl₂ 50mM, (f) lixiviado sintético de ouro, (g) lixiviado de cobre, e (h) lixiviado sintético de bauxita. A linha azul sólida indica o swell index da CaB pura no líquido em análise.

Na condição de referência com água deionizada (Figura 4.4a), a bentonita de cálcio ativada com sódio (CaB) exibe um inchamento robusto de 31 mL/2g, já superando a recomendação mínima da GRI-GCL. Neste meio ideal, o composto com X apresenta um desempenho excepcional, com o inchamento aumentando progressivamente com a concentração do polímero até atingir um volume de 93 mL/2g. Os compostos com Y e Z também mostram

um bom desempenho, com volumes em torno de 37 mL/2g, mas o ganho em relação a referência da CaB é apenas marginal, evidenciando o X como o aditivo de maior impacto em água pura.

A Figura 4.4b demonstra o efeito severo da solução de hidróxido de sódio (NaOH). O inchamento da CaB pura é reduzido para apenas 6 mL/2g, um valor cinco vezes menor que o observado em água. Todos os BPCs apresentam um desempenho muito fraco neste meio alcalino. O compósito com X, que foi o mais eficiente em água, atinge no máximo 14 mL/2g. Este resultado é bastante reduzido quando comparado aos 93 mL/2g que o mesmo compósito alcançou em água, e nenhum dos aditivos conseguiu fazer com que o compósito de polímero-bentonita (BPC) atingisse a recomendação mínima de 24mL/2g (GSI, 2019).

Em solução de CaCl_2 500mM (Figura 4.4c), a supressão do inchamento é igualmente acentuada. A linha de referência da CaB cai para 6 mL/2g, o que representa uma redução de 80,6% em sua capacidade de inchamento quando comparado ao meio com água pura (31 mL/2g). Nesta alta concentração de cátions divalentes, o BPC de X, que demonstrou ser o mais eficiente em água, torna-se o de pior desempenho, com um inchamento ligeiramente maior que o da CaB pura. Isso representa uma queda de mais de 90% em sua performance máxima. Os compósitos com Y e Z, embora levemente superiores ao X, também exibem volumes muito baixos, que não chegam a 17 mL/2g, mostrando uma performance residual e perdas de capacidade de inchamento de 54% e 69%, respectivamente, em comparação com seus resultados em água.

A redução da concentração de CaCl_2 para 250mM (Figura 4.4d) resulta em uma melhora muito pequena no SI. O SI da CaB atinge 9 mL/2g, mas ainda permanece muito abaixo do valor de referência em água. De forma semelhante à concentração mais alta, todos os BPCs continuam com desempenho fraco e muito distante do potencial demonstrado em água pura. O compósito com Y é o que apresenta o melhor resultado relativo, atingindo 17 mL/2g. Este melhor desempenho, mesmo que reduzido, está diretamente ligado à afinidade do Y com o cátion divalente Ca^{2+} , que atua como agente de reticulação para suas cadeias lineares, formando um hidrogel denso e coeso em vez de provocar o colapso da rede, como ocorre com o X. Notavelmente, o volume de 17 mL/2g é idêntico ao obtido pelo mesmo BPC na solução de CaCl_2 com o dobro da concentração (500mM). Isso indica que, nessas condições, o polímero não produz ganhos significativos de inchamento para a bentonita, mas garante a formação de

um hidrogel viscoso. Essa característica é altamente vantajosa para aplicações em barreiras hidráulicas, uma vez que o aumento na viscosidade de polímeros lineares como o Y pode ocorrer sob altas forças iônicas ($I > 100\text{mM}$) (Geng; Likos; Benson, 2016).

A Figura 4.4e, com solução de CaCl_2 a 50mM , revela um ponto de virada na performance, diretamente associado à diminuição da força iônica da solução. O inchamento da CaB sem polímero melhora significativamente para $20\text{ mL}/2\text{g}$, recuperando $64,5\%$ de sua capacidade observada em água. Neste cenário, o comportamento dos compósitos varia. Para o X, a carga polimérica influenciou bastante; o inchamento cresce de forma expressiva e contínua, partindo de uma recuperação de $51,9\%$ em 2% de X até $58,1\%$ em 10% de X, com os valores intermediários mostrando uma taxa de crescimento constante. Em contraste, para o Z, a carga polimérica influenciou pouco, com os valores permanecendo semelhantes em toda a faixa: a recuperação foi de $62,9\%$ no extremo de 2% de Z e $61,5\%$ no extremo de 10% de polímero, sem ganhos significativos nas concentrações intermediárias. Já o compósito com Y apresentou um comportamento misto; os valores intermediários permaneceram relativamente constantes, mas com uma recuperação expressiva nos extremos, partindo de $65,9\%$ com 2% de Y de polímero e saltando para $102,7\%$ com 10% , indicando que a influência da carga polimérica foi mais acentuada na concentração mais elevada.

O ambiente do lixiviado de ouro sintético (Figura 4.4f) prova ser novamente hostil, suprimindo a capacidade de inchamento da CaB sem polímero para $7\text{ mL}/2\text{g}$, o que representa apenas $22,6\%$ de seu valor em água DI. Esta severa inibição do inchamento da CaB é comparável à observada em meio alcalino de NaOH ($6\text{ mL}/2\text{g}$), indicando que o pH extremo do lixiviado é um fator primário de supressão. Contudo, ao contrário da solução de CaCl_2 500mM que possui um único eletrólito, a combinação de pH ácido e múltiplos cátions polivalentes no lixiviado cria um ambiente ainda mais complexo e agressivo para os polímeros. Neste cenário, o BPC de Y, embora seja o de melhor desempenho, demonstra que a carga polimérica influenciou bastante; sua recuperação de inchamento em relação à água cresce de forma expressiva de $20,5\%$ (SI de $9\text{ mL}/2\text{g}$) com 2% de aditivo para $54,1\%$ (SI de $20\text{ mL}/2\text{g}$) com 10% . Este resultado é particularmente notável, pois, em contraste, quando o polímero Y foi adicionado diretamente ao lixiviado de ouro, ele tornou-se um precipitado sem qualquer interação com o líquido ou formação de gel. Isso demonstra que, quando integrado à matriz de

bentonita, o BPC de Y mostrou-se mais eficaz para resistir ao ataque químico em comparação aos outros polímeros. Em contrapartida, para os compósitos com X e Z, a carga polimérica influenciou muito pouco, com os valores permanecendo consistentemente baixos. O Z apresentou uma recuperação modesta e quase estagnada, variando de 25,7% (2%) a 28,2% (10% de polímero), enquanto o X mostrou o pior desempenho, com uma recuperação que na verdade decresceu de 13,5% (2%) para 10,8% (10%), indicando que o aumento da concentração deste polímero foi ineficaz neste meio. No lixiviado de cobre (Figura 4.4g), o SI da CaB é de 10 mL/2g, mostrando uma forte inibição em comparação com a água. O desempenho dos BPCs é modesto e significativamente inferior ao potencial máximo. O BPC de Y chega a 23 mL/2g, quase atingindo a recomendação da GRI, mas este valor ainda é muito baixo se comparado ao seu inchamento de 37 mL/2g em água. Fica evidente que a composição química deste lixiviado limita a eficácia de todos os polímeros.

O inchamento da CaB sem polímero em cobre foi bastante reduzido (32,3% de sua capacidade em água). Este valor, embora baixo, é superior ao observado no lixiviado de ouro (7 mL/2g), uma diferença que pode ser atribuída ao pH neutro-alcálico (pH 8) e à força iônica consideravelmente menor ($I = 89$ mM) do lixiviado de cobre. No entanto, a alta concentração de cátions divalentes, especialmente Ca^{2+} (620,3 mg/L), ainda impõe uma forte limitação ao inchamento. Neste cenário, o compósito com Y se destaca como o de melhor desempenho, demonstrando que a carga polimérica influenciou bastante. Seu inchamento atinge 38,6% (com SI de 17 mL/2g) do valor em água com 2% de aditivo e sobe para 56,8% (com SI de 21 mL/2g) com 10%, chegando a quase atingir a recomendação da GRI. Em contraste, os compósitos com X e Z apresentam um comportamento quase idêntico e mostram que a carga polimérica influenciou pouco. O X atinge apenas 23,1% (SI de 12 mL/2g) a 17,2% (SI de 16 mL/2g) de seu potencial em água, enquanto o Z alcança de 34,3% (SI de 12 mL/2g) a 38,5% (SI de 15 mL/2g). O desempenho limitado de ambos sugere que a alta concentração de Ca^{2+} presente no lixiviado neutraliza grande parte do benefício dos polímeros, resultando em um platô onde o aumento da dosagem não gera ganhos significativos.

O lixiviado sintético de bauxita (Figura 4.4h) representa uma das condições mais severas. O inchamento da CaB sem polímero é suprimido para apenas 6 mL/2g, valor idêntico ao observado na solução de NaOH e que representa uma perda de quase 80% em relação aos 31

mL/2g obtidos em água. A semelhança com o NaOH é explicada pela composição do lixiviado, que possui um pH extremamente alcalino (14) e a maior força iônica dos lixiviados testados ($I = 773 \text{ mM}$). Enquanto o lixiviado de ouro suprime o inchamento por acidez extrema, a bauxita o faz por alcalinidade extrema, demonstrando a vulnerabilidade do sistema a ambos os extremos de pH. Neste meio, o X foi o polímero com o melhor desempenho relativo, embora de forma marginal. A carga polimérica influenciou positivamente, elevando o SI de 8 mL/2g (com 2% de X) para um pico de 13 mL/2g (com 10% de X). Contudo, este volume máximo representa apenas 14% do potencial de inchamento que o mesmo compósito demonstrou em água. Os outros polímeros tiveram um desempenho ainda mais fraco. Para o X, a carga polimérica teve um efeito praticamente nulo, com o SI permanecendo estagnado em 8 mL/2g, o que corresponde a apenas 20,5% de seu valor em água. O Y apresentou o pior resultado; seu SI diminuiu com o aumento da concentração, caindo de 7 mL/2g para 8 mL/2g, representando no máximo 21,6% de seu potencial. O desempenho geral de todos os BPCs é insignificante, indicando que este lixiviado neutraliza quase completamente a capacidade dos polímeros de promoverem o inchamento.

A análise dos resultados de inchamento revela que a eficácia de cada polímero é estritamente dependente do meio químico, não havendo uma solução universal. O X demonstrou ser o aditivo mais potente em ambientes de baixa força iônica; em água deionizada e na solução de CaCl_2 50mM, o aumento da sua concentração (de 2% a 10%) influenciou significativamente o inchamento, indicando que dosagens mais altas são benéficas. Em contrapartida, o Y apresentou a maior resiliência em lixiviados complexos e soluções salinas, sendo o polímero de melhor desempenho nos lixiviados de ouro e cobre, onde o aumento da dosagem de 2% para 10% também resultou em ganhos progressivos de inchamento. No entanto, nas soluções de CaCl_2 de 250mM e 500mM, a concentração do polímero teve pouca influência, com o desempenho permanecendo baixo e constante, o que sugere que a dosagem mínima de 2% a 4% já seria suficiente para atingir o efeito máximo nessas condições. Nos ambientes quimicamente mais agressivos de NaOH e lixiviado de bauxita, nenhum compósito atingiu a performance desejada, embora o X tenha se mostrado marginalmente superior, o efeito da variação de sua carga polimérica (de 2% a 10%) foi mínimo, e o inchamento permaneceu residual.

Para compósitos polímero-bentonita (BPC), não há uma correlação direta entre um baixo swell index e uma alta condutividade hidráulica. Isso se deve ao fato de que a baixa permeabilidade é controlada pelo mecanismo de bloqueio dos poros pelo polímero, e não pelo grau de expansão da bentonita (Liang *et al.*, 2024). Em conformidade com essa ideia, as pesquisas de Wireko *et al.* (2020) e Norris *et al.* (2023) mostram que GCLs compostos por BPCs com swell index entre 5 e 15 mL/2g mantêm uma condutividade hidráulica na faixa de 10^{-11} a 10^{-9} m/s, mesmo sob o ataque de soluções quimicamente agressivas. Esse desempenho hidráulico valida o uso de tais materiais, pois, mesmo sem atender à especificação de 24 mL/2g da norma GRI-GCL3, eles podem alcançar a condutividade hidráulica igual ou inferior a 5×10^{-11} m/s, valor máximo recomendado a GCLs por esta mesma norma. Portanto, a seleção do polímero e sua dosagem ideal devem ser criteriosamente avaliadas em função da composição química específica do líquido de percolação dos BPCs.

4.2.3.2 Composição com polímeros reticulados e lineares

A pesquisa sobre polímeros para otimização de barreiras de bentonita abrange diversas arquiteturas moleculares. Estudos como os Inyang e Bae (2005), Scalia *et al.* (2018) e Donovan *et al.* (2016) investigaram a aplicação de polímeros aniônicos lineares, enquanto outros trabalhos, a exemplo de Scalia *et al.* (2014), Tian *et al.* (2019) e Pu *et al.* (2025), focaram em compósitos de polímero-bentonita (BPCs). A diversidade de estruturas poliméricas estudadas, tanto lineares quanto reticuladas, demonstra que diferentes configurações podem aprimorar a função de barreira da bentonita, sugerindo que a combinação de suas características pode resultar em um desempenho distinto daquele obtido com o uso de polímeros isolados.

O trabalho de Norris *et al.* (2023) fornece uma base sólida para a hipótese de que uma mistura de polímeros lineares e reticulados pode ser vantajosa. Seus resultados, consistentes com os de Scalia *et al.* (2014) e Tian *et al.* (2016), indicam que o principal mecanismo de ação dos polímeros junto a bentonita é o bloqueio físico dos poros por hidrogéis, e não o inchamento da bentonita. Em seus experimentos, o polímero linear de alto peso molecular foi altamente eficiente, reduzindo a condutividade hidráulica em até 22 vezes comparado à bentonita pura, porém, apresentou baixa retenção, com uma perda significativa de material por eluição no

decorrer do processo de permeação. Em contrapartida, o polímero covalentemente reticulado demonstrou excelente estabilidade, com mais de 94% de retenção, embora nem sempre tenha resultado na menor condutividade hidráulica. Essa observação sugere que um sistema combinado poderia ser vantajoso. O polímero linear, ao se dissolver na solução, aumenta de viscosidade quando hidratado pelo fluido permeante, o que por si só dificulta a passagem pelos poros, enquanto a estabilidade do polímero reticulado garante a permanência da estrutura de hidrogel para um bloqueio físico duradouro e um provável desempenho superior a longo prazo.

Foi avaliada a performance de misturas poliméricas através de 160 ensaios de swell index, cujos resultados estão contidos nas Tabelas 5.2 e 5.3. As formulações investigadas consistiram em combinações do polímero reticulado X com os polímeros lineares Y (Tabela 4.1) e Z (Tabela 4.2). A resposta de cada mistura foi sistematicamente testada em oito meios aquosos distintos, selecionados para representar um espectro variado de pH e força iônica. Os líquidos de ensaio foram os mesmos utilizados com as misturas de polímero isoladas: água DI (pH \approx 7; I \approx 0 mM), hidróxido de sódio (pH=14), soluções de CaCl₂ (500, 250 e 150 mM), lixiviado de cobre (pH = 8; I = 89 mM), lixiviado sintético de ouro (pH = 2,41; I = 296,8 mM) e lixiviado sintético de bauxita (pH = 14; I = 773 mM).

Tabela 4.1 - Resumo dos resultados do Swell Index (SI) para misturas poliméricas de X e Y em diferentes concentrações, avaliadas sob exposição à água deionizada e várias soluções químicas

Swell index (SI) (mL/2g)									
% X	% Y	Água DI	NaOH (1000mM)	CaCl ₂ (500mM)	CaCl ₂ (250mM)	CaCl ₂ (50mM)	Lixiviado sintético de ouro	Lixiviado in natura de cobre	Lixiviado sintético de bauxita
2	2	52	7	10	10	11	14	7	7
2	4	49	9	11	11	13	18	11	9
2	6	60	7	13	12	17	19	14	9
2	8	65	8	15	11	17	20	17	8
4	2	59	7	9	10	11	16	8	9
4	4	56	9	11	12	12	17	16	11
4	6	69	8	14	13	14	19	18	11
6	2	75	8	10	10	12	17	10	10
6	4	78	9	10	12	13	17	15	11
8	2	82	10	11	9	11	18	12	8

Tabela 4.2 - Resumo dos resultados do Swell Index (SI) para misturas poliméricas de X e Y em diferentes concentrações, avaliadas sob exposição à água deionizada e várias soluções químicas.

		Swell index (SI) (mL/2g)							
% X	% Z	Água DI	NaOH (1000mM)	CaCl ₂ (500mM)	CaCl ₂ (250mM)	CaCl ₂ (50mM)	Lixiviado sintético de ouro	Lixiviado in natura de cobre	Lixiviado sintético de bauxita
2	2	42	2	8	10	11	0	12	7
2	4	51	4	9	8	10	2	15	9
2	6	49	6	10	9	12	4	15	9
2	8	45	7	11	9	14	8	14	8
4	2	56	4	8	9	10	4	13	8
4	4	64	8	9	10	13	6	15	11
4	6	59	8	10	9	11	10	16	10
6	2	80	6	8	8	10	2	14	10
6	4	63	10	9	9	12	9	16	10
8	2	79	11	8	8	12	4	16	12

A análise integrada do desempenho de polímeros individuais e de suas combinações revela que as interações entre as cadeias poliméricas são profundamente influenciadas pela natureza química do meio, resultando em efeitos predominantemente antagônicos em vez de sinérgicos. Em água deionizada, que representa a condição ideal, o polímero X isoladamente demonstra um desempenho excepcional, com um swell index que chega a 93 mL/2g. Contudo, a combinação do X com Y ou Z, conforme detalhado na Tabela 4.1 e Tabela 4.2, respectivamente, não consegue replicar essa alta performance, sugerindo que a introdução de um segundo polímero aniônico interfere no mecanismo de hidratação otimizado do X, limitando a expansão geral da rede.

A Figura 4.5 apresenta as superfícies de ajuste dos dados experimentais para o swell index em função das concentrações de polímeros em água deionizada, permitindo uma análise visual da interação entre os componentes de cada sistema. As Figuras 4.5a e 4.5b ilustram que o desempenho é dominado pela concentração de X, como indicado pela acentuada elevação da superfície ao longo do eixo % X em ambos os gráficos. Quando a concentração de X é zero, tanto o Y quanto o Z exibem um efeito modesto, com a superfície permanecendo em um patamar baixo, próximo ao valor da bentonita pura.

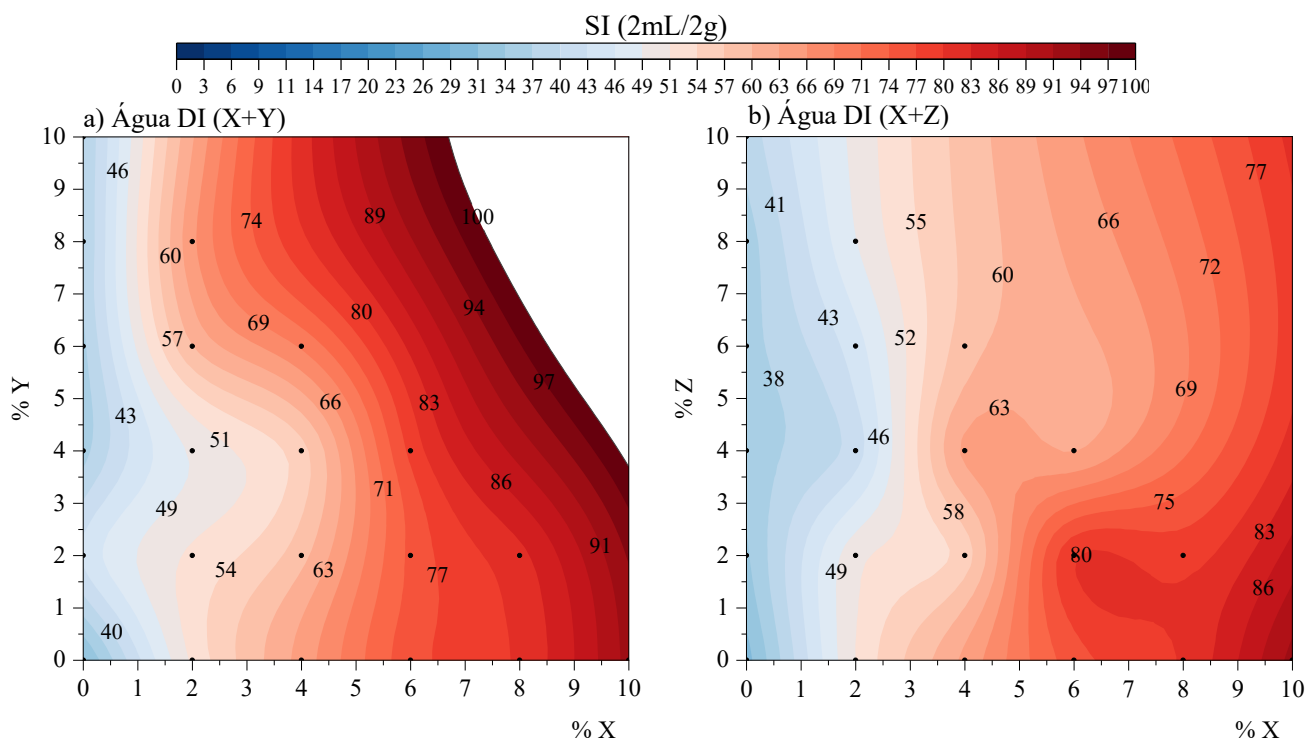


Figura 4.5 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) em função das concentrações de polímeros em água DI para misturas de (a) X+Y e (b) X+Z. O desempenho dos polímeros individuais é mostrado nas bordas do gráfico, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para as combinações binárias de polímeros.

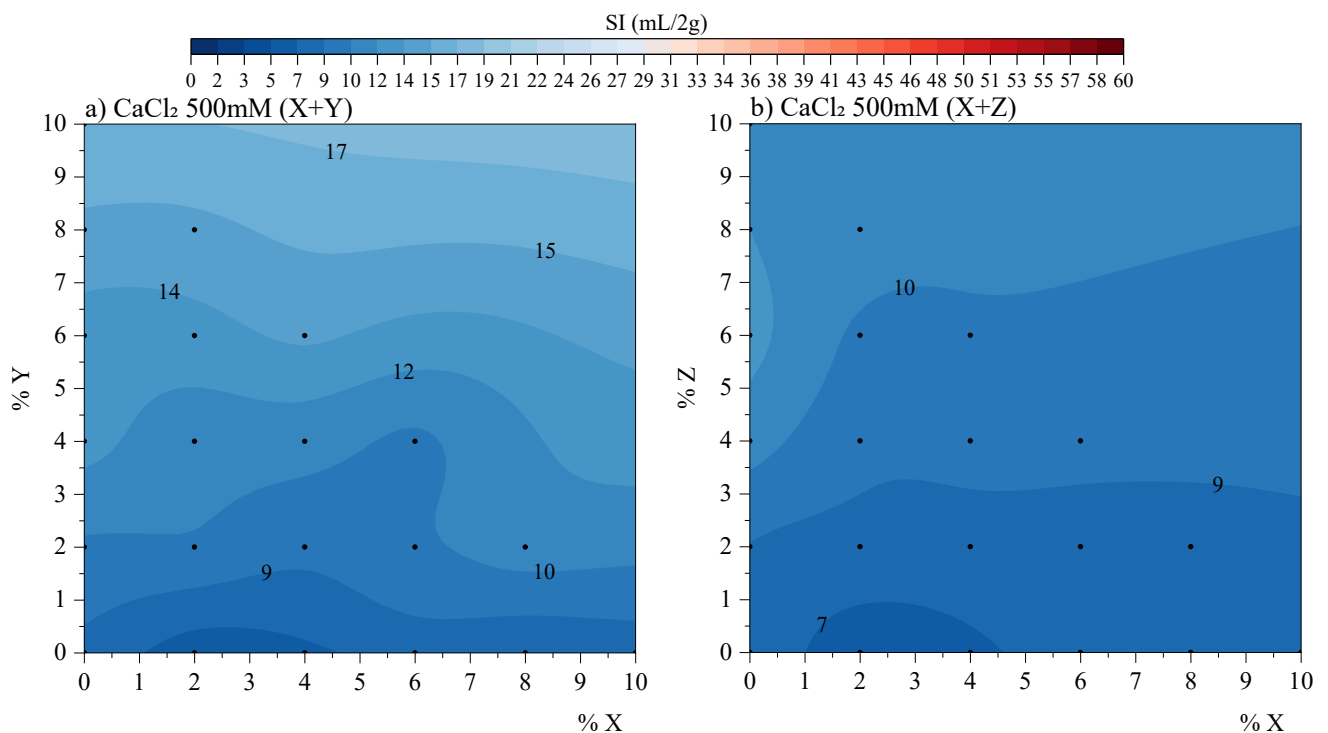
Para a mistura X+Y (Figura 4.5a), a superfície forma um “vale” (região em tom azulado) pronunciado nas combinações intermediárias, confirmando graficamente o forte efeito antagônico onde a mistura resulta em um inchamento inferior ao esperado. A interação na mistura X+Z (Figura 4.5b) é menos severa, resultando em uma superfície mais regular, porém ainda demonstra que o swell index decresce consistentemente à medida que a proporção de X na mistura é reduzida. Portanto, os gráficos corroboram que, em água deionizada, não há sinergia, e a máxima performance é alcançada com o uso exclusivo do polímero X.

Em ambientes quimicamente agressivos, a performance das misturas é ditada pela resiliência do componente mais estável ou pela severidade do meio. Nas soluções de CaCl_2 , onde o X puro é altamente sensível e o Y puro é mais robusto, as misturas X+Y (Tabela 4.1) apresentam um resultado que evidencia um efeito protetor. O Y mitiga o colapso que o X sofreria sozinho, fazendo com que a mistura tenha um desempenho superior ao do X puro, embora sem superar o desempenho do Y isolado. A mesma tendência de mitigação, ainda que em menor grau, é observada para as misturas X+Z (Tabela 4.2).

Nas concentrações mais elevadas de CaCl_2 (500 mM e 250 mM), o desempenho das misturas é governado pela resiliência do polímero linear. As superfícies de resposta (Figuras

4.6a-d) ilustram que os maiores valores de swell index são consistentemente alcançados em formulações com altas proporções de Y ou Z. Este comportamento, validado pelos dados tabulados, indica que o polímero linear confere um efeito estabilizador, mitigando o colapso das cadeias poliméricas induzido pela alta concentração de cátions divalentes. O efeito é particularmente pronunciado para as misturas X+Y (Figuras 4.6a e 4.6c), onde o Y demonstra uma maior capacidade protetora.

Em contraste, a dinâmica se inverte na concentração mais baixa de 50 mM de CaCl_2 . Nesta condição de menor estresse químico, as superfícies de resposta (Figuras 4.6e e 4.6f) demonstram uma acentuada interação antagonista. Para ambas as misturas, observa-se a formação de uma depressão ou “vale” (região em tom de azul, conforme a escala de cores) de baixo desempenho em composições intermediárias, enquanto os maiores valores de inchamento ocorrem nos extremos, em formulações dominadas por um único tipo de polímero. Isso sugere que, sob menor agressividade química, a combinação dos polímeros reticulado e linear interfere negativamente nos seus respectivos mecanismos de expansão, resultando em uma performance inferior para a mistura em comparação aos componentes individuais.



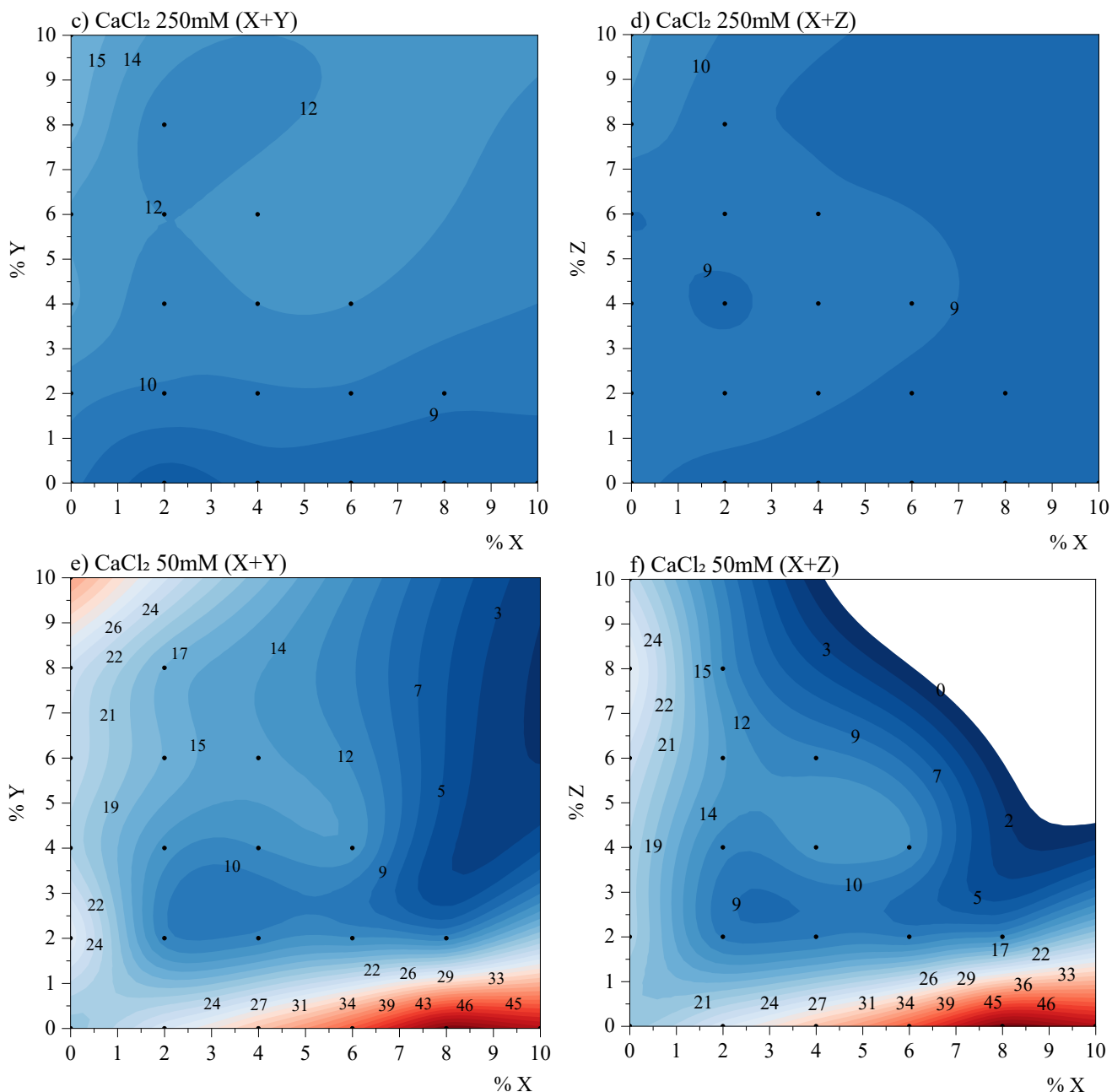


Figura 4.6 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a, c e e) e X+Z (b, d e f) em soluções de CaCl₂ de 500 mM, 250 mM e 50 mM, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros

Com base na análise, a escolha da formulação polimérica ótima para as soluções de cloreto de cálcio é diretamente dependente da concentração iônica do meio, com as misturas não apresentando vantagens sobre o uso de polímeros isolados. Nas concentrações mais elevadas (500 mM e 250 mM), o polímero linear isolado (Y) é a formulação mais indicada. Conforme ilustrado nas Figuras 4.6a-d, a análise demonstra que, embora as misturas apresentem um desempenho superior ao do X puro devido ao efeito protetor conferido pelo polímero linear, elas

não conseguem superar a performance do Y aplicado isoladamente. A resiliência do polímero linear, portanto, governa o desempenho nestas condições mais agressivas.

Em contraste, na concentração mais baixa de 50 mM de CaCl_2 , o polímero reticulado (X) isolado emerge como a formulação superior. Nesta condição menos agressiva, as misturas demonstram uma forte interação antagônica, resultando em um desempenho inferior ao dos componentes individuais, como pode ser observado nas superfícies de resposta das Figuras 4.6e e 4.6f. Os gráficos mostram claramente que os maiores valores de inchamento ocorrem nos extremos do sistema, com o pico (região em tom de vermelho) de performance sendo alcançado em formulações dominadas pelo X.

Nos lixiviados complexos, como o de lixiviado sintético de ouro e o lixiviado de cobre, o Y novamente se confirma como o polímero individual mais estável. No lixiviado de ouro, a performance da mistura X+Y (Tabela 4.1) simplesmente iguala o desempenho do Y puro, indicando que o X não confere nenhum benefício adicional. De forma mais contundente, no lixiviado de cobre, observa-se um claro efeito antagônico, pois a mistura (Tabela 4.1) resulta em um inchamento inferior ao do Y isolado, sugerindo que a interação entre as cadeias de X e Y na presença de múltiplos cátions multivalentes é quimicamente desfavorável.

A avaliação das misturas poliméricas em lixiviados de ouro e cobre é ilustrada na Figura 4.7, o detalhamento dos resultados revela que o efeito combinado dos polímeros não superou a performance do componente individual mais eficaz para cada condição. No lixiviado sintético de ouro, um meio de pH ácido (2,41) e moderada força iônica ($I = 296,8$ mM), a mistura X+Y demonstra uma performance notável, com desempenho comparável ao do polímero Y isolado (Figura 4.7a), evidenciando que a combinação não conferiu benefícios adicionais. A mistura X+Z (Figura 4.7b), por sua vez, apresentou um desempenho mais modesto, corroborando a observação de que as misturas não otimizam o inchamento além do que é alcançado pelo polímero isolado.

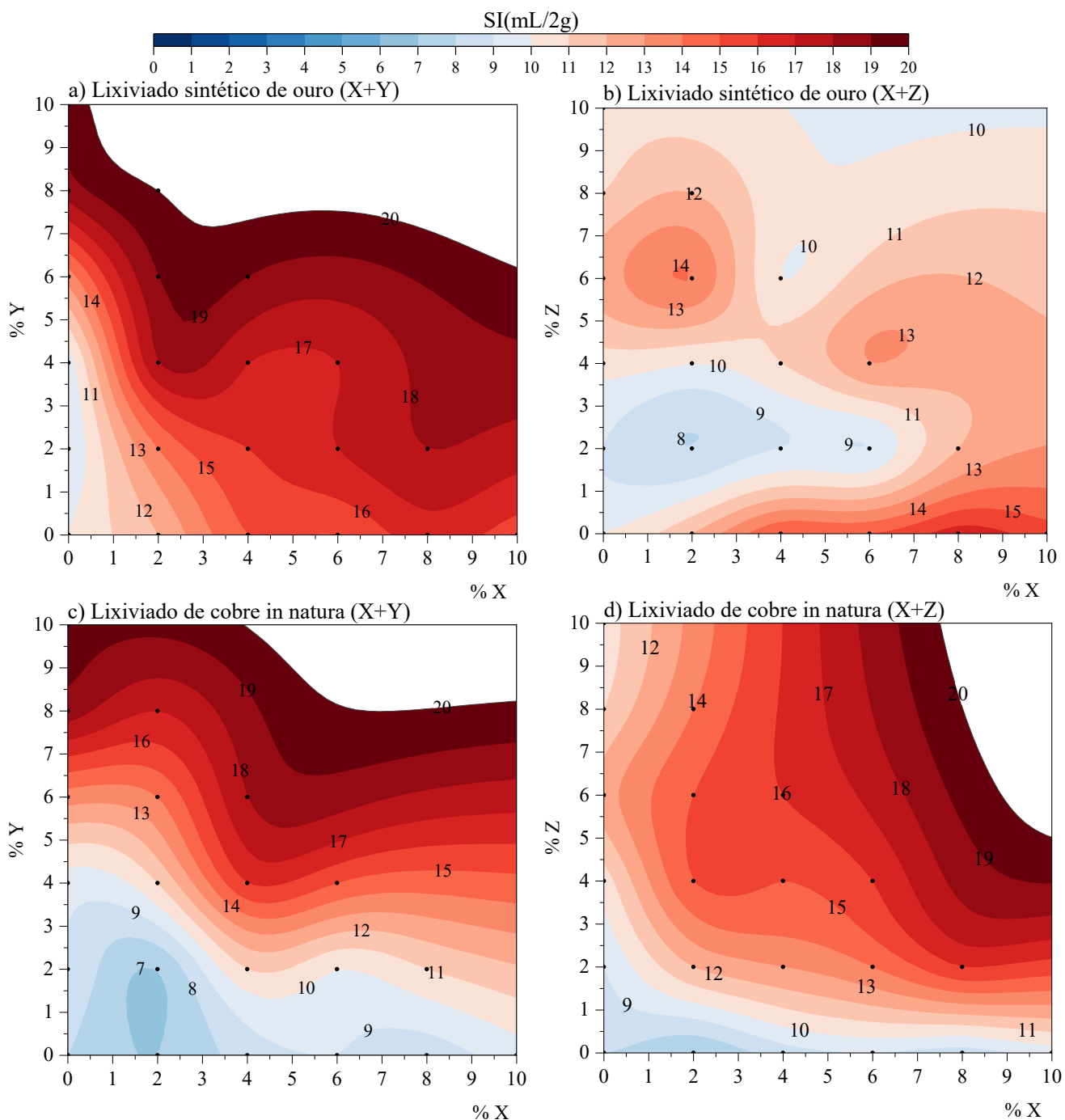


Figura 4.7 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a e b) e X+Z (c e d) em lixiviado sintético de ouro e lixiviado de cobre, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros individuais, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para suas combinações binárias.

No lixiviado de cobre, um ambiente de pH=8 e força iônica moderada ($I = 89 \text{ mM}$), mas quimicamente complexo devido à presença de múltiplos cátions multivalentes como Ca^{2+} (620,3 mg/L) e Cu^{2+} (17 mg/L), a análise reforça esta conclusão. A mistura X+Y (Figura 4.7c) resulta em um desempenho inferior ao do Y isolado, indicando que a combinação foi quimicamente desfavorável. Adicionalmente, a mistura X+Z (Figura 4.7d) exibe uma superfície de resposta

convexa, sugerindo uma interação complementar entre os polímeros. Contudo, mesmo com esta interação positiva, o efeito combinado não foi superior ao desempenho isolado do polímero Y, atingindo um inchamento máximo de 16 mL/2g. Portanto, para ambos os lixiviados, o uso de um polímero isolado, especificamente o Y, demonstrou ser a estratégia mais eficaz.

Sob as condições de elevada força iônica e pH encontradas no NaOH e no lixiviado sintético de bauxita, ocorre um colapso acentuado das cadeias poliméricas aniônicas. Como consequência, tanto os polímeros isolados quanto as misturas apresentadas nas Tabelas 5.2 e 5.3 exibiram valores de inchamento semelhantes entre si. Este comportamento indica que a agressividade do meio se torna o fator dominante, minimizando o impacto das diferenças estruturais individuais entre os polímeros. A Figura 4.8 ilustra visualmente este fenômeno através de superfícies de resposta de baixa elevação, que se assemelham a planos quase horizontais, confirmando a supressão generalizada do inchamento.

No entanto, uma distinção sutil no comportamento das misturas pode ser observada entre os dois líquidos. Na solução de NaOH, os dados indicam que as misturas, tanto X+Y (Figura 4.8a) quanto X+Z (Figura 4.8b), apresentaram uma eficiência ligeiramente inferior, com os polímeros isolados oferecendo uma pequena vantagem de desempenho. Em contraste, no lixiviado de bauxita, as misturas demonstraram uma performance robusta e comparável à dos polímeros isolados. Este resultado positivo é visível nas superfícies de resposta para X+Y (Figura 4.8c) e X+Z (Figura 4.8d), e sugere que, mesmo em um dos ambientes mais quimicamente agressivos, as misturas são uma alternativa viável, potencialmente oferecendo vantagens de estabilidade estrutural a longo prazo sem sacrificar a performance de inchamento.

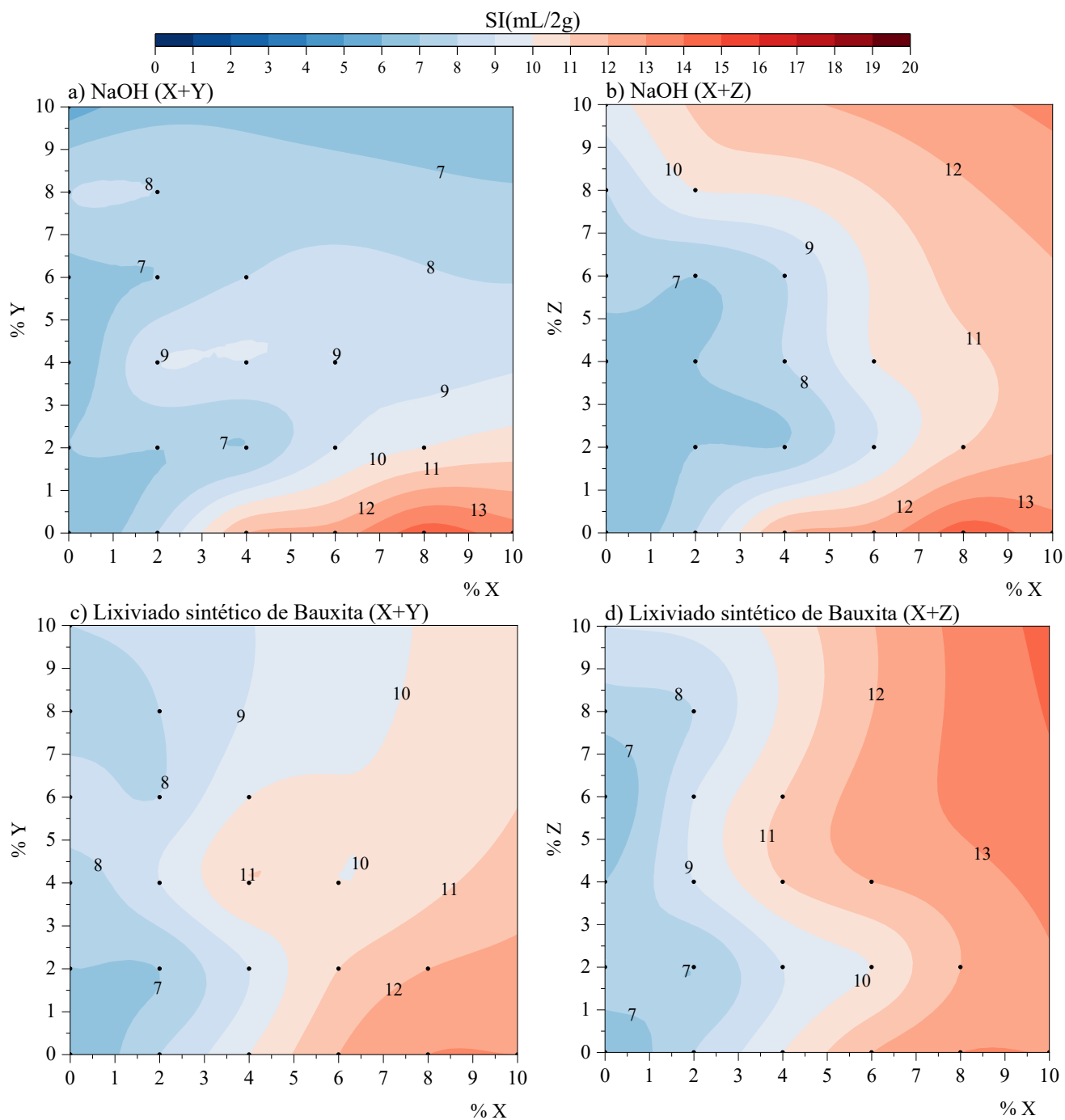


Figura 4.8 - Superfícies de resposta do Swell Index (mL/2g) para misturas X+Y (a e c) e X+Z (b e d) em solução de NaOH e lixiviado sintético de bauxita, respectivamente. As bordas do gráfico representam o desempenho dos polímeros individuais, enquanto as superfícies interiores mapeiam os resultados para suas combinações binárias

A Figura 4.9 apresenta os resultados visuais dos ensaios de swell index realizados com bentonita e compósitos poliméricos (BPCs) em hidróxido de sódio (NaOH) e lixiviado sintético de bauxita. Cada subfigura exibe uma imagem circular do compósito contendo apenas polímero X com bentonita ao final do ensaio, além de imagens dos ensaios em provetas com as misturas

poliméricas. Em todos os casos, a proporção total de polímero foi de 10%, sendo o X testado isoladamente (10%) ou em misturas de 8% de X com 2% de Y ou 2% de Z.

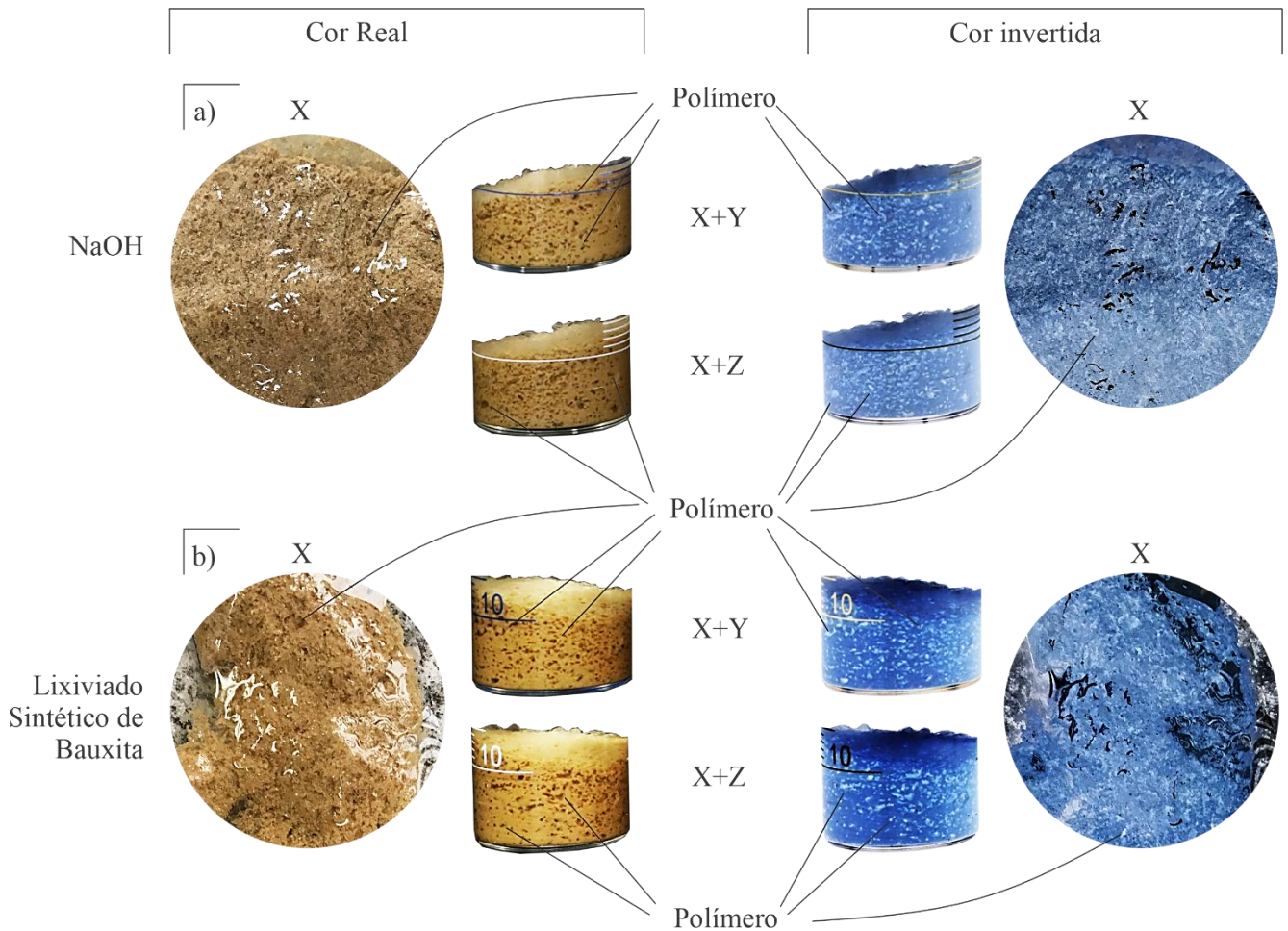


Figura 4.9 - Formação de hidrogel de Compósitos Polímero-bentonita (BPCs) após ensaios de swell index em (a) solução de NaOH e (b) Licor Sintético de Bauxita. As imagens ilustram a formação de um gel polimérico coeso para compósitos com 10% X, 8% X + 2% Y e 8% X + 2% Z, mesmo com baixo inchamento volumétrico geral.

Uma análise da Figura 4.9 revela que, apesar do inchamento volumétrico dos compósitos ser visivelmente baixo, especialmente quando comparado ao potencial de expansão do X em água deionizada, uma perspectiva otimista surge da análise qualitativa. Partindo do princípio de que bentonitas para barreiras devem formar hidrogéis, as imagens circulares (tanto em cor natural quanto invertida) são elucidativas. Mesmo com a expansão suprimida pela alta força iônica das soluções, a imagem demonstra que tanto o X isolado quanto as misturas com Y e Z formam uma matriz de hidrogel coesa e bem estruturada. Fica claro que os polímeros aglutinam-se e se integram às partículas de bentonita, criando uma estrutura gelatinosa unificada, em vez de partículas dispersas.

Este fenômeno, observado na Figura 4.9, corrobora os estudos de Scalia et al. (2014), Norris et al.(2023) e Tian e Benson (2019), que sugerem que o mecanismo primordial para a obtenção de baixa condutividade hidráulica nesses BPCs não é o inchamento macroscópico, mas sim o bloqueio de poros pelo hidrogel. As imagens, particularmente as de cor invertida, realçam a estrutura gelatinosa, onde os géis formados são visíveis de forma mais nítida como manchas brancas. Isso indica que os polímeros, ao se hidratarem, preenchem os vazios entre as partículas de bentonita. Assim, mesmo sem uma grande expansão volumétrica que comprima as partículas, a formação deste hidrogel contínuo cria um caminho tortuoso e de difícil percolação para o fluido, sendo este o principal fator para a vedação hidráulica.

Portanto, os resultados indicam que o ensaio de swell index (SI) para estes BPCs em lixiviados agressivos não deve ser interpretado apenas quantitativamente. Um baixo valor de SI não é, necessariamente, um indicativo de mau desempenho. A evidência visual de uma forte e estável formação de hidrogel que aglutina a bentonita é um prognóstico muito mais relevante e positivo. Este fato reforça a hipótese de que GCLs que utilizem esses BPCs podem atingir baixíssimas condutividades hidráulicas, pois sua eficiência reside na qualidade da microestrutura do hidrogel. Adicionalmente, estas constatações sugerem que os ábacos apresentados nas Figuras de 7 a 10 podem ser empregados para estimar a carga polimérica necessária em BPCs permeados por soluções com características químicas semelhantes às aqui estudadas.

Em resumo, embora a combinação de polímeros reticulados e lineares não tenha resultado em interações sinérgicas que superassem o desempenho de inchamento do polímero individual de desempenho mais elevado em cada condição, o potencial das misturas como materiais de engenharia permanece promissor. Sua principal vantagem reside na capacidade de agregar as características complementares de ambas as naturezas poliméricas: a estabilidade estrutural e a baixa eluição do polímero reticulado (X) com a alta reatividade e resistência química do polímero linear (Y ou Z) em meios agressivos.

A análise demonstrou que a escolha da formulação ótima para o inchamento é estritamente dependente do meio, alternando entre o X em ambientes de baixa força iônica (água deionizada, CaCl_2 50 mM) e o Y ou Z em lixiviados complexos e soluções salinas concentradas. Em condições de pH e força iônica extremos, como no lixiviado de bauxita, o desempenho convergente tornou as misturas uma alternativa viável e com performance

comparável. Portanto, o estudo evidencia que a otimização de barreiras poliméricas pode envolver não apenas a seleção de um polímero específico, mas também o desenvolvimento de misturas customizadas que equilibrem a performance imediata com a estabilidade e durabilidade a longo prazo.

