



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

SUÉLLEN TONATTO FERRAZZO

**ESTUDO DOS EFEITOS DO ATAQUE ÁCIDO NAS PROPRIEDADES QUÍMICA,
MINERALÓGICA E MORFOLÓGICA DE GEOMATERIAIS**

**ERECHIM
2018**

SUÉLLEN TONATTO FERRAZZO

**ESTUDO DOS EFEITOS DO ATAQUE ÁCIDO NAS PROPRIEDADES QUÍMICA,
MINERALÓGICA E MORFOLÓGICA DE GEOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, sob orientação do Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf e coorientação do Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

ERECHIM
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

Rua General Osório, 413D
CEP: 89802-210
Caixa Postal 181
Bairro Jardim Itália
Chapecó - SC
Brasil

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Ferrazzo, Suéllen Tonatto

Estudo dos efeitos do ataque ácido nas propriedades química, mineralógica e morfológica de geomateriais / Suéllen Tonatto Ferrazzo. -- 2018.
92 f.:il.

Orientador: Dr. Eduardo Pavan Korf.

Co-orientador: Dr. Pedro Domingos Marques Prietto .
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental-PPGCTA, Erechim, RS, 2018.

1. Solos argilosos, siltosos e arenosos. 2. Ácido sulfúrico. 3. Características físico-químicas. I. Korf, Eduardo Pavan, orient. II. , Pedro Domingos Marques Prietto, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

SUÉLLEN TONATTO FERRAZZO

**ESTUDO DOS EFEITOS DO ATAQUE ÁCIDO NAS PROPRIEDADES QUÍMICA,
MINERALÓGICA E MORFOLÓGICA DE GEOMATERIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf

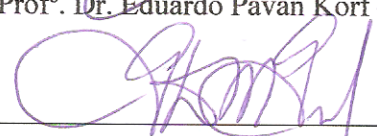
Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

Esta dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 14/11/18

BANCA EXAMINADORA



Prof.º Dr. Eduardo Pavan Korf – UFFS




Prof.º Dr. Pedro Domingos Marques Prietto – UPF



Prof.ª Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas – UFFS



Prof.º Dr. Antonio Thomé – UPF



Prof.ª Dra. Adriana Augustin Silveira – UPF

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por sempre guiar meu caminho.

Aos meus pais e meu irmão por todo apoio e suporte em mais esta etapa.

Ao meu orientador, Professor Eduardo Pavan Korf, não há palavras para descrever a gratidão por todo incentivo, atenção e conhecimento transmitidos.

Ao meu coorientador, Professor Pedro Domingos Marques Prietto, pelo apoio e conhecimento que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Lucimara Bragagnolo e à Elvis Prestes pela amizade e pela contribuição fundamental na realização das atividades em laboratório.

À Rafael de Souza Tímbola pela amizade e parceria na realização desta pesquisa.

Às minhas amigas e colegas, Camila Fátima Rutkoski, Marluci Marangoni Dariva e Natani Macagnan, pelo apoio e parceria durante esta etapa.

À Suzana Bazoti pela amizade e incentivo, e pelo suporte durante a realização das atividades em laboratório.

Aos técnicos, Diego Siqueira e Ândrea Machado Pereira Franco, pela atenção e suporte repassados durante as atividades em laboratório.

RESUMO

A exposição contata de geomateriais arenosos, siltosos e argilosos com lixiviados ácidos pode resultar dissolução de metais, dessorção de espécies químicas, dissolução parcial de minerais, afetando suas propriedades físicas e químicas. Na literatura, identifica-se ainda, a necessidade de avaliar as alterações nas propriedades dos geomateriais, em estado puro e em condições de extrema acidez. Sendo assim, este estudo teve por objetivo avaliar os efeitos do ataque ácido nas propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas em Areia Fina Uniforme de Osório (AFO), Solo Residual de Basalto (SRB), Caulim (CAU) e Bentonita (BEN), e as alterações na composição físico-química dos extratos líquidos resultantes. Os materiais foram submetidos a soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,00, 0,01 e 1,00 mol/L. Os experimentos foram conduzidos de forma adaptada à metodologia de ensaios de batelada da norma D4646-03 da ASTM. As amostras puras e ensaiadas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura. Nos extratos líquidos determinou-se a concentração de Na, Mg, Al, K, Ca, Fe e Mn, por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, pH e condutividade elétrica. A exposição à solução de 0,01 mol/L de H₂SO₄ não provocou alterações expressivas nas características avaliadas dos geomateriais. Já o contato com a solução de 1,00 mol/L de H₂SO₄ resultou na redução do teor dos principais óxidos constituintes, perda de alguns minerais, formação de minerais sulfatados, bem como alteração do pico de desidratação da água nos poros e perda de massa. A morfologia das partículas de areia e bentonita não sofreu alterações oriundas da exposição ao ácido. Entretanto, o ataque ácido resultou em modificações na superfície das partículas do solo residual de basalto e do caulim. Os resultados de pH e condutividade elétrica dos extratos líquidos indicam uma maior dissolução de íons com o aumento da concentração de ácido. O contato com 1,00 mol/L de H₂SO₄ resultou na solubilização de metais constituintes, correspondendo com as reduções na composição elementar e alterações na mineralogia dos geomateriais.

Palavras-chave: Solos argilosos, siltosos e arenosos. Ácido sulfúrico. Características físico-químicas.

ABSTRACT

Exposure of sandy, silty and clayey geomaterials with acid leachates can result in dissolution of metals, desorption of chemical species, partial dissolution of minerals, affecting their physical and chemical properties. In the literature, it is also identified the need to evaluate the alterations of geomaterials properties, in a pure state and in extreme acid conditions. Thus, this study aimed to evaluate the chemical, mineralogical and morphological properties of the Osorio Fine Uniform Sand (OFS), Basalt Residual Soil (BRS), Kaolin (KAO) and Bentonite (BEN), and changes in the physical-chemical composition of the resulting liquid extracts. The materials were submitted to solutions of sulfuric acid on concentrations of 0.00, 0.01 and 1.00 mol/L. The experiments were conducted in a manner adapted to the batch test methodology of ASTM D4646-03. Samples were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. The liquid extracts determined the concentration of Na, Mg, Al, K, Ca, Fe and Mn by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, pH and electrical conductivity. Exposure to the H₂SO₄ 0.01 mol/L solution did not cause changes in the characteristics of the geomaterials evaluated. However, the contact with the solution of 1.00 mol/L of H₂SO₄ has resulted in reduction of the main constituents oxides, loss of some minerals, formation of sulfate minerals, as well as alteration of the peak of water dehydration in the pores and loss mass. Particles morphology of the sand and bentonite particles of geomaterials appears does not to have undergone alterations from the acid exposure. However, acid attack resulted in changes in the particles surface of basalt residual soil and kaolin. The results of pH and electrical conductivity of the liquid extracts indicate the good acid buffering capacity of the bentonite submitted at 0.01 mol/L H₂SO₄, and a higher dissolution of ions with increasing acid concentration. The contact with H₂SO₄ 1.00 mol/L resulted in the metal constituents solubilization, corresponding to reductions in the elemental composition and changes in the mineralogy of the geomaterials.

Keywords: Clay, silty and sandy soils. Sulfuric acid. Physical-chemical characteristics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	OBJETIVOS	10
1.1.1	Objetivo geral.....	10
1.1.2	Objetivos específicos	10
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	11
2	ARTIGO CIENTÍFICO I	12
3	ARTIGO CIENTÍFICO II.....	38
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
	REFERÊNCIAS	58
	ANEXO.....	63

1 INTRODUÇÃO

Com o acelerado desenvolvimento tecnológico e o consumo populacional tem-se a crescente geração de resíduos perigosos, que por sua vez, conduz as necessidades de gestão destes resíduos e do controle da poluição (AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016a; GUEDDOUDA *et al.*, 2016). Quando ocorre a disposição final inadequada de resíduos ou, sem a utilização de técnicas de engenharia apropriadas para a concepção de sistemas de contenção, há o potencial de causar prejuízos ao meio ambiente, como a contaminação do solo (AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016a; SRUTHI; REDDY, 2017) e da água através do escoamento superficial e da lixiviação (DANIELS; STEWART; ZIPPER, 2010; AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016a).

Considerando a disposição de rejeitos perigosos, a lixiviação de resíduos industriais e de mineração pode resultar em um percolado de elevada acidez caracterizando-se assim, como uma potencial fonte de impacto ambiental. O percolado contaminante é capaz de provocar efeitos tóxicos aos organismos expostos e às cadeias alimentares. Além disso, pode tornar-se um risco para os sistemas naturais, uma vez que, as substâncias presentes nessas águas residuárias estão susceptíveis aos mecanismos de transporte, pelo meio poroso do solo, podendo ser conduzidas aos recursos hídricos (HAMMARSTROM *et al.*, 2005; MOGHADDAM; MULLIGAN, 2008; MERCER; FROSTICK, 2012; FOSSO-KANKEU; MANYATSHE; WAANDERS, 2017; IDASZKIN; ALVAREZ; CAROL, 2017; LOURENÇO *et al.*, 2017; SOUTER; WATMOUGH, 2017).

A percolação de líquidos quimicamente agressivos, como águas ácidas, afeta a estrutura dos solos, aumentando a condutividade hidráulica devido às alterações nas estruturas e na floculação das partículas e, reduzindo o poder reativo deste meio. Ao longo do tempo, essas consequências podem comprometer a estrutura e a funcionalidade dos materiais geotécnicos em diversas aplicações (DANIEL *et al.*, 1988; HUECKEL; KACZMAREK; CARAMUSCIO, 1997; KNOP *et al.*, 2008; AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016b).

Os geomateriais são materiais de ocorrência natural ou oriundos de resíduos que apresentam propriedades de engenharia adequadas para aplicações, que incluem por exemplo: o uso de misturas de areia e argilas, como a bentonita, areia de fundição para a impermeabilização de locais de disposição de resíduos (ABICHOU *et al.*, 2004; AKGÜN,

2010; GUNEY *et al.*, 2014; GUEDDOUDA *et al.*, 2016; GHADR; ASSADI-LANGROUDI, 2018); solos lateríticos, bentonita, caulim, zeólito ou sederita naturais como adsorventes para remoção de metais, tratamento de áreas contaminadas ou de águas subterrâneas (GUO; STÜBEN; BERNER, 2007; SUJANA; PRADHAN; ANAND, 2009; BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; DA SILVA, 2011).

Também, diversos geomateriais são utilizados em obras de terra, como estruturas de fibra de vidro e de polipropileno e escória de aço que atuam como agentes de reforço em produtos poliméricos ou em solos (MUJAH *et al.*, 2013; SHALABI; ASI; QASRAWI, 2017; KRAVCHENKO *et al.*, 2018), cinzas volantes para o preenchimento de estruturas de solo (KUMAR; MANDAL, 2017; SUZUKI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018), solos argilosos em estruturas de aterros, diques e como material de fundação (SHALABI; ASI; QASRAWI, 2017; MALIZIA; SHAKOOR, 2018). Além disso, por meio de processos de lixiviação ácida, os geomateriais correspondem a fontes para extração de compostos de interesse como: óxido de alumínio do caulim (SALAHUDEEN *et al.*, 2015; BHATTACHARYYA; BEHERA, 2017); nano sílica (SALEH; IBRAHIM; SALMAN, 2015) e sílica da areia (NURBAITI *et al.*, 2018).

Ao considerar a valorização de geomateriais que estão disponíveis de forma relativamente abundante na região de estudo, podem-se destacar: solo residual de basalto, areia fina uniforme de Osório, caulim e bentonita, os quais apresentam boas propriedades hidráulicas e geotécnicas quando compactados, com exceção da areia, que para a referida aplicação, somente pode ser utilizada em misturas com materiais argilosos.

Os solos argilosos destacam-se por apresentarem granulometria fina, baixa condutividade hidráulica e potencial de atenuação de contaminantes devido à alta capacidade de adsorção. (AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016a). Entretanto, em estações secas, pode ocorrer o ressecamento da estrutura das argilas, o que resulta na formação de fissuras. Uma das alternativas para superar este problema é a adição de areia à argila, cuidando para não haver aumento expressivo na condutividade hidráulica (WANG *et al.*, 2018). Os solos argilosos também são comumente utilizados em aterros de rodovias, estrutura de diques e como material de fundação (SHALABI; ASI; QASRAWI, 2017; MALIZIA; SHAKOOR, 2018).

Já a bentonita é uma argila muito utilizada em aplicações geotécnicas, como em revestimento de fundo de aterros em associação com solo natural, devido à: baixa

condutividade hidráulica; capacidade de expansibilidade ao adsorver moléculas de água (KOCH, 2002; MORANDINI; LEITE, 2015; GHADR; ASSADI-LANGROUDI, 2018); tamanho de partículas muito pequeno em relação à minerais como ilite ou caulinita e pela capacidade de troca catiônica (KOCH, 2002; MORANDINI; LEITE, 2015). A bentonita tem sido utilizada em complemento à solos arenosos, em sistemas de contenção de lixiviados em aterros de resíduos, devido à boa resistência a variações térmicas, estabilidade hidráulica, limitada alteração de volume provocada por períodos de seca (GUEDDOUDA *et al.*, 2016; (GHADR; ASSADI-LANGROUDI, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Por sua vez, o caulim é um mineral presente em muitas argilas naturais, sendo utilizado como um material geotécnico devido às características, tais como mineralogia consistente e uniforme e baixas reatividade química e condutividade hidráulica (KAU; SMITH; BINNING, 1998; YUKSELEN-AKSOY; REDDY, 2013).

Diversos estudos avaliaram os efeitos da exposição de materiais geotécnicos à diferentes soluções quimicamente agressivas (ŠUCHA *et al.*, 2002; HAMDI; SRASRA, 2013; LI *et al.*, 2013; VERÁSTEGUI-FLORES; DI EMIDIO, 2014; LIU *et al.*, 2015; AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016b; CHAVALI *et al.*, 2017; MIGUEL; BARRETO; PEREIRA, 2017; SRUTHI; REDDY, 2017). Dentre os efeitos provocados pelo contato com águas ácidas, ao se distribuírem pelos poros, ocorre a interação com os componentes reativos dos solos através de reações complexas, provocando alterações mineralógicas e nas propriedades físico-químicas deste meio (ŠUCHA *et al.*, 2002). O ataque ácido à solos argilosos, oriundo da permeação de águas ácidas, provoca a redução do pH do meio, a dissolução de metais e a dessorção de espécies químicas (AGBENYEKU; MUZENDA; MSIBI, 2016b; MIGUEL; BARRETO; PEREIRA, 2017).

Entretanto, Chavali *et al.* (2018) ressaltam que muitos destes estudos avaliam a contaminação de solos por soluções ácidas inorgânicas com pH em torno de 3 a 6, correspondendo à condições naturais, e que faz-se necessário estudar as alterações provocadas pelo contato com soluções mais ácidas, com pH inferior a 1, tais como as oriundas de lagoas de armazenamento de lixiviado da mineração (LIU *et al.*, 2013). Estas águas residuárias apresentam elevada acidez em função, principalmente da presença de ácido sulfúrico que é gerado pela oxidação de minerais sulfetados em presença de oxigênio e água. Com a redução do pH do meio devido à presença das moléculas de ácido, há um aumento na solubilidade de elementos constituintes de solos e rochas, principalmente de metais como alumínio, ferro,

cálcio e magnésio (KNOP *et al.*, 2008). Também, pode ocorrer a contaminação de solos por ácido sulfúrico por processos antrópicos, como por derramamentos e vazamentos (CHAVALI *et al.*, 2018) e pelo efluentes de lavadores de sulfato (ou outros minerais) nas usinas de carvão (LIU *et al.*, 2013).

O conhecimento acerca dos efeitos nas propriedades de geomateriais perante exposição às soluções de ácido sulfúrico, com baixos valores de pH, é importante para determinação de parâmetros operacionais em aplicações geoambientais e geotécnicas, como a impermeabilização de locais de disposição de resíduos, isolamento de áreas contaminadas e como materiais de fundação, e também, em processos de extração de elementos químicos e metais de interesse presentes nestes materiais.

Na literatura, há muitos estudos que relatam alterações físicas, químicas e no comportamento hidráulico de diferentes misturas de materiais geotécnicos quando expostos à ação de soluções orgânicas e inorgânicas. Entretanto, ainda, identifica-se a necessidade de estudos acerca das alterações nos geomateriais, em estado puro, resultantes da exposição às soluções ácidas, com pH inferior a 1. Nesse sentido, este trabalho avaliou as alterações nas propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas da areia, solo de basalto, caulim e bentonita, em estado puro, submetidos ao contato com soluções de ácido sulfúrico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar as alterações nas propriedades química, mineralógica e morfológica de geomateriais, de constituição argilosa, siltosa e arenosa, submetidos ao contato com soluções de ácido sulfúrico.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os geomateriais com relação a composição química, mineralógica e morfológica;
- Avaliar os efeitos do ataque ácido nos materiais de estudo, por meio da avaliação de mudanças na composição química, mineralógica e morfológica.

- Avaliar as alterações nas propriedades física e química dos extratos líquidos resultantes.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada na forma de artigo científico, compreendendo dois capítulos:

- a) Artigo científico I que atende aos objetivos específicos 1 e 2. Está intitulado de “Efeitos nas propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas de geomateriais expostos à ataque ácido”, e será submetido ao periódico *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*.
- b) Artigo científico II que atende ao objetivo específico 3, está intitulado de “Alterações físico-químicas em extratos líquidos resultantes da exposição de geomateriais à ataque ácido” e será submetido como Nota técnica ao periódico *Soils and Rocks*.

Esta dissertação está vinculada a um projeto de pesquisa mais abrangente, coordenado pelo Prof. Eduardo Pavan Korf (orientador) e com apoio de recursos financeiros aprovados no Processo 16/2551-0000205-3 - Edital 08/2014 - Programas Primeiros Projetos - ARD/PPP/FAPERGS/CNPq. Neste projeto também está sendo realizada uma tese de doutorado, a qual pretende dar continuidade a pesquisa deste trabalho, com a avaliação do comportamento químico, geotécnico, mineralógico, morfológico e microestrutural dos geomateriais, moldados no ramo seco e úmido de compactação, quando submetidos a diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico e drenagem ácida de mineração.

2 ARTIGO CIENTÍFICO I

EFEITOS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, MINERALÓGICAS E MORFOLÓGICAS DE GEOMATERIAIS EXPOSTOS À ATAQUE ÁCIDO

Suéllen Tonatto Ferrazzo

Estudante de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, suellenferrazzo@hotmail.com

Rafael de Souza Tímbola

Mestre em Engenharia Civil e Ambiental – Universidade de Passo Fundo, BR 285, km 292, 99052-900, Passo Fundo – RS, Brasil, rafaeltimbola@hotmail.com

Lucimara Bragagnolo

Engenheira Ambiental e Sanitarista e pesquisadora na Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, lucimarabragagnolo@hotmail.com

Elvis Prestes

Estudante de Engenharia Ambiental e Sanitária e pesquisador na Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, prestes.elvis@gmail.com

Dr. Eduardo Pavan Korf

Professor Adjunto – Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim - RS, Brasil, eduardo.korf@uffs.edu.br

Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

Professor Adjunto – Universidade de Passo Fundo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, BR 285, km 292, 99052-900, Passo Fundo - RS, Brasil, pdmp@upf.br

Dra. Carina Ulsen

Professora Adjunta – Universidade de São Paulo – Laboratório de Caracterização Tecnológica, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Avenida Prof. Mello Moraes, 05508-030, Butantã, São Paulo - SP, Brasil, carina@lct.poli.usp.br

RESUMO

A exposição de geomateriais à lixiviados ácidos pode provocar alterações na composição química e mineralógica por meio da dissolução de metais, dessorção de espécies químicas e dissolução parcial de minerais. Na literatura, identifica-se ainda, a necessidade de avaliar as alterações nas propriedades dos geomateriais, em estado puro e em condições de extrema acidez. Sendo assim, este estudo teve por objetivo avaliar as alterações das propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas em areia fina uniforme, solo residual de basalto, caulim e bentonita, expostos à ácido sulfúrico nas concentrações de 0,00, 0,01 e 1,00 mol/L. As amostras ensaiadas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura. O ataque ácido aos geomateriais, pelo contato com a solução de 1,00 mol/L, resultou em solubilização de alguns minerais constituintes, bem como formação de minerais sulfatados, alteração do pico de desidratação da água nos poros e perda de massa. A morfologia das partículas de areia e bentonita não sofreram alterações decorrentes da exposição ao ácido sulfúrico. O ataque ácido resultou em modificações na superfície das partículas do solo residual de basalto e do caulim.

Palavras-chave: Lixiviado ácido. Ácido sulfúrico. Composição química. Mineralogia. Morfologia.

1 INTRODUÇÃO

A percolação de líquidos quimicamente agressivos, como águas ácidas oriundas da lixiviação de resíduos industriais e de mineração afeta a estrutura dos solos, aumentando a condutividade hidráulica devido às alterações na estrutura e na floculação das partículas e, reduzindo o poder reativo deste meio. Ao longo do tempo, essas consequências podem comprometer a estrutura e a funcionalidade de materiais geotécnicos em sistemas de revestimentos de locais de disposição de resíduos e conduzir à contaminação do solo e das

águas subterrâneas (DANIEL *et al.*, 1988; HUECKEL *et al.*, 1997; KNOP *et al.*, 2008; AGBENYEKU *et al.*, 2016).

Em aplicações geotécnicas e geoambientais, como a impermeabilização de locais de disposição de resíduos e o isolamento de áreas contaminadas, são utilizados misturas de argila e cimento ou adição de bentonita ou caulim para melhoramento das propriedades do solo (MORANDINI; LEITE, 2015; GUEDDOUDA *et al.*, 2016; MIGUEL *et al.*, 2017; GHADR; ASSADI-LANGROUDI, 2018; WANG *et al.*, 2018). Para tanto, é importante compreender o comportamento destes materiais quando expostos à ambientes agressivos, como o contato com soluções ácidas, orgânicas ou de sulfato (VERÁSTEGUI-FLORES; DI EMIDIO, 2014).

Chavali *et al.* (2018) destacam que há muitos estudos que relatam alterações nas propriedades de solos contaminados por soluções ácidas inorgânicas (como o ácido sulfúrico) com uma faixa média de pH entre 3 e 6, o que corresponde a condições naturais. Os autores também ressaltam a necessidade de estudos de solos expostos a condições mais ácidas, como por exemplo, com soluções contaminantes com pH inferior a 1, tais como as provenientes de lagoas de armazenamento de lixiviados ácidos da mineração (LIU *et al.*, 2013).

Na natureza, a acidez destas águas residuárias provem de moléculas de ácido sulfúrico geradas pela oxidação de minerais sulfetados, em presença de oxigênio e água, sendo que, a redução do pH em função da presença do ácido resulta no aumento da solubilidade de elementos constituintes de solos e rochas (KNOP *et al.* 2008). Também, pode ocorrer a contaminação de solos por ácido sulfúrico por processos antrópicos, como por derramamentos ou vazamentos (CHAVALI *et al.*, 2018) ou oriundo de lavadores de sulfato (ou outros minerais) nas usinas de carvão (LIU *et al.*, 2013).

Diversos estudos avaliaram os efeitos da exposição de geomateriais à diferentes soluções quimicamente agressivas (ŠUCHA *et al.*, 2002; HAMDÍ; SRASRA, 2013; LI *et al.*, 2013; VERÁSTEGUI-FLORES; DI EMIDIO, 2014; AGBENYEKU *et al.*, 2016; CHAVALI *et al.*, 2017; MIGUEL *et al.*, 2017). Tais trabalhos da literatura mostram que o contato com águas ácidas pode provocar alterações mineralógicas e nas propriedades físico-químicas de solos devido à interações com componentes reativos (ŠUCHA *et al.*, 2002), bem como a redução do pH do meio, a dissolução de metais, a dessorção de espécies químicas (AGBENYEKU *et al.*, 2016; MIGUEL *et al.*, 2017) e reações de troca catiônica com dissolução parcial de minerais (CHAVALI *et al.*, 2017). Também, a percolação por substâncias de elevada acidez é capaz de causar alterações na condutividade hidráulica de

barreiras de contenção constituídas por materiais argilosos (HAMDI; SRASRA, 2013; LI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2015).

Todavia, ainda há a necessidade do conhecimento de como a composição química, mineralógica e morfológica dos materiais geotécnicos, em seu estado puro, são afetadas pelo contato com contaminantes que apresentam pH inferior a 1. Buscando responder à estas questões, o diferencial inerente a este trabalho consiste na descrição das alterações nas propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas dos geomateriais bentonita, caulim, solo residual de basalto e areia fina uniforme, expostos a soluções de ácido sulfúrico.

O conhecimento acerca dos efeitos nas propriedades de geomateriais perante exposição às soluções de ácido sulfúrico, com baixos valores de pH, é importante para determinação de parâmetros operacionais em aplicações geoambientais e geotécnicas, como a impermeabilização de locais de disposição de resíduos, isolamento de áreas contaminadas e como materiais de fundação, e também, em processos de extração de elementos químicos e metais de interesse presentes nestes materiais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os geomateriais deste estudo e respectivas denominações adotadas, são: Areia Fina Uniforme de Osório (AFO), Solo Residual de Basalto (SRB), Caulim (CAU) e Bentonita (BEN).

A areia foi coletada em uma jazida localizada no município de Osório, estado do Rio Grande do Sul (RS), Brasil. Conforme a NBR 6502 (ABNT, 1995) e o Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS) (ASTM, 1993), este material é caracterizado como uma areia fina, limpa e de granulometria uniforme.

O solo argiloso utilizado trata-se de um solo residual de basalto, coletado no Campo Experimental do Centro de Tecnologia (CETEC), da Universidade de Passo Fundo (UPF), localizado no município de Passo Fundo – RS, Brasil. De acordo com Streck *et al.* (2008), sua classificação pedológica é Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (unidade de Passo Fundo), e segundo o SUCS (ASTM, 1993), o elevado teor de argila e índices físicos deste solo, o classificam como CL (argila de baixa liquidez).

O caulim foi adquirido de uma fornecedora de produtos minerais, localizada no município de Pântano Grande – RS, Brasil. O caulim é comercialmente conhecido como “caulim rosa” e segundo SUCS (ASTM, 1993), pode ser classificado como ML (silte inorgânico de baixa plasticidade).

Nesta pesquisa, utilizou-se ainda, a bentonita sódica de coloração branca, obtida de um fornecedor de minérios de Soledade, no estado da Paraíba (PB), Brasil. Conforme o SUCS (ASTM, 1993), classifica-se como CH (argila inorgânica de alta plasticidade).

