

2 Revisão bibliográfica

A motivação desta pesquisa surge dos problemas apresentados pela interação entre o efluente de uma fábrica de alumínio e seu solo de fundação; em linhas mais gerais poderia se falar da interação entre um fluido fortemente alcalino e o solo. Além da produção de alumínio, problemas entre efluentes alcalinos e o solo, se apresentam em outros campos, por exemplo, na indústria do papel, na disposição de resíduos radioativos e no comportamento a longo prazo de *liners* de impermeabilização para disposição de resíduos. Em geral, este é um problema que pode abarcar qualquer indústria que utiliza líquidos altamente alcalinos no processo industrial. Evidentemente, com a infiltração do efluente resultante do processo, o comportamento do solo dependerá tanto de suas características quanto das do efluente.

Dentre os estudos específicos para avaliar a mudança no comportamento do solo pela infiltração de licores cáusticos podem ser citados os trabalhos de D'Appolonia (1980), Kumapley e Ishola (1985), Pavilonski (1985), Lentz et al. (1985), Simons & Reuter (1985), Ignatius e Souza Pinto (1991), Rao & Subba Rao (1994), Costa Junior (2001), Jozefaciuk et al. (2002), Taubald et al. (2002), Claret et al. (2002), Kassineux et al. (2002), e Savage et al. (2002). Estes cinco últimos trabalhos têm mais ênfase na mudança nas propriedades químicas do solo. Entretanto, por terem direta vinculação com o tema desta dissertação, serão descritos a seguir, com certo detalhe.

Rao e Subba Rao (1994) estudaram o efeito da infiltração de soda cáustica no comportamento compressível de uma argila caulínica. Eles trabalharam com uma solução de 40 % em peso de soda cáustica (40 gramas de NaOH em cada 100 gramas de solução), com um pH de aproximadamente 14. Observaram por meio de ensaios edométricos em amostras não amolgadas, que o solo inundado com a solução apresentava uma tendência à expansão. Eles explicam esta mudança no comportamento do solo pela ruptura das ligações de óxido de ferro e pela carga negativa (OH⁻) que adquirem as partículas de argila pela passagem da solução. Por estes dois motivos, as partículas tendem a afastar-se, ficando os grãos num arranjo mais aberto. O solo que os pesquisadores estudaram provém da fundação de uma fábrica de soda cáustica, que

apresentava vazamentos de solução caustica há aproximadamente 23 anos, ou seja, eles trabalharam com um material já contaminado e determinaram o inchamento potencial que ainda apresentava esse solo. Na figura 2.1 está mostrada a localização dos materiais analisados e, nas tabelas 2.1 e 2.2 estão resumidas algumas das características destes solos. Nas figuras 2.3 e 2.4, mostram-se alguns dos resultados obtidos por estes pesquisadores em relação à compressibilidade do material e do inchamento potencial.

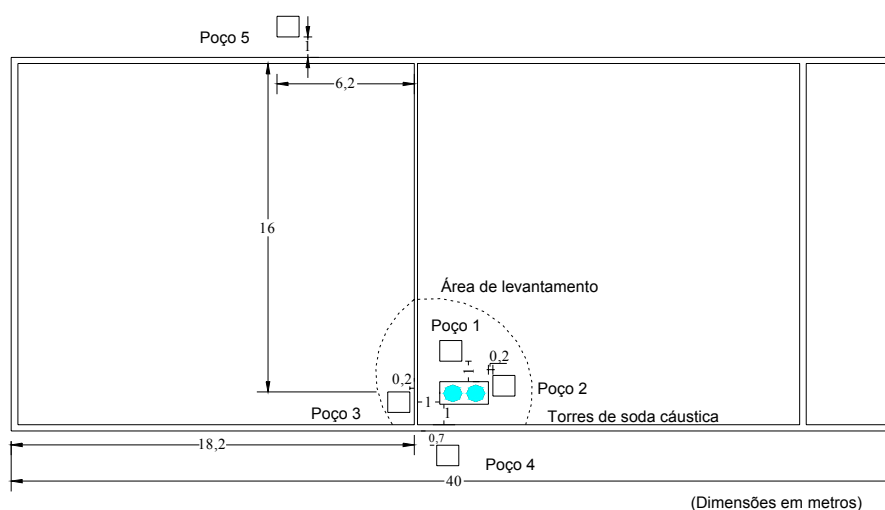


Figura 2.1 – Localização dos materiais analisados (Adaptado de Rao e Subba Rao, 1994).