4.3 Considerações finais

O comportamento de inchamento de uma bentonita cálcica brasileira ativada com sódio (CaB) e de seus compósitos polímero-bentonita (BPCs) derivados foi sistematicamente avaliado e comparado. Os compósitos foram formulados utilizando polímeros com diferentes estruturas: o polímero X, de natureza reticulada, e os polímeros Y e Z, de natureza linear. A performance destes materiais foi avaliada em contato com uma gama de líquidos, incluindo água deionizada, soluções de CaCl_2 e NaOH , e lixiviados de mineração com pHs extremos e alta força iônica, compreendendo dois lixiviados sintéticos (ouro e bauxita) e um in natura (cobre). A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões são apresentadas:

- A modificação da bentonita cálcica ativada com polímeros demonstrou ser uma estratégia funcional para aprimorar a resiliência química do material, com os BPCs apresentando um desempenho de inchamento mais elevado em relação ao da bentonita pura (CaB) na maioria dos ambientes quimicamente agressivos testados.
- A bentonita pura (CaB) revelou-se extremamente vulnerável a soluções com eletrólitos, sofrendo uma redução em sua capacidade de inchamento em todos os lixiviados e soluções salinas. O desempenho satisfatório foi observado apenas em água deionizada, onde atingiu um SI de 31 mL/2g.
- O Swell Index (SI) não deve ser usado como um preditor direto da condutividade hidráulica para BPCs, pois o mecanismo de obstrução de poros pode garantir baixa permeabilidade mesmo com inchamento reduzido. No entanto, o ensaio mostrou-se uma ferramenta de triagem fundamental para avaliar qualitativamente a interação e a compatibilidade química entre o compósito e os permeantes.
- A força iônica (I) da solução permeante demonstrou ser um parâmetro consistente para prever a tendência geral do comportamento de inchamento. Observou-se uma clara

correlação inversa na qual o aumento da força iônica resultou em uma diminuição do SI, uma tendência válida tanto para a bentonita pura quanto para os BPCs.

- Os principais mecanismos que levaram à supressão do inchamento da bentonita convencional foram a compressão da dupla camada difusa (DDL) devido à alta força iônica e, de forma mais acentuada, a presença de cátions multivalentes (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), que são mais eficazes na neutralização de cargas e colapso da estrutura da argila.
- A eficácia de cada polímero mostrou-se estritamente dependente da natureza química do meio. O polímero reticulado X foi o mais eficaz em ambientes de baixa força iônica, como água deionizada, mas seu desempenho em relação ao inchamento foi severamente comprometido em soluções salinas. Em contraste, o polímero linear Y apresentou a maior resiliência em lixiviados complexos (ouro e cobre) e em soluções de CaCl_2 de alta concentração. O Z, por sua vez, demonstrou ser o mais versátil, formando hidrogel em todas as condições, mas com ganhos de inchamento mais modestos.
- A combinação de polímeros reticulados e lineares não resultou em interações sinérgicas que superassem o desempenho de inchamento do polímero individual mais eficaz para cada condição. A análise das misturas demonstrou que a performance foi governada pelo componente mais resiliente em meios agressivos (Y ou Z) ou pelo mais expansivo em meios brandos (X).
- A bentonita cálcica ativada brasileira, quando modificada com polímeros selecionados de acordo com a química do permeante, resulta em um compósito que forma hidrogéis e que são indicativos de alta performance, capaz de resistir ao ataque químico de lixiviados de mineração agressivos para os quais a versão convencional apresentaria limitações de desempenho.

Por fim, este estudo evidencia que a modificação com polímeros é uma estratégia de desempenho elevado para aprimorar a resiliência de GCLs de bentonita cálcica ativada com sódio. Os resultados elucidam os mecanismos de proteção e validam a seleção criteriosa do polímero como fator chave para garantir o desempenho em ambientes quimicamente agressivos. Para futuras investigações, recomenda-se a realização de ensaios de condutividade hidráulica de longa duração para correlacionar os resultados de inchamento aqui obtidos com a

performance hidráulica real desses compósitos, consolidando a previsão de seu desempenho a longo prazo em condições de campo.

5 Condutividade hidráulica de GCLs com bentonita ativada brasileira sob permeação de lixiviados de mineração com pH extremo e alta força iônica

5.1 Contexto

Este capítulo foca na avaliação do desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs) fabricados com bentonita cálcica brasileira industrialmente ativada com sódio (CaB), quando submetidos a condições quimicamente agressivas representativas de ambientes de mineração. A investigação abrange a compatibilidade química frente a lixiviados com alta força iônica, pHs extremos (ácidos e alcalinos), comparando lixiviados sintéticos e in natura para entender os mecanismos que governam as alterações na condutividade hidráulica. A análise utiliza principalmente resultados de ensaios de Condutividade Hidráulica (k) e Índice de Swell index (SI), suportados por Difração de Raios X (DRX), caracterização físico-química dos lixiviados e ensaios de adsorção em batelada, cujos procedimentos metodológicos foram detalhados no Capítulo 3. Os GCLs específicos estudados neste capítulo são denominados GCL1 (convencional, P-CaB) e GCL2 (modificado com 3% de polímero X e 3% de polímero Y, P-CaB-X3Y3), e os líquidos permeantes incluem água deionizada (DI), lixiviados in natura (ouro, cobre), lixiviados sintéticos (zinco, bauxita) e uma solução de CaCl_2 500 mM.

5.2 Resultados e discussões

5.2.1 Inchamento das bentonitas frente aos líquidos permeantes

A Figura 5.1 apresenta os resultados do Swell Index (SI) para as amostras retiradas dos GCL 1 e GCL 2 (BPC), comparando seu desempenho em seis líquidos distintos. Em água deionizada ($I \approx 0$ mM), livre de íons, ambas as amostras atingiram seu potencial máximo de inchamento, com GCL 1 registrando 31 mL/2g e o GCL 2, modificado com polímeros, alcançando 54 mL/2g. Com estes resultados, ambas as amostras de GCL exibiram um SI superior a 24 mL/2g, atendendo à especificação GRI-GCL3 (GSI, 2019) e demonstrando alta capacidade de inchamento.

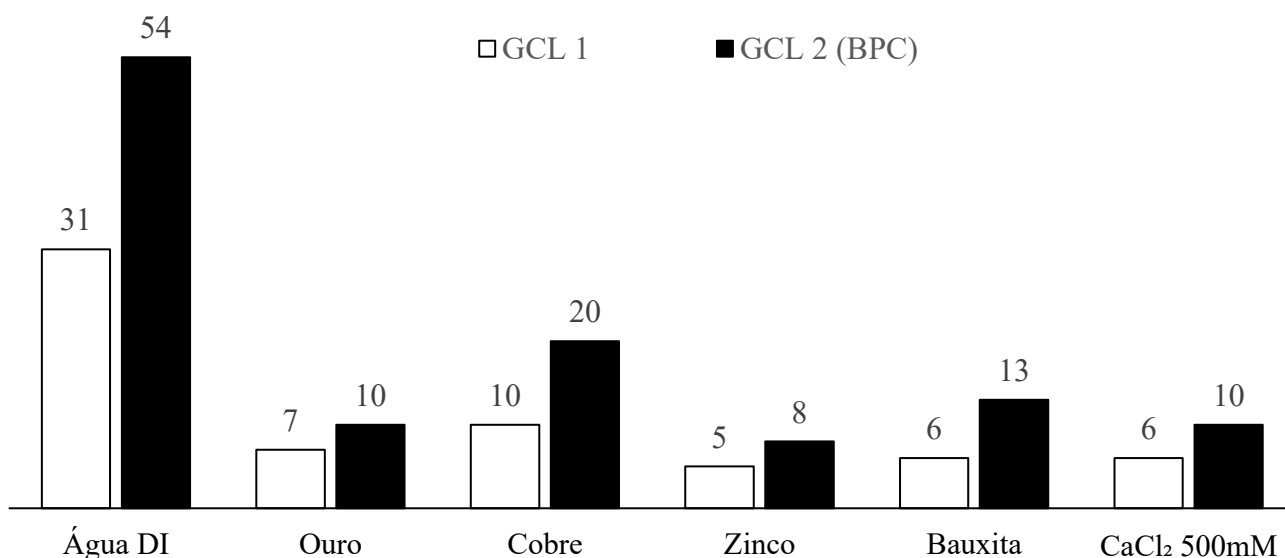


Figura 5.1 - Swell Index (SI) em mL/2g para GCL 1 e GCL 2 (BPC - Compósito Polímero-bentonita) após hidratação em água deionizada, lixiviados sintéticos (bauxita e zinco), lixiviados in natura (ouro e cobre) e solução de CaCl₂ 500 mM.

Em nítido contraste, todos os lixiviados e a solução salina provocaram supressão do inchamento. A inibição mais severa ocorreu no lixiviado sintético de zinco (SI de 5 e 8 mL/2g para GCL 1 e GCL 2, respectivamente), que possui a maior força iônica do conjunto ($I = 3602$ mM) e é dominado pelo cátion divalente Zn^{2+} . De forma similar, os baixos valores de SI observados nos lixiviados de ouro (SI de 7 e 10 mL/2g), bauxita (SI de 6 e 9 mL/2g) e na solução de CaCl₂ (SI de 8 e 10 mL/2g) são consistentes com suas elevadas forças iônicas ($I = 840$ mM, 773 mM e 1500 mM, respectivamente). O inchamento nesses meios é limitado pela

alta concentração de cátions, sejam eles multivalentes (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} no ouro; Ca^{2+} na solução de $CaCl_2$) ou monovalentes (Na^+ na bauxita).

A influência do pH sobre a redução do swell index é mostrada na Figura 5.2, notam-se comportamentos distintos para as bentonitas dos dois GCLs. O GCL 1 (CaB sem polímero) não demonstra uma relação clara de variação do SI em função do pH, seus valores mantêm-se baixos (entre 5 e 7 mL/2g) tanto em pH ácido (Zinco, Ouro) quanto alcalino (Bauxita), com exceção do lixiviado de Cobre. Em contrapartida, o GCL 2 (BPC) apresenta uma tendência de crescimento do SI com o aumento do pH, passando de 8-10 mL/2g em meio ácido (pH \approx 2,2) para 13 mL/2g em meio alcalino (pH \approx 14). Isso indica que a presença de polímeros aniônicos (como X e Y) pode auxiliar na inibição da supressão do inchamento em soluções de pHs neutro a alcalino. Contudo, em meio ácido, a eficiência desses polímeros foi visivelmente menor. O lixiviado de Cobre (pH = 8) surge como a principal exceção a essa regra, gerando o maior inchamento no GCL 2 (SI = 20 mL/2g), o que pode estar diretamente vinculado à sua força iônica significativamente mais baixa.

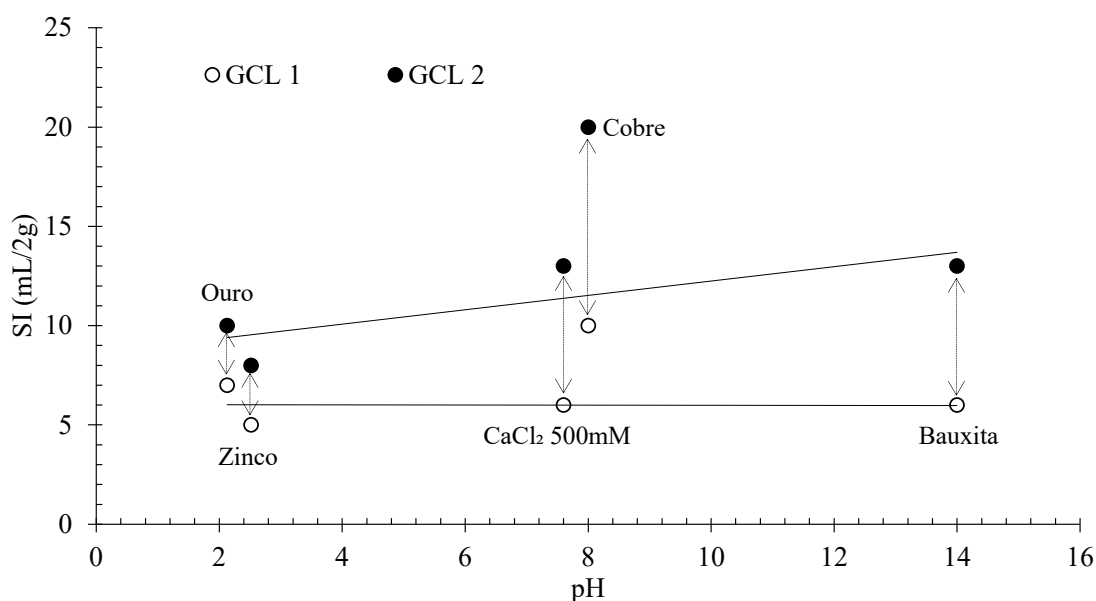


Figura 5.2 Relação entre pH e Swell Index (SI)

Contudo, é possível notar que, apesar dessa tendência de crescimento do GCL 2 em pHs mais elevados, o inchamento permaneceu suprimido em todas as soluções contaminantes quando comparado aos valores de SI em água DI. Em água DI, os GCLs 1 e 2 apresentaram valores de SI de 31 mL/2g e 54 mL/2g, respectivamente. O valor máximo observado no GCL 2 (20 mL/2g no Cobre) representa menos da metade do seu potencial de inchamento, enquanto o GCL 1 (\approx

10 mL/2g no Cobre) alcançou menos de um terço, evidenciando a forte inibição iônica geral. O lixiviado de cobre representa um caso intermediário. Apesar de sua força iônica ser a mais baixa entre os contaminantes ($I = 89 \text{ mM}$), ele ainda reduziu significativamente o inchamento em comparação com a água DI, indicando que mesmo uma baixa concentração iônica impacta a hidratação da bentonita.

Contudo, este inchamento foi severamente inibido por todos os lixiviados e pela solução de CaCl_2 500mM demonstrando a influência supressora de meios de alta força iônica na hidratação da bentonita (Scalia *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025). Portanto, os dados da Figura 5.1 demonstram que há uma relação entre a força iônica do meio percolante e a capacidade de inchamento dos GCLs, com a presença de cátions, especialmente os multivalentes, intensificando esse efeito supressor.

A Figura 5.3 ilustra graficamente a correlação entre a força iônica dos líquidos hidratantes e o Swell Index (SI) das amostras GCL 1 e GCL 2. Observa-se uma clara tendência de redução do SI à medida que a força iônica aumenta, confirmando o efeito supressor da concentração de solutos na hidratação da bentonita (Kolstad; Benson; Edil, 2004; Barclay; Wireko, 2022; Tan *et al.*, 2024). Em todas as condições testadas, o GCL 2, modificado com polímeros, apresentou SI superior ao GCL 1, mantendo maior inchamento, embora a tendência de supressão de inchamento tenha sido a mesma para ambos os materiais.

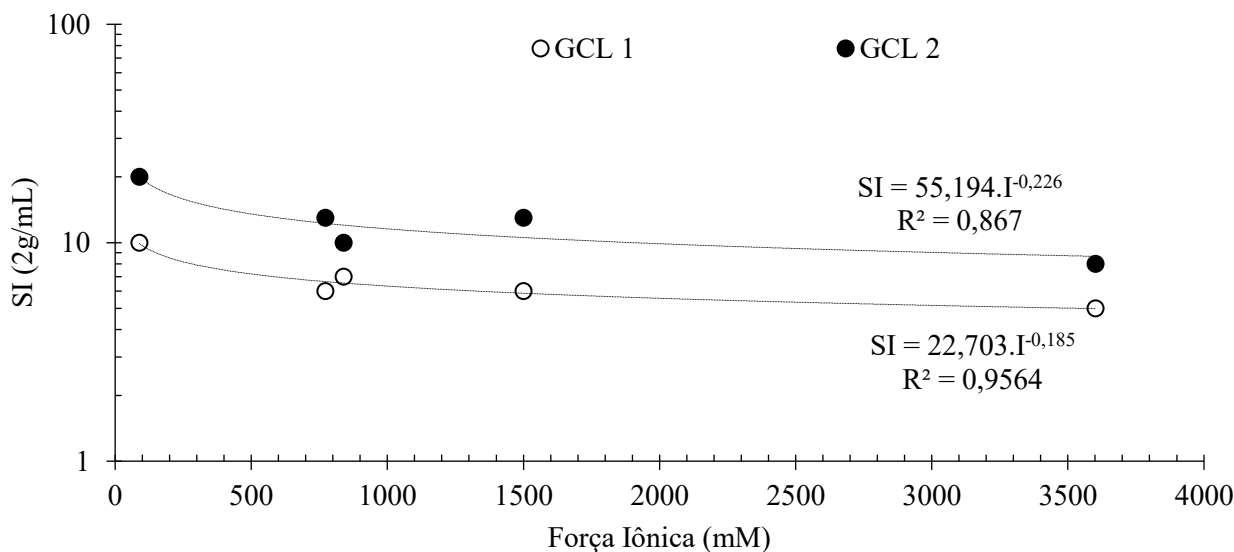


Figura 5.3 - Correlação forte entre o Swell Index (SI) para GCL 1 e GCL 2 e a força iônica das soluções contaminantes

A análise da composição química dos lixiviados, permite aprofundar a compreensão dos resultados. O lixiviado de cobre, com a menor força iônica entre os contaminantes ($I = 89 \text{ mM}$), provocou a menor redução no inchamento. Sua composição revela a ausência de altas concentrações de cátions multivalentes agressivos, explicando seu posicionamento mais favorável no gráfico. Em contrapartida, os lixiviados de ouro ($I = 840 \text{ mM}$) e bauxita ($I = 773 \text{ mM}$) causaram uma inibição severa do SI. A demonstra que, embora possuam forças iônicas similares, suas naturezas são distintas: o lixiviado de ouro é rico em cátions multivalentes (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), enquanto a alta salinidade do lixiviado de bauxita é majoritariamente atribuída à concentração massiva do cátion monovalente Na^+ ($17\,280 \text{ mg/L}$) em meio hiperalcalino (Donovan; Valorio; Gebka, 2017; Tian; Benson, 2019; Chen *et al.*, 2024).

O caso mais extremo observado foi o do lixiviado de zinco, que resultou nos menores valores de SI. Sua posição no extremo direito da Figura 5.3 é diretamente explicada pela sua excepcional força iônica de 3602 mM , impulsionada por uma concentração massiva do cátion divalente Zn^{2+} ($24\,470 \text{ mg/L}$), além de outros íons multivalentes. Este comportamento corrobora que a magnitude da supressão do inchamento não depende apenas do valor da força iônica, mas também é intensificada pela valência dos cátions predominantes, que comprimem a dupla camada difusa da argila e limitam sua capacidade de hidratação.

A relação funcional mostrada na Figura 5.3 foi quantificada por meio de uma regressão de potência, conforme detalhado na própria figura. A análise estatística revela uma correlação notavelmente forte para o compósito polimérico do GCL 2, que apresentou um coeficiente de determinação (R^2) superior a $0,85$. Este valor indica que $86,7\%$ da variabilidade no inchamento do material pode ser predita unicamente pela força iônica da solução, validando o ajuste do modelo de potência aos dados experimentais. Seguindo o mesmo comportamento, a bentonita CaB (GCL 1) demonstrou uma correlação mais forte ainda ($R^2 = 0,9564$), indicando que, a força iônica é um grande fator predominante no SI da CaB.

É importante ressaltar que, embora os modelos de regressão apresentem um bom ajuste, não se deve ater estritamente às formulações matemáticas como se fossem leis físicas. Tais equações são modelos empíricos que descrevem o comportamento dos materiais na faixa investigada, servindo como ferramentas para quantificar uma tendência. A conclusão fundamental, que transcende a precisão do ajuste matemático, é a de que há uma relação

notoriamente forte e inversa entre o aumento da força iônica e a redução do swell index para ambos os GCLs.

Neste contexto, a modificação com polímeros no GCL 2 confere uma melhoria a essa resiliência química, o que é quantificável em toda a gama de condições. Em água deionizada, o benefício intrínseco do polímero é evidenciado pelo aumento de 74,2% no SI, que passa de 31 mL/2g no GCL 1 para 54 mL/2g no GCL 2. A superioridade do compósito em relação a CaB se mantém de forma expressiva em contato com os lixiviados: no de cobre ($I = 89$ mM), de baixa força iônica, a elevação do SI foi de 70% ao SI da CaB. Mesmo sob condições quimicamente agressivas, como nos lixiviados de ouro ($I = 840$ mM) e zinco ($I = 3602$ mM), o GCL 2 apresentou um inchamento 42,9% e 60% superior, respectivamente, confirmando seu maior desempenho em relação a CaB do GCL 1.

O emprego de polímeros como aditivos em bentonitas tem se mostrado uma estratégia eficiente para aumentar a resistência química, conforme demonstrado em outros estudos (Emidio, 2010; Scalia *et al.*, 2014; Tian; Benson, 2019; Prongmanee; Chai, 2019; Zainab *et al.*, 2021; Norris *et al.*, 2022). Tais resultados demonstram que a modificação polimérica é eficaz em mitigar o efeito supressor da alta concentração iônica, garantindo maior retenção da capacidade de inchamento em ambientes quimicamente desfavoráveis (Di Emidio *et al.*, 2015; Tian; Likos; Benson, 2019; Du *et al.*, 2021; Wireko; Abichou, 2021; Leme; Morelli; Luz, 2024; Li *et al.*, 2025).

A inibição do inchamento da bentonita ocorre por múltiplos mecanismos químicos, incluindo a troca iônica de Na^+ por cátions multivalentes e a potencial dissolução da montmorilonita em pH ácido (Li *et al.*, 2020). Tais mecanismos são exacerbados em lixiviados que apresentam baixa RMD e alta força iônica, condições reconhecidas por restringir o inchamento (Kolstad; Benson; Edil, 2006; Liang *et al.*, 2024). Essa supressão pode ser severa; por exemplo, o que ocorreu com a bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) proveniente do GCL1 e a BPC do GCL 2, que apresentavam SI de 31 mL/2g e 54 mL/2g em água DI, e tiveram seus valores de inchamento reduzidos para menos de 10 mL/2g quando expostos aos lixiviados de ouro sintético e in natura deste estudo.

A Figura 5.4, que relaciona o Swell Index (SI) com o RMD, revela uma tendência mais complexa do que a correlação inversa sugerida entre o SI e a força iônica na Figura 5.3. O

comportamento na Figura 5.4 não é monotônico, pois observa-se um inchamento considerável (SI entre 8 e 17 mL/2g) em abundância relativa entre cátions monovalentes e multivalentes (RMDs) baixos, mas uma clara supressão do inchamento em RMDs extremamente altos. Diferente do que afirma Kosltad et al.(2006), a RMD não se mostrou importante, enquanto a força iônica total da solução revelou-se o fator predominante. Chen et al. (2021) analisando lixiviados de produtos de combustão de carvão (CCP) encontraram uma ampla faixa de RMD, variando de 0,07 a 2,4 $M^{1/2}$, sem que essa variação apresentasse uma correlação direta com o comportamento hidráulico da bentonita. A baixa performance de inchamento em RMD elevada, por exemplo, pode ser atribuída a uma alta força iônica nessa solução específica, o que não é visualizado na Figura 5.4.

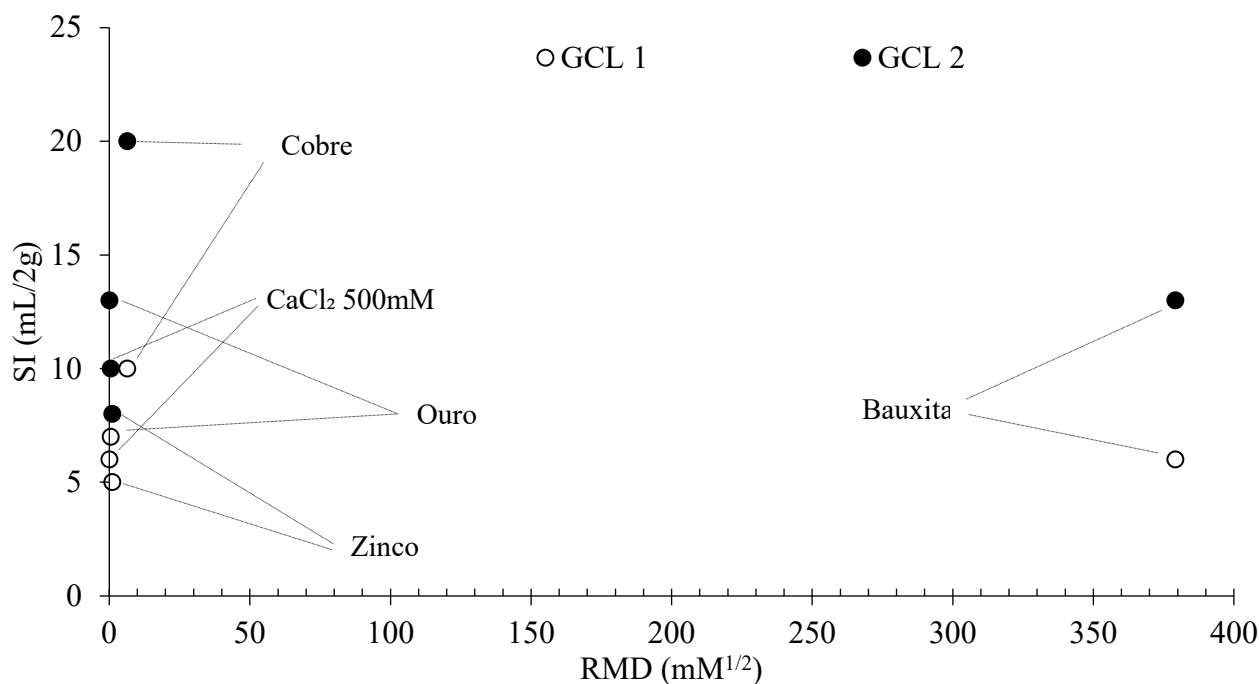


Figura 5.4 - Correlação fraca entre o Swell Index (SI) para GCL 1 e GCL 2 em função da abundância relativa de cátions monovalentes e multivalentes (RMD) para as soluções de ensaio

A análise da relação entre o SI e a RMD (Figura 5.4) indica uma correlação fraca para ambos os GCLs, visto que a maioria dos líquidos apresentou valores de RMD bastante reduzidos, com exceção do lixiviado de bauxita, que registrou os valores mais elevados. A alta dispersão dos pontos experimentais e a ausência de uma tendência monotônica clara, especialmente para o GCL 2, onde valores de RMD próximos resultam em uma ampla e imprevisível faixa de inchamento, invalidam o RMD como um parâmetro preditivo robusto

nessas condições. Esta falta de correlação sugere fortemente que o RMD, isoladamente, não é o fator de controle primário do inchamento. A performance dos materiais é, portanto, governada de forma mais predominante por outros fatores, como a força iônica total da solução ou a natureza química específica dos cátions envolvidos, indicando a necessidade de uma análise multifatorial para prever o comportamento do GCL.

Uma vez que o parâmetro quantitativo RMD se mostrou insuficiente, a análise qualitativa da morfologia do material oferece novos aprendizados. A análise visual dos ensaios de swell index, apresentada na Figura 5.5, revela comportamentos distintos da bentonita pura (CaB) e do compósito polímero-bentonita (BPC) em contato com os diferentes líquidos, destacando a influência da química de cada solução. Para a bentonita pura (CaB), apesar do volume de inchamento reduzido em todos os líquidos, o aspecto do sedimento variou significativamente. O contato com os efluentes de ouro e zinco, bem como com a solução de CaCl_2 500 mM, resultou em um comportamento de floculação para a bentonita do GCL1, evidenciado pela formação de um depósito de material plano e nivelado, indicando que as partículas de argila se aglomeraram e sedimentaram de forma desagregada. Em contraste, nos efluentes de bauxita e cobre, a matriz de bentonita se mostrou mais estruturada e coesa, com um depósito visivelmente inclinado e irregular, sugerindo que o material sedimentou como uma massa mais unida. A adição de polímeros no compósito (BPC) promoveu uma clara melhora no inchamento, pois todos os BPCs apresentaram um ganho de volume (SI) em relação à bentonita pura nas mesmas condições. Conforme observado nas amostras com os efluentes de ouro e zinco, a mistura de BPC forma um hidrogel de aparência mais integrada e coesa, o que sugere que a interação entre bentonita e polímero cria uma estrutura que resiste melhor à floculação.

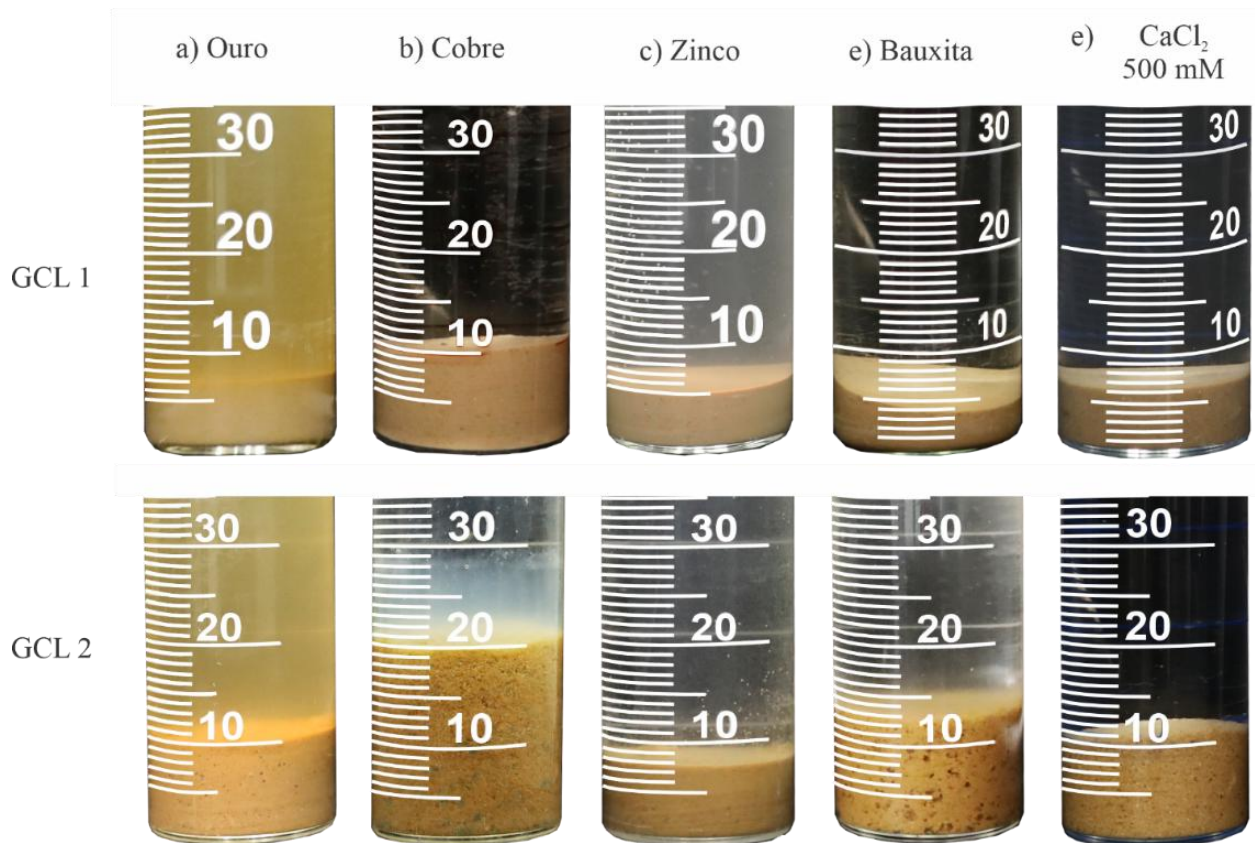


Figura 5.5 - Aparência visual das amostras de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB - GCL1) e compósito polímero-bentonita (BPC - GCL2) após inchamento em vários efluentes (ouro, cobre, zinco e bauxita) e na solução de CaCl_2 500 mM.

No efluente de ouro (Figura 5.5a), observa-se a formação de um hidrogel polimérico em pontos discretos, que se integra à matriz de bentonita. Essa interação induz uma aglutinação, criando uma estrutura coesa e contínua que aprisiona água de forma eficaz, o que justifica o volume de inchamento superior ao da bentonita não modificada. Em contraste, no efluente de cobre (Figura 5.5b), o compósito BPC exibe uma morfologia distinta, atingindo o SI máximo de 20 ml/2g. O sistema evolui para um hidrogel macroscopicamente homogêneo e moderadamente expansivo e disperso, em vez de pontos de gel localizados. Este comportamento sugere uma interação específica, possivelmente uma complexação entre os cátions de cobre (Cu^{2+}) em coloração azul esverdeados no fundo da proveta e os grupos funcionais do polímero, otimizando a expansão da rede polimérica.

O lixiviado de zinco (Figura 5.5c) impõe a condição físico-química mais severa, suprimindo drasticamente o inchamento. Ainda assim, a resiliência estrutural conferida pelo polímero ao BPC é evidente, mantendo um volume residual superior ao da CaB e impedindo o colapso total da estrutura lamelar da bentonita. A morfologia mais elucidativa da formação de

hidrogéis heterogêneos ocorre no efluente de bauxita (Figura 5.5d). Notam-se domínios claros de hidrogel polimérico dispersos e interconectados à matriz de bentonita. A rede polimérica tridimensional resultante possui o potencial de obstruir os poros interpartículas, o que é um forte indicativo de possível redução da condutividade hidráulica do GCL sob percolação. Sugere-se que o pH alcalino do lixiviado de bauxita pode catalisar a hidratação e expansão dos grupos funcionais do polímero, potencializando o inchamento do compósito.

Finalmente, na solução de CaCl_2 (Figura 5.5e), o comportamento se assemelha ao observado nos efluentes de ouro e bauxita, com a formação de aglomerados de gel que promovem aglutinação da bentonita. A variação morfológica observada, especialmente o contraste entre o hidrogel homogêneo (cobre) e os hidrogéis com domínios distintos (ouro, bauxita, CaCl_2), fortalece a hipótese de que o BPC pode ser formulado com um sistema polimérico multicomponente ou com um único polímero detentor de múltiplos grupos funcionais. Estes seriam seletivamente ativados pela química específica de cada lixiviado. Independentemente do mecanismo, o ganho consistente de SI em relação à CaB (GCL 1) valida a eficácia da modificação polimérica para a engenharia de barreiras geotécnicas.

Em síntese, os ensaios de inchamento demonstraram que, embora as bentonitas dos GCLs 1 e 2 atendam às especificações em água deionizada, seu desempenho expansivo é severamente comprometido em contato com todos os rejeitos e com a solução de CaCl_2 . Nesses meios quimicamente agressivos, em maioria os valores de SI ficaram consistentemente abaixo do critério mínimo de 24 mL/2g estabelecido pela especificação GRI-GCL3 (GSI, 2019). Contudo, destaca-se que a falha em atender a este critério de índice não é, por si só, suficiente para determinar o desempenho hidráulico final dos GCLs, uma vez que estudos como os de Wang et al. (2019), Keerthana e Arnepalli (2022) e Li et al. (2025) e demonstraram que alguns GCLs podem manter baixa condutividade hidráulica mesmo quando suas bentonitas apresentam baixo swell index. Isso sugere que o ensaio de SI, isoladamente, pode não ser um indicador confiável para prever o desempenho hidráulico na presença de lixiviados. Conforme demonstrado, a interação química é complexa, e nem mesmo o conhecimento detalhado da força iônica (I) e da abundância relativa entre cátions monovalentes e multivalentes (RMD) do percolante permite uma previsão direta da condutividade hidráulica baseada apenas no

inchamento. Portanto, a avaliação definitiva da compatibilidade e do desempenho de barreira destes materiais exige a realização de ensaios de condutividade hidráulica de longa duração.

5.2.2 Ensaio de condutividade hidráulica

Ao serem percolados com água deionizada, ambos os GCLs atenderam ao critério de condutividade hidráulica menor ou igual a 5×10^{-11} m/s especificado pela GRI-GCL3 (GSI, 2019). Contudo, a superioridade do GCL 2 já era evidente nesta condição de referência. Enquanto o GCL 1 registrou uma condutividade hidráulica de $1,52 \times 10^{-11}$ m/s, o GCL 2 apresentou um valor quase uma ordem de magnitude inferior ($2,58 \times 10^{-12}$ m/s). Este desempenho superior é atribuído à formação de um hidrogel polimérico de baixa permeabilidade, resultante da alta afinidade do polímero com a água, que otimiza a obstrução dos poros do geocompósito.

A Tabela 5.1 resume os resultados dos ensaios hidráulicos, em especial a condutividade hidráulica (k). Os dados revelam um comportamento complexo, onde a superioridade do GCL 2 varia dependendo da natureza do permeante. Para o GCL 1 (convencional), observa-se uma grande variabilidade de resposta: ele manteve um desempenho hidráulico elevado frente ao lixiviado de cobre ($k = 1,13 \times 10^{-11}$ m/s), mas sofreu um aumento de condutividade hidráulica de uma a duas ordens de magnitude com as soluções de maior força iônica como o zinco ($k = 4,75 \times 10^{-10}$ m/s) e CaCl_2 ($k = 2,58 \times 10^{-9}$ m/s), indicando falha da barreira hidráulica.

Em contrapartida, o GCL 2 demonstrou alta resiliência química na maioria dos cenários. Manteve uma condutividade hidráulica extremamente baixa com o lixiviado de ouro ($k = 4,25 \times 10^{-12}$ m/s) e manteve baixa condutividade hidráulica com o de bauxita ($k = 2,50 \times 10^{-11}$ m/s). Notavelmente, também resistiu ao lixiviado de zinco, apresentando um k final de $6,52 \times 10^{-11}$ m/s, valor quase uma ordem de magnitude inferior ao do GCL 1 nas mesmas condições, o que impediu uma perda total da função de barreira, mas ainda superior a condutividade limite especificada pela GRI-GCL3. Para a solução de CaCl_2 , embora a condutividade do GCL 2 também tenha aumentado ($k = 3,01 \times 10^{-10}$ m/s), seu valor final ainda foi quase dez vezes inferior ao do GCL 1. Portanto, os dados demonstram a eficácia da modificação polimérica em preservar a integridade da barreira hidráulica mesmo frente a lixiviados quimicamente agressivos.

Tabela 5.1 - Resumo dos testes de swell index (SI) e condutividade hidráulica (k) dos GCLs 1 e 2, usando água DI, lixiviados e soluções de CaCl₂ como permeantes.

Amostra	Líquido permeante	SI (mL/2 g)	k Final (m/s)	Tempo Permeação	Tempo de Ensaio	PVF	Critério de término STM D6766	
							Hidráulico	Químico
GCL 1	Água DI	31	$1,52 \times 10^{-11}$	15,3 dias	15,3 dias	0,57	Sim	-
	Ouro	7	$6,53 \times 10^{-11}$	216,13 dias	267 dias	12,26	Sim	Não
	Cobre	10	$1,13 \times 10^{-11}$	130,02 dias	151 dias	3,70	Sim	Não
	Zinco	5	$4,75 \times 10^{-10}$	70,72 dias	239 dias	70,84	Sim	Sim
	Bauxita	6	$2,50 \times 10^{-11}$	303,16 dias	396 dias	19,56	Sim	Não
	CaCl ₂ 500 mM	8	$2,58 \times 10^{-9}$	21,8 h	9 dias	12,00	Sim	Sim
GCL 2	Água DI	54	$2,58 \times 10^{-12}$	26,8 dias	26,8 dias	0,41	Sim	-
	Ouro*	10	$4,25 \times 10^{-12}$	215,96 dias	296 dias	3,80	Sim	Não
	Cobre**	27	-	-	-	-	-	-
	Zinco	8	$6,62 \times 10^{-11}$	50,48 dias	271 dias	13,84	Sim	Não
	Bauxita*	13	$1,92 \times 10^{-11}$	2 dias	2 dias	0,001	Não	Não
	CaCl ₂ 500 mM	10	$3,01 \times 10^{-10}$	40,2 dias	136 dias	11,25	Sim	Sim

* Ensaio em andamento

** O teste de condutividade não foi realizado, pois o GCL 1 (sem polímeros) exibiu um baixo k e não atingiu o equilíbrio químico.

A análise dos tempos e critérios de terminação da Tabela 5.1 oferece esclarecimentos sobre a progressão das interações químicas. O “tempo de ensaio” representa o tempo total de contato entre o GCL e a solução permeante, enquanto o “tempo de permeação” refere-se especificamente à fase de fluxo ativo onde o volume permeado é medido. Mesmo que a condutividade hidráulica seja elevada, o período inicial do ensaio (a diferença entre as duas durações) é fundamental, pois permite que a troca de íons entre o lixiviado e a bentonita se inicie por difusão, mesmo antes do fluxo advectivo começar.

O critério de terminação química da norma ASTM D6766 é o indicador chave do ponto de saturação dessas interações. Nos ensaios em que este critério foi atingido (Sim), como para o GCL 1 com zinco e CaCl₂, significa que a capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita foi exaurida. A saturação da argila com os cátions agressivos levou ao colapso de sua estrutura e ao conseqüente aumento da condutividade hidráulica. Em contraste, nos casos em que o critério químico não foi atingido (Não), o ensaio foi interrompido por se atingir a estabilidade hidráulica. É notável que isso ocorreu mesmo após longos períodos de ensaio e com a percolação de um volume de poros (PVF) significativamente maior que 2, que é um limite comum para avaliação de compatibilidade química. Este fato infere que a CTC da bentonita ainda não havia sido totalmente consumida, indicando que o material ainda possuía capacidade de reter e trocar

cátions, o que é consistente com a manutenção de uma condutividade hidráulica mais baixa e controlada.

A Figura 5.6 apresenta a evolução da condutividade hidráulica (k) em função dos volumes de poros percolados (PVF) para os GCLs 1 e 2, utilizando o lixiviado de ouro como permeante. A análise revela marcante diferença de desempenho hidráulico entre os materiais. O GCL 1 inicia o ensaio com condutividade hidráulica da ordem de 2×10^{-11} m/s, valor característico para bentonita hidratada. Contudo, após percolação de 3 a 4 PVFs, sua condutividade hidráulica aumenta progressivamente, estabilizando em valores próximos a 1×10^{-10} m/s e finaliza o ensaio com condutividade hidráulica de $6,53 \times 10^{-11}$ m/s. Este aumento contínuo é indicativo de incompatibilidade química, cuja causa reside na natureza do lixiviado de ouro. Sua elevada força iônica ($I = 840$ mM), dominada por altas concentrações de cátions multivalentes como Mg^{2+} (3267,7 mg/L), Al^{3+} (732,9 mg/L) e Ca^{2+} (437,8 mg/L), promove intensa compressão da dupla camada difusa e inibe o inchamento osmótico. Este efeito, potencializado pela natureza altamente ácida do lixiviado ($pH = 2,13$), induz a floculação das partículas de bentonita. Consequentemente, formam-se canais de fluxo preferencial que facilitam a percolação do lixiviado, explicando o aumento da condutividade hidráulica e o comprometimento da função de barreira do GCL 1 ao longo do tempo.

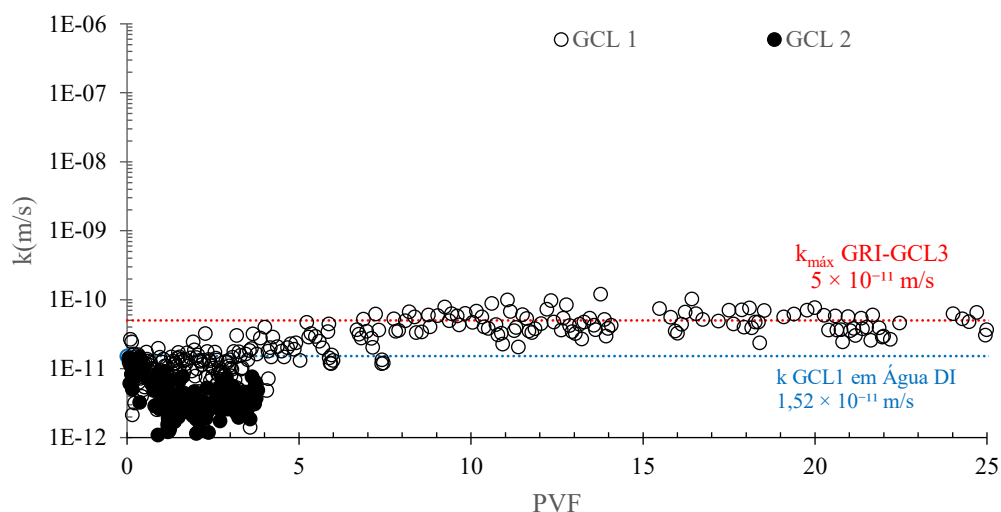


Figura 5.6 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 e GCL 2 quando permeados com lixiviado de ouro. A linha tracejada representa a condutividade hidráulica base para GCL 1 com água deionizada ($1,52 \times 10^{-11}$ m/s)

Ainda na Figura 5.6 é nota-se que o GCL 2 (BPC de CaB modificada com polímero) demonstra desempenho hidráulico superior e estável frente ao mesmo lixiviado. Sua

condutividade hidráulica mantém-se em patamares baixos e constantes, registrando um valor final de $4,25 \times 10^{-12}$ m/s. Este valor é aproximadamente uma ordem de magnitude inferior ao do GCL 1 e significativamente menor que a própria condutividade de referência do GCL 1 com água deionizada ($1,52 \times 10^{-11}$ m/s). A alta resistência química do GCL 2 é atribuída aos mecanismos de proteção conferidos pelo polímero. A formação de um hidrogel expansivo ocupa e obstrui os poros, enquanto a rede polimérica oferece um suporte estrutural que se opõe à floculação e à compressão da dupla camada difusa induzidas pela alta força iônica e pelos cátions multivalentes. Adicionalmente, o polímero pode atuar complexando esses cátions e protegendo a estrutura aluminossilicato da bentonita do ataque ácido do lixiviado (pH = 2,13). Essa combinação de mecanismos de obstrução física e resistência química mitiga os efeitos deletérios do permeante, preservando a integridade e a baixa permeabilidade da barreira hidráulica (Scalia *et al.*, 2014; Chen; Benson; Edil, 2018; Tian; Likos; Benson, 2019; Prongmanee; Chai, 2019; Pu *et al.*, 2025).

Em contraste com o ambiente químico agressivo do lixiviado de ouro, a performance do GCL convencional foi também avaliada frente a um permeante com características físico-químicas distintas, o lixiviado de cobre. A Figura 5.7 mostra como evoluiu o ensaio de condutividade hidráulica do GCL 1 quando submetido à percolação com lixiviado de cobre. A análise revela um comportamento notavelmente estável ao longo dos 3,70 PVF. A condutividade hidráulica inicia em um patamar similar ao de referência com água deionizada e apresenta um leve decréscimo, estabilizando em um valor final de $1,13 \times 10^{-11}$ m/s, ligeiramente inferior à condutividade em água DI ($1,52 \times 10^{-11}$ m/s). Este resultado indica estabilidade química elevada entre a bentonita cálcica ativada como sódio (CaB) do GCL 1 e o permeante.

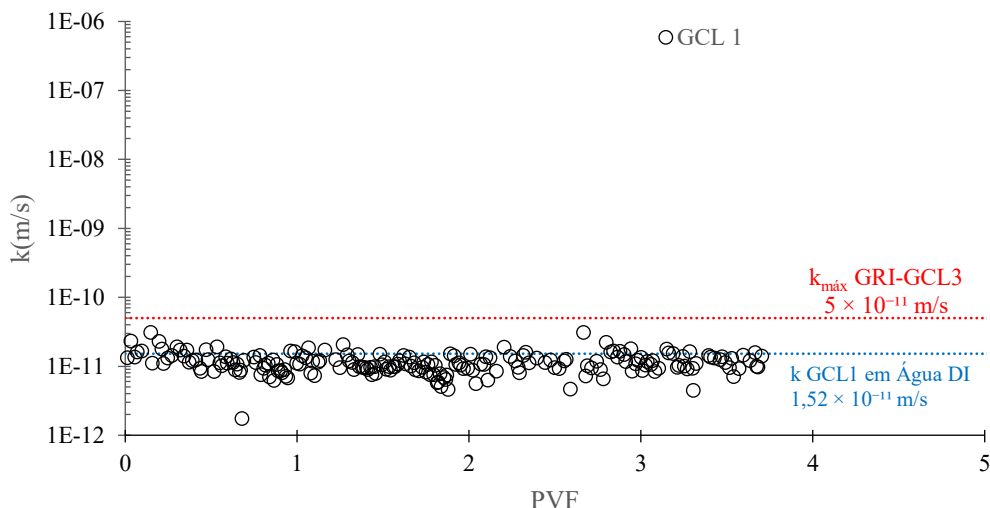


Figura 5.7 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 quando permeado com lixiviado de cobre

A explicação para este desempenho superior reside na natureza química do lixiviado de cobre, conforme detalhado na Tabela 1. Sua baixa força iônica ($I = 89 \text{ mM}$) e pH levemente alcalino (8) são condições favoráveis que maximizam o inchamento osmótico da bentonita, minimizando a compressão da dupla camada difusa (DDL). A ausência de altas concentrações de cátions trivalentes agressivos (como Al^{3+} e Fe^{3+}) também contribui para a estabilidade estrutural da argila. O ensaio foi encerrado após atingir equilíbrio hidráulico, mas sem atingir o equilíbrio químico, indicando que a CTC da bentonita estava longe de ser exaurida. A performance do GCL 1 foi tão eficaz que um ensaio correspondente com o GCL 2 não foi conduzido. A decisão baseou-se na performance já satisfatória do GCL 1, aliada a considerações práticas sobre a disponibilidade dos equipamentos para os demais ensaios.

Em oposição ao cenário de alta compatibilidade observado com o lixiviado de cobre, a análise avança para o lixiviado de zinco, que representa a condição química mais extrema do estudo. A Figura 5.8 ilustra o desempenho hidráulico dos GCLs 1 e 2 frente ao lixiviado de zinco, o mais quimicamente agressivo dentre os avaliados. Conforme a Tabela 1, este lixiviado sintético possui força iônica extremamente elevada ($I = 3602 \text{ mM}$), pH fortemente ácido (2,52) e uma composição dominada por cátions multivalentes (principalmente Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), resultando em um valor de RMD baixo pela escassez de cátions monovalentes. O impacto no GCL 1 é imediato e acentuado. Sua condutividade hidráulica inicia e se mantém em patamares da ordem de 10^{-10} m/s ao longo de 70,84 PVF, uma ordem de magnitude superior à sua

referência com água deionizada, caracterizando uma perda acentuada e imediata da função de barreira hidráulica proposta para GCL 1.

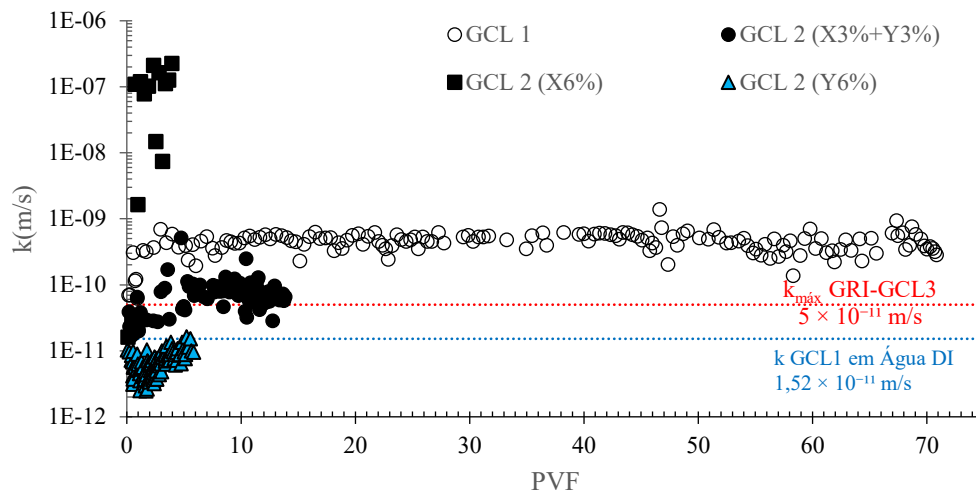


Figura 5.8 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de Fluxo nos Poros (PVF) para GCL 1 e GCL 2 (6% de polímero, mas em três versões) quando permeados com lixiviado de zinco.

A Figura 5.9 ilustra o corpo-de-prova (corpo-de-prova) do GCL 1 após o ensaio de condutividade hidráulica, permeado com o lixiviado de zinco. Na Figura 5.9a, observa-se uma redução da espessura do corpo-de-prova em comparação com sua condição seca (vide Tabela 3.3 na seção 3.1.4). A diminuição da espessura foi mais acentuada na região central do corpo-de-prova do que nas bordas, o que sugere que o lixiviado de zinco promoveu a supressão do inchamento da bentonita de forma desigual no corpo-de-prova. As Figuras 5.9b-d apresentam as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV). É possível notar que a amostra extraída do corpo-de-prova (GCL1) exibe a presença de pontos vazios. Alguns desses vazios são condizentes com as fibras de agulhamento, e outros são menores (indicados pelas setas nas imagens). O surgimento desses vazios menores indica a ocorrência de movimentação e potencial arrastamento de precipitados provenientes da solução permeante. Este fenômeno é compatível com os valores de condutividade hidráulica do GCL na ordem de 10^{-10} m/s, observados ao longo de 70,84 PVF. Adicionalmente, na Figura 5.9e, verifica-se que a bentonita manteve a estrutura lamelar do argilomineral preservada após o ensaio, sem apresentar indicativos de floculação total, mesmo após a permeação pelo lixiviado de maior força iônica ($I = 3602$ mM).

