

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Tese de Doutorado

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES  
MATERIAIS GEOTÉCNICOS SUBMETIDOS À AÇÃO DE  
LIXIVIADOS ÁCIDOS

Rafael de Souza Tímbola

Passo Fundo

2020



RAFAEL DE SOUZA TÍMBOLA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES MATERIAIS  
GEOTÉCNICOS SUBMETIDOS À AÇÃO DE LIXIVIADOS ÁCIDOS

Orientador: Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito final para obtenção do grau de Doutor em Engenharia, sob orientação do Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto e coorientador Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf.

Passo Fundo

2020

CIP – Catalogação na Publicação

---

T583e Tímbola, Rafael de Souza  
Estudo do comportamento de diferentes materiais  
geotécnicos submetidos à ação de lixiviados ácidos  
[recurso eletrônico] / Rafael de Souza Tímbola. – 2020.  
4.3 MB ; PDF.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Domingos Marques  
Prietto.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf.  
Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de  
Passo Fundo, 2020.

1. Resíduos industriais – Lixiviação. 2. Meio  
ambiente. 3. Poluentes – Controle. I. Prietto, Pedro  
Domingos Marques, orientador. II. Korf, Eduardo Pavan,  
coorientador. III. Título.

CDU: 628.4

---

Catalogação: Bibliotecária Juliana Langaro Silveira - CRB 10/2427

# RAFAEL DE SOUZA TÍMBOLA

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES MATERIAIS GEOTÉCNICOS SUBMETIDOS À AÇÃO DE LIXIVIADOS ÁCIDOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito final para obtenção do grau de Doutor em Engenharia, sob orientação do Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto e coorientador Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf.

### Orientador

Prof. Pedro Domingos Marques Prietto (UPF/RS)  
Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS

### Coorientador

Prof. Eduardo Pavan Korf (UFFS – Campus Erechim/RS)  
Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS

### Banca Examinadora

Prof. Krishna R. Reddy (UIC-II/US)  
Ph.D., University of Chicago at Illinois, US

Prof. Fernando Schnaid (UFRGS/RS)  
Ph. D., University of Oxford, UK

Prof. Antonio Thomé (UPF/RS)  
Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS

Prof. Márcio Felipe Floss (UPF/RS)  
Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS

Carina Ulsen (USP/SP)  
Dr., Universidade de São Paulo, SP

Passo Fundo  
2020



*“Dedico este trabalho aos meus avós paternos,  
Luis Orides Tímbola (in memoriam) e  
Anadina Tímbola”*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus que me deu saúde para chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Lijane de Souza Tímbola e Ivanir Tímbola, por todo apoio e dedicação incondicionais que devotam a mim, e ao meu irmão, Vinícius de Souza Tímbola, que mesmo longe fisicamente durante o desenvolvimento deste trabalho, estivemos juntos em pensamento.

Agradeço a minha esposa, Cristine Rita Todescatt, que soube entender todas as nossas renúncias durante a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Professor Pedro Domingos Marques Prietto, que desde a iniciação científica apoia nosso trabalho.

Agradeço ao meu coorientador, Professor Eduardo Pavan Korf, pela paciência e eficiência nas contribuições ao trabalho.

Agradeço ao meu supervisor durante o doutorado sanduíche, Professor Krishna R. Reddy, por toda ajuda e receptividade com que nos recebeu em seu laboratório na UIC.

Agradeço aos colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram na construção desse trabalho; meu muito obrigado, em especial, ao Professor Antônio Thomé (UPF) pela ajuda com a bolsa de doutorado sanduíche, à Suéllen Tonatto Ferrazzo (UFFS), à Jyoti Chetri (UIC), ao Girish Kumar (UIC), ao Rodrigo Saldanha (UFRGS), à Archana Gopakumar (UIC), ao Willian Levandoski à Lucimara Bragnolo (UFFS), ao Elvis Prestes (UFFS), ao Rosinaldo Rabelo Aparício (UFAM), à Prof.<sup>a</sup> Gean D. L. P. Vargas (UFFS) e à Prof.<sup>a</sup> Carina Ulsen (USP).

Por fim, e não menos importante, agradeço à Universidade de Passo Fundo (UPF), à Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), à Universidade de Illinois em Chicago (UIC), à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do RS (FAPERGS), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas, parcerias, auxílios e incentivos que foram determinantes para a condução deste estudo.

## RESUMO

A disposição final de resíduos sem a utilização de critérios técnicos de engenharia, apresenta potencial de causar prejuízos ao meio ambiente, como a contaminação do solo e dos mananciais hídricos devido aos contaminantes presentes nos resíduos sólidos industriais e de mineração. O resultante pode ser um contaminante líquido de elevada acidez e alta concentração de elementos químicos solubilizados em soluções ácidas. Barreiras compactadas para contenção de poluentes são uma alternativa viável sob às perspectivas econômica e ambiental. Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar quatro diferentes materiais, areia fina, caulim, bentonita e solo residual de basalto, quanto a capacidade em suportar o ataque de soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico. Para isso, foram previstos dois tipos de avaliações: um em que a amostra sólida em seu estado puro se encontra dispersa em solução ácida, denominado ensaio Não-estruturado, simulando um ensaio de batelada; e outro onde misturas entre os diferentes materiais encontram-se na forma Estruturada, para simulação de ensaios de consolidação. Os resultados sugerem de forma geral para os estudos Não-estruturadas que numa ordem de resistência ao ataque ácido temos a areia fina, caulim, bentonita e solo residual de basalto. Para os ensaios Estruturados temos a sequência caulim, mistura (caulim + bentonita) e bentonita. Pode-se concluir a partir da investigação realizada que as amostras de caulim e mistura são apropriadas para uso em barreiras contaminadas em relação aos aspectos mecânicos, químicos, geotécnicos, morfológicos e mineralógicos analisados no estudo variando da concentração 0 mol/L até 0,01 mol/L. Portanto, a faixa de concentração 0,01 mol/L e 1 mol/L evidenciaram modificações consistentes as alterações de todos os fatores avaliados, indicando que a partir desta concentração a segurança do uso dos materiais avaliados pode ser comprometida.

Palavras-chave: geomateriais, compressibilidade, lixiviados ácidos.

## **ABSTRACT**

The final disposal of waste without the use of technical engineering criteria, has the potential to cause damage to the environment, such as contamination of soil and water sources due to contaminants present in solid industrial and mining waste. The result can be a liquid contaminant of high acidity and high concentration of chemical elements solubilized in acidic solutions. Compacted barriers to contain pollutants are a viable alternative from an economic and environmental perspective. In this context, the present research aimed to evaluate four different materials, fine sand, kaolin, bentonite and residual basalt soil, regarding the ability to withstand the attack of solutions with different concentrations of sulfuric acid. For this, two types of evaluations were foreseen: one in which the solid sample in its pure state is dispersed in an acid solution, called Unstructured test, simulating a batch test; and another where mixtures between different materials are in Structured form, for simulation of consolidation tests. The results generally suggest for Unstructured Studies that in order of resistance to acid attack we have fine sand, kaolin, bentonite and residual basalt soil. For the Structured tests we have the sequence kaolin, mixture (kaolin + bentonite) and bentonite. It can be concluded from the investigation carried out that the samples of kaolin and mixture are suitable for use in contaminated barriers in relation to the mechanical, chemical, geotechnical, morphological and mineralogical aspects analyzed in the study ranging from the concentration 0 mol / L to 0.01 mol / L. Therefore, the concentration range of 0.01 mol / L and 1 mol / L showed consistent changes to changes in all evaluated factors, indicating that from this concentration the safety of the use of the evaluated materials can be compromised.

Keywords: geomaterials, compressibility, acid leachate.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Permeabilidade de diferentes misturas de solo-bentonita para solos finos plásticos e não plásticos. ....	31
Figura 2 - Permeabilidade de diferentes misturas de solo-bentonita. ....	31
Figura 3 - Mecanismos de transporte de contaminantes. ....	33
Figura 4 - Complexos de superfície de esfera externa e de esfera interna. ....	37
Figura 5 - Modelo conceitual da interação entre ácido sulfúrico e solo argiloso. ....	46
Figura 6 - Características básicas de uma típica experiência de DRX. ....	49
Figura 7 - Difratoograma de raios-x de quatro tipos de argilas (A, B, C e D). ....	49
Figura 8 - Diferentes interações de um feixe de elétrons com uma amostra sólida. ....	50
Figura 9 - Curvas DSC/TG/DTG de quatro tipo argilas (A, B, C e D). ....	52
Figura 10 - Fluxograma das etapas da pesquisa ....	56
Figura 11 - Metodologia detalhada dos ensaios de batelada. ....	63
Figura 12 - Curvas de compactação do Caulim (CAU). ....	65
Figura 13 - Curvas de compactação do Bentonita (BEN). ....	65
Figura 14 - Curvas de compactação do Mistura (MIX). ....	66
Figura 15 – Câmara de consolidação automatizada utilizada nos ensaios. ....	67
Figura 16 - Resultado analítico de DRX do Caulim – CAU Estado Puro. ....	75
Figura 17 - Ensaio de TG e DTG do Caulim – CAU Estado Puro. ....	76
Figura 18 - Ensaio de TG e DSC do Caulim – CAU Estado Puro. ....	76
Figura 19 - Resultado analítico de DRX da Bentonita – BEN Estado Puro. ....	80
Figura 20 - Ensaio de TG e DTG da Bentonita – BEN Pura. ....	80
Figura 21 - Picos de energia para a montmorilonita. ....	81
Figura 22 - Picos de energia para a illita. ....	81
Figura 23 - Ensaio de TG e DSC da Bentonita – BEN Estado Puro. ....	82
Figura 24 - Resultado analítico de DRX da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro. ....	85
Figura 25 - Ensaio de TG e DTG da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro. ....	85
Figura 26 - Ensaio de TG e DSC da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro. ....	86
Figura 27 - DRX do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro. ....	89
Figura 28 - TG e DTG do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro. ....	90
Figura 29 - TG e DSC do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro. ....	90
Figura 30 - Comparação entre métodos de determinação de densidade das partículas ....	92
Figura 31 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da AFO. ....	94

Figura 32 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da SRB .....	95
Figura 33 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da CAU .....	95
Figura 34 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da BEN.....	96
Figura 35 - Composição mineralógica (DRX) do CAU no estado não-estruturado.....	98
Figura 36 - Composição mineralógica (DRX) do BEN no estado não-estruturado. ....	99
Figura 37 - Composição mineralógica (DRX) do AFO no estado não-estruturado. ....	100
Figura 38 - Composição mineralógica (DRX) do SRB no estado não-estruturado.....	101
Figura 39 - Comparação entre os resultados de Limites de Liquidez.....	102
Figura 40 - Comparação entre os resultados de de Limites de Plasticidade .....	103
Figura 41 - Comparação entre os resultados de de Índice de Plasticidade .....	104
Figura 42 - Morfologia das partículas da: (a) AFO Pura, (b) AFO 0,00 mol/L, (c) AFO 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.....	106
Figura 43 - Morfologia das partículas do: (a) SRB Puro, (b) SRB 0,00 mol/L, (c) SRB 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.....	107
Figura 44 - Morfologia das partículas do: (a) CAU Puro, (b) CAU 0,00 mol/L, (c) CAU 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.....	108
Figura 45 - Morfologia das partículas da: (a) BEN Pura, (b) BEN 0,00 mol/L, (c) BEN 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.....	109
Figura 46 - Curvas de compactação do caulim perante ataque ácido (a) H <sub>2</sub> O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L.....	111
Figura 47 - Curvas de compactação da bentonita perante ataque ácido (a) H <sub>2</sub> O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L. ....	112
Figura 48 - Curvas de compactação da mistura perante ataque ácido (a) H <sub>2</sub> O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L.....	113
Figura 49 - Resultado médio dos ensaios de consolidação da bentonita. ....	115
Figura 50 - Resultado médios dos ensaios de consolidação caulim .....	116
Figura 51 - Resultado médio dos ensaios de consolidação da mistura.....	116
Figura 52 - Comparação do índice de compressão e da umidade de moldagem.....	118
Figura 53 - Correlação entre os dados de Cc e LL para as umidades 27%, 29% e 31%. ....	119
Figura 54 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ) e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4 % de bentonita $e_0^{0.6} \times e_L$ obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 0,00M.....	121

Figura 55 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ) e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4 % de bentonita $e_0^{0.6} \times e_L$ obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 0,01M.....	122
Figura 56 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ) e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4 % de bentonita $e_0^{0.6} \times e_L$ obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 1,00M.....	122
Figura 57 - Relação entre o índice de vazios a $\sigma' = 1\text{kPa}$ ( $e_1$ ) e o índice de compressão ( $C_c$ ) para as amostras de caulim e mistura de 4 % entre caulim e bentonita em base seca submetidos a concentração de 0,00M, 0,01M e 1,00M.....	123
Figura 58 - Comportamento da condutividade hidráulica perante ao ataque ácido. ....	124
Figura 59 - Condutividade hidráulica do ensaio de consolidação x ensaio triaxial para o caulim puro compactado na umidade ótima (29%).....	126
Figura 60 - Condutividade hidráulica do ensaio de consolidação x ensaio triaxial para a mistura compactada na umidade ótima (29%).....	126
Figura 61 - Condutividade hidráulica do ensaio de consolidação x ensaio triaxial para a mistura compactada no ramo úmido (31%).....	127
Figura 62 - Composição mineralógica (DRX) da BEN das amostras ensaiadas na condição estruturada (umidade de 30%).....	131
Figura 63 - Análise de DRX do CAU dos ensaios Estruturados (27 %). ....	132
Figura 64 - Análise de DRX do CAU dos ensaios Estruturados (31 %). ....	132
Figura 65 - Análise de DRX do MIX dos ensaios Estruturados (27 %). ....	133
Figura 66 - Análise de DRX do MIX dos ensaios Estruturados (31 %). ....	133
Figura 67 - MEV - Bentonita (BEN) - 10 $\mu\text{m}$ . ....	135
Figura 68 - MEV - Caulim (KAO) - 0,00 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ . ....	135
Figura 69 - MEV - Caulim (KAO) – 0,01 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ .....	135
Figura 70 - MEV - Caulim (KAO) – 1 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ . ....	136
Figura 71 - MEV - Mistura (MIX) - 0,00 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ . ....	136
Figura 72 - MEV - Mistura (MIX) – 0,01 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ .....	136
Figura 73 - MEV - Mistura (MIX) – 1 mol/L – 10 $\mu\text{m}$ .....	137

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de caracterização do Caulim – CAU Estado Puro. ....	73
Tabela 2 - Proporção de óxidos e elementos do Caulim – CAU Estado Puro. ....	74
Tabela 3 - Composição química do Caulim – CAU Estado Puro.....	74
Tabela 4 - Parâmetros de caracterização da Bentonita – BEN (Estado Puro).....	78
Tabela 5 - Proporção de óxidos e elementos da Bentonita – BEN Estado Pura. ....	79
Tabela 6 - Composição química do Bentonita - BEN Estado Puro. ....	79
Tabela 7 - Parâmetros de caracterização da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.....	83
Tabela 8 - Proporção de óxidos e elementos da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro....	84
Tabela 9 - Composição química da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro. ....	84
Tabela 10 - Parâmetros de caracterização do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro..	87
Tabela 11 - Proporção de óxidos e elementos do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro. .....	88
Tabela 12 - Composição química do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro. ....	89
Tabela 13 - Resultados médios dos ensaios de consolidação do caulim (CAU).....	91
Tabela 14 - Resultados médios dos ensaios de consolidação da bentonita (BEN).....	93
Tabela 15 - Resultados médios dos ensaios de consolidação da mistura (MIX).....	94
Tabela 16 - Resultados dos testes de Limites de Liquidez.....	97
Tabela 17 - Resultados dos testes de Limites de Plasticidade.....	102
Tabela 18 - Resultados dos testes dos Índices de Plasticidade.....	102
Tabela 19 - Resultados médios dos ensaios de compactação para o caulim.....	103
Tabela 20 - Resultados médios dos ensaios de compactação para o bentonita.....	110
Tabela 21 - Resultados médios dos ensaios de compactação para a mistura.....	111
Tabela 22 - Resultados médios de condutividade hidráulica dos ensaios de consolidação. ...	112
Tabela 23 – Resultados de densidade real dos solos pelo método da Bomba de Sucção. ....	117
Tabela 24 - Composição química (FRX) do ensaios Não-estruturados.....	117
Tabela 25 - Composição química elementar a partir do FRX do ensaios Não-estruturados. ...	117
Tabela 26 - Teor de óxidos (FRX) dos ensaios Estruturados.....	125
Tabela 27 - Concentração elementar obtida a partir dos óxidos do FRX ensaios Estruturados. .....	129
Tabela 28 - Concentração elementar a partir do MEV com uso de EDS acoplado ensaios Estruturados.....	129
Tabela 29 - Composição mineral das amostras dos geomateriais. ....	130



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Programa experimental dos ensaios sobre amostras não-estruturadas.....	57
Quadro 2 - Programa experimental dos ensaios realizados sobre amostras estruturadas. ....	58
Quadro 3 – Panorama geral do programa experimental da pesquisa.....	59
Quadro 4 - Técnicas de avaliação da fase sólida após os ensaios não-estruturados.....	62
Quadro 5 - Técnicas de avaliação da fase sólida após os ensaios sobre amostras estruturadas. .....	67
Quadro 6 - Planejamentos de investigação do comportamento dos Limites de Atterberg. ....	68
Quadro 7 - Planejamento da investigação do comportamento dos ensaios de Compactação. .	68
Quadro 8 - Planejamento da investigação dos ensaios de densidade real dos solos.....	70

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$\gamma_{\text{sat}}$	Peso específico saturado
$\gamma_d$	Peso específico seco
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFO	Areia Fina de Osório
Al	Alumínio
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Caulinita
$\text{AlO}_4^{5-}$	Tetraedro de Alumínio
ASE	Área Superficial Específica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Boro
BEN	Bentonita
<i>breakthrough curves</i>	Curva característica de transporte de contaminante
CAU	Caulim
$C_i$	Concentração do ponto
$C_i/C_o$	Concentração relativa
cm	Centímetros
$\text{cm}^3$	Centímetros cúbicos
$\text{cmolc/dm}^3$	Centimol/decímetro cúbico
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
$C_o$	Concentração inicial
CP	Corpo de Prova
Cc	Índice de Compressão
Cr	Índice de Recompressão
Cd	Índice de Descompressão
$c_v$	Coefficiente de Adensamento
CPs	Corpos de Prova
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
$D^*$	Difusão Molecular Efetiva
DAM	Drenagem Ácida de Mineração
DRX	Difratograma de raios-x
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DTG	Diferencial da termogravimentria
$D_h$	Dispersão Hidrodinâmica
e	Índice de vazios
et al.	Diversos Autores
FAPERGS	Fundação de Apoio a Pesquisa
Fe	Ferro
FEAR	Faculdade de Engenharia e Arquitetura
FRX	Fluorescência de raios-x
$\text{FeS}_2$	Pirita
$\text{FeS}_2$	Sulfeto

g	Gramas
H <sup>+</sup>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
H <sub>0</sub>	Altura inicial do corpo de prova
i	Gradiente hidráulico
<i>in-situ</i>	No local
<i>k</i>	Condutividade Hidráulica
K <sub>d</sub>	Coefficiente de partição sólido/líquido
<i>k</i> <sub>f15</sub>	Valor da condutividade hidráulica em 15 volumes de vazios percolados
kg	Quilograma
kg/m <sup>3</sup>	Quilograma/ metro cúbico
<i>k</i> <sub>i</sub> / <i>k</i> <sub>f15</sub>	Relação entre início e fim de ensaio para condutividade hidráulica
kN	Quilo Newton
kN/m <sup>2</sup>	Kilonewton/metro quadrado
kN/m <sup>3</sup>	Kilonewton/metro cúbico
kPa	Kilopascal
<i>liners</i>	Barreira Compactada
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
IP	Índice de Plasticidade
m	Metros
m/s	Metros por segundo
m/s	Metros/segundo
m <sup>2</sup> /g	Metro quadrado/grama
mg.kg	Miligrama x quilograma
mg/L	Miligrama/litro
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Mn	Manganês
Mn	Manganês
<i>n</i>	Porosidade
Ni	Níquel
°C	<i>Grau célsius</i>
OH <sup>-</sup>	Hidroxil
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>f15</sub>	Valor de pH quando atingido o número de 15 volumes de vazios percolados
pH <sub>i</sub> /pH <sub>f15</sub>	Relação entre início e fim de ensaio com solução ácida para pH
PM	Proctor Modificado
PN	Proctor Normal
PPGEng	Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade de Passo Fundo
PRONEM	Programa de Apoio a Núcleos Emergentes

<i>p-value</i>	Valor-p
Q	Taxa de descarga através da secção de escoamento
R <sub>d</sub>	Fator de Retardamento
s	Segundos
S	Sorção
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Tetraedro de Silício
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Sulfato
Sr	Grau de Saturação
SUCS	Sistema Unificado de Classificação de Solos
SRB	Solo Residual de Basalto
t	Tempo
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UPF	Universidade de Passo Fundo
UIC	University of Illinois at Chicago
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
TG	Termogravimetria
v <sub>s</sub>	Advecção
$\bar{v}_s$	Velocidade média do fluido
V <sub>Vperc</sub>	Volume de vazios percolados
w	Teor de umidade
z	Altura do corpo de prova
Zn	Zinco
α <sub>L</sub>	Dispersão Longitudinal
α <sub>T</sub>	Dispersão Transversal
μg/L	Micrograma/Litro
μm	Micrometro
ρ <sub>d</sub>	Densidade seca do solo

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....	18
1.1 Problema da pesquisa .....	18
1.2 Objetivos .....	20
1.2.1 Objetivo geral .....	20
1.2.2 Objetivos específicos .....	20
1.3 Delimitação da tese .....	21
1.4 Contribuição ao estado-da-arte e contextualização da tese .....	21
1.5 Organização da Tese .....	22
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
2.1 Aspectos Gerais de Geomateriais Submetidos a Ataque Ácido .....	23
2.2 Efeitos do ataque ácido no comportamento de geomateriais .....	32
2.2.1 Reatividade .....	32
2.2.2 Condutividade Hidráulica .....	38
2.2.3 Compressibilidade .....	41
2.3 Efeitos do ataque ácido nas características físicas, químicas e microestruturais de geomateriais .....	44
2.4 Principais técnicas utilizadas na caracterização microestrutural de geomateriais ...	47
2.4.1 Espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) .....	47
2.4.2 Difractometria de raios-x (DRX) .....	47
2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectrofotômetro de energia dispersiva (MEV/EDS) .....	49
2.4.4 Análises Térmicas (TG/DTG/DSC) .....	51
CAPÍTULO 3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....	55
3.1 Fluxograma da Pesquisa .....	55
3.2 Programa experimental e variáveis .....	55
3.3 Materiais .....	58
3.3.1 Geomateriais .....	58
3.3.2 Ácido sulfúrico .....	60
3.3.3 Equipamentos .....	61
3.4 Métodos .....	61
3.4.1 Ensaio sobre amostras não-estruturadas .....	61
3.4.1.1 Ensaio de Batelada .....	61
3.4.2 Ensaio sobre amostras estruturadas .....	64
3.4.2.1 Ensaio de Adensamento .....	64
3.4.2.2 Limites de Atterberg .....	68
3.4.2.3 Ensaio de Compactação .....	68
3.4.2.4 Condutividade hidráulica .....	69
3.4.3 Avaliação das modificações nas características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas .....	69
3.4.3.1 Densidade real dos solos .....	69
3.4.3.2 Análises Térmicas (TG/DTG/DSC) .....	70
3.4.3.3 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	70
3.4.3.4 Difractograma de Raio-X (DXR) .....	71
3.4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) .....	71
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72

4.1	Caracterização dos materiais.....	72
4.1.1	Caulim.....	72
4.1.2	Bentonita.....	77
4.1.3	Areia fina de Osório.....	82
4.1.4	Solo residual de basalto.....	87
4.2	Modificações causadas pelo ataque ácido no estado não-estruturado.....	91
4.2.1	Características físicas.....	91
4.2.2	Características químicas e mineralógicas.....	92
4.2.3	Características de plasticidade.....	101
4.2.4	Características morfológicas.....	104
4.3	Modificações causadas pelo ataque ácido no estado estruturado.....	110
4.3.1	Características de compactação.....	110
4.3.2	Compressibilidade.....	114
4.3.3	Condutividade hidráulica.....	123
4.3.4	Características químicas, mineralógicas e morfológicas.....	128
4.3.5	Morfologia e estrutura.....	134
4.4	Síntese da Discussão dos Resultados.....	137
4.4.1	Comportamento dos geomateriais no estado não-estruturado.....	137
4.4.2	Comportamento dos geomateriais no estado estruturado.....	138
CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		140
5.1	Conclusão.....	140
5.2	Recomendação para trabalhos futuros.....	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		142

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Problema da pesquisa

A poluição dos solos por contaminantes ácidos tem uma ampla gama de origens, incluindo indústrias dos mais variados tipos e atividades de mineração. Essas fontes liberam fluidos quimicamente agressivos no ambiente com potencial para alterar a estrutura e as propriedades dos solos como, por exemplo, a compressibilidade, implicando que obras de engenharia implantadas em tais condições eventualmente apresentem desempenho insuficiente e perda de funcionalidade devido à estas alterações (Sridharan et al. 1981; Rosenqvist, 1984; Rosenqvist, 1984; Chen et al., 2000; Santamarina et al., 2002; Bakhshipour et al., 2017).

Já é amplamente reconhecido pela comunidade técnico-científica que fatores físico-químicos influenciam significativamente a compressibilidade dos solos, devido à ação simultânea de forças atrativas (forças de Van der Waals) e repulsivas, exercidas pelas cargas elétricas na superfície das partículas do solo (Chen et al., 2000). Bolt (1956) possivelmente tenha relatado o primeiro estudo considerando os efeitos físico-químicos do fluido intersticial nas propriedades do solo. Posteriormente, vários outros estudos foram conduzidos em solos com diferentes composições mineralógicas para investigar a compressibilidade e outras propriedades variando a química da água dos poros. Rosenqvist (1959), Mitchell (1960), Sridharan e Jayadeva (1982) e Chen et al. (2000) mostraram que a compressibilidade de argilas é influenciada por características como o tipo de íons, a valência dos cátions, a constante dielétrica, a temperatura e a composição química do fluido no meio poroso. Sridharan e Rao (1973) postularam que existem basicamente dois mecanismos que controlam o comportamento volumétrico das argilas. Primeiro, ele é controlado pela resistência ao cisalhamento no nível intergranular, mecanismo predominante na caulinita. Segundo, a compressibilidade é governada por forças eletrostáticas de longo alcance, principalmente forças repulsivas da dupla camada, as quais são predominantes na montmorilonita.

Rosenqvist (1984) reitera a importância da química da água dos poros nas propriedades mecânicas e de engenharia de solos argilosos ao mostrar que esses processos diferem em minerais expansíveis e não expansíveis. O autor conclui que a importância das espécies de cátions parece depender da valência e da polarização. Os ânions são mais complexos e dependem da interação com as cargas de borda e das propriedades cristalinas dos argilominerais. Mathew e Rao (1997) acrescentam que o aumento na valência dos cátions pode

levar a uma redução no índice de compressão, ao passo que, para uma valência constante, ocorre um aumento no raio hidratado dos cátions adsorvidos e, como resultado, o aumento da compressibilidade.

Santamarina (2002) chamou de “acoplamento químico-mecânico” o processo de mudanças nas propriedades mecânicas do solo em um meio sujeito às mudanças químicas, o qual pode ser relevante em aplicações geoambientais, tais como contenção da migração de contaminantes utilizando revestimentos argilosos.

Em síntese, a percolação de líquidos quimicamente agressivos pode afetar a estrutura do solo devido à interação físico-química e às alterações resultantes na mineralogia e na floculação de partículas de argila. Com o tempo, essas consequências podem comprometer a funcionalidade dos materiais geotécnicos aplicados aos sistemas de contenção de resíduos e levar à contaminação do solo e das águas subterrâneas (Agbenyeku et al. 2016; Daniel et al. 1988; Hueckel et al 1997; Knop et al., 2008; Ferrazzo, et al., 2020). Recentemente, vários estudos foram realizados para melhor compreender as interações solo-ácido, em termos de expansibilidade (Chavali et al., 2017a Chavali et al., 2017b; Chavali et al., 2017c), compressibilidade (Wang e Siu, 2006; Gajo e Maines, 2007; Gratchev e Sassa, 2009; Gratchev e Towhata, 2011; Gratchev e Towhata, 2016), efeitos da chuva ácida (Kamon et al., 1997; Bakhshipour et al. 2016 e Bakhshipour et al. 2017), alterações na plasticidade (Gajo e Maines, 2007; Umesha et al., 2012) e características de compactação (Umesha et al., 2012).

Embora muitos destes estudos tenham identificado fatores importantes que afetam o comportamento do solo, alguns aspectos da interação com o fluido intersticial agressivo ainda precisam ser aprofundados. A maioria destes estudos concentra-se no efeito de fluidos orgânicos ou inorgânicos na compressibilidade da argila (Gratchev e Towhata, 2011), enquanto pouca atenção foi dedicada ao estudo das alterações macro e microestruturais, sob diferentes ambientes de concentração ácida e valores de pH, apesar da contaminação por ácidos ter se tornado uma preocupação crescente em todo o mundo (Gratchev e Towhata, 2013). Chavali et al. (2017b) destacam que alguns estudos relatam alterações em solos contaminados por soluções de ácido inorgânico com pH semelhante às condições naturais (pH 3-6), mas estudos sobre os efeitos de solos submetidos a condições mais severas, com soluções contaminantes com pH abaixo de 1 são poucos. Os esparsos resultados encontrados na literatura demonstram que sob condições extremas de acidez (pH 1 ou abaixo) podem ser observadas alterações na estrutura dos argilominerais e variações significativas nas taxas de compressibilidade dos solos (Mitchell, 1993 e Gratchev e Towhata, 2016). Evidências experimentais indicam que, em meio muito ácido, quando a concentração de íons  $H^+$  aumenta muito, ocorre uma redução na



espessura difusa da dupla camada (Mitchell, 1993 e Van Olphen, 1991). Esse colapso da dupla camada difusa irá alterar as propriedades geotécnicas do solo.

Neste contexto, este estudo buscou, a partir de uma abordagem experimental, investigar as alterações microestruturais e na compressibilidade de diferentes materiais geotécnicos, nos estados estruturados e mão-estruturado, quando submetidos à ação de soluções ácidas, em diferentes condições de acidez. Desta forma, buscou-se responder às seguintes questões norteadoras da pesquisa:

(1) Soluções ácidas com diferentes concentrações, em contato com materiais geotécnicos, causarão modificações nas propriedades e características?

(2) Estas alterações, caso ocorram, se refletirão em alterações na condutividade hidráulica e na compressibilidade dos materiais geotécnicos?

(3) É possível inferir aspectos do comportamento relacionados à compressibilidade, para materiais geotécnicos submetidos ao ataque ácido, utilizando resultados de ensaios geotécnicos corriqueiros?

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Avaliar o comportamento de diferentes materiais geotécnicos, com potencial de aplicação em barreiras de contenção de lixiviados ácidos, frente às modificações nas características geotécnicas, mineralógicas, geomorfológicas e microestruturais, resultantes da interação solo-ácido.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar os geomateriais de estudo em relação aos aspectos físicos, químicos e mineralógicos;
- b) Avaliar as modificações nas características dos geomateriais investigados, na forma pura, no estado não estruturado, quando submetidos à ação de soluções ácidas;
- c) Avaliar as modificações nas características dos geomateriais investigados, na forma pura e em misturas binárias, no estado estruturado, quando submetidos à ação de soluções ácidas;

- d) Avaliar o efeito da estrutura resultante da compactação sobre as características hidráulicas e de compressibilidade dos materiais investigados.

### **1.3 Delimitação da tese**

O estudo buscou analisar o comportamento de diferentes geomateriais quando submetidos ao ataque de soluções ácidas. A escolha dos materiais, a definição das misturas investigadas, assim como a escolha das variáveis de controle e a definição da faixa de cada uma delas, definiram o domínio do estudo experimental e, por consequência, o escopo da pesquisa. Desta forma, todas as evidências produzidas, empíricas por natureza, e as conclusões estabelecidas são estritamente válidas dentro do domínio experimental investigado.

### **1.4 Contribuição ao estado-da-arte e contextualização da tese**

O presente trabalho buscou contribuir para expandir as fronteiras do conhecimento no que concerne ao comportamento de diferentes materiais geotécnicos quando submetidos ao ataque ácido, frente as lacunas identificadas durante a revisão da literatura.

Neste sentido, o trabalho inova ao avaliar condições de extrema acidez, as quais raramente são encontradas na natureza, a não ser pela ação direta do homem associada principalmente a atividades industriais e de mineração. A metodologia proposta, relacionando os comportamentos micro e macroestruturais e avaliando alterações em propriedades-índice dos materiais geotécnicos, corriqueiramente determinadas na prática geotécnica, pode auxiliar pesquisadores e profissionais da área na elaboração de projetos de estruturas para contenção de lixiviados ácidos e na previsão do comportamento destas estruturas.

A tese faz parte da linha de pesquisa “Infraestrutura Sustentável” do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGEng/UPF), na qual já foram concluídas inúmeras dissertações de mestrado que tiveram como tema central o estudo do comportamento de materiais visando sua aplicação em barreiras compactadas submetidas a ação de lixiviados ácidos.

Especificamente, este trabalho foi o resultado da colaboração entre o PPGEng/UPF e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Erechim-RS (PPGCTA/UFS), o qual contribuiu com recursos financeiros, aprovados no Edital 08/2014 - Programa Primeiros Projetos

ARD/PPP/FAPERGS/CNPq, Processo 16/2551-0000205-3, e, também, com a estrutura de laboratórios daquela instituição.

A tese contou ainda com a colaboração do *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Laboratory* da *University of Illinois at Chicago* (GAGEL/UIC-II/US), durante a segunda parte das investigações realizadas nesta pesquisa. Ainda, boa parte das análises microestruturais contaram com a parceria do Laboratório do Programa de Engenharia Civil da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas (LaMAC/UFAM) e do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo (USP).

## **1.5 Organização da Tese**

O presente documento, o qual exprime as atividades de pesquisa desenvolvidas durante a tese de doutorado, está dividido em 5 capítulos, além das referências bibliográficas, da seguinte maneira:

- Introdução (CAPÍTULO I): apresenta o problema da pesquisa, a justificativa, os objetivos, a delimitação e a contribuição da pesquisa;
- Revisão Bibliográfica (CAPÍTULO II): apresenta a revisão conceitual e o estado-da-arte referente ao conteúdo abordado na pesquisa;
- Procedimentos Metodológicos (CAPÍTULO III): descreve o planejamento da pesquisa, os materiais, os equipamentos, os métodos e procedimentos utilizados ou realizados durante as diferentes fases do estudo;
- Resultados e Discussões (CAPÍTULO IV): apresenta, discute e sintetiza os resultados obtidos na pesquisa;
- Considerações Finais (CAPÍTULO V): apresenta, de forma concisa, as principais conclusões do trabalho, além de estabelecer recomendações para a continuidade da linha de pesquisa.