2.2 MÉTODOS

As amostras dos materiais foram secas ao ar e após, em estufa a 105 °C até atingir a umidade higroscópica (3 a 5 %) e, posteriormente passadas por uma peneira de 2,0 mm, conforme a NBR 6457 (ABNT, 2016). O ataque ácido aos materiais foi realizado mediante ensaios de bancada adaptados da norma D4646-03 (ASTM, 2008).

Duas variáveis foram consideradas: concentração do ácido sulfúrico e tipo de geomaterial. Foi estudado o ataque ácido das concentrações de ácido sulfúrico (98%) em solução de 0,00 mol/L (pH da água destilada), 0,01 mol/L (pH 2) e 1,00 mol/L (pH 0) aplicados a quatro geomateriais: AFO, SRB, CAU e BEN, o que totalizou 12 experimentos.

Os experimentos iniciaram pela inserção das amostras de cada material em um balão de erlenmeyer de 2000 mL, na proporção solo-solução 1:20, e foram mantidos imersos na solução de ácido sulfúrico. As soluções foram mantidas sob agitação horizontal contínua por 24 h, sob 215 rpm e temperatura de $22 \pm 5^\circ\text{C}$. Ao fim do processo de agitação, as amostras foram decantadas e centrifugadas para separação das fases sólida e líquida. O processo de centrifugação foi realizado em uma centrífuga sob condições de 3000 rpm durante 10 min (USEPA, 1996).

O material sólido resultante foi acondicionado em cápsulas de porcelana e seco em estufa a temperatura constante de 40 a 50 °C até constância de massa. As amostras secas foram maceradas em cadinhos e almofarizes de porcelana até aparência de pó e acondicionadas em sacos plásticos, devidamente vedados e identificados para análises posteriores.

A caracterização dos geomateriais e a avaliação das alterações das propriedades das partículas, foram obtidas por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura

(TG/DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) A composição química foi determinada pela técnica de FRX, em amostra prensada, na calibração STD-1 (*Standardless*), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em um espectrômetro de fluorescência de raios X marca Bruker, modelo S8 Tiger.

A estrutura cristalina das fases que compõem os materiais foi analisada por meio da técnica de DRX, pelo método do pó, em um difratômetro de raios X, marca Bruker, modelo D8 Endeavor, com detector sensível a posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por meio da comparação do difratograma da amostra com o banco de dados PDF2 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), no software *X'Pert High Score*.

Para auxiliar na interpretação da análise mineralógica e química, realizou-se a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC), em equipamento da marca TA Instruments®, modelo SDT-Q600 V 20.9 Build 20, para análise térmica em atmosfera inerte ou oxidante até 1400 °C.

Para estudo da topografia superficial das partículas, as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento da Marca Tescan®, modelo Vega 3, com uso do modo de imagens BSE (Elétrons retroespalhados) e detector EDS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ALTERAÇÕES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Conforme a composição química das amostras dos geomateriais (Tabela 1) e pela análise de DRX (Figuras 1, 2, 3 e 4), verificou-se a presença de quartzo como mineral de origem da AFO, também corroborada pelo alto teor de SiO₂ (em torno de 94%), e de caulinita no SRB, CAU e BEN, confirmada pelo teor de alumínio de 24,2%, 35,8% e 31,4%, respectivamente.

No SRB identificou-se a presença expressiva de hematita (teor de F₂O₃ de 10,7%) e de quartzo, também identificado no CAU e na BEN. Com exceção da AFO, nos demais geomateriais é notório o aumento do teor de SO₃ devido a sua adsorção nos sítios ativo dos materiais, o que explica a formação de *alunogen* nas amostras expostas à solução ácida 1,00 mol/L.

Tabela 1 - Composição química (FRX) das amostras dos geomateriais estudados (em porcentagem)

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃
AFO	93,1	2,20	0,40	0,86	0,12	0,06	0,15	0,02
AFO 0,00 mol/L	95,3	1,87	0,30	0,73	0,12	0,05	0,11	0,00
AFO 0,01 mol/L	94,1	1,87	0,29	0,72	0,11	0,04	0,09	0,05
AFO 1,00 mol/L	85,9	1,10	0,28	0,62	0,00	0,00	0,08	2,82
SRB	46,4	24,2	10,70	0,40	0,00	0,04	1,64	0,07
SRB 0,00 mol/L	49,7	20,7	10,50	0,37	0,00	0,04	1,57	0,07
SRB 0,01 mol/L	48,8	22,9	11,20	0,43	0,00	0,03	1,67	0,37
SRB 1,00 mol/L	20,1	7,09	3,86	0,14	0,00	0,03	0,64	15,9
CAU	47,4	35,8	1,17	0,84	0,00	0,11	0,15	0,08
CAU 0,00 mol/L	46,4	36,2	1,66	1,07	0,00	0,12	0,22	0,00
CAU 0,01 mol/L	45,7	33,6	1,21	0,93	0,00	0,10	0,16	0,22
CAU 1,00 mol/L	30,7	24,3	0,89	0,67	0,00	0,10	0,10	7,93
BEN	46,5	31,4	2,62	1,24	0,80	1,17	0,36	0,03
BEN 0,00 mol/L	52,9	24,6	2,25	2,90	0,33	2,49	0,26	0,00
BEN 0,01 mol/L	48,2	25,9	3,09	1,14	0,33	1,14	0,41	0,30
BEN 1,00 mol/L	34,7	19,4	1,85	0,22	0,12	0,22	0,25	8,88

Conforme Tabela 1, as amostras dos geomateriais submetidas ao ataque ácido apresentaram perdas consideráveis dos principais óxidos constituintes, porém, de forma menos expressiva na AFO em comparação aos demais materiais. A AFO 1,00 mol/L apresentou um teor de SiO₂ de 85,9%, enquanto que as demais amostras apresentaram um teor médio de 94%, o que corresponde a uma redução em torno de 9%. A AFO sofreu a menor redução de SiO₂, em relação aos demais geomateriais, porque sua composição majoritária consiste em quartzo, e o ácido sulfúrico atacou mais a fase amorfa dos geomateriais, corroborando com as verificações do estudo de Maccarthy *et al.* (2014), que também verificou que a taxa de dissolução do SiO₂ é pouco expressiva e inferior à taxa observada para a hematita., para um solo laterítico em pH 1.

Maccarthy *et al.* (2014) ainda explicam que a faixa de solubilidade verificada para o quartzo, a 25°C, é correspondente a dissolução de sílica amorfa. Os autores ainda relatam que, a presença de Fe, Al, Mg, Si e Na nos minerais também exerce influência sob a taxa de adsorção ou o ataque dos íons H⁺ aos sítios ativos das partículas de quartzo e hematita. No quartzo, ocorreu a liberação de Si acompanhada também de Na, com liberação mais rápida e preferencial de Na e, na hematita verificou-se a dissolução de Fe acompanhada de Al.

Além disso, a maior perda de SiO₂ ocorreu no SRB e de forma menos expressiva na AFO porque, em solução de pH 0, a taxa de dissolução de silicatos foi controlada por outros

óxidos constituintes, estes, presentes em maior concentração no SRB do que na AFO, visto que a composição majoritária da AFO consiste em SiO_2 . Isso porque, em valores de pH alto, os locais de superfície de Si são desprotonados, sendo que o controle da taxa de dissolução total do silicato é dado pelo deslocamento do Si. Já em valores de pH baixo, em torno de 2,4 e a 25 °C, tem-se o ponto de carga zero para o SiO_2 (quartzo), que correspondente ao pH em que carga de superfície é controlada pelos outros óxidos constituintes, e neste caso, a liberação de óxidos não constituintes de estrutura de silício determinam as taxas de dissolução de múltiplos óxidos de silicato (BRADY; WALTHER, 1989).

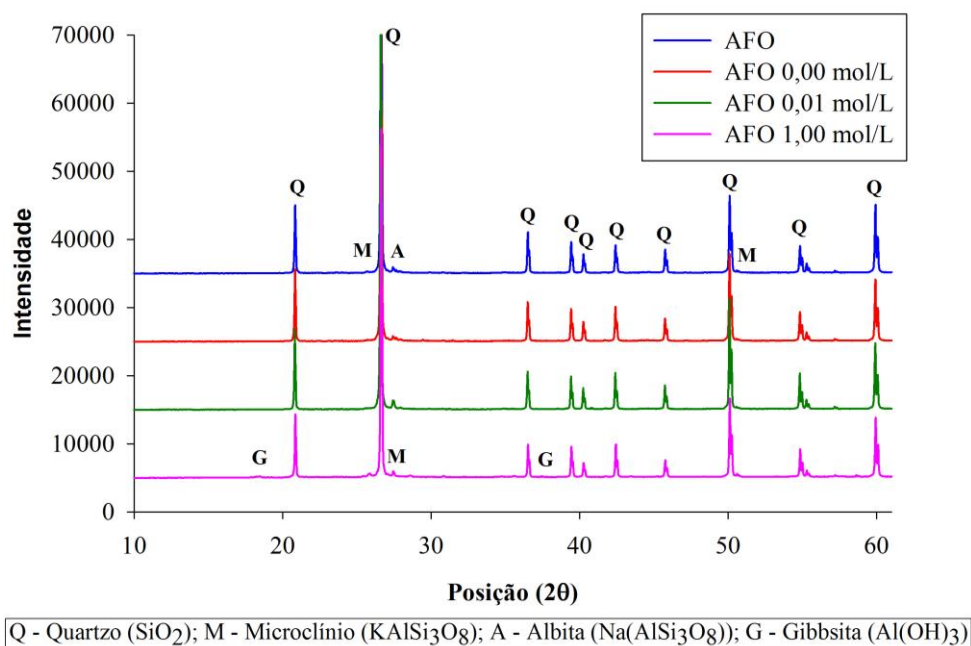
Cabe destacar que, neste estudo a exposição dos geomateriais arenosos, siltosos e argilosos à solução de 0,00 mol/L (pH ~ 6,5) e à solução de ácido sulfúrico de 0,01 mol/L (pH 2) praticamente não provocaram a dissolução de SiO_2 da estrutura do material. Entretanto, o contato da AFO, SRB, CAU e BEN com a solução ácida com pH 0 resultou em redução do teor de SiO_2 em 7,73%, 57,59%, 35,23% e 25,38%, respectivamente, o que corresponde à uma informação nova considerando que a sílica apresenta elevada solubilidade em meio básico. A maior solubilidade observada para SRB, CAU e BEN evidencia uma perda relacionada a SiO_2 presente em argilominerais, conforme mineralogia descrita na Figura 1.

A Figura 1 apresenta os difratogramas comparativos das amostras de AFO pura e as submetidas ao ácido sulfúrico em diferentes concentrações. Verifica-se que houve pouca mudança na composição deste geomaterial, uma vez que, aproximadamente 94% da amostra é composta de quartzo (Tabela 1), sendo este, um mineral pouco reativo ao ácido sulfúrico. Esta verificação corrobora com estudo de Knauss e Wolery (1988), em que a avaliação da cinética de dissolução de quartzo em uma faixa de pH de 1,4 a 11,8, a 70°C, demonstrou que a taxa de dissolução do mineral é mais acentuada a partir do pH 8, e também, com as verificações de Maccarthy et al. (2014) que relatam a lenta liberação de Si em pH 1, a 25°C.

Conforme a análise de FRX, a amostra AFO 1,00 mol/L foi a que sofreu alterações químicas mais expressivas no teor de óxidos, corroborando assim, com os dados de DRX que revelaram a dissolução de albita e formação de gibbsita, provavelmente devido à exposição à solução ácida de pH 0. Sendo assim, a solução ácida com pH 0 e temperatura de $22 \pm 5^\circ\text{C}$ foram condições que proporcionaram a dissolução da albita na AFO, visto que, há relato da ocorrência deste processo em pH de 1,4 a uma faixa de temperatura de 25 a 90 °C (ROSE, 1991). Além disso, a formação da gibbsita deve-se, provavelmente pela perda de sílica da estrutura do material, demonstrada pela análise de FRX. Segundo Blight e Leong (2012),

ocorre a formação de gibbsita, a medida em que há a perda de sílica e a presença de óxido de alumínio na fase livre.

Figura 1 – Difratoograma de raios X das amostras de AFO submetidas a diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico

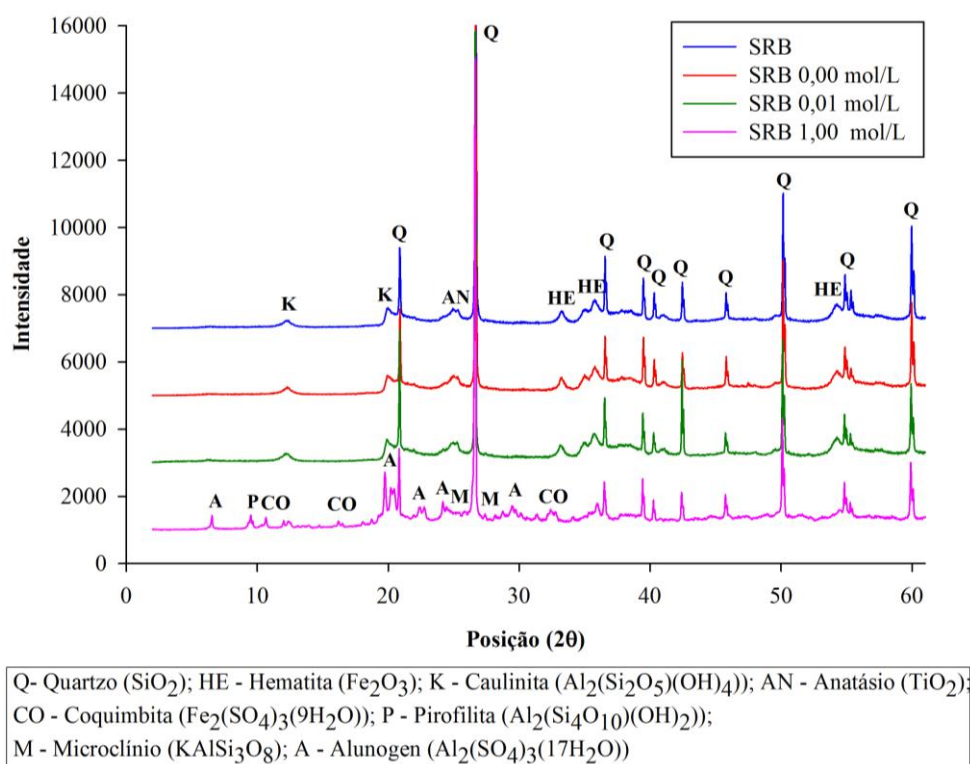


A análise de DRX para as amostras de SRB permitiu identificar que os principais minerais constituintes deste solo são quartzo (SiO_2), caulinita, hematita e anatásio (Figura 2). Na amostra submetida à concentração ácida superior, identificou-se a presença de microclínio, *alunogen*, coquimbita e pirofilita e ausência de hematita e anatásio. A perda dos referidos minerais no SRB 1,00 mol/L (pH 0) ocorreu devido ao ataque ácido ter provocado a perda expressiva de Fe_2O_3 e TiO_2 , conforme dados de FRX. O *alunogen*, identificado na amostra SRB 1,00 mol/L, e também no CAU 1,00 mol/L e na BEN 1,00 mol/L, corresponde a um dos sulfatos hidratados formado por meio do intemperismo ácido de aluminossilicatos (KOŠEK *et al.*, 2018) e da precipitação do alumínio em ambientes extremos de acidez (HUDSON-EDWARDS *et al.*, 1999; BUZATU *et al.*, 2016; GIL, 2016).

No SRB 1,00 mol/L, a presença do sulfato de ferro, coquimbita, representa um indicativo de elevadas condições de oxidação e, em outros estudos, foi identificada em solos expostos à água residuárias ácidas com pH inferior a 2 (HUDSON-EDWARDS *et al.*, 1999; BUCKBY *et al.*, 2003; GIL, 2016) e de áreas afetadas por drenagem ácida de mineração

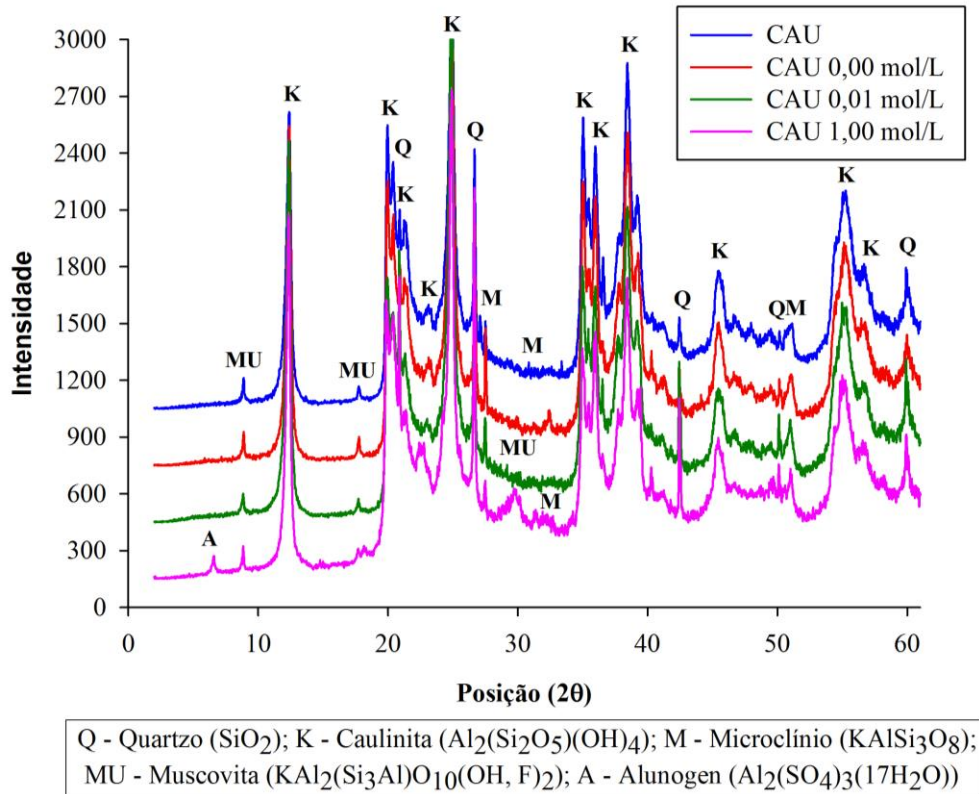
(BUZATU *et al.*, 2016). Já a presença de pirofilita, também identificada na amostra SRB 1,00 mol/L, foi relatada no estudo de Šucha (2002) em um cambissolo distrófico fortemente afetado por drenagem ácida de mineração, com pH médio de 2,3.

Figura 2 – Difratoograma de raios X das amostras de SRB submetidas a diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico



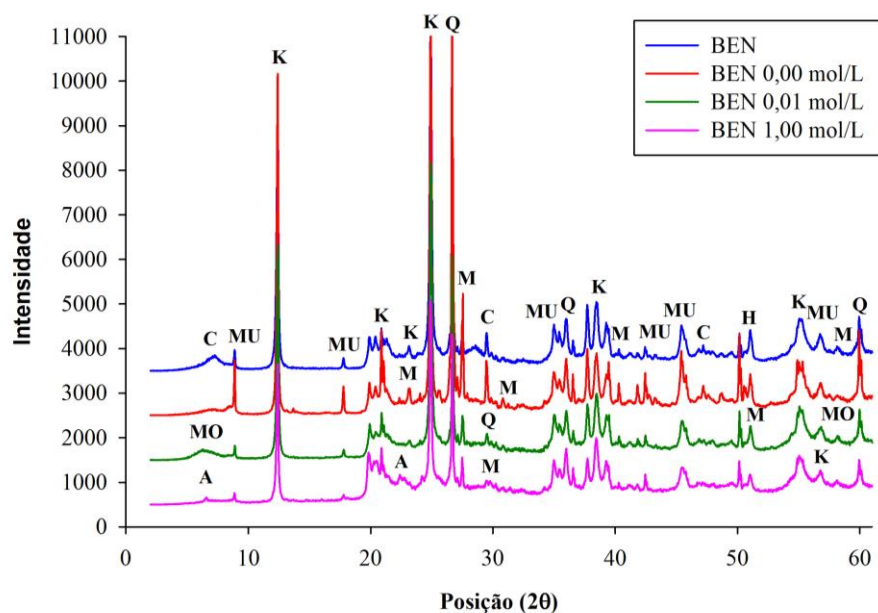
Os dados da análise de DRX para as amostras de CAU (Figura 3) comprovam a pouca mudança na composição do caulim perante o ataque ácido, em comparação aos demais materiais analisados. As amostras do geomaterial, expostas ao ácido sulfúrico, sofreram alterações expressivas no teor de óxidos (Tabela 1), mas permaneceram com os principais minerais constituintes em função do CAU apresentar composição majoritária de silicatos, cuja faixa de pH de dissolução não compreende os valores deste estudo, pois um grande número desta classe de minerais sofre dissolução no intervalo de pH 5 a 12, a 25°C (BRADY; WALTHER, 1989). Já na amostra CAU 1,00 mol/L verificou-se também, a presença de *alunogen*.

Figura 3 – Difratoograma de raios X das amostras de CAU submetidas a diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico



Conforme os resultados da DRX para as amostras de BEN (Figura 4), é possível observar que no geomaterial, submetido ao ataque ácido, detectou-se também a presença de montmorillonita (BEN 0,01 mol/L) e *alunogen* (BEN 1,00 mol/L), bem como perda de calcita e hidrobiotita em ambas amostras. O ataque ácido pode ter provocado a dissolução da calcita, nas amostras de BEN 0,01 mol/L e BEN 1,00 mol/L, devido as soluções contaminantes apresentarem baixos valores de pH (2 e 0, respectivamente), uma vez que, a dissolução deste mineral, por transferência de massa, foi relatada em regiões de pH abaixo de 4, a temperatura ambiente (BERNER; MORSE, 1974; MORSE; ARVIDSON, 2002). Nessas condições, a taxa de dissolução é praticamente proporcional à concentração de íons H^+ , e independente, em pH superior a 5,5 (SJOBERG; RICKARD, 1984).

Figura 4 – Difratoograma de raios X das amostras de submetidas a diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico

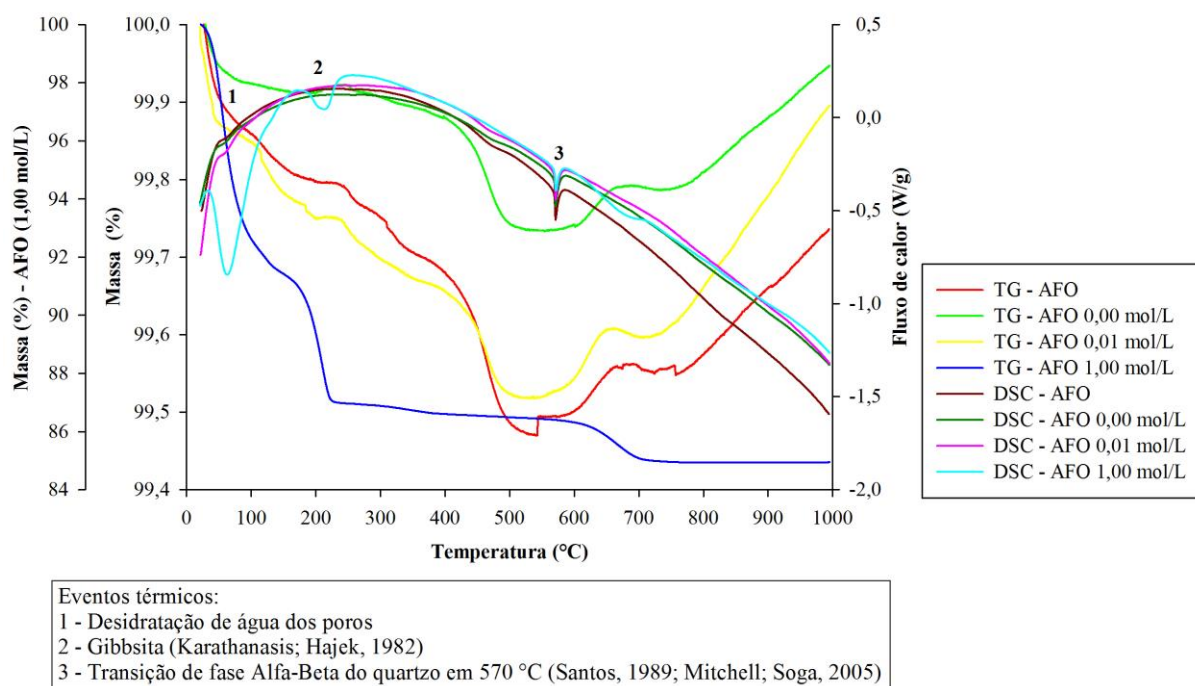


Q - Quartzo (SiO_2); K - Caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$); C - Calcita (CaCO_3);
 MU - Muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})(\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$); MO - Montmorillonita ($\text{MgNaAl}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6$);
 M - Microclínio (KAlSi_3O_8); H - Hidrobiotita ($\text{KMgAlSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$); A - Alunogen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$)

Na Figura 5 estão apresentados os resultados da técnica de TG e DSC das amostras de AFO e a eventos térmicos observados. Verificou-se que somente a amostra exposta a solução ácida mais concentrada apresentou expressiva perda de massa no Evento térmico 1, caracterizado pela desidratação de água dos poros. Na amostra AFO 1,00 mol/L identificou-se o Evento 2, que corresponde ao pico endotérmico da gibbsita, corroborando com o resultado de DRX, em que, observou-se a formação de gibbsita. Entretanto, o ataque ácido não provocou a alteração do pico que caracteriza a transformação polimórfica do α -quartzo à β -quartzo (Evento 3).

Nota-se que somente a AFO 1,00 mol/L, durante o aquecimento, perdeu massa de forma considerável, equivalente a 15,06%, sendo que a maior parcela dessa redução ocorreu até a temperatura de 220 °C, e variou em torno de 2% até o final da análise. Esta evidência confirma que a exposição ao ácido sulfúrico a 1,00 mol/L modifica a resistência do quartzo no que se refere à desidratação de água adsorvida, também relacionada com a formação do mineral hidratado, gibbsita (Figura 1), que pode ter contribuído para a perda de massa da AFO 1,00 mol/L. Já as demais amostras apresentaram ganho de massa ao final do ensaio oriunda de reações secundárias no ambiente da câmara de aquecimento.