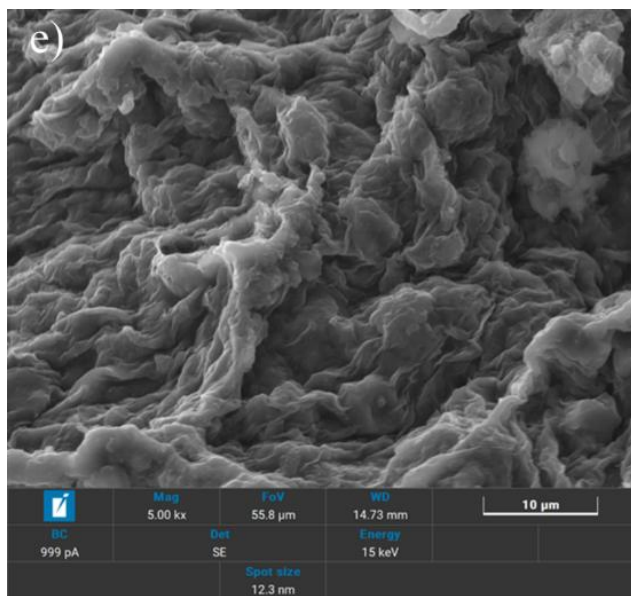
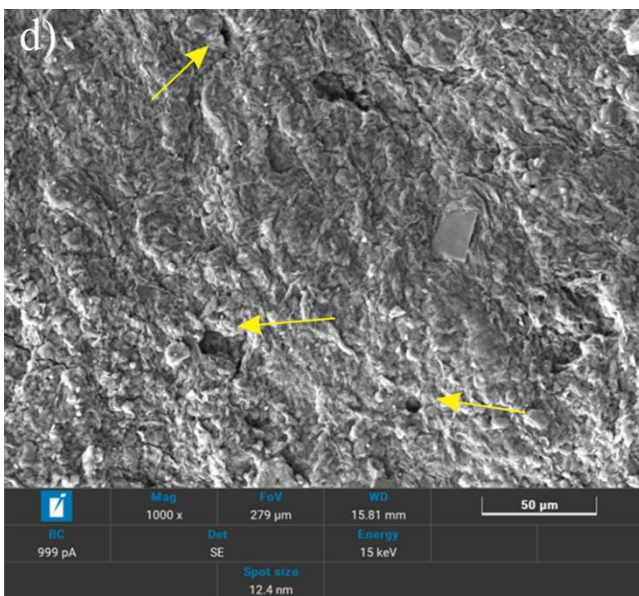
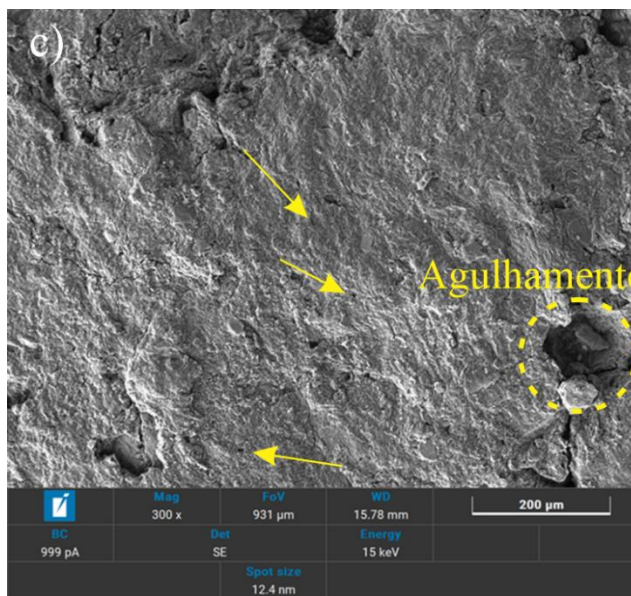
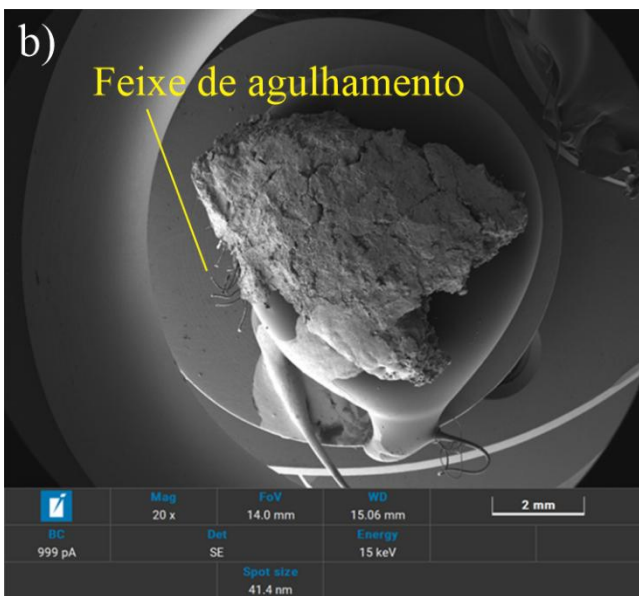
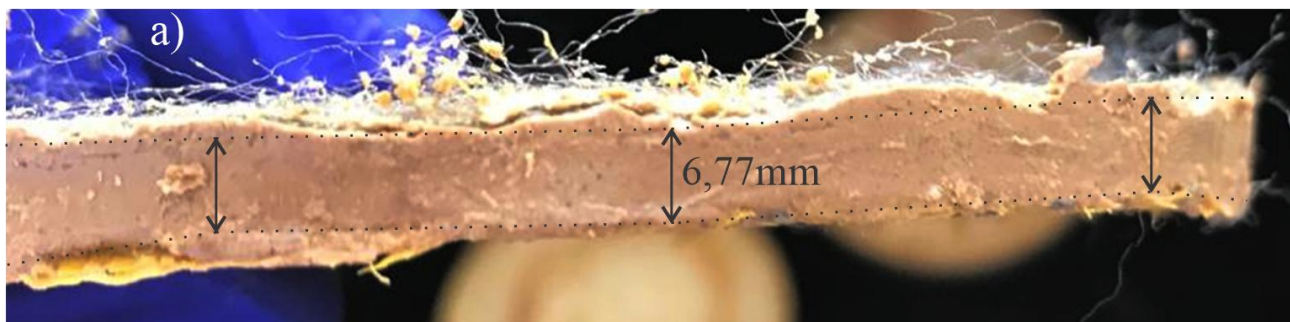


Figura 5.9 – Imagens microestruturais e macroscópicas do GCL 1 após o ensaio de condutividade hidráulica com lixiviado de zinco: (a) Vista da seção central do corpo-de-prova; e (b-e) Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da bentonita pós-permeação com lixiviado de zinco, apresentada em diferentes magnificações.

Em contrapartida, o GCL 2 (BPC) demonstrou considerável, embora incompleta, resistência ao ataque químico. Sua condutividade hidráulica partiu de um valor baixo, próximo à referência com água, mas aumentou progressivamente ao longo dos 13,84 PVF de ensaio, estabilizando em um valor final de $6,52 \times 10^{-11}$ m/s. Embora este valor seja maior que sua performance com água DI, é quase uma ordem de magnitude inferior ao do GCL 1 nas mesmas condições e ligeiramente superior ao limite estabelecido pela GRI-GCL3, evidenciando o efeito mitigador do polímero. Pode-se notar que o ensaio foi encerrado antes que o equilíbrio químico fosse atingido. Prevendo-se que este equilíbrio demandaria um tempo superior aos 239 dias do ensaio com GCL 1, a interrupção foi definida pelo critério de desempenho da norma GRI-GCL3. Desta forma, o ensaio foi encerrado quando a condutividade hidráulica superou o limite de 5×10^{-11} m/s, caracterizando uma falha de desempenho hidráulico. Essa falha, mesmo ocorrendo antes da exaustão completa da capacidade de troca catiônica do material, invalida a aplicação deste BPC para a contenção do lixiviado de zinco em condições de serviço.

Dado o desempenho da formulação mista (BPC X3% e Y3%), ensaiaram-se também duas versões alternativas do GCL 2 neste mesmo lixiviado, mantendo a carga polimérica total de 6%, mas utilizando os polímeros X e Y de forma isolada. A Figura 3.13 revela resultados opostos para a condutividade hidráulica no uso dos polímeros de forma isolada. O GCL contendo apenas o Polímero X (GCL 2 X6%; quadrados pretos) apresentou uma perda de desempenho hidráulico imediata: a condutividade hidráulica subiu abruptamente, superando o limite da GRI-GCL3 com menos de 1 PVF e atingindo valores acima de 1×10^{-7} m/s antes de 2,5 PVF, demonstrando ser totalmente ineficaz quando isolado. Em total contraste, o GCL contendo apenas o Polímero Y (GCL 2 Y6%; triângulos azuis) exibiu resultados bastante promissores. Embora apresentasse uma tendência de diminuição inicial seguida de valores crescentes, sua condutividade hidráulica manteve-se extremamente baixa, na ordem de 10^{-12} m/s ao longo de 5,8 PVF (175 dias de permeação). Este valor é muito inferior ao limite GRI-GCL3 e até mesmo à condutividade do GCL 1 em água DI. Essa comparação direta sugere que o Polímero Y é o componente principal que confere resistência química ao compósito, e que a falha observada no GCL 2 (BPC) com a mistura (X3%+Y3%) foi provavelmente causada pela falha ou degradação da fração correspondente ao Polímero X.

A dosagem de polímero contida no GCL 2 é um parâmetro crítico que governa a resistência do material a lixiviados de alta força iônica, como o de zinco. A literatura científica corrobora essa dependência, demonstrando que compósitos com teor de polímero inferior a 5% tendem a falhar hidraulicamente ($k > 1 \times 10^{-10}$ m/s) em soluções de força iônica elevada ($I > 473$ mM), um patamar de falha compatível com a condutividade hidráulica observada para o GCL 1 neste estudo. Em contraste, GCLs com dosagens mais altas (e.g., 12,7%) são capazes de manter uma condutividade na ordem de 10^{-12} m/s, duas ordens de magnitude inferior, mesmo em condições quimicamente agressivas (Zainab *et al.*, 2021). O desempenho superior do GCL 2 frente ao lixiviado de zinco, quando comparado ao GCL 1, sugere, portanto, que sua dosagem de 6% não deve ser o limiar para escolha do GCL e sim a interação química entre o lixiviado e o BPC.

Em contraste com o ataque por lixiviados ácidos e ricos em cátions multivalentes, a investigação seguinte focou no desempenho das barreiras frente a um lixiviado hiperalcalino. A Figura 5.10 apresenta o desempenho hidráulico dos GCLs 1 e 2 percolados com o lixiviado de bauxita. Este lixiviado possui uma química única: alta força iônica ($I = 773$ mM), RMD alto devido à dominância de Na^+ , e um pH hiperalcalino (14). A resposta do GCL 1 a este ambiente é uma degradação lenta e progressiva, mas que também exibe um caráter flutuante ou parcialmente “reversível”. Conforme observado na Figura 5.10, a tendência geral de aumento da condutividade hidráulica é marcada por períodos de elevação seguidos por leves diminuições. Este comportamento cíclico é particularmente evidente nos trechos que atingem picos em aproximadamente 5, 9 e 13,5 PVF, seguidos por recuperações parciais (quedas no valor da condutividade hidráulica) até 7, 12 e 16 PVF, respectivamente.

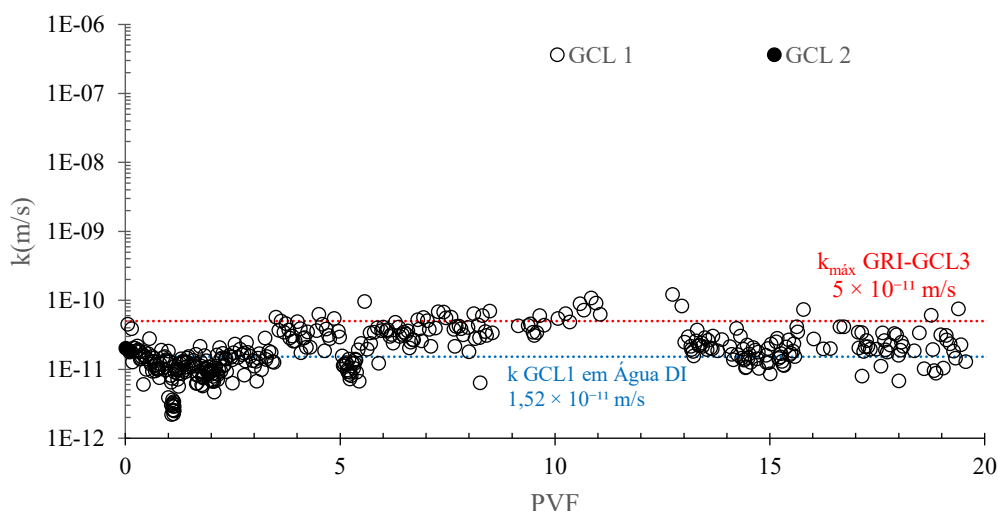


Figura 5.10 - Condutividade hidráulica (k) versus Volumes de poros percolados (PVF) para os GCL 1 e 2 quando permeado com lixiviado de bauxita.

Essa flutuação sugere uma competição dinâmica entre o processo de degradação química, que tende a aumentar a condutividade hidráulica, e um mecanismo de colmatagem interna que atua para reduzi-la. A origem deste mecanismo de colmatagem reside na natureza inerentemente coesiva que a bentonita do GCL 1 (CaB) exhibe neste lixiviado específico. Tal característica foi previamente identificada na análise visual do ensaio de inchamento (Figura 5.5d), onde o material formou uma massa estruturada e unida, mesmo em ambiente hiperalcalino. Essa coesão permite que partículas ou pequenos agregados sejam mobilizados pelo fluxo e, subsequentemente, causem a obstrução de canais de percolação, explicando as reduções temporárias na condutividade hidráulica.

A resposta do GCL 1 ao lixiviado de bauxita manifesta-se ao longo de 19,56 PVF por um aumento progressivo da condutividade hidráulica, que parte de um valor próximo à referência com água deionizada para estabilizar em um patamar superior de $2,50 \times 10^{-11}$ m/s. Este aumento de permeabilidade é governado por uma combinação de fatores físico-químicos. Primariamente, a concentração massiva de sódio no lixiviado (17280 mg/L) anula o gradiente osmótico que promove o inchamento. Essa alta concentração iônica externa comprime a dupla camada difusa, neutralizando as forças repulsivas entre as lamelas da bentonita.

Uma investigação de Donovan et al. (2017) com GCLs poliméricos, contendo bentonitas cálcicas ativadas com sódio de diversas origens (Índia, China, Turquia e USA), demonstrou que a permeação com lixiviado sintético de bauxita resultou na estabilização da condutividade hidráulica na faixa de 1×10^{-11} m/s a 8×10^{-12} m/s. As bentonitas eram do tipo granular, com

no máximo 10% de material retido na peneira malha 18 (0,85 mm) e no máximo 15% passante na peneira malha 200 (0,075 mm). Este comportamento sugere que o polímero é eficaz em obstruir os poros de maior dimensão, característicos de bentonitas granulares, contendo o fluxo de lixiviado.

A Figura 5.11 apresenta os resultados de condutividade hidráulica em função dos volumes de poros percolados (PVF) para a bentonita brasileira do GCL1, comparando-os com dados de dois compósitos de polímero-bentonita (BPC) de Donovan et al. (2017). A comparação é pertinente, uma vez que a massa de bentonita por unidade de área é semelhante entre as amostras, com os BPCs da literatura possuindo 4,9 kg/m² (Bentonita US Western) e 5,4 kg/m² (bentonita Chinesa). De forma geral, todos os materiais apresentaram um comportamento aceitável para barreiras hidráulicas ao serem percolados com o lixiviado de bauxita. A condutividade hidráulica ao lixiviado manteve-se, na maior parte do tempo, abaixo do valor de referência da bentonita do GCL 1 com água, indicando que a interação química com o percolado não comprometeu o desempenho da barreira, podendo até ter contribuído para uma ligeira redução na permeabilidade.

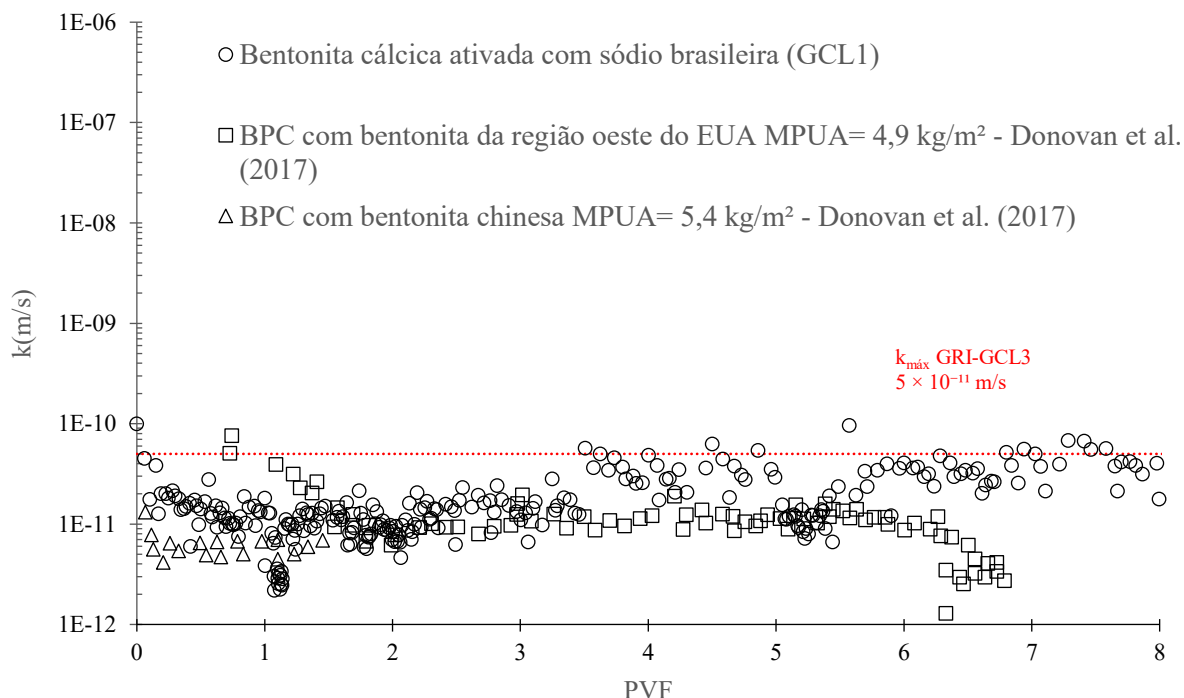


Figura 5.11 - Comparação da condutividade hidráulica (k) em função dos volumes de poros percolados (PVF) para a bentonita cálcica ativada com sódio brasileira (GCL1) e para compósitos polímero-bentonita (BPCs) de bentonita cálcica ativada com sódio estudados por Donovan et al. (2017)

Analisando os trechos específicos, nota-se que no intervalo inicial, entre PVF 0 e 1, os dados dos três materiais são semelhantes, com valores de k flutuando na mesma ordem de grandeza. Entre PVF 1 e 6, o comportamento da bentonita brasileira continua similar ao do BPC com bentonita US Western. Para o BPC de Donovan et al. (2017), observa-se uma tendência de redução da condutividade hidráulica no final do ensaio ($PVF > 6$). Esse comportamento pode estar relacionado à presença do polímero no compósito, que, em conjunto com o poder aglutinativo da bentonita no lixiviado alcalino, promove uma melhor vedação ao longo do tempo. Essa interação pode levar a uma obstrução gradual dos poros, seja pela expansão do polímero ou pela formação de flocos e agregados que selam as vias de fluxo, garantindo a baixa condutividade e a compatibilidade química em longo prazo (Tian; Benson, 2019; Zainab *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023).

A análise do GCL 2 (BPC) em contato com o lixiviado de bauxita, apesar dos desafios químicos, revela um resultado muito promissor para aplicações de engenharia. É inegável que a funcionalidade do polímero é severamente afetada pelo pH extremo, como evidenciado pela drástica perda de quase 76% de sua capacidade de inchamento (SI de 54 para 13 mL/2g). Contudo, e mais importante, esta perda de inchamento não comprometeu a função primária de barreira do material. A condutividade hidráulica preliminar estabilizou-se em um patamar de $1,93 \times 10^{-11}$ m/s, valor que atende ao critério de condutividade hidráulica ($k \leq 5 \times 10^{-11}$ m/s da norma GRI-GCL3. Isso demonstra que, mesmo com sua capacidade de inchamento parcialmente inibida, o polímero manteve uma estrutura de hidrogel eficaz na obstrução de poros, garantindo um desempenho hidráulico de alta performance e adequado para projetos de contenção.

O desempenho hidráulico do GCL 2 neste trabalho, cuja condutividade se estabilizou em $1,93 \times 10^{-11}$ m/s, alinha-se diretamente com essas observações. Isso reforça o entendimento de que a modificação polimérica, apesar da degradação em relação à sua performance com água DI, é benéfica ao permitir que o GCL atinja um patamar de desempenho hidráulico baixo e estável, consistente com o esperado para GCLs poliméricos neste tipo de ambiente. Adicionalmente, o referido estudo observou que essa estabilização ocorreu com menor flutuação do que a verificada para o GCL 1, que exibiu um comportamento mais instável.

Para isolar e avaliar o efeito de alta concentração de cátions divalentes, a análise final investigou o desempenho dos GCLs com uma solução de CaCl_2 500 mM. Este permeante, de pH próximo à neutralidade (7,6) e força iônica elevada ($I = 1500$ mM), representa um ataque químico focado na troca catiônica. A Figura 5.12 ilustra o resultado, mostrando uma perda de desempenho rápida e acentuada para o GCL 1. Sua condutividade hidráulica estabilizou-se em um patamar de $2,58 \times 10^{-9}$ m/s, aproximadamente duas ordens de magnitude acima da referência com água. Este comportamento é atribuído à agressiva substituição dos íons de sódio (Na^+) da bentonita pelos íons de cálcio (Ca^{2+}) do permeante. Essa troca converte a bentonita sódica de alto inchamento em uma bentonita cálcica de baixo inchamento, causando o colapso da estrutura de gel e a abertura de canais de fluxo preferenciais.

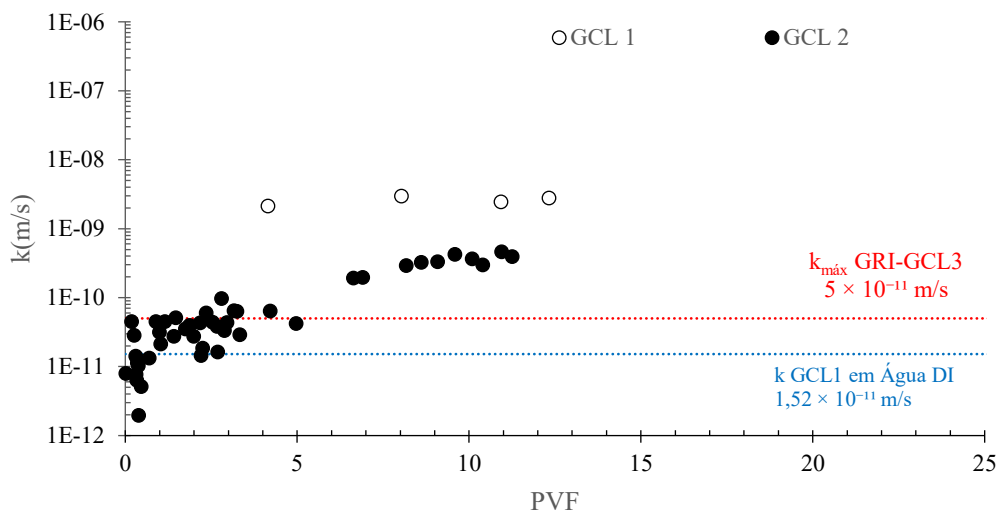


Figura 5.12 - Condutividade hidráulica (k) versus volumes de poros percolados (PVF) para GCL 1 e GCL 2 quando permeados com solução de CaCl_2 500 mM.

O GCL 2, embora também tenha sido significativamente degradado por esta solução, demonstrou novamente a eficácia mitigadora do polímero. Conforme a Figura 5.12, sua condutividade hidráulica, após um aumento inicial, estabilizou-se em $3,01 \times 10^{-10}$ m/s ao longo de 11,25 PVF. Este valor, apesar de elevado, é quase uma ordem de magnitude inferior ao do GCL 1 nas mesmas condições. O mecanismo de proteção do polímero envolve a formação de um hidrogel que obstrui fisicamente os poros e provavelmente complexa parte dos íons Ca^{2+} , retardando o processo de troca catiônica e limitando a magnitude do dano final à barreira. Embora ambos os ensaios tenham atingido o equilíbrio químico, o GCL 2 conseguiu manter uma integridade estrutural superior.

Em síntese, os ensaios de condutividade hidráulica evidenciam o desempenho mais elevado do GCL 2 modificado com polímero em comparação ao GCL 1 na contenção de lixiviados quimicamente agressivos. O GCL 1 mostrou-se altamente suscetível à química do permeante, apresentando perda acentuada da função de barreira com as soluções de maior agressividade (zinco e CaCl_2) e apresentando desempenho hidráulico dentro dos limites de projeto apenas em condições quimicamente brandas (lixiviado de cobre). Em contrapartida, o GCL 2 exibiu notável resiliência, mantendo uma condutividade hidráulica extremamente baixa mesmo sob o ataque ácido e multivalente do lixiviado de ouro, e limitando a magnitude do dano em quase uma ordem de magnitude nos cenários mais extremos.

5.2.3 Relação entre inchamento e condutividade hidráulica

A Figura 5.13 apresenta a relação entre a condutividade hidráulica (k) e o swell index (SI) para o GCL 1 e GCL 2. Ao analisar estritamente a Figura 5.13, não se observa uma correlação clara ou tendência definida entre as duas variáveis. Pelo contrário, os dados mostram alta dispersão para ambos os GCLs, indicando que, mesmo com a suposta presença de polímeros, uma relação direta ou previsível entre o inchamento e a condutividade não se efetivou nesta faixa de SI. Isso é exemplificado pelo GCL 1, que apresenta maior valor de condutividade hidráulica (acima de 10^{-9} m/s) para um SI de 8 mL/2g, mas valores muito menores ($\approx 10^{-11}$ m/s) em SIs de 6 e 10 mL/2g. O GCL 2 também ilustra essa falta de correlação: para um SI de 10 mL/2g, ele apresenta tanto um k muito alto (próximo a 3×10^{-10} m/s) quanto seu k mais baixo ($\approx 4 \times 10^{-12}$ m/s). Baseado nestes dados, o swell index (SI) não demonstra ser um bom preditor da condutividade hidráulica para estes materiais nas soluções testadas.

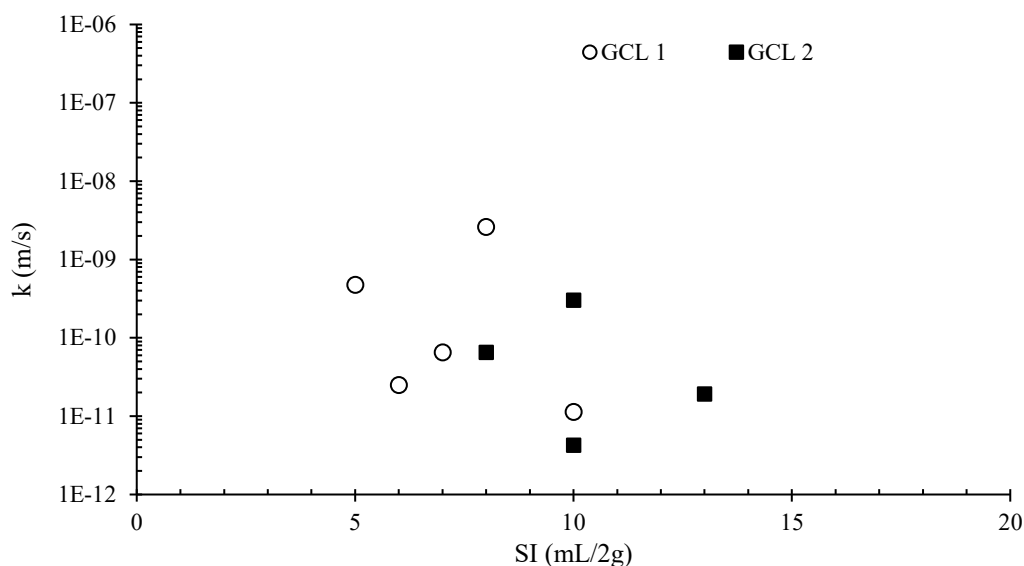


Figura 5.13 – Relação entre swell index (SI) e a condutividade hidráulica (k)

No entanto, embora a Figura 5.13 sugira uma falta de correlação quantitativa direta, uma análise mais aprofundada mostra que o SI pode ser utilizado como um valioso indicador qualitativo do desempenho hidráulico, pois revela a natureza da interação química. A comparação do comportamento do GCL 2 com os lixiviados de ouro e bauxita é um exemplo claro. Com o lixiviado de ouro, um SI de 10 mL/2g foi associado a uma condutividade hidráulica excepcionalmente baixa de $4,25 \times 10^{-12}$ m/s. Em contrapartida, com o lixiviado de bauxita, um SI ligeiramente maior (13 mL/2g) resultou em uma condutividade hidráulica de $1,93 \times 10^{-11}$ m/s. Um terceiro cenário, o do CaCl_2 500 mM com o GCL 2 (SI=10 mL/2g), é ainda mais ilustrativo: por ser uma condição química extrema, resultou em condutividade hidráulica elevada de $3,01 \times 10^{-10}$ m/s. Embora este valor específico não atenda a requisitos rigorosos como o da GRI-GCL3, o benefício conferido pelo GCL modificado por polímero (BPC) ainda é considerado bastante grande em comparação ao desempenho que um GCL convencional teria sob a mesma condição. Retomando o caso da bauxita, seu valor de condutividade hidráulica ($1,93 \times 10^{-11}$ m/s), embora superior ao do ouro, ainda é considerado dentro dos limites para aplicações de engenharia. Essa aparente contradição reforça que a análise do SI deve considerar o mecanismo químico: no caso da bauxita, mesmo com o inchamento comprometido (possivelmente pelo pH e força iônica), o polímero ainda foi capaz de garantir um desempenho hidráulico de alta qualidade. Portanto, a modificação polimérica representa uma tecnologia robusta e superior para barreiras de contenção, mas a especificação de um GCL para uma

aplicação de campo deve sempre considerar a compatibilidade química com a natureza específica do contaminante e potencial de eluição polimérica (Tian; Likos; Benson, 2019; Wireko; Abichou, 2021).

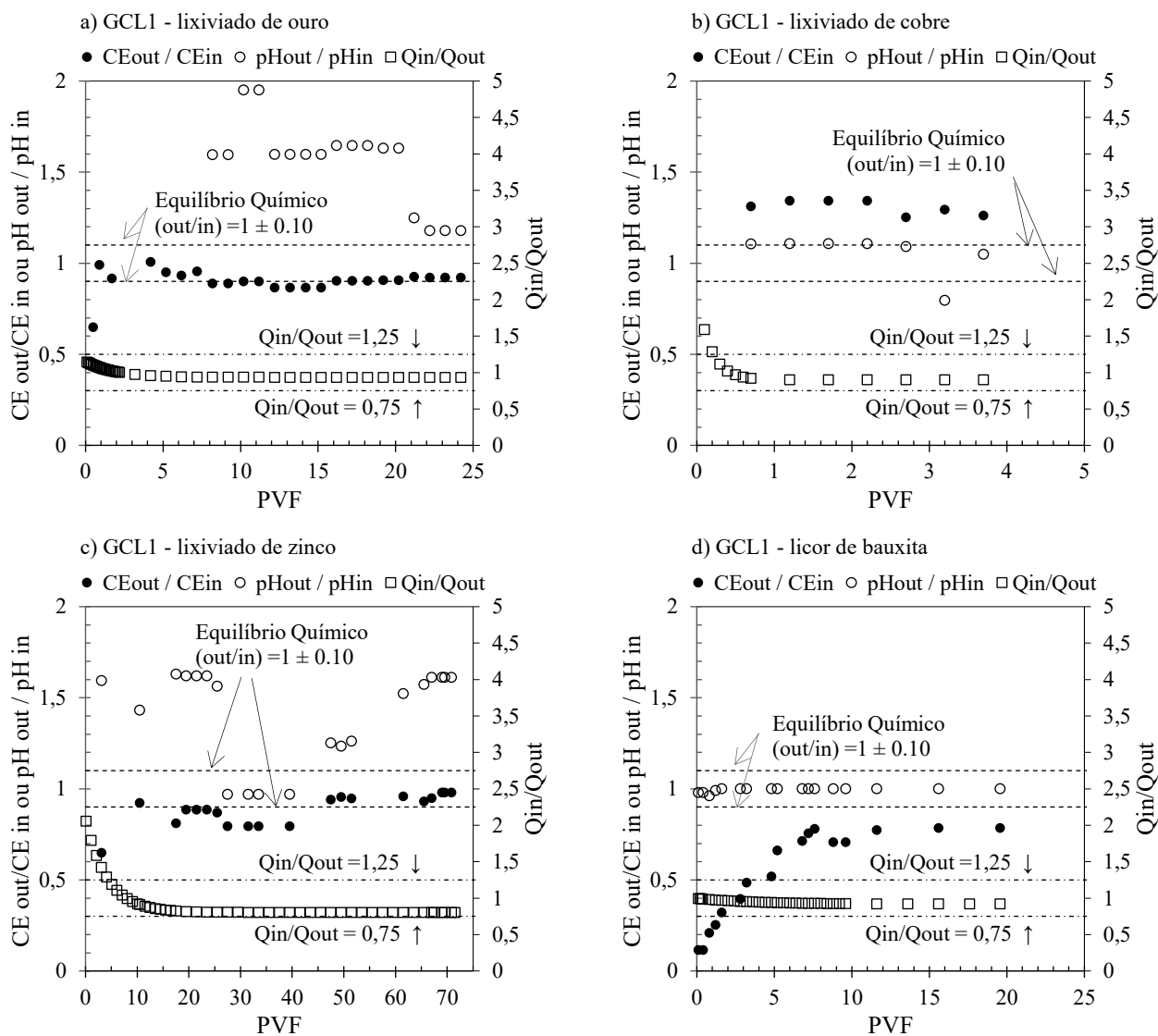
5.2.4 Influência da Química do Lixiviado

5.2.4.1 Critérios de Término

Uma observação recorrente nos ensaios de condutividade hidráulica é que o critério químico de término é muitas vezes atingido após um tempo de ensaio muito elevado, mesmo quando a estabilidade hidráulica é alcançada e o volume permeado é consideravelmente alto. No caso do GCL 1, por exemplo, os ensaios com os lixiviados de Ouro, Cobre e Bauxita foram encerrados após longos períodos (267, 151 e 396 dias, respectivamente) por atenderem apenas à estabilidade hidráulica, sem que o equilíbrio químico fosse satisfeito. Em contrapartida, os ensaios com o lixiviado de Zinco e a solução de CaCl_2 atingiram os dois critérios. Notavelmente, o ensaio com Zinco necessitou de um elevado volume de percolação ($\text{PVF} = 70,84$) para alcançar o equilíbrio, sugerindo que interações químicas complexas demandam tempos de teste significativamente maiores. O comportamento do GCL 2 foi semelhante, com os ensaios utilizando os lixiviados de Ouro e Zinco sendo finalizados sem atingir o equilíbrio químico.

O procedimento para o encerramento de cada ensaio de condutividade hidráulica seguiu rigorosamente as recomendações da norma ASTM D 6766. O critério de estabilidade hidráulica foi considerado atingido quando, para as três últimas medições consecutivas, a razão entre a vazão de entrada e a de saída ($Q_{\text{in}}/Q_{\text{out}}$) se manteve no intervalo de 0,75 a 1,25, e a condutividade hidráulica não apresentou tendência significativa de aumento ou redução. Adicionalmente, o critério de equilíbrio químico exigia que a razão entre a condutividade elétrica (CE) do efluente e a do afluente, $\text{CE}_{\text{out}}/\text{CE}_{\text{in}}$, estivesse no intervalo de $1 \pm 0,10$. Portanto, um ensaio só seria considerado finalizado e o valor de condutividade hidráulica validado após o atendimento simultâneo de todos os critérios de estabilidade hidráulica e de equilíbrio químico, entretanto nem sempre isso foi possível.

A Figura 5.14 apresenta o monitoramento dos critérios de término para os ensaios no GCL 1, onde se observa que a maioria dos ensaios não atingiu o equilíbrio químico, mesmo após longos períodos. No ensaio com lixiviado de ouro (Figura 5.14a), por exemplo, a estabilidade hidráulica foi atingida, mas o equilíbrio químico não foi satisfeito após 267 dias. A composição deste lixiviado, com pH extremamente ácido (2,13) e altas concentrações de cátions multivalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), promove reações químicas contínuas que impedem a estabilização do efluente. Um comportamento similar ocorreu com o lixiviado de cobre (Figura 5.14b), que, apesar de possuir pH alcalino (8), também não atingiu o equilíbrio químico devido à presença significativa de Ca^{2+} , que impulsiona um processo de troca catiônica lento e persistente.



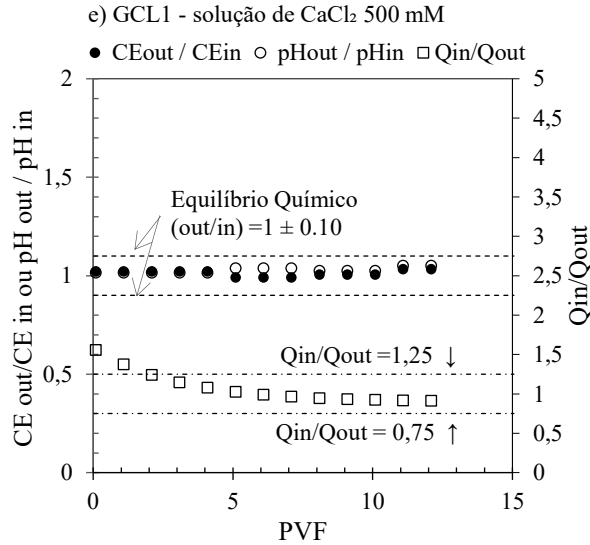


Figura 5.14 - Monitoramento dos critérios de término para os testes no GCL 1, mostrando as razões de vazão (Q_{in}/Q_{out}) e razões químicas (CE_{out}/CE_{in} e pH_{out}/pH_{in}) para os lixiviados de (a) ouro, (b) cobre, (c) zinco, (d) bauxita, e (e) solução de CaCl₂ 500 mM.

Em contrapartida, outros lixiviados com naturezas químicas extremas apresentaram comportamentos distintos. O ensaio com lixiviado de zinco (Figura 5.14c) foi um dos únicos a atingir tanto o critério hidráulico quanto o químico. Contudo, isso só foi possível após a percolação de um volume de poros extremamente elevado ($PVF = 70,84$), sugerindo que o equilíbrio foi forçado após o esgotamento completo da capacidade de troca catiônica da bentonita. Por sua vez, o lixiviado de bauxita (Figura 5.14d), apesar de ser o ensaio mais longo (396 dias), também falhou em atingir o equilíbrio químico. Sua natureza cáustica (pH 14), provavelmente causou uma dissolução lenta e contínua da sílica da estrutura da bentonita, impedindo a estabilização química do efluente.

Finalmente, a solução de controle de CaCl₂ 500 mM (Figura 5.14e) serve como um caso de referência para a complexidade dos lixiviados industriais. Por ser uma solução quimicamente simples, onde o único processo reativo dominante é a troca catiônica, o sistema atingiu ambos os critérios de término de forma rápida e previsível. Este resultado evidencia como as múltiplas reações e a composição complexa dos lixiviados reais prolongam significativamente o tempo necessário para atingir a completa estabilização química em ensaios de condutividade hidráulica.

A Figura 5.15, que apresenta o monitoramento dos critérios de término para os ensaios no GCL 2, revela um comportamento geral semelhante ao do GCL 1: os lixiviados industriais atingem a estabilidade hidráulica, mas não o equilíbrio químico. O ensaio com lixiviado de ouro (Figura 5.15a), por exemplo, foi interrompido após 296 dias por superar a condutividade

hidráulica máxima de projeto (5×10^{-11} m/s), sem satisfazer o critério químico, resultado da contínua interação com o pH ácido e os cátions multivalentes do lixiviado. De forma semelhante, o ensaio com lixiviado de zinco (Figura 5.15b) também foi encerrado pelo mesmo motivo após 271 dias. Diferentemente do ensaio no GCL 1 (que atingiu o equilíbrio com um PVF de 70,84), o ensaio no GCL 2 foi interrompido com um volume de poros consideravelmente menor (PVF = 13,84), indicando que a falha hidráulica ocorreu antes que o volume percolado fosse suficiente para esgotar a capacidade de troca catiônica da bentonita e atingir a estabilidade química.

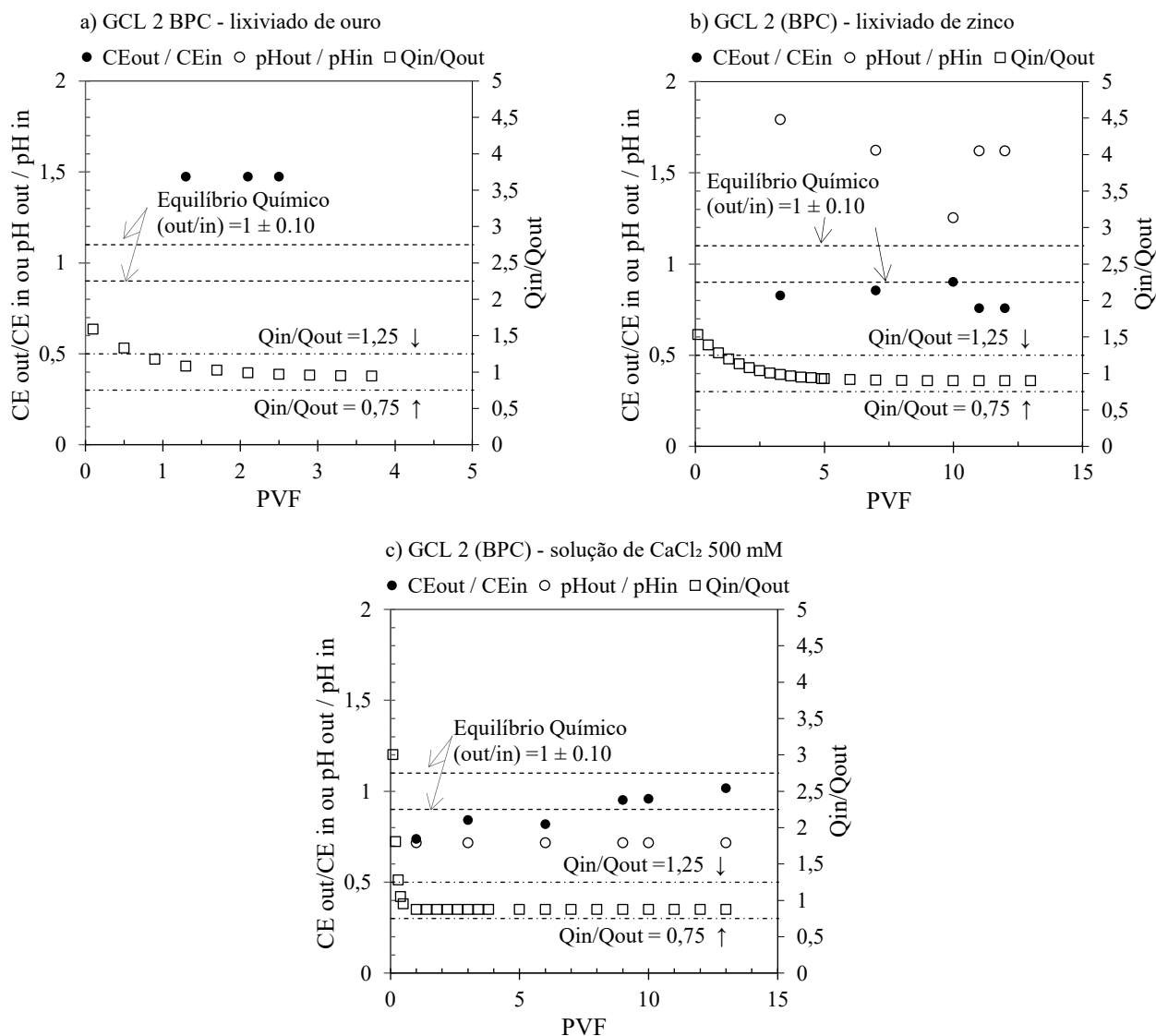


Figura 5.15 - Gráficos de monitoramento dos critérios de término para os testes no GCL 2, mostrando as razões de vazão (Q_{in}/Q_{out}) e razões químicas (CE_{out}/CE_{in} e pH_{out}/pH_{in}) para os lixiviados de (a) ouro, (b) zinco e (c) solução de $CaCl_2$ 500 mM

Em contraste com os lixiviados industriais, o ensaio de controle com a solução de $CaCl_2$ 500 mM (Figura 5.15c) comportou-se como o esperado, atingindo ambos os critérios de término e validando a metodologia. Vale notar que o ensaio com lixiviado de cobre não foi realizado

para o GCL 2 e o de bauxita encontra-se em sua fase inicial, não permitindo uma análise conclusiva.

A própria norma ASTM D6766 antecipa essas dificuldades práticas. A Nota 12 do documento alerta que a permeação de múltiplos volumes de poros pode demandar meses e que o critério de condutividade elétrica pode ser ainda mais demorado para ser atingido. Além disso, para situações complexas onde fatores como precipitação e colmatção impedem que o critério de CE seja alcançado, a Nota 13 oferece uma abordagem alternativa. Nesses casos, o equilíbrio químico poderia ter sido verificado pela avaliação da razão entre as concentrações dos principais cátions (e.g. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) no efluente e no afluente. Este método alternativo, embora tecnicamente válido para confirmar a estabilização química em ensaios de longa duração com lixiviados complexos, não foi empregado nesta pesquisa em virtude do tempo disponível para a conclusão desta tese. Conseqüentemente, os testes são frequentemente interrompidos ao se atingir apenas o equilíbrio hidráulico ou ao superar a condutividade hidráulica mínima de projeto. Essa interrupção, embora justificada pela longa duração, representa uma limitação na avaliação do desempenho de longo prazo da barreira, pois as reações químicas entre o lixiviado e a bentonita ainda não foram concluídas.

Como alternativa metodológica para inferir a estabilização química e a manutenção das propriedades do material após o ensaio de condutividade hidráulica, foi empregado o ensaio de adsorção de cátions. Esta abordagem consistiu em comparar a capacidade de adsorção da bentonita extraída dos GCLs (permeados com o lixiviado complexo) em relação à bentonita extraída de um GCL da mesma amostra, porém permeado com água deionizada (DI) (amostra de referência). A metodologia de ensaio é descrita detalhadamente no item 3.2.2.3 do Capítulo 3.

Para os ensaios do GCL 1 com os lixiviados de Cobre e Bauxita, nos quais o equilíbrio químico não foi atingido, foi realizada uma análise da composição dos cátions trocáveis na bentonita para avaliar a sua capacidade residual. A Figura 5.16 apresenta a composição percentual de cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Al^{3+}) na amostra de bentonita após a percolação com cada líquido. A concentração de sódio (Na^+) remanescente é um indicador fundamental, pois sua presença garante que a bentonita ainda possui capacidade de reter outros cátions e manter suas propriedades de inchamento. A condição de referência, estabelecida com

a amostra exposta apenas à água deionizada, mostra uma composição de 94,5% de Na^+ trocável, com concentrações minoritárias de Ca^{2+} (3,1%), K^+ (1,0%) e Mg^{2+} (1,4%).

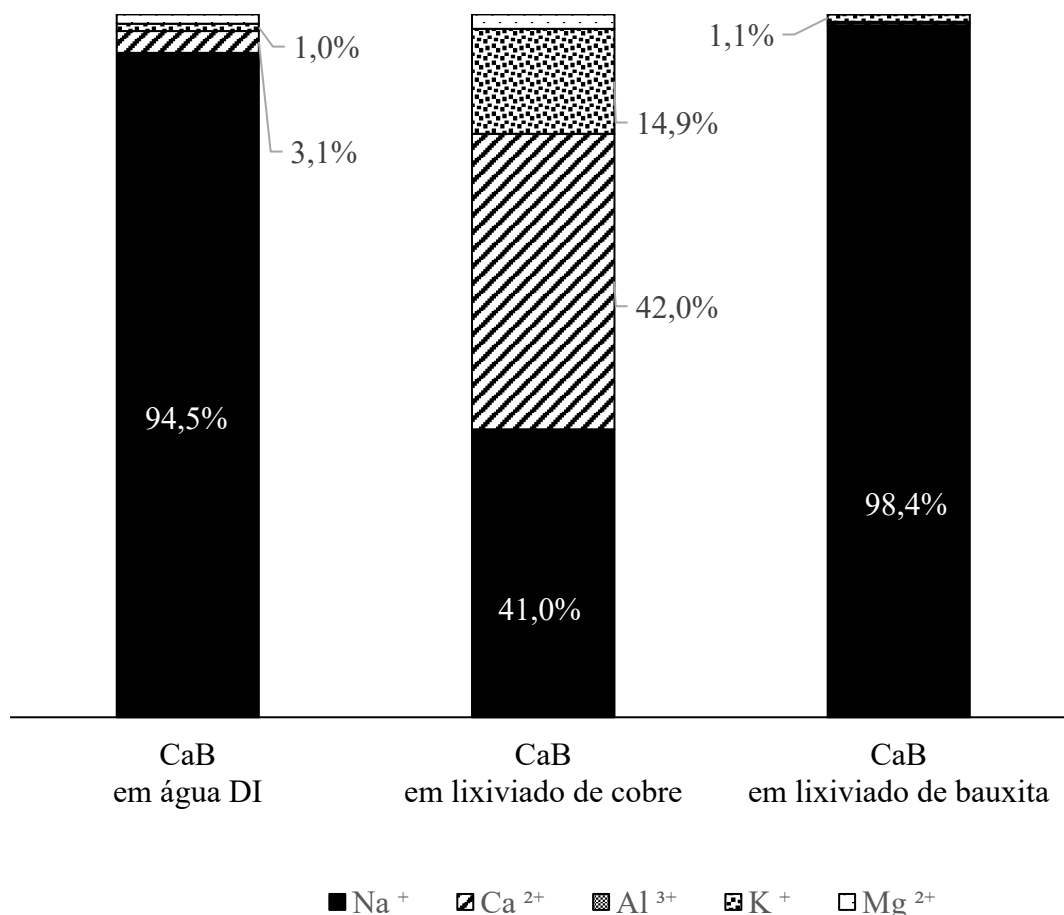


Figura 5.16 - Frações molares dos cátions primários no complexo de troca da bentonita do GCL 1, determinadas por testes de adsorção em batelada, após permeação de longo prazo com água deionizada (referência), lixiviado de cobre e lixiviado de bauxita.

A interação com os lixiviados, no entanto, não alterou essa composição. Após a permeação com o lixiviado de cobre, a concentração de Na^+ foi reduzida para 41%, indicando uma troca catiônica de média a alta. Conseqüentemente, houve substituição do Na^+ por outros cátions, principalmente cálcio (Ca^{2+}), que aumentou para 42,0%, e potássio (K^+), que subiu para 14,9%. Em notável contraste, o ensaio com lixiviado de bauxita apresentou um resultado diferente, com a concentração de Na^+ na bentonita permanecendo extremamente alta, como também foi sutilmente elevada para 98,4%. Este fenômeno ocorre devido à natureza alcalina e rica em sódio do lixiviado, que preservou a capacidade de troca catiônica da bentonita, resultando em apenas uma mínima retenção de alumínio (Al^{3+} em 0,2%). A alta concentração

de sódio residual neste último ensaio valida a interrupção do teste, pois a bentonita ainda possuía uma robusta capacidade de exercer sua função de barreira.

Em suma, a finalização de ensaios de condutividade hidráulica de longa duração pode ser determinada por diferentes abordagens. A principal é o atendimento simultâneo dos critérios de equilíbrio hidráulico e químico recomendados pela norma ASTM D 6766. No entanto, por razões práticas, o ensaio pode ser interrompido caso a barreira falhe em atender a um critério de desempenho de projeto, como superar um valor máximo de condutividade hidráulica (e.g., $k > 5 \times 10^{-11}$ m/s, conforme a especificação GRI-GCL3). Alternativamente, quando o equilíbrio químico não é alcançado, a análise da concentração residual de cátions trocáveis na bentonita pode ser utilizada como um critério secundário para avaliar a interrupção do teste, confirmando se a barreira ainda possui capacidade funcional. A escolha do critério de término, portanto, depende dos objetivos do ensaio e da complexidade das interações, mas a combinação dessas abordagens oferece a avaliação mais completa da compatibilidade química e do desempenho de longo prazo do GCL.