## **CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Aspectos Gerais de Geomateriais Submetidos a Ataque Ácido**

A poluição dos solos tem uma ampla gama de origens, incluindo indústrias e fontes de mineração de contaminantes ácidos. Essas fontes liberam vários fluidos químicos no ambiente com potencial para afetar as propriedades do solo, indicando que estruturas de engenharia construídas em tais solos podem sofrer deformações devido a mudanças de volumes do solo (Chavali, et al., 2017; Sridharan et al. 1981; Rosenqvist, 1984; Rosenqvist, 1984; Chen et al., 2000; Santamarina et al., 2002; Bakhshipour et al., 2017).

Já é reconhecido que fatores físico-químicos influenciam significativamente a compressibilidade do solo, devido à ação das forças atrativas (van der Waals) e às forças repulsivas exercidas pelas cargas elétricas na superfície das partículas do solo (Chen et al., 2000). Bolt (1956) talvez tenha relatado os primeiros resultados considerando os efeitos físico-químicos nas propriedades do solo. Posteriormente, vários estudos foram conduzidos em bentonita, illita e caulinita para investigar as variações de volume e outras propriedades variando a química da água dos poros. Rosenqvist (1959), Mitchell (1960), Sridharan e Jayadeva (1982) e Chen et al., (2000) mostraram que os valores de compressibilidade da argila foram influenciados por características como tipo de íons, valência de cátions, constante dielétrica, temperatura do fluido no meio poroso e concentração química da água contida nos poros. Sridharan e Rao (1973) reconheceram que existem basicamente dois mecanismos que controlam o comportamento de mudança de volume das argilas. Primeiro, é controlado pela resistência ao cisalhamento no nível interpartículas e pode ser aplicado a solos contendo caulinita. Segundo, a compressibilidade é governada por forças eletrostáticas de longo alcance, que são principalmente de forças repulsivas da dupla camada, e pode ser aplicado a solos contendo bentonita.

Rosenqvist (1984) traz à tona uma revisão da importância da química da água dos poros nas propriedades mecânicas e de engenharia de solos argilosos. Ele mostrou que esses processos são diferentes em minerais com características expansíveis e não expansíveis e conclui que a importância das espécies de cátions parece dependente da valência e da polarização. O ânion é mais complexo e depende da interação com as cargas das bordas e as propriedades cristalinas dos minerais de argilas. Além disso, Mathew e Rao (1997) executaram testes de compressão de

argilas marinhas com diferentes tipos de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) na camada dupla adsorvida. Os resultados indicam que as propriedades de compressibilidade são significativamente afetadas pela valência e tamanho dos cátions adsorvidos. Os autores concluem que um aumento na valência leva a uma redução no índice de compressão, e em uma valência constante ocorre um aumento no raio hidratado dos cátions adsorvidos, resultando em um aumento na compressibilidade.

Santamarina (2002) chamou de “acoplamento químico-mecânico” o fenômeno de dupla camada relativo ao equilíbrio entre forças elétricas locais no nível de contato e forças esqueléticas-limite do estresse efetivo de Terzaghi. Ele relata que os efeitos do acoplamento químico-mecânico podem ser relevantes em aplicações geoambientais, como revestimentos de argila e migração de contaminantes. Chen et al., (2000) obtiveram resultados de compressibilidade em laboratório para caulinita em suspensão líquida com água e nove fluidos orgânicos de uma ampla gama de constantes dielétricas, considerando a força atrativa de van der Waals como o principal fator físico-químico. Os resultados indicaram que os efeitos físico-químicos diminuem quando aumentam o estresse por sobrecarga. Sob tensão de 300 kPa, as propriedades do fluido poroso não tiveram efeito sobre a compressibilidade da caulinita.

Como podemos ver, a percolação de líquidos quimicamente agressivos pode afetar a estrutura do solo devido a alterações na mineralogia e na floculação de partículas de argila. Com o tempo, essas consequências podem comprometer a funcionalidade dos materiais geotécnicos aplicados nos sistemas de revestimento de contenção de resíduos e levar à contaminação do solo e das águas subterrâneas (Agbenyeku et al. 2016; Daniel et al. 1988; Hueckel et al 1997; Knop et al., 2008).

Recentemente, vários experimentos foram realizados para melhor compreender as interações físico-químicas de solo-ácido, como expansão (Chavali et al., 2017a Chavali et al., 2017b; Chavali et al., 2017c), compressibilidade (Wang e Siu, 2006; Gajo e Maines, 2007; Gratchev e Sassa, 2009; Gratchev e Towhata, 2011; Gratchev e Towhata, 2016), efeitos da chuva ácida (Kamon et al., 1997; Bakhshipour et al. 2016 e Bakhshipour et al. 2017), índice de plasticidade (Gajo e Maines, 2007; Umesha et al., 2012) e características de compactação (Umesha et al., 2012).

Embora vários estudos tenham identificado fatores importantes que podem afetar a compressibilidade do solo, alguns aspectos da interação solo-água-química ainda precisam ser investigados. A maioria dos estudos concentrou-se no efeito de fluidos orgânicos ou inorgânicos na compressibilidade da argila (Gratchev e Towhata, 2011), enquanto pouca atenção foi dedicada ao comportamento do solo em diferentes ambientes de pH, apesar da

contaminação por ácidos ter se tornado uma preocupação crescente em todo o mundo (Gratchev e Towhata, 2013).

Nesse contexto, Chavali et al. (2017b) destacam que alguns estudos relataram alterações em solos contaminados por soluções de ácido inorgânico com pH semelhante às condições naturais ( $3 < \text{pH} < 7$ ), mas estudos sobre os efeitos de solos submetidos a condições extremamente ácidas, como soluções contaminantes com pH abaixo de 1, são poucos e necessários. Os resultados obtidos até o momento demonstram que concentrações de ácido extremamente altas ( $\text{pH} < 1$ ) podem causar alterações na estrutura mineral, mineralogia de argila e pH do fluido nos poros, afetando as taxas de compressibilidade (Mitchell, 1993 e Gratchev e Towhata, 2016).

Os resultados mostraram que a mineralogia da argila e a estrutura do solo tiveram um efeito significativo na compressibilidade das argilas com níveis muito baixos de pH. Dados laboratoriais mostraram que, em meio ácido, a compressibilidade do solo diminuiu presumivelmente devido ao colapso da dupla camada difusa (Gratchev e Towhata, 2011). Em valores baixos de pH, quando a concentração de íons  $\text{H}^+$  aumenta muito, ocorre uma redução na espessura difusa da dupla camada de acordo com Mitchell (1993) e Van Olphen (1991). Esse colapso da dupla camada difusa irá alterar as propriedades geotécnicas do solo.

Uma das fontes de contaminação que precisam de maior atenção são as águas residuárias de constituição ácida e inorgânica. Esses resíduos líquidos são característicos dos efluentes das atividades de mineração (carvão e jazidas minerais) e industriais, tais como galvanoplastia, fundição e processos de manipulação de substâncias químicas em geral. Esses efluentes, se não bem gerenciados quanto ao tratamento e destinação, podem causar poluição ambiental e impactos ao solo, águas superficiais e subterrâneas, bem como aos ecossistemas relacionados (BERMEA et al., 2002; ACHTERBERG et al., 2003; AKCIL; KOLDAS, 2006; BITAR, 1997; CHEN; CHIOU, 2008; KNOP et al., 2008; LESTAN, et al., 2008; DAS, et al., 2009; EQUENUDDIN, et al., 2010).

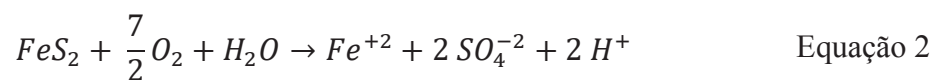
A atividade de mineração é uma das que mais contribui para geração desses efluentes. Essa atividade representa grave problema por movimentar grandes volumes de material. Esses recursos naturais ao serem beneficiados, apresentam baixos teores de minério disponíveis, gerando grande quantidade de rejeitos. Na maioria das vezes, os descartes são executados sem a preocupação de conter a percolação de águas pluviais e a consequente geração de lixiviado com característica ácida e inorgânica, o qual recebe a denominação de Drenagem Ácida de Minas (DAM). Ela é gerada especialmente pela oxidação, por processos químicos e biológicos, de minerais de sulfeto e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes nos rejeitos

devido ao seu baixo pH. Na natureza, a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) é o principal mineral dessa família e ocorre principalmente em solos constituídos após a mineração do carvão, sendo a principal escória do processo de extração e beneficiamento do carvão. A pirita causa problemas de acidificação do solo quando oxidada, devido à formação de ácido sulfúrico, o que provoca uma diminuição do pH a valores incompatíveis com o desenvolvimento de plantas (MEURER, 2010).

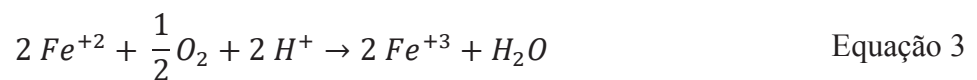
Já a drenagem ácida de mineração é produzida quando resíduos de sulfeto de mina (rochas de resíduos e rejeitos) são expostos ao oxigênio e à água. Os sulfetos mais reativos são metais que contêm ferro, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A oxidação desse mineral é complexa, mas pode ser representada usando a pirita como mineral substituto de sulfeto (YANFUL et al., 1995). A Equação 1 apresenta a oxidação da pirita, que envolve processos químicos e biológicos.



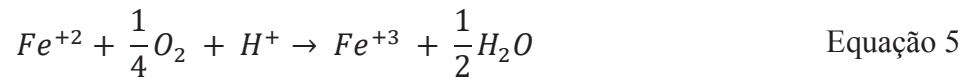
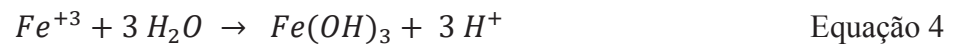
Os efeitos da DAM sobre os recursos hídricos são evidenciados pelo aumento da acidez que reflete na oxidação dos íons férricos e na diminuição do oxigênio dissolvido, concomitante à liberação de metais ao ambiente. De acordo com Yanful et al. (1995), a fase inicial deste processo é predominantemente química ( $\text{pH} > 4,5$ ), e a pirita é convertida quimicamente a sulfato ferroso e dissocia-se em íons  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}^+$  na medida em que se formam (Equação 2).



O íon ferroso produzido ( $\text{Fe}^{+2}$ ) pode ser oxidado quimicamente para íon férrico em ambiente com pH entre 4,5 a 3,5 (Equação 3).



É neste ponto que as bactérias acidófilas como a *Thiobacillus ferroxidans* passam a desempenhar um papel fundamental no processo, catalisando as reações de oxidação, sendo fundamental o controle do pH no comportamento das reações (YANFUL et al., 1995). O  $\text{pH} > 3$  define o início da precipitação dos hidróxidos de ferro (Equação 4) enquanto para  $\text{pH} < 3$ , a oxidação direta dos metais sulfetados toma lugar pela conversão do  $\text{Fe}^{+3}$  ao  $\text{Fe}^{+2}$  (Equação 5).



Segundo Yanful et al. (1995), metais pesados ligados aos sulfetos podem ser lixiviados quando percolados por drenagem ácida de mineração. Cada uma das reações químicas que ocorre produz acidez adicional  $H^+$ . É a presença dessa acidez e dos metais pesados que faz com que a drenagem ácida tenha nocivo potencial de toxicidade para humanos, plantas e organismos aquáticos.

Estas drenagens são caracterizadas por pH extremamente baixo, alta condutividade elétrica e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais em baixas concentrações (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Co, Hg), semi-metais (As) e diversos constituintes inorgânicos, que podem promover o incremento na acidez, uma vez que podem participar de reações de hidrólise. (ACHTERBERG et al., 2003; AKCIL; KOLDAS, 2006; NIETO et al., 2007; ANDRADE et al., 2008; KNOP et al., 2008; CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2009; SRACEK et al., 2009; EQUENUDDIN, et al., 2010).

Afim de melhor entender o comportamento do solo Chavali et al. (2017c) apresenta os mecanismos que afetam o comportamento de solos em ambiente ácido e sugerem cinco mecanismos básicos: (1) o primeiro mecanismo é a dissolução da estrutura mineral e a lixiviação de cátions do solo; (2) o segundo mecanismo é a mudança da carga nas bordas das partículas de argila, o que resulta na formação de estruturas mais abertas e floculadas; (3) o terceiro mecanismo é a adsorção de ânions pelos solos em um ambiente ácido; (4) o quarto mecanismo são as mudanças na dupla camada difusa devido à substituição de cátions trocáveis por íons hidrogênio em um ambiente ácido; e o (5) o quinto mecanismo são as formações de novos de minerais à base de sulfato durante a contaminação com ácido sulfúrico, relacionado a expansão de solos argilosos.

A partir da revisão acima, pode-se inferir que o comportamento da mudança de volume dos solos sob condições ácidas é afetado de forma significativa por vários mecanismos. Prever o comportamento da mudança de volume de solos contaminados com concentrações extremamente elevadas torna-se uma tarefa difícil. Neste estudo, portanto, o comportamento da compressibilidade de solos contaminados com ácido sulfúrico foi avaliado com a ajuda de alterações mineralógicas e microestruturais para uma melhor compreensão dos mecanismos que



governam o comportamento de solos com mineralogia distinta e em mistura em ambientes altamente ácidos.

As barreiras de solo compactada (*liners*) consistem em camadas de material argiloso aplicada como uma barreira horizontal impermeável com a finalidade de minimizar o fluxo de efluentes líquidos (ROWE, 1988). Para tanto, o *liner* deve apresentar baixa condutividade hidráulica, por um período longo, e atuar como um filtro químico, absorvendo e atenuando determinados compostos (KALTEZIOTIS et al, 1994; SOUZA, 2009).

De acordo com Broderick e Daniel (1990), Favaretti et al. (1994) e Knop (2007) a percolação de agentes químicos agressivos, como ácidos, pode afetar a estrutura do solo, resultando no aumento da condutividade hidráulica em função das mudanças na estrutura e floculação das partículas. As barreiras horizontais impermeáveis podem ser definidas como sendo uma camada de material argiloso compactado, utilizada com objetivo de reduzir a infiltração de efluentes líquidos (ROWE, 1988). Estas barreiras devem apresentar características como baixa condutividade hidráulica, além de agirem como filtro químico, e ter boa capacidade de manutenção de suas propriedades hidromecânicas perante o contato com diferentes líquidos oriundos de resíduos (SHACKELFORD, 1994; KALTEZIOTIS et al., 1994; ROWE et al., 1995; MORANDINI; LEITE, 2015;).

As barreiras compactadas podem ser utilizadas como forma de contenção física para barragens de rejeitos de mineração, a fim de minimizar a propagação de compostos tóxicos de um local para o outro, através da limitação do escape físico. Algumas soluções adotadas incluem o uso em lagoas para contenção de resíduos e para proteção em casos de derramamentos em volta de tanques de armazenamento de produtos perigosos (ROWE, 2001). Os resíduos da mineração e os oriundos de atividades industriais estão entre os principais tipos de resíduos perigosos dispostos sobre essas barreiras de contenção. A lixiviação destes resíduos é considerada uma fonte potencial de impacto ambiental, pois resulta em águas residuais ácidas que possam conter contaminantes tóxicos (KORF, 2014; SILVA, 2015).

O contato das barreiras compactadas com lixiviados provenientes, por exemplo, da mineração, através da Drenagem Ácida da Mineração (DAM), altera o seu comportamento reativo em consequência da elevada acidez gerada pela oxidação de minerais sulfetados na presença de água (RIBEIRO et al., 2010). Essa situação ocorre devido a composição dos rejeitos de mineração apresentar, principalmente o sulfeto pirita ( $\text{FeS}_2$ ), um mineral que, ao entrar em contato com oxigênio e água gera moléculas de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Com a redução do pH do meio devido à presença desse ácido, há um aumento na solubilidade de elementos constituintes de solos e rochas (KNOP, 2007; MEURER, 2010). Assim, tem-se a solubilização

dos metais no ácido, resultando em um percolante com maior nocividade do que apenas o contaminante inicial (KNOP, 2007). A oxidação de minerais de sulfetos, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), dá origem a DAM que se caracteriza por baixos valores de pH entre 0,8 a 4, alta condutividade e elevadas concentrações de Al, Fe, Mn e outros metais que podem sofrer reações de hidrólise, contribuindo para a acidez (KNOP et al., 2008; CAMPANER; SILVIA, 2009).

A DAM carrega combinações de acidez e sais para águas superficiais, podendo se infiltrar no solo e causar mudança na sua composição mineral e estrutural, além de transportar contaminantes e provocar a contaminação das águas subterrâneas (KNOP, 2007). De acordo com Sucha et al. (2002), ao se distribuírem pelos poros do solo, essas águas residuais interagem com diferentes constituintes reativos, podendo gerar reações complexas e conseqüentemente, alterações na composição mineralógica de origem e nas propriedades físico-químicas do solo.

Dentre os sistemas constituintes dos aterros de resíduos, os sistemas de impermeabilização são utilizados para reter o fluxo do percolado. Em sua maioria, essas barreiras consistem em mantas impermeáveis em associação com camadas de solo compactado. No entanto, as mantas de geossintéticos apresentam um custo elevado e que reflete no custo da construção das células do aterro. Por sua vez, a aplicação de solos argilosos mostra-se como uma opção de baixo custo e eficiente para impermeabilizar a parte superior, inferior e lateral desses locais de disposição de resíduos, além de serem materiais abundantes, podendo estar disponíveis até mesmo no próprio local (OLIVEIRA; JUCÁ, 2004; KNOP, 2007; MORANDINI; LEITE, 2015; SHARMA; REDDY, 2004).

A obtenção de *liners* de baixa condutividade hidráulica requer o uso de solos de elevada plasticidade, capazes de contrair e expandir com as alterações de umidade (HEINECK, 2002). Os solos argilosos destacam-se por apresentarem baixa condutividade hidráulica e potencial de atenuação de contaminantes devido à alta capacidade de adsorção. Todas essas características justificam a ampla aplicação de argilas em barreiras, para a contenção do transporte de contaminantes, em locais de disposição de resíduos com elevado potencial de contaminação ambiental (AGBENYEKU et al., 2016<sup>a</sup>; AGBENYEKU et al., 2016b). A expansão moderada de determinadas argilas pode não causar deficiências estruturais. Entretanto, certas alterações na estrutura podem ocorrer em forma de fissuras pelo ressecamento da camada argilosa, em estações secas, permitindo o aumento da condutividade hidráulica e comprometendo a funcionalidade do sistema (HEINECK, 2002). Conforme Sharma e Reddy (2004), pode-se verificar que o uso de finos plásticos diminui consideravelmente a permeabilidade do solo.

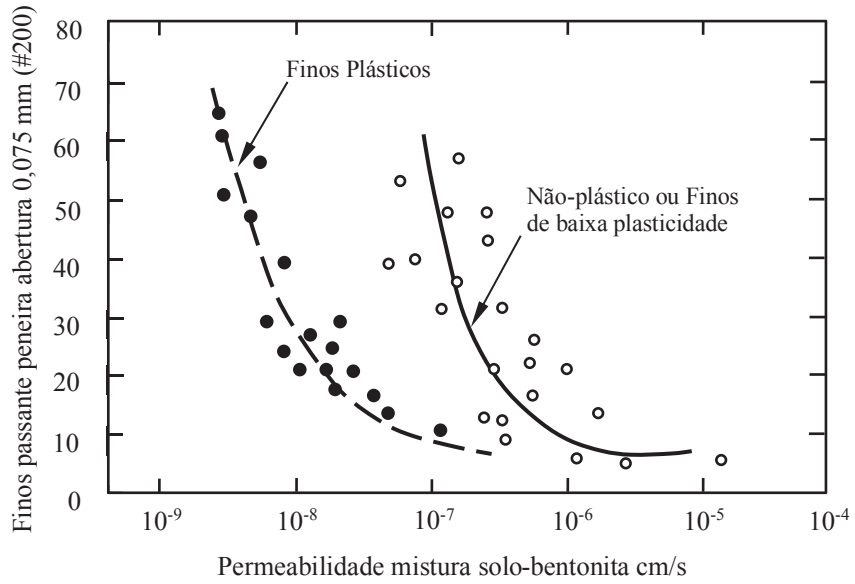
Considerando que os solos argilosos podem apresentar problemas referentes a baixa resistência à tração e a trabalhabilidade complexa e não estarem disponíveis em todos os locais, faz-se necessária a adição de materiais à camada de solo natural compactado, a fim de atender os critérios exigidos para o uso como barreiras impermeáveis em locais de disposição de resíduos (HEINECK, 2002; MORANDINI; LEITE, 2015). Para determinação do material argiloso deve-se considerar a mais elevada densidade e a menor permeabilidade. De acordo com Oliveira (2002), as barreiras impermeabilizantes devem conter argilominerais suficientes para proporcionar baixa permeabilidade e retardar a migração de contaminantes.

Diversos materiais reativos vêm sendo estudados nos últimos anos a fim de propiciar uma melhor remediação/atenuação de diferentes tipos de compostos inorgânicos, dentre eles os metais, e orgânicos, derivados de solventes de origem industrial e derivados de petróleo e biodiesel. Dentre os principais estudos encontrados na literatura citam-se o uso, individualmente ou em misturas de calcário, cimento Portland, cinzas e minerais argilosos, como a bentonita e a caulinita (KOCH, 2002; RIBEIRO; 2002; JESUS et al., 2007; NOBRE et al., 2007; KNOP et al., 2008; AMADI, 2011; KORF, 2014; MORANDINI; LEITE, 2015; GUEDDOUDA et al., 2016).

A bentonita é uma argila muito utilizada em aplicações geotécnicas, como em revestimento de fundo de aterros em associação com solo natural, devido à (KOCH, 2002; MORANDINI; LEITE, 2015): capacidade de inchamento (expansibilidade) ao adsorver moléculas de água; tamanho de partículas muito pequeno em relação à minerais como ilite ou caulinita; e pela capacidade de troca catiônica. A bentonita também é utilizada como condicionante a solos arenosos, onde a argila reduz a condutividade hidráulica e a areia melhora as condições de trabalhabilidade (HEINECK, 2002). Gueddouda et al. (2016) verificaram que barreiras de contenção constituídas de areia de duna compactada (85 %) acrescida com 15 % de bentonita apresentaram condutividades hidráulicas inferiores a  $10^{-07}$  cm/s. Outros indicativos de misturas de solo-bentonita podem ser verificados na Figura 1. A Figura 2 apresenta o efeito na permeabilidade no uso de misturas solo-bentonita de solos finos plásticos e não plásticos.

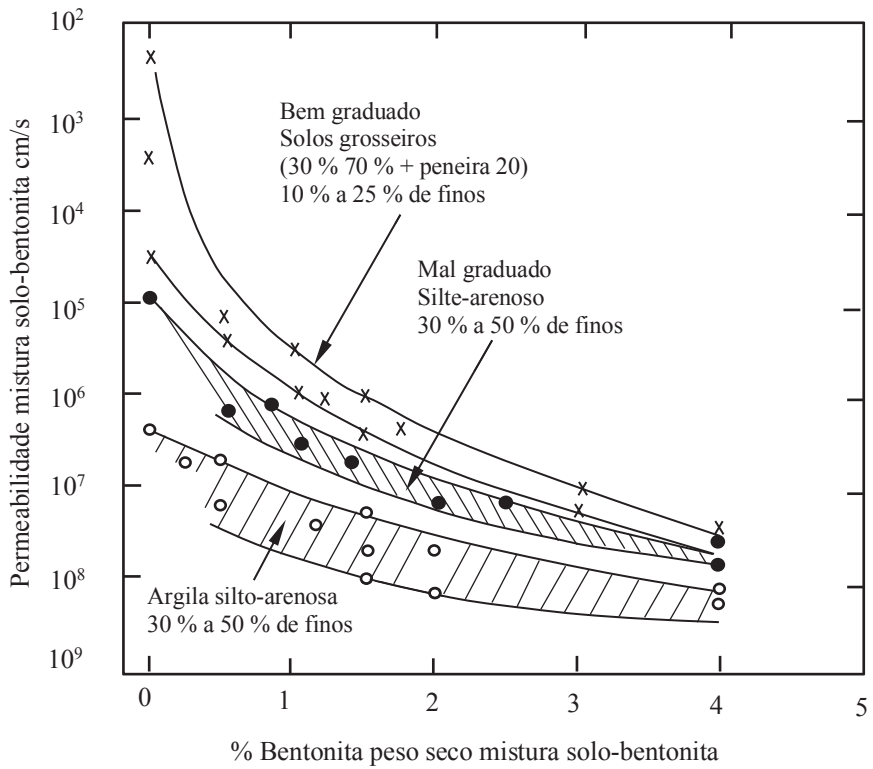
Segundo Sharma e Reddy (2004) as misturas solo-bentonita são uma alternativa utilizada para contenção de resíduos industriais. De acordo com os autores, adotando um teor de 1 % até 4 % de bentonita nas barreiras impermeáveis, é possível atingir condutividades hidráulicas entre  $10^{-07}$  cm/s a  $10^{-08}$  cm/s, como pode ser verificado na Figura 2. Essa aplicação é comumente utilizada quando os solos naturais compactados não atingem condutividades hidráulicas inferiores a  $10^{-07}$  cm/s, mesmo com a compactação em elevada energia e umidade ótima (MORANDINI; LEITE, 2015).

Figura 1 - Permeabilidade de diferentes misturas de solo-bentonita para solos finos plásticos e não plásticos.



Fonte: Adaptado de Sharma; Reddy (2004).

Figura 2 - Permeabilidade de diferentes misturas de solo-bentonita.



Fonte: Adaptado de Sharma; Reddy (2004).

No caso da disposição de resíduos sólidos sobre as barreiras impermeáveis, além da questão fundamental da condutividade hidráulica, também há a preocupação em relação à influência da carga vertical da massa de resíduos aplicada sobre a barreira. Neste caso, o fluxo dos contaminantes poderá ser modificado em virtude da adição de uma sobrecarga sobre a barreira, a qual poderá favorecer ou dificultar a migração dos contaminantes devido a possíveis mudanças de deformabilidade e resistência da barreira (KORF, 2011). Segundo Knop (2007), no caso da disposição de resíduos sobre camadas compactadas, as mesmas podem sofrer variação em sua compressibilidade, apresentando recalques mediante ao contato de resíduos agressivos quimicamente, como os de pH ácido.

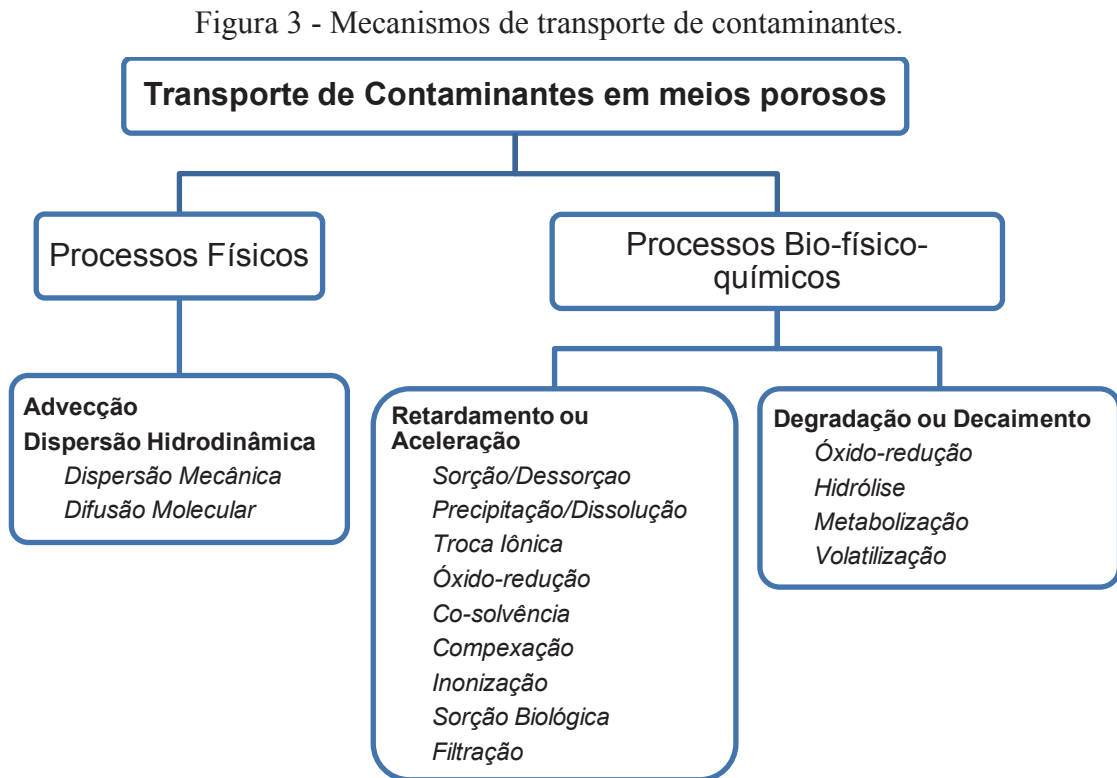
## **2.2 Efeitos do ataque ácido no comportamento de geomateriais**

### **2.2.1 Reatividade**

A contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas está associada à ação de uma enorme variedade de substâncias poluentes, decorrentes de diversas fontes de contaminação. Uma etapa importante do estudo de investigação ou remediação de áreas contaminadas, conforme a CONAMA nº 420/2009, é a modelagem ambiental de previsão do comportamento dos contaminantes. Para que se possa fazer a previsão do avanço de plumas de contaminação, é necessário conhecer os fatores que influenciam e estes podem ter uma maior ou menor influência no resultado final, dependendo basicamente das propriedades do meio e do contaminantes avaliados.

O movimento de solutos no solo não depende apenas do fluxo do fluido no qual os contaminantes se dissolvem, mas também de mecanismos que são regidos por fenômenos de transporte de massa de natureza física, química ou biológica, aos quais estas substâncias estão submetidas. Um ou mais fenômenos podem estar combinados em um modelo de transporte de contaminantes, podendo estar o meio poroso saturado por água ou não. Os processos físico-químicos envolvem os fenômenos de advecção, difusão e dispersão, enquanto os químicos estão relacionados às interações que podem ocorrer entre solo e poluente em função das reações bioquímicas a que essas substâncias estão sujeitas, quando em contato com o solo (Costa, 2002; Sharma e Reddy, 2004; Moncada, 2004; Knop, 2007; Korf, 2011). A compreensão destes mecanismos e a simulação numérica do problema, associados a ensaios de laboratório e de campo, permitem prognósticos da migração de determinados compostos em determinados solos

(KNOP, 2007). A Figura 3 apresenta os processos bio-físico-químicos de transporte de contaminantes.



Fonte: De Campos, 2001 apud Moncada, 2004. (Adaptado)

Os Parâmetros de Transporte de Contaminantes exprimem o comportamento da situação analisada. O Fator de Retardamento ( $R_d$ ). Considerados parâmetros físicos de transporte de contaminantes, podemos citar a Advecção ( $v_s$ ), Dispersão Hidrodinâmica ( $D_h$ ) e suas parcelas difusivas (Difusão Molecular Efetiva –  $D^*$ ) e dispersivas (Dispersão Longitudinal -  $\alpha_L$  e Dispersão Transversal –  $\alpha_T$ ). Os parâmetros bio-físico-químicos podem ser expressos em um único parâmetro chamado Fator de Retardamento ( $R_d$ ), que é um parâmetro adimensional e expressa a parcela reativa do transporte de solutos em meios porosos. O coeficiente de partição sólido/líquido é outra propriedade importante do ponto de vista da sorção e dessorção dos solos, expresso pelo símbolo  $K_d$ , geralmente obtidos por ensaios de batelada (equilíbrio em lote) (SHARMA e REDDY, 2004 SHACKELFORD, 1994; COSTA, 2002; MONCADA, 2004).

Já o conhecimento da influência dos cátions sobre a hidratação das argilas é necessário para que se tenha ideia da influência do líquido percolante ácido, por exemplo, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) na condutividade hidráulica. Segundo Lemos (2006), os cátions servem como ligas

para agregar as placas dos argilominerais. Essas ligações são fortemente influenciadas pelos compostos (silicatos, alumino-silicatos) presentes nos argilominerais do solo.

A unidade fundamental de formação dos silicatos é o tetraedro de silício, com composição  $\text{SiO}_4^{4-}$  onde o átomo de silício está coordenado a quatro átomos de oxigênio. A carga negativa resultante desse arranjo tetraédrico é compensada por ligações com íons positivos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.) restabelecendo o equilíbrio eletrostático. A união dos tetraedros de silício entre si, pelo compartilhamento dos íons óxidos ( $\text{O}^{2-}$ ) com adição ou não de outros cátions, forma os vários tipos de minerais silicatos (MITCHELL e SOGA, 2005).

Os argilominerais tem este nome pelo fato de ocorrerem predominantemente na fração argila dos solos ( $< 2 \mu\text{m}$ ). São estruturas em camadas formadas por lâminas tetraedrais de silício ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) ou alumínio ( $\text{AlO}_4^{5-}$ ) unidas a lâminas octaedrais. Do empilhamento das camadas resulta a morfologia foliar que classifica os argilominerais como filossilicatos (MEURER, 2010). A união entre lâmina tetraedral e octaedral dá-se pelos oxigênios apicais dos tetraedros, que são compartilhados com os octaedros da lâmina octaedral. Ácidos tendem a causar floculação e atacar o retículo cristalino dos argilominerais, principalmente as camadas de octaedros (MITCHELL e SOGA, 2005; MEURER, 2010).

Segundo Meurer (2010), quando as camadas são compostas por uma lâmina tetraedral unida a uma lâmina octaedral, os argilominerais formados são denominados do tipo 1:1. Por outro lado, quando as camadas constituintes de duas lâminas tetraedrais e uma lâmina octaedral situada no meio destas, na forma de um sanduíche, os argilominerais formados são denominados do tipo 2:1. As ligações entre as camadas podem ser muito fortes caracterizando os argilominerais não-expansivos ou fraca para os argilominerais expansivos.

A caulinita é um argilomineral do tipo 1:1 não-expansivo, ou seja, possui uma lâmina tetraédrica e outra octaédrica. Devido à forte ligação, o espaço entre as camadas é altamente reduzido para a penetração de moléculas de água ou íons. Segundo Mitchell e Soga (2005), a fórmula estrutural da caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  resulta numa estrutura neutra, porém podem ocorrer cargas negativas na superfície das partículas de silício e cargas positivas e negativas na superfície lateral dos óxidos das lâminas, pela adsorção ou dissociação de íons de hidrogênio, dependendo do pH do meio. Apesar de ter sua capacidade reativa pouco favorável, se analisados os valores baixos de CTC, os minerais de caulinita podem apresentar significativa participação nos fenômenos de adsorção e dessorção de sulfatos (ALVES, 2002).

Os óxidos compreendem os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos e os mais frequentes em solos são os de ferro, manganês e alumínio, particularmente na fração argila, geralmente em



menor concentração do que os argilominerais. Mesmo assim são importantes, pois afetam as propriedades do solo como a adsorção (MITCHELL e SOGA, 2005).

Tendo em vista a importância da adsorção do íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) no comportamento reativo do solo, deve-se considerar fatores da fase inorgânica do solo como pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Área Superficial Específica (ASE), teor de matéria orgânica e presença de outros íons (LEMOS, 2006). Segundo Lemos (2006), estudos demonstram que a presença de óxidos de ferro e alumínio intensifica a adsorção de sulfato pelo solo. Por outro lado, o sulfato é menos adsorvido quando predomina o argilomineral caulinita.

