

Avaliação da Microestrutura de um Solo Compactado Submetido à Percolação de Lixiviados Ácidos de Resíduos Industriais e de Mineração

Eduardo Pavan Korf

Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim – RS, Brasil, eduardo.korf@uffs.edu.br

Pedro Domigos Marques Prietto

Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo – RS, Brasil, pdmp@upf.br

Adriana Augustin Silveira

Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo – RS, Brasil, aas@upf.br

Nilo Cesar Consoli

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, Brasil, consoli@ufrgs.br

Lucimara Bragagnolo

Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim – RS, Brasil, lucimarabragagnolo@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho objetivou avaliar o comportamento microestrutural, no que se refere à composição química e mineralógica em um solo argiloso residual compactado com a adição de cimento Portland (0, 1 e 2 %) e sob diferentes pesos específicos de compactação ($14,5 \text{ kN/m}^3$, 15 kN/m^3 e $15,5 \text{ kN/m}^3$), para fins de aplicação em barreiras impermeáveis submetidas à ação de carga estática vertical e à percolação de lixiviados ácidos (0 e 2 % de ácido sulfúrico). Para tanto, a pesquisa baseou-se em um planejamento experimental, consistindo em 8 tratamentos submetidos à ensaios de percolação e após avaliados em relação ao comportamento microestrutural com a utilização da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX). Os resultados permitiram concluir que não houve influência da adição de cimento e pesos específicos de compactação nos resultados de mudanças na composição química e mineralógica. No entanto, o ataque ácido à microestrutura foi responsável por variações no comportamento químico e mineralógico. Com relação à análise de FRX, evidenciou-se a dissolução de Fe_2O_3 nas camadas superiores dos corpos de prova percolados por 2 % de ácido sulfúrico, acompanhada de acúmulo de altas concentrações de Ca e S nas camadas inferiores, o que sugere a formação de novos compostos.

PALAVRAS-CHAVE: Ataque ácido, Cimento Portland, Fluorescência de Raios X, Lixiviação

1 INTRODUÇÃO

Águas residuárias provenientes da lixiviação de resíduos industriais e de mineração são importante fonte de impacto ambiental, principalmente devido a sua constituição ácida, pelo fato de oferecerem elevada mobilidade a seus contaminantes dissolvidos e seu principal destino ser o solo (YONG et al. 1992; DANIEL,

1993; REPETTO, 1995; OGA, 1996; CARDOSO e CHASIN, 2001; COSTA, 2002; WOWK e MELO, 2005).

De acordo com diversos autores (por exemplo, BRODERICK e DANIEL, 1990; HUECKEL et al., 1997; KNOP et al., 2008) a percolação com agentes químicos agressivos, como ácidos, pode afetar a estrutura do solo, resultando no aumento da condutividade

hidráulica e consequente redução do poder reativo, em função das mudanças na estrutura e floculação das partículas. O contato com esses tipos de contaminantes pode afetar ao longo do tempo, a durabilidade de barreiras de solo compactado, em locais de disposição de resíduos com potencial de lixiviação de águas residuárias ácidas. Nestes casos, o aumento da condutividade hidráulica ao longo do tempo pode ocasionar a contaminação do solo e das águas subterrâneas, bem como provocar problemas físicos estruturais nessas barreiras, devido à mobilização de sua deformabilidade e redução de sua resistência.

Alguns materiais têm sido estudados recentemente, com o objetivo de auxiliar solos compactados na retenção de contaminantes, na busca de identificar uma condição ideal de durabilidade estrutural e de contenção química e física. Dentre os principais estudos encontrados na literatura, pode-se citar o uso de calcário, cimento Portland, cinzas e bentonita, seja na forma de mistura ou aplicação individual em solos compactados (BRODERICK e DANIEL, 1990; FAVARETTI et al., 1994; HUECKEL et al., 1997; WU e LI, 1998; WANG e TAO, 2004; JESUS et al., 2008; NOBRE et al., 2007; AMADI, 2011).

Embora muitos estudos abordem o comportamento de barreiras compactadas quando submetidas à ação de contaminantes, são poucos os que exploram os aspectos microestruturais dos materiais componentes das barreiras e quais modificações ocorrem ao longo do processo de percolação do contaminante. Neste contexto, este trabalho objetivou avaliar o comportamento microestrutural, no que se refere à composição química e mineralógica em um solo argiloso residual compactado com a adição de cimento Portland e sob diferentes peso específicos de compactação, para fins de aplicação em barreiras impermeáveis submetidas à ação de carga estática vertical e à percolação de lixiviados ácidos.