Tabela 2-1 – Propriedades físicas dos materiais indeformados (Adaptado de Rao e Subba Rao, 1994).

Identificação	Profundidade (m)	Conteúdo de umidade (%)	Índice de vazios	Densidade Seca (Mg/m^3)	Grau de saturação (%)
Poço 1	1,5	21,0	0,67	1,96	84,6
Poço 2	0,3	23,0	0,65	2,02	95,5
Poço 4	1,5	21,7	0,84	1,80	69,8
Poço 5	1,5	13,5	0,76	1,74	48,0

Tabela 2-2 – Propriedades físicas e químicas dos solos analisados (Adaptado de Rao e Subba Rao, 1994).

Identificação	pH (em água)	Limite Líquido (%)	Índice de Plasticidade (%)	% de solo passante na peneira		Coef. de permeabilidade m/s
				Nº 4	Nº 200	
Poço 1	10,2	31	9	100	39,2	$8,2 \times 10^{-8}$
Poço 2	10,7	31	12	100	36,7	$2,2 \times 10^{-8}$
Poço 4	9,0	36	13	100	68,2	-
Poço 5	8,2	42	17	100	34,0	-

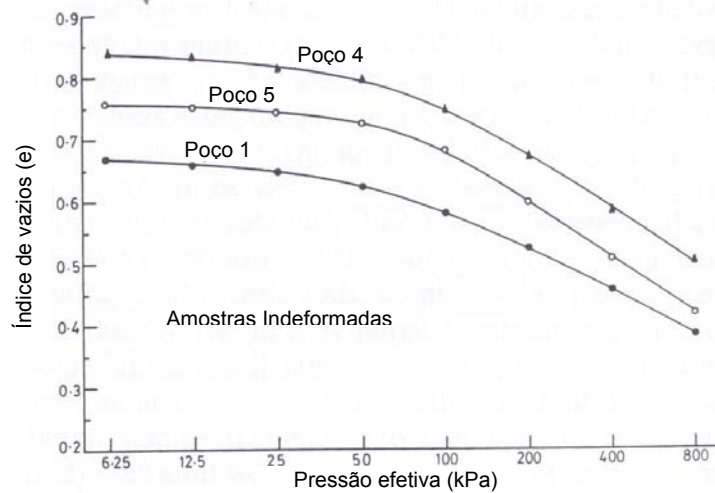


Figura 2.2 - Características de compressibilidade das amostras ensaiadas (Adaptado de Rao e Subba Rao, 1994).