5.2.4.2 Impacto da força iônica e das concentrações iônicas dos lixiviados

A Figura 5.17 exhibe a relação entre a condutividade hidráulica normalizada ($k/k_{\text{água DI}}$) e a força iônica da solução permeante para os GCLs 1 e 2. A tendência geral, indicada pela curva de ajuste, mostra um crescimento acentuado da permeabilidade da barreira à medida que a força iônica da solução aumenta. Um valor de $k/k_{\text{água DI}}$ igual a 10, por exemplo, indica que a condutividade hidráulica do GCL ao lixiviado foi dez vezes maior do que à água deionizada, evidenciando uma perda significativa de eficiência da barreira hidráulica.

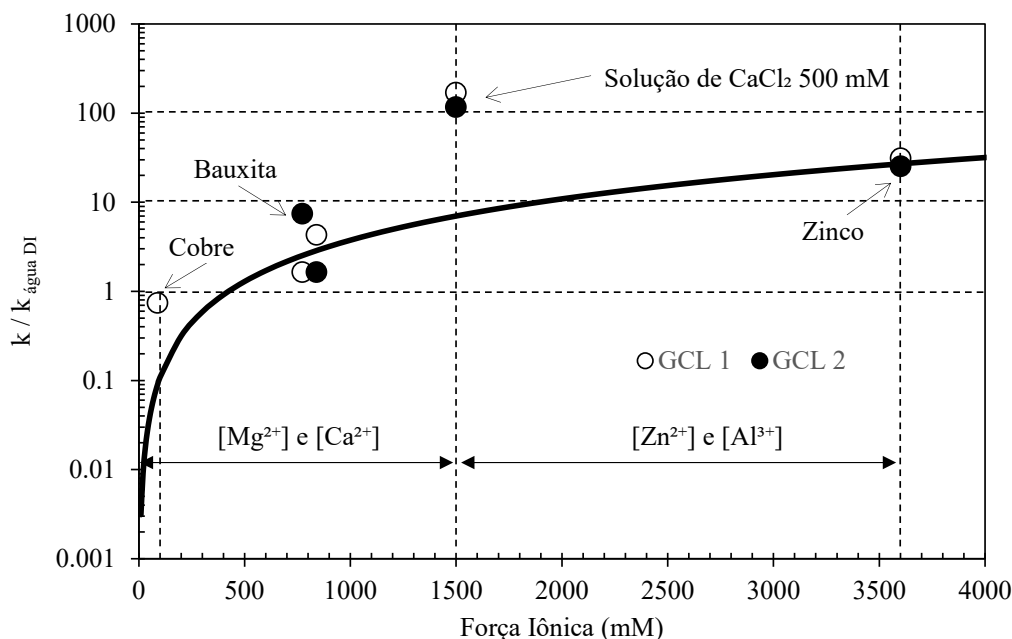


Figura 5.17 - Condutividade hidráulica normalizada ($k/k_{\text{água DI}}$) de GCL 1 e GCL 2 em função da força iônica de várias soluções permeantes, incluindo lixiviados de Cobre, Bauxita, Zinco e uma solução de CaCl_2 500 mM

A principal causa para o aumento da condutividade é a interação dos cátions do lixiviado com a bentonita. Na faixa de força iônica inferior a 1500 mM, onde os cátions divalentes como magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) predominam, a troca catiônica com o sódio da bentonita comprime a dupla camada difusa, reduzindo o inchamento e aumentando a permeabilidade. Na região de força iônica superior a 1500 mM, a presença de cátions de valência mais alta, como o alumínio trivalente (Al^{3+}), intensifica esse efeito. Devido à sua alta carga (+3), o Al^{3+} é muito mais eficaz na compressão da dupla camada difusa, justificando os elevados valores de $k/k_{\text{água DI}}$ observados nesta faixa.

Fatores químicos secundários, como o pH e o raio iônico, também modulam essa interação. O raio hidratado do cátion, por exemplo, influencia sua eficiência em neutralizar as cargas da argila; o cálcio (Ca^{2+}), com um raio hidratado menor que o do magnésio (Mg^{2+}), tende a ser ligeiramente mais agressivo. No entanto, a valência é o fator dominante. Da mesma forma, o pH extremamente ácido (< 3) dos lixiviados na faixa de alta força iônica contribui para a degradação da estrutura da bentonita por dissolução mineral, potencializando o aumento da condutividade. A agressividade do lixiviado de zinco, por exemplo, não se deve a uma propriedade única do raio do íon Zn^{2+} , mas sim à combinação de sua altíssima concentração, do baixo pH da solução e da presença de outros íons agressivos como o Al^{3+} .

Em contrapartida, os ânions presentes no lixiviado podem oferecer um efeito benéfico indireto. Embora sejam repelidos pela superfície da argila, ânions como sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) ou hidróxido (OH^-) podem reagir com os cátions em solução para formar precipitados. Uma vez formados, esses sólidos podem ter dois efeitos distintos e concorrentes na estrutura da bentonita. O primeiro é um efeito benéfico de bloqueio físico (colmatação), no qual os precipitados obstruem os poros e mitigam o aumento da condutividade hidráulica causado pela troca catiônica. Alternativamente, o precipitado também pode ser deslocado pelo fluxo no interior da massa de bentonita, um processo que poderia reorganizar a estrutura e gerar canais de fluxo preferenciais, resultando em um aumento da condutividade. O impacto final na permeabilidade depende, portanto, do balanço entre esses dois mecanismos, colmatação e formação de canais, sendo um processo particularmente relevante em lixiviados complexos como o de zinco (rico em SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) e o de bauxita (rico em OH^-).

A Figura 5.18 apresenta o aspecto visual dos lixiviados e soluções (ouro, cobre, bauxita, zinco e CaCl_2) sob distintas condições de armazenamento. A observação das amostras evidencia que a formação de precipitados a partir dos filtrados é um mecanismo relevante a ser considerado. Conforme a teoria, ânions e cátions presentes nas soluções, mesmo após a filtração, podem reagir para formar novos sólidos que seriam então carregados para o interior da massa de bentonita. Um exemplo visual claro deste processo é observado no lixiviado de zinco (Figura 5.18h), onde, mesmo partindo de um filtrado, houve a formação de um precipitado verde-amarelado e visível. Aparência “turva” nas amostras de lixiviado de cobre filtrado, bauxita e CaCl_2 500mM, (Figura 5.18c, f, i e j) é atribuída ao recipiente plástico e a iluminação no momento da fotografia, trata-se de soluções límpidas e sem precipitados, assim como a água DI (Figura 5.18k). Em contrapartida, os lixiviados de ouro e cobre não filtrado (Figura 5.18a e d) quando agitados apresentam-se em forma de solução homogênea, mas com precipitação total após algumas horas de repouso (Figuras 4.20b e 4.20e).

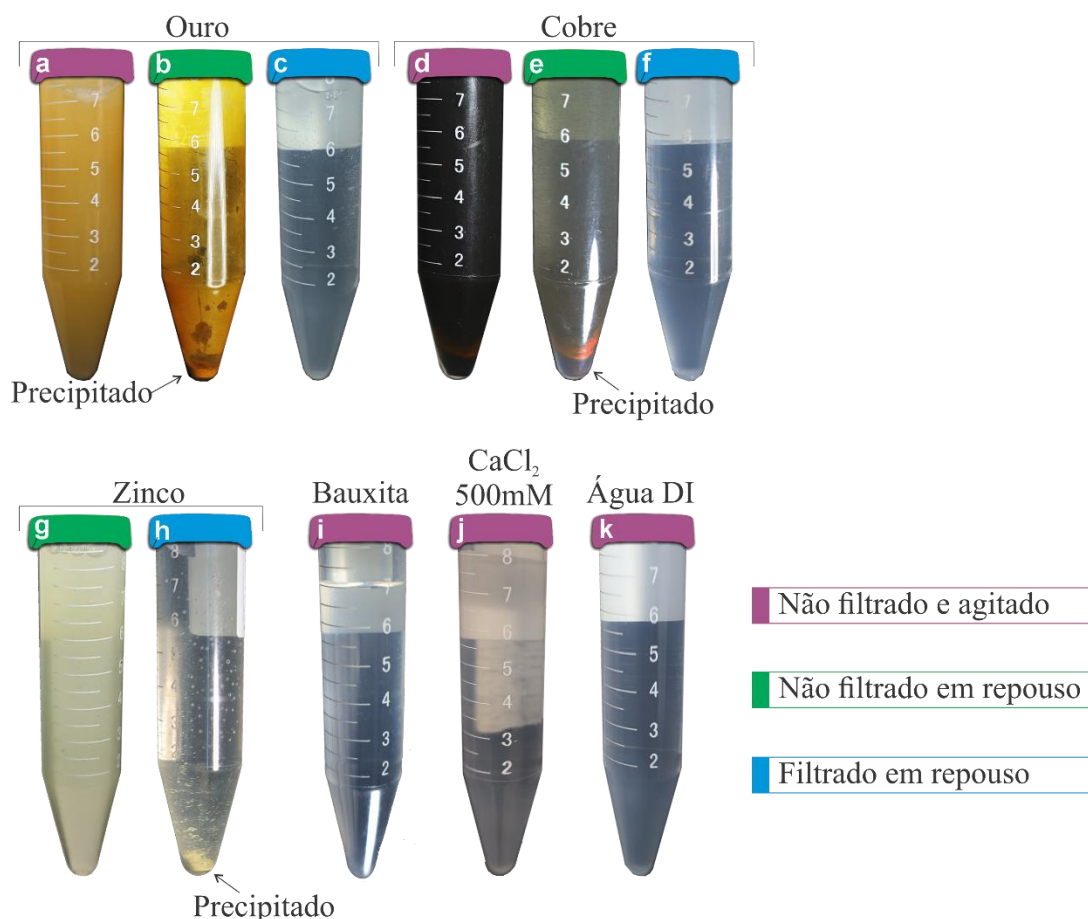


Figura 5.18 - Análise visual de diferentes lixiviados e soluções (Ouro, Cobre, Zinco, Bauxita, CaCl₂ 500mM e água DI) sob diferentes condições, ilustrando os processos de sedimentação de sólidos suspensos e formação de precipitados

Este estudo foca no mecanismo de precipitação química, distinguindo-o do transporte puramente físico de partículas. Para isolar este efeito, os GCLs foram permeados com lixiviados previamente filtrados, eliminando a influência de sólidos suspensos preexistentes, como os observados na amostra de cobre bruto (Figura 5.18d). No sistema GCL-lixiviado, a precipitação química pode gerar dois efeitos antagônicos: a colmatção de poros por precipitados *in situ*, que reduziria a condutividade hidráulica; ou a formação de canais de fluxo preferenciais, que a aumentaria. A formação desses canais por erosão interna (*piping*) é estruturalmente dificultada pela presença do papel filtro entre o GCL e a pedra porosa no permeâmetro, que limita o transporte de partículas, embora não seja um impedimento absoluto.

O registro fotográfico do corpo-de-prova ao término do ensaio de condutividade hidráulica com lixiviado de zinco é apresentado na Figura 5.19. Embora a vista lateral (Figura 5.19a) mostre que ao remover a camada de bentonita externa pedra porosa é possível ver pequenos furos na massa de bentonita (Figura 5.19b), porém as faces dos geotêxteis (Figuras

5.19c e 5.19d) não revelem acúmulos de precipitado na bentonita ou no geotêxtil, o que pode ser uma limitação visual devido à coloração da bentonita e do geotêxtil por se assemelharem à cor do precipitado de lixiviado de zinco, a evidência da precipitação é clara. As Figuras 5.19e e 5.19f, que mostram as faces das pedras porosas adjacentes ao GCL, registram acúmulo de precipitado. Tal fato comprova a migração dos sólidos através da estrutura do GCL. Este transporte de material é a causa provável para o aumento da condutividade hidráulica verificado neste ensaio, sugerindo uma alteração na estrutura interna do material ou a formação de caminhos preferenciais.

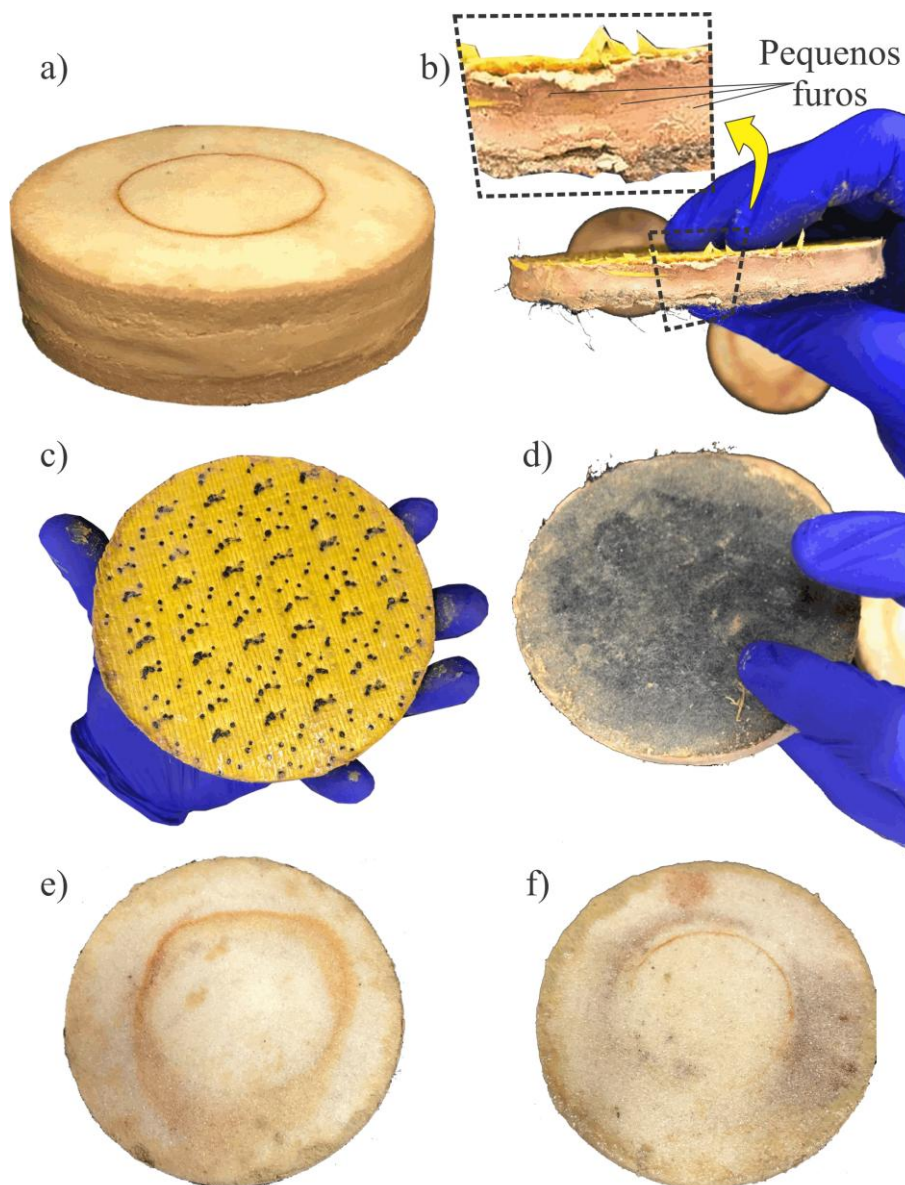


Figura 5.19 – Acúmulo de precipitado no GCL após permeação com lixiviado de zinco: (a) Corpo-de-prova (corpo-de-prova entre as pedras porosas após o fim do ensaio de condutividade hidráulica);(b) vista lateral da bentonita; (c) geotêxtil tecido sem precipitado visível; (d) geotêxtil não tecido sem precipitado visível; (e) Face da pedra porosa (contato com geotêxtil tecido); e (f) Face da pedra porosa (contato com geotêxtil não tecido) com acúmulo de precipitado (Próprio Autor, 2025).

Em contraste ao lixiviado de zinco, a permeação com a solução de CaCl_2 500 mM, na qual não ocorre precipitação, elevou a condutividade hidráulica em uma ordem de grandeza. A comparação sugere que a formação de sólidos no lixiviado de zinco não causou a colmatação esperada, mas pode ter induzido a formação de caminhos de fluxo preferenciais na bentonita, resultando em uma condutividade hidráulica elevada (efeito tipicamente associado à troca catiônica completa), porém verificou-se que a estabilidade química só ocorreu em valor de PVF de 50 (Figura 5.14c).

O comportamento da solução de CaCl_2 elucida a diferença entre os mecanismos. Nesta solução, por ser altamente solúvel e não conter outros íons reativos, não há formação de precipitados. Conseqüentemente, seu efeito no GCL é atribuído quase exclusivamente à troca catiônica, na qual os íons Ca^{2+} deslocam os íons Na^+ da estrutura da bentonita. Isso estabelece o CaCl_2 como um caso de referência ideal para avaliar o impacto isolado do aumento de permeabilidade por troca catiônica, livre dos efeitos concorrentes (como precipitação e colmatação) presentes em lixiviados industriais complexos.

Portanto, a análise dos resultados demonstra que a força iônica é um parâmetro robusto para prever o comportamento da condutividade hidráulica de GCLs em contato com lixiviados complexos. Diferentemente de outros índices, como a abundância relativa entre cátions monovalentes e multivalentes (RMD), que para os dados deste estudo não apresentou uma tendência visível, a força iônica exibe uma clara correlação com o aumento da permeabilidade final. Conforme evidenciado na Figura 5.17, essa tendência é consistente tanto para GCLs convencionais quanto para os modificados com polímeros, tornando a força iônica um parâmetro de avaliação amplamente aplicável para ambos os tipos de material.

Paralelamente, a precipitação química deve ser considerada como outro fator que pode impactar significativamente o desempenho hidráulico do GCL. A observação da formação de precipitados durante os ensaios é essencial na condução dos testes, uma vez que os elementos formadores variam conforme a fonte do lixiviado. A dimensão das partículas formadas a partir desses elementos determina o mecanismo resultante: se forem finas o suficiente para serem transportadas através da estrutura porosa e dos filtros do sistema, podem induzir a formação

de canais de fluxo preferenciais (*piping*). Este fenômeno é de grande importância prática, pois pode elevar a condutividade hidráulica a valores superiores aos de projeto, ocorrendo de forma independente e, potencialmente, antes que a capacidade de troca catiônica do material seja exaurida.

5.3 Considerações finais

Este estudo avaliou e comparou o desempenho hidráulico de um geocomposto bentonítico (GCL) convencional (GCL1) e um modificado com polímeros (GCL2). Ambos os GCLs foram fabricados com a mesma matéria-prima: uma bentonita cálcica da Paraíba, Brasil, industrialmente ativada com carbonato de sódio. Os geocompostos foram submetidos a lixiviados de mineração com pHs extremos e alta força iônica (ouro, cobre, zinco e bauxita), além de uma solução de CaCl_2 . Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões são apresentadas:

- A análise dos resultados indicou que a bentonita cálcica ativada (GCL1) apresentou desempenho hidráulico adequado para a maioria dos lixiviados testados, como os de bauxita e cobre. Contudo, o GCL1 também demonstrou vulnerabilidade a condições químicas mais severas, registrando condutividade hidráulica elevada ($k > 10^{-9}$ m/s) ao ser exposto a soluções de alta força iônica e ricas em cátions multivalentes, especificamente o lixiviado de zinco e a solução de CaCl_2 500 mM.
- A modificação da bentonita cálcica ativada com polímeros para a formulação do GCL2 demonstrou ser uma estratégia de elevado desempenho, conferindo resiliência química e um desempenho hidráulico consistentemente mais elevado comparativamente ao do GCL1 (convencional) quando em contato com os lixiviados testados.
- O GCL1 apresentou um comportamento variável, mostrando sensibilidade a certas condições químicas mais agressivas. O material registrou condutividade hidráulica elevada ($k > 10^{-9}$ m/s) ao ser exposto a soluções de alta força iônica e ricas em cátions multivalentes, especificamente o lixiviado de zinco e a solução de CaCl_2 500 mM. Em contrapartida, o GCL1 manteve desempenho hidráulico elevado quando permeado pelos

lixiviados de bauxita e de cobre (este com força iônica de 89 mM). Já em meio ácido (lixiviado de ouro), o GCL1 apresentou um resultado intermediário, indicando alguma sensibilidade à condição ácida, mas mantendo a integridade hidráulica ligeiramente acima dos exigido pela GRI-GCL3.

- O Swell Index (SI) não apresentou correlação consistente para prever a condutividade hidráulica final em contato com lixiviados complexos, mas demonstrou ser uma ferramenta útil para avaliar qualitativamente a interação entre a bentonita e os permeantes. Notavelmente, o GCL 2 foi capaz de manter uma condutividade hidráulica muito baixa mesmo apresentando valores de SI reduzidos, como observado nos ensaios com os lixiviados de ouro e bauxita.
- A força iônica (I) da solução permeante demonstrou ser um parâmetro consistente para prever a tendência geral do desempenho hidráulico. Observou-se uma clara correlação na qual o aumento da força iônica resultou em um aumento da condutividade hidráulica, uma tendência válida tanto para o GCL1 quanto para o GCL 2.
- Os principais mecanismos que levaram à falha do GCL convencional foram a troca catiônica, com a substituição de Na^+ por cátions multivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) que comprime a estrutura da argila, e a dissolução mineral em pH extremo (ácido < 3 ou alcalino > 12), que degrada a matriz de bentonita.
- A precipitação química de alguns lixiviados demonstrou ser um mecanismo de efeito dual e relevante. Dependendo da granulometria das partículas, os precipitados podem causar a colmatação dos poros ou induzir a formação de canais de fluxo (piping), elevando a condutividade hidráulica por uma via independente da troca catiônica.
- A superioridade do GCL 2 é à capacidade do polímero de formar um hidrogel que obstrui fisicamente os poros (colmatação) e oferece suporte estrutural. Esses mecanismos mitigam os efeitos prejudiciais da troca catiônica e do ataque químico, preservando a baixa permeabilidade da barreira mesmo quando o inchamento da bentonita é inibido.
- Atingir o critério de equilíbrio químico da norma ASTM D6766 mostrou-se inviável para a maioria dos lixiviados complexos, mesmo em ensaios com duração de até 400 dias. Isso indica que a interrupção por estabilidade hidráulica ou por falha de projeto (superar a

condutividade limite) são desfechos práticos e recorrentes em testes de compatibilidade de longa duração.

- A bentonita cálcica ativada brasileira em pó, matéria-prima de ambos os GCLs, quando modificada com polímeros, resulta em uma barreira de hidráulica eficaz e de elevado desempenho hidráulico, capaz de conter com segurança lixiviados de mineração quimicamente agressivos para os quais a versão convencional seria inadequada.

Por fim, este estudo evidencia o desempenho elevado da modificação com polímeros para GCLs de bentonita cálcica ativada destinados à contenção de lixiviados de mineração agressivos. Os resultados validam o GCL2 como uma solução de barreira robusta, elucidando os mecanismos de proteção que garantem seu desempenho mesmo em condições onde o GCL convencional falha. Para futuras investigações, recomenda-se a avaliação do desempenho desses materiais sob um espectro ainda mais amplo de lixiviados e a investigação da estabilidade e potencial eluição dos polímeros em escalas de tempo ainda maiores, visando consolidar a previsão de sua performance a longo prazo em condições de campo.

6 Mineralogia, granulometria e pré-hidratação: Fatores críticos no desempenho de GCLs expostos a lixiviados de alta força iônica e pH extremo

6.1 Contexto

Este capítulo foca na avaliação comparativa do desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs) fabricados com diferentes mineralogias de bentonita, cálcica brasileira industrialmente ativada com sódio (CaB) versus sódica natural (NaB). A investigação aborda a influência crítica da mineralogia e da estratégia de pré-hidratação com água deionizada (ou ausência dela) na compatibilidade química e na manutenção da baixa condutividade hidráulica, quando os GCLs (incluindo versões modificadas com polímeros) são submetidos a condições quimicamente agressivas representativas de ambientes de mineração, como lixiviados de alta força iônica e pHs extremos (ouro e bauxita). A análise utiliza principalmente resultados de ensaios de condutividade hidráulica (k), cujos procedimentos metodológicos foram detalhados no Capítulo 3, para entender os mecanismos que governam o desempenho das barreiras sob diferentes condições iniciais de hidratação e tipos de bentonita.

6.2 Resultados e discussões

6.2.1 Condutividade hidráulica

6.2.1.1 Água deionizada

A Figura 6.1 apresenta a evolução da condutividade hidráulica (k) em função do volume de poros percolado (PVF) para amostras de bentonitas puras e compósitos de polímero-bentonita (BPCs). Os dados comparam o desempenho hidráulico de um GCL de bentonita cálcica ativada com sódio (P-CaB), dois de bentonitas sódicas distintas (FG-NaB-A e FG-NaB-B) e três BPCs formulados com diferentes polímeros. A linha de referência horizontal indica o valor máximo de condutividade hidráulica de 5×10^{-11} m/s, um critério de desempenho comumente adotado em projetos de barreiras de contenção, conforme especificado pela norma GRI-GCL3. Os ensaios foram conduzidos utilizando água deionizada como fluido permeante para avaliar o desempenho hidráulico intrínseco de cada material.

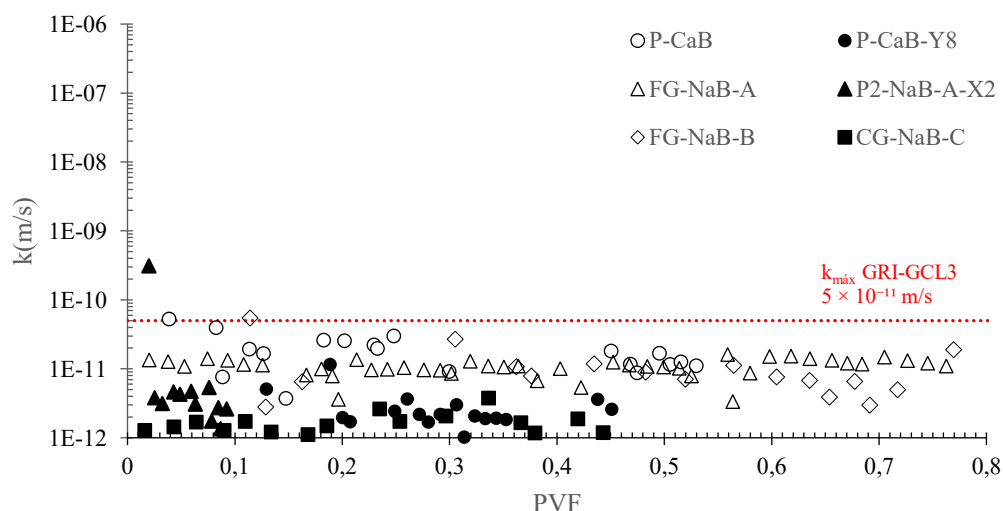


Figura 6.1 – Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas e BPCs, em função do volume de poros percolado (PVF) com água deionizada

Analisando o comportamento dos GCLs permeados por água DI (Figura 6.1), observa-se que os GCLs sem polímero (P-CaB, FG-NaB-A e FG-NaB-B) apresentam um desempenho hidráulico geral semelhante, com a maioria dos pontos situando-se abaixo do limite normativo de 5×10^{-11} m/s. O GCL P-CaB (cálcica ativada com sódio) e os GCLs de bentonitas sódicas (FG-NaB-A e FG-NaB-B) exibem valores de condutividade hidráulica na mesma ordem de grandeza. A principal distinção é que o P-CaB apresenta maior variabilidade inicial: ele se

diferencia no início do ensaio (PVF $\approx 0,04$), onde um ponto excede levemente o limite normativo, antes da posterior estabilização das leituras. Mesmo assim os demais pontos permaneçam abaixo do critério de aceitação da GRI-GCL 3. Em comparação, os GCLs de bentonitas sódicas (FG-NaB-A e FG-NaB-B) apresentam um desempenho hidráulico mais estável desde o início, com valores de condutividade hidráulica consistentemente na faixa de 1 a 3×10^{-11} m/s, mantendo-se também abaixo do limite máximo recomendado.

O efeito da modificação polimérica na bentonita cálcica é observável. A adição de 8% de polímero Y à CaB (GCL P-CaB-Y8) promoveu uma redução na condutividade hidráulica, diminuindo-a em quase uma ordem de magnitude em comparação com o P-CaB pura. Os valores para este compósito se concentram de forma estável na faixa de 2×10^{-12} m/s para PVFs de até 0,45. Esta redução na condutividade demonstra a eficácia do polímero em obstruir os vazios da rede porosa e a capacidade de absorção de água, elevando seu desempenho hidráulico a um patamar comparável ou superior ao das bentonitas sódicas também modificadas com polímeros.

Os compósitos à base de bentonita sódica também exibem desempenho hidráulico aprimorado. O material BPC NaB-A moída +2% de polímero X (P2-NaB-A-X2), apesar de um valor inicial atipicamente elevado ($k \approx 4 \times 10^{-10}$ m/s), estabiliza-se rapidamente em valores de condutividade hidráulica muito baixos, na ordem de 10^{-12} m/s, demonstrando capacidade de barreira após um breve período inicial de hidratação. O GCL CG-NaB-C com 8% polímero linear apresenta a menor condutividade hidráulica entre todos os materiais testados, com valores consistentemente abaixo 2×10^{-12} m/s. A baixa dispersão e os valores reduzidos de condutividade hidráulica para este material indicam a formação de uma barreira hidráulica eficiente.

A duração dos ensaios variou entre 15 e 30 dias para todos os GCLs, permitindo que o volume de poros percolado (PVF) final seja utilizado como uma medida integrada do desempenho hidráulico. Os compósitos polímero-bentonita (BPCs), que exibiram as menores condutividades hidráulicas (da ordem de 10^{-12} m/s), apresentaram maior resistência ao fluxo, resultando em um menor volume percolado ao longo do tempo. Conseqüentemente, seus ensaios foram concluídos com PVFs finais substancialmente mais baixos, situados entre 0,38 e 0,45. Inversamente, os GCL com bentonitas não modificadas (P-CaB, FG-NaB-A e FG-NaB-B), por possuírem polímeros absorventes de água, permitiram a passagem de um volume de água

superior no mesmo intervalo de tempo, o que se reflete em PVFs finais mais altos, entre 0,70 e 0,75. Assim, o PVF final corrobora diretamente as medições de condutividade hidráulica, demonstrando que, para um período de ensaio fixo, um menor volume acumulado de percolação é indicativo de um material com desempenho de barreira hidráulica superior.

Em síntese, a análise dos dados de condutividade hidráulica em água não estabelece hierarquia de desempenho hidráulico entre as bentonitas naturalmente sódicas e a bentonita artificialmente ativada com sódio (CaB). Ambos os tipos apresentaram condutividade hidráulica na mesma ordem de grandeza. Por outro lado, a incorporação de polímeros mostrou-se a estratégia mais eficaz para a otimização, reduzindo a condutividade hidráulica de forma expressiva tanto para a bentonita cálcica ativada quanto para as sódicas. Todos os GCLs analisados atenderam com ampla margem de segurança ao critério da GRI-GCL3. Dentre eles, o GCL CG-NaB-C representou a solução de maior desempenho hidráulico, embora sua condutividade esteja na mesma ordem de grandeza (10^{-12} m/s) que a dos BPCs preparados em laboratório.

6.2.1.2 Influência da alcalinidade do lixiviado

A Figura 6.2 apresenta uma análise comparativa do desempenho hidráulico de GCLs permeados com um licor sintético de bauxita, revelando um comportamento complexo de compatibilidade química. O desempenho hidráulico dos GCLs sob percolação de licor de bauxita evidencia uma complexa interação de compatibilidade química, que contrasta com seu comportamento em água deionizada. O GCL de bentonita sódica (FG-NaB-A), que em água deionizada apresentou baixa condutividade hidráulica (entre 1×10^{-11} e 3×10^{-11} m/s), apresenta um aumento de condutividade na presença do lixiviado. Sob essa condição, observou-se um aumento de duas ordens de magnitude na permeabilidade, com a condutividade hidráulica estabilizando-se em um patamar de aproximadamente 2×10^{-9} m/s, excedendo o critério máximo de 5×10^{-11} m/s estipulado pela norma GRI-GCL3 (GSI, 2019). Este resultado é atribuído a uma combinação de fatores: a composição química do lixiviado (pH 14, alta força iônica de 773 mM, 106mg/L de Al^{3+} e 17280 mg/L de Na^{+}) e a granulometria granular fina da bentonita (FG-NaB-A). A química agressiva causa o colapso da dupla camada difusa da

montmorilonita, suprimindo seu inchamento osmótico. Como a bentonita FG-NaB-A é fina granular, possuindo 86% de montmorilonita e diâmetro médio do grânulos com 0,35mm, a ausência desse inchamento impede a obstrução dos poros intergranulares, resultando na formação de caminhos facilitados para o fluxo do permeante. A perda da capacidade expansão dos grânulos é corroborada pelo baixo swell index (SI) de 6 mL/2g.

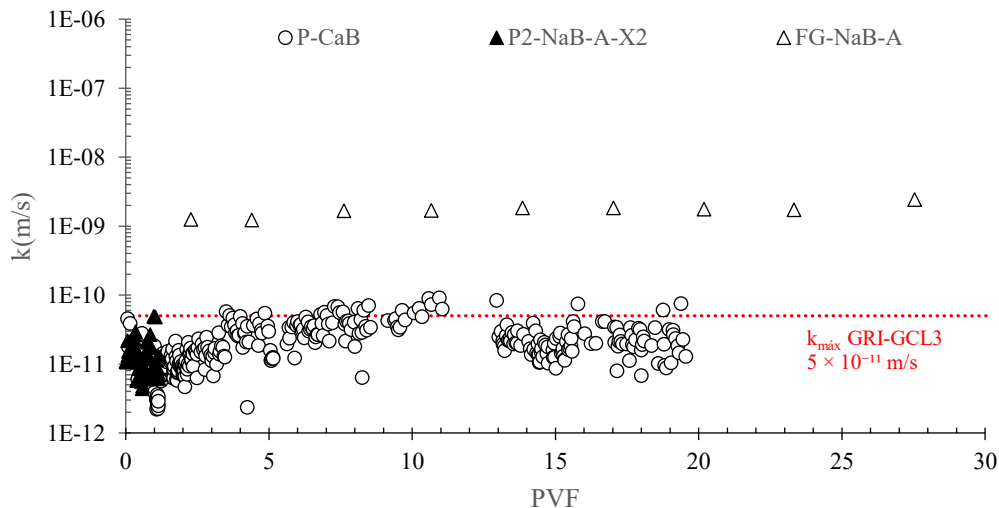
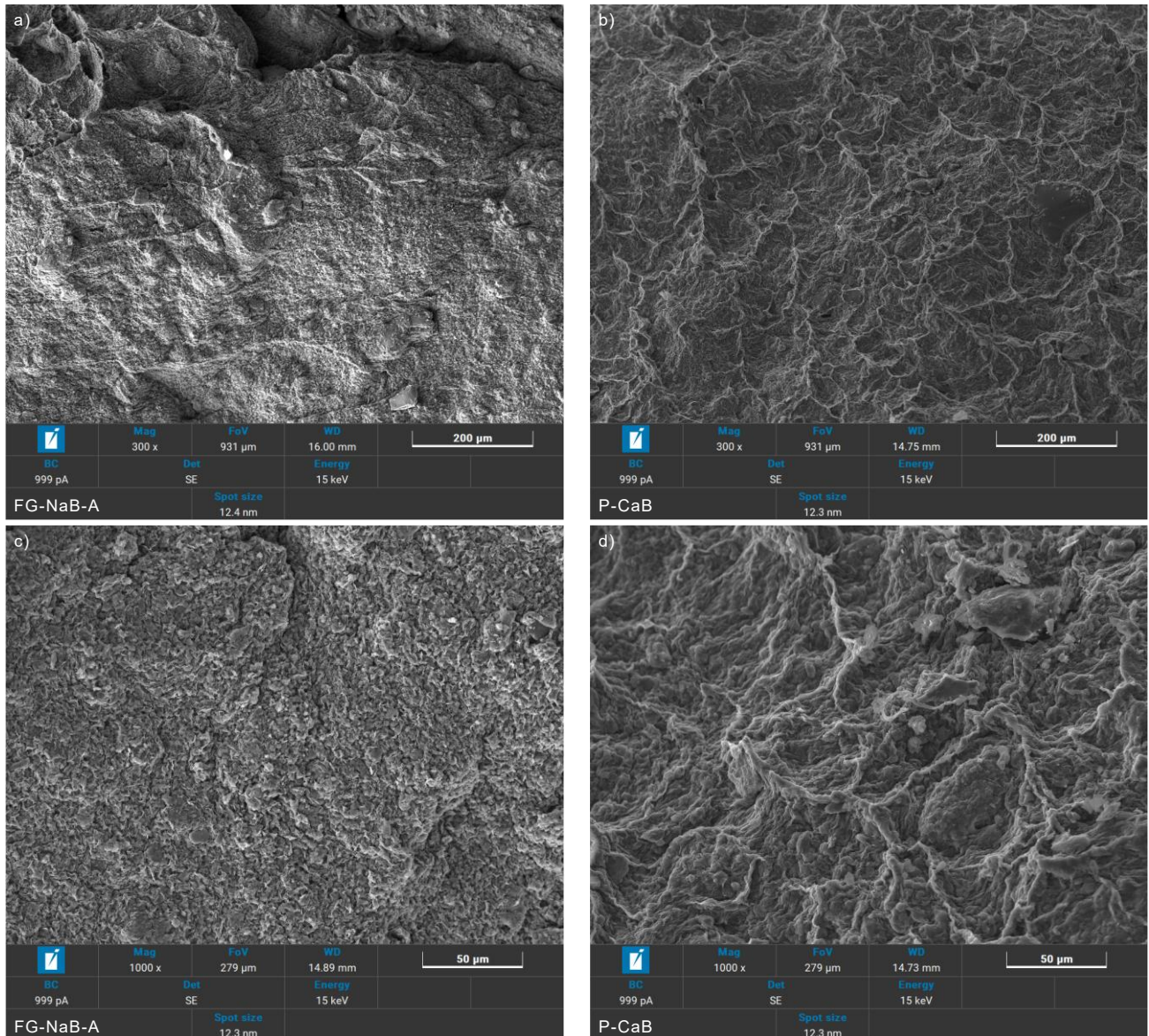


Figura 6.2 Variação da condutividade hidráulica (k) em função do Volume de Poros Percolado (PVF) para GCLs compostos por bentonita cálcica ativada com sódio em pó (P-CaB), bentonita sódica fina granular (FG-NaB-A) e um compósito polimérico pré-hidratado (P2-NaB-A-X2) permeado pelo lixiviado sintético de bauxita.

De forma contraintuitiva, o GCL com bentonita cálcica ativada em pó (P-CaB) apresentou desempenho hidráulico mais elevado ao das bentonitas sódicas neste lixiviado. Embora a CaB possua menor teor de montmorilonita (51%), sua condutividade hidráulica permaneceu predominantemente na faixa de 1×10^{-11} m/s a 1×10^{-10} m/s. Este desempenho pode ser explicado por sua granulometria e mineralogia. Sua condição granulométrica em pó otimiza o mecanismo de fechamento de poros, pois partículas menores necessitam de menor expansão para obstruir os caminhos de fluxo. Além disso, a CaB mostra-se menos suscetível ao colapso estrutural induzido pela alta força iônica do lixiviado. Isto se deve à sua composição mineralógica (Seção 3.2.2.1), que inclui 47% de caulinita, um argilomineral quimicamente mais estável que atua como um esqueleto inerte, conferindo estabilidade à estrutura. O registro de seu SI de 6 mL/2g, idêntico ao da NaB-A (no lixiviado), sugere que, embora o inchamento de ambas seja limitado, a estrutura interna da P-CaB é menos suscetível à formação de caminhos

de fluxo, mantendo uma permeabilidade significativamente menor nessas condições (Wang *et al.*, 2022).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras após a permeação com o lixiviado de bauxita para os GCLs FG-NaB-A e P-CaB, mostradas na Figura 6.3, fornecem a explicação microestrutural para os distintos desempenhos hidráulicos observados entre os GCLs.



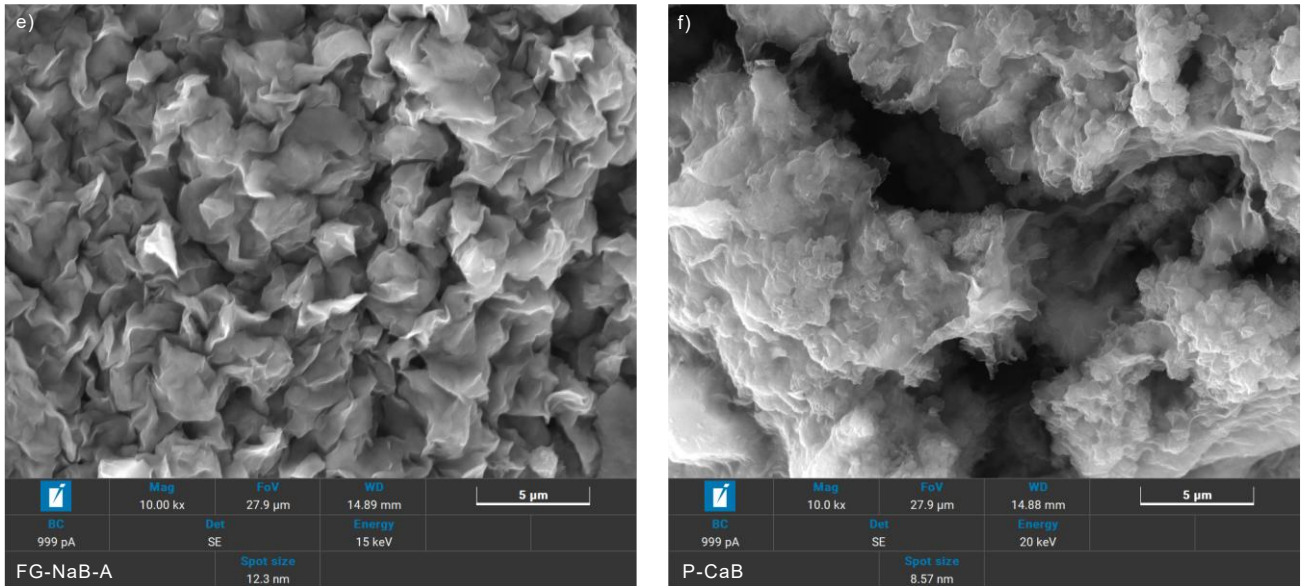


Figura 6.3 - MEV dos GCLs após permeação com lixiviado de bauxita em diferentes magnificações (300x, 1000x e 10.000x): (a, c, e) GCL FG-NaB-A e (b, d, f) GCL P-CaB.

O corpo-de-prova (corpo-de-prova) extraído do GCL FG-NaB-A (Figura 6.3a, c e e), que falhou hidráulica ao apresentar uma condutividade elevada e constante ($k \approx 2 \times 10^{-9}$ m/s), exibe uma microestrutura visivelmente floculada. Na maior ampliação (Figura 6.3e, 10.000x), observa-se um arranjo de lamelas aberto, poroso e desagregado, típico de uma estrutura, mostrado uma estrutura altamente floculada. Esses grandes vazios interconectados criam caminhos de fluxo preferenciais, explicando a alta permeabilidade do GCL FG-NaB-A em bauxita. Em contraste, o corpo-de-prova extraído do GCL P-CaB (Figura 6.3b, d e f), que manteve uma condutividade hidráulica muito mais baixa ($k \approx 1 \times 10^{-11}$ m/s), apresenta uma microestrutura significativamente mais coesa e fechada. Na Figura 6.3f (10.000x), as lamelas não estão dispostas em uma rede aberta; ao contrário, aparecem aglutinadas e fundidas, formando uma matriz mais densa, com poros obstruídos e com menor porosidade aparente. Essa estrutura mais densa e fechada oferece maior resistência ao fluxo, justificando o desempenho hidráulico superior do P-CaB sob o ataque químico do licor de bauxita.

O compósito polímero-bentonita pré-hidratado (P2-NaB-A-X2) demonstrou o desempenho hidráulico mais elevado, com a condutividade hidráulica situando-se consistentemente entre 5×10^{-12} m/s e 3×10^{-11} m/s, atendendo ao critério da GRI-GCL3. O desempenho deste material está diretamente ligado à sua pré-hidratação. A hidratação adequada é um pré-requisito para o desempenho da barreira, influenciando a capacidade de

contenção, a troca catiônica e a interação com lixiviados, conforme aponta (Rowe, 2020). A pré-hidratação com água antes da exposição ao lixiviado permite a reação do polímero X, que forma um hidrogel mais viscoso que o líquido permeante. Este hidrogel promove um bloqueio físico dos poros, um mecanismo mais resiliente ao ataque químico do que o inchamento da bentonita pura. A Figura 6.4 mostra o GCL P2-NaB-A-X2 após o ensaio de condutividade hidráulica, nela é possível observar a condição não agulhada, a granulometria extremamente fina e a presença do polímero X (reativo em meio alcalino) que juntos potencializam o efeito da pré-hidratação. Diversos pesquisadores como Rayhani et al. (2011), Acikel et al. (2018) e Silva et al. (2022) destacam que a hidratação inicial insuficiente pode afetar adversamente o desempenho do GCL. Sem a pré-hidratação, o lixiviado agressivo inibiria tanto o inchamento da bentonita quanto a ativação do polímero, comprometendo a função de barreira.

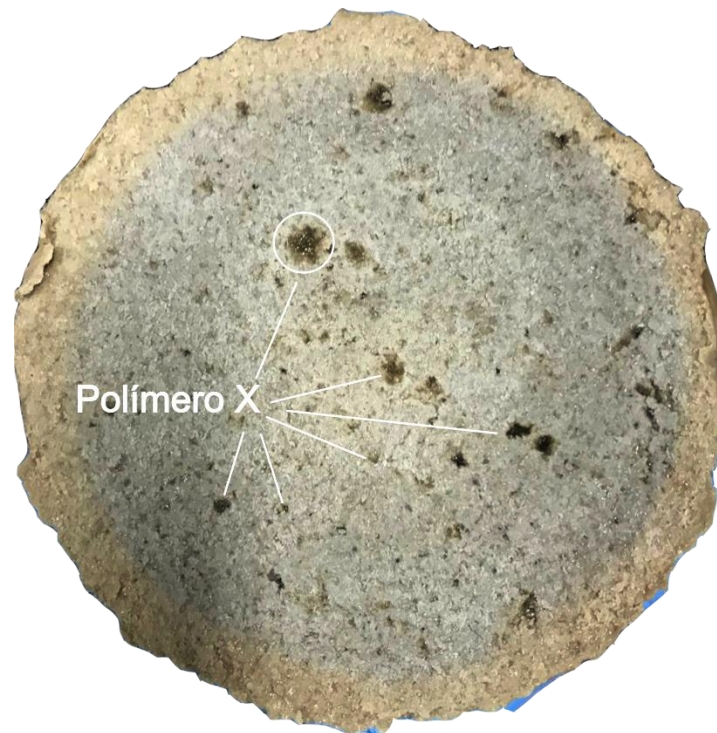


Figura 6.4 - GCL P2-NaB-A-X2 pós ensaio de condutividade hidráulica em licor de bauxita (Próprio Autor, 2025).

A análise do comportamento hidráulico em função do volume de poros percolado (PVF) revela dinâmicas de desempenho distintas para cada material. O GCL FG-NaB-A exibe condutividade hidráulica elevada e contínua, estabilizada no patamar de 2×10^{-9} m/s desde o início do ensaio (PVF < 1) e por mais de 25 PVFs, indicando a supressão do seu mecanismo de inchamento e a ausência de qualquer melhoria na permeabilidade da estrutura ao longo do

tempo. Em contrapartida, o GCL P-CaB demonstrou um desempenho superior, mantendo uma função de barreira eficaz durante um ensaio prolongado que atingiu um PVF de aproximadamente 20. Sua condutividade hidráulica oscilou majoritariamente em torno de 1×10^{-11} m/s e, apesar de picos momentâneos que alcançaram 1×10^{-10} m/s, o material demonstrou boa recuperação, permanecendo na maior parte do teste com desempenho hidráulico com tendência de estabilização a partir do 5 PVFs e finalizando abaixo do limite estabelecido em norma. Já GCL P2-NaB-A-X2 pré-hidratado apresentou o desempenho mais robusto, com sua condutividade hidráulica estabilizando-se em valores muito baixos, entre 5×10^{-12} m/s e 3×10^{-11} m/s. O ensaio deste compósito foi concluído após 75 dias com um PVF inferior a 2, um resultado que, por si só, evidencia sua baixíssima condutividade hidráulica. Este desempenho contrasta com o GCL de NaB-A, devido à sua alta permeabilidade, o que corresponde a um PVF muito superior em apenas 39 dias, enquanto o ensaio com o GCL P-CaB se estendeu por 395 dias, acumulando também um volume percolado significativamente maior.

A pré-hidratação como um pré-requisito de projeto é validada pelos mecanismos descritos na literatura. A eficácia do polímero depende de sua capacidade de hidratar e formar um hidrogel viscoso que obstrui os poros. No entanto, o desempenho a longo prazo desses compósitos depende de sua capacidade de reter o polímero. Estudos como o de Scalia e Benson (2017) e Wireko e Abichou (2021) indicam que a eluição do polímero pode abrir caminhos de fluxo e aumentar a condutividade hidráulica ao longo do tempo. A própria química do lixiviado, especialmente a alta força iônica (I), influencia diretamente esse processo, pois pode alterar a conformação das moléculas do polímero, diminuindo sua viscosidade e facilitando sua eluição. Isso demonstra que a compatibilidade química é um fator complexo que rege não apenas o inchamento da bentonita, mas também a estabilidade e a funcionalidade do hidrogel polimérico.

Lixiviados agressivos, com alta força iônica, inibem o inchamento osmótico da montmorilonita, o que resulta em uma condutividade hidráulica ordens de magnitude superior à observada com água. Estudos como o de Jo et al. (2001) e Kolstad et al. (2004), já haviam estabelecido que essa redução no inchamento é a principal causa do aumento da permeabilidade em GCLs convencionais. Além disso, o pH extremo do licor de bauxita (pH 13-14) agrava essa condição, pois pode induzir a dissolução da montmorilonita e a geração de minerais secundários

não expansivos. Benson et al. (2010), por exemplo, investigaram um GCL com licor hiperalcalino (pH=12,2, I=774 mM) e também reportaram um aumento significativo da condutividade hidráulica, atribuindo-o à redução do inchamento da bentonita. Essa combinação de supressão de inchamento e dissolução mineral justifica o aumento da condutividade hidráulica da barreira de NaB-A observado.

O desempenho hidráulico superior do GCL P2-NaB-A-X2 corrobora a eficácia de um mecanismo de vedação alternativo, conhecido como a obstrução dos poros pelo polímero. Em contraste com o GCL de FG-NaB-A, cujo desempenho depende do inchamento osmótico, os GCLs poliméricos mantêm baixa condutividade hidráulica em lixiviados agressivos porque o polímero forma uma estrutura de hidrogel tridimensional. Este hidrogel ocupa e obstrui fisicamente os poros intergranulares, que seriam os caminhos de fluxo preferenciais após o colapso do inchamento da bentonita. Tian et al. (2016) propuseram que esse bloqueio físico controla a condutividade hidráulica. Tian e Benson (2019) confirmaram que um GCL BPC manteve uma condutividade hidráulica baixa (na ordem de $4,3 \times 10^{-12}$ m/s) no mesmo licor de bauxita que causou o aumento da condutividade do GCL convencional, validando o BPC como uma solução eficaz para conter lixiviados de bauxita.

Em síntese, os resultados evidenciam que a compatibilidade química dita o desempenho hidráulico dos GCLs. A alta ionicidade e o pH extremo do lixiviado de bauxita neutralizam a superioridade esperada da bentonita sódica, tornando a bentonita cálcica uma opção mais estável. A modificação com polímeros, aliada à estratégia de pré-hidratação, mostra-se uma abordagem eficaz para garantir a integridade da barreira hidráulica em contato com lixiviados quimicamente agressivos, superando as limitações intrínsecas das bentonitas puras.