2 METODOLOGIA

2.1 Planejamento dos experimentos

Toda a pesquisa foi planejada em torno de um experimento principal, por meio de ensaios condutividade hidráulica de longa duração, com percolação de contaminante, para avaliação do comportamento macroscópico hidráulico realizados por Tímbola (2014) e, ao final destes, experimentos secundários com as mesmas amostras ensaiadas, para avaliação do comportamento microestrutural. Nestes experimentos foram avaliados os efeitos de duas variáveis de controle: adição de cimento ao solo (0 e 2 % em massa) e peso específico seco de compactação (14,5 e 15,5 kN/m³). Foram realizados dois blocos de experimentos, cada um deles com 0 % de contaminante e solução contaminante com 2 % de ácido sulfúrico.

O planejamento de cada um dos blocos consistiu em um projeto fatorial 2^k (k = 2) com adição de pontos centrais, o que permite a avaliação do comportamento e modelagem de uma superfície de resposta e a identificação de existência de não-linearidade (MONTGOMERY, 2001). O planejamento fatorial, 2², resultou em 8 tratamentos ou combinações, 4 deles com pontos fatoriais e 4 com pontos centrais.

2.2 Métodos

O comportamento microestrutural foi avaliado por meio de modificações na composição química e mineralógica. As amostras avaliadas foram extraídas de corpos de prova, submetidos à ensaio de percolação, divididos em 2 blocos, conforme planejamento, percolando 0 % e 2% de ácido sulfúrico em concentração volumétrica adicionado à água destilada, respectivamente.

Estes ensaios foram realizados com percolação até a estabilização da condutividade hidráulica, com pelo menos 10 volumes de vazios percolados. O autor realizou os ensaios sob aplicação de uma sobrecarga vertical de 280 kPa, simulando a disposição de rejeitos sobre a barreira. Os corpos de prova ensaiados pelo autor foram, na sequência, seccionados em 3 camadas (denominadas Superior, Meio e

Inferior, considerando fluxo descendente) e destas foram extraídas amostras que foram submetidas às análises microestruturais. As amostras extraídas foram destorroadas, secas a 105 °C e submetidas à peneira com malha #325.

Para investigação das modificações na microestrutura, foi realizado Espectrometria de Fluorescência de raios-x (FRX) no laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um espectrômetro de fluorescência de raios-x Marca Panalytical, modelo Axios Max: tubo Ródio 4 kv, para análise qualitativa com perda ao fogo, com detecção acima de 0,1 % e tempo de varredura de aproximadamente 6 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise do Solo

O solo utilizado para este estudo foi coletado no campo experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo (UPF), localizado na cidade de Passo Fundo/RS, sul do Brasil.

O solo de estudo é um material residual de basalto e sua classificação pedológica segundo Streck et. al. (2008) é de um Latossolo Vermelho Distrófico húmico (unidade Passo Fundo).

A caracterização química e geotécnica quanto aos índices físicos e granulometria do horizonte B deste solo estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os resultados permitem verificar o baixo teor de matéria orgânica, o alto teor de argila e o pH ácido. A área superficial específica (ASE) encontrada foi de 33,86 m².g⁻¹ e permite caracterizar o solo como um material Caulinitico, próximo da faixa sugerida por Yong et. al. (1992).

Tabela 1. Análise química básica

Parâmetro	Valor
pH H ₂ O	5,5
Índice/pH SMP	5,4
MO (%)	<0,8
Área Superficial Específica - ASE (m ² /g)	33,86

Tabela 2. Caracterização geotécnica do solo

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

3.2 Análise do Cimento

Os teores de cimento Portland utilizados foram de 0, 1 e 2% em massa, uma concentração comumente utilizada na prática e que não representaria um investimento econômico muito alto. O cimento é do tipo CPV-ARI e é composto de clínquer + gesso (95% a 100%) e material carbonático (0% a 5%) (ABPC, 2002).

Na Tabela 3 está apresentada a composição química de uma amostra do cimento utilizado nesta pesquisa, segundo ensaio de Espectrometria de Fluorescência de raios-x realizado no laboratório de análises inorgânicas do CIENTEC-RS, em que percebe-se quantidades significativas de SiO₂ e CaO. Esta análise também possibilitou a caracterização mineralógica do cimento identificando os principais minerais cristalinos: C₂S, C₃S, Calcita e Gesso.

Tabela 3. Análise Química do Cimento Portland CPV-ARI

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

3.3 Análise FRX

As Figuras 1a e 1b apresentam o comportamento do teor de Fe₂O₃, obtido por FRX, entre as camadas analisadas para as amostras percoladas com 0 % de ácido sulfúrico

e 2 % de ácido sulfúrico, respectivamente. Pode-se perceber que o ataque ácido promove a dissolução de Fe_2O_3 , óxidos de Ferro presente no solo, sendo este comportamento mais saliente nas camadas superiores, o que pode promover a redução de praticamente a metade dos valores originais.