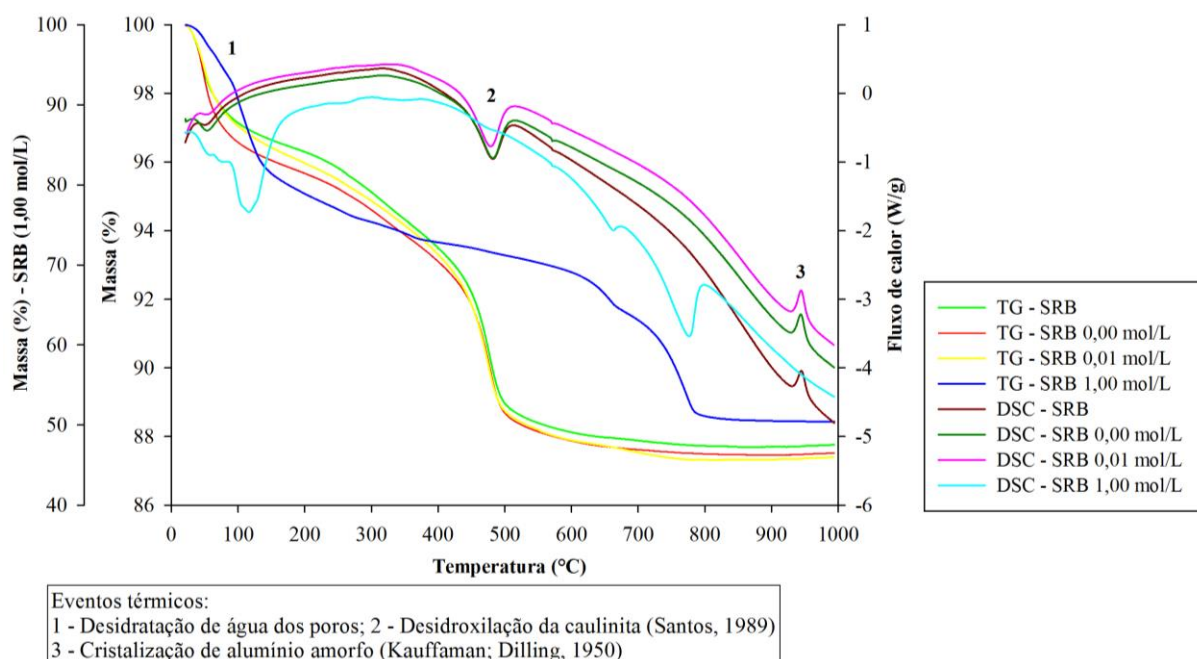
Figura 5 - Análise de TG e DSC das amostras de AFO



Nos resultados de TG e DSC das amostras de SRB (Figura 6), verificou-se reduções nos valores dos eventos térmicos para o SRB exposto a solução ácida de 1,00 mol/L. Nesta amostra, o pico endotérmico de desidratação de água adsorvida (Evento 1) ocorreu na temperatura 114,65 °C, sendo observado em temperaturas inferiores nas demais amostras. O pico de transformação da caulinita em metacaulinita (desidroxilação) (Evento 2), que para solos contendo caulinita, deve ocorrer na faixa de temperatura de 450 °C a 600 °C (Santos 1989), no SRB 1,00 mol/L foi identificado em 774 °C.

Ainda, no SRB 1,00 mol/L observou-se a redução do valor do Evento 3, caracterizado pelo pico exotérmico da cristalização do alumínio amorfo. Tais alterações ocorreram em função de reações entre os compostos do solo e o ácido sulfúrico, ou também, pela redução do teor dos principais óxidos constituintes e pelo aumento da concentração de SO₃, confirmado pela formação de coquimbita e *alunogen*, conforme resultados de DRX. O SRB 1,00 mol/L também apresentou a máxima perda de massa, correspondendo a 49,55%. Esta perda de massa no SRB 1,00 mol/L ocorreu devido ao ataque ácido ter provocado a formação de minerais hidratados e sulfatos, como a pirofilita, a coquimbita e o *alunogen*, identificados nesta amostra pela técnica de DRX (Figura 2).

Figura 6 - Análise de TG e DSC das amostras de SRB



Na Figura 7 estão expostos os resultados de TG e DSC das amostras de CAU e os eventos térmicos identificados. É notório que na amostra exposta à solução ácida de 1,00 mol/L houve uma perda de massa mais expressiva no evento térmico 1, que corresponde a desidratação de água dos poros. Na CAU 1,00 mol/L também, verificou-se a perda de massa de 26,93%, sendo esta, a máxima redução entre as amostras. Outro fator que pode ter contribuído para esta perda de massa do CAU 1,00 mol/L deve-se à formação do *alunogen*.

Os dados da análise de TG e DSC das amostras de BEN estão expostas na Figura 8, bem como a identificação dos principais eventos térmicos. Perante as demais amostras, a BEN exposta à solução de ácido sulfúrico 1,00 mol/L, apresentou alterações dos picos que caracterizam a perda da umidade de água adsorvida (Evento 1) e a perda de cátions trocáveis (Evento 2), como Ca^{2+} e Na^+ , corroborando com os dados de FRX que demonstraram a redução dos teores de CaO e Na_2O , e a modificação da temperatura que marca a destruição da estrutura cristalina (Evento 4). A BEN 1,00 mol/L foi a amostra que sofreu a maior perda de massa, 30,47%, que pode ter ocorrido também pela formação de *alunogen* (Figura 4).

Figura 7 - Análise de TG e DSC das amostras de CAU

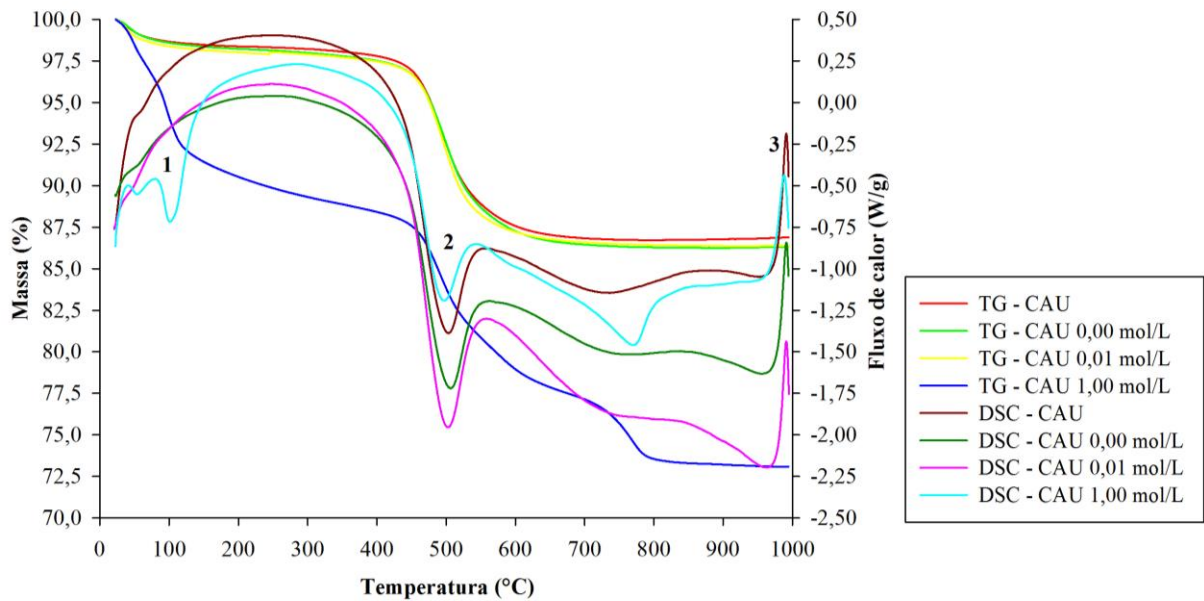
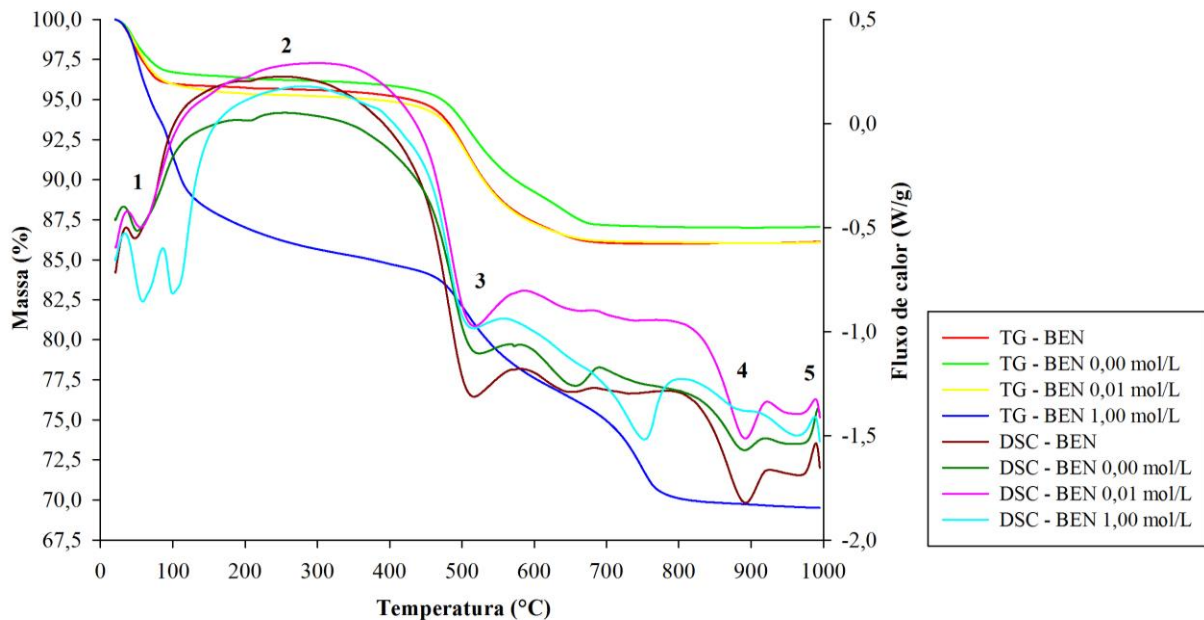


Figura 8 - Análise de TG e DSC das amostras de BEN



3.2 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

As figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam as imagens de MEV dos geomateriais puros e submetidos às soluções ácidas das extremidades da faixa adotada (0,00 mol/L e 1,00 mol/L).

A análise de MEV permitiu observar que o ataque ácido parece não ter provocado alterações na morfologia das partículas das amostras de AFO (Figura 9), sendo estas, relativamente arredondadas e uniformes como descrito por Forcelini *et al.* (2016). Nota-se também, a disposição de partículas pequenas, de forma heterogênea, sob as partículas da areia submetida ao ataque sulfúrico extremo (Figura 9c;d) e que provavelmente sejam compostas por enxofre e demais produtos de reações do ataque ácido à AFO (Figura 9e).

O SRB e o CAU são constituídos por pequenas partículas escamosas empilhadas, formando aglomerados (Figura 10 e 11). Na Figura 10c;d é notório a alteração na superfície das partículas da amostra SRB 1,00 mol/L, além da formação de elementos químicos depositados sobre as partículas (Figura 10e). Já na Figura 11b é possível observar o depósito de grande quantidade de elementos sobre as partículas da amostra CAU 0,01 mol/L. O mesmo foi observado na amostra CAU 1,00 mol/L, como também, o ataque ácido resultou em mais vazios entre as partículas (Figura 10c;d;e).

A morfologia da BEN, caracterizada por aglomerados de argilominerais e quartzo que compõem pequenas partículas dispersas na amostra (Figura 12), assemelha-se à das argilas de municípios próximos, como de Cubati e de Pedra Lavrada (PB) (TONNESEN *et al.*, 2012), e foi preservada diante da exposição ao contaminante ácido.

Figura 9 - Morfologia das partículas da AFO Pura (a), AFO 0,00 mol/L (b), AFO 1,00 mol/L (c), ampliação com mapa químico (d) e distribuição dos elementos (e)

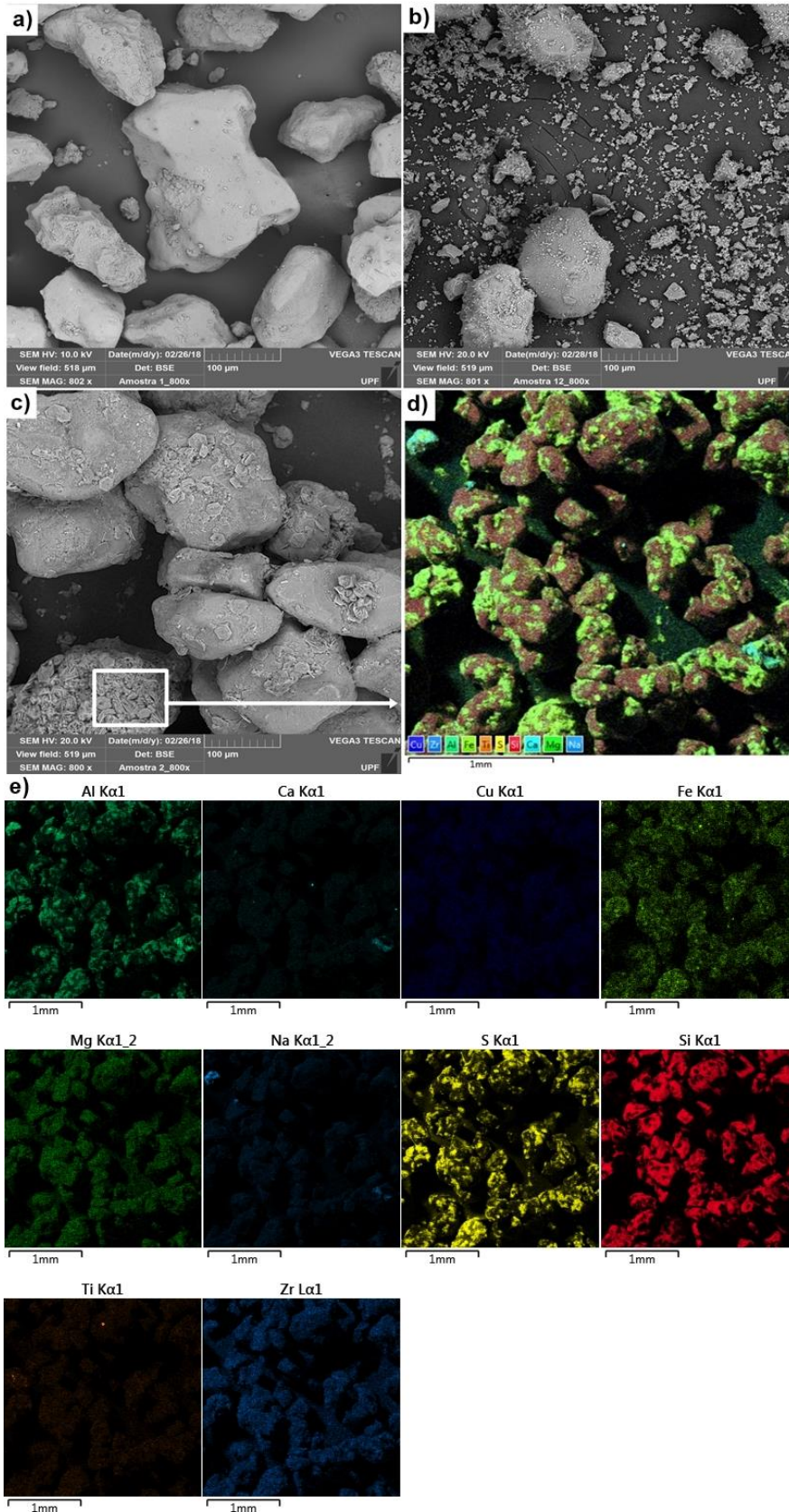


Figura 10 - Morfologia das partículas do SRB Puro (a), SRB 0,00 mol/L (b), SRB 1,00 mol/L (c), ampliação com mapa químico (d) e distribuição dos elementos (e)

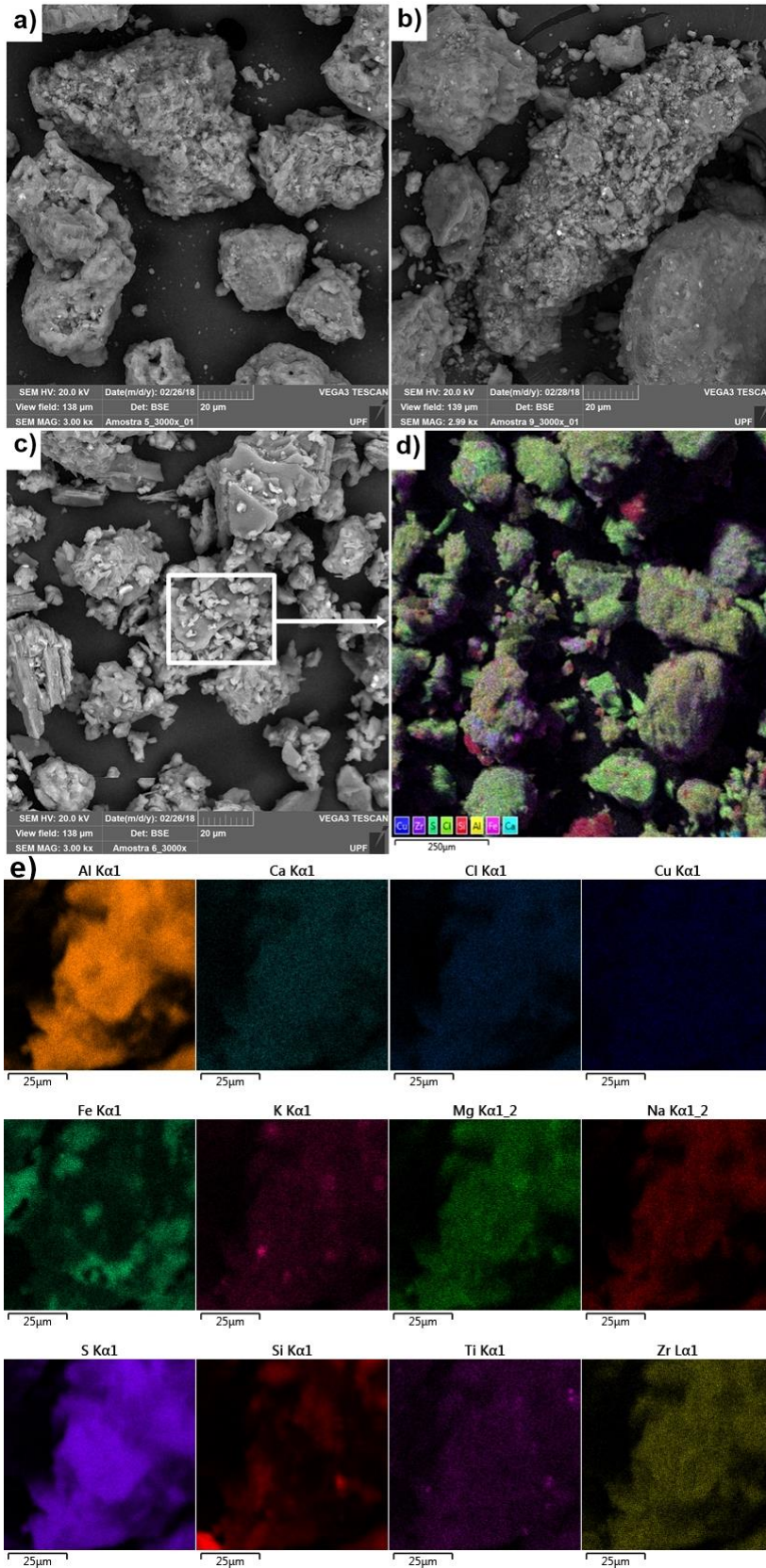


Figura 11 - Morfologia das partículas do CAU Puro (a), CAU 0,00 mol/L (b), CAU 1,00 mol/L (c), ampliação com mapa químico (d) e distribuição dos elementos (e)

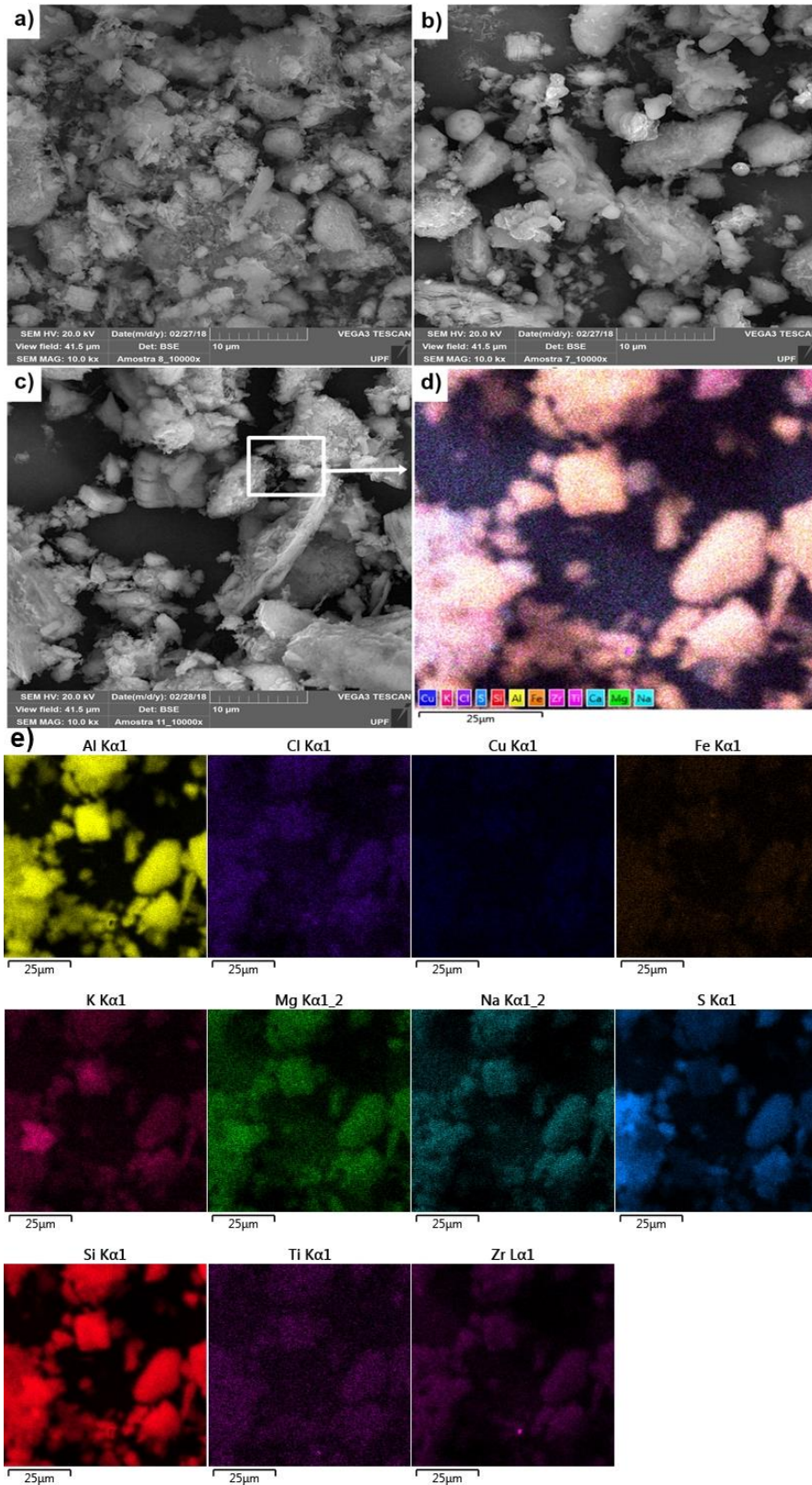
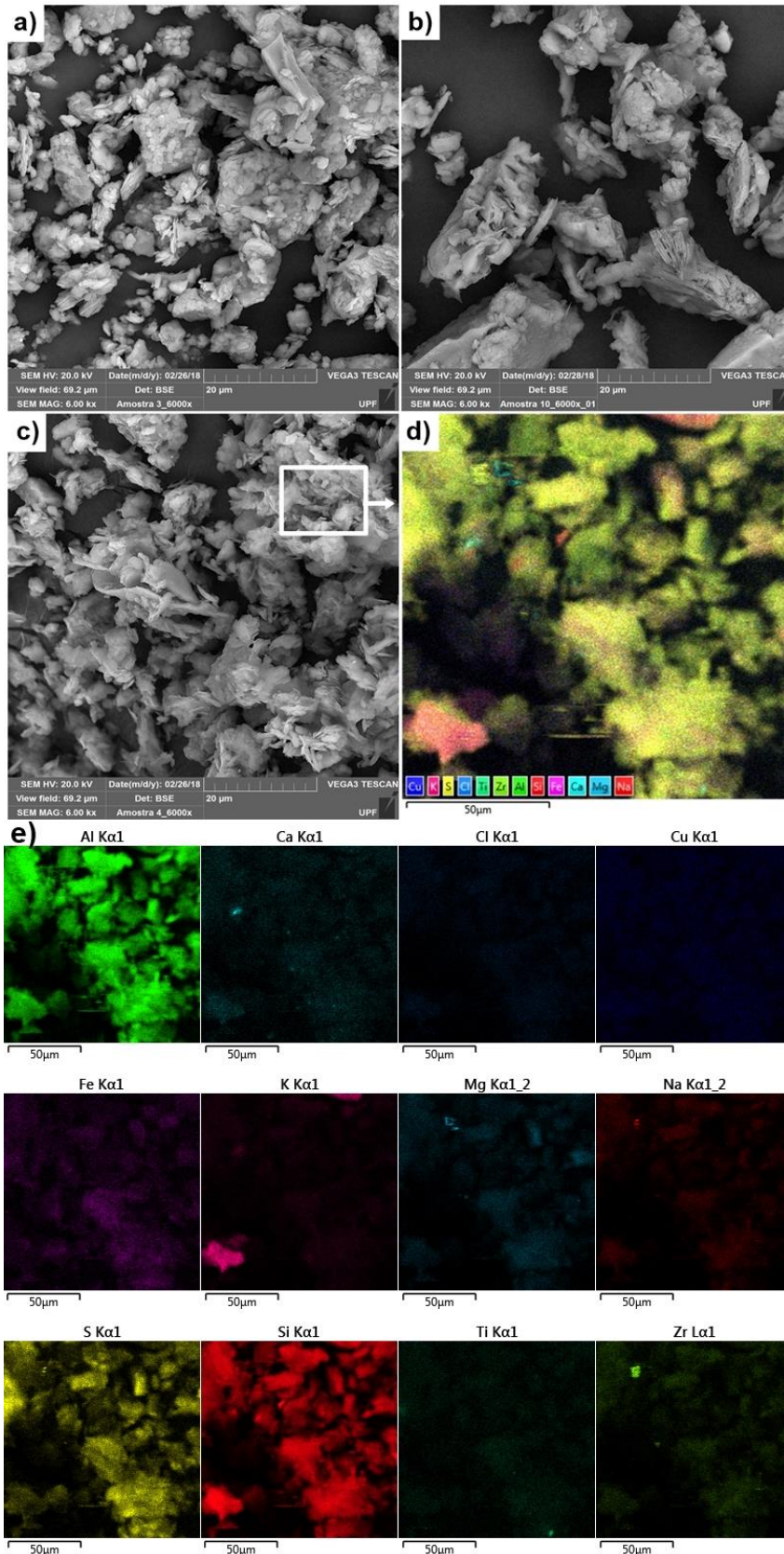


Figura 12 - Morfologia das partículas da BEN Pura (a), BEN 0,00 mol/L (b), BEN 1,00 mol/L (c), ampliação com mapa químico (d) e distribuição dos elementos (e)



4 CONCLUSÕES

Este estudo descreveu as alterações das propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas das partículas da areia fina uniforme, solo residual de basalto, caulim e bentonita, após exposição a soluções de ácido sulfúrico. O contato com a solução de 1,00 mol/L provocou expressivas reduções dos teores dos principais óxidos constituintes, mas de forma menos expressiva na AFO, bem como aumento do teor de SO_3 .