6.2.1.3 Influência da acidez do lixiviado

A Figura 6.5 apresenta uma análise comparativa do desempenho hidráulico de quatro GCLs agulhados permeados com um lixiviado in natura de mineração de ouro, revelando condutividade hidráulica elevada para bentonitas sódicas sem pré-hidratação e destacando a estabilidade da bentonita cálcica ativada com sódio e da pré-hidratação. Os GCLs P-CaB (sem pré-hidratação) e FG-NaB-B na condição pré-hidratada foram os únicos materiais a demonstrar

condutividade hidráulica reduzida. O GCL P-CaB manteve condutividade hidráulica predominantemente na faixa de 10^{-11} m/s. O GCL FG-NaB-B pré-hidratado também apresentou baixa condutividade hidráulica, estabilizando-se consistentemente, embora ligeiramente acima do critério de 5×10^{-11} m/s, mesmo apresentando massa de bentonita de $3,5 \text{ kg/m}^2$. O desempenho do GCL P-CaB é atribuído à sua estabilidade química, mineralogia menos suscetível ao ataque químico e à sua granulometria em pó ($D_{50} = 0,08 \text{ mm}$). [...] O desempenho da NaB-B pré-hidratada (de granulometria fina granular, FG, com $D_{50} = 0,35 \text{ mm}$), por sua vez, demonstra o papel fundamental da instalação. Ao permitir que o inchamento osmótico ocorresse com água DI, na qual esta bentonita possui um alto inchamento ($SI = 32 \text{ mL/2g}$), antes da exposição ao lixiviado, a estrutura de gel da bentonita foi formada e conseguiu resistir ao subsequente ataque químico ($\text{pH } 2,13$) e iônico ($I = 840 \text{ mM}$). Este resultado corrobora a eficácia da hidratação prévia, um benefício já apontado por Ashmawy et al. (2002)

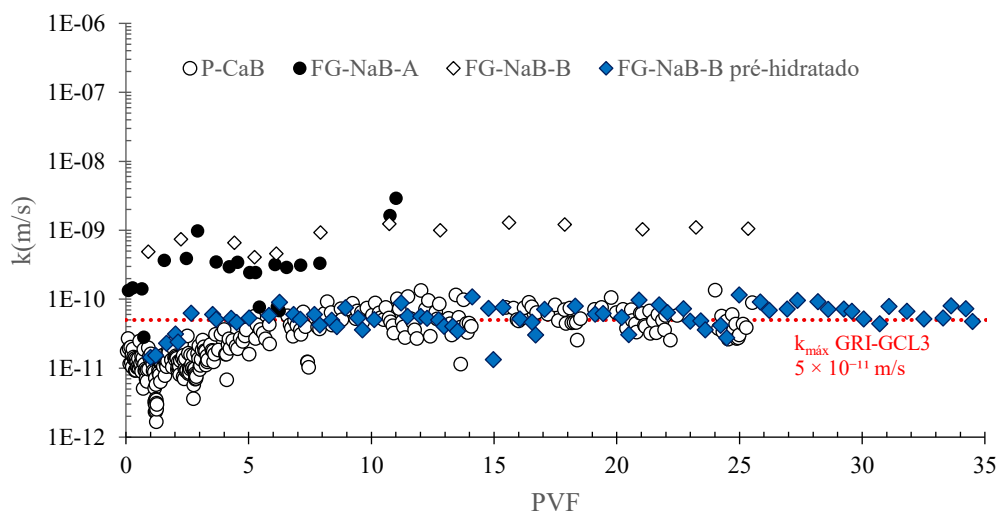


Figura 6.5 - Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas e BPCs, em função do volume de poros percolado (PVF) com lixiviado in natura de mineração de ouro in natura

Em contraste com esses materiais, as bentonitas sódicas naturais que não foram pré-hidratadas (GCLs FG-NaB-A e FG-NaB-B) mesmo apresentando maiores teores de montmorilonita exibiram altos valores de condutividade hidráulica. Ambos os materiais exibiram condutividades hidráulicas em patamares na faixa de 1×10^{-9} m/s a 3×10^{-9} m/s, excedendo em muito o critério normativo da GRI-GCL 3 ($k \leq 1 \times 10^{-11}$ m/s). A causa desse aumento de condutividade é a química do lixiviado. A combinação de pH muito ácido (2,13) com força iônica alta (840 mM) e uma alta concentração de cátions multivalentes (notavelmente

3267,7 mg/L de Mg^{2+} , 437,8 mg/L de Ca^{2+} e 732,9 mg/L de Al^{3+}) cria um ambiente químico que promove a troca catiônica. Essa condição química promove uma troca catiônica imediata e agressiva, suprimindo o inchamento osmótico e causando o colapso da dupla camada difusa (DDL). Adicionalmente, o pH 2,13 pode induzir a dissolução da própria estrutura da montmorilonita (ataque ácido), destruindo a capacidade de inchamento, um fenômeno observado em estudos com permeantes ácidos (Ruhl; Daniel, 1997; Kashir; Yanful, 2001). A falha do GCL FG-NaB-B também é atribuída a sua menor massa por unidade de área (3,5 kg/m²), que oferece uma capacidade de barreira intrinsecamente inferior e menor resiliência em comparação com os outros GCLs (≥ 5 kg/m²).

Focando especificamente na falha dos GCLs de bentonitas sódicas não pré-hidratadas (NaB-A e NaB-B), deve-se analisar a interação entre suas propriedades e a química do permeante. Ören et al. (2022) e Polat et al. (2025) sugerem que a massa de bentonita por unidade de área (MB) torna-se um fator determinante em lixiviados agressivos.

Contudo, a aplicação dessa premissa aos dados da Figura 6.5 revela uma nuance crítica. Na ausência de pré-hidratação e sob o ataque químico do lixiviado (pH 2,13; I = 840 mM), a MB por si só não foi capaz de garantir o desempenho. Tanto o GCL de MB elevada (NaB-A, 5,0 kg/m²) quanto o GCL de MB inferior (NaB-B, 3,5 kg/m²) apresentaram condutividade hidráulica elevada, estabilizando na ordem de 10^{-9} m/s. Embora maior MB esteja ligada a maior capacidade de troca catiônica (Meer; Benson, 2007), a intensidade do ataque parece ter anulado esse benefício, tornando a MB um fator secundário.

Os mecanismos para essa falha são conhecidos: a alta força iônica (I=840 mM) e a predominância de cátions divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+}) suprimem o inchamento osmótico via troca catiônica. Além disso, o pH extremamente ácido de 2,13 introduz um ataque ácido, que dissolve os minerais de argila e aumenta a permeabilidade (Shackelford; Sevick; Eykholt, 2010; Polat; Özdamar Kul; Ören, 2025).

Diante desse cenário de condutividade hidráulica elevada, a pré-hidratação revelou-se o fator de controle principal. O GCL FG-NaB-B pré-hidratado, mesmo possuindo a MB mais baixa (3,5 kg/m²), foi o único GCL de bentonita sódica com granulometria fina granular a manter desempenho hidráulico próximo de 5×10^{-11} m/s. Isso comprova que permitir a formação da estrutura de gel em água limpa antes da exposição ao lixiviado foi importante, conferindo

resistência ao ataque químico e compensando a desvantagem de uma menor massa por unidade de área (Ashmawy *et al.*, 2002; Lange; Rowe; Jamieson, 2007).

Em síntese, os resultados evidenciam que a granulometria e a compatibilidade química e as condições de instalação ditam o desempenho hidráulico, sobrepondo-se à simples classificação da bentonita como sódica natural. O GCL de bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) demonstrou maior estabilidade química inerente neste lixiviado de mineração específico, mesmo em condição de não pré-hidratação. Para bentonitas sódicas, o estudo reforça que a pré-hidratação com água limpa não é apenas benéfica, mas uma estratégia de instalação necessária para garantir a integridade da barreira hidráulica em contato com lixiviados quimicamente agressivos de alta força iônica e pH extremo. Fatores de projeto, como a massa por unidade de área, também se mostraram críticos, com a menor massa do GCL de FG-NaB-B contribuindo para seu desempenho inferior.

6.2.1.4 Influência da concentração de cátions polivalentes

A Figura 6.6 apresenta uma análise comparativa do desempenho hidráulico de três GCLs sob permeação por um lixiviado sintético de ouro ($I \approx 310$ mM). Um resultado observado é o desempenho hidráulico do GCL FG-NaB-B, cuja condutividade hidráulica, embora superior à das amostras pré-hidratadas e frequentemente acima do limite de 5×10^{-11} m/s, permaneceu ordens de magnitude inferior à condutividade hidráulica observada no lixiviado de ouro in natura (Figura 6.5, $k \approx 10^{-9}$ m/s). Este contraste sugere que a ausência de altas concentrações de cátions polivalentes agressivos (como Mg^{2+} e Al^{3+}) no lixiviado sintético foi um fator relevante para preservar a integridade da bentonita sódica, superando até mesmo a ausência de pré-hidratação. A mineralogia da bentonita sódica (predominantemente montmorilonita sódica) é intrinsecamente vulnerável à troca catiônica por íons divalentes e trivalentes, que colapsam sua estrutura e aumentam em várias ordens de grandeza a permeabilidade. No lixiviado de ouro sintético, a baixa concentração desses íons preservou a estrutura mineralógica, permitindo um inchamento mais eficaz mesmo sem pré-hidratação.

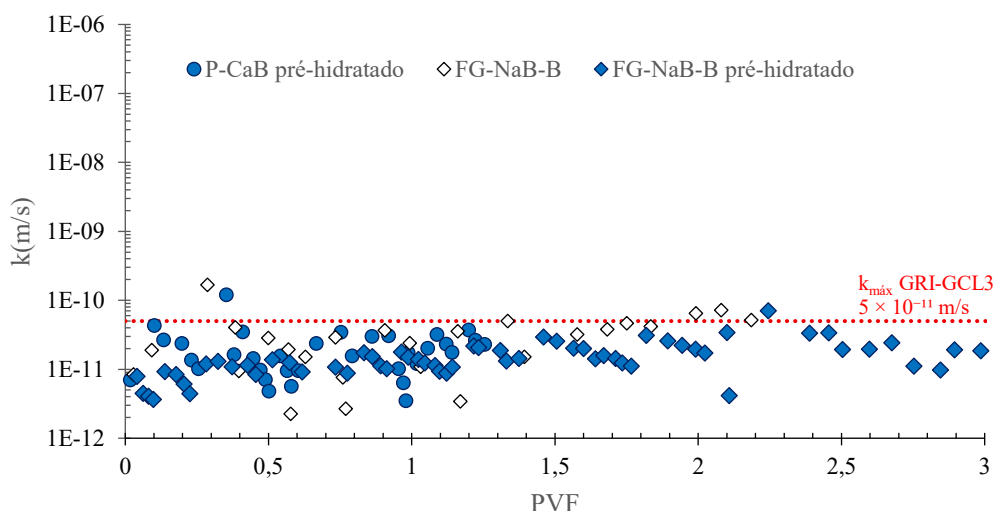


Figura 6.6 - Condutividade hidráulica (k) de GCLs compostos por diferentes bentonitas, em função do volume de poros percolado (PVF) com lixiviado sintético de mineração de ouro

No entanto, embora a pré-hidratação tenha claramente otimizado o desempenho, resultando em condutividades hidráulicas mais baixas e estáveis tanto para os GCLs pré-hidratados P-CaB e FG-NaB-B, ambos com condutividade hidráulica abaixo ou próximas de 5×10^{-11} m/s, sua função neste lixiviado sintético parece ser mais de otimização do que de algo essencial. Comparativamente, no lixiviado in natura (Figura 6.5), a pré-hidratação foi essencial para o GCL FG-NaB-B, sendo a única condição que evitou o aumento da condutividade hidráulica diante do ataque químico combinado (alta I, baixo pH, altos Mg^{2+}/Al^{3+}). Portanto, a menor concentração de cátions polivalentes foi o fator primário que permitiu o bom desempenho hidráulico de todos os GCLs testados, com a pré-hidratação atuando como um refinamento adicional para alcançar o desempenho ótimo.

Essa diferença de agressividade química entre os lixiviados sintético e in natura é fundamental para explicar a disparidade nos resultados. O lixiviado in natura, com seu pH 2,13, força iônica de 840 mM e altas concentrações de Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} , causou o colapso imediato nos GCLs de NaB não pré-hidratados (FG-NaB-A e FG-NaB-B na Figura 6.5), elevando a condutividade hidráulica para a ordem de 10^{-9} m/s. Esse comportamento é esperado sob condições que promovem intensa troca catiônica e potencial ataque ácido. Já o lixiviado sintético, com sua força iônica 310 mM e sem as altas concentrações dos cátions multivalentes mais problemáticos, não induziu esse aumento acentuado de condutividade, permitindo que o GCL FG-NaB-B não pré-hidratada mantivesse uma permeabilidade significativamente mais baixa, embora ainda inferior à das amostras pré-hidratadas.

A análise mostrada na Figura 6.6 evidencia a estabilidade dos GCLs pré-hidratados (P-CaB e FG-NaB-B) versus a instabilidade inicial e variabilidade da FG-NaB-B não pré-hidratada, mesmo neste lixiviado de agressividade moderada. O GCL FG-NaB-B não pré-hidratado exibe picos iniciais de condutividade hidráulica mais altos ($>10^{-10}$ m/s) e uma flutuação maior, indicando uma estrutura de barreira hidráulica menos homogênea ou eficiente quando o inchamento inicial ocorre diretamente na presença dos sais do lixiviado sintético. A baixa percolação total ($PVF < 3$) em todos os casos, contudo, ainda reflete uma permeabilidade geral muito menor do que a observada no lixiviado in natura.

Nesse contexto, o papel da pré-hidratação para a bentonita sódica (NaB-B) é novamente destacado como otimizador. Mesmo com a mesma MB ($3,5 \text{ kg/m}^2$), o GCL pré-hidratado superou claramente o não pré-hidratado no lixiviado sintético de 310 mM. Isso reforça que permitir a formação completa da estrutura de gel em água antes da exposição a soluções quimicamente agressivas é benéfico para otimizar a barreira, mesmo quando a solução não é extremamente agressiva.

Aprofundando a análise química, a força iônica recalculada de 310 mM para o lixiviado sintético o posiciona como um cenário de agressividade intermediária. A força iônica é suficiente para prejudicar o desempenho da bentonita sódica não pré-hidratada, diferenciando-a claramente das amostras pré-hidratadas, mas não é tão elevada a ponto de causar o aumento generalizado da condutividade observado no lixiviado in natura. Isso reforça que a espécie iônica, particularmente a presença e concentração de cátions polivalentes específicos, pode ser mais crítica do que a força iônica total em determinados limiares (Shackelford et al., 2000).

Adicionalmente, considerando o fator massa de bentonita por unidade área (MB), a comparação entre os GCLs FG-NaB-B ($3,5 \text{ kg/m}^2$) neste lixiviado sintético (pré-hidratado versus não pré-hidratado) mostra que a condição de hidratação prevaleceu sobre a massa. Embora uma MB maior possa oferecer mais resiliência em alguns cenários, a pré-hidratação permitiu que o GCL de menor massa (NaB-B pré-hidratada) atingisse um desempenho ótimo, enquanto a falta dela levou a um desempenho inferior no GCL com a mesma massa (NaB-B). Isso sugere que, para forças iônicas moderadas como 310 mM, a pré-hidratação é mais crítica que pequenas variações na MB.

Em conclusão, a análise comparativa entre os lixiviados de ouro sintético ($I \approx 310 \text{ mM}$) e in natura ($I = 840 \text{ mM}$) demonstra que a composição química do permeante é um fator primordial no desempenho hidráulico dos GCLs. O lixiviado sintético, por ter baixa concentração de cátions polivalentes, evitou o aumento da condutividade da bentonita sódica não pré-hidratada. Mesmo neste cenário, a pré-hidratação melhorou a estabilidade do desempenho da bentonita sódica. Este estudo ressalta a importância de utilizar ou desenvolver soluções sintéticas que reflitam as características das condições de campo para avaliações de compatibilidade GCL-lixiviado (Ghazizadeh *et al.*, 2018).

6.2.1.5 Influência da concentração de cátions divalentes

A Figura 6.7 apresenta uma análise comparativa do desempenho hidráulico dos GCLs permeados com uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) 500mM, revelando o papel decisivo da modificação polimérica na resistência a ambientes quimicamente agressivos. O GCL P-CaB-Y8 apresentou condutividade hidráulica muito reduzida e foi o único material a atender aos requisitos normativos. Sua condutividade hidráulica situou-se consistentemente entre $5 \times 10^{-12} \text{ m/s}$ e $8 \times 10^{-11} \text{ m/s}$, permanecendo abaixo do critério máximo de $5 \times 10^{-11} \text{ m/s}$ estipulado pela norma GRI-GCL3 durante a maior parte do ensaio. O desempenho hidráulico superior deste material é atribuído ao polímero Y. Ao hidratar, este polímero forma um hidrogel viscoso que promove o bloqueio físico dos poros bentonita em pó (CaB) e reduz a velocidade fluxo através do corpo-de-prova (corpo-de-prova). Este mecanismo mostrou-se mais resistente ao ataque químico da solução de CaCl_2 do que o inchamento da bentonita pura. O swell index (SI) de 15 mL/2g, o valor máximo observado entre todos os materiais, corrobora a capacidade deste compósito de manter uma estrutura hidratada e de baixa permeabilidade.

também não foi suficiente para bloquear esses macroporos, indicando que a granulometria grossa da NaB-C foi altamente maléfica para o GCL.

Os GCLs FG-NaB-A e CG-NaB-C exibem condutividade hidráulica alta e estável desde o início do ensaio e por mais de 30 PVFs. O GCL P-CaB também se mostrou estável, embora em um patamar de menor condutividade hidráulica, por um PVF de aproximadamente 12. O desempenho superior do P-CaB-Y8 é novamente destacado aqui: seu ensaio foi concluído com um PVF inferior a 1. Este resultado, por si só, evidencia sua baixíssima permeabilidade (pois indica que um volume de líquido muito menor percolou através da amostra durante todo o período de ensaio), porém isso também deve ser atribuído à condição não reforçada que facilita o adensamento da amostra na condição de ensaio.

A análise comparativa do desempenho hidráulico de GCLs em CaCl_2 500mM versus água deionizada (DI) elucidou a influência da bentonita, polímero e estrutura. O GCL P-CaB-Y8, não agulhado e com bentonita em pó ($D_{50} = 0,08$ mm), manteve baixa condutividade ($k \approx 10^{-11}$ m/s) na solução salina, possivelmente beneficiado pela ausência de agulhamento que facilita o adensamento do GCL durante o ensaio. Em contrapartida, o GCL CG-NaB-C, agulhado e com bentonita grossa granular ($d_{50} = 0,9$ mm), apresentou condutividade hidráulica elevada, com aumento da condutividade hidráulica superior a cinco ordens de magnitude ($k > 1 \times 10^{-7}$ m/s), similar à bentonita não modificada FG-NaB-A ($D_{50} = 0,35$ mm). Hipotetiza-se que esta condutividade elevada do CG-NaB-C resulte da eluição do polímero. A supressão do inchamento pelo Ca^{2+} , combinada à sua granulometria grossa ($d_{50} = 0,9$ mm), impediu a selagem dos poros e das fibras agulhadas. Estas fibras, ausentes no GCL P-CaB-Y8, atuaram como caminhos preferenciais abertos, facilitando a remoção advectiva do polímero antes da formação do hidrogel.

O aumento acentuado da condutividade hidráulica observado nos GCLs de base sódica, quando expostos à solução de CaCl_2 , é consistente com o comportamento documentado na literatura. Conforme Jo et al. (2001, 2005) e Kolstad et al. (2004), a condutividade hidráulica de GCLs de bentonita sódica pode aumentar em várias ordens de magnitude dependendo da concentração e do tipo de lixiviado. A causa principal para essa redução de desempenho é a troca catiônica, na qual os íons de sódio (Na^+) da bentonita são substituídos por cátions divalentes como o cálcio (Ca^{2+}) presentes no permeante. De acordo com Shackelford et al.

(2010) e Chen et al. (2018), esse processo suprime a espessura da dupla camada difusa que envolve as partículas de bentonita, o que resulta em macro e mesoporos maiores, facilitando o fluxo. A ineficácia do BPC de NaB-C com polímero linear pode ser ainda potencializada por um mecanismo secundário. Segundo Rowe et al. (2017, 2019) e Scalia e Benson (2011), quando a troca catiônica é concluída, os feixes de fibras do agulhamento, que não são selados pela bentonita não inchada, começam a controlar a condutividade hidráulica, atuando como caminhos de fluxo preferenciais.

A análise do desempenho hidráulico dos GCLs permeados com a solução de CaCl_2 500mM pode ser aprofundada ao se considerar o papel da distribuição granulométrica da bentonita, um fator que se torna relevante em ambientes quimicamente com alta concentração salina. Segundo Barclay e Abichou (2025), a granulometria da bentonita tem um impacto insignificante na condutividade hidráulica quando o permeante é uma solução diluída, mas torna-se um parâmetro de controle dominante na presença de lixiviados de alta força iônica. Os autores demonstraram que um GCL de granulação fina apresentou uma condutividade hidráulica ordens de magnitude inferior à de um GCL de granulação grossa quando ambos foram permeados com lixiviados de alta força iônica. Este fenômeno ocorre porque, na ausência de inchamento osmótico, as partículas mais finas possuem uma maior área de superfície específica e preenchem os poros intergranulares de forma mais eficiente, criando uma barreira física mais densa e eficaz.

Este princípio é consistente com o comportamento dos GCLs testados. O CG-NaB-C, sendo o material mais granular ($D_{50} \approx 0,9$ mm; $<5\%$ de finos), possui grandes poros intergranulares que dependem do inchamento para serem fechados. Na presença da solução CaCl_2 500mM, a supressão do inchamento deixou esses poros abertos, resultando em uma condutividade hidráulica elevada ($k > 1 \times 10^{-7}$ m/s), um comportamento análogo ao do GCL de granulação grossa estudado por Barclay e Abichou (2025). O GCL FG-NaB-A, de granulação intermediária ($D_{50} \approx 0,35$ mm; $\approx 15\%$ de finos), também apresentou condutividade hidráulica elevada, similar à do CG-NaB-C. Este resultado indica que, para este material, o efeito químico do permeante foi suficiente para neutralizar o potencial benefício de sua granulação mais fina em comparação com o CG-NaB-C. A troca catiônica e o colapso estrutural, conforme descrito

por Jo et al. (2001, 2005), foram os mecanismos dominantes que limitaram as vantagens de sua textura.

Neste cenário, a condutividade hidráulica moderada do GCL P-CaB e a baixa condutividade do P-CaB-Y8 são explicadas por um efeito sinérgico entre a granulometria da bentonita e sua estabilidade química. Sendo a bentonita mais fina ($D_{50} \approx 0,08$ mm; $\approx 40\%$ de finos), a bentonita do GCL P-CaB forma uma matriz mais densa e com poros intergranulares menores. GCLs com bentonitas de granulação em pó requerem inchamento mínimo para manter uma baixa condutividade hidráulica. Aliado a isso, sua natureza cálcica a torna quimicamente mais estável na solução de CaCl_2 , evitando o colapso estrutural observado nas bentonitas sódicas. A combinação desses dois fatores (granulometria fina + estabilidade química) explica a condutividade hidráulica média do GCL P-CaB ($\approx 2 \times 10^{-9}$ m/s) em CaCl_2 500mM. A condutividade ainda menor do P-CaB-Y8 ($k \approx 10^{-11}$ m/s) sugere uma potencialização dessa sinergia: a adição do Polímero Y a uma matriz bentonítica que já é fina e estável resultou em uma barreira com melhor desempenho hidráulico.

Os resultados sugerem que a granulometria da bentonita contida no GCL e sua compatibilidade química com cátions divalentes são fatores que influenciam o desempenho hidráulico, mais do que a natureza sódica da bentonita. O uso de bentonita em pó ($D_{50} = 0,08$ mm) no GCL P-CaB-Y8 foi fundamental para o desempenho superior observado, pois sua granulometria fina, aliada à estabilidade cálcica inerente, manteve baixa condutividade. Em contraste, os GCLs que utilizaram bentonitas granulares, como o FG-NaB-A (bentonita fina granular, $D_{50} = 0,35$ mm) e o CG-NaB-C (bentonita grossa granular, $D_{50} = 0,9$ mm), apresentaram condutividade hidráulica elevada. O estudo indica que a modificação com o Polímero Y, combinada à bentonita em pó (como no GCL P-CaB-Y8), é uma estratégia eficaz para projetar barreiras estáveis em ambientes de alta concentração salina.

6.3 Considerações finais

Este estudo avaliou comparativamente o desempenho hidráulico de diferentes geocompostos bentoníticos (GCLs). Os materiais incluíram GCLs comerciais agulhados com bentonitas distintas [cálcica ativada com sódio (P-CaB) e sódicas naturais (FG-NaB-A, FG-

NaB-B)] e compósitos polímero-bentonita (BPCs). Os BPCs avaliados foram: um comercial agulhado (CG-NaB-C) , que contém um polímero de natureza linear , e dois preparados em laboratório, não agulhados, contendo Polímero linear Y (P-CaB-Y8) e Polímero reticulado X (P2-NaB-A-X2). A avaliação comparou a condutividade hidráulica (k) dos materiais quando expostos a um espectro de soluções, incluindo água deionizada (DI) e lixiviados de mineração com pHs extremos (2,13 a 14) e alta força iônica (I até 840 mM). Fatores como granulometria , massa de bentonita (MB) e pré-hidratação foram analisados. Com base nos ensaios, as seguintes conclusões principais são apresentadas:

- Desempenho hidráulico em água DI: em água deionizada, todos os GCLs (P-CaB, FG-NaB-A, FG-NaB-B) atenderam ao critério normativo ($k < 5 \times 10^{-11}$ m/s). Os compósitos poliméricos (BPCs) apresentaram as menores condutividades ($k \approx 10^{-12}$ m/s).
- Influência da alcalinidade (pH 14) e mineralogia: sob pH hiperalcalino (pH 14) e alta I (I=773 mM) do lixiviado de bauxita , o GCL com mineralogia sódica fina granular (FG-NaB-A) apresentou k elevada ($\approx 2 \times 10^{-9}$ m/s). O GCL com bentonita em pó de mineralogia cálcica (P-CaB) teve desempenho hidráulico superior ($k \approx 10^{-11}$ m/s) , atribuído à sua mineralogia e granulometria fina. O BPC (P2-NaB-A-X2) pré-hidratado manteve baixa k ($< 3 \times 10^{-11}$ m/s) , demonstrando que a pré-hidratação e o bloqueio pelo polímero X foram eficazes .
- Influência da acidez (pH 2,1) e pré-hidratação: em lixiviado ácido (pH 2,13), alta I (840 mM) e alta concentração de Mg^{2+}/Al^{3+} , os GCLs sódicos (FG-NaB-A, FG-NaB-B) não pré-hidratados apresentaram k elevada ($\approx 10^{-9}$ m/s). A pré-hidratação mostrou-se um fator dominante, permitindo ao GCL FG-NaB-B manter o desempenho ($k \approx 5 \times 10^{-11}$ m/s). O GCL P-CaB (pó, não pré-hidratado) também manteve baixa condutividade ($k \approx 10^{-11}$ m/s).
- Influência da massa de bentonita (MB): a MB mostrou-se um fator secundário sob ataque químico extremo. Sem pré-hidratação, GCLs sódicos com MB alta (FG-NaB-A, 5,0 kg/m²) e baixa (FG-NaB-B, 3,5 kg/m²) apresentaram k elevada ($\approx 10^{-9}$ m/s) no lixiviado ácido (ouro in natura). Contudo, a pré-hidratação permitiu ao GCL de MB mais baixa (FG-NaB-B) manter o desempenho, superando o GCL de MB mais

alta não pré-hidratado.

- Impacto da mineralogia e espécies iônicas: a agressividade do lixiviado de ouro in natura ($I=840$ mM, com Mg/Al) foi maior que a do sintético ($I\approx 305$ mM, sem Mg/Al). A ausência destes cátions polivalentes no lixiviado sintético evitou o aumento acentuado da k do GCL sódico, indicando que a mineralogia sódica (rica em montmorilonita) é vulnerável a espécies iônicas específicas.
- Influência da granulometria em CaCl_2 : em CaCl_2 500mM, a granulometria foi um parâmetro de controle. GCLs com bentonitas granulares (FG-NaB-A, $D_{50}=0,35\text{mm}$; CG-NaB-C, $D_{50}=0,9\text{mm}$) tiveram k elevada ($k > 1\times 10^{-7}$ m/s), pois a supressão do inchamento deixou os grandes poros intergranulares abertos. O GCL P-CaB, com bentonita em pó ($D_{50}=0,08\text{mm}$), teve desempenho moderado ($k \approx 2\times 10^{-9}$ m/s).
- Efeito combinado (Polímero, Granulometria, Mineralogia): o melhor desempenho hidráulico em CaCl_2 foi do GCL P-CaB-Y8 ($k \approx 10^{-11}$ m/s). Isso resulta da sinergia entre a bentonita em pó ($D_{50}=0,08$ mm), a mineralogia (estabilidade química da CaB), o bloqueio de poros pelo Polímero Y e a ausência de fibras de agulhamento.

Para aplicações em contenção de resíduos de mineração, a seleção do GCL deve considerar a interação complexa entre: 1) a química do lixiviado (pH, I, cátions polivalentes), 2) a mineralogia da bentonita (CaB vs. NaB), 3) a pré-hidratação, que é crucial para GCLs de NaB, 4) a granulometria, e 5) a massa de bentonita (MB). O estudo demonstrou que a MB foi um fator secundário em condições agressivas sem pré-hidratação, e que a pré-hidratação foi o fator de controle dominante, compensando até mesmo uma MB menor. A mineralogia CaB (em pó) mostrou-se mais estável em certos lixiviados, e polímeros (P-CaB-Y8) foram eficazes quando combinados com granulometria fina.

7 Desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos sob lixiviados de alta força iônica: influência da granulometria e mineralogia

7.1 Contexto

Considerando a importância de otimizar o desempenho de GCLs para condições específicas, e a influência da microestrutura da bentonita, este capítulo investiga o impacto da granulometria (distribuição do tamanho dos grãos) no desempenho hidráulico. O estudo avalia comparativamente GCLs compostos por bentonitas com diferentes granulometrias (variando de pó fino $D_{50} \approx 0,05$ mm a granular grossa $D_{50} \approx 1,42$ mm), mineralogias distintas (CaB *versus* NaB), e com ou sem adição de polímeros (linear, superabsorvente ou combinação). A análise foca no comportamento desses materiais quando permeados por soluções de alta força iônica, especificamente soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2) em diferentes concentrações, que representam um desafio comum pela presença de cátions divalentes. Utilizando principalmente resultados de ensaios de Condutividade Hidráulica (k), Índice de Swell index (SI), análises químicas e microvisuais, cujos procedimentos foram detalhados no Capítulo 3, busca-se elucidar como a granulometria interage com a mineralogia e a modificação polimérica para controlar a permeabilidade em ambientes quimicamente agressivos. Este estudo utilizou duas bentonitas (descritas no Capítulo 3): a cálcica ativada com sódio (CaB) e a sódica natural Wyoming (NaB-A). Neste capítulo, a NaB-A será denominada apenas por NaB.

7.2 Resultados e discussões

7.2.1 Comportamento de inchamento das bentonitas aos líquidos permeantes

Na Figura 7.1 é apresentado os resultados de SI das diferentes bentonitas analisadas, com e sem a adição de polímeros, quando submetidas a água deionizada ou a solução de CaCl_2 de 500 mM. A análise dos dados revela que todas as bentonitas, quando hidratadas em água DI, apresentam SI superior a 24 mL/2g como recomendado pelo GRI-GCL3 (GSI, 2019), indicando capacidade de inchamento significativa nesse meio. Este inchamento, no entanto, foi severamente afetado na da solução salina de CaCl_2 500mM, o que é consistente com a influência inibitória da força iônica ($I = 1500 \text{ mM}$) na hidratação da argila observado por outros trabalhos na literatura (Scalia *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019; Liang *et al.*, 2024).

A análise da influência de polímeros e do tipo de bentonita revelou padrões específicos. As bentonitas NaB atingem os maiores valores de SI em água DI. O corpo-de-prova (corpo-de-prova) P2-NaB-X3Y3 chegou a 78 mL/2g. Contudo, a presença de polímeros não compensou o efeito da força iônica no SI. Por exemplo, o corpo-de-prova de P-CaB-Y6 teve um SI de 37 mL/2g em água DI. O corpo-de-prova de P-CaB, sem polímeros, apresentou um SI de 31 mL/2g em água DI. Já na solução de CaCl_2 500mM, seu valor diminuiu drasticamente para 5 mL/2g. Em comparação, ao corpo-de-prova de P-CaB-Y6 que alcançou um SI de 10 mL/2g na mesma solução. Isso demonstra que o polímero Y atenuou o efeito da força iônica da solução de CaCl_2 , resultando em um SI duas vezes maior que o dos CPs sem polímeros, indicando um desempenho superior, mas ainda inferior aos critérios de aplicação e sistemas de barreiras.

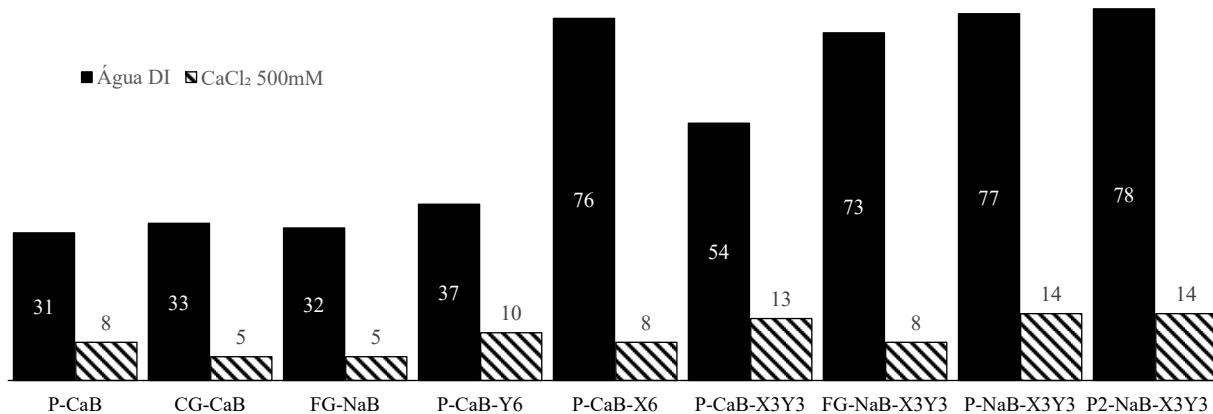


Figura 7.1 - Swell Index (SI) de bentonitas (mL/2g) em água deionizada e solução 500mM de CaCl₂

No corpo-de-prova P-CaB-X6, o polímero X proporcionou um aumento significativo do SI para 76 mL/2g em água DI. Contudo, na solução de CaCl₂, o valor foi drasticamente reduzido para 8 mL/2g, indicando uma redução de 89%. Esse desempenho mostrou-se inferior ao corpo-de-prova que foi feito uso de 6% do polímero Y. No entanto, a mistura desses polímeros na bentonita cálcica ativada (P-CaB-X3Y3) proporcionou SI superior aos CPs que usaram polímeros isolados (P-CaB-X6 e P-CaB-Y6), sugerindo que a interação entre os dois polímeros e a CaB é benéfica para a melhoria do inchamento. Em água DI, essa combinação resultou em um SI de 54 mL/2g, representando uma melhoria de 45,95% em comparação com o uso isolado do polímero Y (P-CaB-Y6), que apresentou um SI de 37 mL/2g. O efeito sinérgico é ainda mais evidente na solução de CaCl₂ 500mM, no qual o corpo-de-prova de P-CaB-X3Y3 alcançou um SI de 13 mL/2g, superando os valores dos polímeros isolados. Isso representa um aumento de 62,5% em relação à amostra com polímero X isolado (P-CaB-X6), e um aumento de 30% em relação à amostra com polímero Y isolado (P-CaB-Y6).

As misturas de polímero-bentonita, como a P-CaB-X3Y3, P-NaB-X3Y3 e P2-NaB-X3Y3, compartilham a característica de apresentarem alta suscetibilidade à força iônica da solução de CaCl₂, com seus valores de SI diminuindo drasticamente em comparação com a água deionizada. Apesar disso, quando analisadas na CaCl₂, os CPs de NaB em pó (P-NaB-X3Y3 e a P2-NaB-X3Y3) apresentaram SI superior em relação ao corpo-de-prova de FG-NaB-X3Y3 (NaB granular fina), com SI 75% maiores (14 mL/2g contra 8 mL/2g). Esta superioridade pode ser associada à granulometria, sugerindo que a bentonita em pó foi menos suscetível à inibição

do inchamento causada pela força iônica da solução de CaCl_2 500mM do que a bentonita granular fina (FG).

A Tabela 7.1 resume os ensaios de inchamento das bentonitas e de condutividade hidráulica dos GCLs estudados, utilizando água DI e soluções de CaCl_2 em concentrações de 50 a 500 mM. A análise dos dados de controle, com água DI, revela que os GCLs sem polímero (P-CaB, CG-CaB, FG-NaB) demonstram uma forte relação entre o SI e a condutividade hidráulica. Com valores de SI variando entre 31 e 33 mL/2g, todos apresentaram uma condutividade hidráulica inferior a 5×10^{-11} m/s, em conformidade com o recomendado GRI-GCL3 (GSI, 2019). Este resultado confirma a alta eficácia desses materiais em ambientes não agressivos, onde a hidratação da bentonita é ideal para a formação de uma barreira de baixa permeabilidade. Entretanto, na presença de todas as concentrações das soluções de CaCl_2 , foi observada uma queda pronunciada no SI das bentonitas testadas. Essa redução é atribuída à compressão da dupla camada difusa ao redor das partículas argilosas e à troca iônica entre os íons Na^+ presentes na estrutura da montmorilonita e os íons Ca^{2+} da solução (Norrish; Quirk, 1954; Jo *et al.*, 2001).

Tabela 7.1 - Resumo dos ensaios de swell index (SI) e condutividade hidráulica (k) de GCLs com e sem polímeros, usando água DI e soluções de CaCl_2 como permeantes.

GCL	Solução permeante (CaCl_2)	SI (mL/2 g)	Condutividade hidráulica (m/s)	Tempo de ensaios	PVF	Critério de término da ASTM D6766		Massa acumulada de polímero eluído (mg)
						Hidráulico	Químico	
P-CaB	Água DI	31	$1,52 \times 10^{-11}$	15,3 dias	0,57	Sim	Sim	N/A
	50 mM	20	$3,93 \times 10^{-11}$	295 dias	12,26	Sim	Não	N/A
	100 mM	10	$1,87 \times 10^{-10}$	136 dias	13,00	Sim	Sim	N/A
	250 mM	9	$1,16 \times 10^{-9}$	10,17 dias	43,73	Sim	Sim	N/A
	500 mM	8	$2,58 \times 10^{-9}$	21,8 h	12,00	Sim	Sim	N/A
CG-CaB	Água DI	33	$2,35 \times 10^{-11}$	20 dias	1,26	Sim	Sim	N/A
	50 mM	7	$2,39 \times 10^{-7}$	50min	14,67	Sim	Sim	N/A
	500 mM	5	$2,46 \times 10^{-7}$	29min	6,70	Sim	Sim	N/A
FG-NaB	Água DI	32	$1,29 \times 10^{-11}$	21,1 dias	0,76	Sim	Sim	N/A
	50 mM	9	$5,62 \times 10^{-8}$	36 min	3,02	Sim	Sim	N/A
	100 mM	7	$1,20 \times 10^{-7}$	1h and 4 min	2,04	Sim	Sim	N/A
	250 mM	5	$1,35 \times 10^{-7}$	10 min	15,41	Sim	Sim	N/A
	500 mM	5	$1,50 \times 10^{-7}$	32 min	27,11	Sim	Sim	N/A
P-CaB-X3Y3	500 mM	10	$3,01 \times 10^{-10}$	40,2 dias	11,25	Sim	Sim	776
P-CaB-X6	500 mM	8	$4,44 \times 10^{-8}$	40 min	4,51	Sim	Não	1971
P-CaB-Y6	500 mM	13	$4,63 \times 10^{-12}$	165,05 dias	4,10	Sim	Não	-
FG-NaB-X3Y3	500 mM	8	$1,83 \times 10^{-11}$	114,13 dias	3,20	Sim	Não	-
P-NaB-X3Y3	500 mM	14	$2,33 \times 10^{-11}$	146,16 dias	16,28	Sim	Não	-
P2-NaB-X3Y3	500 mM	14	$1,39 \times 10^{-11}$	140,43 dias	12,74	Sim	Não	-

Para as bentonitas puras, sem modificação polimérica, os valores de swell index (SI) na solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) 500 mM foram significativamente reduzidos. A bentonita P-CaB apresentou um SI de 8 mL/2g, enquanto a FG-NaB e a CG-CaB registraram 5 mL/2g e 7 mL/2g, respectivamente. É importante notar que esses valores de SI não apresentaram uma correlação direta e clara com os valores de condutividade hidráulica. Essa discrepância no comportamento reflete a supressão do inchamento osmótico em ambientes de alta força iônica, resultando na predominância do inchamento cristalino. Em contrapartida, as amostras modificadas com polímeros X e/ou Y demonstraram comportamento superior sob as mesmas condições adversas. Esses resultados reforçam a eficácia da modificação polimérica na preservação da capacidade de absorção de água em soluções salinas concentradas, corroborando estudos anteriores (Chen *et al.*, 2019; Zainab *et al.*, 2021; Li; Zhao; Tian, 2024).

Os dados das bentonitas P-CaB e FG-NaB em soluções de CaCl_2 mostram diferenças claras e consistentes. Em água deionizada, ambas apresentam valores similares de SI: 31 mL/2g para P-CaB e 32 mL/2g para FG-NaB. Isso indica capacidade comparável de inchamento em condições ideais. Contudo, em 50 mM CaCl_2 , o SI da P-CaB reduziu 35% em relação à água deionizada, enquanto a FG-NaB diminuiu 72%, chegando a 9 mL/2g. Na concentração de 100 mM, a P-CaB manteve um terço do SI original (10 mL/2g), contra 22% da FG-NaB (7 mL/2g). Para a concentração de 250 mM, a P-CaB preservou 29% do SI inicial, e a FG-NaB apenas 16%. Na condição mais agressiva, 500 mM, a P-CaB manteve 26% do SI (8 mL/2g), enquanto a FG-NaB chegou a 16% (5 mL/2g). Essa maior resistência à concentração de Ca^{2+} da P-CaB está associada à sua granulometria mais fina e à conseqüente maior área superficial (Leme; Morelli; Luz, 2024). Essas características favorecem maior adsorção de água, compensando seu menor teor de montmorilonita (51%, contra 86% da FG-NaB). Por outro lado, a FG-NaB, mesmo com mineralogia apresentando maior teor de montmorilonita (86%), sofreu maior impacto devido à maior facilidade na troca catiônica. A granulometria mais grossa da FG-NaB reduz a área superficial ativa, aumentando a sensibilidade, reduzindo o inchamento em meio de alta força iônica e maior concentração de cátions divalentes (Alzamel; Fall; Haruna, 2022; Mostakhdeminhosseini; Rafiei; Sharifi, 2025).

Esse papel da granulometria da bentonita também se evidencia na comparação entre CG-CaB e P-CaB, que possuem mesma mineralogia (51% de montmorilonita) e comportamento semelhante em água deionizada (SI = 33 e 31 mL/2 g, respectivamente), mas reagem de forma distinta à solução de CaCl₂. Quando exposta a solução de CaCl₂ 50 mM, a CG-CaB apresentou redução acentuada no SI para 7 mL/2 g, perda de 79%. Já a P-CaB manteve um SI de 20 mL/2 g, com queda de apenas 35%. Mesmo com uma composição mineralógica idêntica, a diferença no inchamento indica que a microestrutura interna e a superfície específica exercem influência direta sobre o controle do inchamento osmótico. Essa observação também foi notada por Tan et al. (2024).

A CG-CaB mostra-se mais vulnerável à compressão da dupla camada difusa provocada por cátions divalentes, o que compromete sua estabilidade eletroquímica. Em contraste, a P-CaB demonstra maior resistência a soluções de baixa e moderada força iônica, associada à sua granulometria mais fina e maior dispersão de partículas. Esses resultados reforçam que características estruturais e texturais podem ser tão relevantes quanto a mineralogia para o desempenho de bentonitas ativadas em meios quimicamente agressivos.

7.2.2 Comportamento hidráulico ao longo do tempo de permeação e mudanças químicas relacionadas

7.2.2.1 GCLs convencionais

Os resultados dos ensaios de condutividade hidráulica (Tabela 7.1) revelaram que, em água deionizada, todos corpos de GCL sem adições poliméricas apresentaram desempenho hidráulico notavelmente similar, com condutividade hidráulica inferior a 5×10^{-11} m/s. Os valores mais baixos foram registrados para as os CPs de P-CaB ($1,29 \times 10^{-11}$ m/s), FG-NaB ($1,32 \times 10^{-11}$ m/s) e CG-CaB ($2,35 \times 10^{-11}$ m/s), sugerindo que a mineralogia ou a granulometria exercem pouca influência sobre o desempenho hidráulico do material em ambientes de baixa força iônica. Esse comportamento é consistente com resultados prévios da literatura como Scalia e Benson (2011), Chen et al. (2018) e Hou et al. (2023), que atribuem a baixa condutividade hidráulica ao mecanismo de inchamento osmótico e à maior tortuosidade

da estrutura porosa da bentonita, independentemente de sua forma física. O desempenho distinto entre os GCLs analisados, no entanto, torna-se evidente quando eles são submetidos a diferentes concentrações de CaCl_2 .

O tempo de permeação e o volume de poro filtrado (PVF), apresentados na Tabela 7.1, são reflexos diretos da condutividade hidráulica. Amostras com valores de condutividade hidráulica extremamente baixos, como a P-CaB-Y6 permeado com a solução de CaCl_2 a 500mM, exigem um longo período de teste para atingir os critérios de finalização. Este corpo-de-prova, por exemplo, ainda se encontrava em ensaio após 88 dias de permeação e não havia atingido 2 PVF. Por outro lado, amostras com alta condutividade hidráulica, como a CG-CaB a 500 mM, indicam uma falha abrupta na barreira, uma vez que o ensaio teve duração de apenas 6 minutos. O alto valor de PVF para algumas amostras também indica que um grande volume de fluido foi necessário para a permeação, sugerindo um fluxo significativo.

A Figura 7.2 ilustra a evolução da condutividade hidráulica do GCLs em função do PVF, quando permeados com as soluções de CaCl_2 . A Figura 7.2 também exibe os valores de PVF necessários para variações de pH e condutividade elétrica (CE) que indiquem que o término dos ensaios foi atingido. A Figura 7.2a que mostra especificamente o comportamento do corpo-de-prova do GCL de FG-NaB quando permeado pelas soluções de CaCl_2 , evidencia um aumento significativo da condutividade hidráulica logo nas fases iniciais do ensaio. No ensaio com solução de 500 mM de CaCl_2 , de força iônica $I = 1500$ mM, o corpo-de-prova atingiu a condutividade hidráulica de $1,50 \times 10^{-7}$ m/s em apenas 32 minutos de permeação (Tabela 7.1). Esse valor corresponde a mais de 27 PVF, indicando uma elevada sensibilidade à solução de CaCl_2 e uma rápida troca iônica entre Na^+ e Ca^{2+} . Resultados semelhantes foram obtidos com soluções de 50 mM ($I = 150$ mM), 100 mM ($I = 300$ mM) e 250 mM de CaCl_2 ($I = 750$ mM). Um aumento abrupto da condutividade hidráulica já nos primeiros minutos de ensaio (36 min, 1h04 min e 10 min, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 7.1) evidencia o colapso da NaB. Esse comportamento é compatível com o descrito por Zainab et al. (2021), que observaram condutividade hidráulica superior a 1×10^{-10} m/s para GCLs de NaB expostos a lixiviados com força iônica acima de 473 mM.

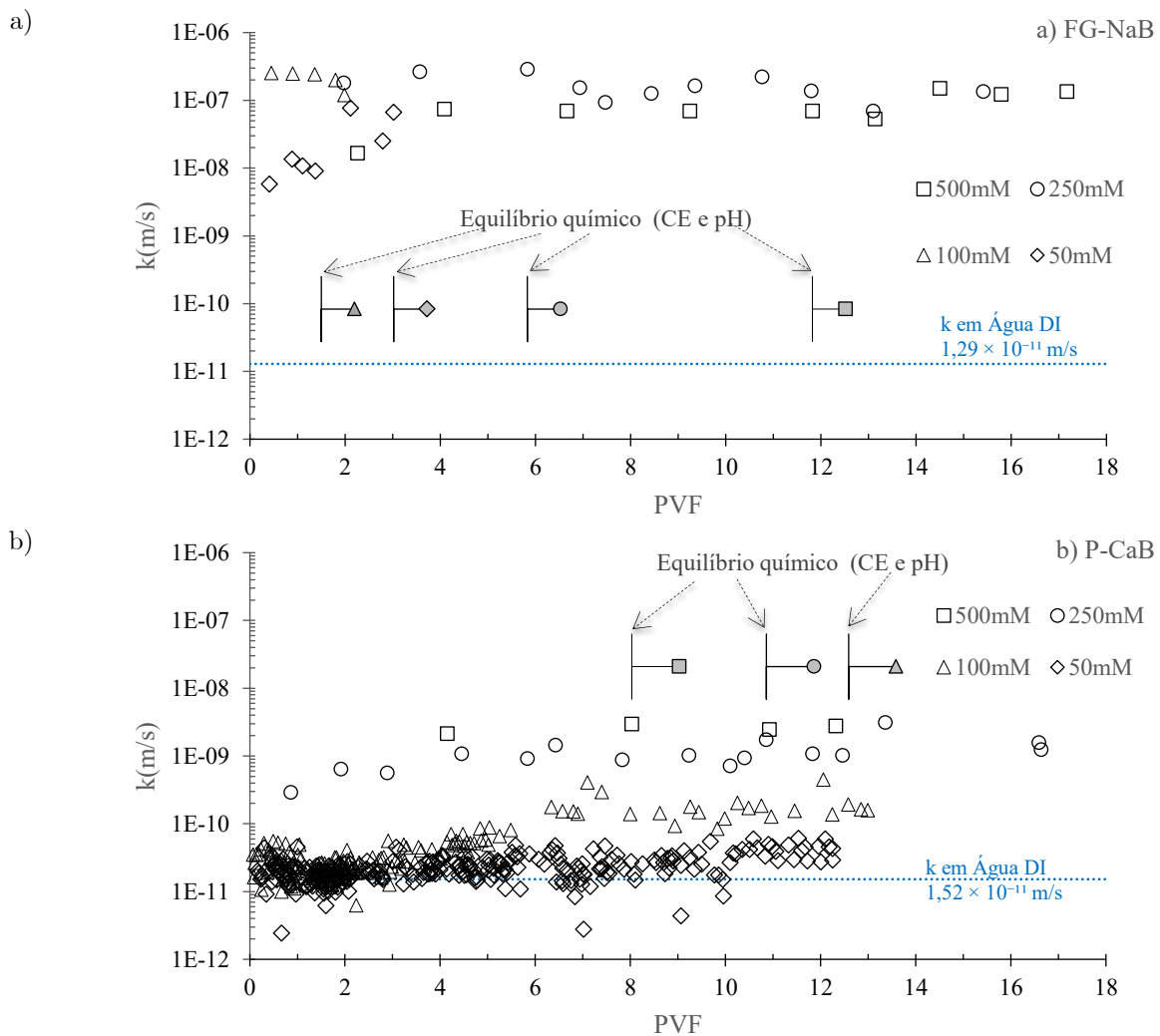
Ainda na Figura 7.2a, é possível verificar que o corpo-de-prova do GCL de FG-NaB, indicaram elevada vulnerabilidade frente à força iônica da solução permeante, mesmo com

menores concentrações de CaCl_2 . Para a concentração de 500 mM, observou-se um aumento abrupto da condutividade hidráulica entre 2 e 4 PVFs, associado à intensa substituição dos íons Na^+ adsorvidos nas superfícies da montmorilonita por íons Ca^{2+} presentes na solução. Essa troca catiônica, favorecida pela maior afinidade do cálcio (menor raio iônico) por sítios de troca permanentes e pela menor energia de solvatação em relação ao sódio (maior raio iônico), promoveu a reorganização estrutural das partículas de argila, reduzindo a repulsão eletrostática entre as lamelas do argilomineral e facilitando sua floculação e agregação.

Após o estabelecimento do equilíbrio químico, entre 1,5 e 11,82 PVFs, a condutividade hidráulica do corpo-de-prova do GCL de FG-NaB manteve-se elevada (10^{-7} m/s), evidenciando um colapso estrutural irreversível da matriz argilosa. Este fenômeno é uma consequência direta da natureza química da solução e dos cátions trocáveis na superfície da NaB. O elevado potencial de troca da solução de CaCl_2 , impulsionado pela alta concentração de cátions bivalentes (Ca^{2+}), promoveu uma rápida e eficaz troca catiônica, deslocando os cátions monovalentes (Na^+) das superfícies das lamelas da NaB. A substituição iônica e a elevada força iônica da solução permeante causaram a compressão da camada dupla difusa ao redor das partículas de argila. Essa compressão reduziu drasticamente as forças de repulsão eletrostática entre as lamelas, levando-as a se aproximarem.