As Figuras 2 e 3 apresentam o comportamento do teor de CaO e SO_3 , respectivamente, obtido por FRX, entre as camadas analisadas para as amostras percoladas com 0 % de ácido sulfúrico e (a) 2 % de ácido sulfúrico (b). Com a análise das Figuras, percebe-se a presença de compostos de Ca nos corpos de prova que contém cimento e, para os corpos de prova percolados por ácido, teores ainda maiores de Ca acompanhados de altos teores de S, principalmente nas camadas meio e inferior das amostras, o que sugere a formação de compostos de Ca e S, decorrente da percolação ácida e explica que pode ter havido a formação de novos compostos, preenchimento dos microporos e enriquecimento da estrutura.

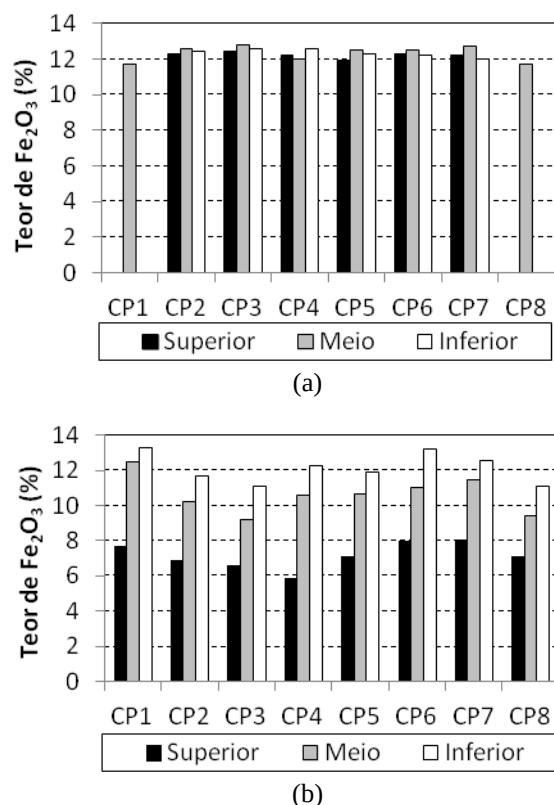


Figura 1. Teor de Fe_2O_3 entre as camadas analisadas para as amostras percoladas com 0 % de ácido sulfúrico (a) e 2 % de ácido sulfúrico (b)

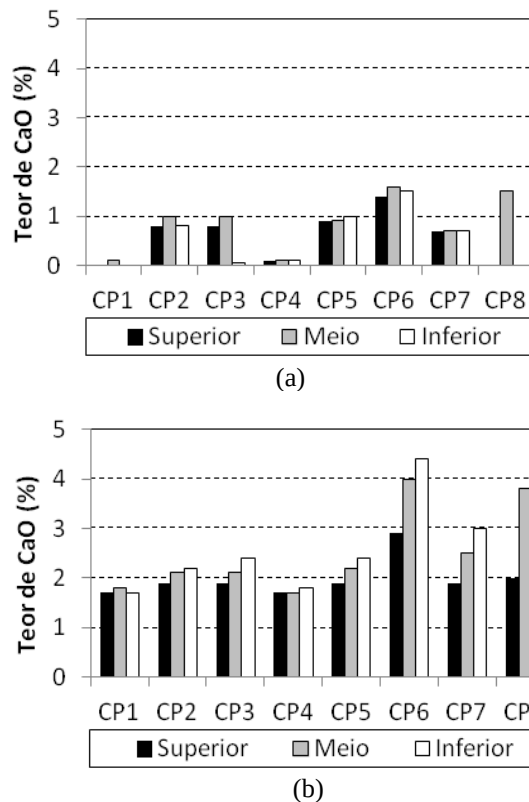


Figura 2. Teor de CaO entre as camadas analisadas para as amostras percoladas com 0 % de ácido sulfúrico (a) e 2 % de ácido sulfúrico (b)