A adsorção é a passagem de íons e moléculas da solução para fase sólida. O termo sorção é genericamente utilizado para definir os diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas pela fase sólida (MITCHELL e SOGA, 2005; MEURER, 2010). A adsorção é um dos mecanismos que associados somam a sorção. O contrário da sorção é a dessorção, sendo este um mecanismo de transferência de íons da fase sólida para a líquida. Uma boa definição do termo adsorção e seus agentes pode ser vista em Meurer (2010):

“A adsorção pode ser definida como uma acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se como adsorbato o material que se acumula numa interface; o adsorbente é a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; o adsorvido é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido. Se o termo sorção é utilizado, esses termos são referidos como sorbato, sorbente e sortivo, respectivamente.”

Ainda segundo o autor, a retenção de íons, na fase sólida mineral e orgânica, ocorre devido à existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem ânions e cátions, respectivamente. A força da ligação dos íons como as partículas define o tipo de adsorção. Ligações químicas do tipo covalente ou iônica são mais fortes do que ligações físicas (forças de *van der Waals*, por exemplo).

As partículas inorgânicas e orgânicas do solo apresentam cargas elétricas na sua superfície. Estas, por sua vez, podem ser classificadas em cargas de pH permanente e cargas de pH dependente. As cargas permanentes são originárias da formação dos argilominerais, quando cátions de menor valência substituem cátions de maior valência na estrutura do mineral, causando desbalanceamento de cargas na superfície do silicato. Já as dependentes, resultam da variação do pH do solo e podem ser positivas ou negativas.



As cargas elétricas que se formam nos grupos funcionais de superfície são originadas pela adsorção ou dessorção de cátions (íons  $H^+$ ) ou de íons hidroxila ( $OH^-$ ) que estão expostos nas superfícies externas dos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al, Mn e Si, formando os chamados complexos de superfície. Estes são classificados em dois grupos: complexos de esfera interna e complexos de esfera externas (MITCHELL e SOGA, 2005; MEURER, 2010).

Os complexos de esfera externa são formados quando há interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e íon ou molécula da solução do solo. É uma energia menor de interação entre íons e o solo, mas é forte o suficiente para impedir a lixiviação. Os cátions mais comuns são  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e ânions  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Br^-$  que mantêm a hidratação ao serem adsorvidos. Os complexos de esfera interna formam-se quando nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional (argilomineral) e o íon ou molécula, ou seja, o íon liga-se diretamente ao mineral. É neste grupo que ocorrem as ligações covalentes e iônicas. Pode ser denominada também de *quimiossorção* ou *adsorção específica*. A Figura 4 apresenta o complexo de esfera interna com a interposição da molécula de água entre o grupo funcional e os íons, e o complexo de esfera interna em que o íon metálico liga-se diretamente ao grupo funcional. É desejável que metais e outros íons e moléculas presentes nos poluentes formem complexos de esfera interna para reduzir a sua mobilidade no perfil do solo e prevenir a contaminação de águas subterrâneas, principalmente (COSTA, 2002).

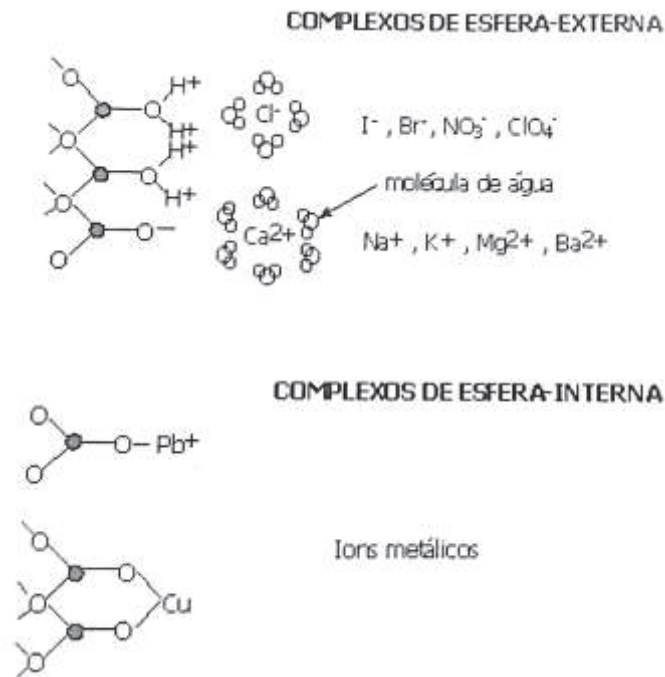
As interações do ânion sulfato com os coloides do solo são expressivas, principalmente com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, cujas cargas elétricas de superfície variam com o pH e com a força iônica do meio (COSTA, 1980). Nos solos altamente intemperizados, por exemplo, no solo utilizado nesta pesquisa, os óxidos são os principais responsáveis pela alta retenção de sulfatos.

Segundo Parfitt (1978 apud COSTA, 1980), a adsorção é geralmente a química ou específica, formando complexos de superfície interna em que o sulfato adsorvido é o ligante e o metal na superfície da argila é o núcleo do complexo. O sulfato a ser adsorvido desloca as oxidrilas ou moléculas de água em um processo que também pode ser chamado de troca de ligantes.

Parfitt (1978 apud COSTA, 1980) observaram que o sulfato só não era adsorvido em oxihidróxido de ferro em valores de pH acima de 8. Em solos, geralmente isso ocorre em valores de pH mais baixos, como o desta pesquisa (aproximadamente pH 5,5). Com o aumento do pH, aumenta a concentração de sulfato na solução, diminuindo a adsorção e predispondo a

lixiviação. Bornemisza e Ilanos (1967 apud COSTA 1980) estudaram a adsorção de sulfatos em três solos diferentes da Costa Rica e verificaram que o sulfato era mais fortemente adsorvido em um Latossolo rico em caulinita e óxidos, exatamente como o solo da presente pesquisa.

Figura 4 - Complexos de superfície de esfera externa e de esfera interna.



Fonte: Adaptado de Meurer (2010).

Ainda, Chao et al. (1962) demonstraram que com a remoção dos óxidos hidratados que cobrem os minerais do solo, houve um decréscimo acentuado na retenção de íons de sulfato a um mesmo pH. Ao contrário, quando houve deposição artificial de alumínio e ferro sobre os constituintes do solo, ocorreu um aumento acentuado na adsorção de sulfato. Os autores concluíram que a adsorção de sulfato é maior nos óxidos de alumínio do que os óxidos de ferro.

Casagrande et al. (2003) estudaram a adsorção de sulfato em amostras superficiais (0,2 m da superfície) e subsuperficiais (horizonte B) de um Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), um Latossolo Amarelo ácrico (LAW) e um Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef) da região norte do estado de São Paulo. Foi utilizada a isoterma de Langmuir para determinação da adsorção máxima de sulfato nos solos analisados. A adsorção dos ânions sulfato foi superior nas amostras de subsuperfície, cujos teores de matéria orgânica eram menores, sugerindo que o sulfato prefere os grupos funcionais das argilas. As adsorções máximas foram menores no LAW, que apresentou as menores concentrações de óxidos de Fe e Al. A adsorção de sulfato diminuiu com a elevação do pH em toda a faixa estudada que foi de 4 a 8.

### 2.2.2 Condutividade Hidráulica

A principal preocupação no projeto das barreiras de contenção é a condutividade hidráulica, por mais que existam outros parâmetros de grande importância para projetos de engenharia, como o custo, a resistência dos materiais e os métodos utilizados é a permeabilidade do solo o principal fator a ser governado. É importante avaliar a condutividade hidráulica pelo fato de que, de posse deste parâmetro, torna-se possível realizar prognósticos do comportamento das barreiras hidráulicas contaminadas por substâncias perigosas (LEMOS, 2006). A estrutura é o fator que mais influência na permeabilidade em barreiras de argila compactada (BOSCOV, 1997). De acordo com Souza (2009), diversos outros fatores influenciam a condutividade hidráulica, sendo estes inerentes ao solo. Dessa forma, fica difícil estudá-los individualmente, uma vez que estes estão diretamente relacionados a condutividade hidráulica. Os valores da condutividade hidráulica serão menores quanto menores foram os vazios do solo.

Alguns autores comentam que em se tratando de ensaios de permeabilidade, não existe consenso em relação à quando os ensaios devem ser encerrados para que as estimativas tenham uma boa precisão. Por isso o tempo de ensaio torna-se uma variável crítica a ser investigada, ainda mais quando nestes ensaios os corpos de prova são percolados por líquidos contaminantes de características ácidas, para as quais devem ser estabelecidos os momentos em que estas substâncias são introduzidas e o tempo necessário para que as reações químicas possam ocorrer. Segundo Tímbola (2014), frequentemente, são adotados de forma arbitrária o ponto em que se supõe que o solo tenha atingido a constância de vazão (condutividade hidráulica constante), o momento em que se identifica uma tendência de estabilidade das leituras de parâmetros físico-químicos como o pH ao longo do tempo, ou o atingimento de um número pré-fixado de volume de poros percolados.

Segundo Mitchell e Soga (2005), a condutividade hidráulica cresce levemente com o aumento do teor de umidade no ramo seco e sofre decréscimo abrupto em torno da umidade ótima, quando corpos de prova são ensaiados com o mesmo peso específico seco e diversos teores de umidade. Ainda, quando ensaiados em ramo úmido, apresentam valores em torno de três ordens de grandeza menores que no ramo seco.

Segundo estudos de Bastos et al. (2008), que avaliou a permeabilidade de quatro materiais para utilização como barreiras compactadas para aterros de resíduos, os solos argilosos apresentam-se como os mais apropriados para esta aplicação. Outros estudos desenvolvidos por Silveira et al. (2008), avaliaram a permeabilidade de um Latossolo Amarelo

distrófico de Bacarena - PA e obtiveram valores da ordem de  $10^{-8}$  cm/s, para o material compactado na energia normal e umidade ótima, o que garante a aplicação do solo como material de impermeabilização de depósito de rejeitos.

De acordo com Boscov (1997) e Daniel (1993), a permeabilidade pode sofrer alterações significativas, quando o solo é exposto por tempo prolongado aos ácidos fortes, solventes orgânicos e outros produtos químicos cáusticos, podendo haver a dissolução de materiais do solo, formando canais preferenciais e causando o aumento da condutividade hidráulica. Quando ácidos concentrados são permeados pelo solo, a condutividade hidráulica apresenta declínio inicial e seguidos aumentos. Segundo Favaretti et al. (1994), aumentos da condutividade hidráulica podem ocorrer devido à estrutura do solo percolado com solução ácida ser mais floculada e ter sua porosidade aumentada. Knop (2007) também cita Favaretti et al. (1994) no que tange à dissolução de minerais do solo; a redução do teor de sílica tetraédrica para pHs altos; e a dissolução da camada tetraédrica quando percolado por soluções ácidas. Em ensaios de lixiviação em coluna, Braga et al. (2007), observou que a condutividade hidráulica sofreu alterações, pois ocorreu um aumento na permeabilidade de barreira compactada quando percolada por solução contaminante ácida contendo elementos metálicos. Alguns autores relatam que as variações da condutividade hidráulica em camadas compactadas de argila podem aumentar quando esta é exposta a percolados químicos oriundos de áreas de disposição de resíduos (FERNANDEZ; QUIGLEY, 1991; KACZMAREK et al., 1997; NASCENTES, 2003).

Os processos de interação solo-contaminante são complexos e, dependendo do pH do meio, da mineralogia e da densidade do material e podem assumir variados graus de importância (se o contaminante for ácido, podendo degradar o revestimento de argila e aumentar a condutividade hidráulica). Em geral, a reação de um revestimento de argila com um contaminante específico depende de dois fatores: da capacidade da argila em resistir ao aumento da condutividade hidráulica causada pela contaminação e da capacidade do revestimento em retardar a migração de contaminantes através de sorção (KORF, 2011). A capacidade de prever as taxas de lixiviação através de solos para águas subterrâneas e de superfície é, portanto, essencial para a gestão a longo-prazo de um local para o descarte de resíduos (TÌMBOLA, 2014).

Neste contexto, os produtos químicos podem atacar os minerais do solo e modificar a estrutura do solo. De acordo com Madsen e Mitchell (1989), os efeitos das substâncias químicas inorgânicas, com as alterações de pH, podem causar dissolução de minerais do solo. Os ácidos tendem a causar floculação dos mesmos, modificando assim o espaço dos vazios. Dessa forma, os efeitos dos ácidos em barreiras podem ser significativos quando as partículas não são

impedidas de se moverem. No entanto, Boscov (1997) argumenta que os minerais do solo normalmente não são dissolvidos pelo ataque de contaminantes, salvo sob acentuados valores de pH.

A possível dissolução ácida de minerais do solo pode ser talvez a melhor explicação para as variações da condutividade hidráulica em solos atacados por soluções ácidas. A dissolução é responsável pelo intemperismo químico que ocorre nos processos naturais de erosão sendo a água, o principal solvente natural, pois possui uma grande capacidade de dissolver diferentes substâncias pela hidrólise. O grande responsável pelo intemperismo químico, portanto, não é a água propriamente dita, mas sim os ácidos dissolvidos nela. O hidrogênio  $H^+$  é o principal fator responsável pela dissolução dos minerais, pois rompe a estrutura cristalina do mineral e substitui o cátion antes presente no mineral.

De maneira geral, sabe-se que a percolação de contaminantes ácidos altera a condutividade hidráulica das barreiras, podendo ocasionar comportamento desejado ou não, dependendo do teor adicionado dos diferentes materiais adotados e das reações ao longo do tempo. Porém, existe a necessidade de estudos mais aprofundados que possam explicar o real comportamento desses materiais frente à percolação de contaminantes ácidos ao longo do tempo. Como não há uma padronização e um consenso sobre o tempo ideal de ensaio, constituiu-se este também um elemento a ser aprofundado em pesquisas que contemplem ensaios de longa duração.

A condutividade hidráulica de uma barreira compactada é resultado de complexas interações entre vários componentes da mistura. Uma barreira típica solo-bentonita pode chegar a apresentar condutividade hidráulica de  $10^{-7}$  cm/s, que segundo os autores, pode ser facilmente atingido em projetos. Com procedimentos especiais, como, por exemplo, aumento da energia de compactação, pode-se atingir valores na ordem da  $10^{-9}$  cm/s (LEMOS, 2006).

Segundo Yanful et al. (1995) uma questão importante que precisa ser abordada é a integridade a longo prazo da mistura ao reagir com a drenagem ácida. A eficácia da contenção na redução do transporte de poluentes como os metais, por exemplo, depende da sua habilidade em manter uma baixa condutividade hidráulica e uma alta capacidade de atenuação (por exemplo, alta capacidade de tamponamento e alta capacidade de troca catiônica). Um inesperado acréscimo na condutividade hidráulica pelo rompimento da barreira ou perda da capacidade de atenuação poderia proporcionar um transporte de metais acelerado, contaminando o meio.

Embora os solos argilosos compactados possuam muitas vantagens, tais como condutividade hidráulica baixa ( $< 10^{-7}$  cm/s), eles têm maior potencial de contração e

expansão, podem causar estes problemas de instabilidade (HAMOI; SRASRA, 2012). Por este motivo, a escolha de um solo argiloso adequado é necessária para a construção de uma barreira compactada. Minerais de argila, como a caulinita e a ilita, podem garantir um desempenho confiável de revestimentos argilosos. Na prática, no entanto, os solos argilosos naturais encontrados na vizinhança dos locais de despejo são frequentemente utilizados. Muito raramente são utilizadas argilas expansivas (por exemplo, esmectitas). O desempenho hidráulico de uma argila natural, porém, pode ser mais problemático do que o de uma caulinita e/ou uma ilita. Portanto, é importante correlacionar a condutividade hidráulica com as propriedades naturais da argila. Além disso, o fluxo de lixiviado no solo compactado é controlado pelo tamanho, forma e conectividade de poros em microescala.

### 2.2.3 Compressibilidade

Como já é sabido, os fluidos ácidos são conhecidos pelo seu potencial de afetar as propriedades do solo, indicando que obras executadas sobre tais solos podem sofrer deformações devido a mudanças na compressibilidade (Sridharan et al. 1981; Rosenqvist, 1984; Rosenqvist, 1984; Chen et al., 2000; Santamarina et al., 2002; Bakhshipour et al., 2017). É sabido também a um bom tempo (algumas décadas) que o fator físico-químico influencia significativamente as propriedades do solo, como a compressibilidade, compactação e plasticidade, devido a alteração na ação das forças atrativas (van der Waals) e repulsivas exercidas pelas cargas elétricas na superfície das partículas do solo (Chen et al., 2000, Santamarina, 2002).

Bolt (1956) talvez tenha relatado os primeiros resultados considerando os efeitos físico-químicos nas propriedades do solo. Posteriormente, vários estudos foram conduzidos em bentonita, ilita e caulinita para que investigaram a compressibilidade e outras propriedades variando a química da água dos poros.

Rosenqvist (1959), Mitchell (1960), Sridharan e Jayadeva (1982) e Chen et al., (2000) mostraram que os parâmetros de compressibilidade da argila foram influenciados por características como tipo de íons, valência de cátions, constante dielétrica, temperatura do fluido no meio poroso e concentração química da água contida nos poros.

Sridharan e Rao (1973) reconheceram que existem basicamente dois mecanismos que controlam o comportamento da deformabilidade das argilas. O primeiro, é controlado pela resistência ao cisalhamento no nível interpartículas e pode ser aplicado a solos contendo caulinita. Já o segundo explica que a compressibilidade é governada por forças eletrostáticas de

longo alcance, resultantes de forças repulsivas da dupla camada, e pode ser aplicado a solos contendo bentonita.

A percolação de líquidos quimicamente agressivos pode afetar a estrutura do solo devido a alterações na mineralogia e na floculação de partículas de argila. Com o passar do tempo, essas consequências podem comprometer a funcionalidade dos materiais geotécnicos aplicados nos sistemas de revestimento de contenção de resíduos e levar à contaminação do solo e das águas subterrâneas (Agbenyeku et al. 2016; Daniel et al. 1988; Hueckel et al 1997; Knop et al., 2008) e falhas de estruturas industriais (Chavali et al. 2017c).

Também já é reconhecido que o ácido pode dissolver agentes de cimentação, como carbonatos de cálcio e óxidos férricos (Mitchell, 1993), alterando a estrutura das argilas naturais. Imai et al. (2006) lixiviou argila contendo carbonatos de cálcio com soluções de cloreto de hidrogênio para dissolver os minerais de carbonato entre partículas de argila e relatou que a tensão de escoamento da consolidação diminuiu proporcionalmente à diminuição do teor de carbonato de cálcio.

Gratchev e Towhata (2009) estudaram a compressibilidade da argila Ariake do Japão lixiviada com fluidos ácidos e observaram que a compressibilidade do solo aumentou principalmente devido à dissolução de óxidos férricos entre agregados de argila. Man e Graham (2010) investigaram o efeito da química de fluidos porosos no comportamento de argila altamente plástica cimentada por gesso e apontaram que a remoção da cimentação de gesso reduzia a resistência do solo.

Altas concentrações de ácido na água dos poros também afetam a espessura da dupla camada difusa de partículas de argila (Van Olphen, 1991). À medida que o pH dos fluidos porosos cai de neutro (pH 7,0) para ácido, os íons  $H^+$  substituem os cátions trocados comumente encontrados na argila, resultando em um aumento na espessura da camada dupla (Gajo e Maines, 2007). No entanto, à medida que a quantidade de íons  $H^+$  no fluido poroso ainda aumenta (isto é, o pH se torna mais ácido), espera-se que a espessura da dupla camada difusa diminua (Van Olphen, 1991). Em algum momento, a quantidade de íons  $H^+$  no fluido poroso alcançará a concentração na qual a dupla camada difusa entrará em colapso (Mitchell, 1993), um processo que afetará a compressibilidade do solo. Por exemplo, Gajo e Maines (2007), que lixiviou a bentonita com fluidos ácidos, relataram que a compressibilidade da bentonita diminuiu significativamente devido ao colapso da dupla camada difusa a pH baixo.

É bem conhecido da química dos colóides (Van Olphen, 1991) que, em meio ácido, a carga nas bordas das partículas de argila se tornará cada vez mais positiva devido à adsorção dos íons  $H^+$ , resultando em floculado, face-borda (Dolinar e Trauner, 2007). Embora esse



mecanismo possa ocorrer em solos com diferente mineralogia de argila, ele parece ter maior influência nos solos caulíníticos devido ao tamanho e estrutura das partículas de caulinita (Mitchell, 1993). Os resultados de testes de laboratório realizados em solos caulíníticos indicam que argilas com estruturas de flocculação aberta exibem maior permeabilidade (Mitchell, 1993; Sridharan e Prakash, 1999) e limites líquidos mais altos (Sridharan et al., 1988; Gratchev e Sassa, 2009). Prevê-se que a formação de estruturas de flocculação aberta afete a compressibilidade da argila, aumentando a capacidade do solo para comprimir sob aplicação de carga. A partir da revisão acima, pode-se inferir que existem vários mecanismos principais que podem alterar significativamente a compressibilidade do solo sob condições de baixo pH. Além disso, o efeito de cada mecanismo depende muito da mineralogia da argila, da estrutura do solo e do pH do fluido poroso. Como alguns dos processos podem ocorrer simultaneamente e ter efeitos opostos nas propriedades da argila, a previsão do comportamento do solo a baixos valores de pH torna-se uma tarefa bastante difícil.

Gratchev e Towhata (2011) investigaram em laboratório três solos de depósitos marinhos: argila da Baía de Osaka, argila Ariake e lama de Kawasaki, sujeitas a contaminação ácida a longo prazo, para estudar a influência da contaminação na compressibilidade dos solos. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que os solos marinhos utilizados possuíam alta capacidade tampão, uma propriedade que segundo eles, é atribuída às suas composições minerais. Os estudos de Gratchev e Towhata (2011), concluíram ainda que a interação argila-água-ácido durante um longo prazo pode levar à alternância da compressibilidade dos solos marinhos e que a mineralogia da argila, a estrutura do solo, incluindo a cimentação e a duração da interação ácido-argila parecem ser os principais fatores que determinam o grau em que mudanças nas propriedades da argila podem ocorrer durante a contaminação. Para as argilas de Osaka e Ariake, a contaminação ácida a longo prazo resultou em maior compressibilidade, provavelmente devido a alterações na estrutura do solo. Por fim, os autores concluem que para a lama de Kawasaki, o efeito oposto foi observado, ou seja, a compressibilidade do solo diminuiu em meio ácido como resultado de uma diminuição na espessura difusa da dupla camada.

Gratchev e Towhata (2016) estudaram as alterações na compressibilidade de três solos naturais submetidos a lixiviação ácida a longo prazo. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões foram obtidas daquele trabalho: (a) para a argila Kansai e o lodo Yurakucho, as amostras de solo não perturbadas foram mais compressíveis do que as amostras remodeladas sob as mesmas condições de pH; (b) O maior aumento na compressibilidade foi observado para a argila Kansai quando o índice de compressão das amostras não perturbadas



aumentou em 50%; e (c) para o lodo de Yurakucho e Oumigawa, uma diminuição no pH da água dos poros correlacionou-se com um aumento no índice de compressão. Os autores identificaram que o maior aumento no índice de compressão foi observado quando o pH da água dos poros ficou abaixo de 5,5.

A partir da breve revisão acima, pode-se inferir que o comportamento da mudança de volume dos solos é significativamente afetado por vários mecanismos sob condições ácidas. Prever o comportamento da mudança de volume e de propriedade de solos contaminados com soluções ácidas de elevadas concentrações torna-se uma tarefa importante. Além disso, verifica-se deficiência de estudos sobre este comportamento em diferentes estruturas de compactação do solo.

### **2.3 Efeitos do ataque ácido nas características físicas, químicas e microestruturais de geomateriais**

Como já visto até aqui, a literatura científica sobre o tema diz que o ataque ácido pode influenciar de forma negativa os solos expostos a estes contaminantes. A variação volumétrica de amostras de solos predominantemente argilosos pode ser explicada devido as alterações da mineralogia como a dissolução da calcita nos solos bentoníticos, e também devidos às alterações eletrostáticas que mantêm as cargas elétricas do solo, alterando a expansão do solo (Chavali et al., 2017a Chavali et al., 2017b; Chavali et al., 2017c) e compressibilidade (Wang e Siu, 2006; Gajo e Maines, 2007; Gratchev e Sassa, 2009; Gratchev e Towhata, 2011; Gratchev e Towhata, 2016). Estas alterações acrescidas de outros fatores irão influenciar o comportamento mecânico de amostras submetidas as condições de ataque ácido, afim de prever o estado durante a operação a campo dos geomateriais.

Além dos fatores já avaliados pela literatura e abordados neste estudo, podemos citar ainda alterações de ordem de composição química, mineralógica, morfologia, plasticidade, compactação, dentre outras variáveis. Efeitos da chuva ácida (Kamon et al., 1997; Bakhshipour et al. 2016 e Bakhshipour et al. 2017) podem ser correlacionados a mudança de vários parâmetros dos solos, por exemplo. Quimicamente se espera alterações principalmente nas composições de óxidos dos solos quando em contato com líquidos com alto teor de ácido diluído. Acidez elevada da solução pode atacar as folhas octaédricas e tetraédricas, causando a liberação de silício, alumínio e ferro e, portanto, levando a uma redução de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  após o contato do ácido (AGBENYEKU et al. 2016). Ainda Gajo e Maines (2007) concluíram

que acidez do fluido poroso afeta fortemente o comportamento mecânico de amostras de bentonita sódica natural (Na-bentonita).

Para os Limites de Atterberg, se observa que a tendência para os solos argilosos é de diminuições nos valores de pH resultaram em reduções no limite do líquido e na resistência à liquefação. Particularmente o estudo de Gratchev e Sassa (2009) analisaram solos argilosos e misturas de bentonita e areia em pH variando de 3 até 11 e verificaram que o limite de liquidez se comporta de forma semelhante entre os extremos de pH, sempre reduzindo o seu valor no extremo ácido e no extremo alcalino. Os autores concluíram ainda que as alterações no pH podem afetar a suscetibilidade à liquefação de solos de grão fino. Umesha et al., (2012) também concluíram avaliando três diferentes tipos de ácidos e solos argilosos que o limite de liquidez diminui com o aumento de qualquer concentração de ácido para todos os três ácidos testados. Os mesmos autores concluíram ainda que o peso específico máximo seco mostra tendência decrescente com o aumento da concentração de ácido.

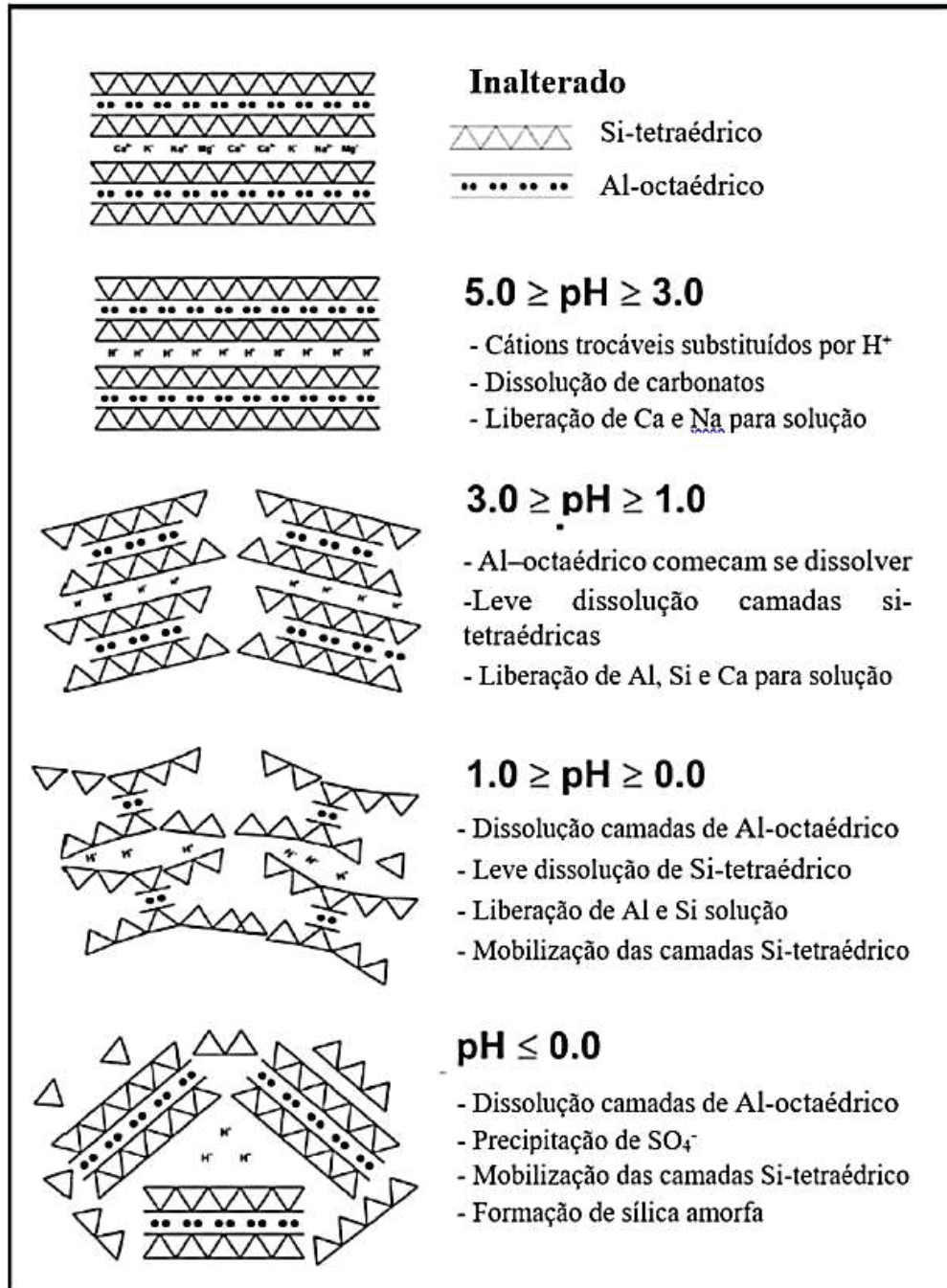
Prasad et al., (2017) que estudou a influência das alterações mineralógicas nas características de inchamento de três solos argilosos submetidos a um ambiente altamente ácido e concluíram que as alterações mineralógicas, devido às reações de troca catiônica, juntamente com a dissolução mineral parcial, resultaram em inchaço induzido por ácido nos solos montmorilíticos. Ainda, o estudo explica que a formação de associações floculadas face à borda e alterações mineralógicas, juntamente com a dissolução parcial de minerais, levaram ao inchaço induzido por ácido na argila do com predominância do mineral caulinita. O estudo avaliou que o maior aumento no inchaço dos solos foi observado durante a interação com ácido sulfúrico, seguida pela interação com ácido fosfórico. Concluíram ainda que a mineralogia da argila, incluindo o cátion dominante, o tipo e a concentração de ácido, parecem ser os principais fatores que controla o comportamento do inchaço durante a contaminação. Um modelo conceitual da evolução geoquímica e mineralógica da interação da argila com soluções de  $H_2SO_4$  entre pH 5 a 0 é apresentado por Shaw e Hendry (2009) na

Figura 5.

Shaw e Hendry (2009) postularam que os cátions entre pH 5,0 e 3,0 são mobilizados a partir da camada intermédia de aluminossilicato por reações de substituição com íons  $H^+$  da solução  $H_2SO_4$  e quaisquer fases de carbonato presentes sofrerão dissolução, resultando em um aumento nas concentrações aquosas de Ca. À medida que o pH diminui para entre 3,0 e 1,0, as camadas Al-octaédrica e Si-tetraédrica começam a sofrer dissolução, com fases de  $SiO_2$  dissolvendo-se preferencialmente e levando a um aumento acentuado nas concentrações aquosas de Si em relação aos valores de Al. As camadas octaédricas de alumínio são dissolvidas

preferencialmente a  $\text{pH} \leq 1$ , aumentando substancialmente as concentrações aquosas de Al e mobilizando o Si-tetraedro relativamente estável para a solução. A  $\text{pH} \leq 0$  a Si-tetraédrica começa a polimerizar e precipitar formando uma fase de sílica amorfa. Além disso, as altas concentrações de metais aquosos e  $\text{SO}_4$  resultam na precipitação observada de fases ricas em  $\text{SO}_4$  a  $\text{pH} \leq -1,0$ .

Figura 5 - Modelo conceitual da interação entre ácido sulfúrico e solo argiloso.



Fonte: Adaptado de Shaw e Hendry (2009)

## 2.4 Principais técnicas utilizadas na caracterização microestrutural de geomateriais

### 2.4.1 Espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX)

A espectrometria por Fluorescência de raios-x (FRX) consiste em uma técnica que permite determinar a composição química elementar de materiais de forma rápida e não destrutiva. Também, é considerada versátil, pois permite a análise de amostras sob a forma líquida ou sólida e detecta elementos, como S, Cl, As, Se, Br, I, Ta e Th, nos quais a espectrografia óptica de emissão é ineficiente (PORPHÍRIO et al., 2010).

O princípio da FRX fundamenta-se no efeito fotoelétrico, onde ao incidir raios-x primário sobre a amostra, ocorre a excitação dos átomos e consequente transição de elétrons entre os níveis energéticos. Em resposta, há a emissão de raios-x secundários ou fluorescente (fótons). A energia contida nesses raios-x fluorescentes está associada ao número atômico de cada elemento químico em particular (DUTRA; GOMES, 1984; REIDINGER et al., 1988; HUANG, 1992; SILVA, 2012).

A energia presente nos raios-x fluorescentes pode ser determinada por meio de duas técnicas: EDXRF (espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia) ou WDXRF (espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda). Na primeira técnica, a energia característica de cada elemento é detectada, de forma paralela, por um semicondutor de Si/Li e separada com o auxílio de um *software* multicanal. Já na WRXRF, essa energia é difratada em cristais, conforme de a Lei de Bragg (SILVA, 2012), onde o cristal emite raios-x, na forma refletida, com um comprimento ( $\lambda$ ) e ângulo ( $\theta$ ) conhecidos, sendo medidos por um detector. Dessa forma, obtém-se a distância interatômica ( $d$ ) que é específica de cada elemento químico (DUTRA; GOMES, 1984; HUANG, 1992).

Dentre essas duas técnicas, a WDXRF permite obter análises mais sensíveis do que a EDXRF, pois apresenta uma maior resolução espectral, reduzindo a sobreposição de linhas espectrais e a obtenção de limites de detecção inferiores. Porém os componentes ópticos, como cristais de difração ou colimadores, pode elevar muito o seu custo (SILVA, 2012).

### 2.4.2 Difractometria de raios-x (DRX)

A difração de raios-x (DRX) é uma técnica aplicada na identificação de fases cristalinas dos materiais e na quantificação de propriedades estruturais, como a deformação, a epitaxia, tamanho e orientação dos cristalitos e também, na composição química (TONEY, 1992). A

DRX é empregada em várias áreas, como por exemplo, na geociência, nas engenharias e na ciência dos materiais, sendo comumente usada na caracterização mineralógica de materiais ou na determinação de minerais (SILVA, 2013).