A exposição dos geomateriais à solução de 0,00 mol/L (pH ~ 6,5) e à solução de ácido sulfúrico de 0,01 mol/L (pH 2) não provocaram a dissolução de SiO_2 da estrutura do material. Já o contato da AFO, SRB, CAU e BEN com a solução ácida com pH 0 resultou em redução do teor de SiO_2 em 7,73%, 57,59%, 35,23% e 25,38%, respectivamente, o que corresponde à uma informação nova considerando que a sílica apresenta elevada solubilidade em meio básico. A maior solubilidade observada para SRB, CAU e BEN evidencia uma perda relacionada a SiO_2 presente em argilominerais.

O ataque ácido também resultou na dissolução da albita e a formação de gibbsita na AFO, bem como variação do pico de desidratação de água nos poros e perda de massa de 15,06%. No SRB verificou-se a formação de coquimbite, pirofilita e *alunogen*, perda de hematita e anatásio, alterações do pico de desidratação de água nos poros, de desidroxilação da caulinita e da cristalização do alumínio amorfo, e perda de massa de 49,55%. No CAU identificou-se a formação de *alunogen*, oscilação do pico de desidratação da água nos poros e perda de massa de 29,63%. Na BEN verificou-se a perda de calcita e hidrobiotita, formação de *alunogen*, alterações do pico de perda da umidade de água adsorvida, dos cátions trocáveis e da temperatura que marca a destruição da estrutura cristalina, e perda de massa de 30,47%.

Nos geomateriais estudados, a exposição ao ácido não provocou alterações na morfologia das partículas da areia e da bentonita. Entretanto, verificou-se que o ataque ácido resultou alterações na superfície das partículas do solo residual de basalto e do caulim, com a formação de depósitos de elementos químicos e vazios entre as partículas. De forma geral, o ataque ácido provocou alterações químicas e mineralógicas nas partículas, da maior à menor variação, para o solo residual de basalto, bentonita, caulim e areia fina de Osório.

Nesse sentido, as evidências descritas neste estudo demonstram que o contato dos geomateriais com o ácido sulfúrico, ao longo do tempo, impactará negativamente em sua estrutura e capacidade de retenção de contaminantes, quando os mesmos forem aplicados em sistemas de impermeabilização de aterros e em recuperação de áreas degradadas, ou como

materiais de fundação expostos a contaminação ácida. Também, as informações apresentadas são relevantes para determinação de condições operacionais de processos de extração de compostos ou metais de interesse de geomateriais de constituição arenosa, siltosa e arenosa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS (processo 16/2551-0000205-3, Edital 08/2014 - Programas Primeiros Projetos), ao CNPq (processos 486506/2013-4, 312756/2017-8) e à CAPES pelo apoio financeiro concedido ao grupo de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457** - Amostras de solo: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**- Rochas e solos. Rio de Janeiro: **ABNT**, 1995.

AGBENYEKU, E. E.; MUZENDA, E.; MSIBI, M. I. Chemical alterations in three clayey soils from percolation and interaction with acid mine drainage (AMD). **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 28–36, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2487-06** - Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). ASTM, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4646-03** - Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by. **ASTM**, 2008.

BERNER, Robert A.; MORSE, John W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water, I V. Theory of calcite dissolution. **American Journal of Science**, v. 274, n. 2, p. 108–134, 1974.

BLIGHT, G. E.; LEONG, E. C. **Mechanics of Residual Soils**. 2. ed. New York: CRC Press, 2012. v. 1

BRADY, Patrick V.; WALTHER, John V. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 2823–2830, 1989.

BUCKBY, T. et al. Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain. **Mineralogical Magazine**, v. 67, n. 2, p. 263–278, 2003.

BUZATU, Andrei et al. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) - Acid mine drainage and climatological approach. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 629–641, 2016.

CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling behavior of kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: A micro-level study. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 575–582, 2017.

CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling characteristics of soils subjected to acid contamination. **Soils and Foundations**, v. 58, p. 110–121, 2018.

DANIEL, David E. et al. Interaction of Earthen Liner Materials with Industrial Waste Leachate. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 5, n. 2, p. 93–108, 1988.

FORCELINI, Mateus et al. Mechanical Behavior of Soil Cement Blends with Osorio Sand. **Procedia Engineering**, v. 143, n. Ictg, p. 75–81, 2016.

GHADR, Soheil; ASSADI-LANGROUDI, Arya. Structure-based hydro-mechanical properties of sand-bentonite composites. **Engineering Geology**, v. 235, p. 53–63, 2018.

GIL, José Antonio Grande. **Drenaje ácido de mina en la faja pirítica ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones**. 1. ed. Huelva: Universidad de Huelva, 2016.

GUEDDOUDA, M. K. et al. Hydraulic properties of dune sand–bentonite mixtures of insulation barriers for hazardous waste facilities. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 541–550, 2016.

HAMDI, Noureddine; SRASRA, Ezzeddine. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 60–66, 2013.

HUDSON-EDWARDS, Karen A.; SCHELL, Christiane; MACKLIN, Mark G. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. **Applied Geochemistry**, v. 14, n. 8, p. 1015–1030, 1999.

HUECKEL, T.; KACZMAREK, M.; CARAMUSCIO, P. Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 34, n. 4, p. 588–603, 1997.

KARATHANASIS, A. D.; HAJEK, B. F. Revised Methods for Rapid Quantitative Determination of Minerals in Soil Clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, 419-425, 1982.

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

KNAUSS, Kevin G.; WOLERY, Thomas J. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 ° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 43–53, 1988.

KNOP, Alexandre et al. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1–2, p. 269–276, 2008.

KOŠEK, Filip et al. Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen. **Journal of Molecular Structure**, v. 1157, p. 191–200, 2018.

LI, Jiang-shan et al. Influence of leachate pollution on mechanical properties of compacted clay: A case study on behaviors and mechanisms. **Engineering Geology**, v. 167, p. 128–133, 2013.

LIU, Y. et al. Hydraulic performance of geosynthetic clay liners to sulfuric acid solutions. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 43, n. 1, p. 14–23, 2015.

MACCARTHY, Jennifer et al. Dissolution and rheological behaviour of hematite and quartz particles in aqueous media at pH 1. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2509–2522, 2014.

MIGUEL, Miriam Gonçalves; BARRETO, Rodrigo Paiva; PEREIRA, Sueli Yoshinaga.

Study of a tropical soil in order to use it to retain aluminum, iron, manganese and fluoride from acid mine drainage. **Journal of Environmental Management**, v. 204, n. 4, p. 563–570, 2017.

MITCHELL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**, 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

MORANDINI, Thiago Luiz Coelho; LEITE, Adilson do Lago. Characterization and hydraulic conductivity of tropical soils and bentonite mixtures for CCL purposes. **Engineering Geology**, v. 196, p. 251–267, 2015.

MORSE, John W.; ARVIDSON, Rolf S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. **Earth-Science Reviews**, v. 58, p. 51–84, 2002.

ROSE, N. M. Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 11, p. 3273–3286, 1991.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.

SJOBERG, E. Lennart; RICKARD, David T. Calcite dissolution kinetics: Surface speciation and the origin of the variable pH dependence. **Chemical Geology**, v. 42, p. 119–136, 1984.

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

ŠUCHA, V. et al. Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol. **Geoderma**, v. 110, n. 3–4, p. 151–167, 2002.

TONNESEN, D. A. et al. Caracterização Mineralógica E Beneficiamento Das Bentonitas Da Região De Cubati E Pedra Lavrada-Pb. **HOLOS, Ano 28**, v. 1, p. 2–14, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. USEPA, v. 2, p. 12, 1996.

VERÁSTEGUI-FLORES, R. D.; DI EMIDIO, G. Impact of sulfate attack on mechanical properties and hydraulic conductivity of a cement-admixed clay. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 490–496, 2014.

WANG, Shengwei et al. Study on non-darcian flow sand-clay mixtures. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 102–108, 2018.

3 ARTIGO CIENTÍFICO II

ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM EXTRATOS LÍQUIDOS RESULTANTES DA EXPOSIÇÃO DE GEOMATERIAIS À ATAQUE ÁCIDO

Suéllen Tonatto Ferrazzo

Estudante de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, suellenferrazzo@hotmail.com

Rafael de Souza Tímbola

Mestre em Engenharia Civil e Ambiental – Universidade de Passo Fundo, BR 285, km 292, 99052-900, Passo Fundo – RS, Brasil, rafaeltimbola@hotmail.com

Lucimara Bragagnolo

Engenheira Ambiental e Sanitarista e pesquisadora na Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, lucimarabragagnolo@hotmail.com

Elvis Prestes

Estudante de Engenharia Ambiental e Sanitária e pesquisador na Universidade Federal da Fronteira Sul, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brasil, prestes.elvis@gmail.com

Dr. Eduardo Pavan Korf

Professor Adjunto – Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim - RS, Brasil, eduardo.korf@uffs.edu.br

Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

Professor Adjunto – Universidade de Passo Fundo, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Civil e Ambiental, BR 285, km 292, 99052-900, Passo Fundo - RS, Brasil,
pdmp@upf.br

Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Professora Adjunta – Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim - RS, Brasil,
geandelise@uffs.edu.br

RESUMO

A exposição de geomateriais às águas residuárias ácidas pode provocar a dessorção de espécies químicas, dissolução de minerais e a lixiviação de metais. Este estudo avaliou as alterações na composição físico-química dos extratos líquidos resultantes da exposição de quatro geomateriais diferentes (areia fina uniforme, solo residual de basalto, caulim e bentonita) a soluções de ácido sulfúrico nas concentrações 0,00, 0,01 e 1,00 mol/L. Investigou-se também a relação entre as mudanças na constituição química e mineralógica dos geomateriais. A composição elementar e mineralógica dos geomateriais foram determinadas por fluorescência de raios X e difração de raios X, respectivamente. Nos extratos líquidos determinou-se o pH, a condutividade elétrica e as concentrações de Na, Mg, Al, K, Ca, Fe e Mn por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. Os valores de pH e condutividade elétrica sugerem a boa capacidade de tamponamento da bentonita, em até 0,01 mol/L, e uma maior dissolução de íons com o aumento da concentração de ácido. O ataque ácido pela solução de 1,00 mol/L resultou na solubilização dos metais constituintes, correspondendo às reduções na composição elementar e alterações na mineralogia dos geomateriais.

Palavras-chave: solos, ácido sulfúrico, extrato líquido, caracterização química e física.

1 INTRODUÇÃO

Processos antropogênicos podem provocar sérias alterações no comportamento dos solos decorrentes da contaminação por soluções ácidas que, em condições extremas ($\text{pH} < 1$), resultam em expressivas variações volumétricas e alterações estruturais nos solos (CHAVALI *et al.*, 2018). Consideradas quimicamente agressivas, as águas residuárias provenientes da lixiviação de resíduos sólidos industriais e de mineração representam uma considerável fonte de impacto ambiental, pois acarretam em modificações na estrutura dos solos, com aumento da condutividade hidráulica e redução do poder reativo. Devido ao pH ácido, essas soluções elevam a mobilidade dos contaminantes dissolvidos, os quais tem como principal destino o solo e os recursos hídricos (HUECKEL *et al.*, 1997; KNOP *et al.*, 2008; CANDEIAS *et al.*,

2014; AGBENYEKU *et al.*, 2016; PECORINI *et al.*, 2017; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2018; GRANDE *et al.*, 2018).

Em sistemas de impermeabilização de aterros de disposição de resíduos usualmente são utilizados geomateriais, como misturas de argila e cimento, solos com adição de bentonita ou caulim, para melhoramento das propriedades hidráulicas e reativas da barreira impermeável (VERÁSTEGUI-FLORES; DI EMIDIO, 2014; MORANDINI; LEITE, 2015; GUEDDOUDA *et al.*, 2016; HASSANLOURAD *et al.*, 2017; MIGUEL *et al.*, 2017; GHADR; ASSADI-LANGROUDI, 2018; MAO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2016, 2018).

Sabe-se que solos argilosos de elevada plasticidade são suscetíveis à desestruturação, especialmente quando entram em contato com lixiviados contendo multiespécies químicas, reduzindo, assim, o seu potencial de impermeabilização (AMADI, 2011). Assim, para o desempenho eficiente destes sistemas de revestimento, é fundamental que as propriedades dos geomateriais que os constituem não sejam comprometidas pela exposição a águas residuárias ácidas ao longo do tempo (como a drenagem ácida da mineração). Sendo assim, estudar a interação entre solos argilosos e soluções de elevada acidez, com foco nas alterações na composição química e mineralógica, é fundamental para o correto manejo de resíduos potencialmente geradores de lixiviados ácidos, assim como para o tratamento dos solos contaminados por estes efluentes (AGBENYEKU *et al.*, 2016).

Na literatura, há muitos trabalhos que relatam os efeitos da exposição de materiais geotécnicos à soluções quimicamente agressivas (ŠUCHA *et al.*, 2002; HAMDI; SRASRA, 2013; LI *et al.*, 2013; VERÁSTEGUI-FLORES; DI EMIDIO, 2014; LIU *et al.*, 2015; AGBENYEKU *et al.*, 2016; MIGUEL *et al.*, 2017; CHAVALI *et al.*, 2017, 2018), indicando, em geral, que o contato com águas ácidas provoca no solo a redução do pH, a dissolução de metais, a dessorção de espécies químicas (AGBENYEKU *et al.*, 2016; MIGUEL *et al.*, 2017) e reações de troca catiônica com dissolução parcial de minerais (CHAVALI *et al.*, 2018), além de alterações na condutividade hidráulica em solos argilosos (HAMDI; SRASRA, 2013; LI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2015) e modificações nas propriedades mecânicas (HASSANLOURAD *et al.*, 2016).

Entretanto, Chavali *et al.* (2018) destacam que a maioria destes trabalhos avaliam a contaminação dos solos por soluções ácidas inorgânicas com pH em condições naturais ($3 < \text{pH} < 6$). Portanto, são necessários mais estudos para avaliar as alterações nos solos submetidos ao contato com soluções ácidas mais agressivas, de pH inferior a 1, tais como as

provenientes de lagoas de armazenamento de lixiviados ácidos da mineração, em que a evaporação da água provoca o aumento da concentração de íons de hidrogênio (LIU *et al.*, 2013). Estas águas residuárias apresentam moléculas de ácido sulfúrico gerado por meio da oxidação de minerais sulfetados em presença de oxigênio e água. A redução do pH em função da presença do ácido resulta no aumento da solubilidade de elementos constituintes de solos e rochas (KNOP *et al.*, 2008). Também, pode ocorrer a contaminação de solos por ácido sulfúrico proveniente de derramamentos ou vazamentos (CHAVALI *et al.*, 2018) ou oriundo de lavadores de sulfato (ou outros minerais) nas usinas de carvão (LIU *et al.*, 2013).

Buscando reduzir a carência de conhecimentos acerca das alterações em materiais geotécnicos, em estado puro, expostos à contaminantes inorgânicos com pH inferior a 1, este trabalho estudou as mudanças na composição físico-química do extrato líquido resultante da exposição de quatro geomateriais a soluções de ácido sulfúrico, bem como as alterações na composição elementar e sua relação com a mineralogia das amostras ensaiadas. Uma melhor compreensão das alterações observadas nestes geomateriais e dos metais que sofreram solubilização, em decorrência do ataque ácido, pode auxiliar na construção de modelos de previsão do desempenho para barreiras constituídas por solos susceptíveis ao contato com soluções ácidas, e de solos de fundação, além do conhecimento das condições operacionais envolvidas em processos de extração de elementos químicos e metais de interesse presentes nestes materiais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Neste estudo, utilizou-se os seguintes geomateriais: Areia Fina de Osório (AFO), Solo Residual de Basalto (SRB), Caulim (CAU) e Bentonita (BEN). A areia fina de Osório (AFO) foi coletada em uma jazida no município de Osório, estado do Rio Grande do Sul (RS), Brasil, e é considerada uma areia fina, limpa e de granulometria uniforme (ABNT, 1995; ASTM, 1993).

O solo residual de basalto (SRB) foi coletado no Campo Experimental do Centro de Tecnologia (CETEC) da Universidade de Passo Fundo (UPF), no município de Passo Fundo, RS. Caracteriza-se como um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (STRECK *et al.*, 2008) com elevado teor de argila, classificado como argila de baixa liquidez (ASTM, 1993).

O caulim (CAU) foi adquirido de uma fornecedora de produtos minerais, localizada no município de Pântano Grande, RS. Este material é comercialmente conhecido como “caulim rosa”, sendo classificado como silte inorgânico de baixa plasticidade (ASTM, 1993).

A bentonita (BEN) sódica de coloração branca foi obtida de um fornecedor de minérios, localizado no município de Soledade, no estado da Paraíba, Brasil, e é classificada como uma argila inorgânica de alta plasticidade (ASTM, 1993).

2.2 MÉTODOS

A preparação das amostras dos geomateriais seguiu a NBR 6457 (ABNT, 2016). A simulação do ataque ácido às amostras ocorreu por meio de ensaios de batelada adaptados da norma ASTM D4646-03 (ASTM, 2008). Nestes ensaios foram consideradas as variáveis: concentração de ácido sulfúrico (98%) em solução de 0,00 mol/L (pH da água destilada), 0,01 mol/L (pH 2) e 1,00 mol/L (pH 0) e 4 geomateriais (AFO, SRB, CAU e BEN), resultando em 12 tratamentos experimentais.

Os procedimentos do ensaio de batelada foram:

- a) Inserção das amostras de cada material em um balão de erlenmeyer de 2000 mL, na proporção solo-solução 1:20;
- b) Agitação contínua horizontal, sob 215 rpm, durante 24 h e temperatura de $22 \pm 5^\circ\text{C}$;
- c) Decantação e centrifugação das amostras para separação das fases sólida e líquida. O processo de centrifugação do sobrenadante foi realizado em uma centrífuga sob 3000 rpm durante 10 min (USEPA, 1996). Posteriormente, o extrato líquido foi filtrado em membrana de nitrocelulose de $0,45 \mu\text{m}$;
- d) Secagem do material sólido resultante, acondicionado em cápsulas de porcelana, em estufa a temperatura de 40 a 50°C , até constância de massa. Na sequência, as amostras foram maceradas em cadinhos de porcelana até a obtenção de um material pulverulento e acondicionadas em sacos plásticos devidamente vedados e identificados.

Os extratos líquidos foram caracterizados por meio da determinação do pH e condutividade elétrica. Além disso, para os tratamentos experimentais correspondentes às extremidades da faixa de concentração de ácido (0,00 mol/L e 1,00 mol/L), foi determinada a concentração de metais por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica com

plasma indutivamente acoplado (ICP AES), em um espectrômetro de emissão atômica ICPE-9800, marca Shimadzu.

A composição química dos geomateriais, antes e após o ataque ácido, foi determinada por meio da fluorescência de raios X (FRX), em amostra prensada, na calibração STD-1 (*Standardless*), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em um espectrômetro marca Bruker, modelo S8 Tiger.

A estrutura cristalina das fases que compõem os geomateriais foi determinada por meio da difração de raios X (DRX), pelo método do pó, em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Endeavor, com detector sensível a posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por meio da comparação do difratograma da amostra com o banco de dados PDF2 do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, no software *X'Pert High Score*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

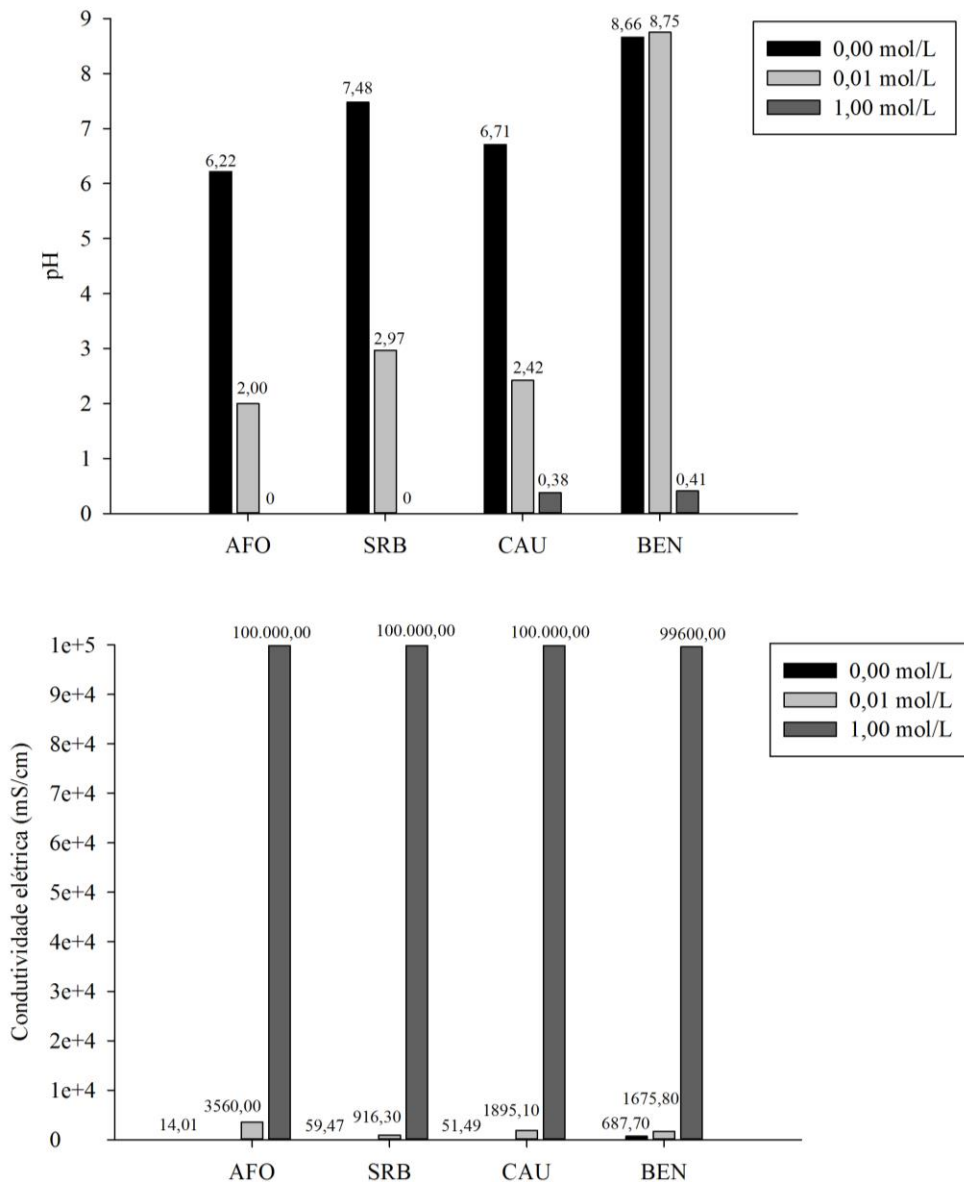
Na Figura 1 estão apresentados os resultados de pH e condutividade elétrica dos extratos líquidos resultantes dos geomateriais ensaiados. É notório que nos efluentes da AFO, SRB e CAU, os valores de pH permaneceram próximos ao pH inicial das soluções ácidas a que foram expostos. Já para a BEN, o extrato apresentou um pH acima da neutralidade, com destaque para a amostra submetida à 0,01 mol/L de H₂SO₄, em decorrência do poder tampão de ácido associado à alta capacidade de troca de cátions desse solo (NESSA *et al.*, 2007). Dentre os extratos líquidos dos geomateriais expostos à solução 1,00 mol/L, o da BEN também apresentou o maior valor de pH (0,41) em função da maior concentração de cátions em solução (Tabela 1).

Resultados semelhantes foram observados no estudo de Liu *et al.* (2013), em que os lixiviados ácidos de três bentonitas sódicas apresentaram pH~2, valores superiores aos das soluções de H₂SO₄, principalmente em menores concentrações (0,015 M a 0,25 M), e valores de pH~0, semelhantes aos de soluções ácidas em concentrações mais altas (0,5 M e 1 M). Tais verificações permitem inferir que, dentre os geomateriais deste estudo, a bentonita apresenta capacidade de neutralização de ácido perante o contato com solução de 0,01 mol/L de H₂SO₄ (pH 2), condição esta que pode contribuir para a atenuação de contaminantes oriundos de lixiviado ácido.

Ainda, em todos geomateriais, observou-se uma correlação positiva entre a condutividade elétrica e a concentração da solução de ácido sulfúrico, o que indica uma maior

concentração de íons dissolvidos nos extratos líquidos dos ensaios com a solução ácida de 1,00 mol/L, corroborando os resultados que serão apresentados da técnica de ICP AES (Tabela 1) e FRX (Tabela 2) que apontam para a solubilização de elementos químicos constituintes dos geomateriais.

Figura 1- pH e condutividade elétrica do extrato líquido dos geomateriais ensaiados



Na Tabela 1 estão expostas as concentrações de metais do extrato líquido resultantes dos geomateriais ensaiados nas extremidades da faixa da solução adotada (0,00 mol/L e 1,00 mol/L). Tais resultados são consistentes com a constituição química das amostras (Tabela 2),

demonstrando que a exposição dos geomateriais à solução de 1,00 mol/L de H₂SO₄ provocou a perda por solubilização de metais constituintes, principalmente alumínio, ferro, cálcio e magnésio, além de sódio no extrato líquido da bentonita. Knop *et al.* (2008) relataram que estes metais são comumente mobilizados dentro da rocha ou de solos devido a lixiviação de ácido sulfúrico presente nas águas ácidas de drenagem de mineração.