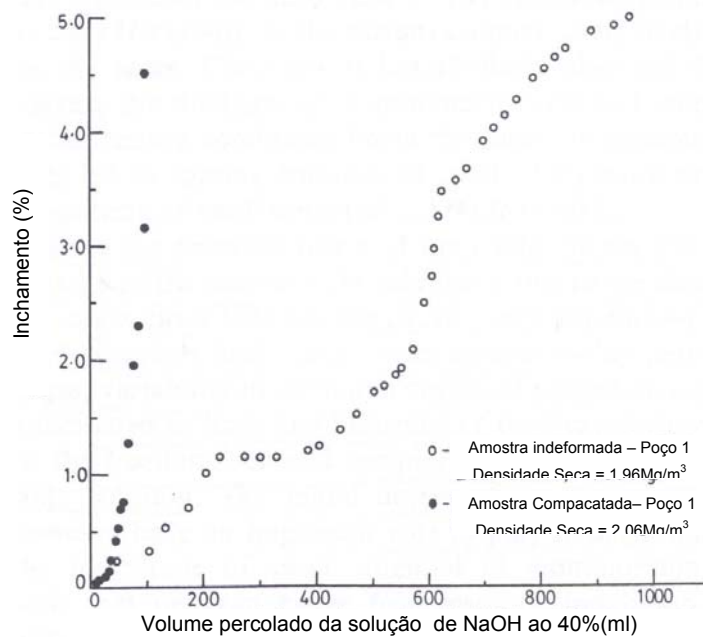


Figura 2.3 – Inchaço em amostras amolgadas e não amolgadas, pela percolação de solução cáustica (Adaptado de Rao e Subba Rao, 1994).

Kumapley e Ishola (1985) estudaram os efeitos da contaminação química na resistência não drenada do solo e nos limites de consistência. O solo analisado foi uma argila caulinitica e trabalharam com amostras amolgadas, preparadas mediante a mistura de solo e soda cáustica. Os resultados que eles apresentam mostram que para concentrações crescentes de soda cáustica, o limite de liquidez decresce, assim como também a resistência não drenada do

solo. Não se apresentam dados de concentrações de NaOH; a concentração da solução de soda cáustica é colocada em termos de pH da solução soda-solo.

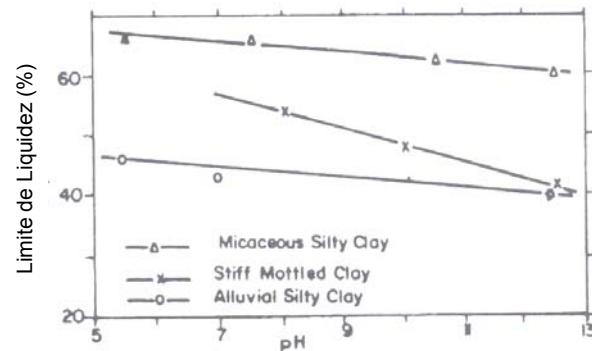


Figura 2.4 – Variação do Limite de Liquidez com o pH (Adaptado de Kumapley e Ishola, 1985).

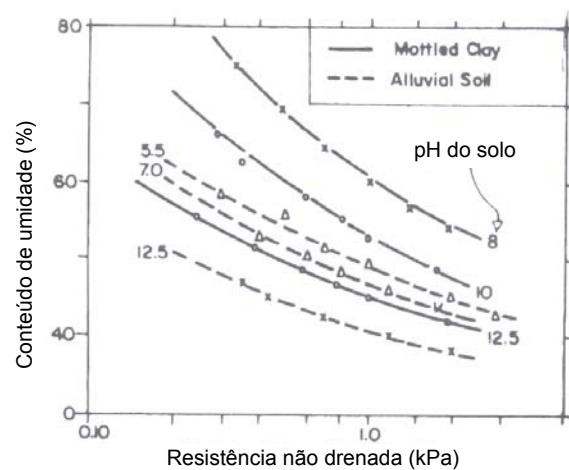


Figura 2.5 - Variação da resistência não drenada com o pH (Adaptado de Kumapley e Ishola, 1985).

Paviloniski (1985) analisou as variações do coeficiente de permeabilidade de diferentes solos submetidos à percolação de diferentes solutos, entre eles hidróxido de sódio a diferentes concentrações. Para uma argila caulínica, ensaiada com NaOH, ele achou uma queda da permeabilidade para uma concentração de 4%, e um aumento na permeabilidade para uma concentração de 0,4 %. Na tabela 2.3, apresentam-se os resultados obtidos por este pesquisador para as soluções alcalinas. Nesta tabela k_{max} , e k_f correspondem, respectivamente, às permeabilidades no licor, máxima e final e, k_w a permeabilidade em água.