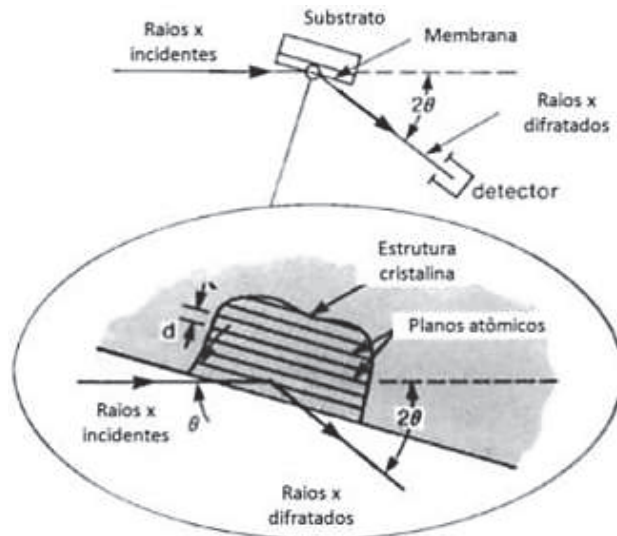
Na Figura 6, pode-se observar as características de uma típica experiência de DRX, onde o ângulo de difração de  $2\theta$  corresponde a diferença entre os raios-x incidentes e os difratados. Em geral, incidem-se raios-x com comprimento de onda de  $0,7-2\text{\AA}$ , com energias equivalentes de 6 -17 keV ( $E = 12,4 \text{ keV}/\lambda$ ) (TONEY, 1992).

Na técnica de DRX, ao incidirem na amostra, os raios-x são difratados pelas estruturas cristalinas, conforme a Lei de Bragg ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ), onde:  $d$  é a distância de espaçamento entre os planos atômicos, específica de cada fase cristalina;  $n$  é um número inteiro (ordem da difração) e  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda dos raios-x incidentes (TONEY, 1992).

A análise de DRX é feita em difratômetros pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas. A difratometria pelo método do pó é a mais utilizada nos centros de pesquisas, pois permite obter resultados mais rápidos e a preparação das amostras é mais simples do que pelo difratômetro com câmaras. Este último é empregado em situações mais específicas, como para obtenção de parâmetros cristalográficos (SILVA, 2013).

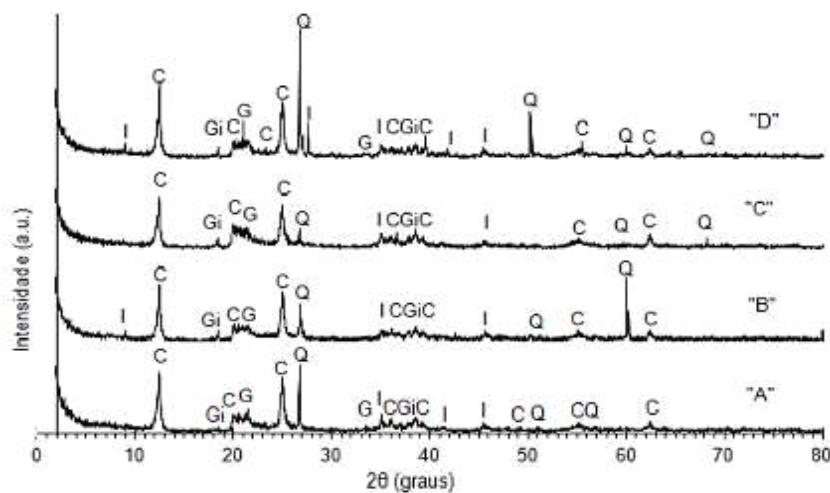
De forma semelhante à representação da Figura 6, o princípio de funcionamento de um difratômetro consiste na incidência de um feixe de raios-x, com um determinado ângulo  $\theta$ , referente ao plano horizontal, onde um goniômetro movimenta-se com uma velocidade angular de  $2\theta$ /passo e fazendo a rotação da amostra com a metade da sua velocidade, posteriormente há a detecção dos raios-x difratados (TONEY, 1992). Assim, obtém-se um difratograma, conforme exemplo da Figura 7, onde cada pico equivale a um tipo de mineral, que, por sua vez, possui um valor  $d$  que é tabelado e específico de cada mineral. Além disso, a quantificação da área de cada pico permite estimar a proporção de cada mineral presente na amostra (REIDINGER, et al., 1988; TONEY, 1992).

Figura 6 - Características básicas de uma típica experiência de DRX.



Fonte: Adaptado de Toney (2002).

Figura 7 - Difratoograma de raios-x de quatro tipos de argilas (A, B, C e D).



Fonte: Adaptado de Reis et al. (2016).

### 2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectrofotômetroia de energia dispersiva (MEV/EDS)

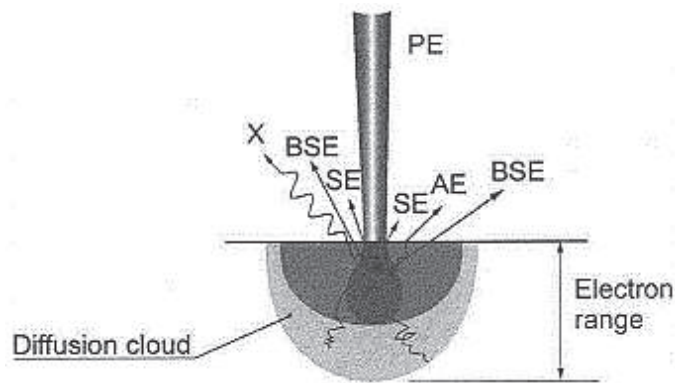
As técnicas de microscopia eletrônica são as mais adequadas para investigar a morfologia superficial e a microestrutura de materiais sólidos (SOUZA, 2011). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita fazer essa caracterização, além da análise dos elementos químicos presentes na amostra, com resolução melhor que 1 nm (DEDAVID et al., 2007; LIMA, 2010). Ainda, a MEV fornece imagem das amostras com aspecto tridimensional



e exames em pequenos aumentos e com elevada profundidade de foco, assim, há a complementação de informações obtidas pela imagem eletrônica e pela óptica (DEDAVID et al., 2007).

A interação entre um feixe de elétrons primário e a superfície de um material resulta na emissão de diferentes radiações como: elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios-x característicos e elétrons Auger (SHONDEEP et al., 2001; DEDAVID et al., 2007; LIMA, 2010). Essa interação está representada na Figura 8, em que PE corresponde ao feixe de elétrons, BSE aos elétrons retroespalhados, SE aos elétrons secundários, X aos raios-x característicos e AE, aos elétrons Auger.

Figura 8 - Diferentes interações de um feixe de elétrons com uma amostra sólida.



Fonte: Adaptado de Dipayan et al. (2001).

A técnica de MEV consiste na aplicação de um fino feixe de elétrons, oriundo de uma coluna óptico-eletrônica e o sistema de lentes, para analisar a superfície da amostra ponto a ponto e em camadas sucessivas, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, a qual está em perfeita sincronização com o feixe de elétrons primário (DEDAVID et al., 2007).

Os raios-x característicos e elétrons Auger são utilizados no mapeamento de elementos químicos da amostra, enquanto os ES e os ERE são os mais utilizados para obtenção de imagens por MEV (SHONDEEP et al., 2001; DEDAVID et al., 2007). Conforme a amostra é explorada pelo feixe de elétrons primários, os sinais que irão produzir a imagem, alteram-se de acordo com as variações na superfície do material em análise. Os sinais dos ES resultam em uma imagem de alta resolução da topografia, os sinais dos ERE, por sua vez, fornecem uma imagem de caracterização da variância na composição da amostra. Já os sinais de raios-x, são específicos de cada elemento e fornecem informações quali-quantitativas e quantitativas da composição química da amostra, considerando o número atômico e fração mássica do elemento (LIMA,

2010). Com exceção do hidrogênio, pode-se obter espectros de raios-x de todos os elementos da tabela periódica (DEDAVID et al., 2007).

Para detectar as diferentes radiações produzidas na interação amostra-feixe primário de elétrons, elas precisam retornar à superfície da amostra e atingirem o detector. A energia com que esses raios atingem o detector determinará a profundidade de detecção, ou seja, a resolução espacial. Dessa forma, o detector de ERE irá operar com uma energia maior que o detector de ES, pois os ERE apresentam maior energia que os ES (DEDAVID et al., 2007).

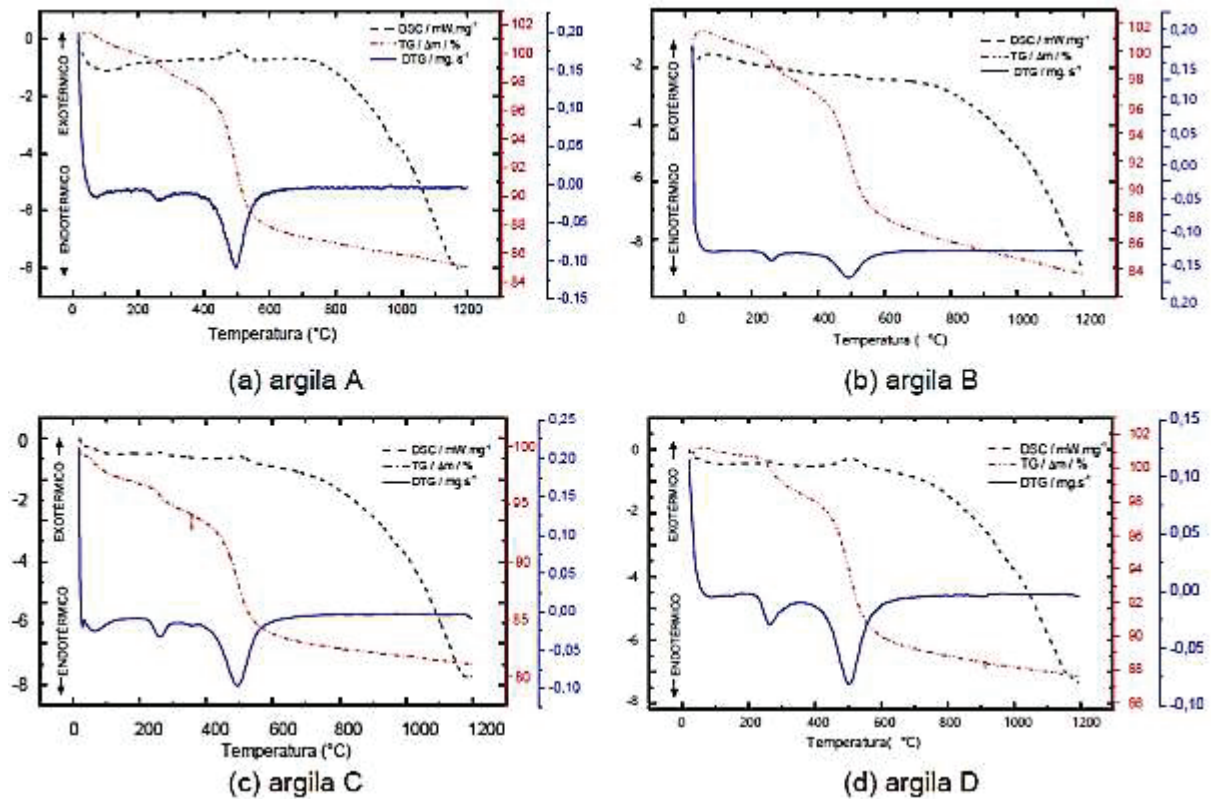
#### **2.4.4 Análises Térmicas (TG/DTG/DSC)**

A Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura ou do tempo (IONASHIRO et al, 2014). A curva resultante das medições de variação da massa da amostra em função da temperatura fornece informações com respeito a estabilidade térmica, a composição, da amostra inicial ou de algum composto intermediário que pode ser formado durante a decomposição térmica e a composição do resíduo após o ensaio, se existir. A análise térmica compreende diferentes técnicas que determinam mudanças físicas e químicas de uma amostra em função da temperatura, tais como: transições de fases, reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, óxido-redução (NUNES, 2009).

Na Análise Termogravimétrica (TG) a amostra é inserida em um forno com constante monitoramento do seu peso, ou seja, a variação de massa na amostra é determinada a partir do seu aquecimento a uma taxa uniforme, quase uniforme e dinâmica. Desse processo, obtém-se um gráfico que relaciona as variações de massa (ganho ou perda) da amostra, oriundas das alterações físicas ou químicas, em função do tempo ou da temperatura, conforme exemplo na Figura 9, pode-se obter informações referentes às variações de massa total (TG/DTG) com a temperatura e às variações diferenciais (DTA ou DSC), determinadas a partir da derivada primeira da curva de TG ou através de sensores. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), determina-se a diferença entre a energia (entalpia) fornecida à amostra e à um material de referência quando expostos a um processo controlado de temperatura (RAMACHANDRAN et al., 2002; NUNES, 2009), sendo os picos ou eventos para cima exotérmico e para baixo endotérmico. As técnicas supracitadas que consideram a variação diferencial permitem avaliar o início e fim da decomposição térmica e também a concentração de um determinado elemento (RAMACHANDRAN et al., 2002).



Figura 9 - Curvas DSC/TG/DTG de quatro tipo argilas (A, B, C e D).



Fonte: Adaptado de Reis et al. (2016).

Segundo Ionashiro et al. (2014) os fatores característicos das amostras que podem variar são a quantidade de amostra, tamanho das partículas, solubilidade dos gases liberados, calor da reação, compactação da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica da amostra. De outro lado, alguns dos fatores experimentais podem ser controlados na condução de um ensaio termogravimétrico. O mesmo material pode ser analisado, variando a taxa de aquecimento do forno pelo tempo, ou então, variando a taxa de injeção de nitrogênio atmosférico ( $N_2$ ), utilizado como atmosfera livre de oxigênio ou inerte ou mesmo variando o fluxo de entrada e saída de ar na câmara. A geometria do suporte de amostra e o do forno também podem caracterizar fatores experimentais. Em geral, a razão de aquecimento, também pode influir na maior facilidade de detecção de compostos intermediários (IONASHIRO et al, 2014).

Na Termogravimetria da Derivada (DTG), a derivada da primeira variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura e do tempo  $dm/dt = f(T \text{ o } ut)$ . Portanto, por este método, é possível obter curvas correspondentes à derivada primeira da curva de TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Nessa técnica sugerida por Keyser em 1953, a

balança suspende duas amostras idênticas sobre dois fornos idênticos, aquecidos linearmente, mas um deles sendo mantido cerca de 5 °C mais quente que o outro, estabelecendo um diferencial de massa que é proporcional à razão de aquecimento dos fornos. A curva de TG indica que a decomposição térmica se dá em duas etapas consecutivas, mas que pode haver etapas sobrepostas. Somente pela curva de TG fica difícil de determinar o ponto de velocidade de decomposição máxima, ou seja, o ponto de inflexão da curva. A partir da curva de DTG, fica muito mais fácil, observar as decomposições secundárias não visíveis pela curva de TG (IONASHIRO et al, 2014).

Segundo Ionashiro et al (2014), as vantagens da Termogravimetria da Derivada são: as curvas podem indicar com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante que a velocidade da reação é máxima; os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas na TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é medida pela diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência inerte. Outro resultado importante obtido nos ensaios termogravimétricos é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). É uma técnica na qual a diferença de potência elétrica ou do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medida com uma função de temperatura (IONASHIRO et al, 2014). Na DSC com compensação de potência, a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente pelo uso de aquecedores individuais. O parâmetro medido é a diferença na potência de entrada dos aquecedores  $d(\Delta Q/dt$  ou  $dH/dT$ ).

Através destas técnicas, pode se acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fases químicas, reações de desidratação, reações de dissociação, reações de decomposição, reações de oxidação e redução, entre outras, capazes de provocar alteração de calor. Em geral, a transição de fases, desidratação, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos (pico para baixo), enquanto cristalizações oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (pico para cima) (IONASHIRO et al., 2014). Essas técnicas permitem também estudar transições que envolvem variações de entropia (transações de segunda ordem), das quais os mais comuns são transições vítreas.

A correta aplicação da análise térmica diferencial, se baseia na interpretação adequada dos picos endotérmicos e exotérmicos que aparecem nas curvas de DTA e DSC. O número, a forma e a posição desses picos permitem interpretações qualitativas, e as áreas após a medição

adequada permitem determinações quantitativas. Os dados experimentais, após tratamento matemático, permitem também chegar-se a importantes conclusões sobre a cinética das transformações (IONASHIRO et al, 2014). A origem dos picos endotérmicos e exotérmicos é provocada por fenômenos físicos ou químicos.

Segundo Mitchell e Soga (2005), as mais importantes reações que podem ser verificadas em um termograma são: (1) a *desidratação* da água presente livres nos poros se dá em três fases, sendo primeiramente ocorre a evaporação da água adsorvida ou de hidratação entre a temperatura de 100 °C a 300°; água intercalada na estrutura halloysite e esmectita expansiva e desidroxilação pela remoção de OH que destrói a estrutura do mineral. A temperatura na qual a maior quantidade de água de rede cristalina é perdida, é a propriedade mais indicativa para identificação de minerais. As reações endotérmicas de desidratação ocorrem na faixa de 500 ° a 1000 °C. (2) a *cristalização* que é a formação de novos cristais a partir do material amorfo ocorre na forma exotérmica entre 800 ° a 1000 °C. (3) a *mudança de fase* ocorre na mudança de algumas estruturas de cristais, onde é possível identificar um pico no termograma, como, por exemplo, a mudança de que quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$  ocorre a temperatura de 573 °C (desidroxilação). O pico da mudança do quartzo é afiado e sua amplitude é pequena e diretamente proporcional à quantidade de quartzo presente. Este pico, às vezes, pode ser mascarado por outras reações que ocorrem no material. (4) a *oxidação* apresenta pico exotérmico incluem a combustão da matéria orgânica e a oxidação de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$ . A matéria orgânica oxida na faixa de 250 °C a 450 °C.

Junto do quartzo, outros minerais não argilosos comumente determinados em termogramas e que apresentam picos largos, são os carbonatos e os óxido livres, como a gibsita e goetita. Os carbonatos apresentam um pico endotérmico grande entre 250 °C e 450 °C. Teoricamente, a área de reação do pico pode mensurar a quantidade de mineral presente na amostra. Um pico afinado e com grande amplitude pode determinar o quartzo a 573 °C ou caulinita a 650 °C. A amplitude do pico pode então ser usada para análises quantitativas (MITCHELL; SOGA, 2005).

## **CAPÍTULO 3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS**

### **3.1 Fluxograma da Pesquisa**

O estudo avaliou o comportamento de quatro diferentes geomateriais expostos ao ataque ácido, com vistas a potencial utilização como barreira de contenção de contaminantes. Os materiais estudados foram: Areia Fina (AFO); Caulim (CAU); Bentonita (BEN); e Solo Residual de Basalto (SRB).

O programa da pesquisa foi executado em duas fases. A primeira fase compreendeu ensaios e análises sobre amostras dos quatro estudados, na forma pura, no estado “não-estruturado” e foram executados no ano de 2017 no Laboratório de Resíduos e Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) – Campus Erechim. Os ensaios desta fase compreenderam basicamente ensaios de batelada para avaliação da interação entre os geomateriais e uma solução ácida de diferentes concentrações. Na segunda fase, foram estudados apenas dois geomateriais, o caulim e a bentonita, além de uma mistura entre ambos, para a avaliação do comportamento do estado “estruturado”. Esta parte do programa da pesquisa foi desenvolvida durante o ano de 2018, no Laboratório de Engenharia Geotécnica e Geoambiental da Universidade do Estado de Illinois em Chicago (UIC) Chicago/US, e compreenderam, essencialmente, ensaios de adensamento, para avaliação da compressibilidade dos materiais e suas modificações frente ao ataque ácido. A escolha dos geomateriais para a segunda fase da pesquisa levou em consideração, além da necessidade de delimitar o estudo, o potencial técnico dos materiais para utilização na contenção de contaminantes.

As duas fases já descritas foram, por sua vez, divididas em 8 etapas, as quais são descritas na sequência e estão esquematizadas na Figura 10.

### **3.2 Programa experimental e variáveis**

Para alcançar os objetivos da pesquisa, e para efeitos de comparação, foram definidas as concentrações da solução de ácido sulfúrico utilizadas nas duas fases da pesquisa: 0,00 mol/L (água deionizada, com pH igual a 6,00), 0,01 mol/L (pH 2,00) e 1,00 mol/L (pH 0,00). A temperatura padrão de 25 °C foi adotada na condução de todos os ensaios desta pesquisa.

A definição destas concentrações levou em consideração, além dos valores encontrados na literatura, a imposição de condições de extrema acidez. 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) em uma faixa de pH entre 3 e 6, o que corresponde às condições naturais. Os autores também ressaltam a necessidade de estudos de solos sujeitos a contaminação em condições mais ácidas, com soluções contaminantes com pH inferiores a 1.

Figura 10 - Fluxograma das etapas da pesquisa.



As concentrações foram determinadas em base molar (mol/L) e calculadas com base na Equação 6, na qual a concentração em mol/L é a razão entre a massa do soluto pelo produto da massa molecular do soluto e o volume de diluição no solvente. As massas de soluto necessárias para a confecção das soluções contaminantes foram obtidas fixando-se a concentração desejada.

$$[\text{concentração}] = \frac{N. \text{mols}}{V} = \frac{\text{massa}}{MM. V(L)} \quad \text{Equação 6}$$

Os ensaios sobre amostras não-estruturadas (Fase 1) consistiram em avaliar o ataque ácido a partir do contato da solução com os diferentes materiais, em batelada, de forma individual, através da determinação e da análise da composição da fase sólida dos materiais. Os ensaios sobre amostras não-estruturadas foram planejados adotando-se como base inicial um projeto fatorial de duas variáveis (tipo de material e concentração do ácido), com quatro níveis para os materiais e três níveis para as concentrações de ácido, totalizando 12 combinações ou tratamentos, com três repetições, resultando em 36 testes em ordem aleatorizada, conforme apresentado no Quadro 1. Estes ensaios foram realizados entre os meses de abril e outubro de 2017.

Quadro 1 - Programa experimental dos ensaios sobre amostras não-estruturadas.

<b>Material</b>	<b>Concentração Ácido (mol/L)</b>	<b>Solo (g)</b>	<b>Solução (mL)</b>	<b>Razão</b>	<b>Repetição</b>	<b>Nº testes por material</b>	<b>Nº de testes total</b>
AFO	0,00/ 0,01/ 1,00	100	2000	1:20	3	9	36
CAU	0,00/ 0,01/ 1,00	100	2000	1:20	3	9	
BEN	0,00/ 0,01/ 1,00	100	2000	1:20	3	9	
SRB	0,00/ 0,01/ 1,00	100	2000	1:20	3	9	

Os ensaios sobre amostras estruturadas (Fase 2) permitiram testar os dois solos selecionados após a conclusão da Fase 1 (Caulim e Bentonita) e uma mistura entre eles, sob a ação das diferentes concentrações de ácido sulfúrico e compreenderam, basicamente, ensaios de adensamento vertical. A mistura (MIX) foi produzida adicionando-se ao caulim, 4% de bentonita em base seca, seguindo o que propuseram os trabalhos de Sharma e Reddy (2004) e Fan et al. (2014).

A partir das curvas de compactação, para a energia Normal, do Caulim, da Bentonita e da Mistura foram estabelecidas 3 umidades de compactação (e respectivos pesos específicos secos de diferentes estruturas de compactação) para cada material ensaiado, configurando assim uma terceira variável de controle, além dos diferentes geomateriais e dos 3 níveis de concentração de ácido sulfúrico. No Quadro 2 é apresentado o planejamento experimental da segunda fase da pesquisa, a partir de um delineamento fatorial em duas repetições, totalizando 42 ensaios de adensamento. Os 3 níveis de umidade de compactação foram ensaiados apenas

para o Caulim e a Mistura. A Bentonita foi ensaiada apenas na umidade ótima de compactação. Além dos ensaios de adensamento, também seguiram este planejamento o estudo dos efeitos do ataque ácido sobre as características de compactação e sobre os limites de Atterberg, assim como o estudo das modificações químicas, mineralógicas e morfológicas que utilizou as amostras oriundas dos ensaios de adensamento. Quadro 3 apresenta o panorama geral dos testes e análises realizados nas duas etapas da pesquisa. Estes ensaios foram realizados entre os meses de janeiro a agosto de 2018.

Quadro 2 - Programa experimental dos ensaios realizados sobre amostras estruturadas.

Material	Peso específico Seco (kN/m <sup>3</sup> )	Teor de Umidade (%)	Concentração de Ácido (mol/L)	Duplicatas	Nº testes por material	Nº total de testes
Bentonita (BEN)	13,70	30	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	6
Caulim (CAU)	13,60	27**	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	18
	13,80	29*	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	
	13,60	31***	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	
Mistura (MIX)	13,90	27**	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	18
	14,30	29*	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	
	13,90	31***	0,00/ 0,01/ 1,00	2	3	

\* Umidade ótima; \*\* 2% abaixo da umidade ótima; \*\*\* 2 % acima da umidade ótima.

### 3.3 Materiais

#### 3.3.1 Geomateriais

As amostras dos diferentes materiais de estudo (CAU, BEN, AFO e SRB) foram preparadas conforme NBR 6457 (ABNT, 1986). A determinação da composição granulométrica seguiu as normas ABNT (1995) e ASTM (2009). A caracterização das amostras, antes e depois do ataque ácido, foi realizada sob os pontos de vista físico, químico, mineralógico e morfológico.

Os resultados da caracterização completa dos geomateriais está apresentada no Capítulo 4 – Resultados e Discussões.



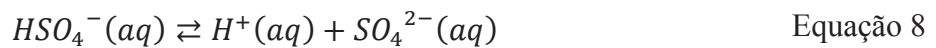
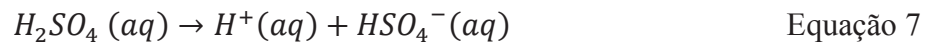
Quadro 3 – Panorama geral do programa experimental da pesquisa.

Etapa da Pesquisa	Tratamento	Ensaio	Amostras	Extrato	Avaliação	Análises/Ensaio										
Etapa 1	Ensaio Não-estruturados (FASE I)	Caracterização das amostras em seu Estado Puro	AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Física	Granulometria										
						Densidade real dos solos										
			AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Química	Fluorescência de Raios-X										
						Microscopia eletrônica de varredura com o uso de EDS										
			AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Mineralógica	Difração de Raios-X										
				Termogravimetria - TG e DSC												
				AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Morfológica	Microscopia eletrônica de varredura - MEV									
Etapa 2		Ensaio Não-estruturados AFO; CAU; BEN; SRB 0,00 mol/L; 0,01 mol/L; 1,00 mol/L		AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Física	Densidade real dos solos									
							Fluorescência de Raios-X									
					Microscopia eletrônica de varredura com o uso de EDS											
AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido			Mineralógica	Difração de Raios-X											
					AFO; CAU; BEN; SRB	Sólido	Morfológica	Microscopia eletrônica de varredura								
Etapa 3					CAU; BEN; MIX	Sólido	Física	Densidade real dos solos								
								Fluorescência de Raios-X								
							Microscopia eletrônica de varredura com o uso de EDS									
CAU; BEN; MIX		Sólido	Mineralógica		Difração de Raios-X											
					CAU; BEN; MIX	Sólido	Morfológica	Microscopia eletrônica de varredura								
Etapa 4		Ensaio Estruturados CAU; BEN; MIX 0,00 mol/L; 0,01 mol/L; 1,00 mol/L			CAU; BEN; MIX	Sólido	Física	Densidade real dos solos								
								Fluorescência de Raios-X								
							Microscopia eletrônica de varredura com o uso de EDS									
CAU; BEN; MIX	Sólido			Mineralógica	Difração de Raios-X											
					CAU; BEN; MIX	Sólido	Morfológica	Microscopia eletrônica de varredura								
Etapa 5							Geotécnica	Consolidação								
								Limites de Atterberg								
Compactação																
Condutividade hidráulica																
Etapa 6																
Etapa 7																
Etapa 8																

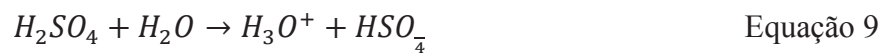


### 3.3.2 Ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) é uma substância incolor e viscosa, com uma densidade de 1,84 g/mL e com ponto de ebulição de 337 °C. É um dos ácidos capazes de doar mais de 1 mol de  $H^+$  por mol de ácido, ocorrendo em duas etapas: na primeira reação de ionização é completa (Equação ) caracterizando esse ácido como forte (eletrólito forte) e na segunda, o íon hidrogenossulfato ( $HSO_4^-$ ) é ionizado, na solução aquosa, de forma parcial (Equação ) (KOTZ et al., 2009).



A reação de hidratação do ácido sulfúrico é exotérmica. A reação consiste em formação de íons hidrônio, conforme Equação .



A atividade dos íons  $H^+$  em solução, pode ser quantificada pelo potencial hidrogeniônico ou potencial de hidrogênio (pH). Segundo Kotz et al. (2009), o pH de uma solução consiste no negativo do logaritmo na base 10 da concentração do íon  $H^+$  (Equação ), com valores variando de 0 a 14, fornecendo uma indicação sobre a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água.

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad \text{Equação 10}$$

Neste trabalho, foi utilizado o ácido sulfúrico para simular a ação de um contaminante sobre uma barreira impermeável. Para tanto, serão preparadas soluções onde o soluto é o ácido e o solvente é a água destilada. O ácido concentrado utilizado foi o ácido sulfúrico da Marca Merck®, de concentração de pureza informada de 95 – 97 % e densidade da solução concentrada de 1,84 g/cm<sup>3</sup>. A Massa Molar (MM) calculada do  $H_2SO_4$  é de 98,079 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.3.3 Equipamentos

Para os ensaios realizados sobre amostras não-estruturadas foi utilizado um agitador orbital horizontal. Para os ensaios sobre as amostras estruturadas foi utilizada uma câmara de consolidação da marca Humboldt<sup>®</sup>, modelo HM-2432. Outros equipamentos são detalhados no item 3.4.1 que apresenta os procedimentos metodológicos de cada ensaio.

## 3.4 Métodos

### 3.4.1 Ensaios sobre amostras não-estruturadas

#### 3.4.1.1 Ensaios de Batelada

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 realizados em triplicata. Os ensaios Não-estruturados consistiram em ensaios de batelada de contato dos geomateriais em isolado com solução contaminante conforme a Norma D4646 – 03 (ASTM, 2008) e metodologia de ensaios de dissolução realizados por Cama et al. (2002) e Bibi et al. (2014). Após os ensaios, foram realizadas diversas avaliações na fase sólida e líquida extraídas dos ensaios de batelada, por meio das avaliações, análises e ensaios que foram apresentados no Quadro 3.

Esta etapa da pesquisa foi realizada no Laboratório de Efluentes e Resíduos e Laboratório de Solos da UFFS - Campus Erechim-RS durante o primeiro semestre de 2017. Os procedimentos do ensaio de batelada seguiram os seguintes passos, também ilustrados na

Figura 11.

- a) Inserção das amostras de cada material em um balão de Erlenmeyer de 2000 mL, na proporção solo-solução 1:20 (EMBRAPA, 1997; ASTM, 2008);
- b) Agitação contínua horizontal, sob 215 rpm, durante 24 h e temperatura de  $22 \pm 5^\circ\text{C}$  (ASTM, 2008);
- c) Leitura do pH da condutividade elétrica pós ensaio;
- d) 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  $\mu\text{m}$  e separados para análise;
- e) Secagem do material sólido resultante, acondicionado em cápsulas de porcelana, em estufa a temperatura de 40 a 50 °C, até constância de massa.
  - f) Após, as amostras foram maceradas em cadinhos de porcelana até a obtenção de um material pulverulento;
  - g) Amostras acondicionadas em sacos plásticos devidamente vedados e identificados e separados para análise.

As fases sólidas obtida nos ensaios de batelada foram analisadas seguindo o planejamento experimental para avaliação das modificações da composição e morfologia das amostras, comparando sempre a amostra em seu estado puro e após o ataque ácido. Cada técnica e local em que foram realizadas as análises podem ser observados no Quadro 4. Os procedimentos relacionados a cada técnica encontram-se detalhados no item 3.4.3.

Quadro 4 - Técnicas de avaliação da fase sólida após os ensaios não-estruturados.

Técnica	Resposta	Local de realização
Fluorescência de raios-X (FRX),	Modificações na composição química	Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP
Difração de raios-X (DRX)	Modificações na composição mineralógica	
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Distribuição das fases, mudanças na composição geomorfológica	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - UPF
Densidade real dos sólidos	Densidade real	Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Laboratory – GAGEL, UIC Chicago/EUA

Figura 11 - Metodologia detalhada dos ensaios de batelada.



### 3.4.2 Ensaios sobre amostras estruturadas

#### 3.4.2.1 Ensaios de Adensamento

De forma geral, o ataque ácido observado nos ensaios de batelada provocou alterações químicas e mineralógicas nas partículas, da maior à menor variação, para o Solo Residual de Basalto, Bentonita, Caulim e Areia Fina Uniforme de Osório. As conclusões parciais feitas na primeira fase da pesquisa e que serviram de base para a continuidade dos estudos. Contudo, considerando os materiais coesivos para formação de uma barreira compactada, adotaram-se como materiais para a condução da segunda fase da pesquisa o Caulim e Bentonita. O caulim, por se tratar de um solo material comum e menos atacado pelo ácido foi escolhido, bem como a bentonita, que embora bastante atacada pela solução ácida, confere propriedades desejáveis para o tipo de aplicação que trata o estudo e principalmente capacidade de tamponamento da mistura.

Na segunda fase da pesquisa os ensaios de consolidação tiveram o objetivo de avaliar as mudanças na compressibilidade dos dois diferentes tipos de geomateriais selecionados e da mistura entre eles, nas mesmas concentrações da solução ácida utilizadas nos ensaios realizados sobre amostras não-estruturadas.

Somados aos ensaios de adensamento, também para as mesmas concentrações de ácido, foram avaliadas as variações dos Limites de Atterberg (este no estado não estruturado), das características de compactação e da condutividade hidráulica, a fim de complementar o entendimento através de correlações entre os parâmetros obtidos.

Previamente à condução dos ensaios, as amostras de Caulim e Bentonita foram secas ao ar e em estufa a 105 °C até atingirem a umidade higroscópica (1-3 %) e então passadas em peneira de 2,0 mm (ABNT, 2016). A moldagem dos corpos de prova para os ensaios de adensamento foi realizada conforme densidade e umidade de moldagem das amostras e ocorreu a partir da curva de compactação de cada material e da mistura. Os pesos específicos secos e tores de umidade adotados nos ensaios de adensamento corresponderam aos pontos sobre a respectiva curva de compactação de cada solo, conforme pode ser visto da

Figura 12 a Figura 14, buscando simular diferentes estruturas (Fan et al., 2014): um correspondente à umidade ótima, um ponto no ramo seco e um ponto no ramo úmido.

A energia Proctor Normal de 0,6 J/cm<sup>3</sup> (ABNT, 1986) foi adotada para o caulim (Figura 12) e bentonita (Figura 13) e a energia de 0,8 J/cm<sup>3</sup> (Humboldt, 2003) para a mistura (Figura 14). A diferença entre as energias de compactação ocorreu em função da

limitação da quantidade de material disponível para a condução de todos os ensaios. As curvas de compactação dos solos e da mistura avaliadas nesta pesquisa apresentaram formato de sino. Por este motivo, simulando a estrutura floculada e dispersa, o caulim e a mistura foram ensaiados ambos com umidade 27 % e 31 % e densidades de  $13,6 \text{ kN/m}^3$  e  $13,9 \text{ kN/m}^3$ . A umidade ótima e densidade seca máxima do caulim e da mistura adotadas nos ensaios foi de 29 % e  $13,8 \text{ kN/m}^3$  e  $14,3 \text{ kN/m}^3$ . A bentonita foi ensaiada apenas na umidade ótima e densidade máxima seca que foi de 30% e  $13,7 \text{ kN/m}^3$ , respectivamente.