Tabela 1 - Concentração de metais do extrato líquido dos geomateriais ensaiados (em mg/L)

Amostras	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Mn
AFO 0,00 mol/L	- ¹	0,21	2,31	- ¹	- ¹	0,85	- ¹
AFO 1,00 mol/L	- ¹	1,79	10,03	1,06	2,16	6,94	0,16
SRB 0,00 mol/L	- ¹	0,85	- ¹	- ¹	1,69	0,06	0,24
SRB 1,00 mol/L	- ¹	4,27	418,12	1,99	8,39	458,12	3,00
CAU 0,00 mol/L	- ¹	0,49	7,34	1,47	0,04	1,14	- ¹
CAU 1,00 mol/L	- ¹	12,93	205,98	8,56	14,10	9,57	1,91
BEN 0,00 mol/L	161,98	11,27	96,32	2,64	5,27	38,00	0,05
BEN 1,00 mol/L	332,97	132,99	136,32	8,63	282,50	46,33	0,86

-¹: Abaixo de limite de detecção.

As concentrações expressivas de ferro nos extratos líquidos dos geomateriais é um resultado esperado, pois em pH ácido este metal apresenta elevada solubilidade. Este indicativo de lixiviação de ferro foi identificado principalmente na amostra do solo residual de basalto, que corresponde à um solo com expressivo teor de ferro em sua composição (Tabela 2). No extrato líquido da amostra SRB 1,00 mol/L verificou-se uma concentração de ferro de 458 mg/L, confirmando a perda de hematita do solo residual de basalto, identificada pela caracterização das amostras por DRX (Tabela 3). Segundo Sunil *et al.* (2006), a lixiviação de ferro de um solo laterítico reduz a união entre as partículas do solo, resultando em alterações nas propriedades mecânicas, como a redução da resistência à compressão e da densidade seca máxima e o aumento do teor de umidade ótimo.

Também nos efluentes líquidos dos ensaios foi identificada alta concentração de alumínio, corroborando o fato que em pH muito ácido (pH inferior a 4,5), este metal é solubilizado como Al³⁺ e AlO²⁻ (MIGUEL *et al.*, 2017). Spagnoli *et al.* (2012) relataram que, em solução com pH próximo a 3, a dissolução de Al³⁺ atua como um agente coagulante na caulinita, aumentando a resistência ao cisalhamento. Segundo os autores, em ambientes ácidos, a ocorrência da dissolução de minerais argilosos é função das reações de protonação

dos sítios de terminação OH e O⁻², que provocam o enfraquecimento das ligações que sustentam o alumínio e, conseqüentemente, o deslocam da estrutura para a fase líquida como Al³⁺. Já no estudo de Bakhshipour *et al.* (2016), foi verificado que a redução do teor de alumínio e ferro de um solo residual, por lixiviação ácida, provocou o aumento dos limites de Atterberg e do teor de umidade ótimo e a redução da resistência ao cisalhamento e da densidade seca máxima.

Na amostra de BEN, o ataque ácido resultou em elevado teor de sódio, cálcio e magnésio no extrato líquido. A dessorção destes elementos da bentonita é corroborada pelos resultados da análise de FRX (Tabela 2), com uma redução em torno de 85%, 81% e 46%, respectivamente. Isto ocorreu em função da elevada capacidade de troca catiônica deste material (KOCH, 2002; CAGLAR *et al.*, 2013; ASOF *et al.*, 2017). De acordo com Liu *et al.* (2013), as concentrações de Na e Ca nos lixiviados ácidos de bentonitas sódicas, contaminadas por soluções de H₂SO₄, refletem as trocas com os íons de hidrogênio. Os autores relataram que em torno de 90% e 50% de Na e Ca, respectivamente, foram deslocados por H⁺.

Considerando a aplicação da bentonita em revestimentos de aterros de resíduos e na recuperação de áreas degradadas ou exposta a contaminantes ácidos, a perda de cátions da bentonita, como observada neste estudo, aponta para o risco de alterações na sua capacidade de expansão, plasticidade, microestrutura e permeabilidade (RUHL; DANIEL, 1997; SHACKELFORD *et al.*, 2000; EGLOFFSTEIN, 2001; KOCH, 2002; BOUAZZA *et al.*, 2006; MAZZIERI *et al.*, 2017).

Chavali *et al.* (2018) relataram que a contaminação de bentonita sódica por H₂SO₄ provocou a redução da expansão desta argila (116%), em que foram detectadas expansibilidade de equilíbrio de 67% e 50% para as concentrações de 1N e 4N, respectivamente. Segundo os autores, estas modificações na bentonita devem-se ao processo de troca catiônica, em que o íon de sódio é substituído pelo íon de hidrogênio, cujo raio iônico (0,012 Å) é inferior ao do sódio (1,02 Å), resultando, portanto, em expansões menores. Liu *et al.* (2013) verificaram que o contato de três bentonitas sódicas com soluções de ácido sulfúrico (0,015 M a 1 M) provocou o deslocamento de cátions por íons de hidrogênio, resultando na redução dos limites de Atterberg e do índice de expansibilidade, os quais podem potencializar o aumento da condutividade hidráulica e comprometer o desempenho hidráulico destes solos quando aplicados em sistemas de impermeabilização.

A composição química das amostras sólidas dos geomateriais determinada por FRX está apresentada na Tabela 2. A caracterização elementar obtida corrobora os resultados de concentração de metais dos extratos líquidos, demonstrando, para todos geomateriais, que a exposição à solução 1,00 mol/L resultou em reduções expressivas de Fe, Al, Mg, Ca e Na na bentonita.

Tabela 2 - Composição química elementar dos extratos sólidos dos geomateriais (em porcentagem)

Amostras	Na	Mg	Al	P	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Zr	Ba
AFO	0,09	0,04	1,16	-	43,52	0,01	0,71	0,05	0,09	0,28	-	-	-
AFO 0,00 mol/L	0,09	0,03	0,99	-	44,55	0,00	0,60	0,04	0,07	0,21	-	-	-
AFO 1,00 mol/L	-	-	0,58	-	40,16	1,13	0,51	0,00	0,05	0,20	-	-	-
SRB	-	0,21	12,81	0,05	21,69	0,03	0,34	0,02	0,98	7,48	0,03	0,05	-
SRB 0,00 mol/L	-	0,17	10,96	0,04	23,23	0,03	-	0,03	0,94	7,34	0,03	-	-
SRB 1,00 mol/L	-	0,06	3,75	-	9,4	6,37	-	0,02	0,38	2,70	-	0,02	-
CAU	-	0,09	18,95	0,01	22,16	0,03	0,70	0,08	0,09	0,82	0,01	-	0,05
CAU 0,00 mol/L	-	0,05	19,16	-	21,69	-	0,89	0,09	0,13	1,16	-	-	-
CAU 1,00 mol/L	-	0,05	12,86	-	14,35	3,18	0,56	0,07	0,06	0,62	-	-	-
BEN	0,59	0,59	16,62	0,02	21,74	0,01	1,03	0,84	0,22	1,83	0,01	0,01	0,04
BEN 0,00 mol/L	0,24	0,51	13,02	-	24,73	-	2,41	1,78	0,16	1,57	-	0,02	0,06
BEN 1,00 mol/L	0,09	0,32	10,27	-	16,22	3,56	0,73	0,16	0,15	1,29	-	0,01	0,04

Na Tabela 3 é apresentada a composição mineralógica das amostras dos geomateriais. Em consonância com os resultados das técnicas de FRX (Tabela 2) e ICP AES (Tabela 1), é notória uma redução expressiva de ferro em todos geomateriais expostos à solução mais ácida, principalmente no SRB, o que ocorreu devido ao ataque ácido aos óxidos de ferro adsorvidos na superfície das partículas deste solo, corroborando a perda de hematita (Fe_2O_3) e a formação de coquimbite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e pirofilita ($\text{Al}_2\text{Si}_4(\text{OH})$) na amostra SRB 1,00 mol/L.

Nos geomateriais expostos à solução ácida mais concentrada, também observou-se uma redução expressiva do teor de alumínio, bem como dos demais elementos constituintes residuais (Tabela 2), corroborando, assim: a perda de albita ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) e formação de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) na AFO; a perda de anatásio (TiO_2) no SRB; a perda de calcita (CaCO_3) e hidrobiotita ($\text{KMgAlSiO}_2\text{H}_2\text{O}$) na BEN, e a formação de *alunogen* ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) no SRB, CAU e BEN. A presença do sulfato hidratado, *alunogen*, nas amostras é explicada pelo

aumento do teor de enxofre. Da mesma forma, verifica-se uma correspondência entre a perda de anatásio no SRB e de calcita na BEN, com a expressiva redução dos teores de Ti e Ca, respectivamente, nestes solos (Tabela 2).

Em comparação aos demais geomateriais, a AFO demonstrou menor reatividade química com o ácido sulfúrico, o que ocorreu em função deste solo ser composto majoritariamente por quartzo. A partir dos trabalhos de MacCarthy *et al.* (2014) e Brady e Walther (1989), pode-se inferir que as condições de concentração de ácido, pH e temperatura deste estudo promoveram a dissolução da sílica amorfa e que a presença de Fe, Al, Mg, Si e Na nos minerais influenciaram a taxa de adsorção ou o ataque dos íons H^+ aos sítios ativos das partículas de quartzo.

Tabela 3 - Composição mineral das amostras dos geomateriais

AFO	AFO 0,00 mol/L	AFO 1,00 mol/L
Quartzo Microclínio Albita	Quartzo Microclínio Albita	Quartzo Microclínio Gibbsita
SRB	SRB 0,00 mol/L	SRB 1,00 mol/L
Quartzo Hematita Caulinita Anatásio	Quartzo Hematita Caulinita Anatásio	Quartzo Alunogen Coquimbita Caulinita Pirofilita Microclínio
CAU	CAU 0,00 mol/L	CAU 1,00 mol/L
Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita	Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita	Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita Alunogen
BEN	BEN 0,00 mol/L	BEN 1,00 mol/L
Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita Calcita Hidrobiotita	Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita Calcita Hidrobiotita	Quartzo Caulinita Microclínio Muscovita Alunogen

De forma geral, a exposição dos geomateriais à solução de 1,00 mol/L de H_2SO_4 resultou em extratos líquidos com elevadas concentrações de metais. Estes resultados correspondem as variações elementares e mineralógicas dos geomateriais. Nesse sentido, é importante destacar que, em ambientes ácidos, a dissolução da estrutura mineral, a lixiviação

de cátions, a adsorção de ânions, mudanças da carga elétrica de borda nas partículas de argila e da dupla camada difusa, e a formação de minerais sulfatados são capazes de afetar o comportamento de engenharia dos solos (BAKHSHIPOUR *et al.*, 2016; CHAVALI *et al.*, 2018). Neste estudo, a concentração expressiva de diversos metais nas soluções efluentes do ataque ácido aos geomateriais, principalmente na BEN 1,00 mol/L, correspondem a líquidos com elevada presença de cátions multivalentes. Estes cátions (como Ca^{+2} e Mg^{+2}) tendem a causar o encolhimento da dupla camada difusa em solos argilosos, provocando a floculação das partículas de argila, formação de macroporos e, conseqüentemente, o aumento da condutividade hidráulica (MITCHELL, 1993; RUHL; DANIEL, 1997; AMADI, 2011).

Spagnoli *et al.* (2012) ressaltam que a caulinita não apresenta forças na dupla camada devido a carga superficial ser considerada neutra. Conforme Bakhshipour *et al.* (2016), em solos residuais constituídos principalmente por illita, caulinita e geothita, com a contaminação ácida, não são desenvolvidas alterações na dupla camada difusa suficientes para promover mudanças em propriedades como os limites de Atterberg, coeficiente de condutividade hidráulica e características de compactação. Em contraste à caulinita, na esmectita, ambas as faces são estruturas de sílica 2:1 e possuem terminações O^{2-} , e as bordas apresentam terminações OH e O^{2-} . Na esmectita, a dupla camada difusa governa as propriedades mecânicas, pois a oscilação do pH do meio eleva a concentração de íons na dupla camada. Em baixos valores de pH, o aumento na concentração de íons de hidrogênio provoca a redução da dupla camada (SPAGNOLI *et al.*, 2012).

Trabalhos da literatura sobre os efeitos de ácidos inorgânicos em diferentes tipos de solos, principalmente os de constituição argilosa expostos à ácido sulfúrico, indicaram que a dissolução de minerais, a lixiviação de metais como ferro e alumínio, e a elevada perda de cátions exercem influência sobre propriedades como: limites de Atterberg; capacidade de expansão; densidade seca máxima; teor de umidade ótimo; resistência mecânica e permeabilidade. Neste estudo, o contato de quatro geomateriais com a solução de ácido sulfúrico de 1,00 mol/L (pH ~ 0) resultou na solubilização dos principais metais, explicada pela redução destes constituintes na fase elementar e pelas alterações mineralógicas identificadas. Neste sentido, é possível que estes geomateriais, quando permeados por soluções similares de baixo pH, sofram alterações na resistência e no comportamento hidráulico. Entretanto, estas hipóteses só poderão ser confirmadas pela realização de testes de condutividade hidráulica e de resistência mecânica.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, a composição físico-química do extrato líquido e a composição elementar de quatro geomateriais expostos a soluções de ácido sulfúrico foram avaliados e relacionados às alterações na constituição mineralógica. Foram obtidas as seguintes conclusões:

- Os valores de pH demonstraram que somente o extrato líquido da bentonita atingiu um pH acima da neutralidade após exposição à 0,01 mol/L de H₂SO₄. Sob concentração ácida superior, os efluentes permaneceram com valores de pH próximos ao da solução inicial (pH ~ 0);

- Os resultados de condutividade elétrica apresentaram uma correlação positiva com o aumento da concentração de ácido, indicando uma maior concentração de íons dissolvidos nos extratos líquidos dos geomateriais submetidos à 1,00 mol/L de H₂SO₄.

- A exposição à solução de 1,00 mol/L de H₂SO₄ resultou na solubilização dos metais Al, Fe, principalmente no solo residual de basalto e de Na, Ca e Mg, de forma mais expressiva na bentonita. As concentrações de metais nos extratos líquidos encontraram correspondência com a redução do teor de elementos constituintes do geomateriais, bem como com alterações na composição mineralógica, tais como: perda de albita e formação de gibbsita na AFO; perda de hematita e anatásio e formação de coquimbite e pirofilita no SRB; perda de calcita e hidrobiotita na BEN, além da formação de *alunogen* no SRB, CAU e BEN.

Em conclusão, ao considerar o uso dos materiais geotécnicos estudados no presente trabalho, para constituição de barreiras impermeáveis, deve-se atentar para a solubilização de metais e a perda de minerais observadas para condições extremas de acidez, que se traduzem em uma maior susceptibilidade frente a alterações estruturais e, conseqüentes mudanças nas propriedades mecânicas e desempenho hidráulico do sistema de impermeabilização. Além disso, as informações sobre a dissolução de minerais e solubilidade de metais também são relevantes para processos que visam extração de compostos de interesse, presentes em geomateriais arenosos, siltosos e arenosos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS (processo 16/2551-0000205-3, Edital 08/2014 - Programas Primeiros Projetos), ao CNPq (processos 486506/2013-4, 312756/2017-8) e à

CAPES pelo apoio financeiro concedido ao grupo de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457** - Amostras de solo: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502** - Rochas e solos. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

AGBENYEKU, Emem-Obong Emmanuel; MUZENDA, Edison; MSIBI, Mandla Innocent. Chemical alterations in three clayey soils from percolation and interaction with acid mine drainage (AMD). **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 28–36, 2016.

AMADI, Agapitus Ahamefule. Hydraulic Conductivity Tests for Evaluating Compatibility of Lateritic Soil-Fly Ash Mixtures with Municipal Waste Leachate. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 29, n. 3, p. 259–265, 2011.

ASOF, Marwan et al. Recovery of H₂SO₄ from spent acid waste using bentonite adsorbent. **MATEC Web of Conferences**, v. 101, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2487-06** - Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). ASTM, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4646-03** - Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by. ASTM, 2008.

BAKHSHIPOUR, Zeinab et al. Effect of acid rain on geotechnical properties of residual soils. **Soils and Foundations**, v. 56, n. 6, p. 1008–1020, 2016.

BOUAZZA, Abdelmalek; VANGPAISAL, Thaveesak; JEFFERIS, Stephan. Effect of Wet-Dry Cycles and Cation Exchange on Gas Permeability of Geosynthetic Clay Liners. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 132, n. 8, p. 1011–1018, 2006.

BRADY, Patrick V.; WALTHER, John V. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 2823–2830, 1989.

CAGLAR, Bulent et al. Characterization of unye bentonite after treatment with sulfuric acid. **Quimica Nova**, v. 36, n. 7, p. 955–959, 2013.

CANDEIAS, Carla et al. Journal of African Earth Sciences Acid mine drainage from the Panasqueira mine and its influence on Zêzere river (Central Portugal). **Journal of African Earth Sciences**, v. 99, p. 705–712, 2014.

CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling behavior of kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: A micro-level study. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 575–582, 2017.

CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling characteristics of soils subjected to acid contamination. **Soils and Foundations**, v. 58, p. 110–121, 2018.

EGLOFFSTEIN, Thomas A. Natural bentonites - Influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 19, p. 427–444, 2001.

GHADR, Soheil; ASSADI-LANGROUDI, Arya. Structure-based hydro-mechanical properties of sand-bentonite composites. **Engineering Geology**, v. 235, p. 53–63, 2018.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, B. et al. Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy area. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 820–830, 2018.

GRANDE, J. A. et al. Map of impact by acid mine drainage in the river network of The Iberian Pyrite Belt (Sw Spain). **Chemosphere**, v. 199, p. 269–277, 2018.

GUEDDOUDA, M. K. et al. Hydraulic properties of dune sand–bentonite mixtures of insulation barriers for hazardous waste facilities. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 541–550, 2016.

HAMDI, Noureddine; SRASRA, Ezzeddine. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 60–66, 2013.

HASSANLOURAD, M.; KHATAMI, M. H.; AHMADI, M. M. Effects of sulphuric acid pollutant on the shear behaviour and strength of sandy soil and sand mixed with bentonite clay. **International Journal of Geotechnical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 114–119, 2016.

HUECKEL, T.; KACZMAREK, M.; CARAMUSCIO, P. Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 34, n. 4, p. 588–603, 1997.

KNOP, Alexandre et al. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1–2, p. 269–276, 2008.

KOCH, Dietrich. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. **Applied Clay Science**, v. 21, p. 1–11, 2002.

LI, Jiang-shan et al.. Influence of leachate pollution on mechanical properties of compacted clay: A case study on behaviors and mechanisms. **Engineering Geology**, v. 167, p. 128–133, 2013.

LIU, Yang; GATES, Will P.; BOUAZZA, Abdelmalek. Acid induced degradation of the bentonite component used in geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 36, p. 71–80, 2013.

LIU, Y.; BOUAZZA, A.; GATES, W. P.; ROWE, R. K. Hydraulic performance of geosynthetic clay liners to sulfuric acid solutions. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 43, n. 1, p. 14–23, 2015.

MACCARTHY, Jennifer et al. Dissolution and rheological behaviour of hematite and quartz particles in aqueous media at pH 1. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2509–2522, 2014.

MAO, Xuhui et al. Remediation of ammonia-contaminated groundwater in landfill sites with electrochemical reactive barriers: A bench scale study. **Waste Management**, v. 78, p. 69–78, 2018.

MAZZIERI, Francesco; DI EMIDIO, Gemmina; PASQUALINI, Erio. Effect of wet-and-dry ageing in seawater on the swelling properties and hydraulic conductivity of two amended bentonites. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 40–51, 2017.

MIGUEL, Miriam Gonçalves; BARRETO, Rodrigo Paiva; PEREIRA, Sueli Yoshinaga. Study of a tropical soil in order to use it to retain aluminum, iron, manganese and fluoride from acid mine drainage. **Journal of Environmental Management**, v. 204, n. 4, p. 563–570, 2017.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

MORANDINI, Thiago Luiz Coelho; LEITE, Adilson do Lago. Characterization and hydraulic conductivity of tropical soils and bentonite mixtures for CCL purposes. **Engineering Geology**, v. 196, p. 251–267, 2015.

NESSA, Syeda Afsarun et al. Measurement of pH of the compacted bentonite under the reducing condition. **Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University**, v. 67, n. 1, p. 25–31, 2007.

PECORINI, Isabella et al. A. Leaching behaviour of hazardous waste under the impact of different ambient conditions. **Waste Management**, v. 63, p. 96–106, 2017.

RUHL, Janice L.; DANIEL, David E. Geosynthetic Clay Liners Permeated with Chemical Solutions and Leachates. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 123, n. 4, p. 369–381, 1997.

SHACKELFORD, Charles et al. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 18, p. 133–161, 2000.

SPAGNOLI, Giovanni et al. Undrained shear strength of clays as modified by pH variations. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, v. 71, p. 135–148, 2012.

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

ŠUCHA, V. et al. Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol. **Geoderma**, v. 110, n. 3–4, p. 151–167, 2002.

SUNIL, B. et al. Effect of pH on the geotechnical properties of laterite. **Engineering Geology**, v. 85, p. 197–203, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. USEPA, v. 2, p. 12, 1996.

VERÁSTEGUI-FLORES, R. D.; DI EMIDIO, G. Impact of sulfate attack on mechanical properties and hydraulic conductivity of a cement-admixed clay. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 490–496, 2014.

WANG, Shengwei et al. Study on non-darcian flow sand-clay mixtures. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 102–108, 2018.

WANG, Yuze et al. Lead adsorption and transport in loess-amended soil-bentonite. **Engineering Geology**, v. 215, p. 69–80, 2016.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo avaliou as alterações nas propriedades químicas, mineralógicas e morfológicas da areia fina uniforme, solo residual de basalto, caulim e bentonita, perante a exposição a soluções de ácido sulfúrico, bem como na composição físico-química dos extratos líquidos resultantes. Foram obtidas as seguintes conclusões:

- a) A exposição à solução de 0,01 mol/L de H_2SO_4 não provocou alterações expressivas nas características químicas e mineralógicas avaliadas. A solução de 1,00 mol/L de H_2SO_4 provocou consideráveis reduções dos teores dos principais óxidos constituintes e aumento do teor de SO_3 dos quatro geomateriais, mas de forma menos expressiva na AFO.
- b) A exposição dos geomateriais à solução de 0,00 mol/L (pH ~ 6,5) e à 0,01 mol/L de H_2SO_4 (pH 2) não provocaram a dissolução de SiO_2 da estrutura do material. No entanto, o contato da AFO, SRB, CAU e BEN com a solução ácida com pH 0 resultou na redução do teor de SiO_2 em 7,73%, 57,59%, 35,23% e 25,38%, respectivamente, o que corresponde à uma informação importante ao considerar que a sílica apresenta elevada solubilidade em meio básico. A maior solubilidade observada para SRB, CAU e BEN evidencia uma perda relacionada a SiO_2 presente em argilominerais.
- c) O contato com a solução ácida mais concentrada provocou modificações na mineralogia dos geomateriais, com perda de alguns minerais constituintes, e com exceção da AFO, a formação de minerais sulfatados.
- d) Por meio dos resultados de TG/DSC verificou-se alterações nos picos que marcam eventos térmicos dos geomateriais, e expressivas perdas de massa nas amostras submetidas à 1,00 mol/L de H_2SO_4 .
- e) A morfologia das partículas da areia e da bentonita não sofreram mudanças perante à exposição as soluções de ácido sulfúrico. No entanto, o ataque ácido resultou em formação de depósitos de elementos químicos sobre as partículas e de vazios nas amostras de solo residual de basalto e caulim.
- f) Os resultados de pH dos extratos líquidos demonstraram que somente o oriundo da bentonita atingiu um pH acima da neutralidade após exposição à 0,01 mol/L de H_2SO_4 . Sob concentração ácida de 0,01 mol/L, os efluentes permaneceram com valores de pH próximos ao da solução inicial (pH ~0).

- g) Os dados de condutividade elétrica dos extratos líquidos demonstraram uma correlação positiva com o aumento da concentração de ácido, indicando uma maior concentração de íons dissolvidos nos efluentes oriundos dos geomateriais submetidos à 1,00 mol/L de H_2SO_4 .
- h) A exposição dos geomateriais à 1,00 mol/L de H_2SO_4 resultou na solubilização de diversos metais. As concentrações de metais nos extratos líquidos encontraram correspondência com a redução do teor de elementos constituintes do geomateriais, bem como com alterações na composição mineralógica.

Para a realização de trabalhos futuros, recomendam-se avaliar o comportamento dos geomateriais submetidos a concentrações de ácido sulfúrico superiores, sob diferentes índices de vazios iniciais, e também, avaliar os efeitos do ataque ácido na porosidade dos geomateriais, puros e em mistura, ensaiados em estado estruturado (moldados em um corpo de prova).

REFERÊNCIAS

- ABICHOU, Tarek et al. TAWFIQ, K. Hydraulic conductivity of foundry sands and their use as hydraulic barriers. **Recycled Materials in Geotechnics**, p. 186–200, 2004.
- AGBENYEKU, E. E.; MUZENDA, E.; MSIBI, M. I. Buffering efficacy and interaction of minerals in clayey soil with contaminants from landfilling and mining activities: A bird-eye view. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 2–10, 2016a.
- AGBENYEKU, Emem-Obong Emmanuel; MUZENDA, Edison; MSIBI, Mandla Innocent. Chemical alterations in three clayey soils from percolation and interaction with acid mine drainage (AMD). **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 28–36, 2016b.
- AKGÜN, H. Geotechnical characterization and performance assessment of bentonite/sand mixtures for underground waste repository sealing. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 394–399, 2010.
- BERTAGNOLLI, Caroline; KLEINÜBING, Sirlei Janaina; DA SILVA, Meuris Gurgel Carlos. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 73–79, 2011.
- BHATTACHARYYA, Sunipa; BEHERA, Pallavi Suhasinee. Synthesis and characterization of nano-sized α -alumina powder from kaolin by acid leaching process. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 286–290, 2017.
- CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling behavior of kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: A micro-level study. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 575–582, 2017.
- CHAVALI, Rama Vara Prasadi et al. Swelling characteristics of soils subjected to acid contamination. **Soils and Foundations**, v. 58, n. 1, p. 110–121, 2018.
- DANIEL, David E. et al. Interaction of Earthen Liner Materials with Industrial Waste Leachate. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 5, n. 2, p. 93–108, 1988.
- DANIELS, W. Lee; STEWART, Barry; ZIPPER, C. E. Reclamation of coal refuse disposal

areas. **Powell River Project: Reclamation Guidelines For Surface-Mined Land**. Virginia: Virginia Tech, 2010. p. 16 p.