Tabela 2-3 - Variação do coeficiente de permeabilidade (Adaptado de Pavilonsky, 1985)

Líquido	Solo	k_{max}/k_w	k_f/k_w
4 % NaOH	Bentonita	0,5	0,3
4 % NaOH	Caulinita	0,9	0,8
4 % NaOH	Loam 4	302	15,6
0,4 % NaOH	Bentonita	1,4	0,2
0,4 % NaOH	Caulinita	1,4	1,1
0,4 % NaOH	Loam 4	1,3	0,4

Lentz et al. (1985) analisaram também as variações no coeficiente de permeabilidade de diferentes solos (argila caulínica, misturas caulinita-bentonita e montmorilionita magnésica) submetidos à percolação de diferentes líquidos de teste, um deles, hidróxido de sódio a diferentes concentrações (pH de 9,11, e 13). O ensaio foi realizado num permêmetro de paredes flexíveis, com carga variável. Observou-se uma diminuição da permeabilidade com a passagem do licor cáustico, em todos os solos, para a concentração máxima (pH=13). Os resultados estão apresentados na figura 2.6, e na tabela 2.4.

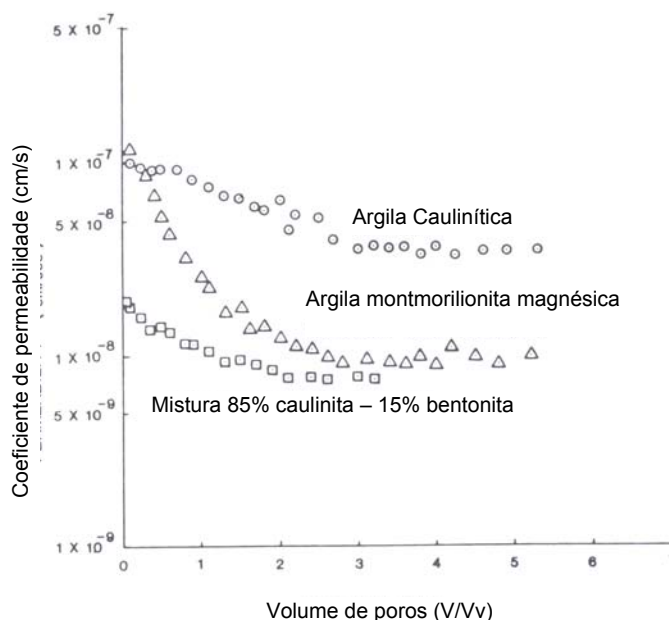


Figura 2.6 - Permeabilidade vs. volume de poros, para hidróxido de sódio com pH=13.0 (Adaptado de Lentz et al., 1985).

Tabela 2-4 – Resumo dos ensaios de permeabilidade (Adaptado de Lentz et al., 1985).

pH	Caulinita			Caulinita,85% Bentonita 15%			Montmorilonita Magnésica		
	$k_i^a \times 10^{-7}$	$k_j^b \times 10^{-7}$	k_i/k_f	$k_i \times 10^{-8}$	$k_f \times 10^{-8}$	k_i/k_f	$k_i \times 10^{-7}$	$k_f \times 10^{-8}$	k_i/k_f
9	1,15	1,05	1,10	2,60	2,30	1,13	0,50	4,40	1,14
11	1,20	1,10	1,09	2,65	2,20	1,20	1,20	7,80	1,54
13	1,00	0,340	2,94	1,92	7,80	2,46	1,15	0,90	12,78

K_i^a =permeabilidade inicial, cm/s.

K_j^b =permeabilidade final após da passagem de seis volumes de vazios de efluente

Simons e Reuter (1985) analisaram também as variações no coeficiente de permeabilidade com a percolação de diferentes líquidos, entre eles soda cáustica, em diferentes solos argilosos (caulinita, illita, montmorilonita e misturas de bentonita e areia). Fizeram também análises mineralógicas das amostras de solo, antes e após a percolação dos diferentes líquidos, para obter a taxa de lavagem de minerais como sílica e alumínio (perda de mineral). Obtiveram as maiores taxas de lavagem de sílica e alumínio nos ensaios com os líquidos alcalinos. Alguns resultados são apresentados nas Figuras 2.7 e 2.8.