Figura 12 - Curvas de compactação do Caulim (CAU).

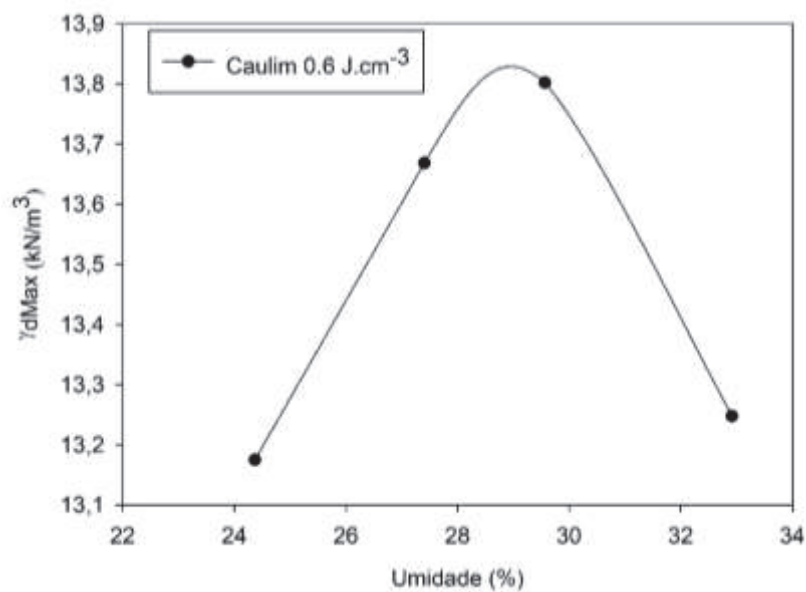


Figura 13 - Curvas de compactação do Bentonita (BEN).

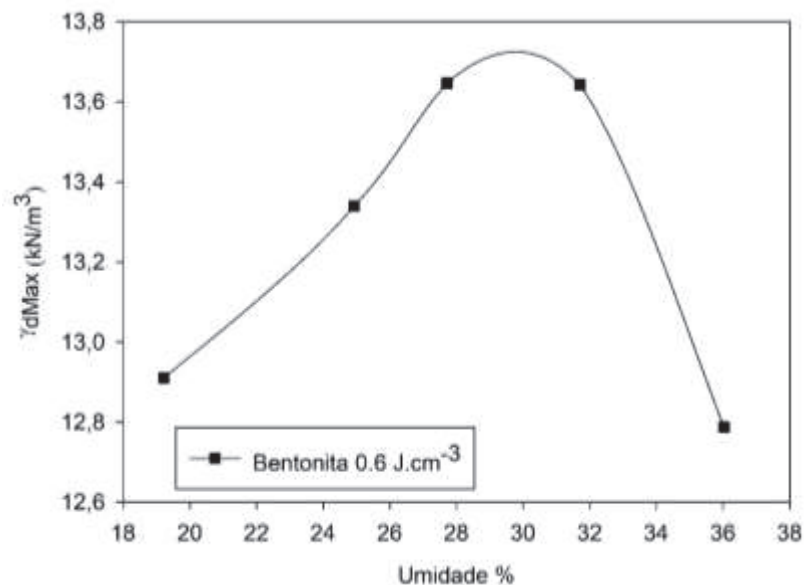
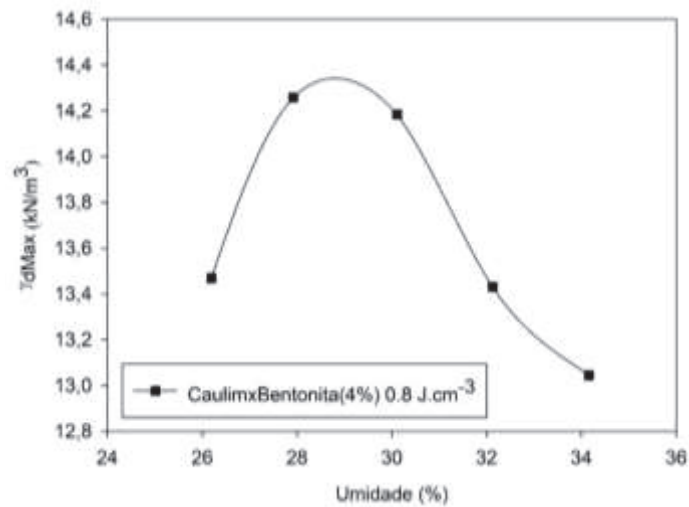




Figura 14 - Curvas de compactação do Mistura (MIX).

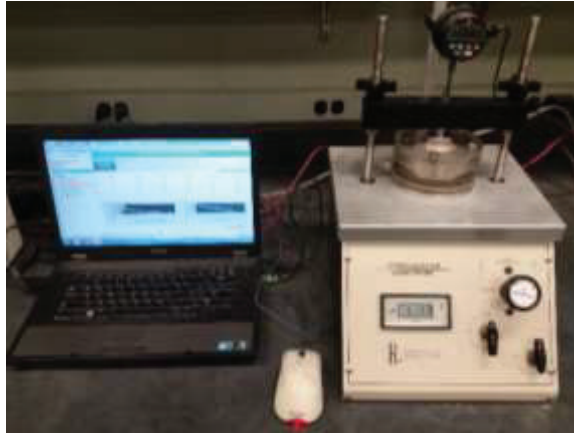


Os ensaios de adensamento foram de acordo com a norma D2435M ASTM (2007). Foram utilizadas 4 câmaras de consolidação pneumática da marca Humboldt®, modelo HM-2432 (Figura 15). A sequência de carregamento seguiu os incrementos 12, 24, 48, 96, 192, 383, 766 e 1532 kPa e a sequência de descarregamento seguiu as pressões 766, 383, 192, 96, 48, 24 e 12 kPa. Não foi realizado recarregamento. As amostras foram moldadas em cilindros de dimensões médias de 6,30 cm de diâmetro e 2,54 cm de altura. Foi utilizado papel filtro em contato com as pedras porosas nas duas faces livres de contato de cada amostra. As concentrações das soluções preparadas a partir da diluição do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram de 0,00 mol/L (pH ~ 6,5), 0,01 mol/L (pH 2) e 1,00 mol/L (pH 0).

As respostas ou resultados obtidos indicam o comportamento de compressibilidade dos geomateriais sob ataque ácido. A primeira determinação após execução dos ensaios foi o C<sub>c</sub> e C<sub>d</sub> e feita conforme metodologia apresentada em Holtz et al. (2011). O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é considerado um ácido forte e se ioniza totalmente quando disperso em água, assim o pH calculado foi confirmado em medições diretas nas soluções ácidas. A solução produzida foi utilizada na condução de todos os testes inundando os poros da amostra com o contaminante imediatamente antes da realização do ensaio e inserida dentro da câmara de consolidação. Os ensaios duraram em média 15 dias cada. Os resultados analisados da compressibilidade dos geomateriais e misturas sob ataque ácido foram o índice de compressão (C<sub>c</sub> - 1/kPa) e índice de descarregamento (C<sub>d</sub> - 1/kPa), e a condutividade hidráulica (k - m/s), determinada indiretamente, também seguindo a metodologia apresentada em Holtz et al. (2011). A k (m/s) é medida indiretamente conforme o fluido dos poros da argila vai se dissipando e decresce

conforme acréscimos de carregamentos e foi obtida, também, seguindo o descrito em Holtz et al. (2011).

Figura 15 – Câmara de consolidação automatizada utilizada nos ensaios.



A fase sólida oriunda dos corpos de prova submetidos aos ensaios foi preservada e analisada para avaliação das modificações quanto à composição química, mineralógica e morfológica das amostras, antes e após o ataque ácido. Cada técnica e o local em que foram realizadas as análises podem ser conferidos no Quadro 5. A metodologia de cada técnica encontra-se detalhada no item 3.4.3. Os parâmetros de controle das características físicas e geotécnicas das amostras dos ensaios de consolidação podem ser conferidos no Apêndice deste documento.

Quadro 5 - Técnicas de avaliação da fase sólida após os ensaios sobre amostras estruturadas.

<b>Técnica</b>	<b>Resposta</b>	<b>Local de realização</b>
Fluorescência de raios-x (FRX)	Modificações na composição química	Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP
Difração de raios-x (DRX)	Modificações na composição mineralógica	
Análise Termogravimétrica (TG)	Modificações na composição mineralógica	Laboratório para análise de termogravimetria: LaMAC - UFAM
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Distribuição das fases, mudanças na composição morfológica	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - UPF



### 3.4.2.2 Limites de Atterberg

Os ensaios de Limites de Atterberg foram realizados de acordo com a norma D4318 ASTM (2017), em triplicata, nas mesmas condições que os demais ensaios sobre amostras estruturadas (CAU, BEN e MIX) e contaminação ácida 0,00 mol/L (pH ~ 6,5), 0,01 mol/L (pH 2) e 1,00 mol/L (pH 0), totalizando, ao todo, 54 ensaios. O Quadro 6 mostra o planejamento dos ensaios realizados na investigação dos Limites de Atterberg.

Quadro 6 - Planejamentos de investigação do comportamento dos Limites de Atterberg.

Material	Teste	Solução Ácida (mol/L)	Nº de testes	Tipo de Solo	Replicatas	Nº total de testes
Bentonita (BEN) Caulim (CAU) Mistura (MIX)	Limite de Liquidez	0,00	3	3	3	54
		0,01				
		1,00				
	Limite de Plasticidade	0,00	3	3	3	
		0,01				
		1,00				

### 3.4.2.3 Ensaios de Compactação

Os ensaios de compactação foram realizados segundo descrito em Humboldt (2003), em duplicata, para os materiais (CAU, BEN e MIX) e contaminação ácida 0,00 mol/L (pH ~ 6,5), 0,01 mol/L (pH 2) e 1,00 mol/L (pH 0). O Quadro 7 mostra o planejamento dos ensaios realizados na investigação dos ensaios de Compactação. A energia de compactação orienta as partículas do solo de floculada para dispersa, diminuindo os espaços entre as partículas; a curva de saturação corresponde ao lugar geométrico dos valores de umidade e densidade onde o solo está saturado, ou seja, seus vazios preenchidos por água (MITCHELL; SOGA, 2005).

Quadro 7 - Planejamento da investigação do comportamento dos ensaios de Compactação.

Material	Teste	Solução Ácida (mol/L)	Nº de testes	Tipo de Solo	Replicatas	Nº total de testes
Bentonita (BEN) Caulim (CAU) Mistura (MIX)	Ensaio de Compactação - HMCM	0,00	3	3	2	18
		0,01				
		1,00				
		0,00	3	3	2	
		0,01				
		1,00				
		0,00	3	3	2	
		0,01				
		1,00				

#### **3.4.2.4 Condutividade hidráulica**

A condutividade hidráulica nesta pesquisa foi obtida através de duas metodologias. Uma delas indireta, seguindo a norma D2435M ASTM (2007), a partir do cálculo teórico da dissipação da pressão na água dos poros durante os estágios de carregamento realizados nos ensaios de adensamento. Estas determinações seguiram o mesmo delineamento experimental executado para os ensaios de adensamento (ver Quadro 2). O tempo médio de ensaios foi de 15 dias.

A outra forma de determinação direta da condutividade hidráulica foi através de ensaios triaxiais (parede flexível) atendendo a norma D5084 ASTM (2003). Foram executados 3 corpos de provas: (a) uma amostra de caulim moldada na umidade ótima de compactação e percolada inicialmente com água e depois com a solução de ácido sulfúrico de 1 mol/L; (b) uma amostra da mistura (caulim + 4% bentonita) moldada na umidade ótima de compactação e percolada, inicialmente, com água e depois com a solução de ácido sulfúrico de 0,01 mol/L e (c) uma amostra da mistura (caulim + 4 % bentonita) moldada no ramo úmido da curva de compactação, percolada inicialmente com água e depois com a solução de ácido sulfúrico de 0,01 mol/L. A tensão de confinamento ( $\sigma_c$ ) das amostras foi de 5 psi e o gradiente hidráulico ( $i$ ) adotado para os ensaios foi de 60, conforme estudo prévio realizado para o caulim. O tempo médio de ensaios foi de 30 dias.

#### **3.4.3 Avaliação das modificações nas características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas**

##### **3.4.3.1 Densidade real dos solos**

Os resultados de densidade real de solos foram realizados com amostras obtidas após os Ensaios Não-Estruturados. Os testes foram realizados em triplicata na UIC em Chicago pelo método de sucção descrito na ASTM (2006) D854-14. O Quadro 8 mostra o planejamento dos ensaios realizados na investigação dos ensaios densidade dos solos analisados na pesquisa.

### 3.4.3.2 Análises Térmicas (TG/DTG/DSC)

As amostras referentes a caracterização dos materiais da pesquisa (Item 4.1 dos Resultados) e que pertencem aos ensaios Não-Estruturados foram analisadas no Laboratório de Materiais da Amazônia (LaMAC) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC). Foi utilizado o equipamento de análise termogravimétrica/derivada da termogravimetria/calorimetria exploratória diferencial (TG/DTG/DSC) da marca TA Instruments®, modelo SDT-Q600 V 20.9 Build 20, para análise térmica em atmosfera inerte ou oxidante até 1400 °C. Foi utilizado atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a taxa de 30 mL/min em câmara com escape dos gases. A quantidade de amostras tomadas para os ensaios foi na ordem de 10 mg. A elevação da temperatura se deu na taxa de 10 °C/min até a temperatura máxima de 1000 °C. As amostras não sofreram tratamento antes dos ensaios, sendo que foram utilizadas em pó, conforme obtido após maceração, apresentado nos métodos de obtenção da amostra neste trabalho. Os eventos foram analisados no *software* fornecido gratuitamente pela TA Instruments.

Quadro 8 - Planejamento da investigação dos ensaios de densidade real dos solos.

Material	Gravidade Específica	Solução Ácida (mol/L)	Nº de testes	Replicatas	Nº total de testes
Caulim (CAU)	Método Sucção	Estado Puro	4	3	48
		0,00			
		0,01			
		1,00			
Bentonita (BEN)		Estado Puro	4	3	
		0,00			
		0,01			
		1,00			
Areia Fina de Osório (AFO)		Estado Puro	4	3	
		0,00			
		0,01			
		1,00			
Solo Residual de Basalto (SRB)	Estado Puro	4	3		
	0,00				
	0,01				
	1,00				

### 3.4.3.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para quantificar os principais minerais e elementos químicos presentes na amostra, permitindo a verificação de alterações na composição química

nas amostras ensaiadas sob ataque ácido da Fase 1 e 2. As amostras dos Ensaio Não-Estruturados foram analisadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo (USP), em um espectrômetro de fluorescência de raios-x sequencial S8 Tiger - Bruker (comodato, Oregon Labware). As amostras dos Ensaio Estruturados foram analisadas pelo Laboratório de Análise e Identificação de Materiais – LAIM do Centro Tecnológico de Pedras da Universidade de Passo Fundo (CTPedras/UPF) em equipamento S2 - Ranger – Bruker.

#### **3.4.3.4 Difratoograma de Raio-X (DRX)**

O DRX é uma técnica aplicada na identificação de fases cristalinas dos materiais e na quantificação de propriedades estruturais, como a deformação, tamanho e orientação dos cristalitos e a composição química (TONEY, 1992). A técnica de DRX permitiu analisar a estrutura cristalina das fases que compõem os materiais, auxiliando na verificação de modificações na composição química e mineralógica das amostras ensaiadas sob ataque sulfúrico da Fase 1 e 2. As amostras de ambos os tipos de ensaios foram analisadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo (USP), através do método do pó em um difratômetro de raios-x, marca Bruker, modelo D8 Endeavor, com detector sensível à 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) e do Crystallography Open Database (COD).

#### **3.4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)**

A técnica de MEV é utilizada para avaliar a distribuição das fases e as possíveis mudanças na composição morfológica dos materiais ensaiados sob ataque ácido. A análise de MEV realizada para ambos os testes e analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Parque Científico e Tecnológico da UPF. Foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (W ou LaB6), Marca Shhimadzu, modelo Vega 3, com Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS), para determinação semiquantitativa da composição química das amostras. Através desta técnica foi possível analisar a estrutura e morfologia das partículas e concluir, ao nível microscópico, sobre a flocculação das partículas.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A apresentação e discussão dos resultados inicialmente aborda a caracterização dos geomateriais investigados. Após, são abordados, em sequência, os resultados referentes às alterações produzidas pelo ataque ácido aos geomateriais, na forma pura e em misturas, nos estados não estruturado e estruturado.

### **4.1 Caracterização dos materiais**

#### **4.1.1 Caulim**

O caulim foi adquirido de uma fornecedora de produtos minerais localizada no município de Pântano Grande, Rio Grande do Sul, região sul do Brasil.

O caulim utilizado nesta pesquisa é comercialmente conhecido como “caulim rosa” e segundo o sistema unificado de classificação de solos - SUCS (ASTM, 1993), é classificado como ML (silte inorgânico de baixa plasticidade). De acordo com a NBR 6502 (ABNT, 1995), o caulim é um material argiloso composto por uma elevada quantidade do argilomineral caulinita. Por sua vez, a mesma norma também exprime que a caulinita é um aluminossilicato hidratado pertencente ao grupo das canditas, caracterizado por uma estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas e físico-químicas, além dos parâmetros granulométricos e de compactação do caulim.

A caracterização química foi realizada através de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Nela, buscou-se investigar as propriedades químicas do material como a composição de óxidos e os elementos químicos que compõem a amostra. A Tabela 2 apresenta a proporção de óxidos e elementos do Caulim (CAU) utilizado nesta pesquisa. Os valores referentes a composição elementar foram obtidos por conversão. Pode-se observar que os principais óxidos presentes nas amostras são o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), com 35,80 %, e a sílica ( $SiO_2$ ), com 47,40 %. O restante,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ , e  $Fe_2O_3$  apresentaram, cada um, porcentagens inferiores a 1%. A perda ao fogo foi de 14,20 %. Já os elementos mais presentes são o Si, com 22,16 %, Al, com 18,65 %, e, indicando a parte orgânica, o O, com 53,13%, e C, com 3,87 %.

Tabela 1 - Parâmetros de caracterização do Caulim – CAU Estado Puro.

<b>Parâmetros de Caracterização</b>	<b>Valor</b>
Gravidade específica, $G_s$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,67
Umidade Natural (%)	6,24
Umidade Higroscópica (%)	3,56
Limite de Liquidez, LL (%)	44
Limite de Plasticidade, LP (%)	32
Índice de Plasticidade, IP (%)	12
Peso Específico Seco Máx. NBR 7182/86 ( $\text{kN}/\text{m}^3$ )	13,70
Umidade Ótima de Comp. NBR 7182/86 (%)	30,00
Peso Específico Seco Máx. HMCT ( $\text{kN}/\text{m}^3$ )	14,20
Umidade Ótima de Comp. HMCT (%)	30,00
Argila, 0,000 a 0,002 mm (%)	35
Silte, 0,002 a 0,060 mm (%)	58
Areia Fina, 0,060 a 0,200 mm (%)	7
Areia Média, 0,200 a 0,600 mm (%)	0,2
Areia Grossa, 0,600 a 2,000 mm (%)	-
Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,32
pH (água)	6,71

A caracterização mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X (DRX) e Análise Térmogravimétrica (TG/DTG/DSC). A DRX é uma técnica aplicada na identificação de fases cristalinas dos materiais e na quantificação de propriedades estruturais, como a deformação, tamanho e orientação dos cristalitos e a composição química (TONEY, 1992). A fim de caracterizar a amostra de caulim, foi realizado ensaio de DRX na amostra pura, sem tratamento, apenas seca. O resultado obtido corrobora o obtido com a análise de FRX, pois apresenta na sua composição molecular óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na forma de quartzo, o argilomineral caulinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), muscovita  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , na forma mineral de filossilicato, e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), na forma de mineral tectossilicato, além da presença de potássio e alumínio. A Tabela 3 apresenta a composição mineralógica da amostra pura. A Figura 16 apresenta o resultado analítico do ensaio de DRX para o caulim sem tratamento.

A caracterização mineralógica se deu ainda pela Termogravimetria (TG), com Análise Térmica Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 17 apresenta os resultados de TG/DTG e a Figura 18 os resultados de TG/DSC para o caulim em seu estado puro.

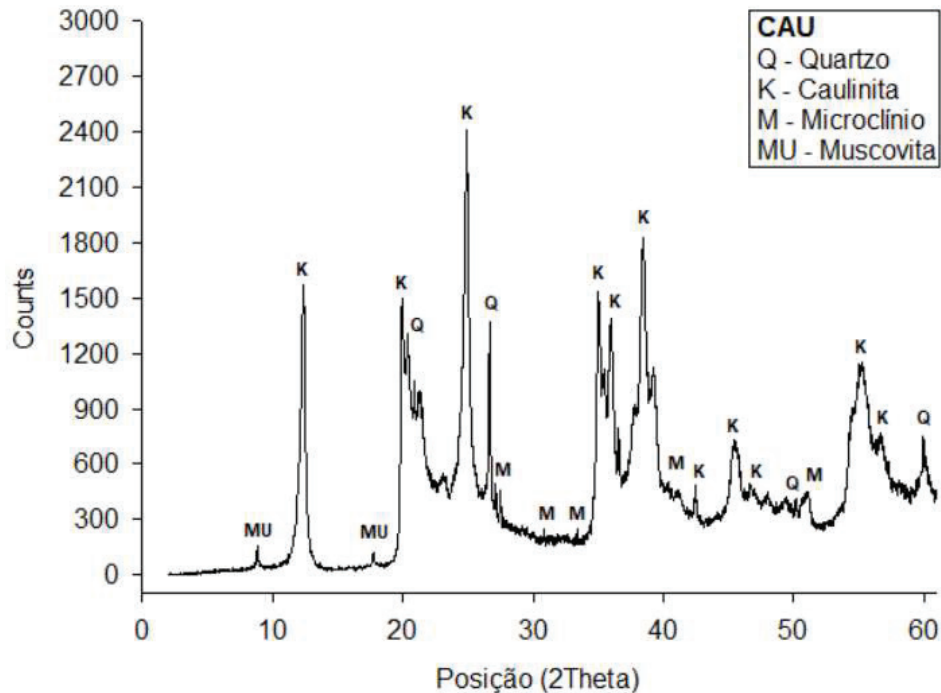
Tabela 2 - Proporção de óxidos e elementos do Caulim – CAU Estado Puro.

<b>Óxidos</b>	<b>CAU Pura (%)</b>	<b>Elementos</b>	<b>CAU Pura (%)</b>
Na <sub>2</sub> O	<0,001	Na	0,001
MgO	0,142	Mg	0,086
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,800	Al	18,947
SiO <sub>2</sub>	47,400	Si	22,158
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,020	P	0,009
SO	0,081	S	0,032
Cl	<0,001	Cl	0,001
K <sub>2</sub> O	0,845	K	0,701
CaO	0,111	Ca	0,079
TiO <sub>2</sub>	0,154	Ti	0,092
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,001	V	0,001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	Cr	0,001
MnO	0,014	Mn	0,011
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,170	Fe	0,818
CuO	<0,001	Cu	0,001
ZnO	<0,001	Zn	0,001
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	As	0,001
SrO	<0,001	Sr	0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	Y	0,001
ZrO <sub>2</sub>	<0,001	Zr	0,001
BaO	0,053	Ba	0,047
CoO	<0,001	Co	0,001
Rb <sub>2</sub> O	<0,001	Rb	0,001
Perda ao Fogo	14,200	Oxigênio (O)	53,136
		Carbono (C)	3,875

Tabela 3 - Composição mineralógica do Caulim – CAU Estado Puro.

<b>Amostra</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Nome do Composto</b>
CAU Pura	SiO <sub>2</sub>	Quartzo
	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	Caulinita
	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Microclínio
	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Muscovita

Figura 16 - Resultado analítico de DRX do Caulim – CAU Estado Puro.



A análise termogravimétrica apresentou considerável perda de massa, sendo a perda mais acentuada, de 7,90%, registrada na temperatura de 503,45°C. A diferença entre a massa inicial e final foi de 13,15%. Segundo Santos (1989), as transformações térmicas que a caulinita sofre com o aquecimento passam pela perda de água livre e água adsorvida a 100 °C.

Verifica-se que na temperatura de 450°C inicia-se a reação de desidroxilação da caulinita, com término na temperatura de, aproximadamente, 600°C, temperatura essa que pode ser verificada na posição do pico endotérmico no gráfico de DSC (Figura 18), com início do pico endotérmico na temperatura de 433,34°C e final na temperatura 563,95°C. Nestas condições, forma-se a metacaulinita (metacaulim), que é amorfa, porém com alguma estrutura residual, perceptível ao ensaio de DRX, que mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original (COMEFORO et al., 1948).

O resultado de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresentado na Figura 18 mostra a variação de entalpia medida pela diferença de potencial de entrada, uma com o material de interesse e outro de referência. De acordo com Grim e Rowland (1942), as diferenças entre termogramas de caulinita bem e mal cristalizadas podem ser verificadas. A caulinita bem cristalizada não tem água entre as camadas estruturais, portanto, quando previamente seca, não apresenta pico endotérmico a 110 °C, exatamente como na amostra ensaiada nesta pesquisa. O pico de desidroxilação é agudo e intenso como o observado, no



qual o íon  $\text{OH}^-$  estrutural é liberado na transformação da caulinita em metacaulinita, superpondo-se ao pico endotérmico de quartzo e das bandas de desidroxilação de mica, muscovita, o que impede a detecção deste e torna o método inferior à DRX.

Figura 17 - Ensaio de TG e DTG do Caulim – CAU Estado Puro.

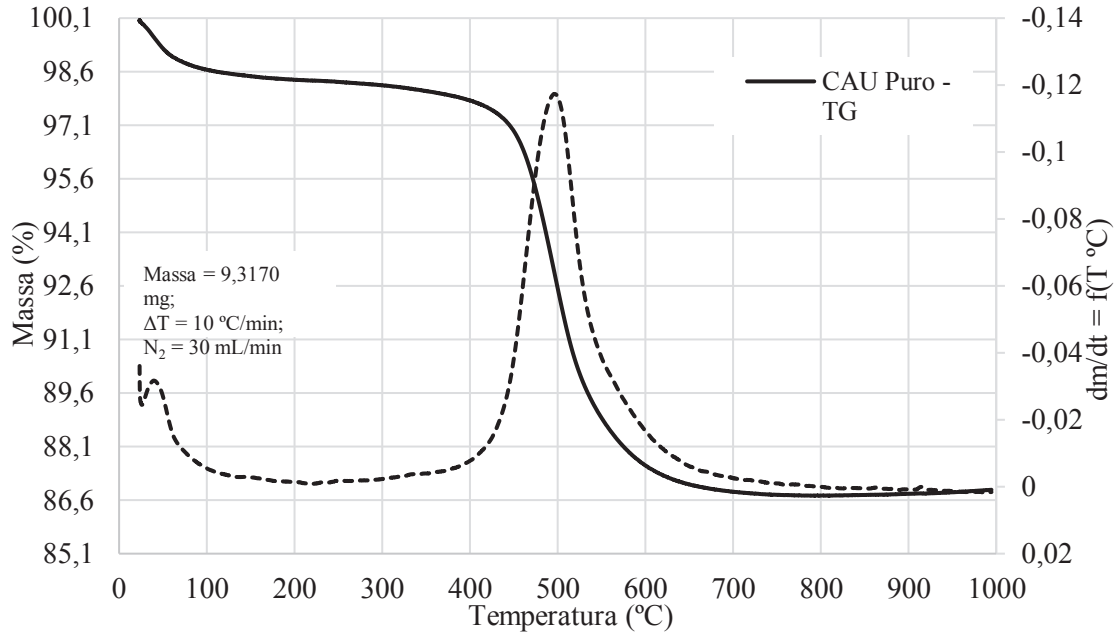
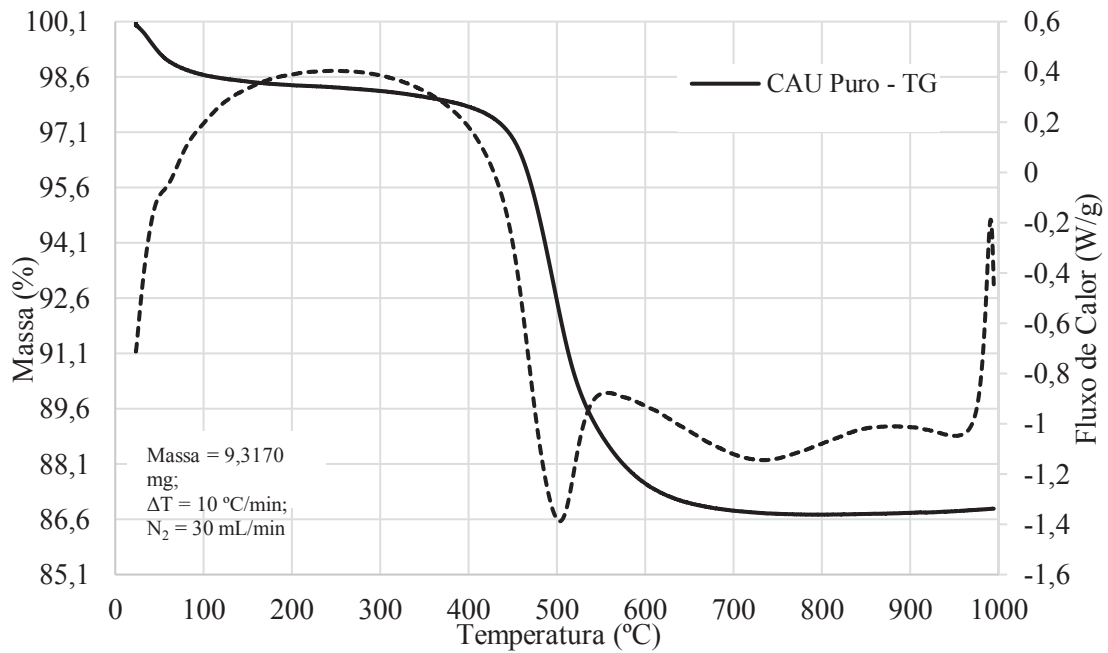


Figura 18 - Ensaio de TG e DSC do Caulim – CAU Estado Puro.



Após a desidroxilação, a linha de base é ascendente até a região do pico exotérmico, que ocorre entre 970°C e 980°C. Nesta pesquisa, para o caulim, este pico exotérmico foi observado na temperatura de 991,20°C. A caulinita bem cristalizada apresenta pequeno pico endotérmico antes do exotérmico, pico esse que é característico de uma caulinita bem cristalizada (GRIM e ROWLAND, 1942).

#### 4.1.2 Bentonita

A argila de característica bentonítica possui coloração branca devido à pouca presença de óxidos de ferro e foi obtida de um fornecedor de minérios (UMMIO Indústria de Minérios Ltda.) em Soledade, no estado da Paraíba. Conforme o sistema SUCS (ASTM, 1993), é classificada como CH (argila inorgânica de alta plasticidade) e os argilominerais predominantes são a caulinita e a montmorilonita, esta última do grupo das esmectitas, as quais são aluminossilicatos do tipo 2:1, cujas lamelas são compostas por duas camadas tetraédricas, e uma octaédrica, cujas propriedades policatiônicas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^{2+}$ ) estão presentes neste tipo de geomaterial encontrado nas jazidas da região nordeste do Brasil. A bentonita utilizada neste estudo não foi ativada com solução sódica concentrada. A Tabela 4 apresenta os principais parâmetros de caracterização da bentonita.

A composição química disponibilizada pelo fornecedor consistia em: 62,64% de anidrido silício ( $\text{SiO}_2$ ); 21,42% de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 0,02% de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 3,17% de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ); 2,16% de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ); 0,85% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ); 1,70% de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ); 0,02% de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e 8,02% de perda ao fogo.

A fim de obter a caracterização própria do material estudado foi realizada análise química de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). A Tabela 5 apresenta a proporção de óxidos e de elementos presentes na bentonita pura utilizada nesta pesquisa. Os valores da análise elementar foram obtidos por conversão.

Pode-se observar que os principais óxidos presentes nas amostras são a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com 46,50%, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com 31,40% e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com 2,62%. Os compostos restantes,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , apresentaram, cada um, porcentagens inferiores a 1%. A perda ao fogo na determinação de óxidos foi de 14,50%. Já os elementos mais presentes foram o Si, com 21,74%, e o Al, com 16,62%.

Tabela 4 - Parâmetros de caracterização da Bentonita – BEN (Estado Puro).

<b>Parâmetros de Caracterização</b>	<b>Valor</b>
Gravidade específica, $G_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,68
Umidade Natural (%)	7,28
Umidade Higroscópica (%)	6,62
Limite de Liquidez, LL (%)	193
Limite de Plasticidade, LP (%)	36
Índice de Plasticidade, IP (%)	157
Peso Específico Seco Máximo NBR 7182/86, (kN/m <sup>3</sup> )	14,00
Umidade Ótima de Compavtação NBR 7182/86 (%)	30,00
Peso Específico Seco Máximo HMCT, (kN/m <sup>3</sup> )	14,12
Umidade Ótima de Compactação HMCT (%)	31,00
Argila, 0,000 a 0,002 mm (%)	50,42
Silte, 0,002 a 0,060 mm (%)	46,17
Areia Fina, 0,060 a 0,200 mm (%)	3,41
Areia Média, 0,200 a 0,600 mm (%)	-
Areia Grossa, 0,600 a 2,000 mm (%)	-
Relação SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,48
pH (água)	8,66

A caracterização mineralógica da bentonita foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) e por Termogravimetria (TG/DTG/DSC). A análise por DRX foi realizada sobre amostra pura, sem tratamento, apenas seca.

O resultado obtido na DRX corrobora o obtido pela FRX, pois apresenta na sua composição molecular óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), na forma de quartzo, o argilomineral alumínio caulinita (Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>), muscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>), na forma mineral de filossilicato, microclínio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), na forma de mineral tectossilicato, acusando a presença de potássio e alumínio, e provavelmente em menor proporção calcita (CaCO<sub>3</sub>) e hidrobiotita (KMgAlSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O). A Tabela 6 apresenta a composição mineralógica da amostra pura. A Figura 19 apresenta o resultado analítico do ensaio de DRX para a bentonita sem tratamento (Estado Puro).

A caracterização mineralógica foi também realizada através do ensaio de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 20 e a Figura 23 apresentam os resultados de TG, DTG e DSC para a bentonita em seu estado puro.

Tabela 5 - Proporção de óxidos e elementos da Bentonita – BEN Estado Puro.

<b>Óxidos</b>	<b>BEN Pura (%)</b>	<b>Elementos</b>	<b>BEN Pura (%)</b>
Na <sub>2</sub> O	0,797	Na	0,244
MgO	0,981	Mg	0,592
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,400	Al	16,618
SiO <sub>2</sub>	46,500	Si	21,737
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,051	P	0,022
SO <sub>3</sub>	0,032	S	0,013
Cl	0,129	Cl	0,129
K <sub>2</sub> O	1,240	K	1,029
CaO	1,170	Ca	0,836
TiO <sub>2</sub>	0,358	Ti	0,215
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,001	V	0,446
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,013	Cr	0,009
MnO	0,012	Mn	0,009
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,620	Fe	1,833
CuO	<0,001	Cu	0,001
ZnO	<0,001	Zn	0,001
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	As	0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	Y	0,001
ZrO <sub>2</sub>	0,018	Zr	0,013
BaO	0,046	Ba	0,041
CoO	<0,001	Co	0,001
Rb <sub>2</sub> O	<0,001	Rb	0,001
Perda ao Fogo	14,500	Oxigênio (O)	52,453
		Carbono (C)	3,957

Tabela 6 - Composição química do Bentonita - BEN Estado Puro.