FOSSO-KANKEU, Elvis; MANYATSHE, Alusani; WAANDERS, Frans. Mobility potential of metals in acid mine drainage occurring in the Highveld area of Mpumalanga Province in South Africa: Implication of sediments and efflorescent crusts. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 119, p. 661–670, 2017.

GHADR, Soheil; ASSADI-LANGROUDI, Arya. Structure-based hydro-mechanical properties of sand-bentonite composites. **Engineering Geology**, v. 235, p. 53–63, 2018.

GUEDDOUDA, M. K.; GOUAL, I.; BENABED, B.; TAIBI, S.; ABOUBEKR, N. Hydraulic properties of dune sand–bentonite mixtures of insulation barriers for hazardous waste facilities. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 541–550, 2016.

GUNEY, Yucel et al. Utilization of sepiolite materials as a bottom liner material in solid waste landfills. **Waste Management**, v. 34, p. 112–124, 2014.

GUO, Huaming; STÜBEN, Doris; BERNER, Zsolt. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n. 1, p. 47–53, 2007.

HAMDI, Noureddine; SRASRA, Ezzeddine. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste. **Waste Management**, v. 33, n. 1, p. 60–66, 2013.

HAMMARSTROM, J. M.; SEAL, R. R.; MEIER, A. L.; KORNFIELD, J. M. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: Recycling of metals and acidity in surficial environments. **Chemical Geology**, v. 215, p. 407–431, 2005.

HUECKEL, T.; KACZMAREK, M.; CARAMUSCIO, P. Theoretical assessment of fabric and permeability changes in clays affected by organic contaminants. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 34, n. 4, p. 588–603, 1997.

IDASZKIN, Yanina L.; ALVAREZ, María. del Pilar.; CAROL, Eleonora. Geochemical processes controlling the distribution and concentration of metals in soils from a Patagonian (Argentina) salt marsh affected by mining residues. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 230–235, 2017.

KAU, P. M. H.; SMITH, D. W.; BINNING, P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. **Geoderma**, v. 84, n. 1–3, p. 89–108, 1998.

KNOP, Alexandre et al. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1–2, p. 269–276, 2008.

KOCH, D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. **Applied Clay Science**, v. 21, p. 1–11, 2002.

KRAVCHENKO, Ekaterina et al. Performance of clay soil reinforced with fibers subjected to freeze-thaw cycles. **Cold Regions Science and Technology**, v. 153, p. 18–24, 2018.

KUMAR, Ankita; MANDAL, J. N. Effect of Reinforcement on Multi-tiered Fly Ash Wall. **Procedia Engineering**, v. 189, n. May, p. 446–453, 2017.

LI, Jiang-shan et al. Influence of leachate pollution on mechanical properties of compacted clay: A case study on behaviors and mechanisms. **Engineering Geology**, v. 167, p. 128–133, 2013.

LIU, Yang; GATES, Will P.; BOUAZZA, Abdelmalek. Acid induced degradation of the bentonite component used in geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 36, p. 71–80, 2013.

LIU, Y.; BOUZZA, A.; GATES, W. P.; ROWE, R. K. Hydraulic performance of geosynthetic clay liners to sulfuric acid solutions. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 43, n. 1, p. 14–23, 2015.

LOURENÇO, J. et al. Uranium mining wastes: The use of the Fish Embryo Acute Toxicity Test (FET) test to evaluate toxicity and risk of environmental discharge. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 391–404, 2017.

MALIZIA, John P.; SHAKOOR, Abdul. Effect of water content and density on strength and deformation behavior of clay soils. **Engineering Geology**, v. 244, p. 125–131, 2018.

MERCER, T. G.; FROSTICK, L. E. Leaching characteristics of CCA-treated wood waste: A UK study. **Science of the Total Environment**, v. 427–428, p. 165–174, 2012.

- MIGUEL, Miriam Gonçalves; BARRETO, Rodrigo Paiva; PEREIRA, Sueli Yoshinaga. Study of a tropical soil in order to use it to retain aluminum, iron, manganese and fluoride from acid mine drainage. **Journal of Environmental Management**, v. 204, n. 4, p. 563–570, 2017.
- MOGHADDAM, Azita H.; MULLIGAN, Catherine N. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. **Waste Management**, v. 28, n. 3, p. 628–637, 2008.
- MORANDINI, Thiago Luiz Coelho; LEITE, Adilson do Lago. Characterization and hydraulic conductivity of tropical soils and bentonite mixtures for CCL purposes. **Engineering Geology**, v. 196, p. 251–267, 2015.
- MUJAH, D.; AHMAD, F.; HAZARIKA, H.; SAFARI, A. Evaluation of the mechanical properties of recycled glass fibers-derived three dimensional geomaterial for ground improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 52, p. 495–503, 2013.
- NURBAITI, Upik et al. Synthesis and characterization of silica sand-derived nano-forsterite ceramics. **Ceramics International**, v. 44, p. 5543-5549, 2018.
- SALAHUDEEN, Nurudeen et al. Synthesis of gamma alumina from Kankara kaolin using a novel technique, **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 170-177, 2015.
- SALEH, Najat J.; IBRAHIM, Raheek I.; SALMAN, Ali D. Characterization of nano-silica prepared from local silica sand and its application in cement mortar using optimization technique. **Advanced Powder Technology**, v. 26, p. 1123-1133, 2015.
- SHALABI, Faisal I.; ASI, Ibrahim M.; QASRAWI, Hisham Y. Effect of by-product steel slag on the engineering properties of clay soils. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 29, p. 394-399, 2017.
- SOUTER, L.; WATMOUGH, S. A. Geochemistry and toxicity of a large slag pile and its drainage complex in Sudbury, Ontario. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 461–470, 2017.
- SRUTHI, P. Lakshmi; REDDY, Hari Prasad. Characterization of kaolinitic clays subjected to alkali contamination. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 535–547, 2017.

ŠUCHA, V. et al. Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol. **Geoderma**, v. 110, n. 3–4, p. 151–167, 2002.

SUJANA, M. G.; PRADHAN, H. K.; ANAND, S. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 120–125, 2009.

SUZUKI, Motoyuki et al. Applicability of clinker ash as fill material in steel strip-reinforced soil walls. **Soils and Foundations**, v. 58, p. 16–33, 2018.

VERÁSTEGUI-FLORES, R. D.; DI EMIDIO, G. Impact of sulfate attack on mechanical properties and hydraulic conductivity of a cement-admixed clay. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 490–496, 2014.

WANG, Shengwei et al. Study on non-darcian flow sand-clay mixtures. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 102–108, 2018.

YUKSELEN-AKSOY, Yeliz; REDDY, Krishna R. Electrokinetic delivery and activation of persulfate for oxidation of PCBs in clayey soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 139, n. 1, p. 175–184, 2013.

ZHANG, Qiang et al. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 283–290, 2018.

ANEXO

Artigo científico I que será submetido ao periódico *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*.

Effects on chemical, mineralogical and morphological properties of geomaterials exposed to acid attack

1

2 Suéllen Tonatto Ferrazzo

3 Master Student, Graduate Program in Ciência e Tecnologia Ambiental – Federal University of Fronteira Sul,

4 ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brazil, suellenferrazzo@hotmail.com

5

6 Rafael de Souza Tímbola

7 Master in Civil and Environmental Engineering – University of Passo Fundo, BR 285, km 292, 99052-900,

8 Passo Fundo - RS, Brazil, rafaeltimbola@hotmail.com

9

10 Lucimara Bragagnolo

11 Environmental and Sanitary Engineer and reseacher at Federal University of Fronteira Sul, ERS 135, km 72,

12 n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brazil, lucimarabragagnolo@hotmail.com

13

14 Elvis Prestes

15 Environmental and Sanitary Engineering Student and researcher at Federal University of Fronteira Sul, ERS

16 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim – RS, Brazil, prestes.elvis@gmail.com

17

18 Dr. Eduardo Pavan Korf

19 Associate Professor – Federal University of Fronteira Sul, Postgraduate Program in Ciência e Tecnologia

20 Ambiental, ERS 135, km 72, n° 200, 99700-970, Erechim - RS, Brazil, eduardo.korf@uffs.edu.br

21

22 Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

23 Associate Professor – University of Passo Fundo, Postgraduate Program in Engenharia Civil e Ambiental, BR

24 285, km 292, 99052-900, Passo Fundo - RS, Brazil, pdmp@upf.br

25

26 Dra. Carina Ulsen

27 Associate Professor – University of São Paulo – Technological Characterization Laboratory, Department of
28 Engenharia de Minas e Petróleo, Prof. Mello Moraes Avenue, 05508-030, Butantã, São Paulo - SP, Brazil,
29 carina@lct.poli.usp.br

31 **Abstract**

32 Exposure of geomaterials to acid leachates can lead to changes in chemical and mineralogical composition
33 through the dissolution of metals, desorption of chemical species and partial dissolution of minerals. The
34 literature also identifies the need to evaluate changes in the properties of geomaterials, in the pure state and in
35 conditions of extreme acidity. The aim of this study was to evaluate the alterations of the chemical,
36 mineralogical and morphological properties in Osorio Fine Uniform Sand, Basalt Residual Soil, Kaolin, and
37 Bentonite, exposed to sulfuric acid at concentrations of 0.00, 0.01 and 1.00 mol/L. The tested samples were
38 characterized by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, thermogravimetry, and differential
39 scanning calorimetry and scanning electron microscopy. The acid attack to the geomaterials, by the contact
40 with the solution of 1.00 mol/L, resulted in the solubilization of some constituent minerals, as well as the
41 formation of sulfate minerals, alteration of the water dehydration peak in the pores and loss of mass. The
42 morphology of the sand and bentonite particles did not change due to exposure to sulfuric acid. The acid attack
43 resulted in changes in the particles surface of basalt residual soil and kaolin.

44
45 Keywords: geomaterials, soils, sulfuric acid, chemical composition, mineralogy, morphology.

47 **Introduction**

48 The percolation of chemically aggressive liquids, such as acidic waters from leaching of industrial
49 and mining residues, affects soil structure, increasing hydraulic conductivity due to changes in the structure
50 and flocculation of the particles and reducing the reactive power of this medium. Over time, these
51 consequences may compromise the structure and functionality of geotechnical materials in waste disposal site
52 coatings systems and lead to contamination of soil and groundwater (Agbenyeku et al. 2016; Daniel et al.
53 1988; Hueckel et al. 1997; Knop et al. 2008).

54 In geotechnical and geoenvironmental applications, such as the waterproofing of waste disposal sites
55 and the isolation of contaminated areas, mixtures of clay and cement or addition of bentonite or kaolin are
56 used to improve soil properties (Ghadr and Assadi-Langroudi 2018; Gueddouda et al. 2016; Miguel et al.
57 2017; Morandini and Leite 2015; Wang et al. 2018). Therefore, it is important to understand the behavior of
58 these materials when exposed to aggressive environments, such as contact with acidic, organic or sulfate
59 solutions (Verástegui-Flores and Di Emidio 2014).

60 Chavali et al. (2018) emphasize that there are many studies that report changes in properties of soils
61 contaminated by inorganic acid solutions (such as sulfuric acid) with a mean pH range from 3 to 6, which
62 corresponds to natural conditions. The authors also emphasize the need to study soil contaminated under more
63 acidic conditions, such as contaminant solutions with pH less than 1, as those from acidic leachate storage
64 ponds (Liu et al., 2013). In nature, acidity of these wastewater comes from the sulfuric acid molecules
65 generated by the oxidation of sulfide minerals in presence of oxygen and water (Knop et al., 2008). In this
66 way, the pH is reduced by the presence of the acid, which increases the solubility of the soils and rocks
67 constituents. Soil contamination by sulfuric acid can be caused by anthropogenic processes, such as by spills
68 or leaks (Chavali et al., 2018) or from sulfate scrubbers (or other minerals) in coal plants (Liu et al., 2013).

69 Several studies have evaluated the effects of exposure of geotechnical materials to different
70 chemically aggressive solutions (Agbenyeku et al. 2016; Chavali et al. 2017; Hamdi and Srasra 2013; Li et al.
71 2013; Miguel et al. 2017; Šucha et al. 2002; Verástegui-Flores and Di Emidio 2014). Such studies of the
72 literature show that the contact with acid waters can cause mineralogical and physical-chemical changes in
73 the properties of soils due to interactions with reactive components (Šucha et al. 2002), as well as the reduction
74 of the pH of the medium, the dissolution of metals, desorption of chemical species (Agbenyeku et al. 2016;
75 Miguel et al. 2017), and cation exchange reactions with partial dissolution of minerals (Chavali et al. 2017).
76 Also, the percolation by substances of high acidity is capable of causing changes in the hydraulic conductivity
77 of containment barriers constituted by clayey materials (Hamdi and Srasra 2013; Li et al. 2013; Liu et al.
78 2015).

79 However, there is still a need to know how the chemical, mineralogical and morphological
80 composition of geotechnical materials, in their pure state, are affected by contact with contaminants with a pH

below 1. In order to answer these questions, the inherent differential of this work consists in describing the changes in the chemical, mineralogical and morphological properties of the Bentonite, Kaolin, Basalt Residual Soil and Fine Uniform Sand, geomaterials exposed to sulfuric acid solutions.

The knowledge about the effects on the properties of geomaterials on exposure to sulfuric acid solutions with low pH values is important for the determination of operational parameters in geoenvironmental and geotechnical applications, such as in-situ waste containment and , contaminated areas insulation and as founding materials, as well as in the extraction processes of chemical elements and metals present in these materials.

Materials

The geomaterials of this study and respective denominations adopted are: Osorio Fine Uniform Sand (OFS), Basalt Residual Soil (BRS), Kaolin (KAO) and Bentonite (BEN). The sand was collected in a deposit located in the municipality of Osório, state of Rio Grande do Sul (RS), Brazil. According to NBR 6502 (ABNT, 1995) and the Unified Soil Classification System (SUCS) (ASTM, 1993), this material is characterized as a fine, clean sand of uniform granulometry.

The clay soil used is a residual basalt soil, collected at the Experimental Field of the Technology Center (CETEC), University of Passo Fundo (UPF), located in the city of Passo Fundo - RS. According to Streck et al. (2008), its pedological classification is Humic Dystrophic Red Latosol (Passo Fundo unit), and according to the SUCS (ASTM, 1993), the high clay content and physical indexes of this soil classify it as CL (low to high liquidity clay).

Kaolin was purchased from a supplier of mineral products, located in the municipality of Pântano Grande - RS. Kaolin is commercially known as "pink kaolin" and second SUCS (ASTM, 1993), can be classified as ML (low plasticity inorganic silt).

In this research, the white color sodium bentonite obtained from a supplier of ores in Soledade, state of Paraíba (PB), Brazil, was used. According to the SUCS (ASTM, 1993), is classified as CH (inorganic clay of high plasticity).

108 **Methods**

109 Materials samples were air-dried and then oven-dried at 105 °C until hygroscopic moisture (3 to 5%)
110 and subsequently passed through a 2.0 mm sieve, according to NBR 6457 (ABNT, 2016). The acid attack to
111 the materials was performed by bench tests adapted from Standard D4646-03 (ASTM, 2008). Two variables
112 were considered: sulfuric acid concentration and geomaterial type. The acid attack of the concentrations of
113 sulfuric acid (98%) in a solution of 0.00 mol/L (pH of distilled water), 0.01 mol/L (pH 2) and 1.00 mol/L (pH
114 0) applied to four geomaterials: OFS, BRS, KAO and BEN, which resulted in 12 experiments.

115 The experiments were started by inserting the samples of each material into a 2000 ml erlenmeyer
116 flask, in proportion soil-solution 1:20, and were kept immersed in the sulfuric acid solution. The solutions
117 were maintained under continuous horizontal stirring for 24 h at 215 rpm and at 22 ± 5 °C. At the end of the
118 stirring process, the samples were decanted and centrifuged for separation of the solid and liquid phases. The
119 centrifugation process was performed in a centrifuge under conditions of 3000 rpm for 10 min (USEPA, 1996).
120 The resulting solid material was packed into porcelain capsules and oven dried at a constant temperature of
121 40 to 50 °C until mass constancy. The dried samples were macerated in crucibles and mortar of porcelain until
122 the appearance of powder and conditioned in plastic bags, properly sealed and identified for further analyzes.

123 The characterization of the geomaterials and the evaluation of the changes in the particle properties
124 were obtained by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry with
125 differential scanning calorimetry (TG/DSC) and electron microscopy (SEM). The chemical composition was
126 determined by the XRF technique, in a pressed sample, in the STD-1 calibration (Standardless), on the non-
127 standard analysis of the chemical elements between fluorine and uranium, in a fluorescence spectrometer of
128 X-ray Bruker brand, S8 Tiger model.

129 The crystalline structure of the phases composing the materials was analyzed by X-ray diffraction,
130 Bruker model D8 Endeavor, with position sensitive detector. The identification of the crystalline phases was
131 obtained by comparing the diffractogram of the sample with the PDF2 database of the International Center for
132 Diffraction Data (ICDD) in the X'Pert High Score software.

To aid in the interpretation of the mineralogical and chemical analysis, thermogravimetric analysis with differential exploratory calorimetry (TG/DSC) was performed on TA Instruments® equipment, model SDT-Q600 V 20.9 Build 20, for thermal analysis in inert or oxidizing atmosphere until 1400 °C.

To study the surface topography of the particles, the samples were submitted to Scanning Electron Microscopy (SEM), in Tescan® brand equipment, model Vega 3, with the use of BSE (Backscattered Electrons) and EDS detector mode.

Results and discussion

Chemical and Mineralogical Alterations

According to the chemical composition of the geomaterials samples (Table 1) and the XRD analysis (Figures 1, 2, 3 and 4), it was verified the presence of quartz as a OFS mineral, also corroborated by the high SiO₂ content, about 94%), and the presence of kaolinite in BRS, KAO and BEN, confirmed by aluminum content of 24.2%, 35.8%, and 31.4%, respectively. It was identified the presence of hematite (10.7% F₂O₃ content) and quartz in BRS sample, also identified in KAO and BEN. Also with the exception of OFS, in the other geomaterials is notorious the increase of SO₃ content, due to its adsorption in the active sites of the materials, which explains the formation of alunogen in the samples exposed to the acid solution 1.00 mol/L.

Table 1. Chemical composition (XRF) of the studied geomaterials samples (in percentage)

According to Table 1, the geomaterials samples submitted to the acid attack presented expressive losses of the main constituent oxides, but less expressively in the OFS in comparison to the other materials. The OFS 1.00 mol/L presented a SiO₂ content of 85.9%, while the other samples presented an average content of 94%, corresponding to a reduction of around 9%. The OFS had the lowest reduction of SiO₂, in relation to the other geomaterials, because its majority composition consists of quartz, and sulfuric acid attacked the amorphous phase of the geomaterials, corroborating with the findings of Maccarthy et al. (2014), which also

159 verified that the dissolution rate of SiO_2 is not very significant and lower than the observed rate for hematite,
160 in a lateritic soil at pH 1.

161 Maccarthy et al. (2014) also explain that solubility range verified for the quartz at 25 °C corresponds
162 to the dissolution of amorphous silica. The authors also report that the presence of Fe, Al, Mg, Si and Na in
163 the minerals also exerts influence under the rate of adsorption or the attack of the H^+ ions on the active sites
164 of the quartz and hematite particles. In the quartz, the liberation of Si accompanied by Na also occurred, with
165 faster and preferential release of Na, and in the hematite the dissolution of Fe accompanied by Al was verified.

166 In addition, the higher loss of SiO_2 occurred in the BRS and less expressively in the OFS because, in
167 pH 0 solution, the dissolution rate of silicates was controlled by other constituent oxides present in a higher
168 concentration in the BRS than in the OFS, since the majority composition of the OFS consists of SiO_2 . This
169 is because, at high pH values the Si surface sites are deprotonated, and the control of the total dissolution rate
170 of the silicate is given by the displacement of the Si. Already at low pH values, around 2.4 and at 25 °C, it has
171 been the zero charge point for SiO_2 (quartz), which corresponds to the pH at which surface charge is controlled
172 by the other constituent oxides, in which case the release of non-constituent oxides of silicon structure
173 determines the rates of dissolution of multiple silicate oxides. According to the findings of the Brady and
174 Walther (1989), it can be inferred that the higher loss of SiO_2 occurred in BRS, and less expressively in the
175 OFS, because in solution of pH 0, the silicates dissolution rate was controlled by other constituent oxides present
176 in higher concentration in the BRS than in the OFS, since the majority composition of the OFS refers to SiO_2
177 (Brady and Walther, 1989).

178 It should be noted that in this study the exposure of sandy, silty and clayey geomaterials to the
179 solution of 0.00 mol/L (pH ~ 6.5) and sulfuric acid solution of 0.01 mol/L (pH 2) practically did not caused
180 SiO_2 dissolution of the material structure. However, the contact of the OFS, BRS, KAO and BEN with the
181 acidic solution under pH 0 resulted in a reduction of the SiO_2 content in 7.73%, 57.59%, 35.23% and 25.38%,
182 respectively, which corresponds to a new information considering that the silica has high solubility in basic
183 medium. The higher solubility observed for BRS, KAO and BEN shows a loss related to SiO_2 present in
184 clayey minerals, according to the mineralogy described in Figure 1.

186 Figure 1 shows the comparative diffractograms of pure OFS samples and those submitted to sulfuric
187 acid in different concentrations. It is verified that there was little change in the geomaterial composition, since
188 approximately 94% of the sample is composed of quartz (Table 1), being this mineral a little reactive to
189 sulfuric acid. This verification corroborates with Knauss and Wolery (1988) study, wherein the evaluation of
190 the dissolution kinetics of quartz in a pH range of 1.4 to 11.8 at 70 °C has demonstrated that the rate of
191 dissolution of the mineral is more pronounced from pH 8, and also, with the checks of and Maccarthy et al.
192 (2014) which report the slow release of Si at pH 1 at 25 °C.

193
194 **Fig. 1.** X-ray diffraction of OFS samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution

195
196 According to the XRF analysis, the OFS 1.00 mol/L sample was the one that underwent more
197 expressive chemical changes in the oxide content, thus corroborating with the data of XRD that revealed the
198 dissolution of albite and formation of gibbsite, probably due to the exposure to the acidic solution of pH 0.
199 The acidic solution with pH 0 and temperature of 22 ± 5 °C were conditions that provided the dissolution of
200 the albite in the OFS, since it is reported that this process occurs in pH of 1,4 at a temperature range of 25 to
201 90 °C (Rose, 1991). Furthermore, the formation of gibbsite is probably due to the loss of silica from the
202 structure of the material, as demonstrated by XRF analysis. Second Blight and Leong (2012), the formation
203 of gibbsite occurs as there is the loss of silica and the presence of aluminum oxide in the free phase.

204 The XRD analysis for the BRS samples allowed us to identify that the main minerals constituting
205 this soil are quartz (SiO_2), kaolinite, hematite and anatase (Figure 2). In the sample submitted to the extreme
206 acid attack, the presence of microclenic, alunogen, coquimbite and pyrophyllite and absence of hematite and
207 anatase were identified. The loss of these minerals in the BRS 1.00 mol/L (pH 0) occurred because the acid
208 attack caused the most expressive loss of Fe_2O_3 and TiO_2 , according to XRF data. The alunogen, identified in
209 the sample BRS 1.00 mol/L, and also in the KAO 1.00 mol/L and in the BEN 1.00 mol/L, corresponds to one
210 of the hydrated sulfates formed through the acid weathering of aluminosilicates (Košek et al., 2018) and the
211 precipitation of aluminum in extreme environments of acidity (Buzatu et al., 2016; Gil, 2016; Hudson-
212 Edwards et al., 1999). In BRS 1.00 mol/L, the presence of iron sulfate, coquimbite, represents an indication

of high oxidation conditions and, in other studies, this mineral was verified in acidic wastewater soils with pH less than 2 (Buckby et al., 2003; Gil, 2016; Hudson-Edwards et al., 1999) and in areas affected by acid mining drainage (Buzatu et al., 2016). The presence of pyrophyllite, also identified in the BRS 1.00 mol/L sample, was reported in the study by Šucha (2002) in a dystrophic cambisol strongly affected by acidic mining drainage, with a mean pH of 2.3.

Fig. 2. X-ray diffraction of BRS samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution

The data of the XRD analysis for the KAO samples (Figure 3) confirm the little change in the composition of kaolin before the acid attack, in comparison to the other materials analyzed. The geomaterial samples, exposed to sulfuric acid, underwent expressive alterations in the oxide content (Table 1), but remained with the main constituent minerals, due to the KAO present majority composition of silicates, whose dissolution pH range does not include the values of this study, since a large number of this class of minerals undergoes dissolution in the range of pH 5 to 12 at 25 °C (Brady and Walther, 1989). In the sample KAO 1.00 mol/L, the presence of alunogen was also verified.

Fig. 3. X-ray diffraction of KAO samples submitted to different concentrations of the sulfuric acid solution

According to the results of the XRD for the samples of BEN (Figure 4), it is possible to observe that the presence of montmorillonite (BEN 0,01 mol/L) and alunogen (BEN 1, 00 mol/L), as well as loss of calcite and hydrobiotite in both samples. The acid attack may have caused the dissolution of the calcite in the BEN 0.01 mol/L and BEN 1.00 mol/L samples because the contaminant solutions had low pH values (2 and 0, respectively), since the dissolution of this mineral by mass transfer was reported in regions of pH below 4, at room temperature (Berner and Morse 1974; Morse and Arvidson 2002). Under these conditions, the dissolution rate is practically proportional to the concentration of H⁺ ions, and independent, in pH higher than 5.5 (Sjoberg and Rickard 1984).

240 **Fig. 4.** X-ray diffraction of BEN samples submitted to different concentrations of the sulfuric acid solution

241
242 Figure 5 shows the results of the TG and DSC technique of the OFS samples and the observed thermal
243 events. It is verified that only the sample exposed to the most concentrated acid solution presented expressive
244 loss of mass in Thermal event 1, characterized by the water dehydration of the pores. In the OFS 1.00 mol/L
245 sample, Event 2 is identified, which corresponds to the endothermic peak of gibbsite, corroborating the results
246 of XRD, in which gibbsite formation was observed. However, the acid attack did not cause the change in the
247 peak that characterizes the polymorphic transformation of α -quartz to β -quartz (Event 3). It was observed that
248 only the OFS 1.00 mol/L, during the heating, lost an expressive mass, equivalent to 15.06%, and the largest
249 part of this reduction occurred until the temperature of 220 °C, and varied around of 2% until the end of the
250 analysis. This evidence confirms that the exposure to sulfuric acid at 1.00 mol/L modifies the quartz resistance
251 with respect to the adsorbed water dehydration, also related to the formation of hydrated mineral, gibbsite
252 (Figure 1), which may have contributed for the mass loss of the OFS 1.00 mol/L. The other samples showed
253 a mass gain at the end of the test resulting from secondary reactions in the heating chamber environment.