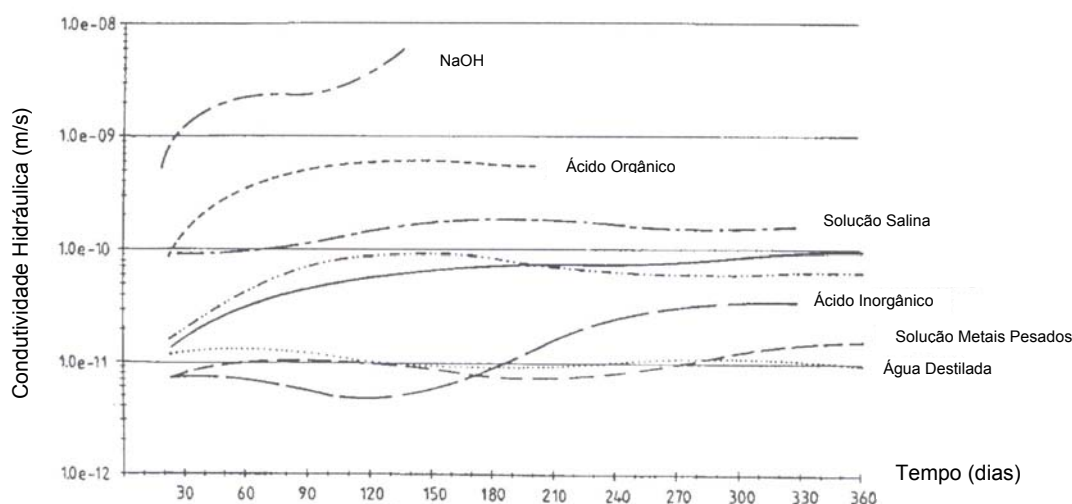


Figura 2.7 – Percolação com diferentes líquidos de teste, em argila caulínica (Adaptado de Simons e Reuter, 1985).