<b>Amostra</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Nome do Composto</b>
	SiO <sub>2</sub>	Quartzo
	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	Caulinita
BEN Pura	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Microclínio
	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	Muscovita
	CaCO <sub>3</sub>	Calcita
	KMgAlSiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Hidrobiotita

Figura 19 - Resultado analítico de DRX da Bentonita – BEN Estado Puro.

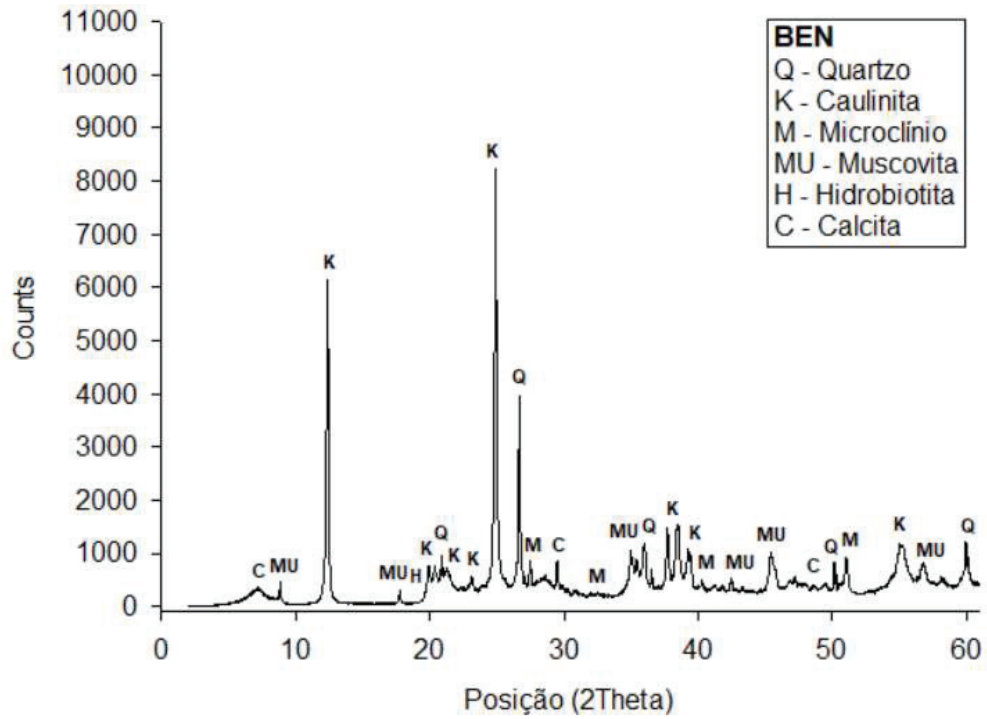
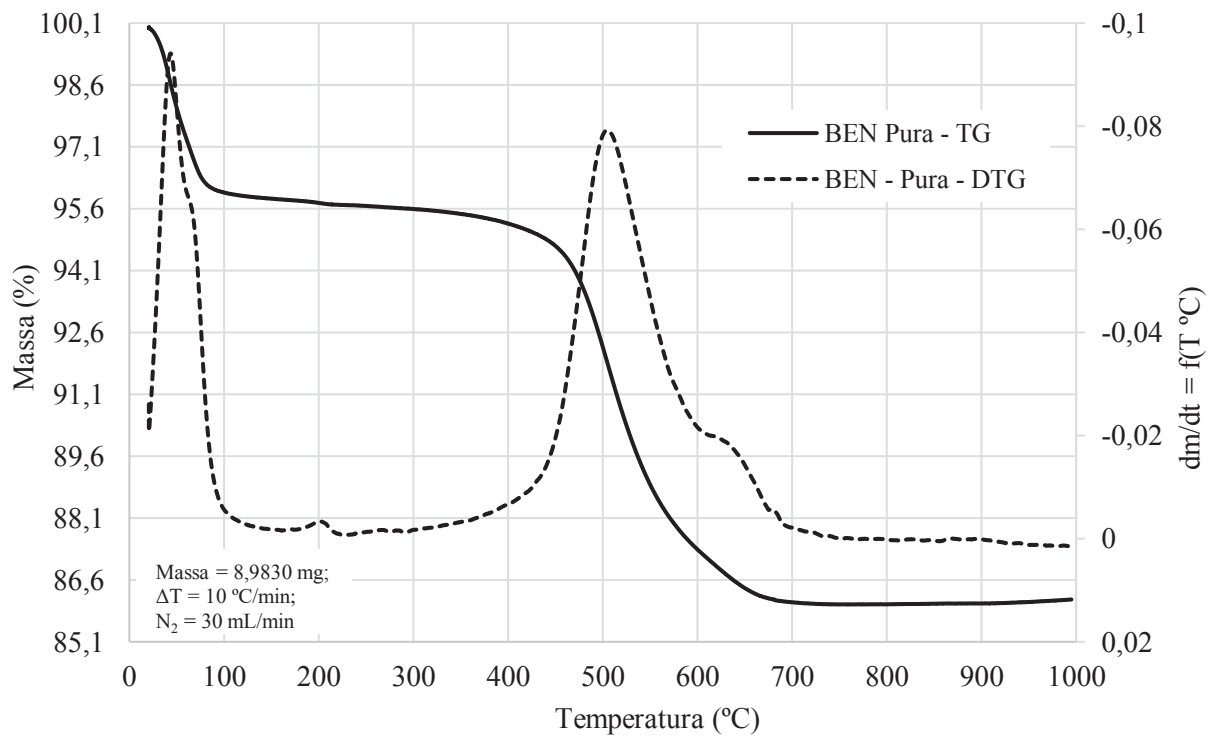
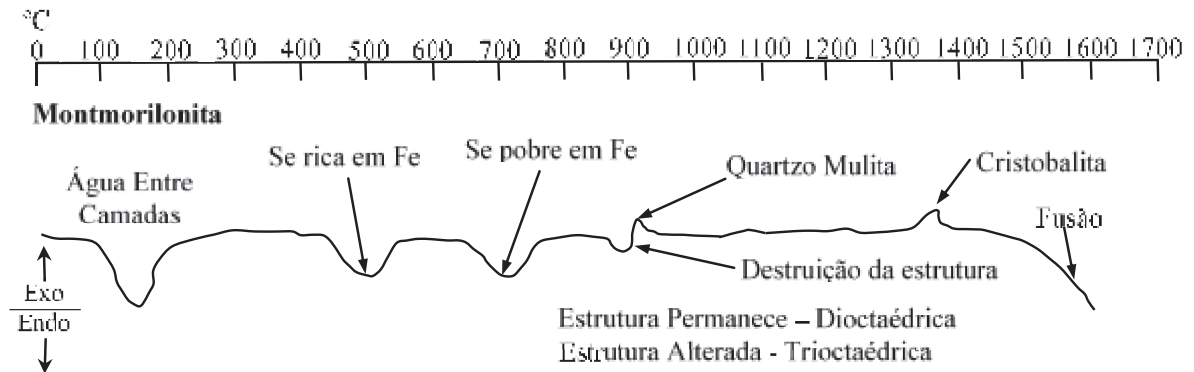


Figura 20 - Ensaio de TG e DTG da Bentonita – BEN Pura.



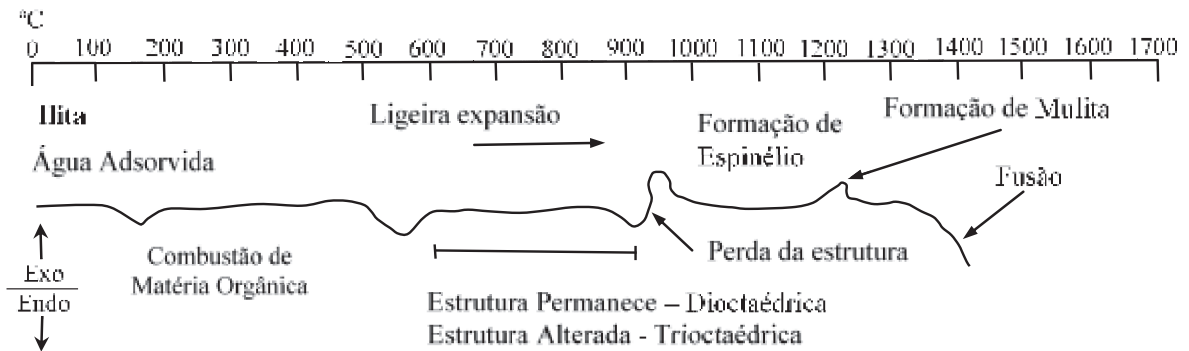
A análise termogravimétrica da bentonita em seu estado puro indicou considerável perda de massa, sendo a perda máxima de massa (9,51%) registrada na temperatura de 530°C. A diferença entre as massas inicial e final foi de 13,88%. A Figura 21 e a Figura 22, adaptadas de Santos (1989), mostram os picos de entalpia de um termograma típico para os argilominerais que podem ser encontrados na bentonita, a montmorilonita e a illita, respectivamente.

Figura 21 - Picos de energia para a montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Santos (1989).

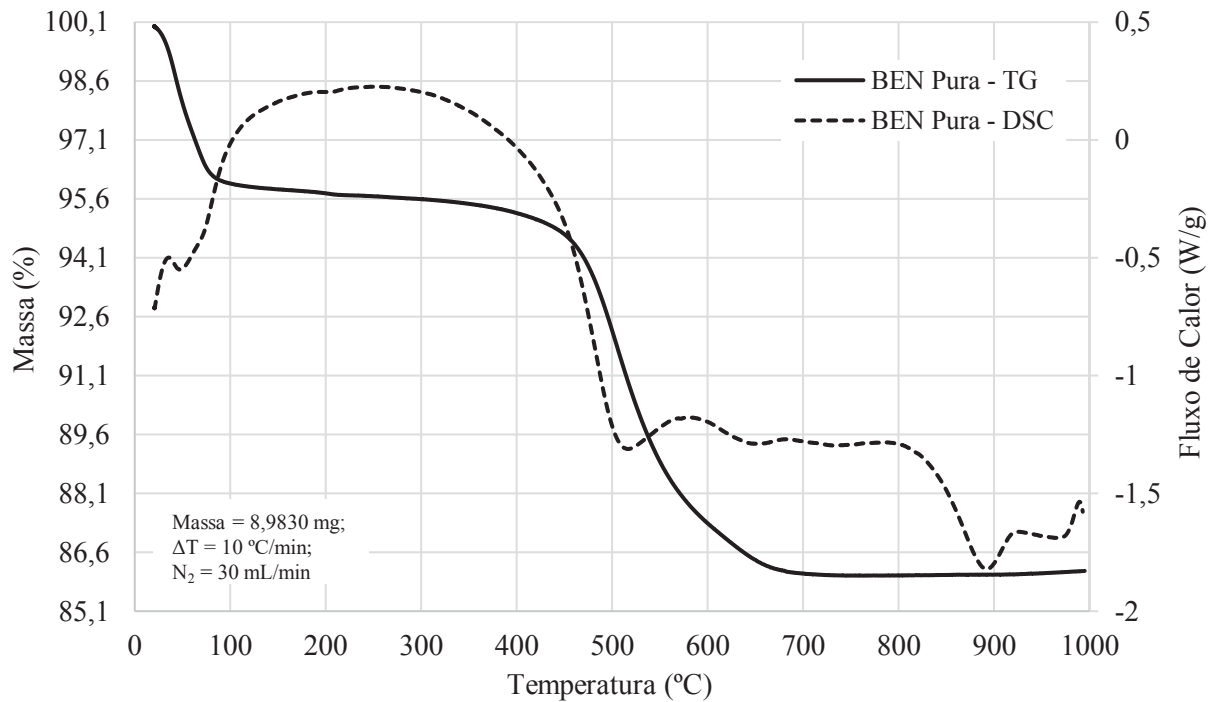
Figura 22 - Picos de energia para a illita.



Fonte: Adaptado de Santos (1989).

Segundo Santos (1989), à temperatura de 450°C inicia-se a reação de desidroxilação da caulinita, com término a temperatura de 600 °C, temperatura essa que pode ser verificada na posição do pico endotérmico no gráfico de DSC (Figura 23). Para amostra de bentonita, o início do pico endotérmico ocorreu na temperatura de 433,34°C e finalizou na temperatura 563,95°C. Nestas condições, forma-se o metacaulim, que é amorfo, porém com alguma estrutura residual, perceptível na DRX, que mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original (COMEFORO et al., 1948).

Figura 23 - Ensaio de TG e DSC da Bentonita – BEN Estado Puro.



A análise da Figura 23, com base nas informações da Figura 21 e da Figura 22 para a montmorilonita, mostram que a amostra de bentonita ensaiada, possivelmente, possui lenta desidratação nas camadas e/ou combustão da pouca matéria orgânica presente. Muito provavelmente possui ferro, diferentemente do que foi informado pelo fabricante. O valor observado nos resultados de FRX foi de 2,62%, corroborado pelo pico endotérmico marcado aos 513,82°C. Após, pode-se perceber a destruição da estrutura a 891,72°C. A temperatura de 989,73°C, possivelmente ocorreu a formação de quartzo mulita (Figura 21) ou espinélio (Figura 22).

#### 4.1.3 Areia fina de Osório

A areia fina de Osório (AFO) utilizada neste estudo é proveniente de uma jazida localizada no município de Osório, no Rio Grande do Sul. Conforme a NBR 6502 (ABNT, 1995) e o Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS) (ASTM, 1993), o material é caracterizado como uma areia fina, limpa e de granulometria uniforme. Segundo Spinelli (1999), a areia fina de Osório apresenta em sua composição mineralógica 90% de quartzo, sendo o restante composto por glauconita, ilmenita, turmalina e magnetita. A Tabela 7 apresenta os índices físicos e a granulometria da areia fina de Osório.

Tabela 7 - Parâmetros de caracterização da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.

<b>Parâmetros de Caracterização</b>	<b>Valor</b>
Gravidade específica, $G_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,65
Umidade Natural (%)**	1,78
Umidade Higroscópica (%)	0,46
Índice de Vazios Mínimos*	0,59
Índice de Vazios Máximo*	0,86
Argila, 0,000 a 0,002 mm (%)	-
Silte, 0,002 a 0,060 mm (%)	-
Areia Fina, 0,060 a 0,200 mm (%)	50,11
Areia Média, 0,200 a 0,600 mm (%)	49,88
Areia Grossa, 0,600 a 2,000 mm (%)	-
Relação SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,32
pH (água)	6,22

\* valor médio com coeficiente de variação de 0,02 % a partir dos dados de Montardo (1999), Donato (2007) e Dalla Rosa (2009).

\*\* umidade do material logo após a compra.

A caracterização química da amostra foi realizada através do método de Fluorescência de Raio-X (FRX). Nela, buscou-se investigar as propriedades químicas do material como a composição de óxidos e os elementos químicos que compõem a amostra. A Tabela 8 apresenta a proporção de óxidos e elementos da areia fina de Osório (AFO). Os valores dos elementos foram obtidos por conversão. Pode-se observar que os principais óxidos presentes nas amostras são o SiO<sub>2</sub>, com 93,10% e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 2,20%. O restante, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aparecem, cada um, com porcentagens inferiores a 1%. A perda ao fogo nos ensaios de determinação de óxidos foi de 2,96%. Já os elementos mais presentes foram o Si, com 43,52, Al, com 2,20 %, e, indicando matéria orgânica, o O, com 53,15% e o C, com 0,81%.

A caracterização mineralógica das amostras puras de areia, sem tratamento, apenas seca, foi obtida por Difração de Raios-X (DRX) e por análise térmica (TG/DTG/DSC).

O resultado da DRX (Figura 24) corrobora o obtido com o ensaio de FRX, pois apresenta na sua composição óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), na forma de quartzo, Microclínio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), na forma de mineral tectossilicato, acusando a presença de potássio e alumínio, e sódio, possivelmente em menor presença, na forma de Albita [Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)], também do grupo tectossilicatos. A Tabela 9 apresenta a composição da amostra de areia.



Tabela 8 - Proporção de óxidos e elementos da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.

Óxidos	AFO Pura (%)	Elementos	AFO Pura (%)
Na <sub>2</sub> O	0,125	Na	0,001
MgO	0,058	Mg	0,035
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,200	Al	1,164
SiO <sub>2</sub>	93,100	Si	43,521
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,001	P	0,000
SO <sub>3</sub>	0,024	S	0,010
Cl	<0,001	Cl	0,001
K <sub>2</sub> O	0,859	K	0,713
CaO	0,065	Ca	0,046
TiO <sub>2</sub>	0,146	Ti	0,088
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,001	V	0,001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	Cr	0,001
MnO	<0,001	Mn	0,001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,396	Fe	0,277
CuO	0,004	Cu	0,003
ZnO	0,003	Zn	0,002
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	As	0,001
SrO	0,003	Sr	0,003
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	Y	0,001
ZrO <sub>2</sub>	0,009	Zr	0,007
BaO	<0,001	Ba	0,001
CoO	<0,001	Co	0,001
Rb <sub>2</sub> O	0,002	Rb	0,002
Perda ao Fogo	2,960	Oxigênio (O)	53,153
		Carbono (C)	0,808

Tabela 9 - Composição mineralógica da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.

Amostra	Fórmula Química	Nome do Composto
	SiO <sub>2</sub>	Quartzo
AFO Pura	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Microclínio
	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Albita*

\*possível presença.

A caracterização mineralógica se deu ainda pela Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 25 apresenta o ensaio de TG/DTG para a areia fina em seu estado puro. A Figura 26 apresenta o ensaio de TG/DSC.

Figura 24 - Resultado analítico de DRX da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.

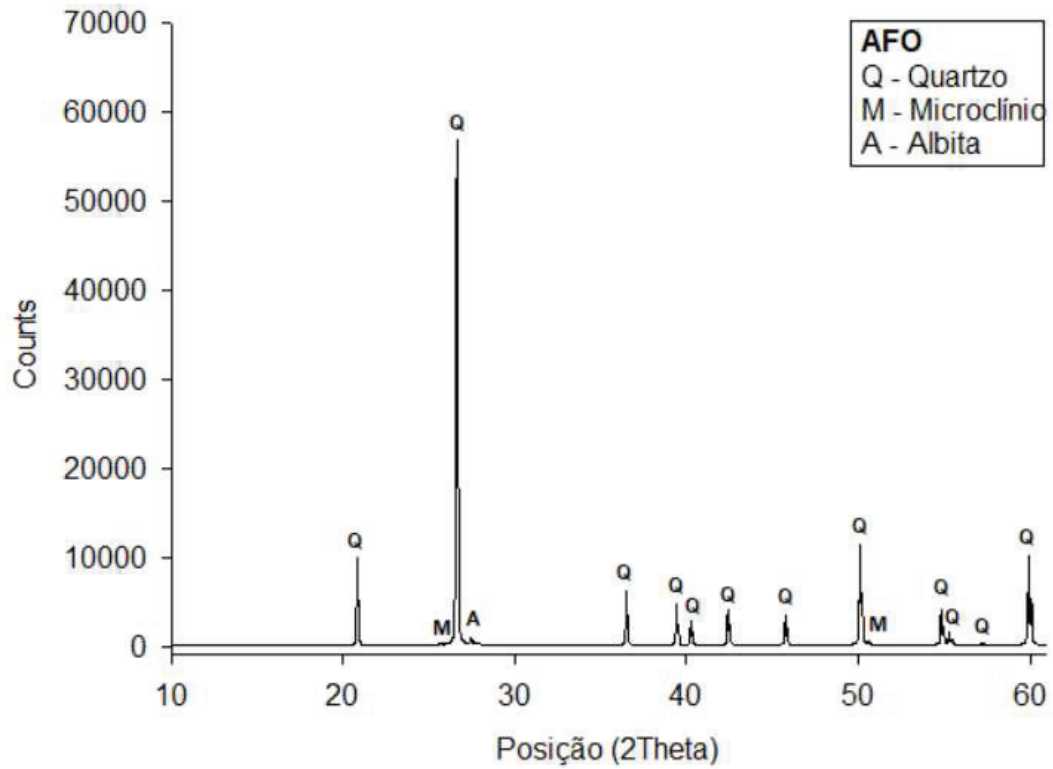


Figura 25 - Ensaio de TG e DTG da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.

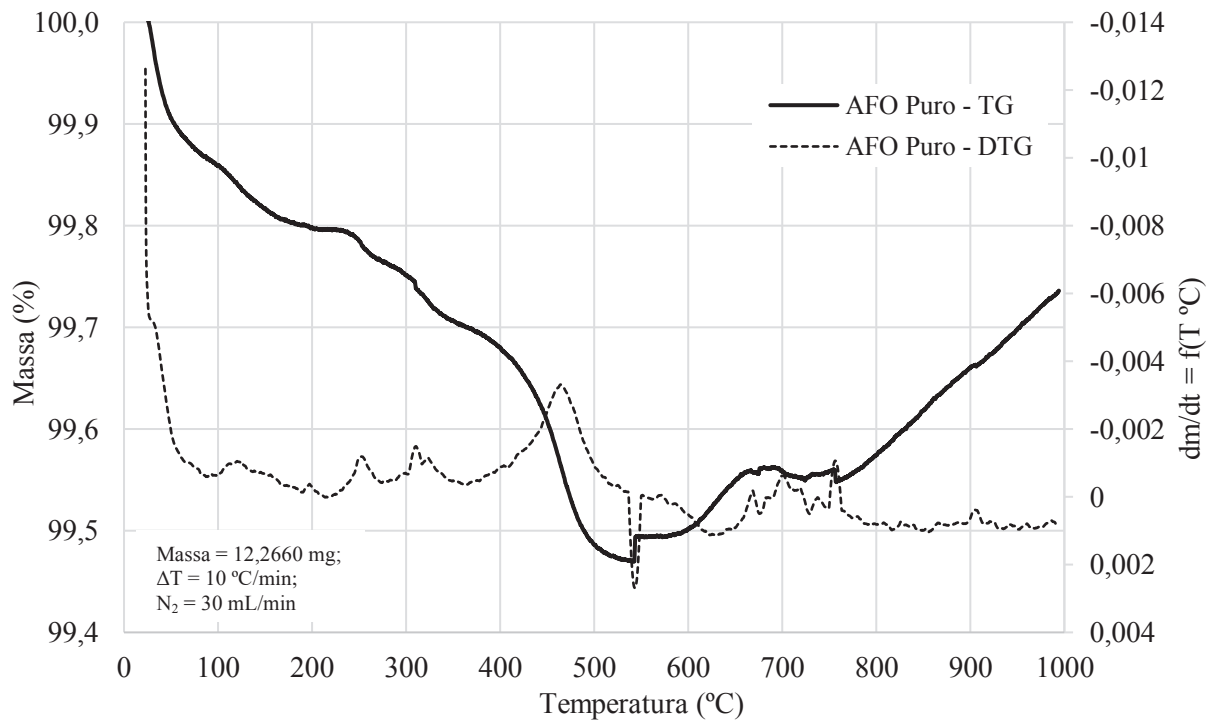
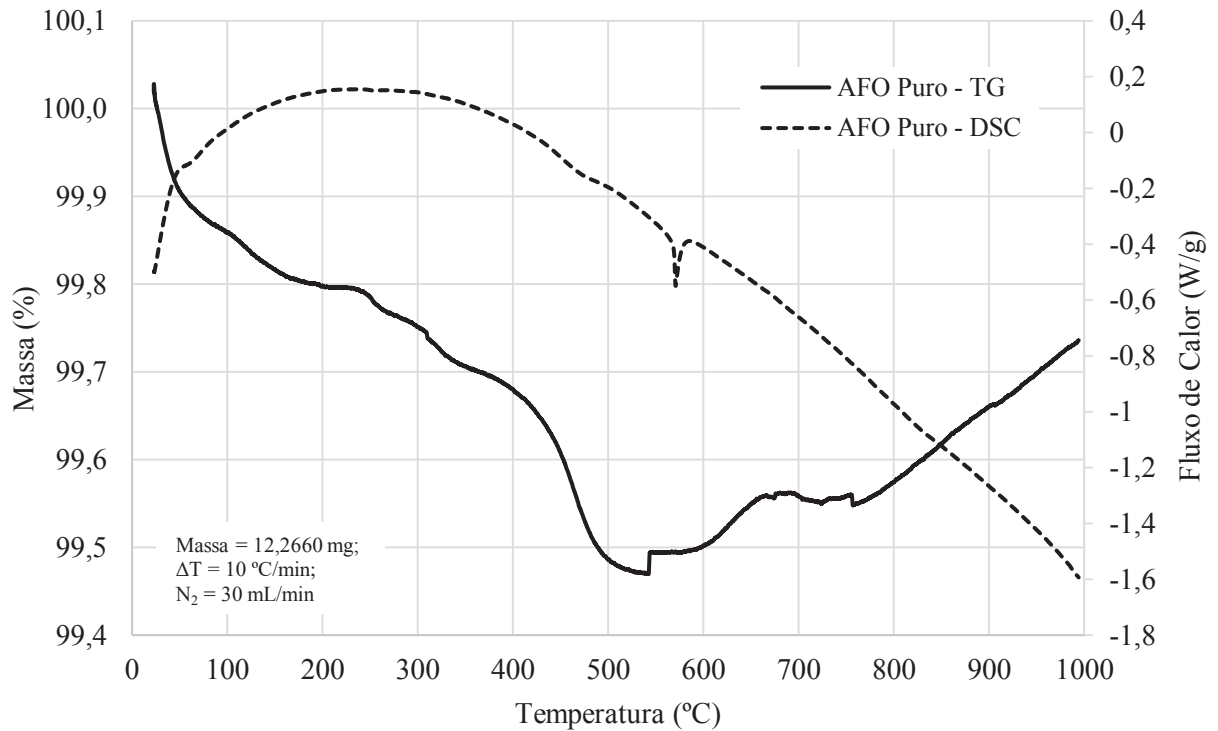


Figura 26 - Ensaio de TG e DSC da Areia Fina de Osório – AFO Estado Puro.



O ensaio de caracterização TG/DTG da areia em seu estado puro apresentou pouca perda de massa, sendo que a perda máxima foi registrada na temperatura de 542,71°C, com redução de 0,53% da massa total da amostra. Após este registro, o material teve ganho de massa. A diferença entre a massa inicial e final foi de 0,29%. Esta constatação se deve ao fato do material ser composto, em grande parte, por sílica (93,10% de SiO<sub>2</sub>), conforme indicou a análise química (FRX), com ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais. Observa-se que o ponto de fusão da sílica é em torno de 1.800°C.

O resultado da DSC apresentado na Figura 26 mostra a variação de entalpia medida pela diferença da potência de entrada, uma com o material de interesse e outra de referência. O evento mais pronunciado identificado na amostra é endotérmico e ocorreu entre as temperaturas de 566,23°C e 584,23°C, com pico observado na temperatura de 570,82°C. Segundo Santos (1989) e Mitchell e Soga (2005), provavelmente, este evento marca a transformação polimórfica do  $\alpha$ -quartzo em  $\beta$ -quartzo, verificada por volta de 573°C ( $\pm$  40°C) através de um pico endotérmico. A transformação envolve apenas uma rotação de um tetraedro com respeito ao outro, sem alteração da forma de ligação. Tal verificação só pode ser realizada com análise energética da curva de DSC, pois, segundo Santos (1989), tais transformações polimórficas não envolvem variação de massa. A retração de queima da caulinita atinge o valor máximo a cerca de 950°C; a vitrificação se inicia entre 950°C a 1.225°C

devido à liberação de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que irá reagir com óxidos metálicos livres, formando vidros, principalmente os alcalinos, alcalino-terrosos e ferro (SANTOS, 1989).

#### 4.1.4 Solo residual de basalto

As amostras do solo residual de basalto foram extraídas do Campo Experimental do Centro de Tecnologia (CETEC) da Universidade de Passo Fundo (UPF), localizado município de Passo Fundo – RS. O solo deste local é do tipo residual homogêneo, proveniente da decomposição de rochas basálticas (ígneas) e de arenitos (sedimentar) (RUYER, 2011). Conforme o sistema SUCS (ASTM, 1993), este solo possui elevado teor de argila e os índices físicos deste solo o classificam como CL (argila de baixa compressibilidade). Os índices físicos, textura e parâmetros de compactação do solo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de caracterização do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro.

<b>Parâmetros de Caracterização</b>	<b>Valor</b>
Gravidade específica, $G_s$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,62
Umidade Natural (%)	17,75
Umidade Higroscópica (%)	15,06
Limite de Liquidez, LL (%)	53
Limite de Plasticidade, LP (%)	42
Índice de Plasticidade, IP (%)	11
Peso Específico Seco Máximo NBR 7182/86, ( $\text{kN}/\text{m}^3$ )	14,40
Umidade Ótima de Compactação NBR 7182/86 (%)	27,50
Silte, 0,002 a 0,060 mm (%)	18,01
Areia Fina, 0,060 a 0,200 mm (%)	46,15
Areia Média, 0,200 a 0,600 mm (%)	30,46
Areia Grossa, 0,600 a 2,000 mm (%)	4,045
Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,92
pH (água)	7,48

‡umidade do material seco à sombra.

\*umidade do material obtida para o ensaio de compactação Proctor Normal.

A caracterização química do material foi realizada através de análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (FRX). A Tabela 11 apresenta a composição em termos de óxidos e de elementos do solo residual de basalto. Os valores dos elementos foram obtidos por conversão. Pode-se observar que os principais óxidos presentes nas amostras são

a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com 46,40%, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com 24,20% e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com 10,70% e  $\text{TiO}_2$ , com 1,64 %. Já os elementos mais presentes foram a Si, com 21,69, o Al, com 12,81%, o Fe, com 7,49 % e, indicando matéria orgânica, o O, com 52,00% e o C, com 4,37 %.

Tabela 11 - Proporção de óxidos e elementos do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro.

<b>Óxidos</b>	<b>SRB Puro (%)</b>	<b>Elementos</b>	<b>SRB Puro (%)</b>
$\text{Na}_2\text{O}$	<0,001	Na	0,001
$\text{MgO}$	0,343	Mg	0,207
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24,200	Al	12,808
$\text{SiO}_2$	46,400	Si	21,690
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,121	P	0,053
$\text{SO}_3$	0,072	S	0,029
Cl	<0,001	Cl	0,001
$\text{K}_2\text{O}$	0,405	K	0,336
$\text{CaO}$	0,035	Ca	0,025
$\text{TiO}_2$	1,640	Ti	0,983
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,050	V	0,028
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	<0,001	Cr	0,001
$\text{MnO}$	0,039	Mn	0,030
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,700	Fe	7,484
$\text{CuO}$	<0,001	Cu	0,001
$\text{ZnO}$	<0,001	Zn	0,015
$\text{As}_2\text{O}_3$	<0,001	As	0,001
$\text{SrO}$	<0,001	Sr	0,001
$\text{Y}_2\text{O}_3$	<0,001	Y	0,001
$\text{ZrO}_2$	0,067	Zr	0,050
$\text{BaO}$	0,003	Ba	0,003
$\text{CoO}$	0,005	Co	0,004
$\text{Rb}_2\text{O}$	<0,001	Rb	0,001
Perda ao Fogo	16,000	Oxigênio (O)	51,990
		Carbono (C)	4,366

A caracterização mineralógica da amostra, sem tratamento, apenas seca, foi obtida por Difração de Raios-X (DRX) e por Termogravimetria, DTG/DSC).

O resultado da DRX (Figura 27) corrobora o obtido com a FRX, pois apresenta na composição da amostra óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), na forma de quartzo, caulinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e anatásio ( $\text{TiO}_2$ ). A A caracterização mineralógica se deu ainda pela Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A Figura 28 apresenta o resultado da análise TG/DTG



Figura 28 - TG e DTG do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro.

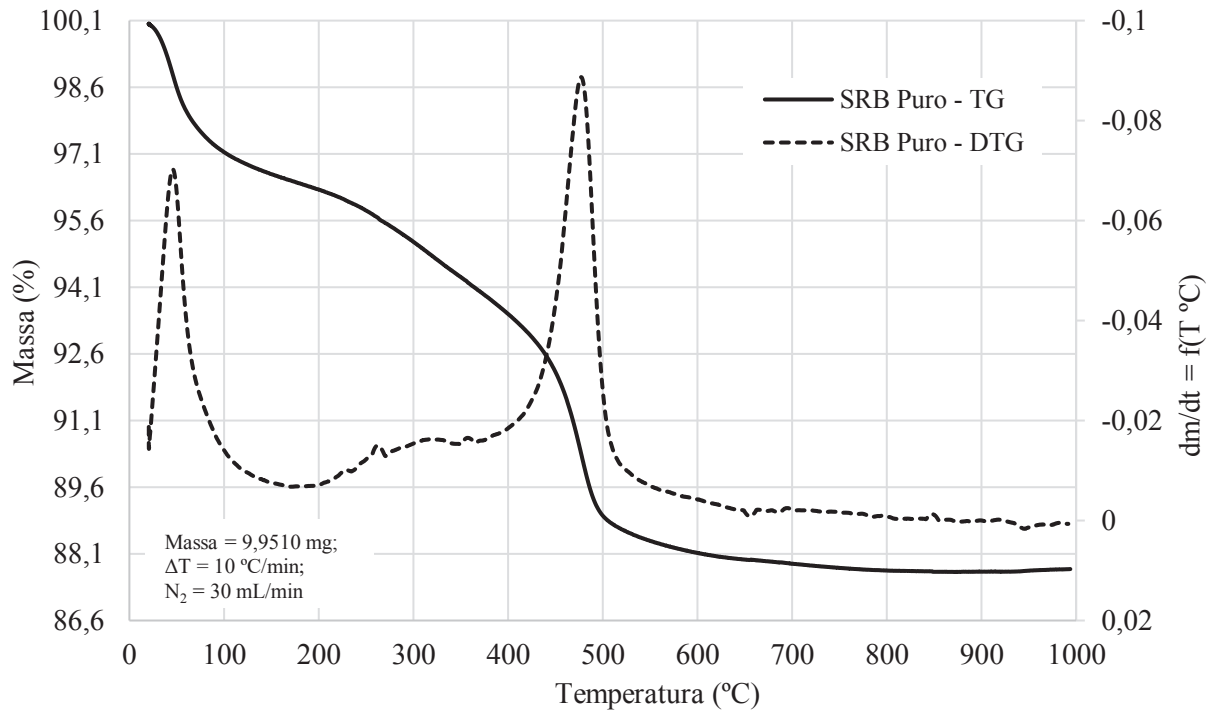
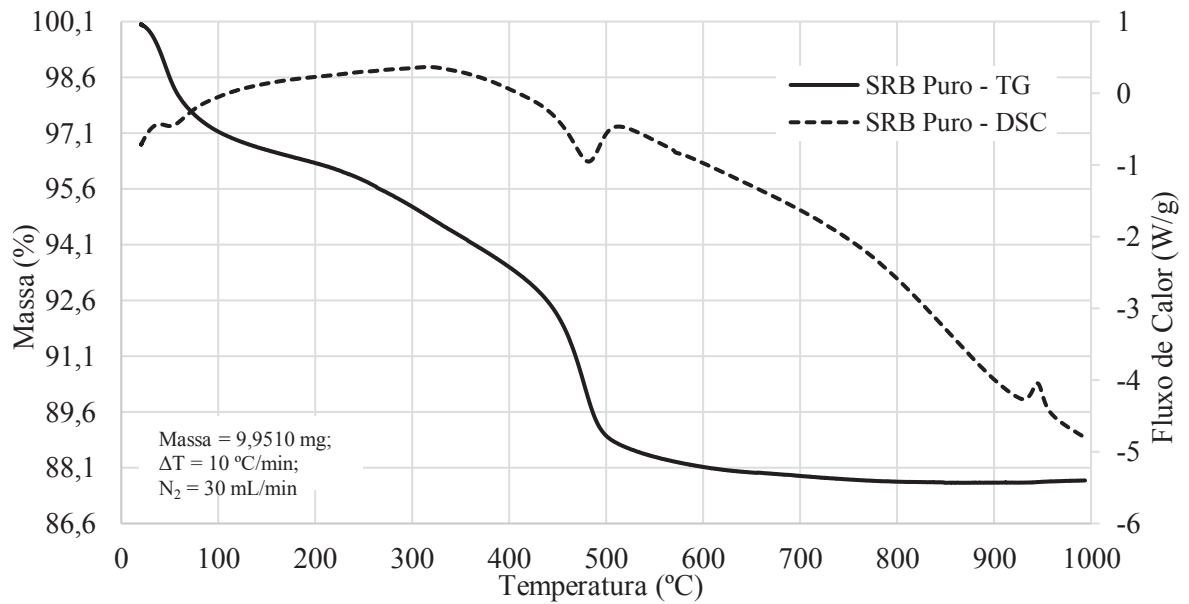


Figura 29 - TG e DSC do Solo Residual de Basalto – SRB Estado Puro.