254
255 **Fig. 5.** TG and DSC analysis of OFS samples

256
257 In the TG and DSC results of the BRS samples (Figure 6), reductions in the thermal event values for
258 BRS exposed to 1.00 mol/L acid solution were observed. In this sample, the endothermic peak of adsorbed
259 water dehydration (Event 1) occurred at a temperature of 114.65 °C, being observed at lower temperatures in
260 the other samples. The peak of transformation of kaolinite into metakaolinite (dehydroxylation) (Event 2),
261 which for kaolinite-containing soils, should occur in the temperature range of 450 °C to 600 °C (Santos 1989),
262 in BRS 1.00 mol/L was identified at 774 °C. Also, in the BRS 1.00 mol/L the reduction of the value of Event
263 3, characterized by the exothermic peak of crystallization of the amorphous aluminum, is observed. These
264 changes may have occurred a result of reactions between soil and sulfuric acid compounds, as well as the
265 reduction of the content of the main constituent oxides and the increase in SO₃ concentration, confirmed by
266 the formation of coquimbite and alunogen, according to the XRD results. The BRS 1.00 mol/L also presented

the maximum mass loss, corresponding to 49.55%. This loss of mass in the BRS 1.00 mol/L occurred due to the acid attack causing the formation of hydrated minerals and sulfates, such as pyrophyllite, coquimbite and alunogen, identified in this sample by the XRD technique (Figure 2).

Fig. 6. TG and DSC analysis of BRS samples

Figure 7 shows the TG and DSC results of the KAO samples and the identified thermal events. It is notorious that in the sample exposed the acid solution 1.00 mol/L there was a more expressive mass loss in thermal event 1, which corresponds to water dehydration of the pores. Also in the KAO 1.00 mol/L, the mass loss of 26.93% was verified, being this the maximum reduction among the samples. Another factor that may have contributed to this mass loss of the KAO 1.00 mol/L is due to the formation of the alunogen.

Fig. 7. TG and DSC analysis of KAO samples

The TG and DSC analysis data from the BEN samples are shown in Figure 8, as well as the identification of the major thermal events. In the other samples, BEN exposed the sulfuric acid solution 1.00 mol/L, presented changes of the peaks that characterize the loss of moisture adsorbed water (Event 1) and loss of exchangeable cations (Event 2), as Ca^{2+} and Na^+ , corroborating with the XRF data that demonstrated the reduction of the CaO and Na_2O contents, and the temperature modification that marks the destruction of the crystalline structure (Event 4). Furthermore, BEN 1.00 mol/L was the sample that suffered the largest loss of mass, 30.47%, which may also have occurred by the formation of alunogen (Figure 4).

Fig. 8. TG and DSC analysis of the BEN samples

Microstructure Analysis

Figures 9, 10, 11 and 12 show SEM images of the pure geomaterials and those submitted to the acid solutions at the ends of the adopted range (0.00 mol/L and 1.00 mol/L). SEM analysis revealed that the acid

294 attack appears to have not caused changes in the particle morphology of the OFS samples (Figure 9), which
295 are relatively rounded and uniform, as described by Forcelini et al. (2016). It is also possible to observe the
296 arrangement of small particles in a heterogeneous form under the sand particles subjected to the extreme sulfur
297 attack (Figure 9c;d), which are probably composed of sulfur and other products of acid attack reactions to the
298 OFS (Figure 9e).

299 BRS and KAO are small stacked squamous particles, forming agglomerates (Figure 10 and 11). In
300 Figure 10c, d is noticeable surface changes of the BRS sample 1.00 mol/L, besides the formation of chemical
301 elements deposited on the particles (Figure 10e). In Figure 11b it's possible to observe deposition of a large
302 amount of elements on the particles of the 0.01 mol/L KAO sample. The same was observed in the KAO 1.00
303 mol/L sample, as well as acidic attack resulted in more voids between the particles (Figure 10c; d; e).

304 The morphology of BEN, characterized by clusters of clay minerals and quartz that make up small
305 particles dispersed in the sample (Figure 12), resembles that of clays in nearby municipalities, such as Cubati
306 and Pedra Lavrada (PB) (Tonnesen et al., 2012), and has been preserved against exposure to the acidic
307 contaminant.

308
309 **Fig. 9.** Morphology of the OFS particles (a), OFS 0.00 mol/L (b), OFS 1.00 mol/L (c), magnification with
310 chemical map (d) and distribution of the elements (e)

311
312 **Fig. 10.** Morphology of the BRS particles (a), BRS 0.00 mol/L (b), BRS 1.00 mol/L (c), magnification with
313 chemical map (d) and distribution of the elements (e)

314
315 **Fig. 11.** Morphology of the KAO particles (a), KAO 0.00 mol/L (b), KAO 1.00 mol/L (c), magnification
316 with chemical map (d) and distribution of the elements (e)

317
318 **Fig. 12.** Morphology of the BEN particles (a), BEN 0.00 mol/L (b), BEN 1.00 mol/L (c), magnification with
319 chemical map (d) and distribution of the elements (e)

321 **Conclusions**

322 This study described the alterations of the chemical, mineralogical and morphological properties of
323 the Osorio Fine Sand, Basalt Residual Soil, Kaolin and Bentonite, after exposure to sulfuric acid solutions.
324 The contact with the solution of 1.00 mol/L caused expressive reductions of the main constituent oxides
325 contents, but less expressively in the OFS, as well as an increase of the SO₃ content.

326 Geomaterials exposure to the solution of 0.00 mol/L (pH ~ 6.5) and 0.01 mol/L (pH 2) did not caused
327 dissolution of SiO₂ from the material structure. On the other hand, the contact of OFS, BRS, KAO and BEN
328 with the acidic solution under pH 0 resulted in a reduction of the SiO₂ content in 7.73%, 57.59%, 35.23% and
329 25.38%, respectively. It corresponds to a new information considering that the silica presents high solubility
330 in basic pH. The higher solubility observed for SRB, CAU and BEN shows a loss related to SiO₂ present in
331 clayey minerals.

332 The acid attack also resulted in the dissolution of the albite and the formation of gibbsite in the OFS,
333 as well as variation of the pore water dehydration peak and loss of mass of 15.06%. In BRS, the formation of
334 coquimbite, pyrophyllite and alunogen, hematite and anatase loss, changes in the pore water dehydration peak,
335 dehydroxylation of kaolinite and crystallization of amorphous aluminum and loss of mass of 49.55% were
336 observed. In KAO, the formation of alunogen, oscillation of water dehydration peak in the pores and loss of
337 mass of 29.63% were identified. At BEN, the loss of calcite and hydrobromite, formation of alunogen, changes
338 in the peak loss of moisture adsorbed water, exchangeable cations and temperature that marks the destruction
339 of the crystalline structure, and loss of mass of 30.47%.

340 In the studied geomaterials, exposure to the acid did not cause changes in the morphology of the
341 particles of sand and bentonite. However, it was noticed that acidic attack resulted in changes in the particles
342 of basalt residual soil and kaolin, with the formation of deposits of chemical elements and voids between the
343 particles. In general, the acid attack caused chemical and mineralogical changes in the particles, from highest
344 to lowest variation, for the Basalt Residual Soil, Bentonite, kaolin and Osorio Fine Uniform Sand.

345 In this sense, the evidence described in this study demonstrates that the contact of the geomaterials
346 with the sulfuric acid, over time, will cause negatively impact on its structure and capacity of retention of
347 contaminants, or as foundation materials exposed to acidic contamination on contact with acidic wastewater.

348 Also, the information presented is relevant for determining the operating conditions of the extraction processes
349 of compounds or metals of interest of geomaterials of sandy, silty and sandy constitution.

351 **Acknowledgments**

352 The authors thank the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS)
353 for their support through financial resources approved in Process 16/2551-0000205-3, Programs First Projects
354 - ARD/PPP/FAPERGS/CNPq.

356 **References**

357 ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2016). “Amostras de solo: Preparação para ensaios de
358 compactação e ensaios de caracterização.” *NBR 6457*, Rio de Janeiro, 1–9.

359 ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (1995). “NBR 6502: Rochas e solos.”
360 *ABNT*, 18.

361 Agbenyeku, E. E., Muzenda, E., and Msibi, M. I. (2016). “Chemical alterations in three clayey soils from
362 percolation and interaction with acid mine drainage (AMD).” *South African Journal of Chemical*
363 *Engineering*, Elsevier Ltd, 21, 28–36.

364 ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (1993). “D2487-06: Standard
365 Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System).” *ASTM*,
366 12.

367 ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2008). “D4646-03: Standard Test
368 Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by.” *ASTM*, 4.

369 Berner, R. A., and Morse, J. W. (1974). “Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; IV, Theory
370 of calcite dissolution.” *American Journal of Science*, 274(2), 108–134.

371 Blight, G. E., and Leong, E. C. (2012). *Mechanics of Residual Soils. Climate Change 2013 - The Physical*

- 372 *Science Basis*, CRC Press, New York.
- 373 Brady, P. V., and Walther, J. V. (1989). "Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH
374 solutions at 25°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(11), 2823–2830.
- 375 Buckby, T., Black, S., Coleman, M. L., and Hodson, M. E. (2003). "Fe-sulphate-rich evaporative mineral
376 precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain." *Mineralogical Magazine*, 67(2), 263–278.
- 377 Buzatu, A., Dill, H. G., Buzgar, N., Damian, G., Maftai, A. E., and Apopei, A. I. (2016). "Efflorescent
378 sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) - Acid mine drainage and climatological approach." *Science
379 of the Total Environment*, 542, 629–641.
- 380 Chavali, R. V. P., Vindula, S. K., Reddy, H. P., Babu, A. and Pillai, R. (2017). "Swelling behavior of
381 kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: A micro-level study." *Applied Clay Science*, 135, 575–
382 582.
- 383
- 384 Chavali, R. V. P., Reddy, H. P., Murthy, V. R. and Sivapullaiah, P. V. (2018). "Swelling characteristics of
385 soils subjected to acid contamination." *Soils and Foundations*, 58(1), 110–121.
- 386 Daniel, D. E., Liljestrand, H. M., Broderick, G. P., Haven, W., and Bowders, J. J. (1988). "Interaction of
387 Earthen Liner Materials with Industrial Waste Leachate." *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 5(2),
388 93–108.
- 389 Forcelini, M., Garbin, G. R., Faro, V. P., and Consoli, N. C. (2016). "Mechanical Behavior of Soil Cement
390 Blends with Osorio Sand." *Procedia Engineering*, Elsevier B.V., 143(Ictg), 75–81.
- 391 Ghadr, S., and Assadi-Langroudi, A. (2018). "Structure-based hydro-mechanical properties of sand-
392 bentonite composites." *Engineering Geology*, Elsevier B.V, 235, 53–63.
- 393 Gil, J. A. G. (2016). *Drenaje ácido de mina en la faja pirítica ibérica: técnicas de estudio e inventario de
394 explotaciones*. Universidad de Huelva, Huelva.

- 395 Gueddouda, M. K., Goual, I., Benabed, B., Taibi, S., and Aboubekr, N. (2016). “Hydraulic properties of
396 dune sand–bentonite mixtures of insulation barriers for hazardous waste facilities.” *Journal of Rock*
397 *Mechanics and Geotechnical Engineering*, Elsevier Ltd, 8(4), 541–550.
- 398 Hamdi, N., and Srasra, E. (2013). “Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill
399 liners for an acidic waste.” *Waste Management*, Elsevier Ltd, 33(1), 60–66.
- 400 Hudson-Edwards, K. A., Schell, C., and Macklin, M. G. (1999). “Mineralogy and geochemistry of alluvium
401 contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain.” *Applied Geochemistry*, 14(8), 1015–
402 1030.
- 403 Hueckel, T., Kaczmarek, M., and Caramuscio, P. (1997). “Theoretical assessment of fabric and permeability
404 changes in clays affected by organic contaminants.” *Canadian Geotechnical Journal*, 34(4), 588–603.
- 405 Karathanasis, A. D., and Hajek, B. F. (1982). “Revised Methods for Rapid Quantitative Determination of
406 Minerals in Soil Clays.” *Soil Science Society of America Journal*, v. 46, 419-425.
- 407 Kauffman, A. J., and Dilling, D. (1950). “Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous
408 minerals, with a description of the apparatus used.” *Economic Geology*, v. 45, p. 222-244.
- 409 Knauss, K. G., and Wolery, T. J. (1988). “The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at
410 70 ° C.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 43–53.
- 411 Knop, A., VanGulck, J., Heineck, K. S., and Consoli, N. C. (2008). “Compacted artificially cemented soil-
412 acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters.” *Journal of*
413 *Hazardous Materials*, 155(1–2), 269–276.
- 414 Košek, F., Culka, A., Žáček, V., Laufek, F., Škoda, R., and Jehlička, J. (2018). “Native alunogen: A Raman
415 spectroscopic study of a well-described specimen.” *Journal of Molecular Structure*, 1157, 191–200.
- 416 Li, J. shan, Xue, Q., Wang, P., and Liu, L. (2013). “Influence of leachate pollution on mechanical properties
417 of compacted clay: A case study on behaviors and mechanisms.” *Engineering Geology*, Elsevier B.V., 167,

418 128–133.

419 Liu, Y., Bouazza, A., Gates, W. P., and Rowe, R. K. (2015). “Hydraulic performance of geosynthetic clay
420 liners to sulfuric acid solutions.” *Geotextiles and Geomembranes*, Elsevier Ltd, 43(1), 14–23.

421 MacCarthy, J., Nosrati, A., Skinner, W., and Addai-Mensah, J. (2014). “Dissolution and rheological
422 behaviour of hematite and quartz particles in aqueous media at pH 1.” *Chemical Engineering Research and
423 Design*, Institution of Chemical Engineers, 92(11), 2509–2522.

424 Miguel, M. G., Barreto, R. P., and Pereira, S. Y. (2017). “Study of a tropical soil in order to use it to retain
425 aluminum, iron, manganese and fluoride from acid mine drainage.” *Journal of Environmental Management*,
426 Elsevier Ltd, 204(4), 563–570.

427 Mitchell, J. K., and Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior*, 3. ed. New York: John Wiley & Sons.

428 Morandini, T. L. C., and Leite, A. do L. (2015). “Characterization and hydraulic conductivity of tropical
429 soils and bentonite mixtures for CCL purposes.” *Engineering Geology*, Elsevier B.V., 196, 251–267.

430 Morse, J. W., and Arvidson, R. S. (2002). “The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate
431 minerals.” *Earth-Science Reviews*, 58, 51–84.

432 Rose, N. M. (1991). “Dissolution rates of prehnite, epidote, and albite.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
433 55(11), 3273–3286.

434 Santos, P. S. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Edgard Blücher Ltda, São Paulo.

435 Sjöberg, E. L., and Rickard, D. T. (1984). “Calcite dissolution kinetics: Surface speciation and the origin of
436 the variable pH dependence.” *Chemical Geology*, 42, 119–136.

437 Streck, E. V., Kampf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C., Giasson, E., and Pinto, L. F. S.
438 (2008). *Solos do Rio Grande do Sul*. EMATER/RS, Porto Alegre.

439 Šucha, V., Dubiková, M., Cambier, P., Elsass, F., and Pernes, M. (2002). “Effect of acid mine drainage on

- 440 the mineralogy of a dystic cambisol.” *Geoderma*, 110(3–4), 151–167.
- 441 Tonnesen, D. A., Bertolino, L. C., Luz, A. C., Silvia, F. T., and Timóteo, D. M. O. (2012). “Caracterização
442 Mineralógica E Beneficiamento Das Bentonitas Da Região De Cubati E Pedra Lavrada-Pb.” *HOLOS, Ano*
443 28, 1, 2–14.
- 444 USEPA. United States Environmental Protection. (1996). “Method 3050B - Acid digestion of sediments,
445 sludges, and soils.” 2, 12.
- 446 Verástegui-Flores, R. D., and Di Emidio, G. (2014). “Impact of sulfate attack on mechanical properties and
447 hydraulic conductivity of a cement-admixed clay.” *Applied Clay Science*, Elsevier B.V., 101, 490–496.
- 448 Wang, S., Zhu, W., Fei, K., Xu, C., and Zhang, N. (2018). “Study on non-darcian flow sand-clay mixtures.”
449 *Applied Clay Science*, Elsevier, 151(196), 102–108.

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463 **Table 1.** Chemical composition (XRF) of the studied geomaterials samples (in percentage)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	SO ₃
OFS	93.1	2.20	0.40	0.86	0.12	0.06	0.15	0.02
OFS 0.00 mol/L	95.3	1.87	0.30	0.73	0.12	0.05	0.11	0.00
OFS 0.01 mol/L	94.1	1.87	0.29	0.72	0.11	0.04	0.09	0.05
OFS 1.00 mol/L	85.9	1.10	0.28	0.62	0.00	0.00	0.08	2.82
BRS	46.4	24.2	10.70	0.40	0.00	0.04	1.64	0.07
BRS 0.00 mol/L	49.7	20.7	10.50	0.37	0.00	0.04	1.57	0.07
BRS 0.01 mol/L	48.8	22.9	11.20	0.43	0.00	0.03	1.67	0.37
BRS 1.00 mol/L	20.1	7.09	3.86	0.14	0.00	0.03	0.64	15.9
KAO	47.4	35.8	1.17	0.84	0.00	0.11	0.15	0.08
KAO 0.00 mol/L	46.4	36.2	1.66	1.07	0.00	0.12	0.22	0.00
KAO 0.01 mol/L	45.7	33.6	1.21	0.93	0.00	0.10	0.16	0.22
KAO 1.00 mol/L	30.7	24.3	0.89	0.67	0.00	0.10	0.10	7.93
BEN	46.5	31.4	2.62	1.24	0.80	1.17	0.36	0.03
BEN 0.00 mol/L	52.9	24.6	2.25	2.90	0.33	2.49	0.26	0.00
BEN 0.01 mol/L	48.2	25.9	3.09	1.14	0.33	1.14	0.41	0.30
BEN 1.00 mol/L	34.7	19.4	1.85	0.22	0.12	0.22	0.25	8.88

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

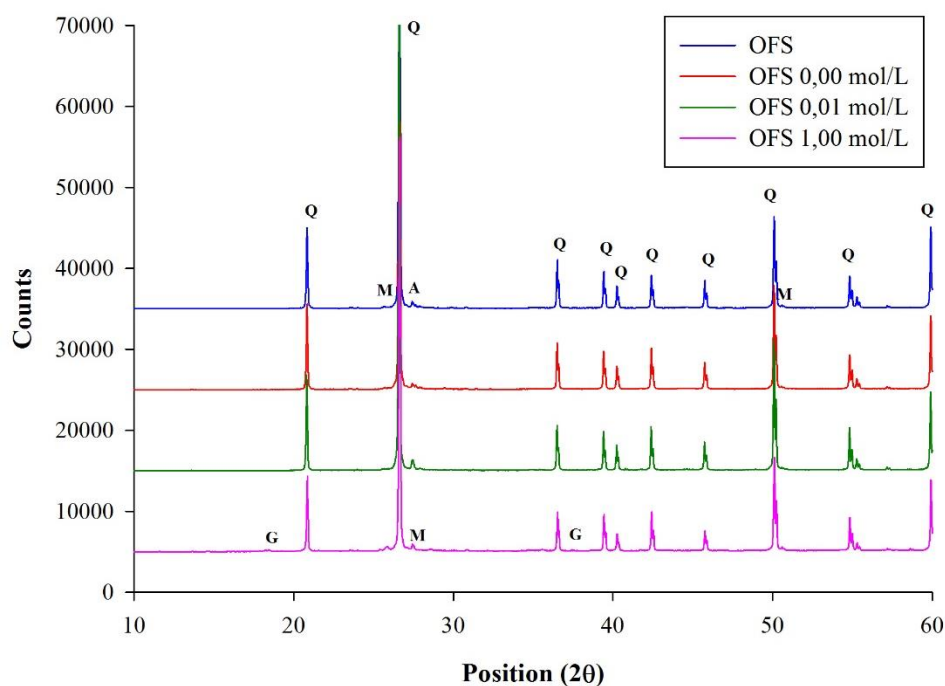
477

478

479

480

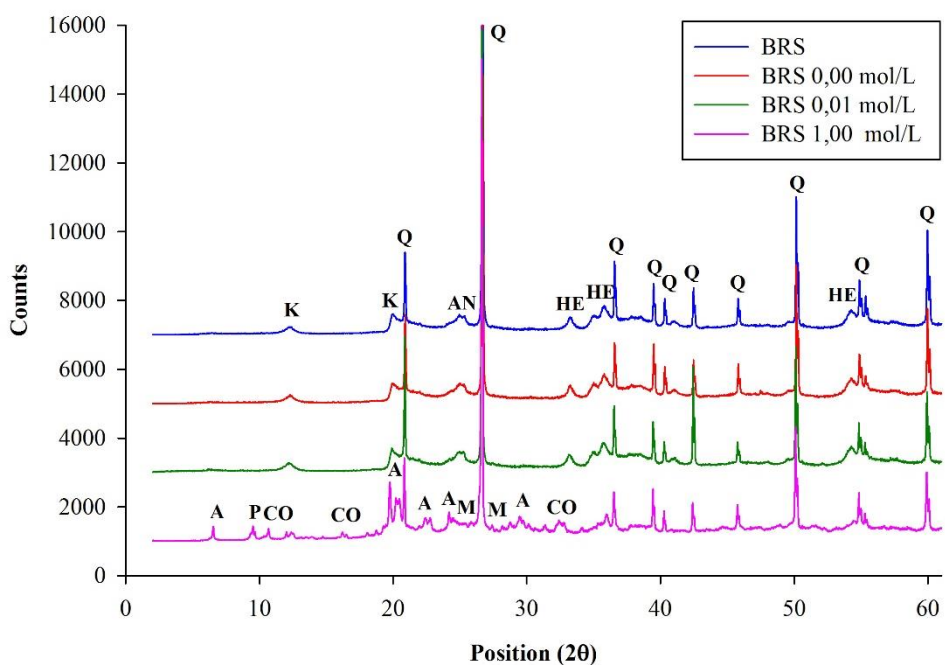
481 **Fig. 1.** X-ray diffraction of OFS samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution



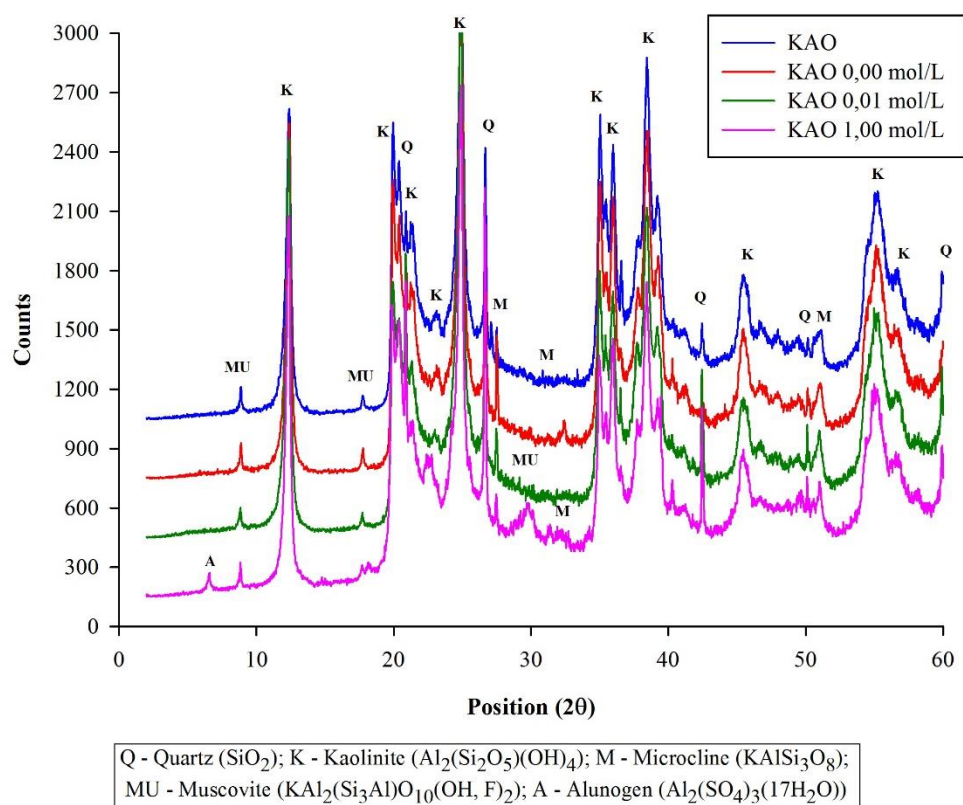
482 Q - Quartz (SiO_2); M - Microcline (KAlSi_3O_8); A - Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); G - Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

483

484 **Fig. 2.** X-ray diffraction of BRS samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution