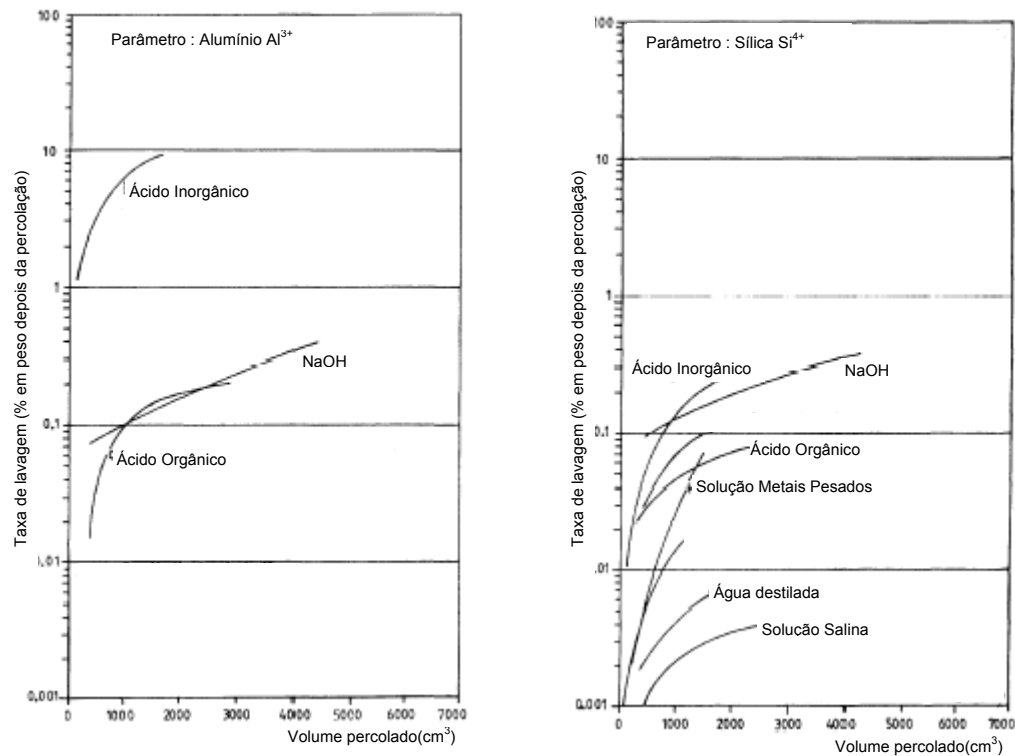


Figura 2.8 – Taxas de lavagem de alguns minerais com diferentes líquidos de teste, em argila caulínica (Adaptado de Simons e Reuter, 1985)

Ignatius e Souza Pinto (1991) determinaram o efeito da contaminação com um efluente à base de soda cáustica (pH=13,7) numa argila magra arenosa, com fração argila predominantemente caulínica. Eles estudaram três aspectos: granulometria e limites, adensamento e colapsividade, e resistência à compressão simples. Fizeram ensaios de sedimentação e determinação dos limites de plasticidade com diferentes concentrações de efluente, ensaios de adensamento na umidade natural, com inundação com água e inundados com efluente. Fizeram, também, dois tipos de ensaios de compressão simples: de ruptura por carregamento progressivo e de ruptura por umedecimento progressivo. Mediante este programa experimental, eles acharam que o efluente se comporta como defloculante para uma certa faixa de concentrações. Para concentrações maiores, a tendência defloculante diminui. O solo em estudo é colapsível em presença de água e sua colapsividade é aumentada em presença do efluente químico. Com respeito à resistência à compressão simples, eles observaram uma queda na resistência em presença do efluente. Nas figuras 2.8, 2.9 e 2.10, são mostrados os resultados dos ensaios de granulometria, adensamento e colapsividade.

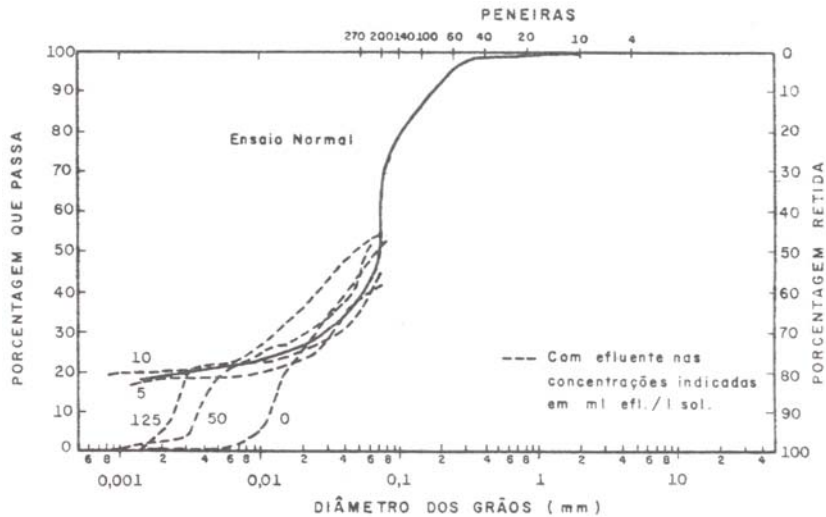


Figura 2.9 – Ensaio de granulometria com e sem efluente (Ignatius e Souza Pinto, 1991).