## 4.2 Modificações causadas pelo ataque ácido no estado não-estruturado

Nos itens subsequentes são apresentados os resultados dos ensaios e análises realizados com os geomateriais no estado não-estruturado, conforme descrito no planejamento experimental apresentado no Capítulo 3. Com exceção dos ensaios para determinação dos limites de consistência, os quais foram realizados com misturas binárias, todos os demais resultados foram obtidos a partir de amostras puras dos geomateriais investigados.

O objetivo desta etapa foi o de investigar o efeito do ataque ácido, mediante o contato de uma solução de ácido sulfúrico, preparada em diferentes concentrações e valores de pH, sobre as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas da fase sólida dos geomateriais investigados (caulim, bentonita, areia fina e solo residual de basalto).

### 4.2.1 Características físicas

#### *Gravidade Específica*

A análise da gravidade específica das partículas dos geomateriais teve como objetivo avaliar as variações desta propriedade perante o contato com as soluções ácidas de diferentes concentrações. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos e as estatísticas descritivas correspondentes. Na Figura 30 são apresentadas as comparações entre as concentrações de ácido sulfúrico e os diferentes geomateriais testados. Cabe ressaltar que, em todos os resultados apresentados neste capítulo, nos tratamentos identificados como “Puro”, as amostras foram analisadas após a secagem apenas, enquanto nos demais tratamentos, as amostras foram submetidas à ação de uma solução aquosa com e sem ácido sulfúrico (0,00 mol/L, 0,01 mol/L e 1 mol/L, com valores de pH iguais a 6, 2 e 0, respectivamente).

Tabela 13 – Resultados da gravidade específica das partículas dos geomateriais

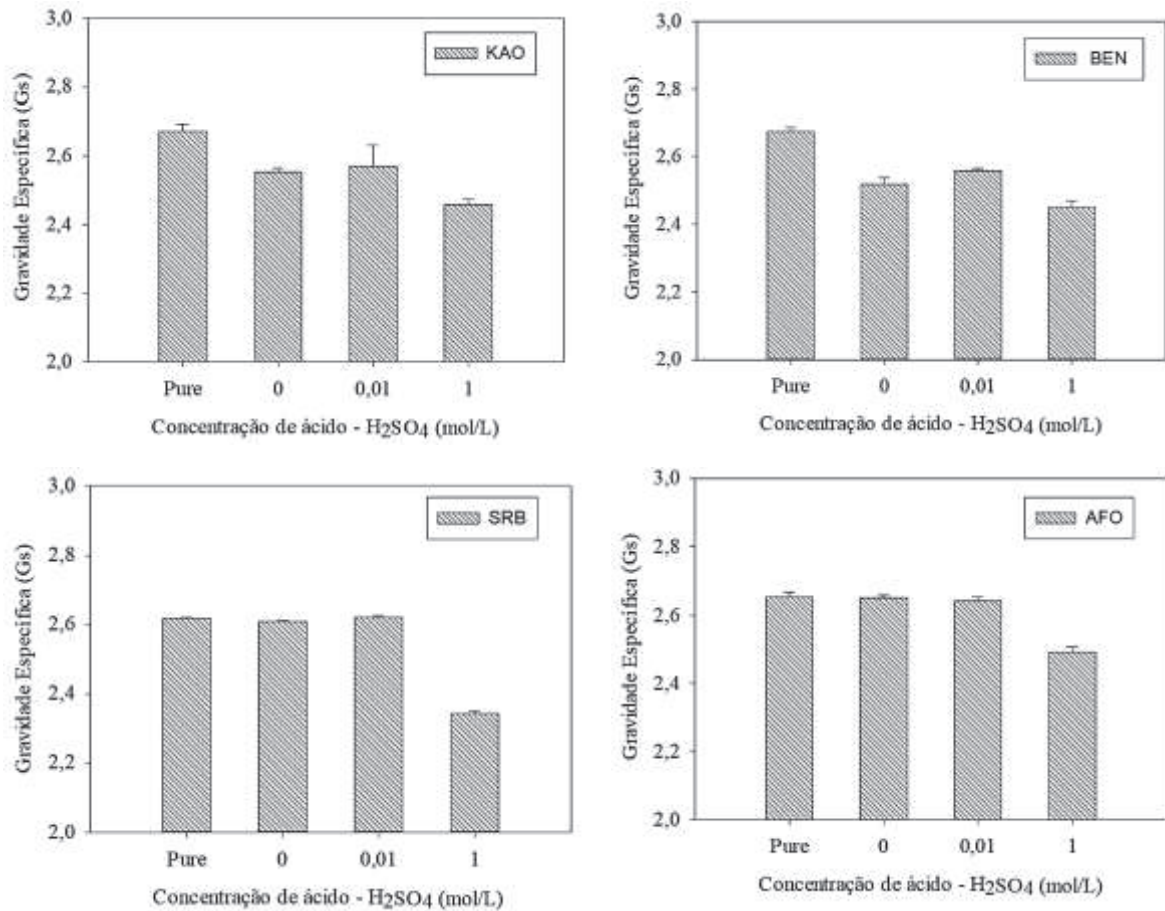
	Puro			0,00 mol/L			0,01 mol/L			1 mol/L		
	Gs	C.V.	D.P.	Gs	C.V.	D.P.	Gs	C.V.	D.P.	Gs	C.V.	D.P.
<b>CAU</b>	2,67	0,74%	0,01989	2,55	0,49%	0,01247	2,54	1,13%	0,02871	2,46	0,49%	0,01206
<b>BEN</b>	2,68	0,45%	0,01209	2,52	0,82%	0,02062	2,56	0,27%	0,00694	2,45	0,78%	0,01920
<b>AFO</b>	2,65	0,50%	0,01317	2,65	0,25%	0,00674	2,64	0,45%	0,01181	2,49	0,58%	0,01450
<b>SRB</b>	2,62	0,09%	0,00238	2,64	1,70%	0,04476	2,62	0,17%	0,00444	2,34	0,33%	0,00773

Os resultados mostraram que a solução ácida acarreta a diminuição da densidade específica do solo. O decréscimo médio no valor do parâmetro entre as amostras em estado puro e quando em contato com o extremo ácido foi de 7,86% para o caulim, 8,58% para a



bentonita, 10,69% para o solo residual de basalto e 6,03% para a areia fina. O efeito observado se mostrou consistente com os demais resultados encontrados na pesquisa.

Figura 30 - Comparação entre métodos de determinação de densidade das partículas.



#### 4.2.2 Características químicas e mineralógicas

##### *Composição Química*

A composição química das amostras sólidas dos geomateriais em estado puro e submetidas ao ataque ácido é apresentada na Tabela 14 e na Tabela 15. A caracterização química obtida corrobora os resultados de concentração de metais observados nos extratos líquidos, indicando, para todos geomateriais, que a exposição à solução de ácido sulfúrico com 1,00 mol/L resultou em reduções expressivas de Fe, Al, Mg, Ca e Na, em consequência da possível dissolução ácida, principalmente para a bentonita.

Conforme a composição química dos geomateriais e pela análise de DRX discutida no item subsequente, verificou-se a presença de quartzo como mineral de origem da AFO (Figura

31), corroborada pelo alto teor de  $\text{SiO}_2$  (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 (Figura 32) identificou-se a presença significativa de hematita (teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 10,7%) e de quartzo, também identificado no CAU (Figura 33) e na BEN (Figura 34). Com exceção da AFO, nos demais geomateriais é notório o aumento do teor de  $\text{SO}_3$ , o que explica a formação de *alunogen* nas amostras expostas à solução ácida com 1,00 mol/L. As amostras dos geomateriais submetidas ao ataque ácido apresentaram perdas significativas dos principais óxidos constituintes, porém, de forma menos expressiva na AFO, em comparação aos demais materiais. A AFO submetida à solução com concentração ácida de 1,00 mol/L apresentou um teor de  $\text{SiO}_2$  de 85,9%, o que corresponde a uma redução em torno de 9%.

Tabela 14 - Composição química (FRX) dos geomateriais no estado não-estruturado.

Amostra	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{SO}_3$ (%)	P.F.* (%)
AFO	93,1	2,20	0,40	0,86	0,12	0,06	0,15	0,02	2,96
AFO 0,00 mol/L	95,3	1,87	0,30	0,73	0,12	0,05	0,11	0,00	1,39
AFO 0,01 mol/L	94,1	1,87	0,29	0,72	0,11	0,04	0,09	0,05	2,63
AFO 1,00 mol/L	85,9	1,10	0,28	0,62	0,00	0,00	0,08	2,82	9,14
SRB	46,4	24,2	10,70	0,40	0,00	0,04	1,64	0,07	16,00
SRB 0,00 mol/L	49,7	20,7	10,50	0,37	0,00	0,04	1,57	0,07	16,40
SRB 0,01 mol/L	48,8	22,9	11,20	0,43	0,00	0,03	1,67	0,37	14,10
SRB 1,00 mol/L	20,1	7,09	3,86	0,14	0,00	0,03	0,64	15,9	52,10
CAU	47,4	35,8	1,17	0,84	0,00	0,11	0,15	0,08	14,20
CAU 0,00 mol/L	46,4	36,2	1,66	1,07	0,00	0,12	0,22	0,00	14,20
CAU 0,01 mol/L	45,7	33,6	1,21	0,93	0,00	0,10	0,16	0,22	17,90
CAU 1,00 mol/L	30,7	24,3	0,89	0,67	0,00	0,10	0,10	7,93	35,20
BEN	46,5	31,4	2,62	1,24	0,80	1,17	0,36	0,03	14,50
BEN 0,00 mol/L	52,9	24,6	2,25	2,90	0,33	2,49	0,26	0,00	13,40
BEN 0,01 mol/L	48,2	25,9	3,09	1,14	0,33	1,14	0,41	0,30	18,50
BEN 1,00 mol/L	34,7	19,4	1,85	0,22	0,12	0,22	0,25	8,88	33,10

\*Perda ao fogo.

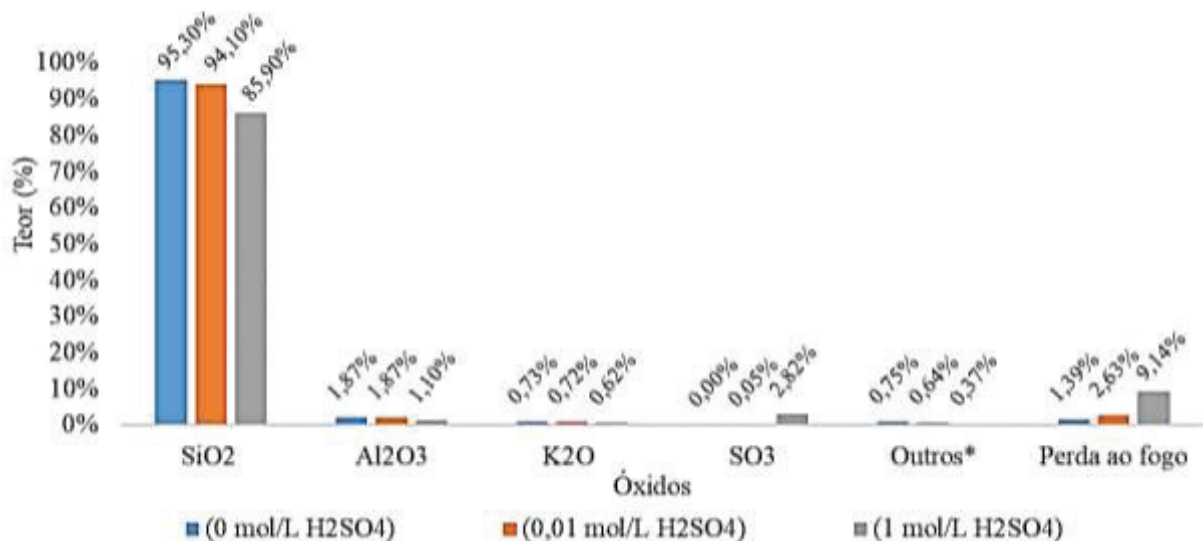
Maccarthy et al., (2014), ao estudarem a avaliação da cinética de dissolução do quartzo e da hematita oriundos de um solo laterítico, em pH 1, temperatura de 25°C e 70°C e agitação de 600, 800 e 1000 rpm por 4h, verificaram que a taxa de dissolução do  $\text{SiO}_2$ , a 25°C e 600 rpm, é pouco expressiva e inferior à taxa observada para a hematita. Ainda, 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  $\text{H}^+$  aos sítios ativos das partículas de quartzo e hematita. No quartzo, ocorre a liberação de Si acompanhada também de Na, com

liberação mais rápida e preferencial e, na hematita verifica-se a dissolução de Fe acompanhada de Al. Tais observações do referido estudo possibilitam inferir sobre as diferentes reduções do teor de SiO<sub>2</sub> e demais óxidos dos geomateriais estudados. Acredita-se que a AFO tenha sofrido a menor redução de SiO<sub>2</sub>, em relação aos demais geomateriais, possivelmente porque sua composição majoritária consiste em quartzo, e o ácido sulfúrico tenha atacado somente à fase amorfa dos geomateriais.

Tabela 15 - Composição química elementar a partir do FRX no estado não-estruturado.

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

Figura 31 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da AFO.



Além disso, segundo Brady e Walther (1989), em valores altos de pH os locais de superfície de Si são desprotonados, sendo que o controle da taxa de dissolução total do silicato

é dada pelo deslocamento do Si. Já em valores baixos de pH, em torno de 2,4 e a 25 °C, tem-se o ponto de carga zero para o SiO<sub>2</sub> (quartzo), que corresponde ao pH em que a 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. De acordo com as verificações do estudo de Brady e Walther (1989), pode-se inferir adicionalmente que a maior perda de SiO<sub>2</sub> ocorreu no SRB, e de forma menos expressiva na AFO, possivelmente porque em solução de pH 0, a taxa de dissolução de silicatos tenha sido controlada por outros óxidos constituintes, estes, presentes em maior concentração no SRB do que na AFO.

Figura 32 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da SRB.

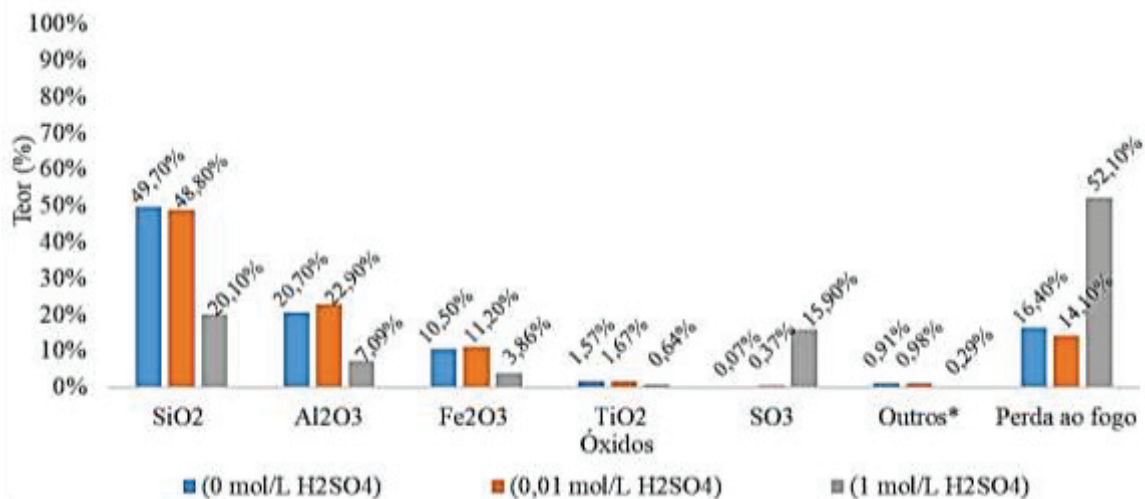


Figura 33 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da CAU.

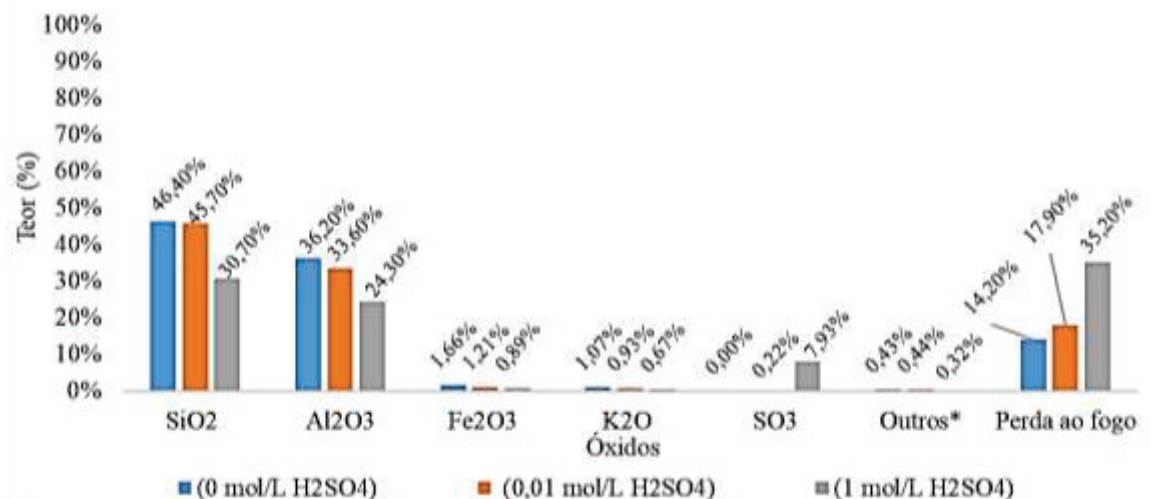
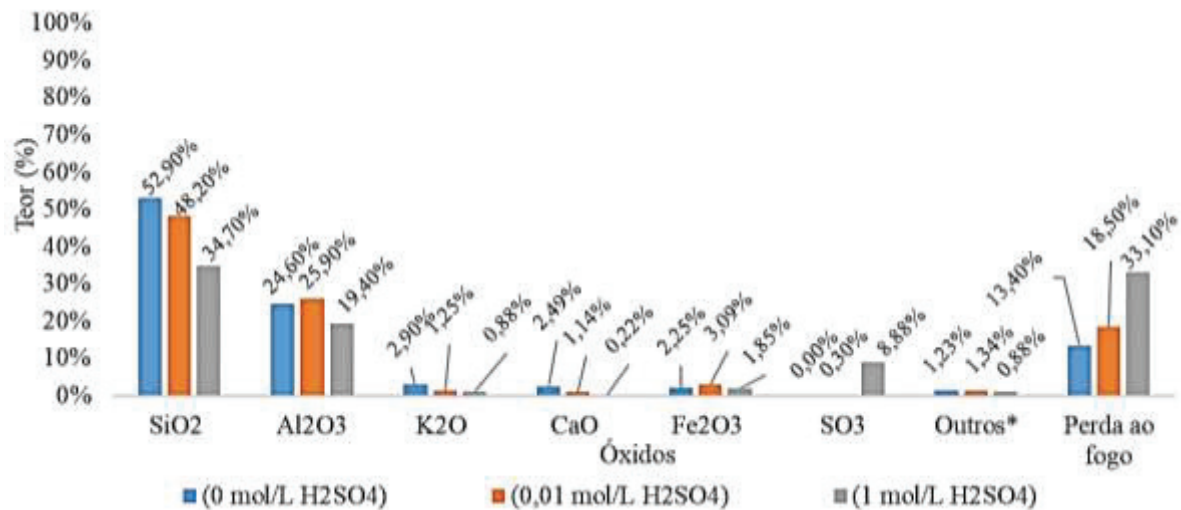


Figura 34 - Composição química (FRX) dos principais óxidos da BEN.



### Composição Mineralógica

A Tabela 16 sumariza a composição mineral das amostras no estado não-estruturado testadas com água e com a solução ácida de máxima concentração. Analisando os difratogramas obtidos (Figuras 35, 36, 37 e 38) para as amostras dos geomateriais no estado não-estruturado, juntamente com os resultados obtidos pela técnica da FRX, anteriormente apresentados, pode-se observar uma redução expressiva de Fe em todos os geomateriais expostos à solução mais ácida (1,0 mol/L), principalmente no SRB, o que ocorreu devido ao ataque aos óxidos de ferro adsorvidos na superfície das partículas deste material, corroborando a perda de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a formação de coquimbita ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4(\text{OH})$ ) na amostra SRB submetida à solução de concentração 1,00 mol/L.

Nos geomateriais expostos à solução ácida mais concentrada também se observou uma redução expressiva do teor de Al e Ca, bem como dos demais elementos constituintes residuais corroborando, assim, as seguintes constatações resultantes na análise dos difratogramas:

- 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 ( $\text{TiO}_2$ ) no SRB;
- a perda de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e hidrobiotita ( $\text{KMgAlSiO}_2\text{H}_2\text{O}$ ) na BEN;
- 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, é explicada pelo aumento do teor de enxofre. Verificou-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 materiais (Tabela 15). Segundo Truffi e Clemente (2002), a rapidez com que as bases e a sílica são eliminadas dos

níveis de alteração (plagioclásios) determina o aparecimento da gibbsita. Com isso, a transformação da albita para gibbsita na AFO pode ser justificada pela utilização da solução ácida de acordo com a Tabela 16.

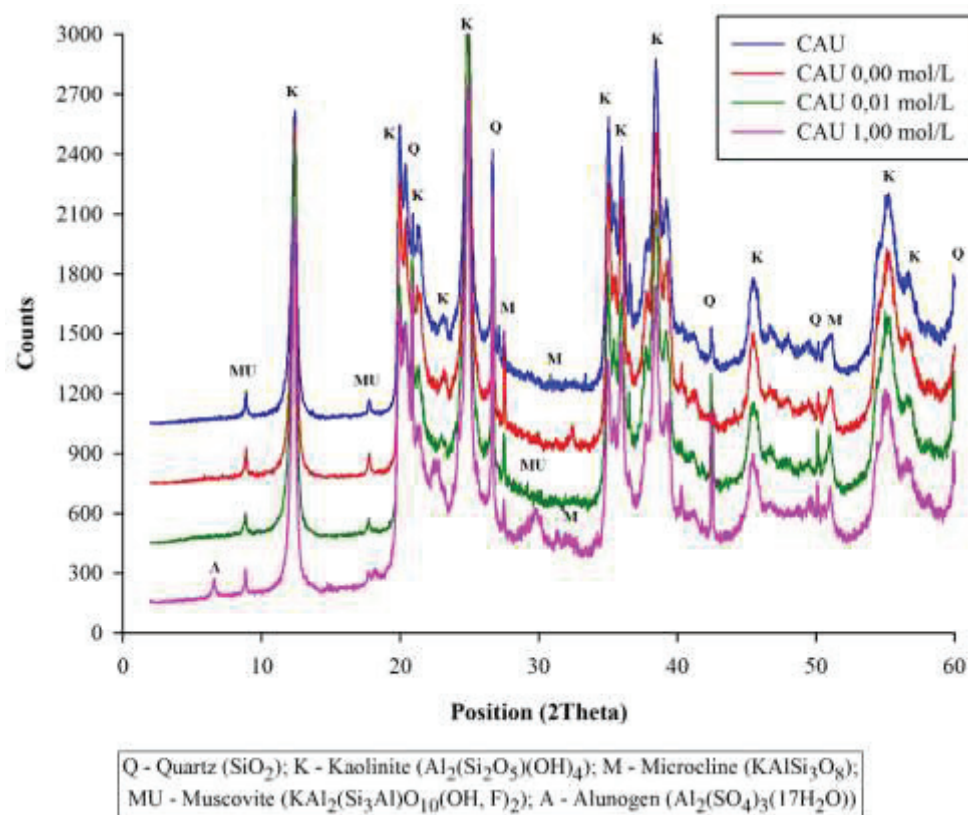
Tabela 16 - Composição mineral das amostras dos geomateriais.

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

Os dados da DRX para as amostras de CAU (Figura 35) comprovam a pouca mudança na composição do caulim perante o ataque ácido, em comparação aos demais geomateriais analisados. As amostras, expostas ao ácido sulfúrico, sofreram alterações significativas no teor de óxidos (Tabela 13), mas permaneceram com os principais minerais constituintes, possivelmente 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 e WALTHER, 1989). Já na amostra CAU 1,00 mol/L verificou-se também a presença de alunogen.



Figura 35 – Composição mineralógica (DRX) do CAU no estado não-estruturado.



Analisando os resultados da DRX para as amostras de BEN (Figura 36), é possível observar que no geomaterial submetido ao ataque ácido, detectou-se a presença de montmorillonita (BEN 0,01 mol/L) e *alunogen* (BEN 1,00 mol/L), bem como perda de calcita e hidrobiotita em todas as amostras. Acredita-se que o ataque ácido pode ter provocado a dissolução da calcita devido às 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 à temperatura ambiente (BERNER e MORSE 1974; MORSE e ARVIDSON 2002). Nessas condições, a taxa de dissolução é praticamente proporcional à concentração de íons  $\text{H}^+$ , e independente em pH superior a 5,5 (SJOBERG e RICKARD 1984).

A Figura 37 apresenta os difratogramas comparativos das amostras da AFO. Verifica-se que houve pouca mudança na composição deste geomaterial, uma vez que, aproximadamente, 94% da amostra é composta por quartzo (Tabela 14), um mineral pouco reativo ao ácido sulfúrico. Esta verificação corrobora o 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  $70^\circ\text{C}$ ,

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. De acordo com 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 os dados de DRX que revelaram a dissolução de albita e formação de gibbsita, provavelmente devido à exposição à solução ácida de pH 0. Acredita-se que 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 relatos da ocorrência deste processo em pH 1,4 a uma faixa de temperatura de 25 a 90°C (ROSE, 1991). Além disso, a formação da gibbsita deve-se, provavelmente, à perda de sódio e 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 36 - Composição mineralógica (DRX) da BEN no estado não-estruturado.

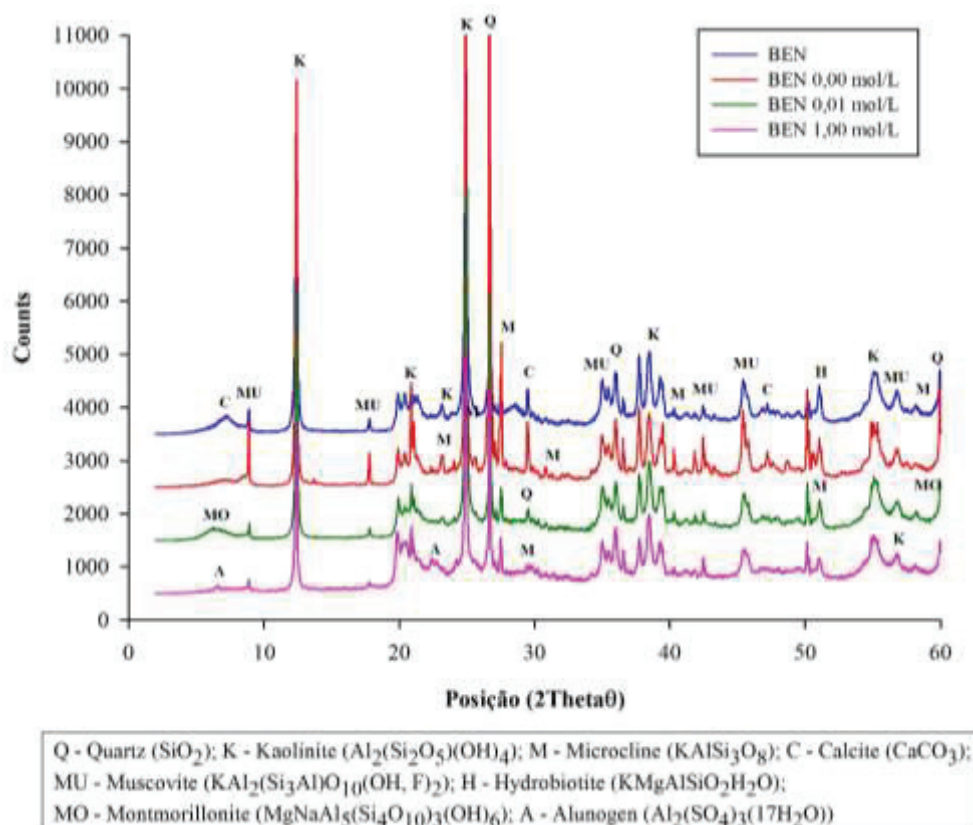
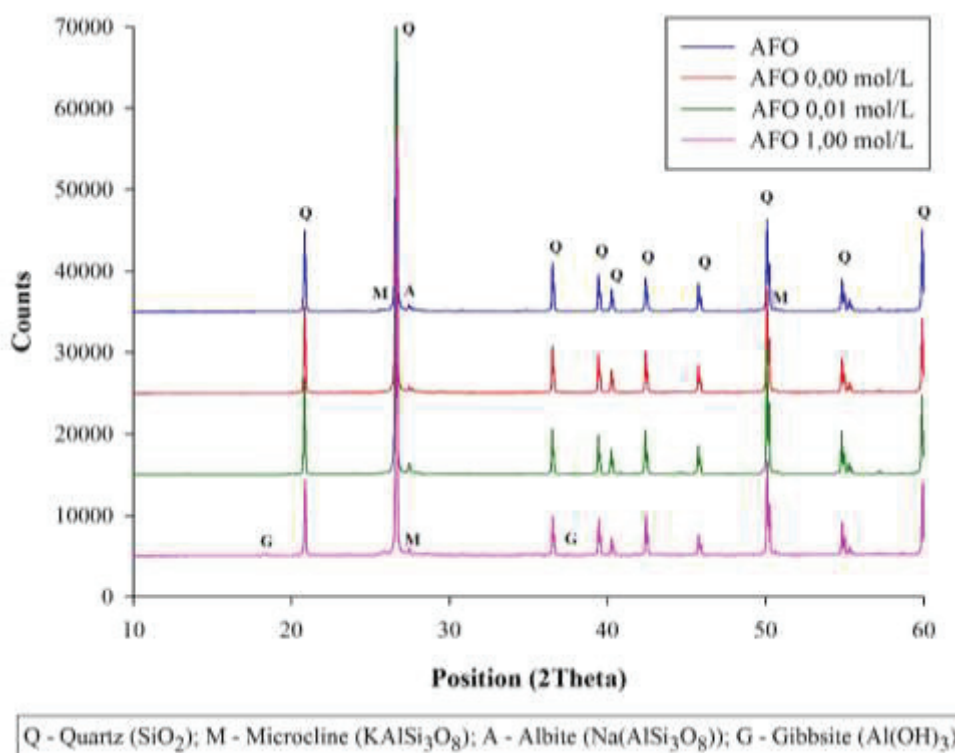




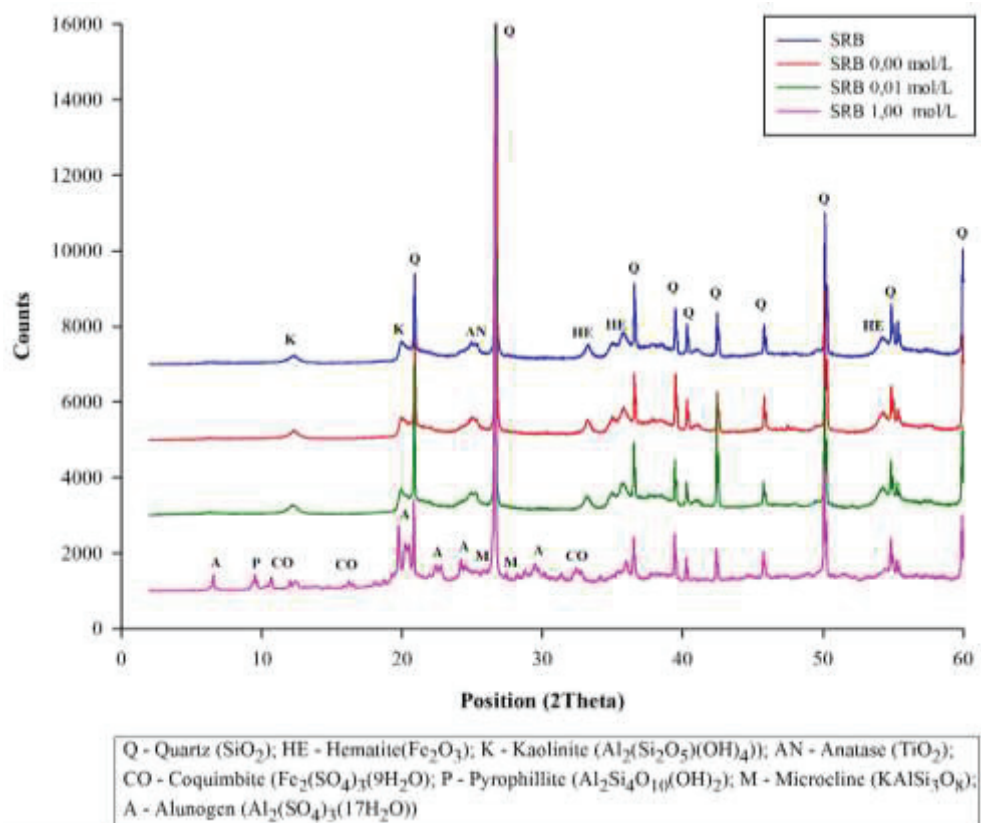
Figura 37 - Composição mineralógica (DRX) da AFO no estado não-estruturado.