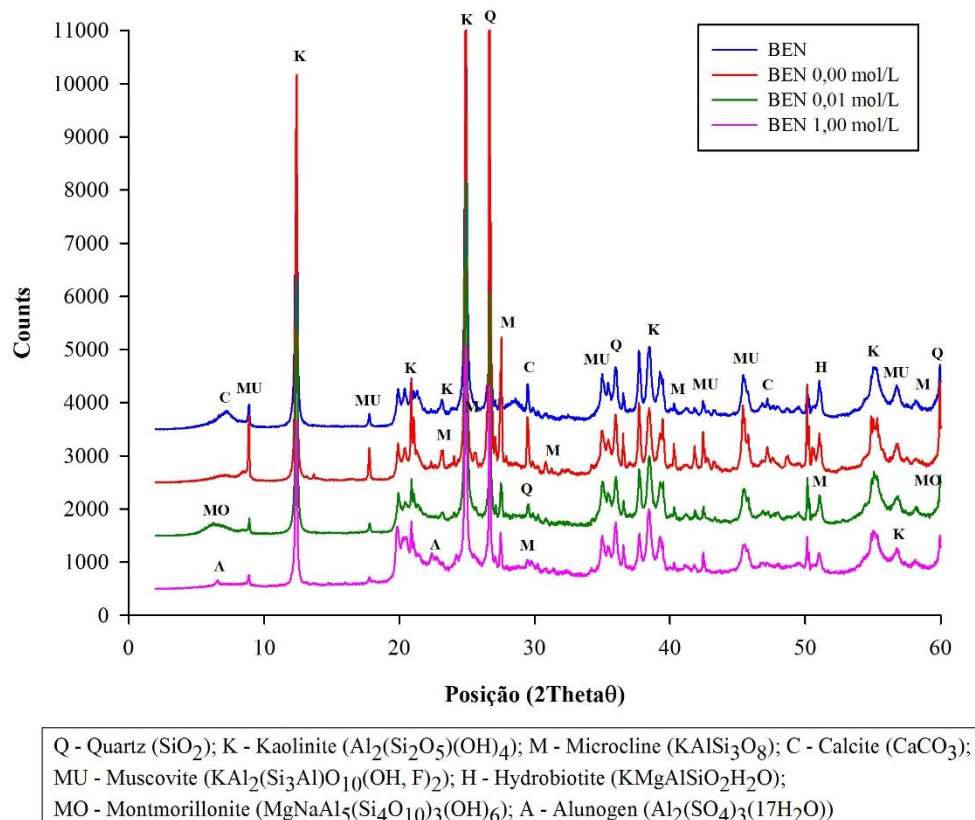


485 Q- Quartz (SiO_2); HE - Hematite (Fe_2O_3); K - Kolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$); AN - Anatase (TiO_2);
 486 CO - Coquimbite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(9\text{H}_2\text{O})$); P - Pyrofillite ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$);
 487 M - Microcline (KAlSi_3O_8); A - Alunogen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(17\text{H}_2\text{O})$)

488 **Fig. 3.** X-ray diffraction of KAO samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution

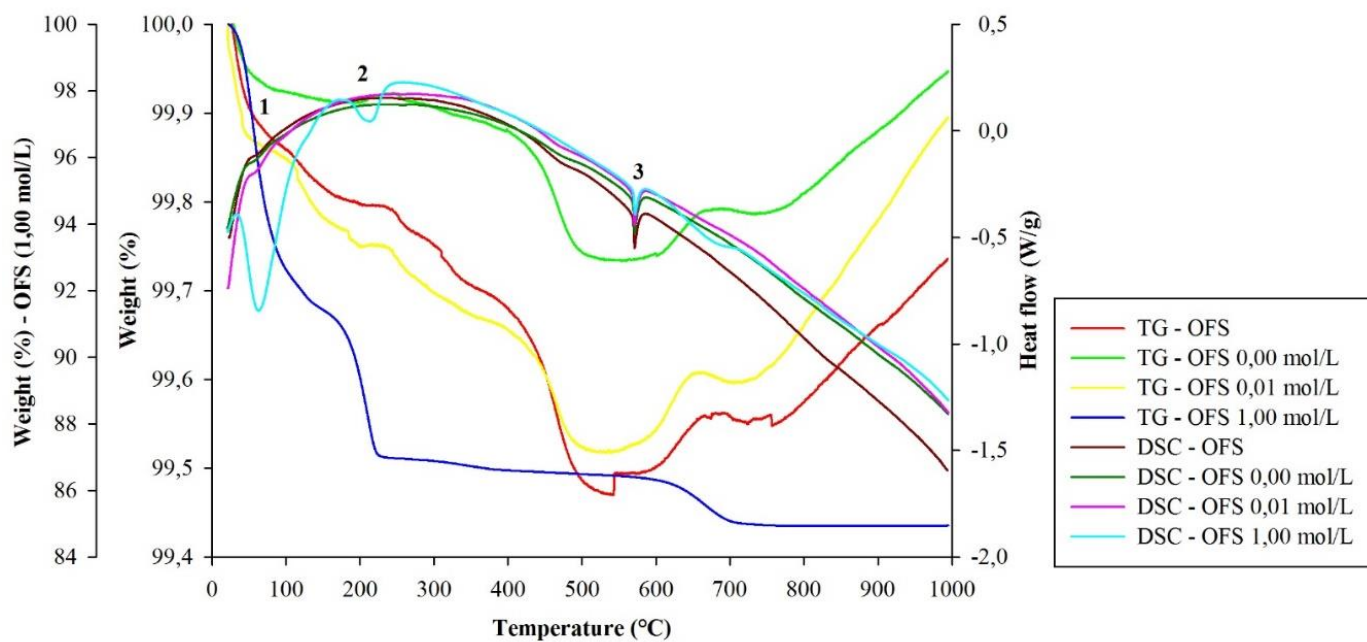
489

490

491 **Fig. 4.** X-ray diffraction of BEN samples submitted to different concentrations of sulfuric acid solution

492

493

494 **Fig. 5.** TG and DSC analysis of OFS samples

Thermal events:

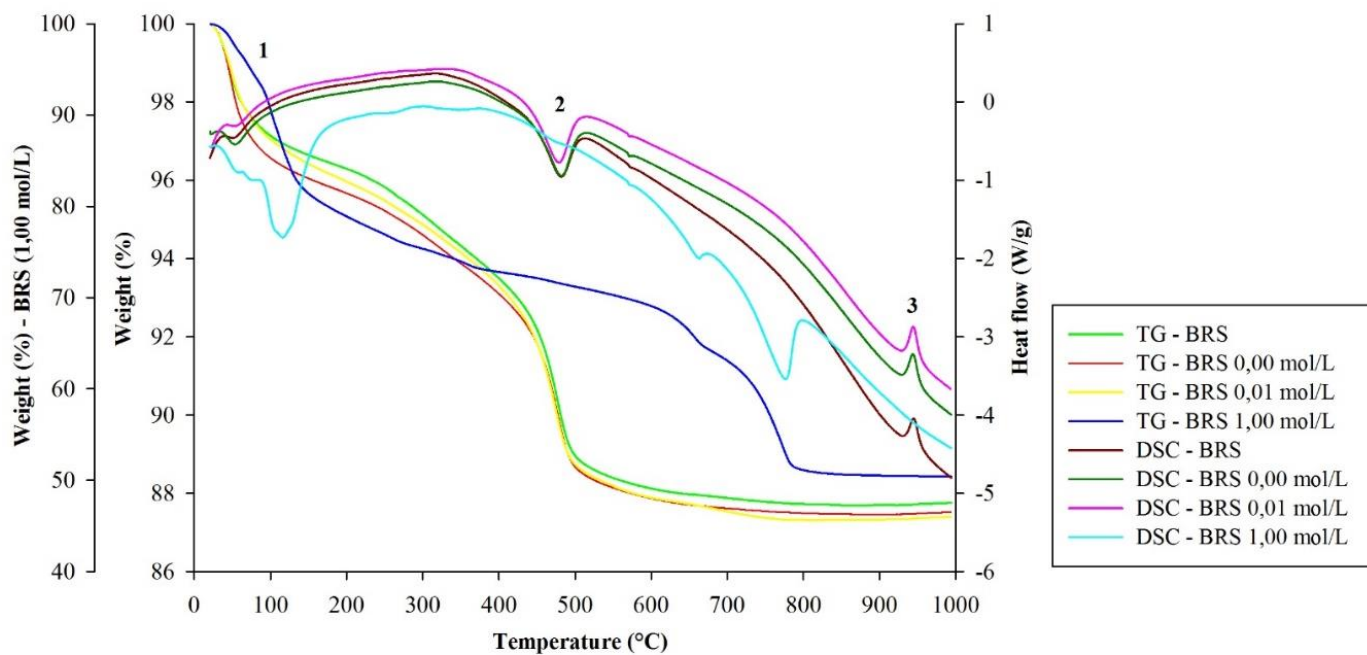
1 - Dehydration of pore water

2 - Gibbsite (Karathanasis and Hajek, 1982)

3 - Alpha-beta quartz phase transition at 570 °C (Santos, 1989; Mitchell and Soga, 2005)

495

496

497 **Fig. 6.** TG and DSC analysis of BRS samples

Thermal events:

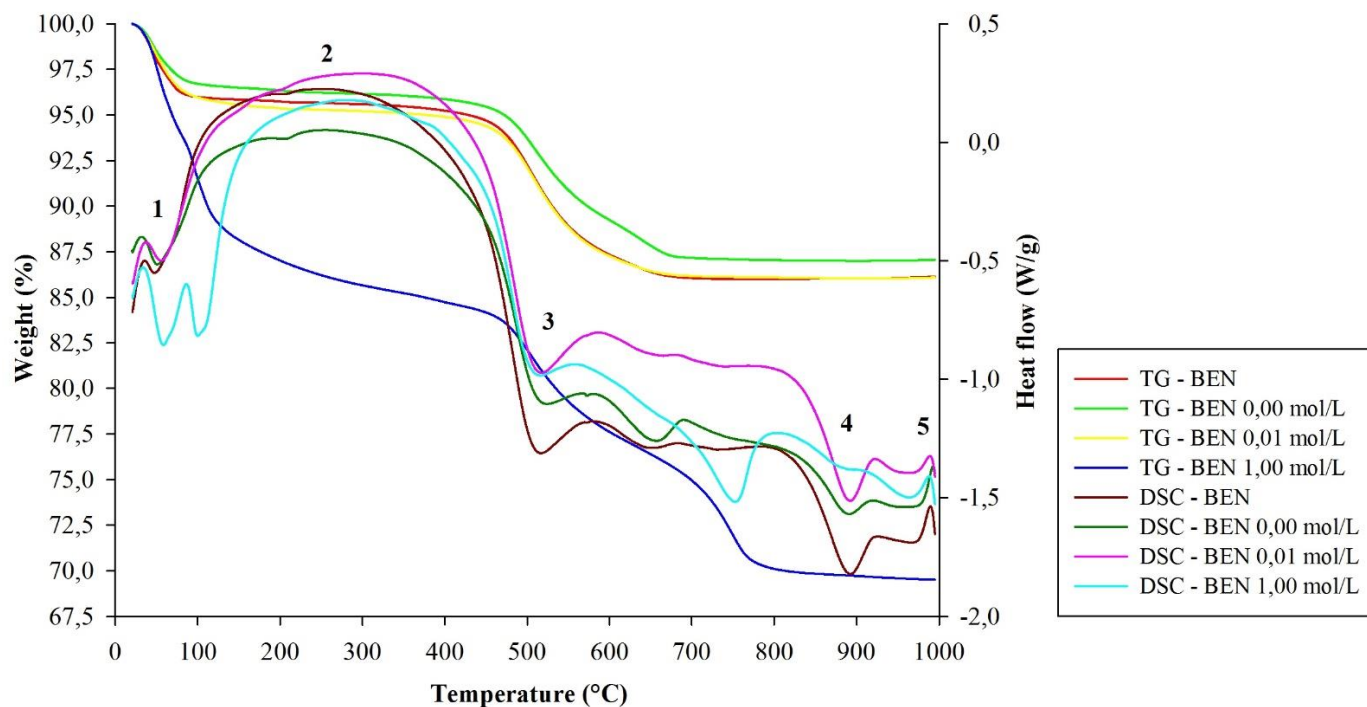
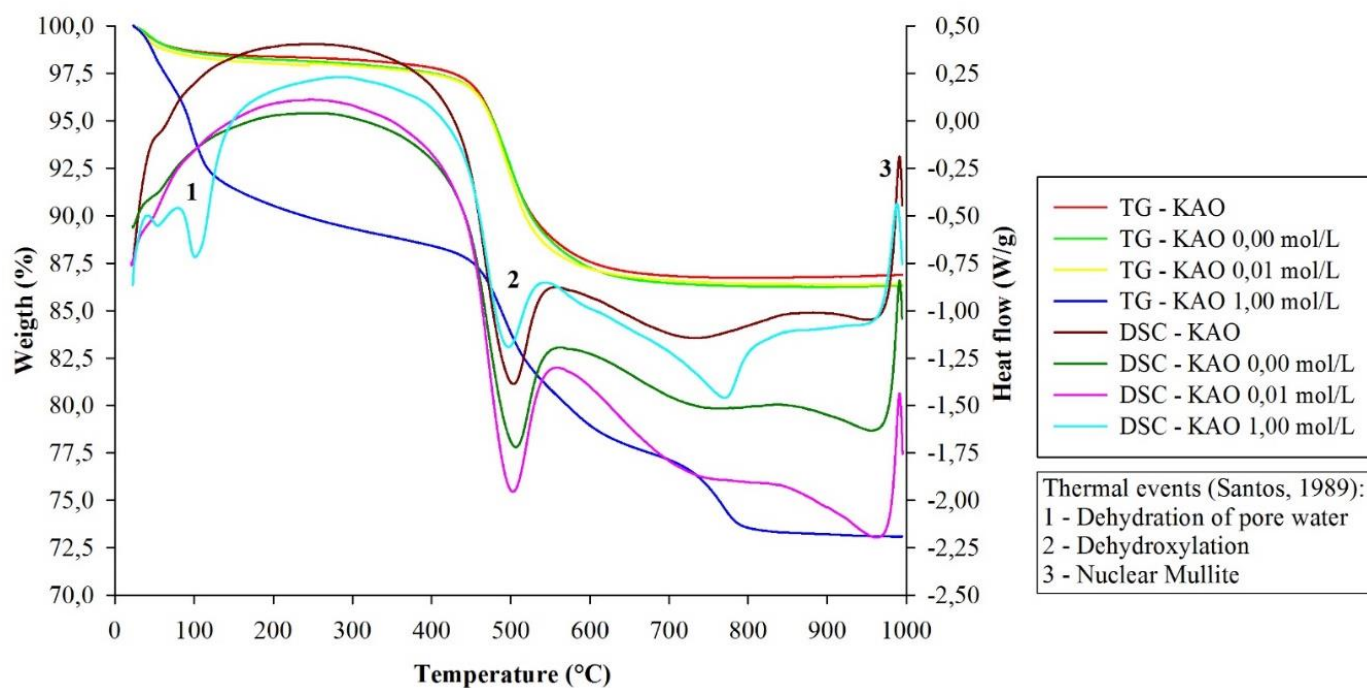
1 - Dehydration of pore water; 2 - Dehydroxylation of kaolinite (Santos, 1989)

3 - Crystallization of Amorphous Aluminum (Kauffman and Dilling, 1950)

498

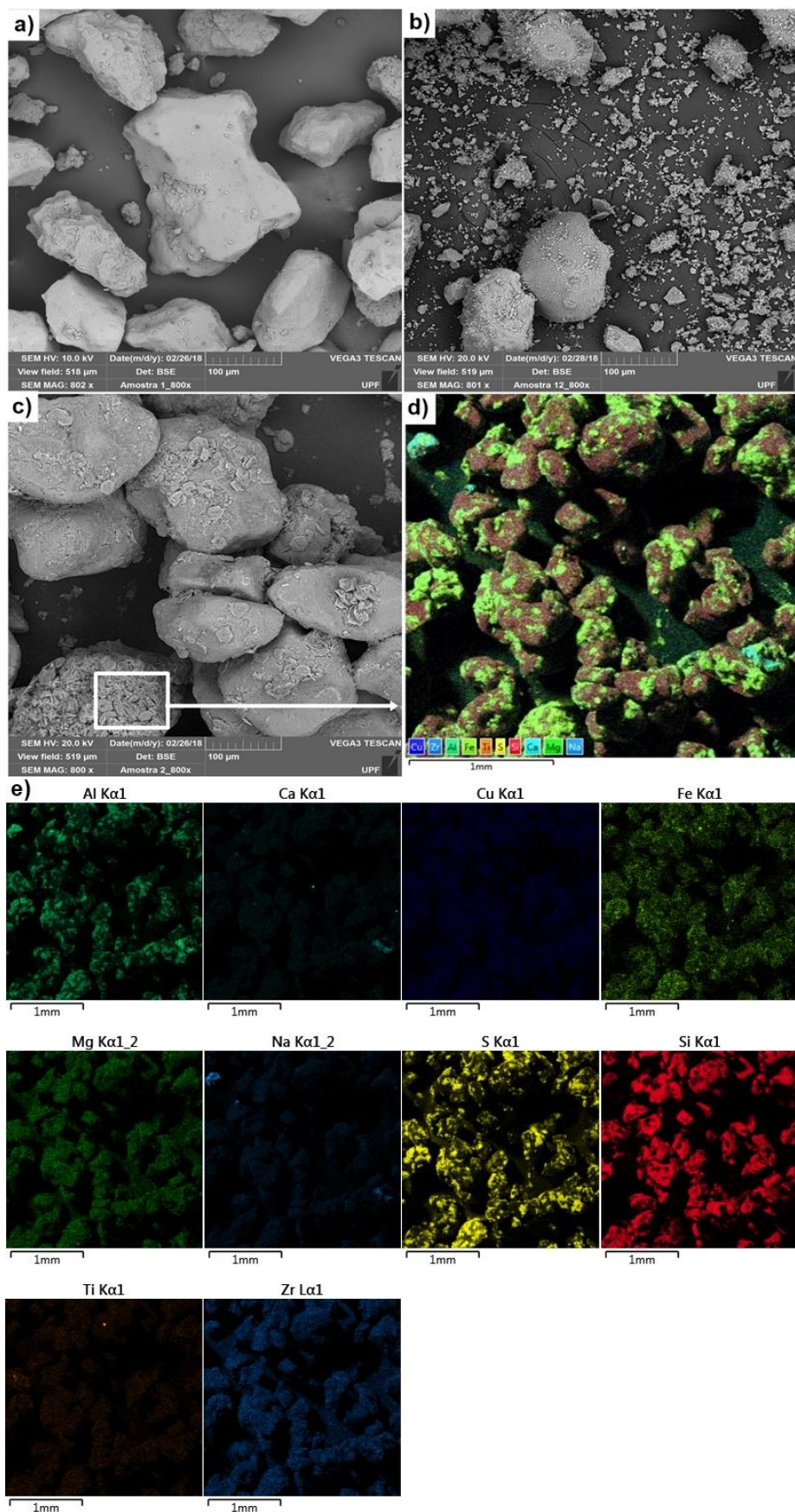
499

500

501 **Fig. 7.** TG and DSC analysis of KAO samples

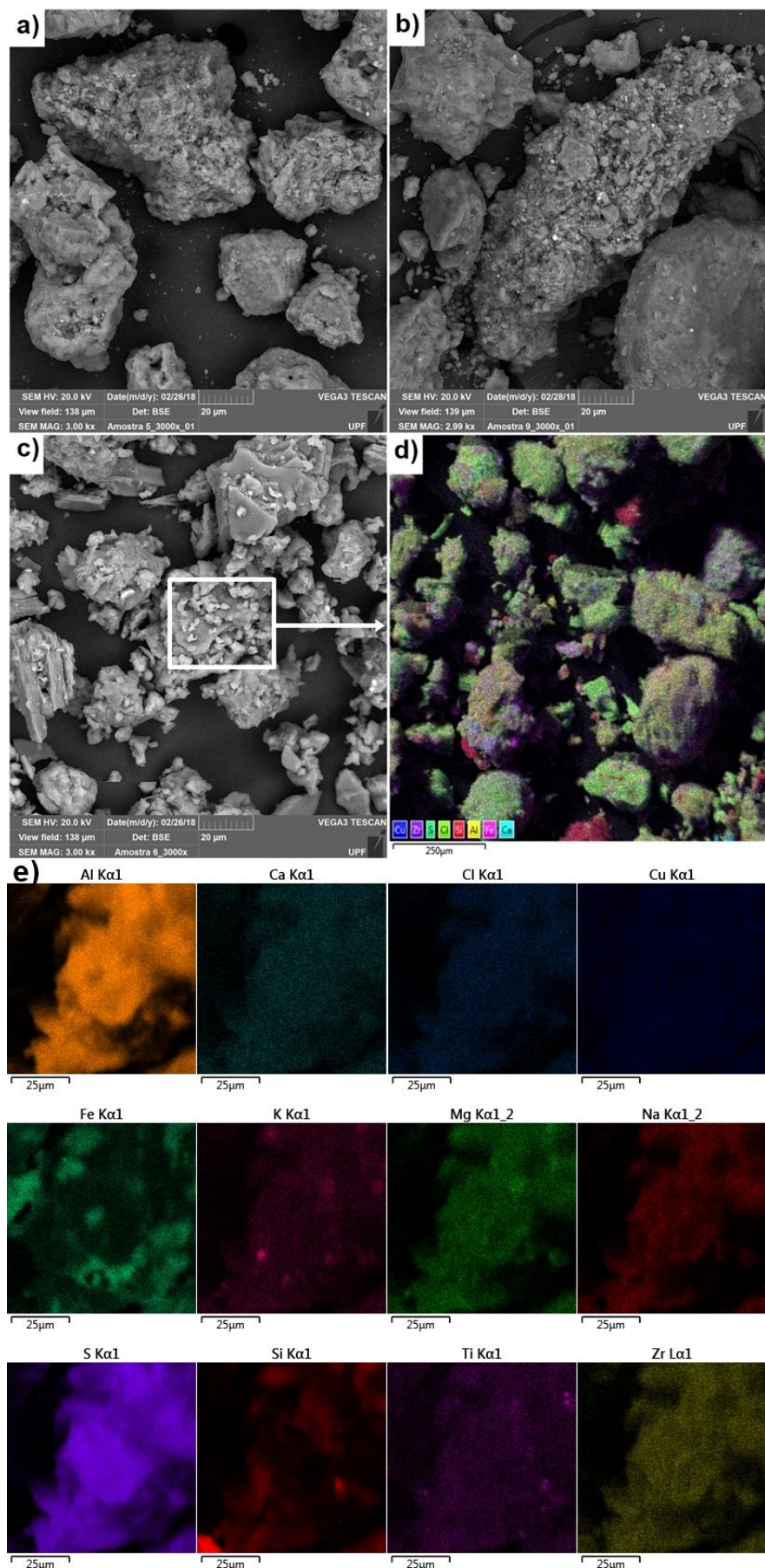
Thermal events (Santos, 1989): 1 - Dehydration of pore water; 2 - Exothermic "eye": loss of water and exchangeable cations; 3 - Iron-rich dehydroxylation; 4 - Destruction crystalline structure; 5 - Recrystallization of smectite

509 **Fig. 9.** Morphology of the OFS particles (a), OFS 0.00 mol/L (b), OFS 1.00 mol/L (c), magnification with
 510 chemical map (d) and distribution of the elements (e)

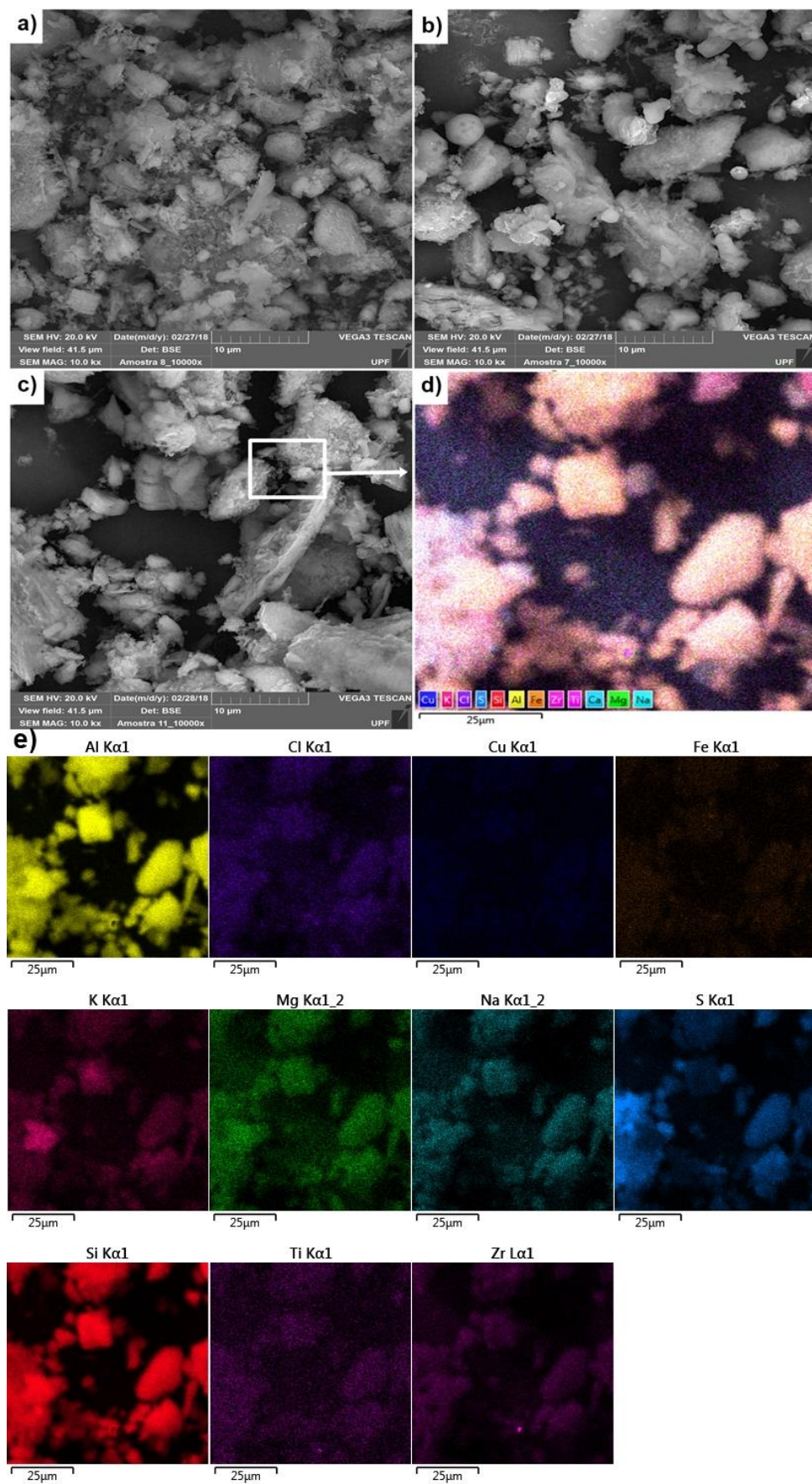


511

512 **Fig. 10.** Morphology of the BRS particles (a), BRS 0.00 mol/L (b), BRS 1.00 mol/L (c), magnification with
 513 chemical map (d) and distribution of the elements (e)



515 **Fig. 11.** Morphology of the KAO particles (a), KAO 0.00 mol/L (b), KAO 1.00 mol/L (c), magnification
516 with chemical map (d) and distribution of the elements (e)



518 **Fig. 12.** Morphology of the BEN particles (a), BEN 0.00 mol/L (b), BEN 1.00 mol/L (c), magnification with
 519 chemical map (d) and distribution of the elements (e)