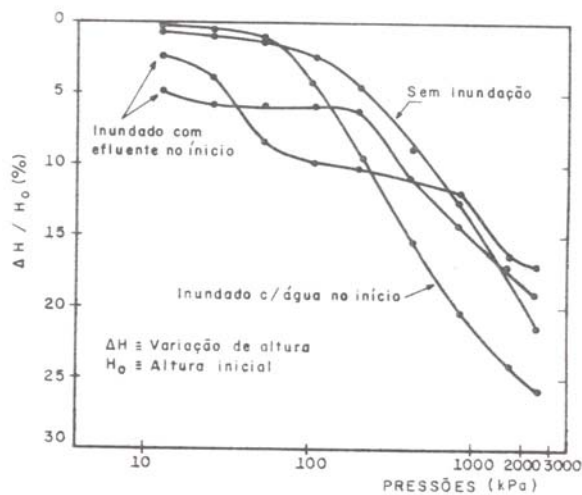


Figura 2.10 – Ensaio de adensamento (Ignatius e Souza Pinto, 1991).

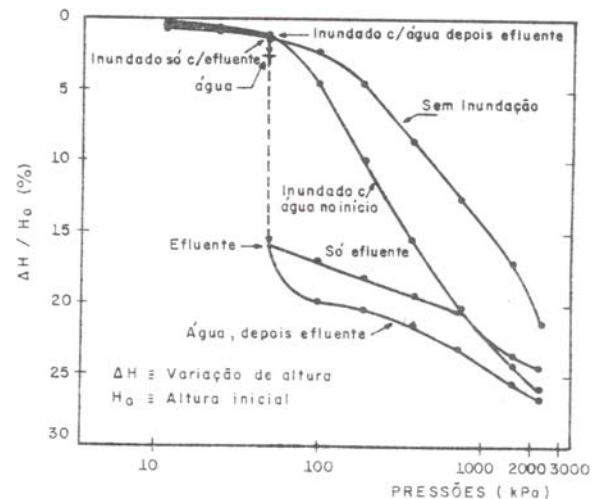


Figura 2.11 – Ensaio de colapsividade (Ignatius e Souza Pinto, 1991).

Costa Junior (2001) apresenta um estudo do comportamento mecânico, em especial nas características de resistência, de um solo laterítico submetido à contaminação de licores cáusticos a diferentes concentrações. Propriedades mecânicas foram determinadas mediante a execução de ensaios triaxiais CID. Interações físico-químicas foram determinadas mediante ensaios de pH, capacidade de troca catiônica e ataque sulfúrico. Os resultados do programa experimental demonstraram uma acentuada variação de volume do solo, a qual estaria ligada à presença dos licores cáusticos e, por outro lado, também

indicaram que os parâmetros de resistência ao cisalhamento do solo são pouco afetados pelos licores cáusticos.

Jozefaciuk et al. (2002) concentraram-se nos efeitos de tratamentos fortemente ácidos e alcalinos nas subseqüentes curvas de titração do solo, nas mudanças na composição química e no conteúdo de matéria orgânica. Os solos foram tratados com hidróxido de sódio com concentrações que variaram de 0.001 a 1 mol/dm³. Depois do tratamento alcalino, observou-se que as frações argila decresceram em todos os solos estudados, na tabela 2-5 são apresentadas as características destes solos. Observou-se também a lavagem de minerais como o alumínio e a remoção de material orgânico nos tratamentos alcalinos. Na tabela 2-5 são apresentados os resultados da fração argila.

Tabela 2-5 – Propriedades físicas e químicas dos solos ensaiados (Adaptado de Jozefaciuk et al., 2002)

Solo	pH	CTC	MO	S	M	K	Silte	Argila
1	5,1	28,3	4,1		Vermiculita		28	32
2	7,1	22,5	3,2	30	52	18	73	16
3	6,3	19,3	2,1		Vermiculita		75	9
4	5,6	20,6	1,3	74	17	9	41	36
5	5,8	10,4	1,9	27	55	18	70	10
6	7,0	21,2	3,6	22	52	26	48	11
7	5,8	29,9	1,5		Vermiculita		49	37
8	5,4	36,1	5,4		Vermiculita		33	42
9	5,2	41,0	1,1	4	48	48	40	51

pH=pH_{H₂O}; CTC= capacidade de troca catiônica a pH 8,2 (cmol kg⁻¹); MO= matéria orgânica (%); S= Esmectita (%); M=micas (%); C= caulinita + clorita (%).