Na Figura 7.2b é mostrado como a condutividade hidráulica do GCL de P-CaB foi elevada nas quatro concentrações das soluções de CaCl_2 . O corpo-de-prova manteve baixa condutividade hidráulica nas concentrações de 50 mM e 100 mM, com valores de $3,93 \times 10^{-11}$ m/s a 12,26 PVF (295 dias) e $1,87 \times 10^{-10}$ m/s a 13 PVF (136 dias), respectivamente. Na concentração de 50mM o a condutividade hidráulica se mostrou bastante reduzido e próximo dos valores obtidos com a água DI. Esse comportamento inicial sugere estabilidade estrutural da bentonita durante a fase de percolação inicial. Esse comportamento se mostrou condizente aos valores de $\text{SI}=20\text{mL}/2\text{g}$ para esta concentração de CaCl_2 . Contudo, em concentrações mais elevadas de CaCl_2 , observou-se aumento acentuado na condutividade hidráulica dos CPs dos GCLs de P-CaB e CG-CaB. Para o corpo-de-prova do GCL de P-CaB, a condutividade hidráulica aumentou para $1,16 \times 10^{-9}$ m/s em 10,17 dias com concentração de 250 mM e para $2,58 \times 10^{-9}$ m/s em 21,8 horas com a concentração de 500 mM CaCl_2 , indicando deterioração significativa da barreira hidráulica.

A elevação da condutividade hidráulica foi acompanhada pela estabilização dos parâmetros físico-químicos (pH e CE), a partir de 8 PVFs, indicando que o equilíbrio químico entre o GCL e a solução foi atingido. Essa condição marca o ponto em que a substituição dos íons Na^+ residuais por Ca^{2+} resulta na compressão da camada dupla difusa, colapso microestrutural e formação de trajetórias preferenciais ao fluxo. Embora a ativação com sódio tenha inicialmente aumentado a capacidade de inchamento da CaB, o GCL demonstrou instabilidade sob alta e moderada força iônica em exposição prolongada. Ainda na Figura 7.2b, é observado que os resultados de condutividade hidráulica do GCL P-CaB permeado com CaCl_2 a 100 mM, cujo ensaio foi encerrado após 13 PVFs, equivalentes a 136 dias manteve condutividade na ordem de 10^{-10} m/s. Para outro corpo-de-prova do mesmo GCL, quando permeado com CaCl_2 a 50 mM, o ensaio ultrapassou 290 dias de duração e os valores de condutividade hidráulica são ligeiramente superiores aos resultados obtidos em água DI, mas mesmo assim abaixo de 5×10^{-11} m/s.



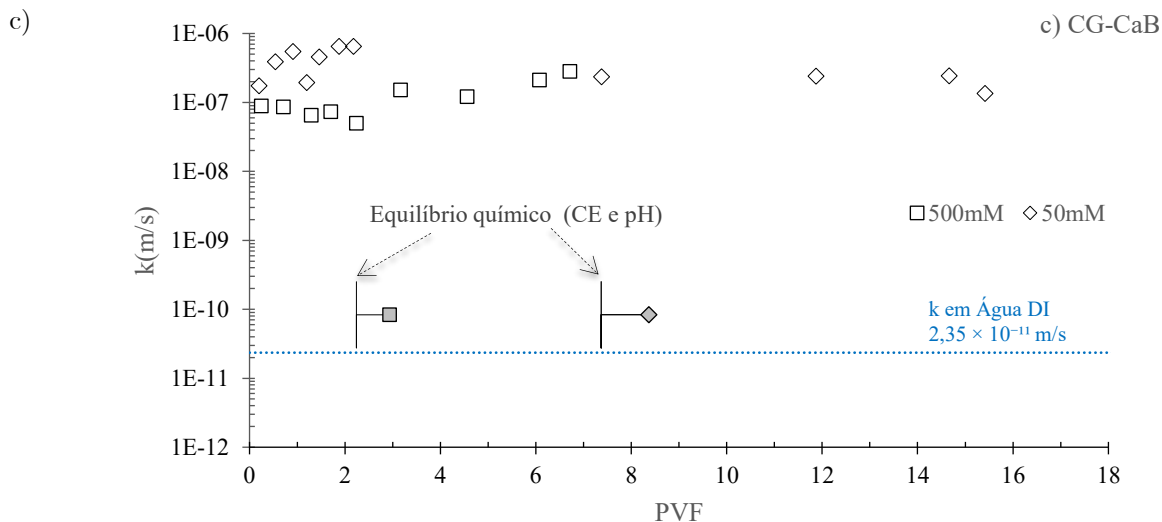


Figura 7.2 - Condutividade hidráulica, pH e CE de ensaios em permeado com lixiviado de CaCl_2 : (a) FC-NaB, (b) P-CaB e (c) CG-CaB

Na Figura 7.2c ilustra o desenvolvimento do ensaio de condutividade hidráulica para os corpo-de-prova de CG-CaB permeados pelas soluções CaCl_2 nas concentrações de 50 mM e 500 mM. A análise da Figura 7.2c mostra que a condutividade hidráulica do GCL para a solução de 50 mM, começaram ligeiramente acima do resultado final de $2,39 \times 10^{-7}$ m/s, mas se mantiveram na ordem de grandeza. Houve pouca mudança entre os valores obtidos para as soluções de 50 mM e 500 mM, sendo que esta última alcançou $2,46 \times 10^{-7}$ m/s. A condutividade hidráulica dos CPs de CG-CaB nas soluções de CaCl_2 apresenta uma variação de 4 ordens de grandeza em relação à água DI. Os ensaios se estabilizaram perto de 2 PVF para a solução de 500 mM e em aproximadamente 7,37 PVF para a de 50 mM. Conforme estes resultados, a condutividade hidráulica do CPs do GCL de CG-CaB na solução de 50 mM foi maior do que os das outras bentonitas sem polímero (P-CaB e FG-NaB), o que indica que a granulometria do GCL de CG-CaB afetou significativamente a sua condutividade hidráulica, enquanto a mineralogia teve pouca relevância, uma vez que P-CaB e CG-CaB tem o mesmo teor de montmorilonita.

A Figura 7.2 evidencia contrastes expressivos no desempenho hidráulico dos GCLs frente ao aumento da concentração de CaCl_2 , destacando o papel crucial da granulometria. O GCL P-CaB manteve condutividades abaixo de 5×10^{-11} m/s nas soluções menos concentradas (água DI e CaCl_2 50mM), com incremento progressivo na condutividade hidráulica apenas a partir de concentrações superiores a 100 mM. Em contraste, o CG-CaB exibiu uma transição abrupta

entre o bom desempenho observado em água deionizada (0 mM) e a rápida perda de capacidade de barreira, comportamento que sugere a presença de zonas localizadas de falha, possivelmente associadas à maior granulometria da bentonita. Já o FG-NaB apresentou condutividades elevadas em toda a faixa de concentração, com indícios consistentes de fluxo preferencial, provavelmente intensificado por uma macroestrutura mais aberta (macroporos) e menos coesa.

Estudos conduzidos em bentonitas (NaB) granulares conduzidos por Scalia e Benson (2010) e Bareither et al. (2017) identificaram o surgimento de fluxos preferenciais quando a condutividade hidráulica do GCLs era igual ou superior a 10^{-10} m/s. A Figura 7.3 apresenta os resultados finais de condutividade hidráulica para os GCLs de P-CaB, com uma massa de bentonita de $6,3 \text{ kg/m}^2$, e os CG-CaB e FG-NaB, sendo que ambos apresentam uma massa de bentonita de 5 kg/m^2 . O gráfico, dividido em três painéis, ilustra a variação da condutividade hidráulica (k) em função da concentração da solução permeante. No painel de P-CaB, a condutividade hidráulica aumenta progressivamente com a concentração, variando de aproximadamente 10^{-11} m/s para água DI a valores superiores a 10^{-9} m/s. Essa transição indica uma mudança do fluxo distribuído para o fluxo preferencial. No painel de CG-CaB, a condutividade hidráulica com água DI é muito baixa, em torno de 10^{-11} m/s, caracterizando um fluxo distribuído. No entanto, há um aumento abrupto e significativo para as concentrações de 50 mM e 500 mM, atingindo valores na faixa de 10^{-7} a 10^{-6} m/s, o que caracteriza o fluxo preferencial. Já no painel de FG-NaB, a condutividade hidráulica também é baixa com água DI, mas para todas as concentrações de CaCl_2 (50 a 500 mM), a condutividade se eleva e se estabiliza em valores próximos a 10^{-7} m/s, indicando a predominância do fluxo preferencial.

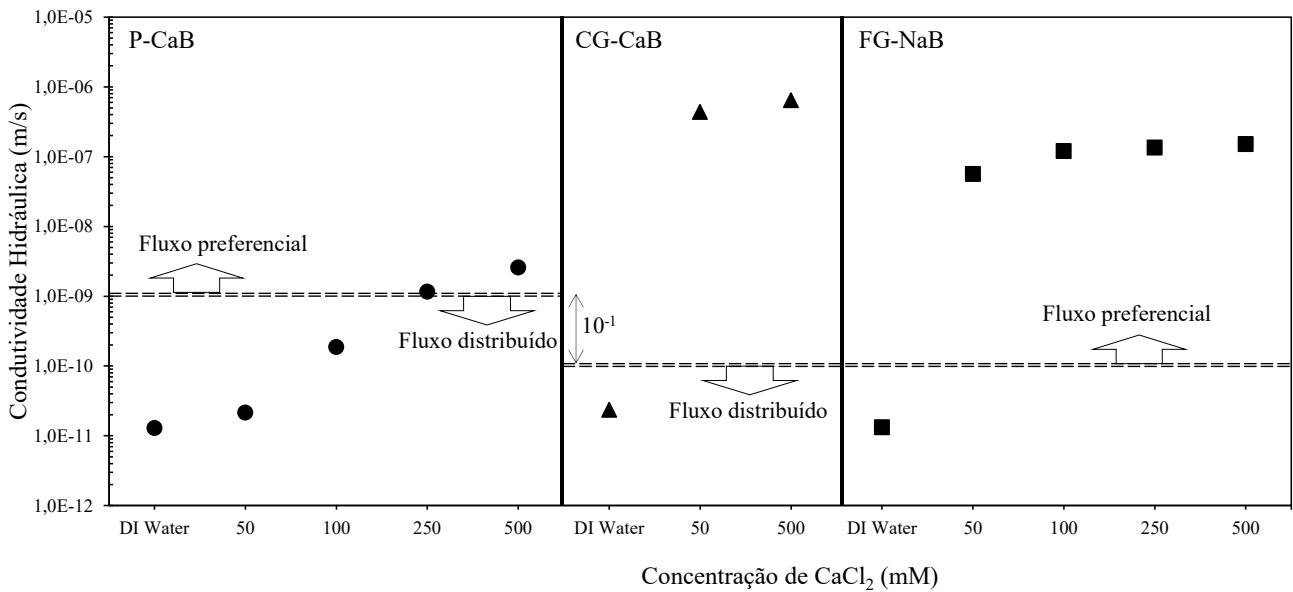


Figura 7.3 - Relação entre a condutividade hidráulica final e a concentração da solução permeante (água DI ou CaCl₂) para os GCLs P-CaB, CG-CaB e FG-NaB

De forma geral, a Figura 7.3 demonstra que o aumento da concentração de CaCl₂ nas soluções permeantes eleva a condutividade hidráulica de todos os tipos de GCLs testados, embora com diferentes magnitudes e comportamentos. A falta de inchamento é causa fundamental da formação dos macroporos e o surgimento de caminhos preferenciais de fluxo. Esses caminhos de fluxo preferenciais foram observados especialmente ao longo dos feixes de fibras do agulhamento, como já relatado por Scalia e Benson (2010), Mendes et al. (2010), Bareither et al. (2017) e Demir Süreer et al. (2024). A exposição dos GCLs de P-CaB e FG-NaB a soluções de CaCl₂ com 250 mM e 500 mM, por exemplo, resultou em zonas de fluxo concentrado nas regiões de agulhamento, uma manifestação macroscópica da floculação quimicamente induzida.

A ocorrência de fluxo preferencial foi facilmente identificada nos GCLs de CG-CaB e FG-NaB. A identificação se baseou na curta duração dos ensaios de permeação. Os CPs de P-CaB apresentaram os menores valores de condutividade hidráulica. Eles demandaram longos períodos de ensaio, ultrapassando 100 dias em soluções de 50 e 100 mM de CaCl₂. Já os ensaios com os corpo-de-prova de CG-CaB e FG-NaB foram concluídos em menos de uma hora, mesmo nas concentrações mais baixas (50 mM). Essa diferença marcante na duração indica que, para CG-CaB e FG-NaB, a percolação ocorreu por caminhos preferenciais de fluxo. Isso se deveu à incapacidade de inchamento da bentonita em sua forma granular, o que reduziu

significativamente o tempo necessário para atingir os critérios de parada do ensaio de condutividade hidráulica.

Em contraste, o GCL de P-CaB apresentou comportamento compatível com fluxo distribuído na maioria dos ensaios, com tempos de permeação significativamente longos. No entanto, nas concentrações de 250 e 500 mM de CaCl_2 , observou-se uma redução abrupta na duração dos ensaios, sugerindo perda de continuidade da barreira de bentonita e, portanto, a ocorrência de fluxo preferencial, evidenciado por condutividades hidráulicas da ordem de 10^{-9} m/s. Ainda assim, os valores finais de condutividade hidráulica para o GCL de P-CaB permaneceram aproximadamente uma ordem de grandeza abaixo dos observados para os GCLs de FG-NaB e CG-CaB quando permeados pela solução de CaCl_2 a 500mM. Isso reforça que GCLs com maior massa de bentonita e granulometria mais fina apresentam desempenho hidráulico superior, mesmo frente a soluções maiores forças iônicas.

A Figura 7.4 mostra três corpos de prova após a finalização do ensaio de condutividade hidráulica. Dividida em três colunas (a) FG-NaB, (b) P-CaB e (c) CG-CaB, a imagem apresenta para cada corpo-de-prova uma vista superior e um corte transversal dos GCLs após o ensaio. O corte seccional inclui um detalhe ampliado que revela a estrutura interna, os feixes de agulhamento e a distribuição da bentonita. A legenda identifica o geotêxtil tecido como material 1 e o geotêxtil não tecido como material 2. Os CPs foram permeadas com mesma solução de ensaio com adições de corantes azul (Figura 7.4a) ou vermelho (Figura 7.4b e c), revelando trajetórias preferenciais marcadas pela concentração de corante nas regiões adjacentes às fibras agulhadas e pelos macroporos. Na Figura 7.4a, o corante azul evidencia a continuidade vertical dos caminhos de fluxo ao longo das fibras do geotêxtil, atravessando múltiplas camadas e indicando uma significativa contribuição dos macroporos na condução do fluxo. Em contrapartida, na Figura 7.4b, o sentido do fluxo é menos intenso, observando-se um fluxo predominantemente nos planos horizontais do geotêxtil em contato com a bentonita e com marcações leves nas fibras do agulhamento. Já na Figura 7.4c, o corante evidencia um fluxo preferencial que se concentra nos macroporos e nas fibras de agulhamento. Essa característica indica que o inchamento limitado da bentonita com grânulos maiores não foi capaz de reduzir efetivamente o tamanho dos espaços intergranulares, diferentemente do comportamento observado no GCL de P-CaB.

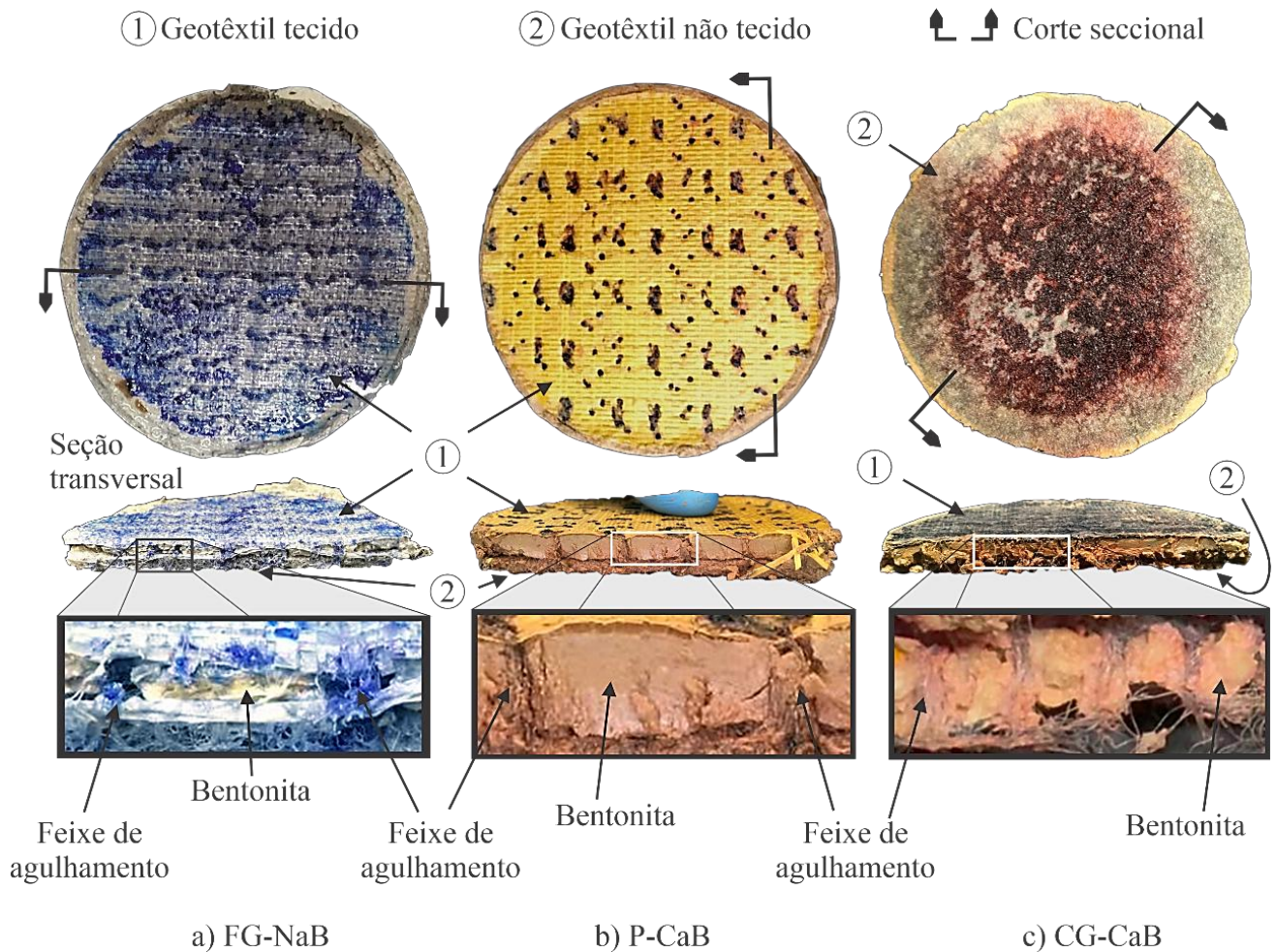


Figura 7.4 - Feixes de agulhamento e bentonita circundante coloridas por corante vermelho ou azul adicionado à solução 500 mM de CaCl_2 usada após a permeação: (a) FG-NaB, (b) P-CaB e (c) CG-CaB

A concentração do corante nesses trajetos sugere que a supressão do inchamento da bentonita, induzida pela alta força iônica da solução de CaCl_2 500mM ($I=1500\text{mM}$), facilitou o desenvolvimento de zonas com elevada condutividade hidráulica local. Esse efeito, combinado à descontinuidade física provocada pelo processo de agulhamento, comprometeu a integridade do sistema como barreira de fluxo, permitindo que a solução permeasse por caminhos preferenciais. Nota-se também maior abertura de poros nas zonas de bentonita granular (FG e CG), especialmente no entorno dos furos de agulhamento no GCL de NaB. A espessura final da amostra de GCL-NaB foi significativamente inferior à dos GCLs de P-CaB e CG-CaB, o que pode ser explicado pelo aumento na concentração de Ca^{2+} , que comprime a dupla camada difusa das partículas que formam a bentonita. A compressão da dupla camada difusa resulta da predominância das forças de atração de Van der Waals sobre as forças de repulsão eletrostática, fazendo com que as partículas de bentonita não inchem e se aproximem a estrutura

do GCL se adense devido as condições ensaio (tensão confinante na câmara triaxial). Essa diferença é acentuada pelo fato de que os GCLs de NaB e CG-CaB possuem massa de bentonita de 5000g/m^2 e o GCL de P-CaB mais de 6300g/m^2 , o que contribui para essa variação no desempenho e na espessura.

A concentração da solução impede o inchamento da bentonita de acordo com a granulometria da bentonita (Tan *et al.*, 2024). Mesmo com a solução de baixa força iônica como a de CaCl_2 50 mM, a redução da expansão impede a obstrução dos poros intragranulares e granulares, como no GCL de CG-CaB. A bentonita do CG-CaB possui $D_{50} = 1,42$ mm e apresentou condutividade hidráulica uma ordem de grandeza superior ao FG-NaB e cinco ordens acima do P-CaB em CaCl_2 50mM e da própria CG-CaB em água DI. Quando o inchaço é extensamente suprimido, a condutividade hidráulica aumentou significativamente. Segundo Hou *et al.* (2023), nessas condições, os valores de k podem se aproximar das condutividades hidráulicas de materiais com distribuição granulométrica semelhante à bentonita não hidratada, variando de aproximadamente 10^{-8} m/s, característico de silte não plástico para bentonita granular fina, até 10^{-6} m/s a 10^{-7} m/s, típicos de areias para bentonita granular.

Esses achados corroboram a análise hidráulica e ajudam a explicar o comportamento observado nos demais GCLs testados. É notório que os GCLs de P-CaB demonstraram condutividade hidráulica de uma a duas ordens de grandeza inferiores ao da FG-NaB e CG-CaB nas condições iniciais de exposição a soluções de CaCl_2 , sobretudo em concentrações intermediárias como 100 mM e 250 mM. Ainda assim, sob exposição prolongada a soluções de 500 mM CaCl_2 , também se verificaram perdas significativas na capacidade de barreira, com valores de condutividade hidráulica chegando à ordem de 10^{-9} m/s. Esses resultados confirmam que a ativação parcial com sódio proporciona condição inicial de maior capacidade de expansão, porém sua eficácia está diretamente condicionada à intensidade da força iônica e à duração da exposição. Em concentrações mais elevadas, os íons Ca^{2+} tendem a ocupar de forma irreversível os sítios de troca, promovendo reestruturações internas que reduzem a capacidade de retenção de líquido e aumentam a conectividade dos poros, comprometendo progressivamente a função de barreira do GCL.

7.2.2.2 GCLs de geocomposto de polímero-bentonita

Os resultados de condutividade hidráulica para os geocompostos de bentonita modificadas com polímeros (BPCs P-CaB), expostos à solução de CaCl_2 a 500 mM, são apresentados na Figura 7.5. A Figura 7.5 apresenta a condutividade hidráulica, obtidos no ensaio dos CPs BPC P-CaB com adições poliméricas quando permeados com a solução de CaCl_2 500mM. Os dados mostram a evolução da condutividade hidráulica em relação ao PVF, destacando a estabilização do pH e do CE em pontos específicos do ensaio. O corpo-de-prova P-CaB-Y6 apresentou as menores condutividades hidráulicas ao longo do ensaio, predominantemente na faixa de 10^{-12} a 10^{-11} m/s, com valores próximos ou inferiores aos obtidos para o corpo-de-prova P-CaB em água deionizada ($1,52 \times 10^{-11}$ m/s), o que sugere elevada compatibilidade química e estabilidade estrutural frente à solução de CaCl_2 500mM. Em contraste, a formulação P-CaB-X6 exibiu os maiores valores de condutividade hidráulica, variando entre 10^{-8} e 10^{-7} m/s, indicando perda expressiva de desempenho como barreira, possivelmente associada à ausência de interação entre o polímero X e o fluido permeante. A formulação com carga polimérica intermediária, P-CaB-X3Y3, apresentou condutividades iniciais na ordem de 10^{-11} m/s, que aumentaram gradualmente até alcançar aproximadamente 10^{-10} m/s, caracterizando um desempenho hidráulico moderado.

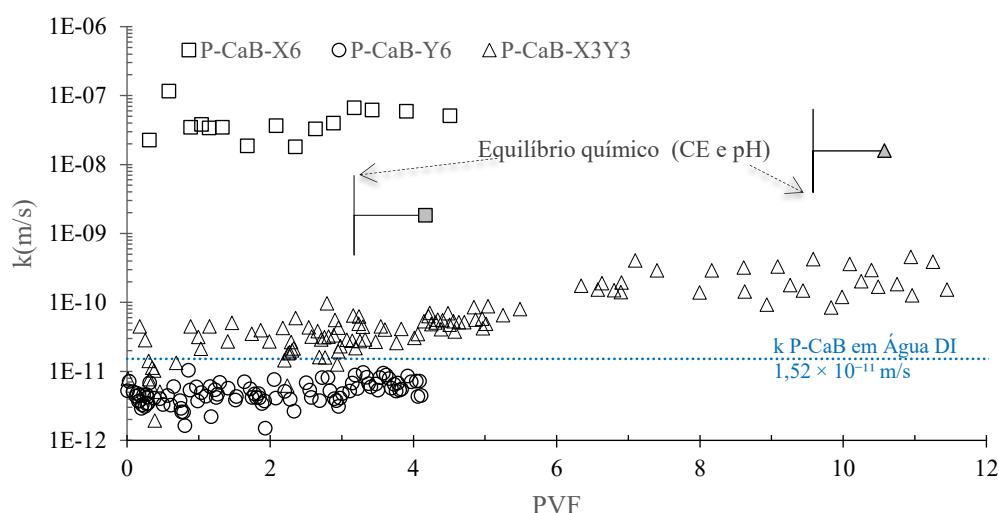


Figura 7.5 - Condutividade hidráulica, pH e CE dos ensaios dos BPCs P-CaB permeado com CaCl_2 500mM.

O GCL de P-CaB-Y6 apresentou condutividade hidráulica bastante reduzida, da ordem de $4,63 \times 10^{-12}$ m/s correspondente a 4,10 PVF. Essa resposta indica forte retenção da estrutura

de barreira mesmo diante de solução de CaCl_2 500 mM, reforçando a resistência química da bentonita sódica ativada presente no GCL. Os valores reduzidos de condutividade hidráulica justificam o motivo deste corpo-de-prova ainda não ter atingido o equilíbrio químico, mesmo sendo ensaiada por mais de 165 dias. Na Figura 7.6 é apresentado o comportamento de inchamento das formulações de P-CaB e BPC de P-CaB, obtido através de ensaios de SI. As três imagens mostram o volume final de cada formulação em provetas graduadas. A Figura 7.6a corresponde à formulação P-CaB e Figura 7.6b à P-CaB-X6, nota-se os valores de SI são semelhantes ($\sim 8\text{mL}/2\text{g}$), ainda que o corpo-de-prova mostrado na Figura 7.6b apresente 6% do polímero X. Já Figura 7.6c que contém uma imagem do corpo-de-prova P-CaB-Y6, com valor do SI foi de $13\text{mL}/2\text{g}$, nessa imagem é possível observar que há interação entre a bentonita P-CaB e o polímero Y, uma vez vendo que o valor de SI para o BPC P-CaB-Y6 foi 1,5x maior que da P-CaB. Outros pesquisadores também relataram o aumento do inchamento e da viscosidade da bentonita tratada com polímeros lineares como o polímero Y (Di Emidio; Van Impe; Flores, 2011; Prongmanee; Chai, 2019; Chai; Prongmanee, 2020).

A redução da condutividade hidráulica do BPC P-CaB-Y6 é atribuída ao polímero Y. Ele possui natureza linear e é solúvel na solução percolante. A condutividade hidráulica mede a capacidade de um meio poroso, como o GCL, de transmitir fluidos. Ela depende das características do fluido e da estrutura do meio poroso. Ao se dissolver, o polímero Y se mistura com a bentonita P-CaB. Essa mistura forma um hidrogel viscoso. Como a viscosidade é uma propriedade intrínseca de um fluido que descreve sua resistência ao fluxo ou deformação. Na Figura 7.6b é possível observar que o hidrogel é significativamente mais espesso que a solução de CaCl_2 500mM (acima 13mL). Sua alta viscosidade retarda e restringe a mobilidade do fluido através do GCL, obstruindo os poros do material.

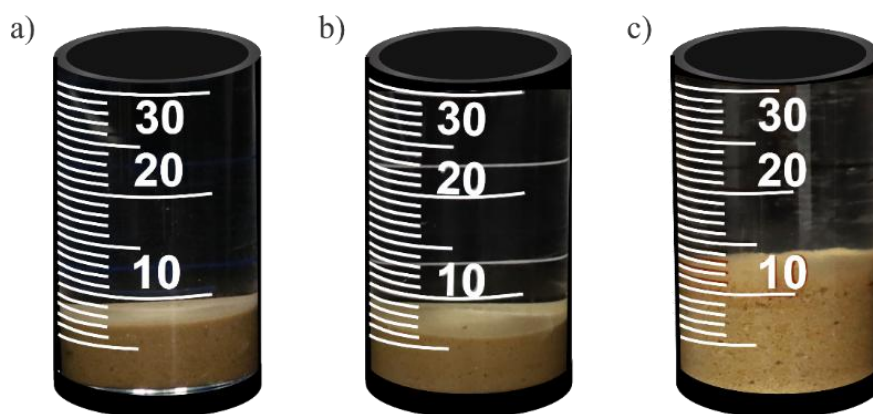


Figura 7.6 - Comportamento de inchamento de P-CaB e formulações de BPC em solução 500mM de CaCl_2 : (a) P-CaB, (b) P-CaB-X6 e (c) P-CaB-Y6.

Geng et al. (2016) relatam que o aumento na viscosidade de polímeros lineares como o polímero Y pode ocorrer sob altas forças iônicas ($I > 100\text{mM}$). A Figura 7.7 apresenta uma representação esquemática e experimental do comportamento do polímero Y em meio salino contendo CaCl_2 a 500 mM ($I=1500$ mM). No esquema, a cadeia polimérica linear do polímero Y é ilustrada por uma linha ondulada preta, ao longo da qual estão distribuídos grupos carboxilato (COO^-) dentro dos círculos tracejado e, que conferem caráter aniônico ao polímero. Esses grupos interagem eletrostaticamente com íons cálcio (Ca^{2+}), representados por círculos amarelos, formando ligações iônicas entre cadeias distintas do polímero. Esse mecanismo de entrelaçamento induz o enovelamento das cadeias e leva à formação de uma rede tridimensional, característica de géis físicos. O efeito é intensificado em condições de elevada força iônica, como na solução de CaCl_2 utilizada, favorecendo o aumento da viscosidade e a modulação da conformação da cadeia polimérica. À direita, a imagem fotográfica (em cores real e invertida) evidencia a aparência macroscópica do gel formado (coloração mais escura da imagem em cor invertida), com aumento de turbidez e espessamento da solução, indicando a presença de uma estrutura viscosa resultante da agregação induzida pelos cátions divalentes. A formação desse gel reforça o papel do polímero Y em atrair os íons Ca^{2+} e impedindo a troca catiônica como íon Na^+ da P-CaB.

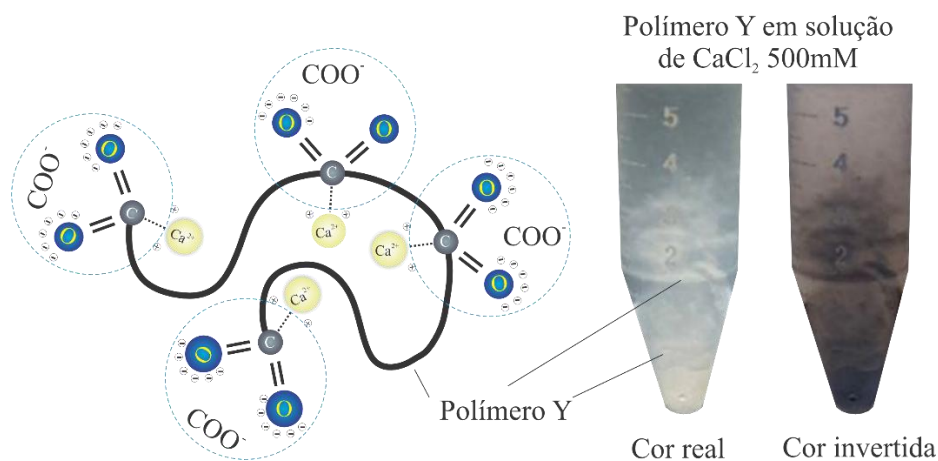


Figura 7.7 – Polímero Y hidratado com solução de CaCl_2 500mM.

A presença do polímero X na formulação P-CaB-X6 mostrou-se pouco eficaz para reduzir a condutividade hidráulica quando comparada às outras misturas da mesma bentonita. Na Figura 7.5 é possível observar logo nos estágios iniciais de ensaio, o valor da condutividade hidráulica atingiu $6,97 \times 10^{-8}$ m/s, mesmo sem o estabelecimento do equilíbrio químico completo. Esse comportamento pode ser justificado pela interação entre as cadeias poliméricas do polímero X e o meio iônico em que o GCL foi exposto (CaCl_2 a 500 mM). Conforme observado por Chen et al. (2023), a eficiência do polímero X adsorvente em geocompostos bentoníticos depende fortemente do pH e da força iônica do fluido permeante. A Figura 7.8 ilustra o comportamento do polímero X puro em um ambiente de alta força iônica. A elevada concentração de íons divalentes (Ca^{2+}) na solução de CaCl_2 500 mM promove a contração das cadeias poliméricas. Esse fenômeno resulta no colapso da estrutura do polímero, levando à perda de sua capacidade de inchamento e da formação de redes de retenção de líquido. Conseqüentemente, o polímero não se hidrata e permanece em uma forma cristalina, similar ao seu estado anidro.

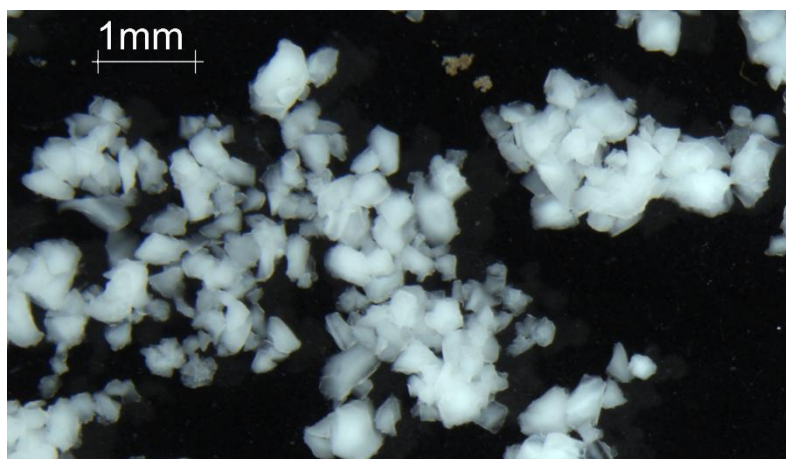


Figura 7.8 - Imagens ampliadas obtidas do polímero X hidratado com CaCl_2 500mM.

Segundo Chen et al. (2023), GCLs aprimorados com o polímero superabsorventes apresentaram uma condutividade hidráulica de $3,8 \times 10^{-11}$ m/s quando permeados com uma solução alcalina ($I = 622,5$ mM). Esse valor é significativamente inferior aos 10^{-9} m/s obtidos em GCLs com polímeros lineares, sob as mesmas condições de alta força iônica. Nesses casos, o pH alcalino favoreceu a ionização das cadeias do polímero superabsorvente, mantendo sua rede relativamente expandida e eficaz como barreira. No entanto, o GCL P-CaB-X6 permeado com CaCl_2 500 mM, o pH não era alcalino, mas sim próximo da neutralidade. Nessas condições, as interações iônicas entre os íons Ca^{2+} e os grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$) do polímero X podem ter resultado na formação de pontes de cálcio. Tais pontes colapsaram a estrutura polimérica, impedindo seu inchamento. Esse fenômeno diminuiu a espessura efetiva da camada de hidrogel e abriu canais preferenciais de fluxo, o que justifica a condutividade hidráulica elevada observada.

Além disso, a alta concentração de CaCl_2 gera um gradiente iônico que favorece a substituição gradual dos cátions sódio (Na^+), inicialmente associados às lamelas de montmorilonita, por cálcio (Ca^{2+}). Como a bentonita P-CaB associada ao polímero X apresenta o inchamento suprimido em presença de concentrações elevadas de Ca^{2+} , a capacidade de retenção do fluido permeante pelo conjunto polímero-bentonita X é significativamente reduzida. Nessas condições, o polímero X forma cristais que são carregados no sentido do fluxo hidráulico, e esse processo de migração cristalina promove o surgimento de pequenos dutos no geocomposto, favorecendo a instalação de caminhos hidrodinâmicos mais diretos. A Figura 7.9 apresenta imagens ampliadas do GCL BPC P-CaB-X6, obtidas após a conclusão do ensaio de

condutividade hidráulica. Figura 7.9a mostra parte da seção transversal do corpo-de-prova de GCL BPC P-CaB-X6 , onde é possível observar a formação de caminhos preferenciais de fluxo identificados resultantes da migração do polímero X para a parte superior (geotêxtil não tecido). Figura 7.9b é uma ampliação da região onde é possível ver um cristal polimérico depositado junto a estrutura filamentosa do geotêxtil ao tecido.

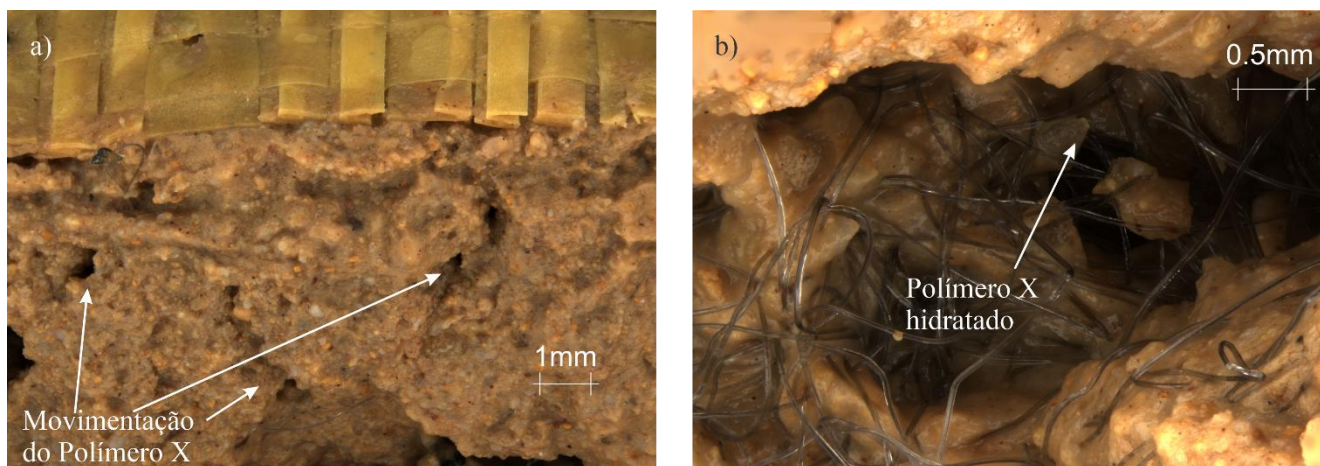


Figura 7.9 - Imagens ampliadas obtidas após a conclusão do ensaio de condutividade hidráulica no BPC P-CaB-X6.

Portanto, a condição de alta força iônica (500 mM de CaCl_2), aliada à afinidade do polímero X pelos íons Ca^{2+} , explica por que o GCL P-CaB-X6 apresentou condutividade hidráulica muito maior que as outros corpos de prova de GCL BPCs de P-CaB. Enquanto o polímero X poderia melhorar desalinhamentos de cátions em meio de pH alcalino (Chen *et al.*, 2023). Para corpo-de-prova do GCL de P-CaB-X6 , a combinação de pH moderado e alta força iônica promoveu o colapso da estrutura polimérica, reduzindo drasticamente sua efetividade como barreira hidráulica. Essa constatação reforça a necessidade de selecionar cuidadosamente o tipo de polímero e avaliar as condições de pH/força iônica da solução permeante quando se busca otimizar a impermeabilização em GCLs modificados.

A Figura 7.10 ilustra uma representação esquemática do polímero X em contato com solução salina de CaCl_2 a 500 mM. No esquema da figura, as cadeias poliméricas entrelaçam-se formando cadeias reticuladas, onde cada linha preta representa parte integrante da estrutura química do X. Ao longo dessas cadeias, estão distribuídos grupos carboxilato (COO^-) indicados por pequenos círculos tracejados, conferindo caráter aniônico ao polímero. Quando exposto à solução de CaCl_2 , os íons Ca^{2+} (mostrados como círculos amarelos) interagem eletrostaticamente com os grupos COO^- , promovendo ligações iônicas. Os cátions polivalentes

como o Ca^{2+} promovem a contração das cadeias poliméricas por meio da reticulação dos grupos funcionais de polímeros superabsorventes, tanto intra quanto intermolecularmente (Peng; Wu, 1999). Esse fenômeno reduz a capacidade de hidratação do polímero, levando à formação de um gel polimérico de menor viscosidade e, conseqüentemente, com menor resistência ao escoamento (Peng; Wu, 1999; Schweins; Goerigk; Huber, 2006).

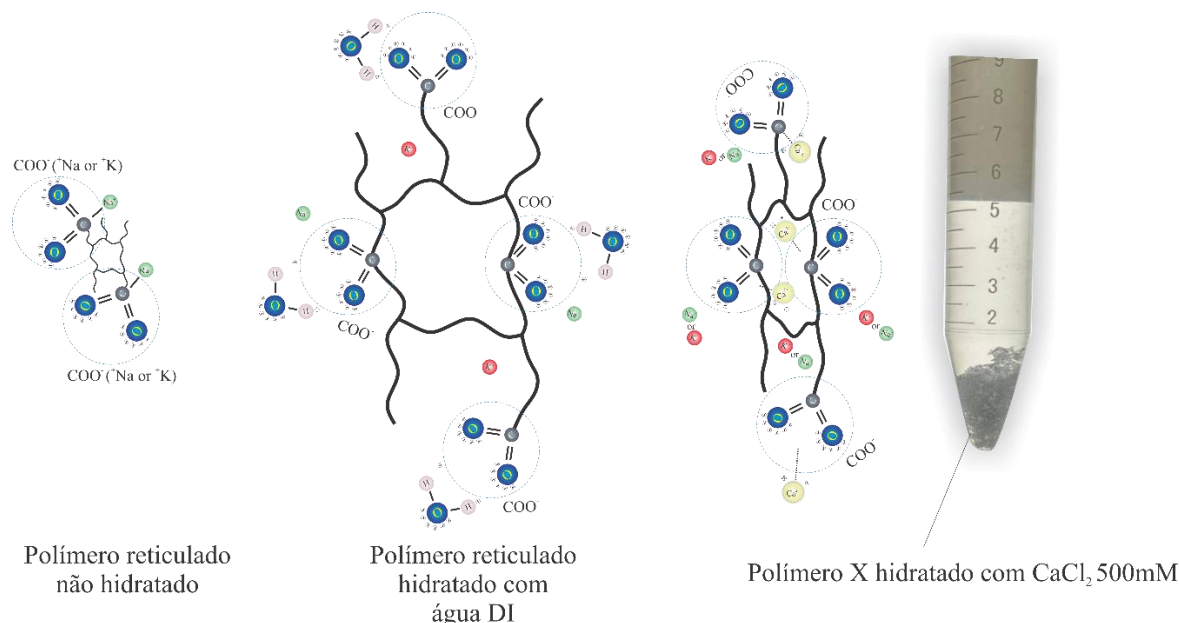


Figura 7.10 – Esquema da reação química da hidratação do polímero X em água DI e CaCl_2 500 mM.

A parte direita da Figura 7.10 mostra o esquema de reação polimérica quando o polímero X entra em contato com uma solução de CaCl_2 e a fotografia mostra o polímero X depositado como copo de fundo da solução. O comportamento do grupo carboxilato (COO^-) é significativamente alterado devido à presença de cátions divalentes (Ca^{2+}). Diferente dos íons Na^+ , que são monovalentes e se dissociam facilmente, os íons Ca^{2+} possuem maior carga e uma forte tendência de coordenação com os grupos carboxilato. Essa interação reduz a repulsão aniônica-aniônica entre os COO^- . Como resultado, o polímero sofre contração estrutural, reduzindo sua capacidade de hidratação e inchamento. Isso ocorre porque a mobilidade dos íons hidratados é restringida, formando uma rede mais compacta e menos permeável à água, resultando em um gel polimérico de menor viscosidade e menor resistência ao escoamento.

No GCL P-CaB-X3Y3 exibiu condutividades hidráulicas iniciais na ordem de 10^{-11} m/s para PVF entre 0 e aproximadamente 2, comportamento semelhante ao observado em P-CaB-Y6, mantendo-se praticamente estável nessa faixa de saturação. A partir de $\text{PVF} \approx 2$, verificou-

se um aumento gradual da condutividade hidráulica, alcançando valores próximos a 10^{-10} m/s para PVF entre aproximadamente 4 e 8, o que indica uma reorganização interna da malha de poros à medida que o volume de fluido se eleva. À medida que o ensaio avançou para PVF ≈ 11 , os valores de condutividade hidráulica retornaram à ordem de 10^{-11} m/s. Dessa forma, P-CaB-X3Y3 demonstra desempenho hidráulico moderado: condutividade baixa e estável enquanto PVF < 2 , seguida de aumento de permeabilidade até cerca de PVF 8, indicando que a adição de 3 % de polímero Y não foi suficiente para manter condutividades hidráulicas reduzidas, embora tenha atenuado o efeito do polímero X na amostra.

A Figura 7.11 apresenta os resultados do ensaio de condutividade hidráulica de formulações de BPC permeadas com uma solução de CaCl_2 500mM. As três séries de dados representam as formulações de NaB-X3Y3 em três granulometrias diferentes: P-NaB-X3Y3, P2-NaB-X3Y3 e FG-NaB-X3Y3. Todos os geocompostos foram produzidos com a mesma bentonita (NaB) e mesma carga polimérica de polímeros A e B, variando apenas a granulometria: P ($D_{50} \approx 0,09$ mm), P2 ($D_{50} \approx 0,05$ mm) e FG ($D_{50} \approx 0,40$ mm). Os valores de condutividade hidráulica e PVFs foram calculados com base nas propriedades iniciais dos GCLs, uma vez que os ensaios ainda se encontram em andamento.

No GCL P-NaB-X3Y3 observa-se, até 0,2 PVFs, uma condutividade na ordem de 1×10^{-11} m/s, muito próxima ao valor de referência para NaB em água deionizada ($1,29 \times 10^{-11}$ m/s). Em 0,5 PVFs, ocorre um pico discreto em torno de 5×10^{-10} m/s, atribuído à formação temporária de caminhos preferenciais durante a reorganização inicial do polímero. Entre 1 e 3 PVFs, a condutividade hidráulica decresce rapidamente, estabilizando-se em aproximadamente em 2×10^{-11} m/s, o que reflete a completa formação do gel polimérico e a saturação da bentonita. O GCL P2-NaB-X3Y3 apresenta comportamento mais uniforme: já em 0,5 PVFs, a condutividade hidráulica varia entre 8×10^{-12} e 5×10^{-11} m/s, e de 0,5 a 6,5 PVFs as flutuações permanecem moderadas, sem picos pronunciados, sempre abaixo de 5×10^{-11} m/s. Esse perfil evidencia alta homogeneidade na distribuição do polímero e tortuosidade dos caminhos de fluxo, característica desejável para garantir baixa permeabilidade sob condições salinas.

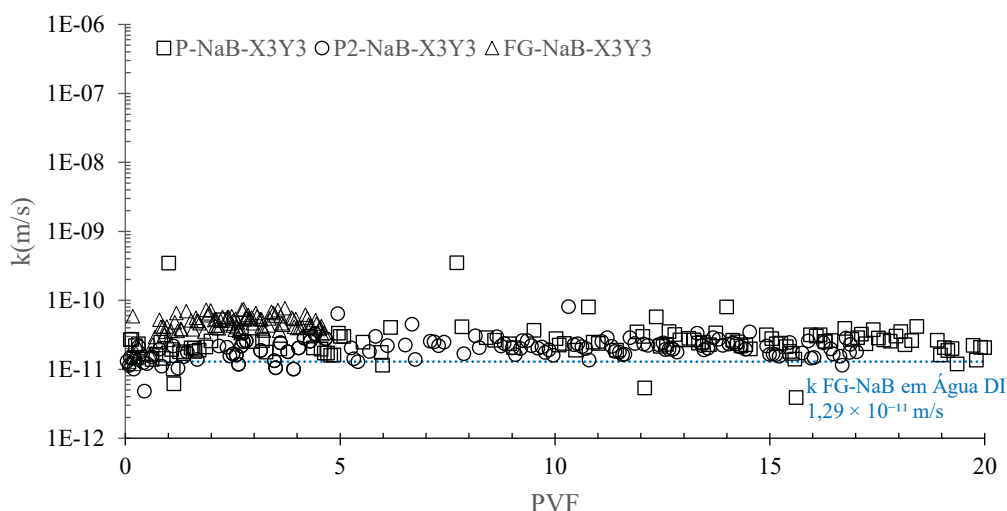


Figura 7.11 - Condutividade hidráulica dos BPCs NaB-X3Y3 permeado com CaCl_2 500mM.

No GCL FG-NaB-X3Y3, até 0,3 PVFs, a condutividade hidráulica situa-se na ordem de 1×10^{-11} m/s, atingindo cerca de 8×10^{-11} m/s em 0,8 PVFs. Em seguida, a condutividade decresce e, a partir de 1 PVFs, estabiliza-se em valores similares aos observados nos GCLs P-NaB-X3Y3 e P2-NaB-X3Y3 em volumes percolados superiores a 4 PVFs. Esse comportamento intermediário é atribuído à maior espessura do GCL devido sua maior quantidade bentonitas por unidade área, que alongam o caminho de fluxo e retardam o estabelecimento de fluxos preferenciais.

O GCL P2-NaB-X3Y3 apresentou a maior estabilidade ao longo de todo o ensaio. Por sua vez, o GCL P-NaB-X3Y3 necessitou de um maior volume de poro permeado (PVF) para que sua condutividade hidráulica se estabilizasse. Embora o GCL FG-NaB-X3Y3 tenha exibido valores finais de condutividade hidráulica semelhantes aos dos demais GCLs, sua tendência de crescimento em baixos PVF o diferencia das outras amostras. Dessa forma, apesar de todos os GCLs manterem uma condutividade hidráulica baixa e comparável, as diferenças na variabilidade inicial e no número de PVF necessários para a estabilização hidráulica em valores próximos a $2,5 \times 10^{-11}$ m/s indicam que a granulometria e a adição polimérica influenciaram de forma significativa o comportamento químico e hidráulico dos GCLs. Essa influência é evidente ao comparar o GCL-FC-NaB, que atingiu uma condutividade hidráulica de $1,50 \times 10^{-7}$ m/s em apenas 32 minutos, com os GCLs poliméricos que exigiram períodos muito mais longos para estabilização: P-NaB-X3Y3 (146 dias), P2-NaB-X3Y3 (140 dias) e FG-NaB-X3Y3 (114 dias).

A alta capacidade de barreira dos GCLs P-NaB-X3Y3, P2-NaB-X3Y3 e FG-NaB-X3Y3 está intrinsecamente ligada à granulometria fina e à elevada capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita NaB. A granulometria fina contribui para o arranjo mais eficiente das partículas, reduzindo o tamanho dos poros e, conseqüentemente, a permeabilidade do meio. Além disso, a NaB possui uma CTC de 81 cmol/kg, o que é um fator crucial. Essa alta CTC também fortalece as ligações polímero-bentonita. A grande quantidade de cargas negativas na superfície das partículas de bentonita (NaB) interage de forma robusta com as cadeias poliméricas, formando pontes de ligação que conferem maior estabilidade e resistência à estrutura da barreira, mesmo sob a influência de íons divalentes presentes na solução percolante.

A Figura 7.12 reúne os resultados de condutividade hidráulica dos geocompostos P-NaB-X3Y3, P2-NaB-X3Y3 e P-CaB-X3Y3, todos produzidos com carga polimérica idêntica (polímero X e Y) e permeados com solução de CaCl₂ a 500 mM. As granulometrias do P tem D₅₀ ≈ 0,09 mm, enquanto o P2 apresenta D₅₀ levemente menor (≈ 0,05 mm). Observa-se que, até 6 PVFs, os três GCLs exibem perfis de condutividade hidráulica muito similares (~10⁻¹¹ m/s). A partir desse ponto, porém, o P-CaB-X3Y3 passa a apresentar aumento progressivo de condutividade, alcançando a faixa de 10⁻¹⁰ m/s entre 8 e 12 PVFs, ao passo que P e P2 ainda permanecem estáveis a 10⁻¹¹ m/s.