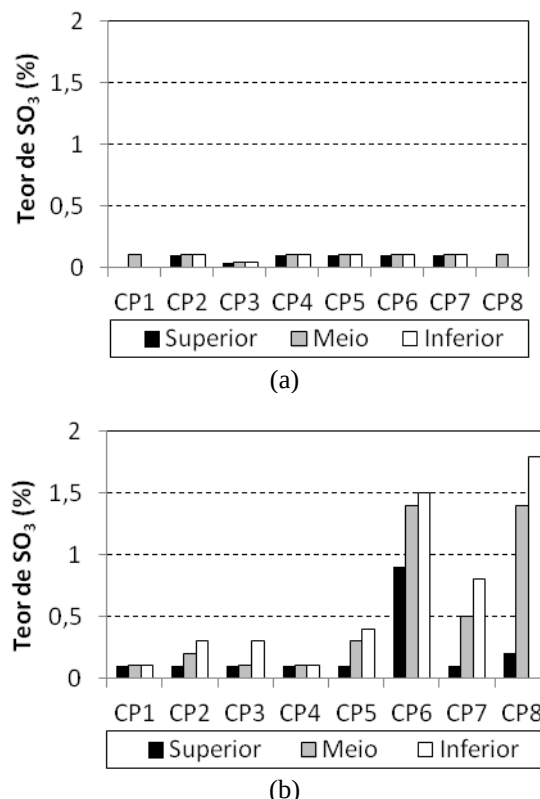


Figura 3. Teor de SO_3 entre as camadas analisadas para as amostras percoladas com 0 % de ácido sulfúrico (a) e 2 % de ácido sulfúrico (b)

4 CONCLUSÃO

Os resultados permitiram concluir que a adição de cimento e pesos específicos influenciaram nos teores dos compostos avaliados. Os dados obtidos permitiram visualizar a influência da percolação do contaminante ácido nas amostras. Em relação ao Fe_2O_3 , foi possível perceber que houve a ocorrência de ataque ácido sobre o composto devido à redução dos teores deste após a percolação, nas camadas superiores dos corpos de prova ensaiados. No que se refere ao CaO, verificou-se que a adição do cimento ao solo foi o fator que resultou no aumento das concentrações desse composto, uma vez que o cimento é rico em óxido de cálcio. Referente ao SO_3 , notou-se que a percolação do contaminante resultou no aumento da concentração desse composto, possivelmente resultado de alguma reação com o CaO com formação de novos compostos, uma vez que as concentrações de SO_3 são mais altas quando as concentrações de Ca também são.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERGS (Universal/CNPq 486340/2011-2 e PRONEM/FAPERGS/CNPq 11/2041-4) e CAPES pelo suporte financeiro para o desenvolvimento das pesquisas.

REFERÊNCIAS

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

Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. *Guia Prático de Utilização do cimento Portland*: Boletim técnico. 7. ed. São Paulo: ABCP. 2002. Disponível em: http://www.abcp.org.br/downloads/arquivos_pdf/BT106_2003.pdf. Acesso em: 12. abr. 2008.

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

Cardoso, L.M.N.; Chasin, A. A. M. (2001) *Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos*. Salvador: CRA. p. 121.

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

Daniel, D. E. (1993) *Clay liners*. In: *Geotechnical practice for waste disposal*. London: Chapman & Hall. p. 33-65.

Favaretti, M.; Moraci, N.; Previatello, P. (1994) *Effects of Leachate on the hydraulic and Mechanical Behavior of Clay Liners*. In: *1 st Congress on Environmental Geotechnics*. Proceedings... Edmonton, Alberta, Canadá. p. 221-226.

Hueckel, T.; Kaczmarek, M.; Caramuscio, P. (1997) *Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants*. Canadian Geotechnical Journal, Ottawa, v. 34. p.

Jesus, S. C.; Alves, G. M.; Guimarães, L.; Azevedo, I. (2008) *Determinação de parâmetros de transporte de metais em solo residual compactado considerando calagem*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2008, Recife. Anais... Recife: ABMS. CD-ROM.

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

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

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

Oga, Seizi. (1996) *Fundamentos de toxicologia*. São Paulo: Atheneu. p. 515.

Repetto, M. (1995) *Toxicología avanzada*. Madrid: Díaz de Santos. p. 621.

Streck, Edmar Valdir et al. (2008) *Solos do Rio Grande do Sul*. 2. ed. Porto Alegre - RS: EMATER/RS. p. 222.

Tímbola, R. de S. (2014) *Condutividade hidráulica de misturas solo-cimento compactadas submetidas à ação de lixiviados ácidos em ensaios de longa duração*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo.

Wang, X.; TAO; Z. (2004) *Diffusion of TcO_4^- in compacted bentonite: Effect of pH, concentration, density and contact time*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 260, n. 2, p.305-309.

Wowk, G. I. T. H.; Melo, V. de F. (2005) *Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.9, n.4, p. 613-622.

- Wu, G.; Li, L. Y. (1998) *Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect*. Journal of contaminant hidrology, v. 33, p. 313-336.
- Yong, R. N.; Mohamed, A. M O.; Warkentin, B. P (1992) *Principles of contaminant transport in soils*. Amsterdam: Elsevier, 327 p.