Tabela 2-6 – Mudanças no conteúdo de argila depois do tratamento (Adaptado de Jozefaciuk et al., 2002).

Solo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tratamento	Argila w/w %								
Nat.	26.7	13.3	6.8	33.6	10.2	14.0	41.6	35.1	58.8
pH 11	25.9	13.0	6.5	33.5	10.0	13.8	41.0	35.1	58.2
pH 12	25.3	12.5	6.4	33.1	9.8	13.3	40.0	34.0	57.5
pH 13	24.3	10.9	6.2	28.9	8.8	11.1	36.6	31.7	53.4
pH 14	23.2	9.6	6.0	25.5	8.7	10.4	28.7	25.8	41.0

Savage et al (2002) trabalharam com uma argila bentonítica, procurando simular o fenômeno que acontece num *liner* de impermeabilização para disposição de resíduos. A argila foi colocada em contato com água por um lado e com um líquido de pH elevado no outro, permitindo-se, então, a difusão do contaminante através do solo bentonítico. Esta configuração procurou simular o contato de barreiras de concreto e de bentonita potencialmente utilizáveis para a contenção de resíduos radioativos. As maiores alterações foram observadas para o líquido com pH mais elevado (13,2), que mostrou uma remoção dos elementos primários da bentonita, e um aumento da porosidade (excesso em até 80-90 %) numa zona estreita perto do contato fluido-bentonita.

Toubald et al. (2000) estudaram a alteração e transformação de dois solos argilosos em ensaios de coluna com uma solução alcalina composta por NaOH, KOH, e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por um período de 18 meses, observaram a evolução da permeabilidade do solo, do pH da solução e da concentração da solução. Finalizados os ensaios, as colunas foram cortadas em fatias para estudar a mudança química e mineralógica das argilas. Como resultados, não apareceram mudanças na mineralogia, sendo que minerais como Fe_2O_3 , MgO e Al_2O_3 foram lavados nos primeiros 20 milímetros das colunas. A evolução do pH e da permeabilidade foi diferente para cada um dos solos.

Claret et al. (2002) estudaram o impacto de soluções alcalinas (pH=13,2) na mineralogia de uma argila da formação Callovo-Oxfordian. Este solo é basicamente formado por três tipos de argilas, illita, esmectita e camadas de minerais expansivos misturados aleatoriamente. O ensaio foi feito numa temperatura de 60 °C. Eles não acharam modificações significativas na mineralogia da argila, acreditando que isto poderia decorrer da presença de matéria orgânica.

D'Appolonia (1980), estudando o efeito de diferentes contaminantes na permeabilidade de *cuttoffs* de bentonita, achou um incremento da permeabilidade de 2 a 5 com o aumento em uma solução de soda cáustica de 1% a 5%, com relação ao coeficiente de permeabilidade medido em água.

Além dos citados, existem outros trabalhos que visaram principalmente entender a interação de materiais argilosos com fluidos hiper-alcalinos, por exemplo, incluindo a eliminação de resíduos radioativos (Haworth et al., 1998; Jefferies et al., 1988; Chermak, 1992,1993; Steefel and Lichtner, 1994; Adler et al., 1998; Hodkinson and Hughes, 1998), estabilização de solos com cal (Carroll and Starkey, 1971; Golden et al., 1985), produção de papel (Frederick et al., 1996). Vários destes estudos mostram que as interações em curto prazo são

dominadas pelos processos de troca iônica, e que, em longo prazo ou a altas temperaturas, as reações de dissolução-precipitação se tornam relativamente mais importantes controlando a transferência de massa (Sttefel and Lichtner, 1994). A análise destes trabalhos não é apresentada por escapar ao alcance desta dissertação. Porém, eles são citados com o objetivo de ilustrar a complexidade do fenômeno em estudo.