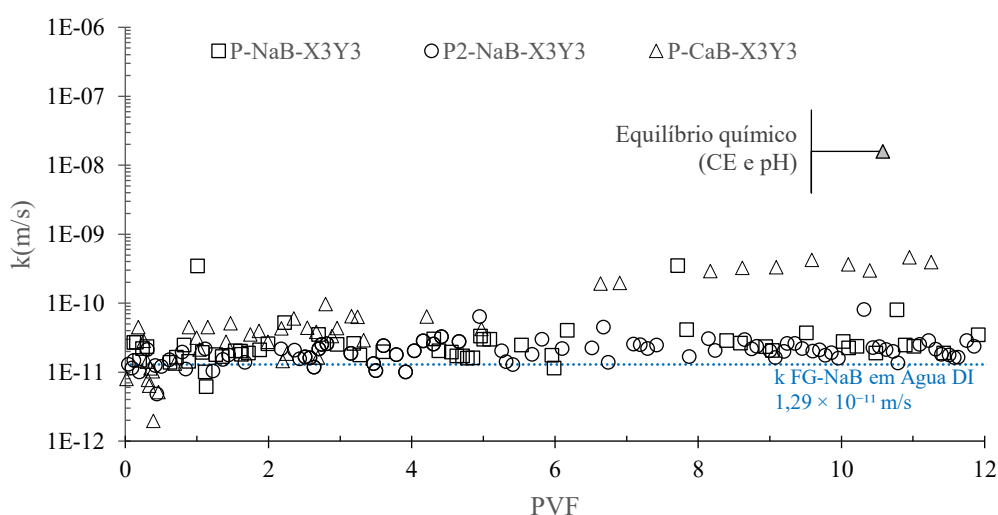


Figura 7.12 – Ensaio de condutividade hidráulica dos BPCs de bentonita em pó permeado com 500 mM de CaCl₂

Mesmo com a mesma carga e tipo de polímeros adicionados aos BPCs, a diferença de comportamento entre os GCLs de NaB e CaB decorre de sua distinta composição mineralógica

e da sua capacidade de troca catiônica (CTC). Os GCLs de NaB contêm 86% de montmorilonita, mineral com alta CTC, enquanto o P-CaB possui apenas 51% de montmorilonita e uma fração significativa de 47% de caulinita. A caulinita, não contribui para o bloqueio de poros e, crucialmente, dificulta a interação com o polímero X, oferecendo poucos sítios para a formação de ligações polímero-bentonita. Além disso, sob percolação contínua com a solução de CaCl_2 a 500mM ($I=1500\text{mM}$), a caulinita pode dissolver-se parcialmente, liberando íons Ca^{2+} . Este processo diminui a tortuosidade dos caminhos de fluxo, favorecendo um aumento progressivo da condutividade hidráulica. Assim, mesmo com granulometria e carga polimérica semelhantes, a menor fração de montmorilonita no BPC P-CaB-X3Y3 explica seu comportamento de condutividade crescente a partir de 6,63 PVFs.

7.2.3 Eluição polimérica

A Figura 7.13 compara as porcentagens de polímero inicial e final em dois geocompostos bentoníticos modificados com os polímeros X e Y: P-CaB-X6 e P-CaB-X3Y3 (X3% + Y3%). No GCL P-CaB-X6 se observa significativa perda de polímero X pós os ensaios de permeação, com a carga polimérica reduzindo de 6,02% para 1,86% e 2,38% (ensaios em duplicatas). Essa redução expressiva sugere que grande parte do hidrogel foi eluída, corroborando estudos de Scalia et al. (2014), Tian et al. (2016; 2019) e Chen et al. (2023), os quais demonstraram que a presença de cátions polivalente promove a neutralização dos grupos funcionais das cadeias poliméricas, reduzindo sua retenção na matriz da bentonita.

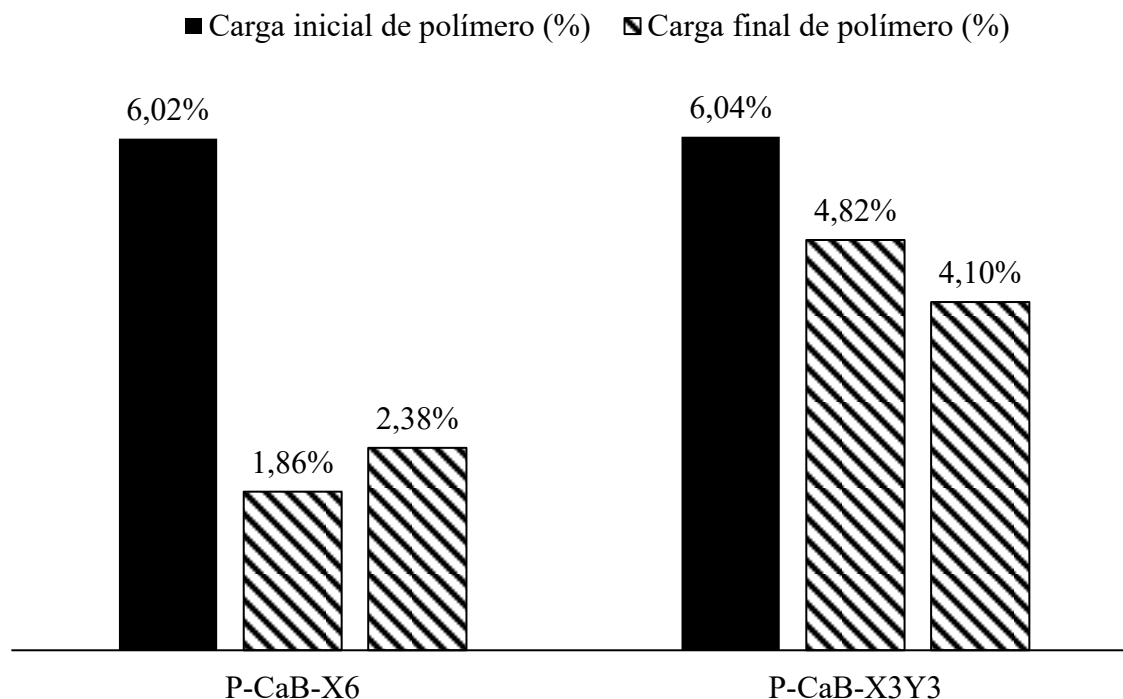


Figura 7.13 - Teor de polímero inicial e final nos GCLs P-CaB-X6 e P-CaB-X3Y3 após os ensaios de condutividade hidráulica.

Por outro lado, o GCL P-CaB-X3Y3 apresentou maior retenção de polímero, com reduções menos acentuadas de 6,04% para 4,82% e 4,10%. A presença do polímero Y parece contribuir para maior estabilidade do gel polimérico frente à eluição, possivelmente devido à sua maior afinidade com os minerais da bentonita e à formação de uma estrutura mais coesa e viscosa. Esse comportamento indica que a incorporação do polímero Y atua como agente sinérgico na retenção do hidrogel, dificultando seu transporte sob gradiente hidráulico, o que se alinha às observações de Klenina and Lebedeva (1983), Schweins et al. (2003) e Tian et al. (2019) sobre a interação dos grupos funcionais poliméricos com superfícies minerais. Dessa forma, a adição combinada do polímero X e do polímero Y pode ser uma estratégia eficaz para manter baixas condutividades hidráulicas mesmo em presença de soluções agressivas, como CaCl_2 .

Nota-se que não houve uma correlação entre a porcentagem de polímero eluído e a condutividade hidráulica dos GCLs, após percolação com solução de CaCl_2 a 500 mM. Observa-se que o GCL P-CaB-X6, que apresentou maior eluição de polímero (aproximadamente 65% em relação a carga inicial), exibiu condutividade hidráulica elevada, da ordem de 10^{-7} m/s. Por outro lado, o GCL P-CaB-X3Y3, com ~30% de eluição de polímero, manteve condutividade

significativamente mais baixa, da ordem de 10^{-10} m/s. Esse comportamento confirma que a eluição do hidrogel polimérico promove a abertura dos poros entre os grânulos de bentonita, aumentando a condutividade hidráulica do GCL, como previamente relatado por Tian et al. (2016).

Embora o GCL P-CaB-X6 tenha apresentado a maior taxa de eluição de polímero ($\sim 65\%$), sua condutividade hidráulica permaneceu inferior àquela registrada por Tian et al. (2019), da ordem de 10^{-8} m/s frente a $\sim 10^{-6}$ m/s. Esse resultado reforça que, além do teor residual de polímero, a taxa de eluição exerce papel determinante no desempenho hidráulico de GCLs com polímero incorporado, como também evidenciado por Chen et al. (2023). Ao se comparar os resultados de condutividade hidráulica dos CPs dos GCLs de P-CaB-X3Y3, P-CaB-X6 e P-CaB-Y6, observa-se uma variação significativa entre os resultados, mesmo que todos apresentem a mesma carga polimérica inicial ($\sim 6\%$) e utilizem o mesmo tipo de bentonita.

Esse comportamento é coerente com os resultados de Wireko and Abichou (2021), que destacam que GCLs com teores residuais semelhantes de polímero podem exibir condutividades hidráulicas que diferem em até três ordens de grandeza. Segundo Chen et al. (2023), essa diferença está diretamente relacionada à velocidade como acontece a eluição do polímero, a qual influência de forma decisiva a eficácia da barreira hidráulica durante o ensaio. Li et al. (2024) também concluiu que o tipo de polímero influencia diretamente a eluição em GCLs do tipo BPC durante os ensaios de condutividade hidráulica, afetando não apenas a taxa de liberação do polímero, mas também propriedades estruturais do sistema, como a tortuosidade dos caminhos de fluxo e a rugosidade interna do meio poroso. Essas alterações podem impactar significativamente o desempenho hidráulico do GCL frente a soluções agressivas com observado no GCL P-CaB-X6.

Para os demais geocompostos bentoníticos, que compreendem as formulações P-CaB-X3Y3, P-CaB-X6, P-CaB-Y6, FG-NaB-X3Y3, P-NaB-X3Y3 e P2-NaB-X3Y3, os ensaios de condutividade hidráulica encontram-se atualmente em fase de execução. Conseqüentemente, a quantificação da eluição final de polímero para estas amostras não pôde ser realizada. A determinação da eluição é realizada pelo procedimento de perda por ignição (LOI), o qual exige a desmontagem completa dos corpos de prova após o término do ensaio e a subsequente coleta

e análise gravimétrica da bentonita residual. Por essa razão, os resultados da eluição final para estas amostras não estão sendo apresentados no presente documento.

7.2.4 Frações molares de cátions ligados

A Figura 7.14 apresenta a análise da fração molar de cátions trocáveis, obtida por meio do ensaio de adsorção (detalhado na Seção 3.2.2.3), realizado após a conclusão dos ensaios de condutividade hidráulica. Os resultados revelam alterações significativas na composição química das bentonitas dos GCLs após exposição a solução de CaCl_2 , especialmente em relação ao conteúdo de Na^+ e Ca^{2+} . Para a bentonita P-CaB, inicialmente permeado em água deionizada, a fração de Na^+ corresponde a aproximadamente 45%, enquanto o Ca^{2+} representa cerca de 25%. Na situação em foi permeado por CaCl_2 500 mM, observa-se uma substituição quase completa do Na^+ por Ca^{2+} , que passa a predominar com mais de 60% da fração molar total de cátions. Esse comportamento é característico da troca iônica, e o aumento expressivo da concentração de Ca^{2+} adsorvido pode ser atribuído à elevada força iônica da solução percolante e ao colapso parcial da estrutura de inchamento da bentonita.

No caso da bentonita FG-NaB, observa-se comportamento semelhante, com um deslocamento substancial de Na^+ por Ca^{2+} após o ensaio com CaCl_2 500 mM, sugerindo forte capacidade de troca catiônica. Em contraste, a bentonita CG-CaB mostrou variação limitada na composição de cátions ligados, com manutenção de uma fração significativa de Na^+ mesmo após exposição à solução salina. Esse resultado está correlacionado a baixa concentração da solução e ao surgimento de caminhos preferenciais durante a percolação, que reduzem o tempo de contato entre a solução e os grânulos de bentonita, limitando a difusão iônica e dificultando as trocas catiônicas. A ausência de inchamento efetivo compromete a acessibilidade às superfícies de troca, reduzindo a eficiência de retenção de Ca^{2+} .

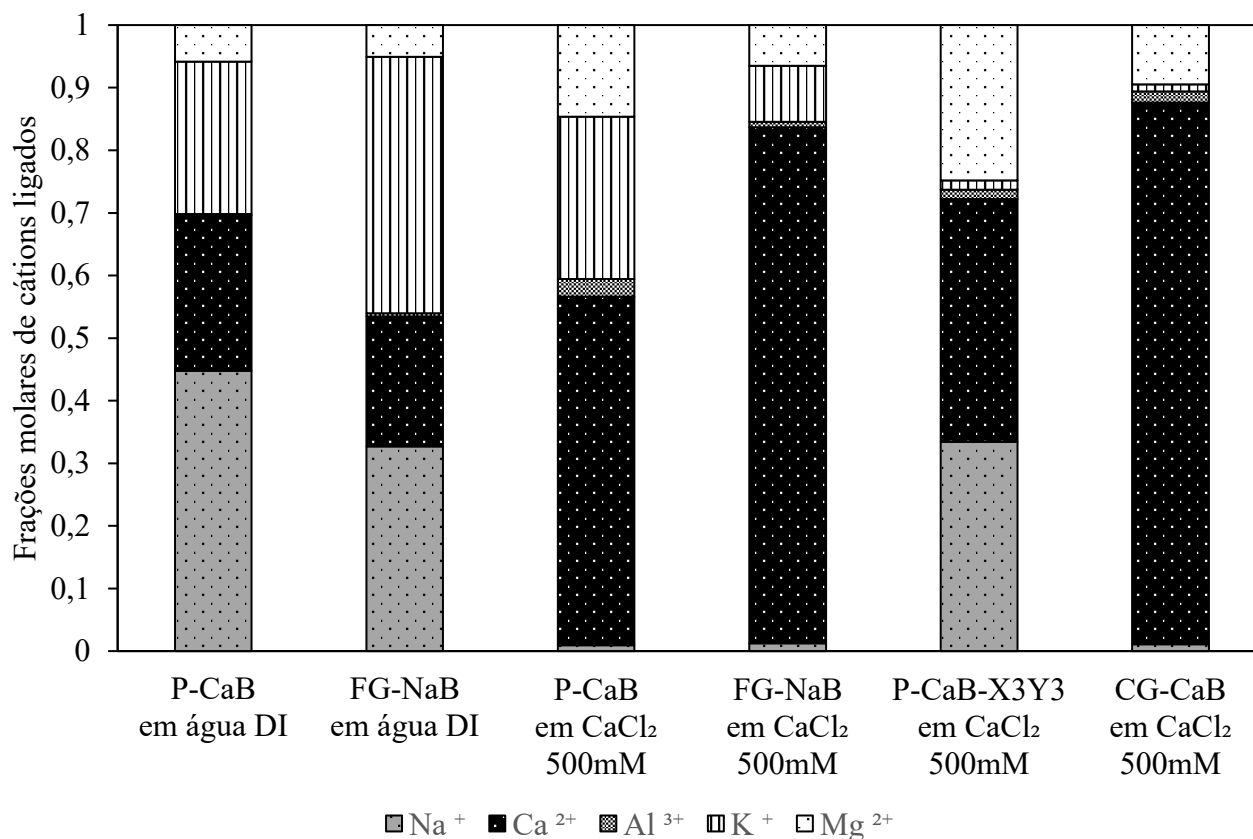


Figura 7.14 - Frações molares de cátions ligados dos GCLs P-CaB, FG-NaB, CG-CaB e BPC P-CaB-X3Y3 após a finalização do ensaio de condutividade hidráulica em água DI e com a soluções de CaCl₂ 500mM

A comparação direta entre os GCLs expostos à solução de CaCl₂ a 500mM evidencia diferenças marcantes no grau de substituição catiônica, diretamente relacionadas à composição física da bentonita e à estrutura do GCL. As bentonitas P-CaB e o FG-NaB apresentaram significativa substituição de Na⁺ por Ca²⁺, indicando intensa troca iônica na fase de permeação. Tal substituição é termodinamicamente favorecida em soluções com alta concentração de CaCl₂ (I=1500mM), uma vez que o cálcio possui carga maior (2+) e raio iônico relativamente pequeno, aumentando sua seletividade pelas superfícies de troca da bentonita. A presença residual de K⁺, Al³⁺ e Mg²⁺ é secundária, mas contribui para a heterogeneidade da solução e pode influenciar sutilmente o comportamento de retenção dos GCLs.

No caso da bentonita CG-CaB, a persistência de uma fração significativa de Na⁺ mesmo após exposição a 50 mM de CaCl₂ indica que a troca iônica foi limitada. Isso sugere que, além da possível menor afinidade por cátions divalentes, a microestrutura compacta ou o excesso de agulhamento pode ter impedido o adequado intumescimento da bentonita, favorecendo o

desenvolvimento de caminhos preferenciais. Nesses casos, a solução atravessa rapidamente o GCL sem promover difusão efetiva nos microporos da bentonita, o que restringe a troca catiônica e reduz a eficiência da barreira química, mesmo com condutividade hidráulica elevada.

Por fim, destaca-se o desempenho do GCL P-CaB-X3Y3, modificado com 3% de polímero X e 3% de polímero Y, frente à solução salina de CaCl_2 a 500 mM. Este material apresentou a maior fração de Ca^{2+} retido entre os GCLs testados, refletindo intensa substituição dos cátions originalmente presentes. O resultado da condutividade hidráulica ($3,01 \times 10^{-10}$ m/s), aliado ao tempo de permeação superior a 40 dias e volume de fluido percolado (PVF) de 11,25, evidencia a formação de uma barreira eficaz mesmo sob elevada força iônica. A retenção acentuada de Ca^{2+} está relacionada ao papel do polímero Y, um polímero X aniônico cuja cadeia linear carrega grupos carboxilato (COO^-) capazes de complexar cátions divalentes, formando géis físicos altamente viscosos e estruturalmente estáveis. Uma vez que o GCL BPC P-CaB-X3Y3 teve condutividade hidráulica de duas ordens de grandezas mais baixas que P-CaB.

Apesar da presença do polímero X, cuja função primária é o aumento da capacidade de retenção de líquido permeante, seu comportamento em solução de CaCl_2 a 500 mM é limitado devido à baixa afinidade com cátions divalentes. No entanto, no sistema P-CaB-X3Y3, os efeitos negativos da instabilidade do polímero X parecem ser compensados pela elevada interação do polímero Y com os íons Ca^{2+} , limitando a difusão iônica e estabilizando o gel mesmo em meio agressivo.

Dessa forma, a estabilidade química e hidráulica observada no P-CaB-X3Y3 é resultado de uma sinergia entre os efeitos estruturantes do polímero Y e a função hidratante parcial do polímero X. A matriz formada apresenta alta densidade de cargas negativas distribuídas ao longo das cadeias do polímero Y, promovendo uma eficiente retenção de cátions e reforçando o caráter difusivo da barreira. Embora a presença do polímero X possa favorecer localmente o surgimento de caminhos preferenciais, a dominância do comportamento reológico do polímero Y contribui para a manutenção da integridade do sistema. Assim, a combinação desses dois polímeros, mesmo com suas limitações individuais, revelou-se uma estratégia promissora para a formulação de GCLs com desempenho robusto frente a soluções com alta concentração de cátions divalentes.

7.3 Considerações finais

A condutividade hidráulica de GCLs com bentonitas sódica (NaB) e cálcica ativada com sódio (CaB), com e sem incorporação de polímeros (lineares, reticulados ou ambos), foi avaliada frente a soluções de CaCl_2 com força iônica variando entre 150 mM e 1500 mM. Os BPCs foram preparados com misturas secas dos materiais e com cargas poliméricas de 6%. Os ensaios de condutividade hidráulica foram conduzidos a tensão efetiva de 27,7 kPa até atingir o equilíbrio hidráulico e químico. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões e recomendações são apresentadas:

- Quando hidratados com água deionizada, todos os GCLs, avaliados com essa solução permanente, independentemente de sua mineralogia ou granulometria, demonstraram condutividade hidráulica muito reduzida e swell index em conformidade para uso em barreiras.
- A granulometria da bentonita mostrou ser um fator predominante no controle da condutividade hidráulica, superando a influência da mineralogia em ambientes quimicamente agressivos. GCLs com bentonita em pó, como D_{50} de aproximadamente 0,09 mm (P-CaB), exibiram condutividade hidráulica baixa por períodos prolongados em soluções de cloreto de cálcio. Em contrapartida, os GCLs com bentonita cálcica ativada granular grossa, com D_{50} de 1,42 mm (CG-CaB), apresentaram o pior desempenho hidráulico, com um rápido colapso da barreira.
- A condutividade hidráulica dos GCLs sem polímeros em soluções cloreto de cálcio é sensível à granulometria, com a bentonita em pó (P-CaB) demonstrando maior resistência à degradação da barreira em comparação com a bentonita granular fina (FG-NaB) e grossa (CG-CaB), que sofreram um aumento significativo na condutividade hidráulica.
- A modificação da bentonita com polímeros é uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho hidráulico dos GCLs em contato com líquidos de alta força iônica. A combinação de polímeros de cadeia linear e reticulados (P-CaB-X3Y3) mostrou-se mais vantajosa do que o uso isolado do polímero reticulado.
- Polímeros de cadeia linear demonstraram grande eficácia na redução da

condutividade hidráulica, principalmente porque sua estrutura forma um gel viscoso que resiste à alta força iônica das soluções, retendo os cátions e obstruindo o fluxo.

- A alta viscosidade do polímero linear restringe a mobilidade do fluido, e a tortuosidade dos caminhos de fluxo na matriz de bentonita contribui para a retenção do polímero e para a eficácia da barreira hidráulica.
- Em contraste, o uso exclusivo de polímeros reticulados não é recomendado para aplicações em meios com alta concentração de cátions divalentes e pH próximo da neutralidade. A presença desses cátions promove o colapso estrutural do polímero, causando sua eluição e resultando em condutividade hidráulica significativamente alta, comprometendo a integridade do GCL em condições de serviço.
- O GCL P-CaB-Y6 demonstrou o desempenho hidráulico mais elevado ($4,63 \times 10^{-12}$ m/s), validando a maior contribuição da modificação com o Polímero Y (linear) na estabilização da bentonita. Em contraste, o GCL P-CaB-X6 resultou em uma condutividade hidráulica elevada ($4,44 \times 10^{-8}$ m/s), sugerindo que a modificação exclusiva com o Polímero X (reticulado) não é reativo na solução de CaCl_2 500mM.
- O GCL P-CaB-Y6 demonstrou ser menos suscetível à degradação iônica do que as bentonitas sódicas modificadas, alcançando o valor de condutividade hidráulica mais baixo ($4,63 \times 10^{-12}$ m/s). Embora os GCLs NaB modificados (P/P2-NaB-X3Y3) tenham apresentado uma ordem de grandeza mais elevada (10^{-11} m/s), eles se mostraram eficazes com a solução de CaCl_2 500mM mesmo após 140 dias de ensaio.
- A eluição de polímeros é um fator crítico, e a taxa de perda polimérica influencia diretamente no desempenho hidráulico a longo prazo. A combinação de polímeros lineares e reticulados (X3Y3) resultou em maior retenção de polímero quando comparada ao uso isolado do reticulado, indicando que o polímero linear contribui para a estabilidade do sistema.
- Os GCLs FG-NaB (bentonita sódica fina granular) e CG-CaB foram os geocompostos mais sensíveis à solução de CaCl_2 500mM. O CaCl_2 500mM provocou uma alteração fundamental e completa de sua mineralogia de troca iônica, reduzindo a concentração N^+ à nulidade com troca completa por Ca^{2+} , em comparação ao mesmo material em água DI.

- A investigação química realizada nos GCLs pós ensaio indicou que os materiais com bentonita em pó (P-CaB, P/P2-NaB e P-CaB-X3Y3) apresentaram menor suscetibilidade à troca catiônica e à substituição do N^+ pelo Ca^{2+} proveniente da solução permeante. Este comportamento sugere que a microestrutura mais compacta ou a maior área superficial da bentonita em pó pode ter dificultado a difusão e o acesso dos cátions Ca^{2+} aos sítios de troca.
- A análise microvisual de GCLs permeados com a solução de cloreto de cálcio revelou a formação de caminhos preferenciais de fluxo, especialmente ao longo dos feixes de agulhamento, em poros intergranulares maiores e a através dutos oriundo da movimentação de cristais de polímeros não hidratados no interior da massa de bentonita. Esse fenômeno, acompanhado da supressão do inchamento em meios de alta força iônica, resultou na degradação da capacidade de barreira em tempos notavelmente curtos para ensaios de condutividade hidráulica em GCLs de bentonitas granulares.
- A granulometria e a estrutura do gel polimérico são os parâmetros mais importantes para o projeto de GCLs em ambientes de alta força iônica e maior concentração de cátions divalentes. Bentonitas em pó com polímeros de cadeia linear oferecem o melhor desempenho hidráulico, promovendo maior retenção, estabilidade do gel e resistência química de forma durável e confiável.

Para aplicações em sistemas de contenção sujeitos a líquidos agressivos com alta força iônica, a escolha criteriosa da granulometria da bentonita e do tipo de polímero incorporado é fundamental. Bentonitas com granulometria fina ($D_{50} < 0,1$ mm) demonstraram um desempenho hidráulico mais estável e confiável, inclusive em comparação com materiais com maior teor de montmorilonita, o que evidencia que a textura tem uma influência mais relevante do que a mineralogia isoladamente. A incorporação de polímeros lineares se mostrou mais recomendada, pois eles promovem maior retenção, formação de redes viscosas e estáveis, e resistência química a solução de cloreto de cálcio. Em contraste, o uso exclusivo de polímeros reticulados deve ser evitado em meios com alta concentração de cátions divalentes, devido à sua tendência a colapso estrutural e eluição elevada, que compromete a função da barreira.

Sendo assim, a granulometria e a estrutura do hidrogel polimérico devem ser considerados parâmetros centrais no projeto de GCLs modificados, especialmente quando se busca manter condutividades hidráulicas extremamente baixas e duradouras em ambientes quimicamente agressivos

8 Correlação entre distribuição granulométrica e a condutividade hidráulica de GCLs em CaCl_2

8.1 Contexto

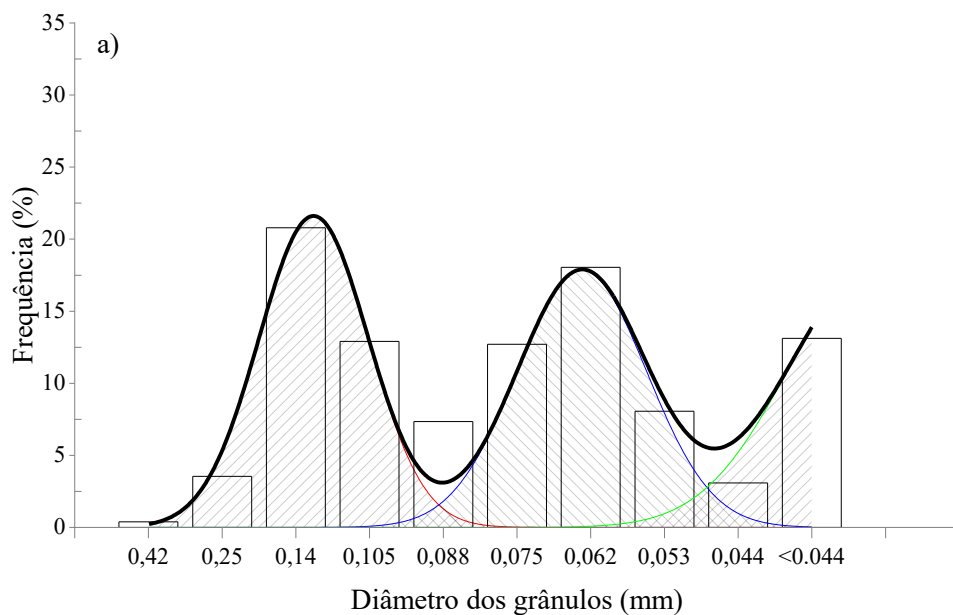
Com base nas evidências dos capítulos anteriores sobre a influência significativa da granulometria no desempenho hidráulico de GCLs sob alta força iônica, este capítulo aprofunda essa relação buscando uma descrição quantitativa. O objetivo é analisar estatisticamente a distribuição do tamanho dos grânulos das bentonitas (P-CaB, CG-CaB, FG-NaB) e correlacionar esses parâmetros com a condutividade hidráulica (k) observada nos ensaios com soluções de CaCl_2 . Utilizando histogramas de frequência, medidas estatísticas descritivas (média, moda, curtose) e modelos matemáticos de ajuste (como o modelo Chapman), investiga-se como métricas que combinam frequência e diâmetro das partículas, potencialmente acopladas ao Swell Index (SI), podem prever o comportamento hidráulico. A análise visa validar se a relação entre a frequência e o diâmetro das partículas, funciona como um indicador robusto da performance de GCLs em ambientes com cátions divalentes, oferecendo uma ferramenta para otimização de projeto baseada nas características físicas da bentonita.

8.2 Resultados e discussões

Os histogramas da Figura 8.1 apresentam a distribuição granulométrica das bentonitas presentes nos GCLs P-CaB, CG-CaB e FG-NaB, com as frequências relativas plotadas em função do diâmetro das partículas. Os picos das curvas de distribuição indicam as modas, correspondendo às faixas de tamanho de grão predominantes em cada amostra (EL-Sayed; Mostafa, 2014). A curva preta contínua representa a densidade total ajustada, obtida pela soma

ponderada de distribuições individuais, evidenciadas pelas curvas coloridas. Esse modelo composto permite identificar múltiplas populações granulométricas dentro de uma mesma amostra, refletindo sua heterogeneidade e auxiliando na análise estatística descritivas desses dados.

A amostra P-CaB apresenta uma distribuição trimodal assimétrica à direita, caracterizada por três faixas distintas de tamanho de grão, indicando uma composição heterogênea com múltiplas populações granulométricas. Já a amostra CG-CaB exibe uma distribuição bimodal assimétrica à esquerda, com predominância de grãos grossos, o que aponta para uma composição com dois grupos granulométricos bem definidos. Por sua vez, a amostra FG-NaB apresenta uma distribuição unimodal assimétrica à direita, concentrando-se majoritariamente em grânulos médios e finos, o que reflete uma composição granulométrica mais uniforme.



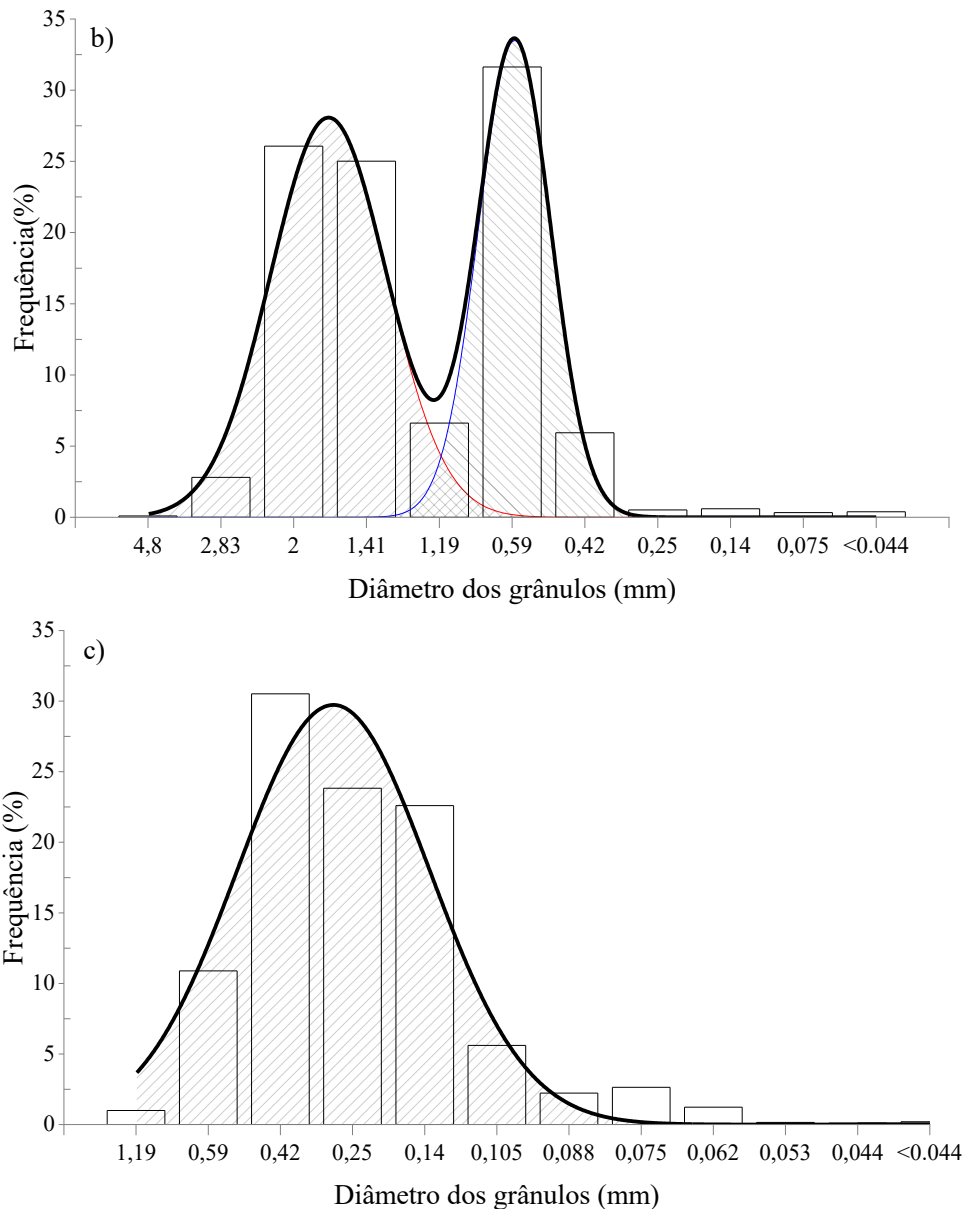


Figura 8.1 - Histograma da frequência retida de tamanho excessivo versus granulometria da bentonita: (a) P-CaB, (b) CG-CaB e (c) FG-NaB

Na Tabela 8.1 observa-se que a amostra CG-CaB possui a maior média (1,251 mm) e amplitude (4,757 mm), indicando uma distribuição mais grossa e heterogênea em relação às demais. Em contraste, a P-CaB apresenta valores significativamente menores de média (0,092 mm) e desvio padrão (0,050 mm), evidenciando uma distribuição mais fina e uniforme. A alta curtose dessa amostra (11,09), classificada como leptocúrtica, indica uma distribuição acentuadamente concentrada em torno da média, com caudas mais finas. A amostra FG-NaB apresenta curtose de 1,96, próxima da distribuição normal, sendo classificada como mesocúrtica, com simetria e dispersão moderadas. Já a CG-CaB apresenta curtose de 2,74, também considerada mesocúrtica, mas ligeiramente mais concentrada que a FG-NaB. A presença de

múltiplas modas em P-CaB e CG-CaB também confirma a natureza multimodal dessas amostras, revelando a coexistência de diferentes populações de tamanho de partícula, e ajuda a explicar o desempenho hidráulico dos GCLs.

Tabela 8.1 - Parâmetros estatísticos da distribuição granulométrica das amostras P-CaB, FG-NaB e CG-CaB

Diâmetro do granulo	P-CaB	CG-CaB	FG-NaB
Moda 1	0,14	2,00	0,42
Moda 2	0,062	0,59	-
Moda 3	<0,044	-	-
Mediana	0,075	0,59	0,25
Média	0,092	1,251	0,294
Desvio padrão	0,050	0,661	0,159
Variância	0,003	0,437	0,025
Amplitude	0,377	4,757	0,547
curtose	11,09	2,74	1,96

Os resultados dos ensaios de condutividade hidráulica e do SI dos GCLs P-CaB, CG-CaB e FG-NaB mostraram que há uma relação direta entre força iônica dos cátions presentes na solução (concentração de Ca^{2+}), a frequência, tamanho dos grânulos de bentonita e condutividade hidráulica. A partir dos resultados encontrados propôs-se um ajuste matemático aos dados experimentais. As curvas ajustadas para cada material seguem uma equação exponencial modelo Chapman, cujos parâmetros estão contidos na Figura 8.2. As variáveis dependentes da função de ajuste é a razão entre a concentração de cálcio, representada por $[\text{Ca}^{2+}]$ e o somatório da razão entre a frequência f_i e o diâmetro D_i dos grânulos de bentonita,

para todas as classes granulométricas i de 1 até n , representado por $\sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i}{D_i} \right)$.

Na Figura 8.2 o GCL P-CaB apresenta condutividade hidráulica inicial mais baixa (água DI e $[\text{Ca}^{2+}]=0$) e um crescimento lento com o aumento da concentração de Ca^{2+} , mantendo-se em valores mais baixos que o GCL de FG-NaB que inicia com valores de condutividade hidráulica (k) baixos (água DI e $[\text{Ca}^{2+}]=0$) e cresce mais rapidamente, estabilizando-se em valores elevados (k em CaCl_2 a 250 ou 500mM). O GCL P-CaB, com distribuição granulométrica mais fina e trimodal, apresentou os menores valores de condutividade hidráulica, atribuídos à predominância de partículas de pequeno diâmetro, que contribuem para a formação

de uma estrutura porosa mais densa e menos permeável. Por outro lado, o GCL FG-NaB, embora tenha exibido inicialmente uma baixa condutividade hidráulica mostrou-se sensível à presença de Ca^{2+} , indicando uma maior porosidade inicial e menor capacidade de inchamento, o que compromete sua eficácia como barreira hidráulica ao longo do tempo. A distribuição de frequência e o diâmetro predominante dos grãos exerceram influência direta sobre a organização da estrutura porosa do GCL. A distribuição mais uniformes, centradas em partículas finas, tendem a reduzir a condutividade hidráulica, como observado no GCL P-CaB. Em contraste, distribuições bimodais (CG-CaB) ou unimodais com frações grossas (FG-NaB) podem favorecer a formação de trajetórias preferenciais de fluxo, elevando os valores de k e diminuindo a eficiência da barreira hidráulica.

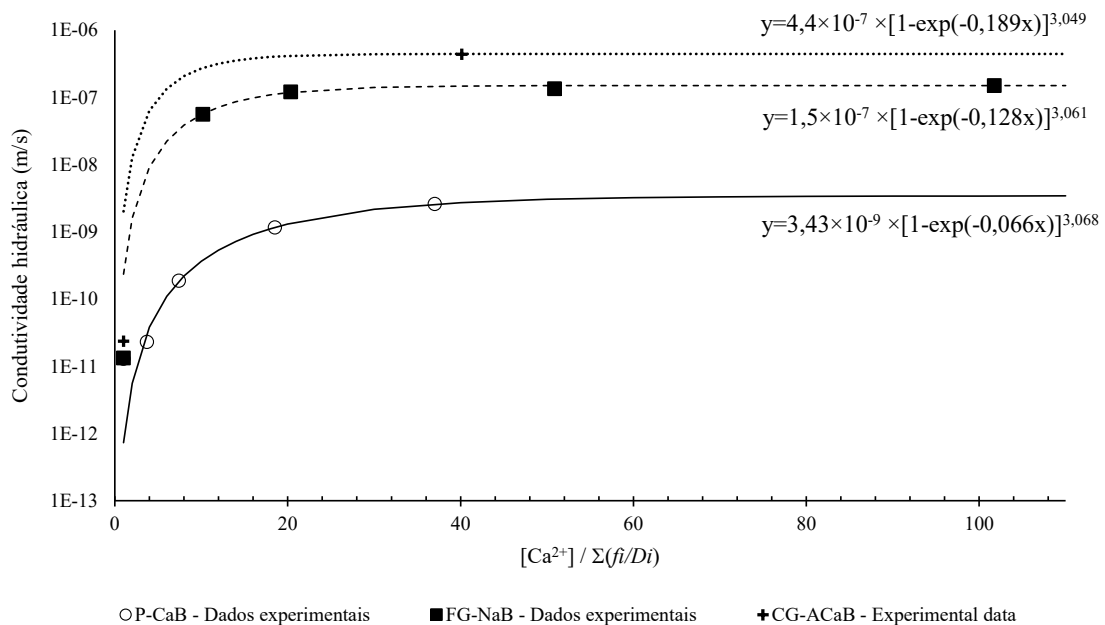


Figura 8.2 - Condutividade hidráulica de GCLs em função da razão entre a concentração de Ca^{2+} e a somatória da razão entre a frequência (f_i) e o diâmetro (D_i) dos grãos

Ao plotar os pontos experimentais referentes ao GCL CG-CaB junto as curvas de ajustes, mostradas na Figura 8.2, percebe-se que o ponto inicial (água DI) e o segundo ponto, correspondente à solução de CaCl_2 a 50 mM, apresentam comportamentos hidráulicos semelhantes aos de outros GCLs analisados, indicando que a tendência de ajuste da curva é compatível com a observada nos demais casos. A análise das curvas sugere que uma granulometria mais fina e bem distribuída favorece um desempenho hidráulico superior, refletido em menores valores de condutividade inicial e menor sensibilidade à presença de Ca^{2+}

na solução permeante. A fração composta FG-NaB apresenta uma sensibilidade mais precoce, com inflexão entre 3 e 5 no eixo horizontal, enquanto na P-CaB sofre essa mudança em uma faixa mais tardia, entre 5 e 10.

Embora a mineralogia seja reconhecidamente um fator importante, os dados obtidos indicam que, neste conjunto de amostras, a granulometria exerceu influência mais significativa sobre o comportamento hidráulico do que a composição mineralógica. Essa hipótese é reforçada pela comparação entre os GCLs P-CaB e CG-CaB, ambos contendo aproximadamente 51% de montmorilonita, mas apresentando desempenhos distintos, atribuíveis à diferença na distribuição granulométrica. Por outro lado, o GCL FG-NaB, apesar de possuir teor mais elevado de montmorilonita (86%), demonstrou comportamento hidráulico inferior comprado ao GCL P-CaB, relacionado à presença de partículas mais grossas e à distribuição menos favorável.

Portanto, a relação entre frequência e diâmetro das partículas se mostra um parâmetro-chave na previsão da performance hidráulica de bentonitas em aplicações geotécnicas, sobretudo em ambientes com soluções químicas agressivas contendo cátions divalentes.

Diversos estudos demonstraram a existência de uma correlação entre o SI e a condutividade hidráulica de bentonitas (Jo *et al.*, 2001; Kolstad; Benson; Edil, 2004; Guyonnet *et al.*, 2009; Chen; Benson; Edil, 2018; Li; Zhao; Tian, 2024). A influência da granulometria nesse comportamento também tem sido evidenciada por diferentes autores, considerando que a distribuição de partículas afeta diretamente o arranjo estrutural e as dimensões dos poros (EL-Sayed; Mostafa, 2014; Hmeid *et al.*, 2019; Hou; Chu; Benson, 2024; Tan *et al.*, 2024). Neste contexto, a relação entre o SI associada a frequência granulométrica é analisada de forma conjunta, visando avaliar seu potencial como indicador qualitativo da condutividade hidráulica.

A Figura 8.3 relaciona a condutividade hidráulica com os valores de SI obtidos para os GCL sem polímeros. Nota-se que a condutividade hidráulica dos GCLs aumente à medida que o SI diminui, uma vez que valores baixos de SI estão diretamente relacionados à composição química da solução de ensaio. No capítulo 7 foi possível observar que a condutividade hidráulica se reduz de forma não proporcional à concentração de Ca^{2+} . Ao atrelar esse comportamento com frequência granulométrica das bentonitas contidas nesses GCLS, nota-se que há uma

correlação muito forte ao levar em conta que a condutividade hidráulica pode ser descrita como

função do produto do SI pelo $\sum_{i=1}^n (f_i \cdot D_i)$.

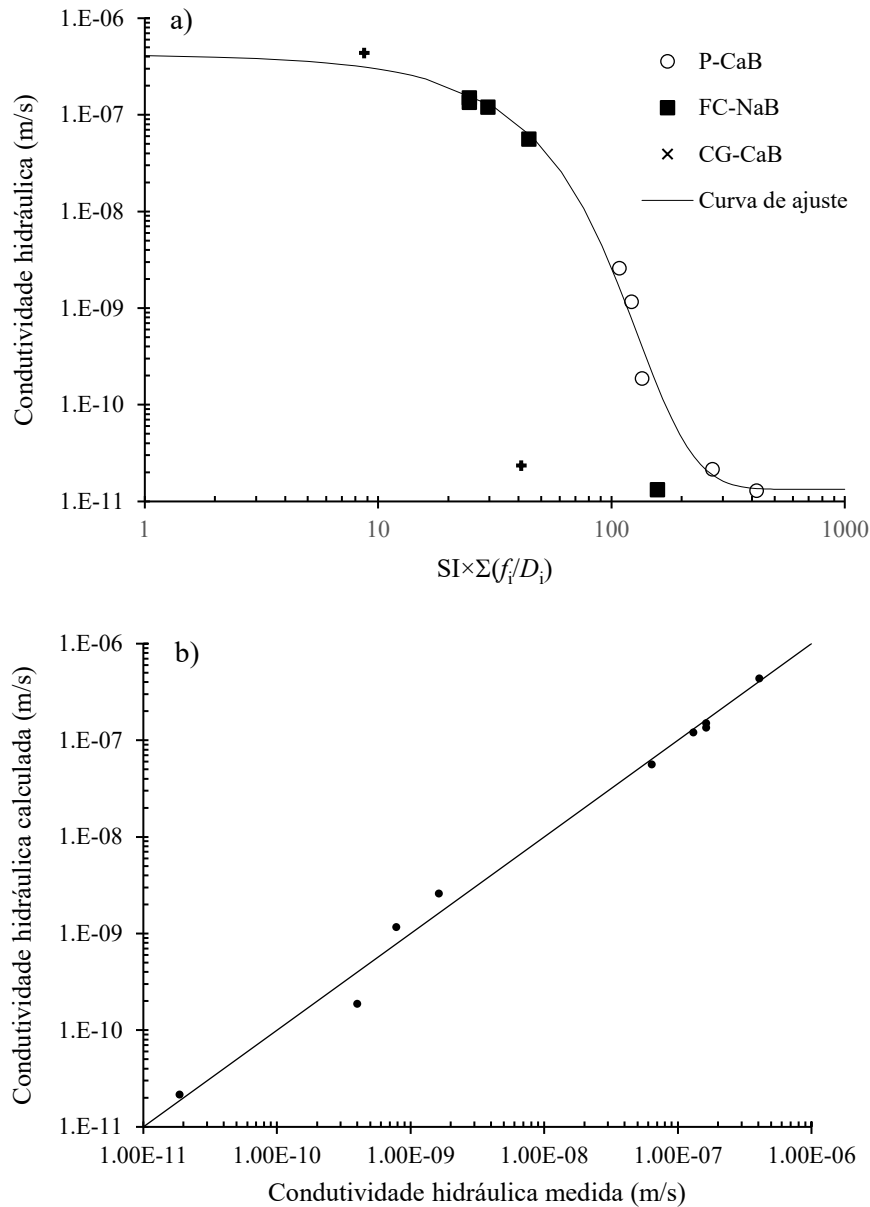


Figura 8.3 - Relação entre swell index e condutividade hidráulica

A análise da curva de ajuste apresentada no gráfico da Figura 8.3a evidencia uma regressão com comportamento sigmoidal entre a condutividade hidráulica (m/s) e a variável composta $SI \times \sum(f_i/D_i)$, refletindo uma resposta não linear do material frente à variável independente. Três regiões distintas podem ser identificadas ao longo da curva. Na região de platô superior (valores de $SI \times \sum(f_i/D_i)$ entre 1 e 20), a condutividade hidráulica permanece

elevada e relativamente constante, com valores na ordem de 10^{-6} a 10^{-7} m/s. Essa resposta é atribuída à influência predominante de bentonitas granuladas com distribuição de poros mais ampla, como observado nas amostras CG-CaB, nas quais o inchamento é limitado e a estrutura porosa permanece mais aberta. Em seguida, entre 20 e 50, observa-se a região de transição, caracterizada por um decaimento acentuado da condutividade em múltiplas ordens de magnitude, atingindo valores próximos a 10^{-9} m/s. Esse comportamento indica uma reorganização microestrutural associada à presença de partículas com distribuição unimodal centrada em 0,42 mm, cujos poros inicialmente mais abertos não são eficientemente obstruídos devido ao inchamento limitado da FG-NaB em todas as concentrações de CaCl_2 , resultando em maiores volumes de vazios e conseqüentes elevações nos valores de k .

Por fim, para valores de $\text{SI} \times \sum(f_i/D_i)$ superiores a 100, configura-se a região de platô inferior, onde a condutividade hidráulica estabiliza em níveis reduzidos, entre 10^{-10} e 10^{-11} m/s, refletindo a formação de uma barreira hidráulica eficiente, característica de sistemas com elevada estanquidade e baixa conectividade porosa. A maioria dos pontos experimentais de P-CaB, bem como parte dos dados de FC-NaB e CG-CaB submetidos ao ensaio com solução de CaCl_2 , ajustam-se satisfatoriamente à regressão modelada. Em contraste, os valores de condutividade obtidos nos ensaios conduzidos com água DI desviam-se significativamente da curva ajustada, apresentando condutividades ainda menores. Esse comportamento indica que, na ausência de íons capazes de promover trocas iônicas com a bentonita, a granulometria perde relevância, e o desempenho hidráulico é condicionado predominantemente ao inchamento da bentonita.

A Figura 8.3b de dispersão entre os valores medidos de condutividade hidráulica (k) e os valores calculados pela equação de regressão ajustada permite avaliar a eficácia do modelo proposto na representação dos dados experimentais. Observa-se que a maior parte dos pontos está distribuída ao longo da linha de 1:1, indicando uma boa correspondência entre os valores observados e previstos. A precisão da regressão é particularmente satisfatória em toda a faixa de variação, cobrindo aproximadamente cinco ordens de magnitude, o que reforça a robustez do modelo ajustado.

É importante destacar que os dados utilizados nessa avaliação excluem os valores obtidos a partir dos ensaios realizados com água DI. Dessa forma, a análise é restrita às nove amostras

ensaiadas com soluções de CaCl_2 nas três granulometrias distintas (CG-CaB, FC-NaB e P-CaB). A exclusão dos ensaios com DI se justifica pela incompatibilidade com o comportamento físico-químico descrito pela variável composta $\text{SI} \times \sum(f_i/D_i)$, uma vez que a ausência de íons Ca^{2+} livres impede as trocas catiônicas responsáveis pela evolução microestrutural considerada na regressão. Portanto, a regressão ajustada é válida e eficiente apenas para contextos em que há presença de íons em solução, como no caso das concentrações de CaCl_2 analisadas.

8.3 Considerações finais

Este capítulo aprofundou a análise da influência da granulometria no desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs), focando na correlação estatística entre a distribuição do tamanho dos grãos e a condutividade hidráulica (k) observada sob exposição a soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2). A investigação centrou-se nos GCLs sem adição de polímeros, utilizando bentonita cálcica ativada com sódio em pó (P-CaB) e granular grossa (CG-CaB), e bentonita sódica natural granular fina (FG-NaB). Foram avaliados parâmetros estatísticos descritivos da granulometria e proposto um modelo matemático correlacionando k com variáveis que incluem a concentração de cálcio ($[\text{Ca}^{2+}]$), a frequência (f_i) e o diâmetro (D_i) das partículas, e o Swell Index (SI). Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões são apresentadas:

- A análise estatística confirmou distribuições granulométricas distintas para as bentonitas: P-CaB (predominantemente fina, trimodal), CG-CaB (predominantemente grossa, bimodal) e FG-NaB (intermediária, unimodal).
- Foi estabelecida uma forte correlação exponencial (modelo Chapman) entre a condutividade hidráulica (k) e um parâmetro que combina a concentração de cálcio com a distribuição granulométrica (representada por $\sum(f_i/D_i)$). Os resultados indicam que uma granulometria mais fina (maior valor de $\sum(f_i/D_i)$) está associada a uma menor condutividade hidráulica e menor sensibilidade ao aumento da concentração de Ca^{2+} .
- Sob as condições testadas com CaCl_2 , a influência da granulometria no desempenho hidráulico mostrou-se mais significativa do que a da mineralogia (teor de montmorilonita), como evidenciado pela comparação entre P-CaB e CG-CaB

(mesma mineralogia, k diferente) e entre P-CaB e FG-NaB (mineralogia diferente, mas P-CaB com condutividade hidráulica (k) inferior apesar de menor teor de montmorilonita).

- Foi encontrada uma forte correlação sigmoideal entre a condutividade hidráulica (k) e a variável composta $SI \times \sum(fi/Di)$ para os ensaios realizados com soluções de $CaCl_2$. Este parâmetro combinado captura efetivamente a interação entre o potencial de inchamento (influenciado pela química via SI) e a estrutura física porosa (influenciada pela granulometria via $\sum(fi/Di)$) na determinação da permeabilidade em soluções iônicas.
- O modelo baseado em $SI \times \sum(fi/Di)$ demonstrou boa capacidade preditiva para a condutividade hidráulica (k) ao longo de várias ordens de magnitude nos ensaios com $CaCl_2$, validando seu potencial como ferramenta para estimar o desempenho.
- A correlação proposta não se aplica aos ensaios com água deionizada (DI), confirmando que sua validade está restrita a ambientes onde as interações iônicas (como troca catiônica e compressão da dupla camada difusa) são os mecanismos dominantes, superando o inchamento puramente osmótico.

Em suma, a análise estatística desenvolvida neste capítulo fornece uma ferramenta quantitativa que relaciona propriedades físicas mensuráveis da bentonita (distribuição granulométrica e swell index) ao seu desempenho hidráulico em soluções quimicamente agressivas contendo cátions divalentes. Os resultados reforçam o papel crítico da granulometria, particularmente a predominância de partículas finas, na otimização do projeto de GCLs destinados a operar em ambientes desafiadores.

9 Conclusões

Esta tese investigou a influência do tipo de bentonita e da adição de polímeros no desempenho hidráulico de geocompostos bentoníticos (GCLs) frente a lixiviados agressivos de mineração. O estudo comparou bentonitas cálcicas ativadas com sódio (CaB) e sódicas naturais (NaB), avaliando GCLs convencionais e compósitos polímero-bentonita (BPCs) modificados com polímeros de diferentes estruturas químicas (linear e/ou reticulado) e granulometrias (pó - P e P2, granular fina - FG, e granular grossa - CG). Foram utilizados diversos líquidos permeantes, incluindo água deionizada (DI), soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2) e hidróxido de sódio (NaOH), e lixiviados representativos de mineração (ouro, cobre, bauxita, zinco), caracterizados por pHs extremos e alta força iônica (I). O desempenho foi avaliado principalmente por ensaios de condutividade hidráulica (k) e índice de swell index (SI), complementados por análises mineralógicas (DRX), químicas (Capacidade Troca Catiônica-CTC e Adsorção de cátions), microestruturais e estatísticas. A influência da pré-hidratação também foi investigada. Com base nos resultados abrangentes obtidos, as seguintes conclusões principais são apresentadas:

- O GCL contendo CaB manteve condutividade hidráulica reduzida ($k \approx 10^{-11}$ m/s) quando permeado com lixiviado de cobre (pH=8 e I=89 mM) e lixiviado de bauxita (pH=14 e I=773 mM). Este comportamento é atribuído à estabilidade química da CaB e à presença de caulinita, que atua como componente estrutural estável.
- A condição de maior suscetibilidade da CaB (sem adição de polímero) foi observado em soluções com alta força iônica (I) e elevada concentração de cátions divalentes (Ca^{2+}). Nessas condições, a condutividade hidráulica

aumentou ($k > 10^{-9}$ m/s) em soluções de CaCl_2 500 mM (I 1500 mM) e em lixiviado de zinco.

- A NaB apresentou redução significativa na capacidade de inchamento e na estabilidade química quando exposta a lixiviados de elevada concentração cations e baixo pH, na ausência de prévia hidratação.
- Os GCLs com NaB não pré-hidratada apresentaram aumento na condutividade hidráulica ($k \approx 10^{-9}$ m/s) quando expostos a lixiviados de ouro in natura (pH=2,13 e I=840 mM) e a soluções de CaCl_2 . Esse aumento está associado à combinação de pH ácido e presença de cátions polivalentes (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+}), que reduzem o inchamento osmótico.
- A pré-hidratação com água DI foi determinante para a manutenção do desempenho da NaB em ambientes de elevada agressividade química. O GCL contendo NaB pré-hidratada (FG-NaB-B) manteve condutividade hidráulica da ordem de $k \approx 5 \times 10^{-11}$ m/s quando exposto ao lixiviado de ouro in natura.
- A modificação da bentonita cálcica ativada com sódio (CaB) brasileira com polímeros selecionados resultou em BPCs eficazes, capazes de manter baixa condutividade hidráulica mesmo sob exposição a lixiviados de mineração agressivos (ouro, bauxita, zinco, CaCl_2) onde GCLs convencionais, especialmente os de NaB não pré-hidratados, apresentaram perda acentuada da função de barreira.
- A bentonita CaB demonstrou maior estabilidade química inerente do que a NaB natural quando exposta diretamente (sem pré-hidratação) a certos lixiviados de pH extremo e alta força iônica (como bauxita e ouro in natura), mantendo uma condutividade hidráulica significativamente inferior. Isso sugere que a CaB pode ser uma alternativa viável em cenários específicos, oferecendo uma opção técnica à preferência pela NaB.
- A pré-hidratação com água limpa antes da exposição ao lixiviado agressivo mostrou-se um fator crítico e indispensável para garantir o desempenho de

GCLs à base de NaB (sem adição de polímero). Esta etapa permite a formação da estrutura de baixa permeabilidade proporcionada pela montmorilonita sódica, conferindo resistência ao subsequente ataque químico e iônico, sendo mais determinante que a massa por unidade de área (MB) em condições extremas.

- A adição de polímeros (BPCs) melhora o desempenho hidráulico em lixiviados agressivos primariamente pelo mecanismo de bloqueio físico dos poros intergranulares pelo hidrogel formado. Este mecanismo é mais resiliente às condições químicas adversas do que o inchamento osmótico da bentonita pura.
- A eficácia e compatibilidade de um polímero são estritamente dependentes da química específica do lixiviado. O polímero Y demonstrou elevada estabilidade em lixiviados complexos e com cátions divalentes; o polímero X foi excelente em baixa força iônica mas vulnerável a alta concentração de Ca^{2+} e pH ácido; o polímero Z foi quimicamente versátil, mas com ganhos de inchamento mais modestos. Misturas de polímeros não apresentaram sinergia clara no inchamento, mas podem oferecer vantagens em termos de estabilidade e retenção.
- A granulometria da bentonita emergiu como um fator dominante no controle da condutividade hidráulica (k) em soluções de alta força iônica (CaCl_2), muitas vezes superando a influência da mineralogia (teor de montmorilonita). Bentonitas em pó ($D_{50} < 0,1$ mm) consistentemente proporcionaram menor k e maior resistência à degradação em comparação com bentonitas granulares (FG e CG), devido ao melhor preenchimento dos poros quando o inchamento é suprimido.
- Foram estabelecidas correlações quantitativas robustas entre a condutividade hidráulica (k) e parâmetros físicos da bentonita para GCLs sem polímeros em soluções de CaCl_2 . Modelos baseados na concentração de Ca^{2+} e na distribuição granulométrica ($\sum(fi/Di)$), e especialmente no

parâmetro combinado $SI \times \sum(fi/Di)$, mostraram boa capacidade preditiva, confirmando a interação entre a resposta química (SI) e a estrutura física (granulometria).

- O Índice de Swell index (SI), embora funcional para avaliação qualitativa da compatibilidade química e potencial formação de gel, não é um preditor direto e consistente da condutividade hidráulica (k) final de BPCs em lixiviados agressivos. BPCs podem manter baixa permeabilidade ($k < 5 \times 10^{-11}$ m/s) mesmo com valores de SI inferiores ao critério de 24 mL/2g, devido ao mecanismo de bloqueio de poros pelo hidrogel.
- A eluição de polímeros representa um risco significativo para o desempenho a longo prazo dos BPCs, especialmente para polímeros lineares em contato com soluções que suprimem o inchamento da bentonita e/ou na presença de caminhos preferenciais (como agulhamento). A taxa de eluição, influenciada pelo tipo de polímero e pela química da solução, correlaciona-se com o aumento da condutividade hidráulica.
- O projeto de GCLs e BPCs para contenção de lixiviados de mineração agressivos deve ser multifatorial, considerando: a granulometria da bentonita, o tipo de bentonita (CaB ou NaB), a necessidade crítica de pré-hidratação para NaB, a seleção de polímeros com base na compatibilidade química específica com o lixiviado, e o potencial de eluição a longo prazo, além da estrutura do GCL.

Em suma, esta tese demonstra que a bentonita cálcica ativada com sódio (CaB), especialmente quando modificada com polímeros apropriados e utilizada em granulometria fina, representa uma alternativa funcional e de elevado desempenho para GCLs em aplicações de mineração com condições geoambientais complexas. A investigação elucidou os mecanismos complexos que governam o desempenho dessas barreiras, destacando a importância da granulometria e da pré-hidratação, e fornece subsídios para a seleção e projeto otimizado de GCLs e BPCs para contenção segura de resíduos perigosos.

Referências

- Abdelaal, F.B., Rowe, R.K., Smith, M., Thiel, R., 2011. Oit depletion in HDPE geomembranes used in contact with solutions having very high and low ph. PAn-Am CGS Geotechnical Conference.
- Acikel, A.S., Gates, W.P., Singh, R.M., Bouazza, A., Rowe, R.K., 2018. Insufficient initial hydration of GCLs from some subgrades: Factors and causes. *Geotextiles and Geomembranes* 46, 770–781. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2018.06.007>
- Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E., Olu-Owolabi, B.I., 2006. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 134, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.056>
- Ali, M.A., Bouazza, A., Singh, R.M., Gates, W.P., Rowe, R.K., 2016. Thermal conductivity of geosynthetic clay liners. *Can. Geotech. J.* 53, 1510–1521. <https://doi.org/10.1139/cgj-2015-0585>
- Alzamel, M., Fall, M., Haruna, S., 2022. Swelling ability and behaviour of bentonite-based materials for deep repository engineered barrier systems: Influence of physical, chemical and thermal factors. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 14, 689–702. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2021.11.009>
- AMN, 2017. Sumário Mineral.
- Anderson, R., Rayhani, M.T., Rowe, R.K., 2012. Laboratory investigation of GCL hydration from clayey sand subsoil. *Geotextiles and Geomembranes* 31, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2011.10.005>
- Antunes, M.L.P., Jesus, C.P.C., Russo, A.C., Coelho, A.C.V., 2010. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA VERMELHA, RESÍDUO DA BAUXITA, ATIVADA POR TRATAMENTO TÉRMICO.
- Ashmawy, A.K., El-Hajji, D., Sotelo, N., Muhammad, N., 2002. Hydraulic Performance of Untreated and Polymer-Treated Bentonite in Inorganic Landfill Leachates. *Clays and clay miner.* 50. <https://doi.org/10.1346/000986002320679288>
- Bahranowski, K., Klimek, A., Gawęł, A., Serwicka, E.M., 2021. Rehydration Driven Na-Activation of Bentonite—Evolution of the Clay Structure and Composition. *Materials* 14, 7622. <https://doi.org/10.3390/ma14247622>
- Barba, C., Montané, D., Rinaudo, M., Farriol, X., 2002. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (Y) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and Y synthesis. *Cellulose* 9, 319–326. <https://doi.org/10.1023/A:1021184509189>
- Barclay, C., Wireko, C., 2022. Effects of Hydration of Geosynthetic Clay Liners (GCLs) with Groundwater on their Hydraulic Performance.
- Barclay, C.S., Abichou, T., 2025. Effect of Bentonite Granule Size Distribution on Hydraulic

- Conductivity of Laboratory Prepared Geosynthetic Clay Liners, in: Geoenvironmental Engineering. Presented at the Geo-EnvironMeet 2025, American Society of Civil Engineers, Louisville, Kentucky, pp. 26–37. <https://doi.org/10.1061/9780784485880.003>
- Bareither, C.A., Zadeh, S.G., Conzelmann, J., Scalia Iv, J., Shackelford, C.D., 2017. Evaluation of mechanical and hydraulic properties of geosynthetic clay liners for mining applications. Proceedings of the Tailings and Mine Waste Conference 2017 (TMW 2017).
- Benson, C.H., Ören, A.H., Gates, W.P., 2010. Hydraulic conductivity of two geosynthetic clay liners permeated with a hyperalkaline solution. *Geotextiles and Geomembranes* 28, 206–218. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.10.002>
- Benson, C.H., Thorstad, P.A., Jo, H.-Y., Rock, S.A., 2007. Hydraulic Performance of Geosynthetic Clay Liners in a Landfill Final Cover. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 133, 814–827. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2007\)133:7\(814\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2007)133:7(814))
- Biswal, D.R., Singh, R.P., 2004. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers* 57, 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.020>
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., 2003. *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*.
- Bouazza, A., 2002. Geosynthetic clay liners. *Geotextiles and Geomembranes* 20, 3–17. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(01\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(01)00025-5)
- Bouazza, A., Vangpaisal, T., 2007. Gas permeability of GCLs: effect of poor distribution of needle-punched fibres. *Geosynthetics International* 14, 248–252. <https://doi.org/10.1680/gein.2007.14.4.248>
- Bouazza, A., Zornberg, J., McCartney, J.S., Singh, R.M., 2013. Unsaturated geotechnics applied to geoenvironmental engineering problems involving geosynthetics. *Engineering Geology* 165, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.11.018>
- Boylu, F., 2011. Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite. *Applied Clay Science* 52, 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.005>
- Breen, C., 1999. The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. *Applied Clay Science* 15, 187–219. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00024-1)
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 21–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Burgardt, V.C.F., Züge, L.C.B., De Bonna Sartor, G., Waszczyński, N., Silveira, J.L.M., Haminiuk, C.W.I., 2015. The addition of carboxymethylcellulose in caseinomacropptide acid gels: Rheological, optical and microstructural characteristics. *Food Hydrocolloids* 49, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.03.005>
- Callister, J.W.D., 2022. *Ciencias E Engenharia De Materiais – Uma Introducao*, 10th ed. Ltc-Livros Tecnicos E Cientificos Editora Lda, RIO DE JANEIRO, RJ.
- Carmo, A.L.V., Angélica, R.S., Paz, S.P.A., 2021. Ageing characteristics related to cation

- exchange and interlayer spacing of some Brazilian bentonites. *Heliyon* 7, e06192. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06192>
- Chai, J., Sari, K., Hino, T., 2013. Effect of type of leachate on self-healing capacity of geosynthetic clay liner. *Jioshinsetikkusu Rombunshu (Geosynthetics Engineering Journal)* 28, 93–98. <https://doi.org/10.5030/jcigsjournal.28.93>
- Chai, J.-C., Prongmanee, N., 2020. Barrier properties of a geosynthetic clay liner using polymerized sodium bentonite. *Geotextiles and Geomembranes* 48, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2019.12.010>
- Chaney, R., Angle, J.S., Baker, A.J.M., Li, Y.M., 1998. Method for phytomining of nickel, cobalt and other metals from soil.
- Chen, J., Gustitus, S.A., Benson, C.H., 2021. Using Bentonite-Polymer Composite Geosynthetic Clay Liners to Contain Coal Combustion Product Leachates.
- Chen, J., Salihoglu, H., Benson, C.H., Likos, W.J., Edil, T.B., 2019. Hydraulic Conductivity of Bentonite–Polymer Composite Geosynthetic Clay Liners Permeated with Coal Combustion Product Leachates. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 145, 04019038. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002105](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002105)
- Chen, J.N., Benson, C.H., Edil, T.B., 2018. Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners with Sodium Bentonite to Coal Combustion Product Leachates. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 144, 04018008. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001844](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001844)
- Chen, X., Tan, Y., Chen, J., Peng, D., Huang, T., Meng, C., 2024. Hydraulic conductivity and multi-scale pore structure of polymer-enhanced geosynthetic clay liners permeated with bauxite liquors. *Geotextiles and Geomembranes* 52, 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2023.09.004>
- Chen, X., Tan, Y., Copeland, T., Chen, J., Peng, D., Huang, T., 2023. Polymer elution and hydraulic conductivity of polymer-bentonite geosynthetic clay liners to bauxite liquors. *Applied Clay Science* 242, 107039. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107039>
- Chenu, C., Guérif, J., 1991. Mechanical Strength of Clay Minerals as Influenced by an Adsorbed Polysaccharide. *Soil Science Soc of Amer J* 55, 1076–1080. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500040030x>
- Chevrier, B., Cazaux, D., Didier, G., Gamet, M., Guyonnet, D., 2012. Influence of subgrade, temperature and confining pressure on GCL hydration. *Geotextiles and Geomembranes* 33, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2012.02.003>
- Cui, Q., Chen, B., 2023. Review of polymer-amended bentonite: Categories, mechanism, modification processes and application in barriers for isolating contaminants. *Applied Clay Science* 235, 106869. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106869>
- Demir Sürer, A.İ., Özdamar Kul, T., Hakan Ören, A., 2024. Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners to trona ash leachate: Effects of mass per unit area, bundles of fiber existence, and prehydration conditions. *Waste Management* 174, 351–361. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.033>

- Deng, Y., Dixon, J.B., White, G.N., Loeppert, R.H., Juo, A.S.R., 2006. Bonding between polyacrylamide and smectite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 281, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.030>
- Di Emidio, G., Mazzieri, F., Verastegui-Flores, R.-D., Van Impe, W., Bezuijen, A., 2015. Polymer-treated bentonite clay for chemical-resistant geosynthetic clay liners. *Geosynthetics International* 22, 125–137. <https://doi.org/10.1680/gein.14.00036>
- Di Emidio, G., Van Impe, W.F., Flores, R.D.V., 2011. Advances in Geosynthetic Clay Liners: Polymer Enhanced Clays, in: *Geo-Frontiers 2011. Presented at the Geo-Frontiers Congress 2011, American Society of Civil Engineers, Dallas, Texas, United States*, pp. 1931–1940. [https://doi.org/10.1061/41165\(397\)197](https://doi.org/10.1061/41165(397)197)
- Di Emidio, G., Verastegui-Flores, R.D., Mazzieri, F., Dominijanni, A., 2017. Modified clays for barriers: a review. *Innov. Infrastruct. Solut.* 2, 47. <https://doi.org/10.1007/s41062-017-0073-8>
- Dohrmann, R., 2006. Cation exchange capacity methodology II: A modified silver–thiourea method. *Applied Clay Science* 34, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.009>
- Donovan, M.S., Valorio, R., Gebka, B., 2017. Polymer Enhanced Geosynthetic Clay Liners for Bauxite Storage. 35th International Conference and Exhibition of ICSOBA.
- Donovan, M.S., Valorio, R.S., Gebka, B., 2016. Polymer Enhanced Geosynthetic Clay Liners for Extreme Leachate Chemistries. EuroGeo6 Conference.
- Du, Y.-J., Fan, R.D., Liu, S.Y., Reddy, K.R., Jin, F., 2015. Workability, compressibility and hydraulic conductivity of zeolite-amended clayey soil/calcium-bentonite backfills for slurry-trench cutoff walls. *Engineering Geology* 195, 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.06.020>
- Du, Y.-J., Shen, S.-Q., Tian, K., Yang, Y.-L., 2021. Effect of Polymer Amendment on Hydraulic Conductivity of Bentonite in Calcium Chloride Solutions. *J. Mater. Civ. Eng.* 33, 04020452. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003518](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003518)
- Du, Y.-J., Yang, Y.-L., Fan, R.-D., Wang, F., 2016. Effects of phosphate dispersants on the liquid limit, sediment volume and apparent viscosity of clayey soil/calcium-bentonite slurry wall backfills. *KSCE Journal of Civil Engineering* 20, 670–678. <https://doi.org/10.1007/s12205-015-0567-x>
- Egloffstein, T.A., 2001. Natural bentonites Influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs\$.
- Elbasuney, S., 2017. Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles. *Applied Surface Science* 409, 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.013>
- EL-Sayed, S.A., Mostafa, M.E., 2014. Analysis of Grain Size Statistic and Particle Size Distribution of Biomass Powders. *Waste Biomass Valor* 5, 1005–1018. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9308-5>
- Emidio, G.D., 2010. Hydraulic and Chemico-Osmotic Performance of Polymer Treated Clays (doctoral thesis). Universiteit Gent, Belgium.

- Endell, K., Hoffmann, U., 1936. Electrochemical hardening of clay soils. 1st International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering (Harvard).
- Fakhreeva, A.V., Gusakov, V.N., Voloshin, A.I., Tomilov, Yu.V., Nifant'ev, N.E., Dokichev, V.A., 2016. Effect of sodium-carboxymethylcellulose on inhibition of scaling by calcium carbonate and sulfate. *Russ J Appl Chem* 89, 1955–1959. <https://doi.org/10.1134/S1070427216120053>
- Fan, J., Rowe, R.K., 2023. Effect of geosynthetic component characteristics on the potential for GCL internal erosion. *Geotextiles and Geomembranes* 51, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2023.03.006>
- Fan, R.-D., Reddy, K.R., Yang, Y.-L., Du, Y.-J., 2020. Index Properties, Hydraulic Conductivity and Contaminant-Compatibility of Y-Treated Sodium Activated Calcium Bentonite. *IJERPH* 17, 1863. <https://doi.org/10.3390/ijerph17061863>
- Feng, S.-J., Chang, J.-Y., Chen, H.-X., Shen, Y., Shi, J.-L., 2020. Shear strength and failure mechanism of needle-punched geosynthetic clay liner. *Geotextiles and Geomembranes* 48, 962–972. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2020.08.003>
- Fleer, G.J., Stuart, M.A.C., Scheutjens, J.M.H.M., Cosgrove, T., Vincent, B., 1998. *Polymers at Interfaces*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2130-9>
- Gandhi, G.N., Sivakumar Babu, G.L., Santhosh, G.L., 2016. Evaluation of engineered barrier system for hazardous waste disposal - A case study. *JGS Special Publication* 2, 54–61. <https://doi.org/10.3208/jgssp.KL-5>
- Gates, W.P., Bordallo, H.N., Aldridge, L.P., Seydel, T., Jacobsen, H., Marry, V., Churchman, G.J., 2012. Neutron Time-of-Flight Quantification of Water Desorption Isotherms of Montmorillonite. *J. Phys. Chem. C* 116, 5558–5570. <https://doi.org/10.1021/jp2072815>
- Gates, W.P., Bouazza, A., Churchman, G.J., 2009. Bentonite Clay Keeps Pollutants at Bay. *Elements* 5, 105–110. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.105>
- Gates, W.P., Dumadah, G., Bouazza, A., 2018. Micro X-ray visualisation of the interaction of geosynthetic clay liner components after partial hydration. *Geotextiles and Geomembranes* 46, 739–747. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2018.07.006>
- Geng, W., 2018. *Assessing the Performance of Polymer-Bentonite Mixtures for Hydraulic Barrier Applications (Thesis)*. WISCONSIN-MADISON, United States of America.
- Geng, W., Likos, W.J., Benson, C.H., 2016. Viscosity of Polymer-Modified Bentonite as a Hydraulic Performance Index, in: *Geo-Chicago 2016*. Presented at the Geo-Chicago 2016, American Society of Civil Engineers, Chicago, Illinois, pp. 498–507. <https://doi.org/10.1061/9780784480144.049>
- Geng, W., Salihoglu, H., Likos, W.J., Benson, C.H., 2024. Index tests for geosynthetic clay liners containing bentonite–polymer composites. *Environmental Geotechnics* 11, 112–123. <https://doi.org/10.1680/jenge.22.00072>
- Ghazizadeh, S., Bareither, C.A., Scalia, J., Shackelford, C.D., 2018. *Synthetic Mining Solutions*

- for Laboratory Testing of Geosynthetic Clay Liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 144, 06018011. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001953](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001953)
- Gooch, J.W. (Ed.), 2011. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8>
- GSI, 2019. *Test Methods, Required Properties, and Testing Frequencies of Geosynthetic Clay Liners (GCLs)*. Geosynthetic Institute.
- Guarena, N., Dominijanni, A., Manassero, M., 2024. Pore-scale mechanisms underlying the behavior of enhanced bentonites exposed to aggressive inorganic solutions. *Applied Clay Science* 251, 107318. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107318>
- Guo, Z., Guan, J., Ren, Z., Gao, H., Li, P., 2023. The Effect of Rich Synthetic Copper-rich Solution on Anti-seepage Dense Pre-hydration Geosynthetic Clay Liner. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 38, 796–802. <https://doi.org/10.1007/s11595-023-2761-x>
- Guyonnet, D., Gaucher, E., Gaboriau, H., Pons, C.-H., Clinard, C., Norotte, V., Didier, G., 2005. Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate: Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 740–749. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:6\(740\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:6(740))
- Guyonnet, D., Touze-Foltz, N., Norotte, V., Pothier, C., Didier, G., Gailhanou, H., Blanc, P., Warmont, F., 2009. Performance-based indicators for controlling geosynthetic clay liners in landfill applications. *Geotextiles and Geomembranes* 27, 321–331. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.02.002>
- Haase, H., 2017. *Multiscale analysis of clay-polymer composites for geoenvironmental applications (Dissertation)*. Ruhr-Universität Bochum, Bochum.
- Heim, D., 1990. *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. Enke, Stuttgart.
- Hmeid, H.A., Akodad, M., Aalaoul, M., Baghour, M., Moumen, A., Skalli, A., Daoudi, L., 2019. Particle size distribution and statistic analysis of the grain size messinian bentonite from the kert bassin (northern Morocco). *Materials Today: Proceedings* 13, 505–514. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.007>
- Hornsey, W.P., Scheirs, J., Gates, W.P., Bouazza, A., 2010. The impact of mining solutions/liquors on geosynthetics. *Geotextiles and Geomembranes* 28, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.10.008>
- Hosney, M.S., Rowe, R.K., 2014. Performance of three GCLs used for covering gold mine tailings for 4 years under field and laboratory exposure conditions. *Geosynthetics International* 21, 197–212. <https://doi.org/10.1680/gein.14.00009>
- Hou, J., Chu, C., Benson, C.H., 2024. Evaluating the impact of bentonite granule size distribution and swelling on the hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *E3S Web Conf.* 569, 14003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202456914003>
- Hou, J., Sun, R., Benson, C.H., 2023. Hydrodynamic assessment of bentonite granule size and granule swelling on hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *Geotextiles and*

- Geomembranes 51, 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2023.05.002>
- Ibrahim, A.A., Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Al-Shemy, M.T., 2011. Utilization of carboxymethyl cellulose based on bean hulls as chelating agent. Synthesis, characterization and biological activity. *Carbohydrate Polymers* 83, 94–115. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.026>
- Inyang, H.I., Bae, S., 2005. Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays. *Chemosphere* 58, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.090>
- Inyang, H.I., Bae, S., 2004. Estimation of Polyethylene Oxide Polymer Train and Loop Densities on Contaminant Barrier Materials. *J. Environ. Eng.* 130, 896–905. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:8\(896\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:8(896))
- Jasmund, K., 1993. *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Dietrich Steinkopff, Heidelberg.
- Jia-Kai, C., Liang-Xiong, X., Yi-Xin, Y., Mulati, D., Shuai, Z., Liang-Tong, Z., Yun-Min, C., Bate, B., 2023. Polymer-modified bentonites with low hydraulic conductivity and improved chemical compatibility as barriers for Cu²⁺ containment. *Acta Geotech.* 18, 1629–1649. <https://doi.org/10.1007/s11440-022-01686-3>
- Jo, H.Y., Benson, C.H., Shackelford, C.D., Lee, J.-M., Edil, T.B., 2005. Long-Term Hydraulic Conductivity of a Geosynthetic Clay Liner Permeated with Inorganic Salt Solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 405–417. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:4\(405\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:4(405))
- Jo, H.Y., Katsumi, T., Benson, C.H., Edil, T.B., 2001. Hydraulic Conductivity and Swelling of Nonprehydrated GCLs Permeated with Single-Species Salt Solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 127, 557–567. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2001\)127:7\(557\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2001)127:7(557))
- Karakuş, Y., Taşkesti, B.E., Ören, A.H., 2022. Combined influence of subsoil water content and mass per unit area on cation exchange behavior of geosynthetic clay liners. *Geotextiles and Geomembranes* 50, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2021.10.002>
- Kashir, M., Yanful, E.K., 2001. Hydraulic conductivity of bentonite permeated with acid mine drainage. *Can. Geotech. J.* 38, 1034–1048. <https://doi.org/10.1139/t01-027>
- Katsumi, T., Ishimori, H., Ogawa, A., Maruyama, S., Fukagawa, R., 2008. Effects of Water Content Distribution on Hydraulic Conductivity of Prehydrated GCLS against Calcium Chloride Solutions. *Soils and Foundations* 48, 407–417. <https://doi.org/10.3208/sandf.48.407>
- Keerthana, S., Arnepalli, D.N., 2022. Hydraulic Performance of Polymer-Modified Bentonites for Development of Modern Geosynthetic Clay Liners: A Review. *Int. J. of Geosynth. and Ground Eng.* 8, 24. <https://doi.org/10.1007/s40891-022-00368-0>
- Keerthana, S., Singh, Y., Arnepalli, D.N., 2022. Experimental investigation on index properties of polymerized clays. *ISSMGE*. <https://doi.org/10.53243/ICEG2023-192>

- Klenina, O.V., Lebedeva, L.G., 1983. Viscometric properties of dilute solutions of hydrolyzed polyacrylamide. *Polymer Science U.S.S.R.* 25, 2380–2389. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(83\)90171-5](https://doi.org/10.1016/0032-3950(83)90171-5)
- Koerner, R.M., 2005. *Designing with geosynthetics*, 5th ed. ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Kolstad, D.C., Benson, C.H., Edil, T.B., 2006. Errata for “Hydraulic Conductivity and Swell of Nonprehydrated Geosynthetic Clay Liners Permeated with Multispecies Inorganic Solutions” by D. Kolstad, C. Benson, and T. Edil. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 132, 962–962. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2006\)132:7\(962\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:7(962))
- Kolstad, D.C., Benson, C.H., Edil, T.B., 2004. Hydraulic Conductivity and Swell of Nonprehydrated Geosynthetic Clay Liners Permeated with Multispecies Inorganic Solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 130, 1236–1249. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2004\)130:12\(1236\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:12(1236))
- Laird, D.A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.01.009>
- Laird, D.A., 1997. Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces: *Soil Science* 162, 826–832. <https://doi.org/10.1097/00010694-199711000-00006>
- Lange, K., Rowe, R.K., Jamieson, H., 2007. Metal retention in geosynthetic clay liners following permeation by different mining solutions. *Geosynthetics International* 14, 178–187. <https://doi.org/10.1680/gein.2007.14.3.178>
- Lange, K., Rowe, R.K., Jamieson, H., Flemming, R.L., Lanzirotti, A., 2010. Characterization of geosynthetic clay liner bentonite using micro-analytical methods. *Applied Geochemistry* 25, 1056–1069. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.04.011>
- Lebedenko, F., Plée, D., 1988. Some considerations on the ageing of Na₂CO₃-activated bentonites. *Applied Clay Science* 3, 1–10. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(88\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0169-1317(88)90002-6)
- Lee, J.-M., Shackelford, C.D., 2005. Impact of Bentonite Quality on Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 64–77. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:1\(64\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:1(64))
- Lee, J.-M., Shackelford, C.D., Benson, C.H., Jo, H.-Y., Edil, T.B., 2005. Correlating Index Properties and Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 131, 1319–1329. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2005\)131:11\(1319\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:11(1319))
- Leme, P.B., Morelli, M.R., Luz, A.P., 2024. Effect of calcium and sodium-activated bentonites as waterproofing additives in polymer-modified cement mortars. *Cerâmica* 70, eWZHL2135. <https://doi.org/10.1590/wzhl2135>
- Lepsch, I.F., 2021. *19 lições de pedologia*, 2nd ed. Oficina de Textos, São Paulo, SP.
- Li, D., Jiang, Z., Tian, K., Ji, R., 2025. Estimation of the hydraulic conductivity of bentonite–polymer GCLs with machine learning techniques. *Environmental Geotechnics* 12, 433–451. <https://doi.org/10.1680/jenge.24.00002>

- Li, D., Zhao, H., Tian, K., 2024. Hydraulic conductivity of bentonite-polymer geosynthetic clay liners to aggressive solid waste leachates. *Geotextiles and Geomembranes* 52, 900–911. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2024.05.006>
- Li, Q., Chen, J., Benson, C.H., Peng, D., 2021. Hydraulic conductivity of bentonite-polymer composite geosynthetic clay liners permeated with bauxite liquor. *Geotextiles and Geomembranes* 49, 420–429. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2020.10.015>
- Li, Q., Peng, D., Wu, Z., Huang, T., 2020. Attenuation of Cr/Pb in bauxite leachates by bentonite–polymer composite geosynthetic clay liners. *RSC Adv.* 10, 44672–44678. <https://doi.org/10.1039/D0RA06921C>
- Li, W., Sun, B., Wu, P., 2009. Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 78, 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.05.002>
- Liang, S., Chen, X., Chen, J., Peng, D., Wang, Z., Meng, C., 2024. Hydraulic conductivity of polymer-enhanced bentonite geosynthetic clay liners to coal gangue leachate. *Environmental Technology & Innovation* 34, 103574. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103574>
- Low, P.F., Mitchell, J.K., Sposito, G., Olphen, H.V., Güven, N., Pollastro, R.M., Mumpton, F.A. (Eds.), 1992. *Clay-Water Interface and its Rheological Implications*. Clay Minerals Society. <https://doi.org/10.1346/CMS-WLS-4>
- Lupo, J.F., Morrison, K.F., 2007. Geosynthetic design and construction approaches in the mining industry. *Geotextiles and Geomembranes* 25, 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2006.07.003>
- Machado, M.C.P., Langbehn, J.T., Oliveira, C.M., Elyseu, F., Cargnin, M., Noni Jr., A.D., Frizon, T.E.A., Peterson, M., 2018. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. *Cerâmica* 64, 207–213. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702324>
- Meer, S.R., Benson, C.H., 2007. Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners Exhumed from Landfill Final Covers. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 133, 550–563. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2007\)133:5\(550\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2007)133:5(550))
- Mendes, M.J.A., Touze-Foltz, N., Palmeira, E.M., Pierson, P., 2010. Influence of structural and material properties of GCLs on interface flow in composite liners due to geomembrane defects. *Geosynthetics International* 17, 34–47. <https://doi.org/10.1680/gein.2010.17.1.34>
- Müller-Vonmoos, M., Kohler, E.E., 1993. *Geotechnik und entsorgung*, in: *Tonminerale e Tone*.
- Miranda, V.S., 2010. *Fixação de complexo de ferro II em matriz de poli(acrilato de sódio)* (Dissertação de Mestrado). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Mitchell, J.K., Soga, K., 2005. *Fundamentals of Soil Behavior*. United States of America.
- Mooshaee, M.R., Sabour, M., Kamza, E., 2022. The swelling performance of raw and modified bentonite of geosynthetic clay liner as the leachate barrier exposed to the synthetic E-

- waste leachate. *Heliyon* 8, e11937. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11937>
- Mostakhdeminhosseini, F., Rafiei, Y., Sharifi, M., 2025. Visual investigation of swelling and migration behavior of bentonite and kaolinite clays at elevated temperature using micromodels. *Sci Rep* 15, 16763. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-01785-7>
- Motta, C., 2012. Incorporação do antioxidante natural α -tocoferol em filmes de carboximetilcelulose (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Muhammad, N., Siddiqua, S., 2022. Calcium bentonite vs sodium bentonite: The potential of calcium bentonite for soil foundation. *Materials Today: Proceedings* 48, 822–827. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.386>
- Murray, H.H., 2006. *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, Developments in Clay Science. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)X0200-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)X0200-3)
- Naka, A., Flores, G., Inui, T., Sakanakura, H., Katsumi, T., 2019. Hydraulic performance and chemical compatibility of a powdered Na-bentonite geosynthetic clay liner permeated with mine drainage. *Soils and Foundations* 59, 1128–1147. <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2019.02.005>
- Nascimento, J.C., 2019. Caracterização do rejeito da mineração de cobre da mina do sossego-pa para avaliação de possíveis impactos para a vegetação local.
- Nesterenko, P.N., Nesterenko, E.P., 2021. Hydrophobicity of polymer based anion-exchange columns for ion chromatography. *Heliyon* 7, e07290. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07290>
- Norris, A., Aghazamani, N., Scalia, J., Shackelford, C.D., 2022. Hydraulic Performance of Geosynthetic Clay Liners Comprising Anionic Polymer-Enhanced Bentonites. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 148, 04022039. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002781](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002781)
- Norris, A., Scalia, J., Shackelford, C.D., 2023. Mechanisms controlling the hydraulic conductivity of anionic polymer-enhanced GCLs. *Geosynthetics International* 30, 628–650. <https://doi.org/10.1680/jgein.21.00051>
- Norrish, K., Quirk, J.P., 1954. Crystalline Swelling of Montmorillonite: Use of Electrolytes to Control Swelling. *Nature* 173, 255–256. <https://doi.org/10.1038/173255a0>
- Ogawa, K., Sato, S., Kokufuta, E., 2005. Formation of Intra- and Interparticle Polyelectrolyte Complexes between Cationic Nanogel and Strong Polyanion. *Langmuir* 21, 4830–4836. <https://doi.org/10.1021/la047071m>
- Ören, A.H., Taşkesti, B.E., Özdamar Kul, T., 2022. Evaluating the Hydration and Hydraulic Performance of a Geosynthetic Clay Liner (GCL) in Terms of Bentonite Mass per Unit Area. *Int. J. of Geosynth. and Ground Eng.* 8, 27. <https://doi.org/10.1007/s40891-022-00372-4>
- Parastar, F., Hejazi, S.M., Sheikhzadeh, M., Alirezazadeh, A., 2017. A parametric study on hydraulic conductivity and self-healing properties of geotextile clay liners used in landfills.

- Peng, S., Wu, C., 1999. Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide)/Calcium(II) Complexes. *Macromolecules* 32, 585–589. <https://doi.org/10.1021/ma9809031>
- Pereira, B.H.A., 2018. Desenvolvimento e estudo das propriedades em meio aquoso de derivados termorresponsivos da carboximetilcelulose (Master of Science). Federal do Rio Grande do Norte, Brazil.
- Petrov, R.J., Rowe, R.K., 1997. Geosynthetic clay liner (GCL) - chemical compatibility by hydraulic conductivity testing and factors impacting its performance. *Can. Geotech. J.* 34, 863–885. <https://doi.org/10.1139/t97-055>
- Petrov, R.J., Rowe, R.K., Quigley, R.M., 1997. Selected Factors Influencing GCL Hydraulic Conductivity. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 123, 683–695. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(1997\)123:8\(683\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1997)123:8(683))
- Polat, F., 2022. Investigating the Barrier Performance of Geosynthetic Clay Liners (gcls) to Calcium Chloride Solutions in Terms of Mass Per Unit Area of Bentonite and Needle Punching Density (Master of Science). Dokuz Eylül University, İzmir.
- Polat, F., Özdamar Kul, T., Ören, A.H., 2025. Examining the barrier performance of GCLs to CaCl₂ solutions in terms of bentonite mass per unit area. *Environmental Geotechnics*. <https://doi.org/10.1680/jenge.24.00069>
- Polat, F., Özdamar Kul, T., Ören, A.H., 2021. Birim Alan Başına Bentonit Kütlesinin Geosentetik Kil Örtülerin (GKÖ'ler) Hidrolik İletkenliği Üzerine Etkisi. *European Journal of Science and Technology*. <https://doi.org/10.31590/ejosat.1013103>
- Prongmanee, N., Chai, J.-C., 2019. Performance of Geosynthetic Clay Liner with Polymerized Bentonite in Highly Acidic or Alkaline Solutions. *Int. J. of Geosynth. and Ground Eng.* 5, 26. <https://doi.org/10.1007/s40891-019-0177-7>
- Prongmanee, N., Chai, J.-C., Shen, S., 2018. Hydraulic Properties of Polymerized Bentonites. *J. Mater. Civ. Eng.* 30, 04018247. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002442](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002442)
- Pu, H., Jiang, L., Min, M., Guo, Z., Li, Y., Wang, H., 2025. Preparation of elution-resistant Ca-bentonite/polymer nanocomposite for effectively containing high-salinity leachate. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* S1674775525003221. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2025.05.011>
- Ramos, G.S., 2021. Caracterização mineralógica do processo de beneficiamento do minério de nióbio da mina boa vista, catalão-go, brasil (Dissertação de mestrado). Universidade de Brasília.
- Rayhani, M.T., Rowe, R.K., Brachman, R.W.I., Take, W.A., Siemens, G., 2011. Factors affecting GCL hydration under isothermal conditions. *Geotextiles and Geomembranes* 29, 525–533. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2011.06.001>
- Razakamanantsoa, A.R., Barast, G., Djeran-maigre, I., 2012. Hydraulic performance of

- activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Applied Clay Science* 59–60, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.022>
- Renman, R., Jiankang, W., Jinghe, C., 2006. Bacterial heap-leaching: Practice in Zijinshan copper mine. *Hydrometallurgy* 83, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.048>
- Reybrock, W., 2018. Methods for testing the effect of hydraulic gradient on the polymer elution of polymer GCLs. (Master of Science). University of Wisconsin–Madison, Madison-USA.
- Rollins, M.B., 1969. Sealing Properties of Bentonite Suspensions. *Clays and clay miner.* 16, 415–423. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0160603>
- Rowe, R.K., 2020. Geosynthetic clay liners: Perceptions and misconceptions. *Geotextiles and Geomembranes* 48, 137–156. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2019.11.012>
- Rowe, R.K., 2014. Performance of GCLS in liners for landfill and mining applications*. *Environmental Geotechnics* 1, 3–21. <https://doi.org/10.1680/envgeo.13.00031>
- Rowe, R.K., 2005. Long-term performance of contaminant barrier systems. *Géotechnique* 55, 631–678. <https://doi.org/10.1680/geot.2005.55.9.631>
- Rowe, R.K., Brachman, R.W.I., Hosney, M.S., Take, W.A., Arnepalli, D.N., 2017. Insight into hydraulic conductivity testing of geosynthetic clay liners (GCLs) exhumed after 5 and 7 years in a cover. *Can. Geotech. J.* 54, 1118–1138. <https://doi.org/10.1139/cgj-2016-0473>
- Rowe, R.K., Garcia, J.D.D., Brachman, R.W.I., Hosney, M.S., 2019. Chemical interaction and hydraulic performance of geosynthetic clay liners isothermally hydrated from silty sand subgrade. *Geotextiles and Geomembranes* 47, 740–754. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2019.103486>
- Rowe, R.K., Hamdan, S., 2021. Effect of wet-dry cycles on standard & polymer-amended GCLs in covers subjected to flow over the GCL. *Geotextiles and Geomembranes* 49, 1165–1175. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2021.03.010>
- Rowe, R.K., Hosney, M.S., 2013. Laboratory investigation of GCL performance for covering arsenic contaminated mine wastes. *Geotextiles and Geomembranes* 39, 63–77. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2013.06.003>
- Rowe, R.K., Orsini, C., 2003. Effect of GCL and subgrade type on internal erosion in GCLs under high gradients. *Geotextiles and Geomembranes* 21, 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(02\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(02)00036-5)
- Ruedrich, J., Bartelsen, T., Dohrmann, R., Siegesmund, S., 2011. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environ Earth Sci* 63, 1545–1564. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0767-0>
- Ruhl, J.L., Daniel, D.E., 1997. Geosynthetic Clay Liners Permeated with Chemical Solutions and Leachates. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 123, 369–381. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(1997\)123:4\(369\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1997)123:4(369))
- Salemi, N., Abtahi, S.M., Rowshanzamir, M., Hejazi, S.M., 2018. Geosynthetic clay liners: effect of structural properties and additives on hydraulic performance and durability. *Environ Earth Sci* 77, 168. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7364-z>

- Santos, T.A.C., 2016. Estudo da adição de polímero superabsorvente e de nano partículas de sílica para melhorar as propriedades de concretos de alta resistência (Dissertação de mestrado). Universidade de Brasília, Brasília.
- Scalia, J., Benson, C.H., 2017. Polymer Fouling and Hydraulic Conductivity of Mixtures of Sodium Bentonite and a Bentonite-Polymer Composite. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 143, 04016112. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001628](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001628)
- Scalia, J., Benson, C.H., 2011. Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners Exhumed from Landfill Final Covers with Composite Barriers. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 137, 1–13. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0000407](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000407)
- Scalia, J., Benson, C.H., 2010. Preferential flow in geosynthetic clay liners exhumed from final covers with composite barriers. *Can. Geotech. J.* 47, 1101–1111. <https://doi.org/10.1139/T10-018>
- Scalia, J., Benson, C.H., Bohnhoff, G.L., Edil, T.B., Shackelford, C.D., 2014. Long-Term Hydraulic Conductivity of a Bentonite-Polymer Composite Permeated with Aggressive Inorganic Solutions. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 140, 04013025. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001040](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001040)
- Scalia, J., Benson, C.H., Edil, T.B., Bohnhoff, G.L., Shackelford, C.D., 2011. Geosynthetic Clay Liners Containing Bentonite Polymer Nanocomposite, in: *Geo-Frontiers 2011*. Presented at the Geo-Frontiers Congress 2011, American Society of Civil Engineers, Dallas, Texas, United States, pp. 2001–2009. [https://doi.org/10.1061/41165\(397\)204](https://doi.org/10.1061/41165(397)204)
- Scalia, J., Bohnhoff, G.L., Shackelford, C.D., Benson, C.H., Sample-Lord, K.M., Malusis, M.A., Likos, W.J., 2018. Enhanced bentonites for containment of inorganic waste leachates by GCLs. *Geosynthetics International* 25, 392–411. <https://doi.org/10.1680/jgein.18.00024>
- Schweins, R., Goerigk, G., Huber, K., 2006. Shrinking of anionic polyacrylate coils induced by Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺: A combined light scattering and SAXS study. *Eur. Phys. J. E* 21, 99–110. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10047-7>
- Schweins, R., Lindner, P., Huber, K., 2003. Calcium Induced Shrinking of NaPA Chains: A SANS Investigation of Single Chain Behavior. *Macromolecules* 36, 9564–9573. <https://doi.org/10.1021/ma0347722>
- Shackelford, C.D., Benson, C.H., Katsumi, T., Edil, T.B., Lin, L., 2000. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Geotextiles and Geomembranes* 18, 133–161. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(99\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(99)00024-2)
- Shackelford, C.D., Sevik, G.W., Eykholt, G.R., 2010. Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners to tailings impoundment solutions. *Geotextiles and Geomembranes* 28, 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2009.10.005>
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Shi, F.-J., Feng, S.-J., Zheng, Q.-T., Zhang, X.-L., Chen, H.-X., 2022. Effect of polyanionic cellulose modification on properties and microstructure of calcium bentonite. *Applied Clay*

- Science 228, 106633. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106633>
- Silva, J.W.B., Correia, N.S., Portelinha, F.H.M., 2022. Laboratory investigation of GCL hydration from Lateritic subsoils. *Geotextiles and Geomembranes* 50, 946–960. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2022.06.002>
- Silva, K.P., 2008. Estudo do reaproveitamento do resíduo gerado no processo hidrometalúrgico de fabricação de sulfato de zinco heptahidratado (Thesis). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- Silva, S.R., Procópio, S.O., Queiroz, T.F.N., Dias, L.E., 2004. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 28, 189–196. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832004000100018>
- Snoeck, D., Roigé, N., Manso, S., Segura, I., De Belie, N., 2022. The effect of (and the potential of recycled) superabsorbent polymers on the water retention capability and bio-receptivity of cementitious materials. *Resources, Conservation and Recycling* 177, 106016. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106016>
- Sojka, R.E., Bjerneberg, D.L., Entry, J.A., Lentz, R.D., Orts, W.J., 2007. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management, in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, pp. 75–162. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(04\)92002-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(04)92002-0)
- Sojka, R.E., Lentz, R., Ross, C., Thout, T., 1996. Net and tension infiltration effects of Z in furrow irrigation.
- Stark, T.D., Arellano, D., Evans, W.D., Wilson, V.L., Gonda, J.M., 1998. Unreinforced Geosynthetic Clay Liner Case History. *Geosynthetics International* 5, 521–544. <https://doi.org/10.1680/gein.5.0135>
- Tan, Y., Benson, C.H., Zhou, G., Bradshaw, S.L., Edil, T.B., 2024. Hydraulic conductivity of two geosynthetic clay liners with different bentonite granule sizes. *E3S Web Conf.* 569, 14001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202456914001>
- Theng, B.K.G., 2012. Formation and properties of clay-polymer complexes, 2nd ed. ed, *Developments in clay science*. Elsevier, Amsterdam ; Boston.
- Tian, K., Benson, C.H., 2019. Containing Bauxite Liquor Using Bentonite-Polymer Composite Geosynthetic Clay Liners, in: Zhan, L., Chen, Y., Bouazza, A. (Eds.), *Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics Volume 2, Environmental Science and Engineering*. Springer Singapore, Singapore, pp. 672–678. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2224-2_83
- Tian, K., Benson, C.H., Likos, W.J., 2016. Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners to Low-Level Radioactive Waste Leachate. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 142, 04016037. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001495](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001495)
- Tian, K., Likos, W.J., Benson, C.H., 2019. Polymer Elution and Hydraulic Conductivity of Bentonite–Polymer Composite Geosynthetic Clay Liners. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 145, 04019071. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002097](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002097)

- Uddin, F., 2008. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. *Metall Mater Trans A* 39, 2804–2814. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>
- Verst, R., Lieske, W., Baille, W., Pulsfort, M., Wichtmann, T., 2022. On the applicability of viscosity-based capillary bundle concepts to predict the penetration behaviour of polymer solutions into sand. *Acta Geotech.* 17, 497–510. <https://doi.org/10.1007/s11440-021-01225-6>
- Vogel, A.I., 2013. *Análise química quantitativa*. Ltc-Livros Tecnicos E Cientificos Editora Lda.
- Von Maubeuge, K.P., Ehrenberg, H., 2014. Investigation of bentonite mass per unit area requirements for Geosynthetic Clay Liners. 10th International Conference on Geosynthetics Bridges Engineering Sectors.
- Wallace, A., 1987. Anionic Polyacrylamide Treatment of Soil Improves Seedling Emergence and Growth. *horts* 22, 951. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.22.5.951>
- Wang, B., Dong, X., Chen, B., Dou, T., 2019. Hydraulic Conductivity of Geosynthetic Clay Liners Permeated with Acid Mine Drainage. *Mine Water Environ* 38, 658–666. <https://doi.org/10.1007/s10230-019-00611-7>
- Wang, H., Jiang, L., Zhang, C., Wang, K., Li, Y., Pu, H., Zhao, Q., 2022. Ca-bentonite/polymer nanocomposite geosynthetic clay liners for effective containment of hazardous landfill leachate. *Journal of Cleaner Production* 365, 132825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132825>
- Ward, T.C., 1981. Molecular weight and molecular weight distributions in synthetic polymers. *J. Chem. Educ.* 58, 867. <https://doi.org/10.1021/ed058p867>
- Wireko, C., Abichou, T., 2021. Investigating factors influencing polymer elution and the mechanism controlling the chemical compatibility of GCLs containing linear polymers. *Geotextiles and Geomembranes* 49, 1004–1018. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2021.01.009>
- Wireko, C., Abichou, T., Tian, K., Zainab, B., Zhang, Z., 2022. Effect of incineration ash leachates on the hydraulic conductivity of bentonite-polymer composite geosynthetic clay liners. *Waste Management* 139, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.12.011>
- Wireko, C., Zainab, B., Tian, K., Abichou, T., 2020. Effect of specimen preparation on the swell index of bentonite-polymer GCLs. *Geotextiles and Geomembranes* 48, 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2020.06.006>
- Wu, H., Hu, L., Wen, Q., 2015. Electro-osmotic enhancement of bentonite with reactive and inert electrodes. *Applied Clay Science* 111, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.006>
- Yang, Y., Du, Y., Fan, R., Chen, Z., 2014. Experimental study on viscosity of soil-bentonite vertical cut-off wall backfills amended with dispersant. *Journal of Southeast University*.
- Yang, Y.-L., You, X.-Y., Chen, J.-N., Fu, X.-L., Du, Y.-J., 2022. Hydraulic conductivity of novel geosynthetic clay liner to bauxite liquor from China: Modified fluid loss test evaluation. *Journal of Environmental Management* 316, 115208.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115208>

- Yoon, Y., Anh, H.N., Rha, S., Kim, J.-S., Jo, H.Y., 2022. Hydraulic and physicochemical properties of dense thin bentonite layers permeated with variably mixed alkaline solutions of KOH and CaCl₂ at various temperatures (25–75 °C) for 3 years. *Geotextiles and Geomembranes* 50, 521–534. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2022.02.004>
- Yu, B., El-Zein, A., 2021. Challenges and solutions in using geosynthetic clay liners exposed to thermal desiccation risks. *JGS Special Publication* 9, 61–66. <https://doi.org/10.3208/jgssp.v09.cpeg026>
- Zainab, B., Wireko, C., Li, D., Tian, K., Abichou, T., 2021. Hydraulic conductivity of bentonite-polymer geosynthetic clay liners to coal combustion product leachates. *Geotextiles and Geomembranes* 49, 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2021.03.007>
- Zhao, H., Li, D., Tian, K., 2024. Long-term hydraulic conductivity of bentonite-polymer geosynthetic clay liners. *Geotextiles and Geomembranes* 52, 800–812. <https://doi.org/10.1016/j.geotexmem.2024.04.006>