A análise de DRX para as amostras de SRB permitiu identificar que os principais minerais constituintes deste material são quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita, hematita e anatásio (Figura 38). Na amostra submetida ao ataque de extrema acidez identificou-se a presença de microclínio, *alunogen*, coquimbite e pirofilita e ausência de hematita e anatásio. Acredita-se que a perda dos referidos minerais na amostra SRB 1,00 mol/L (pH 0) ocorreu devido ao ataque ácido ter provocado a perda mais expressiva de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , conforme indica a análise 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 formados por meio do intemperismo ácido de aluminossilicatos (Košek et al., 2018) e da precipitação do alumínio em ambientes extremos de acidez (BUZATU et al., 2016; GIL, 2016; HUDSON-EDWARDS et al., 1999). No SRB 1,00 mol/L, a presença do sulfato de ferro, coquimbite, 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 (Buckby et al., 2003; Gil, 2016; Hudson-Edwards et al., 1999) 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 38 - Composição mineralógica (DRX) do SRB no estado não-estruturado.



#### 4.2.3 Características de plasticidade

Os Limites de Atterberg foram determinados para as amostras de caulim, bentonita e para a mistura entre ambos (4% de bentonita), em contato com soluções aquosas com concentrações de ácido sulfúrico de 0 mol/L, 0,01 mol/L e 1 mol/L. Da Tabela 17 a Tabela 19 são mostrados os valores obtidos para o Limite de Liquidez, Limite de Plasticidade e Índice de Plasticidade, respectivamente. Da Figura 39 a Figura 41 são apresentados os resultados na forma gráfica.

Liu et al. (2013) estudaram os Limites de Atterberg em uma investigação muito parecida à realizada nesta pesquisa, com concentrações de 0,015, 0,125, 0,25, 0,5 mol/L de ácido sulfúrico, e concluíram que, de maneira geral, assim como também pode-se concluir a partir dos dados adquiridos na presente pesquisa, que o acréscimo da concentração de ácido sulfúrico acarreta numa diminuição pronunciada do Limite de Liquidez (LL) dos materiais bentoníticos.

Tabela 17 - Resultados dos testes de Limite de Liquidez.

LL (%)	BEN	BEN	BEN	CAU	CAU	CAU	MIX	MIX	MIX
	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L
pH	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00
Média	193,7	146,3	68,7	44,1	41,6	35,1	44,5	43,1	35,6
Desv.Pad.	7,85	4,19	0,47	0,19	0,17	0,40	0,19	0,62	0,59
CV	4,05%	2,86%	0,69%	0,43%	0,41%	1,15%	0,42%	1,43%	1,65%

Figura 39 - Comparação entre os resultados de Limites de Liquidez.

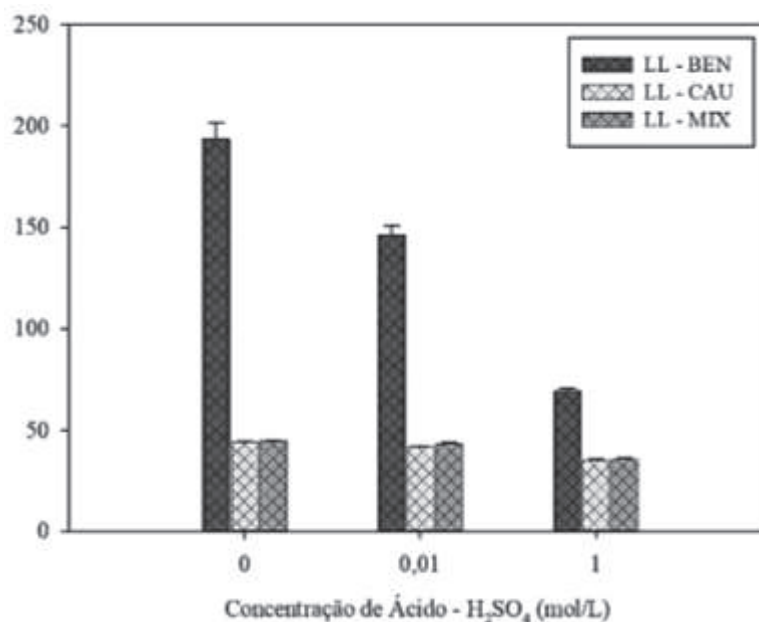


Tabela 18 - Resultados dos testes de Limite de Plasticidade.

LP (%)	BEN	BEN	BEN	BEN	CAU	CAU	MIX	MIX	MIX
	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L	0,00 mol/L	0,01 mol/L	1 mol/L
pH	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00
Média	36,05	39,63	33,20	32,07	31,19	28,57	31,02	33,13	27,63
Desv.Pad.	1,44	2,86	2,24	1,15	0,91	1,19	1,23	1,72	0,78
CV	3,99%	7,22%	6,74%	3,58%	2,92%	4,17%	3,98%	5,21%	2,84%

Para os resultados de Limite de Plasticidade, a mesma tendência de queda foi percebida, porém de forma menos intensa. Essa tendência também foi evidenciada nos resultados obtidos por Liu et al. (2013). Estes autores ressaltam a relação direta entre altos LL e baixa condutividade hidráulica, e indicam que a alteração dos limites de Atterberg pode levar a uma alteração na permeabilidade dos solos, podendo afetar as estruturas projetadas para contenção

de resíduos. Portanto, é importante avaliar a magnitude das alterações nos limites de Atterberg para definir uma condição segura de projeto.

Figura 40 - Comparação entre os resultados de Limites de Plasticidade.

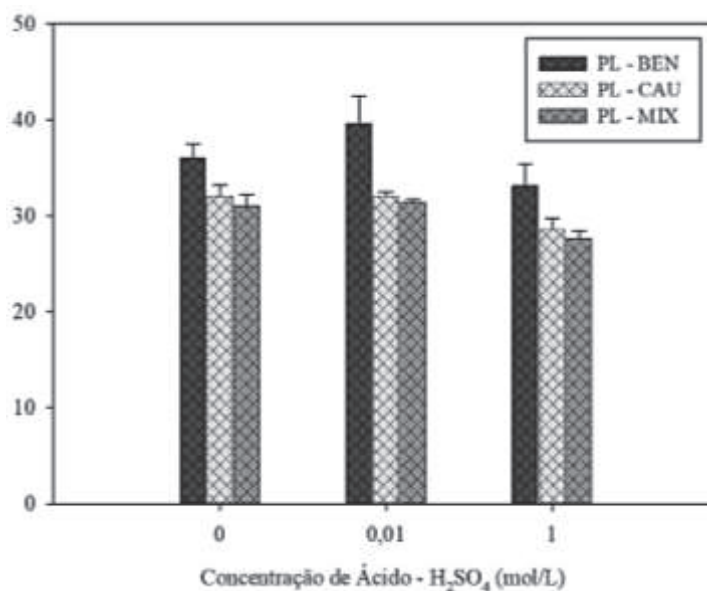


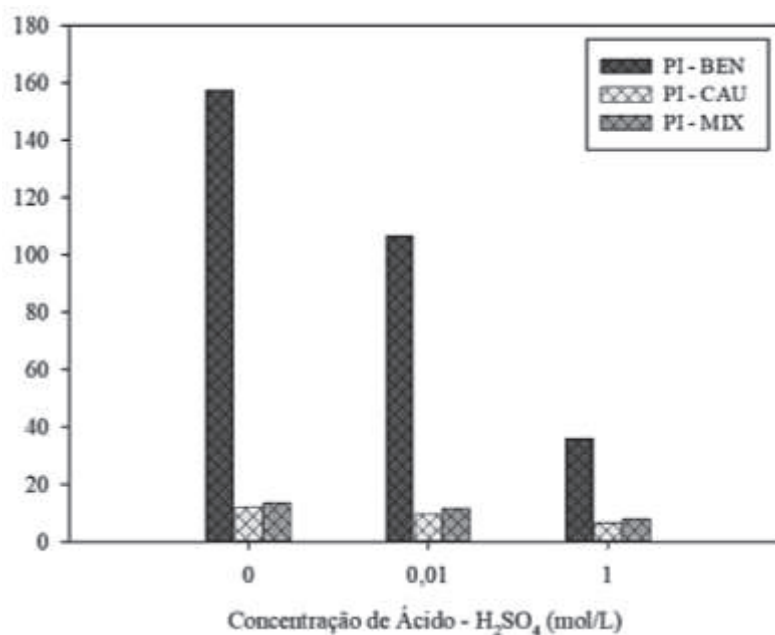
Tabela 19 - Resultados do Índice de Plasticidade.

	BEN	BEN	BEN	BEN	CAU	CAU	MIX	MIX	MIX
PI (%)	0,00	0,01	1 mol/L	0,00	0,01	1 mol/L	0,00	0,01	1 mol/L
	mol/L	mol/L		mol/L	mol/L		mol/L	mol/L	
pH	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00	6,00	2,00	0,00
LL-LP	157,61	106,70	35,47	12,06	10,38	6,56	13,51	10,01	7,97

Liu et al. (2013) sugerem que os valores de Limites de Liquidez reduzem devido ao ataque ácido e isso sugere a degradação dos minerais presentes na bentonita. Provavelmente, assim como observado nas outras investigações realizadas nesta pesquisa, a bentonita é mais atacada pelo ácido devido a dois principais fatores: (a) dissolução da calcita; e (b) a reversão do cátion ocupante do sítio de devido ao deslocamento de cátions trocáveis, característica básica das argilas bentoníticas policatiônicas como a utilizada na presente pesquisa.

Já o caulim expressou uma maior resistência ao ataque ácido e a diminuição no valor do parâmetro foi menor se comparado à bentonita. A mistura com 4% de bentonita não produziu de forma expressiva aumento do valor do Limite de Liquidez em nenhum dos testes realizados. Em relação ao ataque ácido, da mesma maneira, percebe-se que os resultados da mistura se assemelham aos resultados do caulim, ao invés de produzirem um resultado intermediário entre a bentonita e o caulim em suas formas puras.

Figura 41 - Comparação entre os resultados de Índice de Plasticidade.



Outros estudos também reportam a redução nos valores dos Limites de Atterberg com acréscimo do valor da concentração de ácido (GRATCHEV; SASSA, 2009). Contudo, os resultados de Sridharan e Murthy (1988) sugerem que as forças interpartículas têm um papel predominante na determinação do Limite de Liquidez dos solos caulíníticos. As forças de interação interpartículas e a repulsão entre elas regulam os valores. A presença de cátions di e trivalentes em ambiente de baixo pH promove a floculação da face da borda da partícula, enquanto a presença de íons monovalentes de sódio e alto pH cria uma barreira à floculação de partículas.

O comportamento do Índice de Plasticidade mostrado na Figura 41 corrobora as tendências observadas refletindo ainda o efeito diferencial da acidez da solução nos limites de liquidez e plasticidade, isto é mais intenso sobre o Limite de Liquidez do que sobre o Limite de Plasticidade.

#### 4.2.4 Características morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica comumente usada para determinar as propriedades microestruturais e morfológicas dos tecidos de geomateriais, fornecendo informações sobre tamanho, forma, estado de orientação e agregação das partículas (Eisazadeh, 2013). Chavali e Reddy (2017) analisou o ataque de ácido sulfúrico sob concentrações de 1 mol/L, 4 mol/L e 8 mol/L em um solo natural denominado “black cotton

soil”, inundado em solução ácida, com características mineralógicas predominantemente quartzosas. Relataram que as imagens obtidas em MEV denotam um tipo de microestrutura bastante floclada. Os autores argumentam que as partículas do solo interagiram com as soluções 1 mol/L e 4 mol/L de  $H_3PO_4$  resultando em alterações morfológicas, quando comparadas com o solo contendo somente água. Relatam que a partir da concentração 1 mol/L de  $H_2SO_4$ , o solo apresenta parcial desintegração da estrutura. A imagem do solo contaminado com  $H_2SO_4$  4 mol/L indicou que o solo sofreu alterações morfológicas típicas, ou seja, ficam evidentes os cristais laminados com faces do tipo pinacoidal ou basal (forma cristalina composta por duas faces paralelas) que mostram, claramente, a formação de gipsita. A micrografia do solo contaminado com ácido sulfúrico mostra partículas fibrosas que podem ser minerais de estilbites.

A MEV realizada nas amostras de caulim desta pesquisa mostra uma estrutura cristalina em camadas ou pacotes. Azam, (2003), Chavali et al. (2017) e Bakhshipour et al. (2017) relatam que as estruturas cristalinas em camadas contendo grandes quantidades do mineral caulinita são modificadas e suas microestruturas ficam semelhantes à agulhas ou em formas de fibras após interação com  $H_2SO_4$ . Tal evidência não foi verificada no caulim utilizado nesta pesquisa que manteve o formato característico do mineral de origem quando em contato com ácido, indicando uma boa resistência perante a solução ácida.

Da Figura 42 a Figura 45 são apresentadas as imagens de MEV dos geomateriais puros e submetidos às soluções ácidas (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 da AFO (Figura 42), as quais são relativamente arredondadas e de tamanho uniforme, como descrito por Forcelini et al. (2016). Nota-se, também, a disposição de pequenas partículas, de forma heterogênea, sob as partículas da areia submetida ao ataque sulfúrico na maior concentração e que, provavelmente, são compostas por enxofre e demais subprodutos de reações do ataque ácido à AFO (Figura 45c e 45d). O SRB e o CAU são constituídos por pequenos aglomerados e partículas escamosas (Figura 43 e Figura 44). Conforme o mapa químico do SRB 1,00 mol/L e do CAU 1,00 mol/L, estes geomateriais parecem não terem sofrido modificações pontuais na morfologia das suas partículas devido ao ataque ácido, visto que houve a distribuição homogênea de enxofre sobre as partículas. A morfologia da BEN, caracterizada por aglomerados de argilominerais e quartzo, que compõem pequenas partículas dispersas na amostra (Figura 45), assemelha-se à das argilas de Cubati e de Pedra Lavrada (PB) (Tonnesen et al. 2012) e parece ter sido preservada diante da exposição ao ácido sulfúrico. Assim, acredita-se que o ataque ácido não alterou os minerais cristalinos mais abundantes dos



quatro geomateriais, mas somente atuou sobre a fase amorfa e sobre alguns minerais cristalinos presentes de forma menos expressiva.

Figura 42 - Morfologia das partículas da: (a) AFO Pura, (b) AFO 0,00 mol/L, (c) AFO 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.

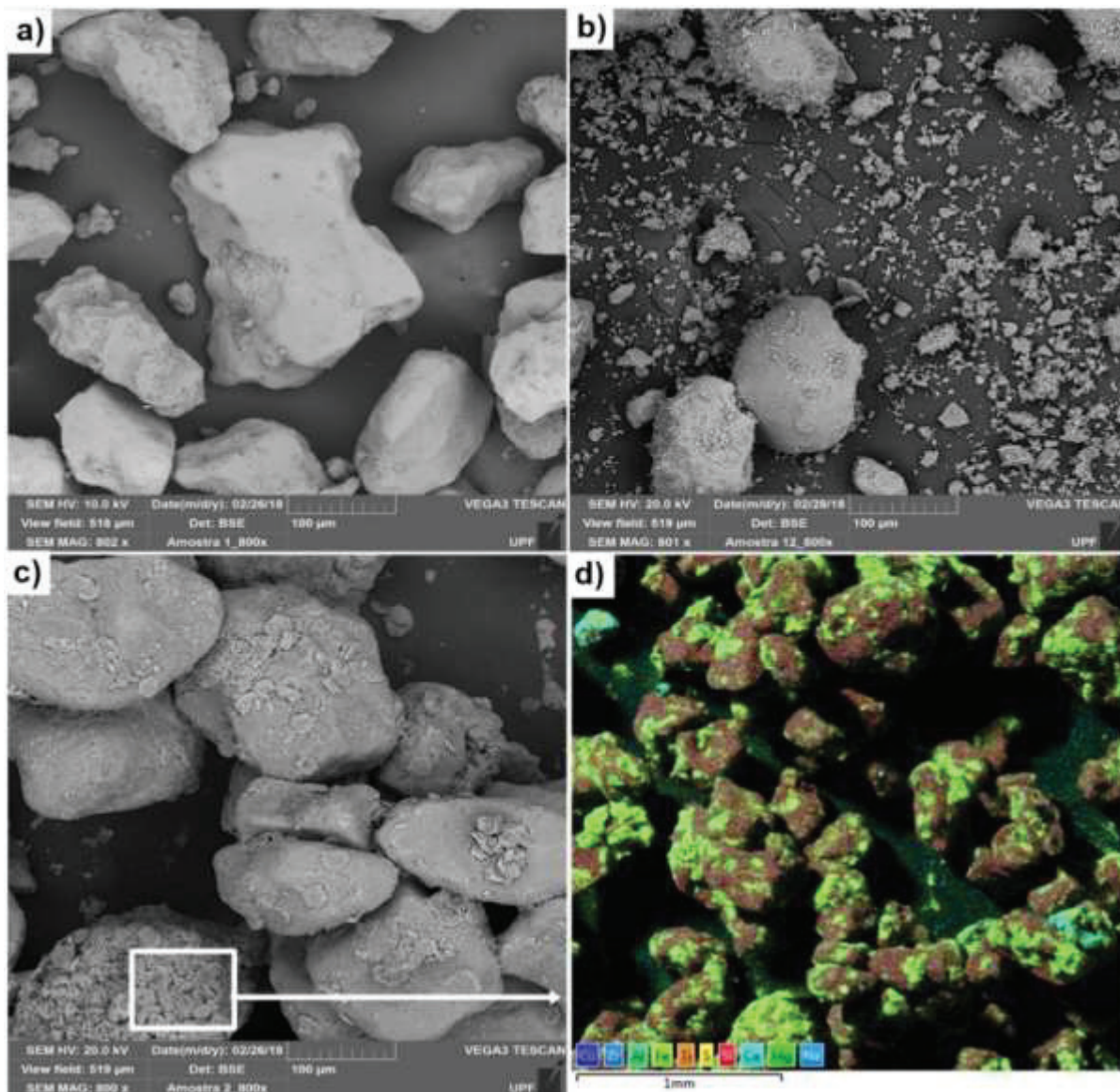


Figura 43 - Morfologia das partículas do: (a) SRB Puro, (b) SRB 0,00 mol/L, (c) SRB 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.

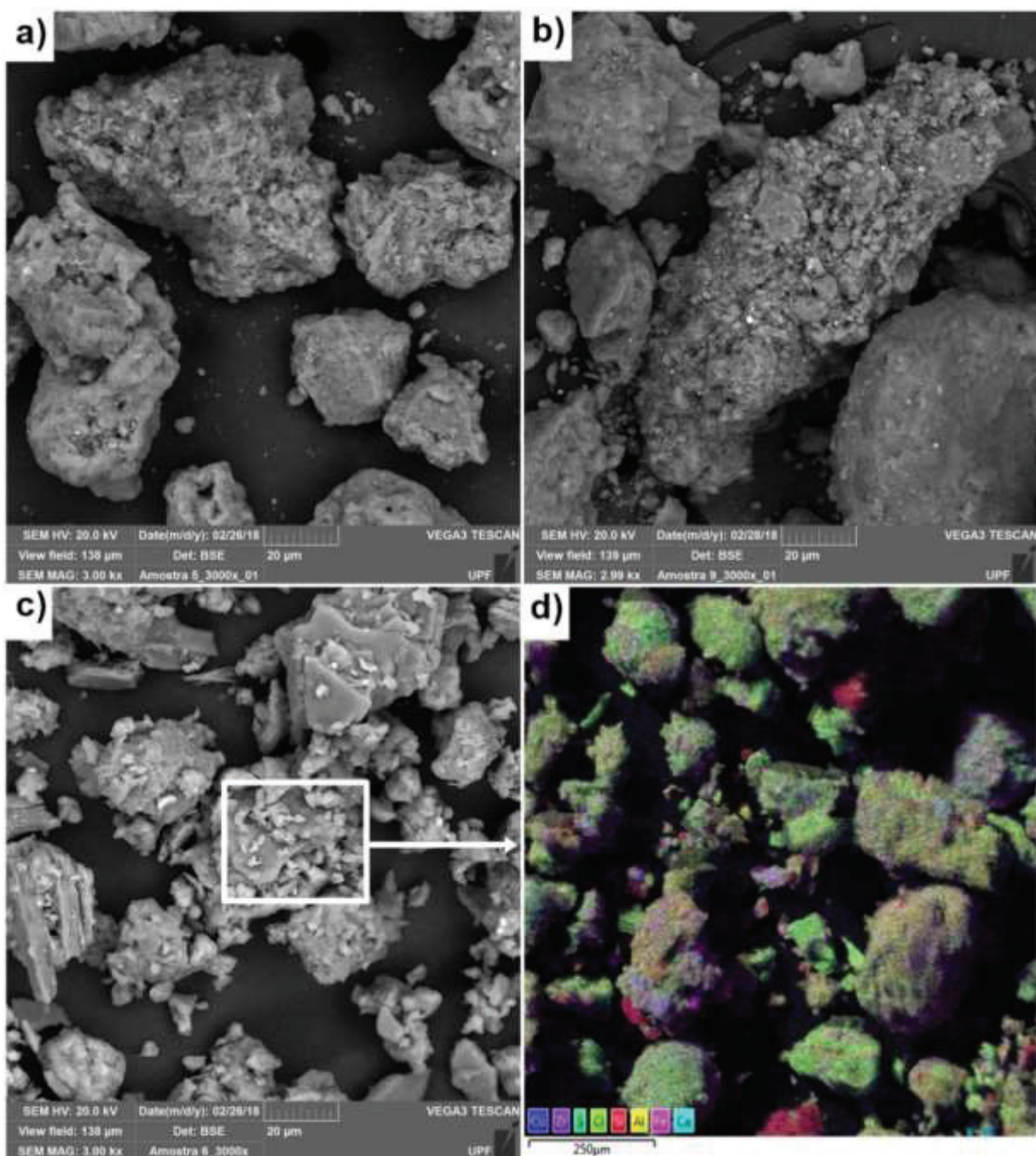




Figura 444 - Morfologia das partículas do: (a) CAU Puro, (b) CAU 0,00 mol/L, (c) CAU 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.

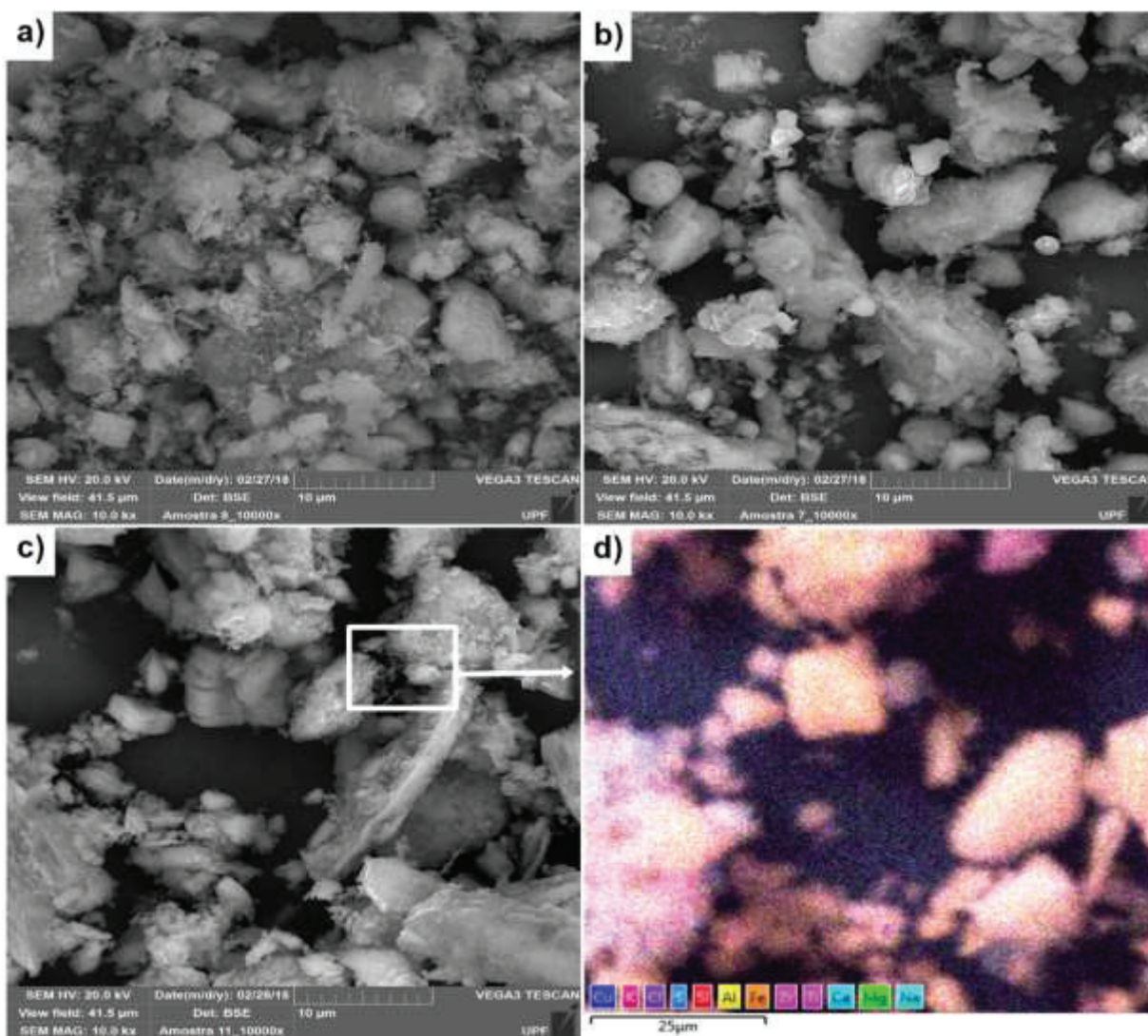
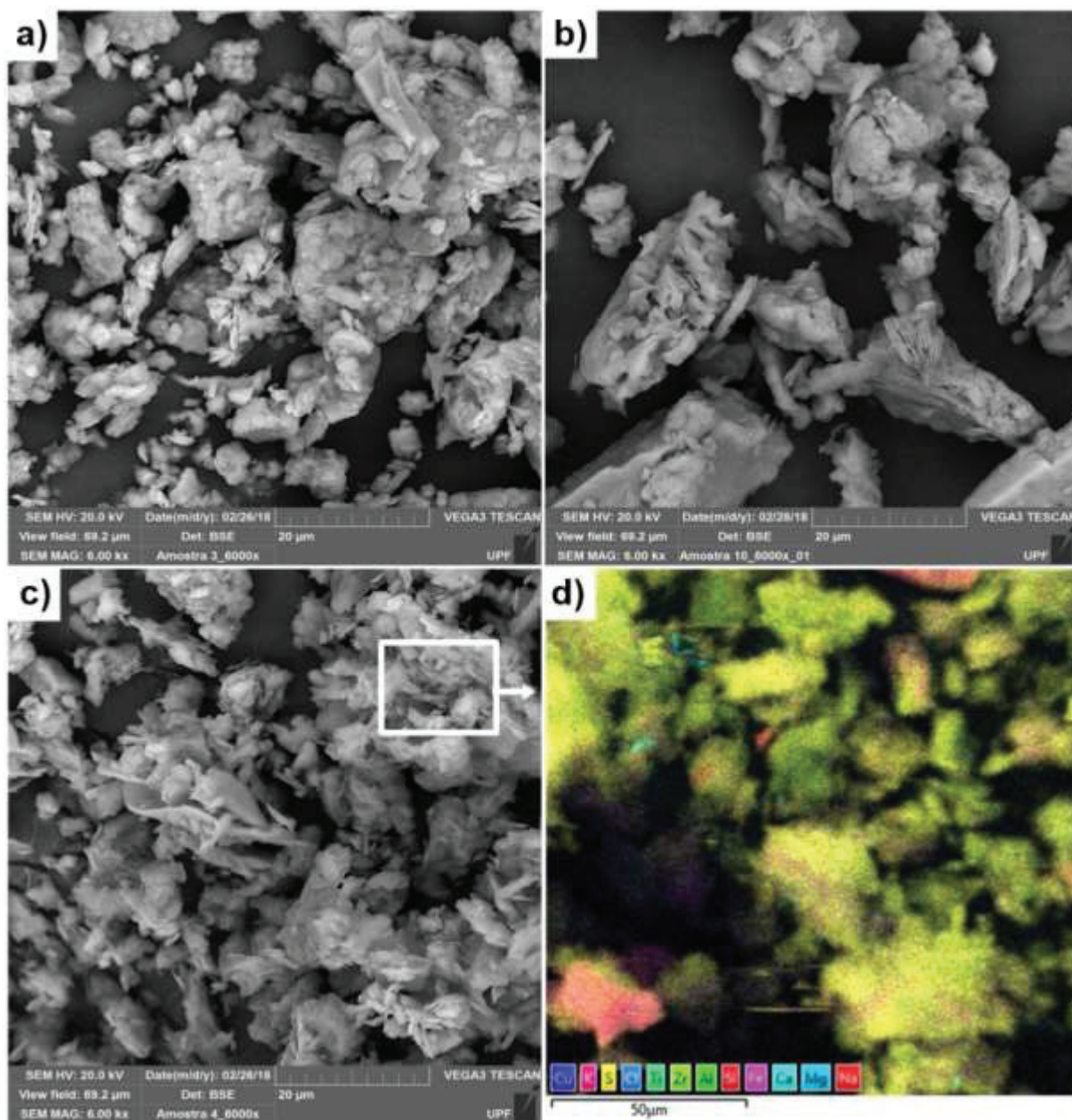


Figura 45 - Morfologia das partículas da: (a) BEN Pura, (b) BEN 0,00 mol/L, (c) BEN 1,00 mol/L e (d) ampliação com mapa químico.



### 4.3 Modificações causadas pelo ataque ácido no estado estruturado

Nos itens subsequentes são apresentados os resultados dos ensaios e análises realizados com os geomateriais, na forma pura e em misturas binárias, no estado estruturado (compactado), conforme descrito no planejamento experimental apresentado no Capítulo 3. O objetivo desta etapa foi o de avaliar o efeito combinado da estrutura, mediante a variação controlada do teor de umidade de compactação, e do ataque ácido, mediante a percolação de solução de ácido sulfúrico preparada em diferentes concentrações e valores de pH, sobre a resposta dos geomateriais investigados. As respostas avaliadas, além das características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas da fase sólida dos geomateriais, foram a compressibilidade, as características de compactação e a condutividade hidráulica.

#### 4.3.1 Características de compactação

A investigação das características de compactação dos geomateriais, no escopo da presente pesquisa, foi realizada em duas etapas. A primeira teve o intuito de obter os parâmetros de compactação, na energia Proctor Normal, para o caulim (CAU) e para a bentonita (BEN), ambos na forma pura. Na segunda etapa, foi realizada a avaliação da variação dos parâmetros de compactação dos mesmos solos e da mistura entre eles (MIX), com 4% de bentonita, perante o ataque ácido. Os resultados das duas etapas estão apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22 e nas Figuras 46, 47 e 48.

Tabela 20 - Resultados médios dos ensaios de compactação para o caulim (CAU).

Solução	$\gamma_{dmax}$ (kN/m <sup>3</sup> )	Média	D.P.	Umidade Ótima (%)	Média	D.P.
H <sub>2</sub> O (0,00 mol/L)	14,95	14,905	0,04	26,00	26,25	0,25
	14,86			26,50		
0,01M (0,01mol/L)	14,90	14,925	0,02	26,40	26,30	0,10
	14,95			26,20		
1M (1 mol/L)	15,75	15,685	0,07	23,20	23,15	0,05
	15,62			23,10		



Figura 46 - Curvas de compactação do caulim (CAU) perante ataque ácido (a) H<sub>2</sub>O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L.

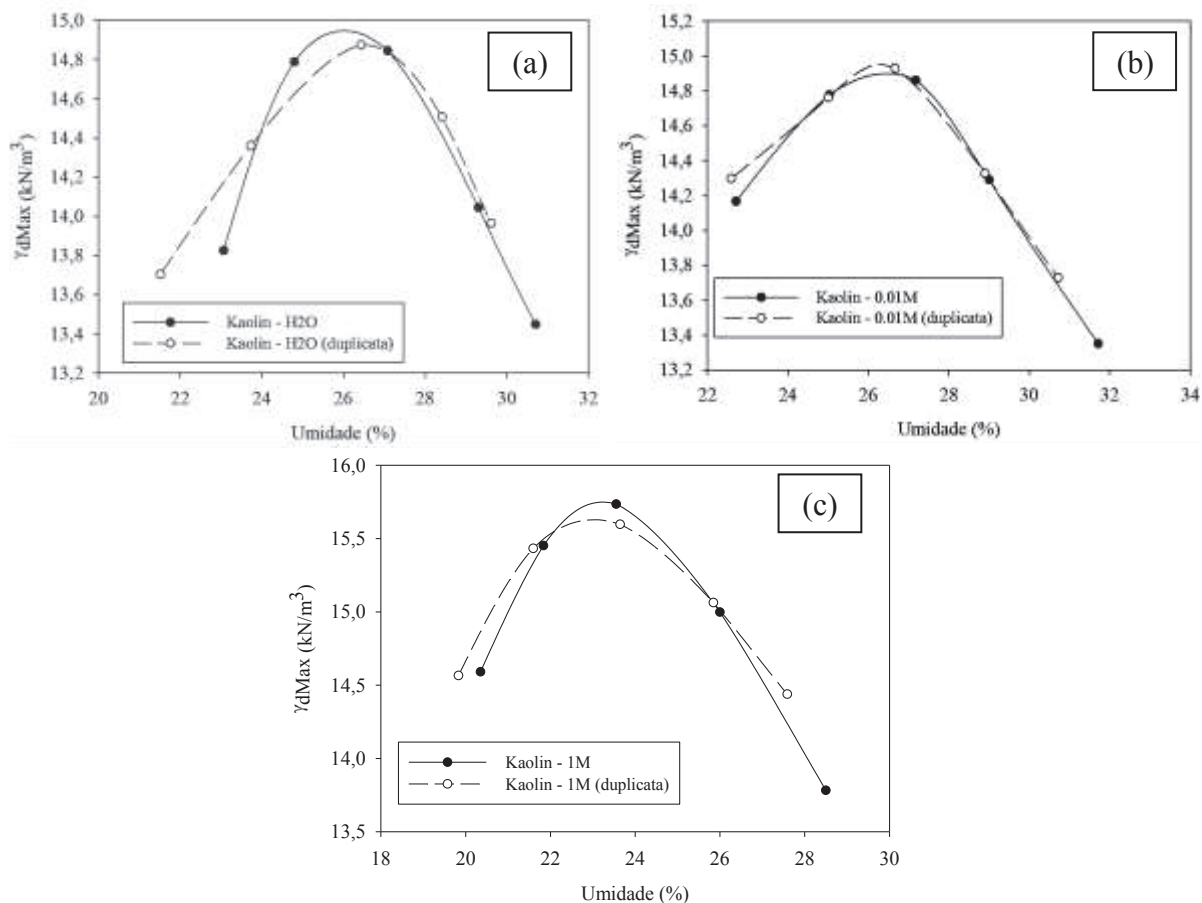


Tabela 21 - Resultados médios dos ensaios de compactação para o bentonita (BEN).

Solução	$\gamma_{dmax}$ ( $\text{kN/m}^3$ )	Média	D.P.	Umidade Ótima (%)	Média	D.P.
H <sub>2</sub> O (0,00 mol/L)	14,03	14,12	0,09	31,50	30,95	0,55
	14,20					
0,01M (0,01mol/L)	14,00	14,00	0,00	31,30	31,25	0,05
	14,00					
1M (1 mol/L)	14,35	14,35	0,00	27,70	27,70	0,00
	14,38					

Figura 47 - Curvas de compactação da bentonita (BEN) perante ataque ácido (a) H<sub>2</sub>O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L.

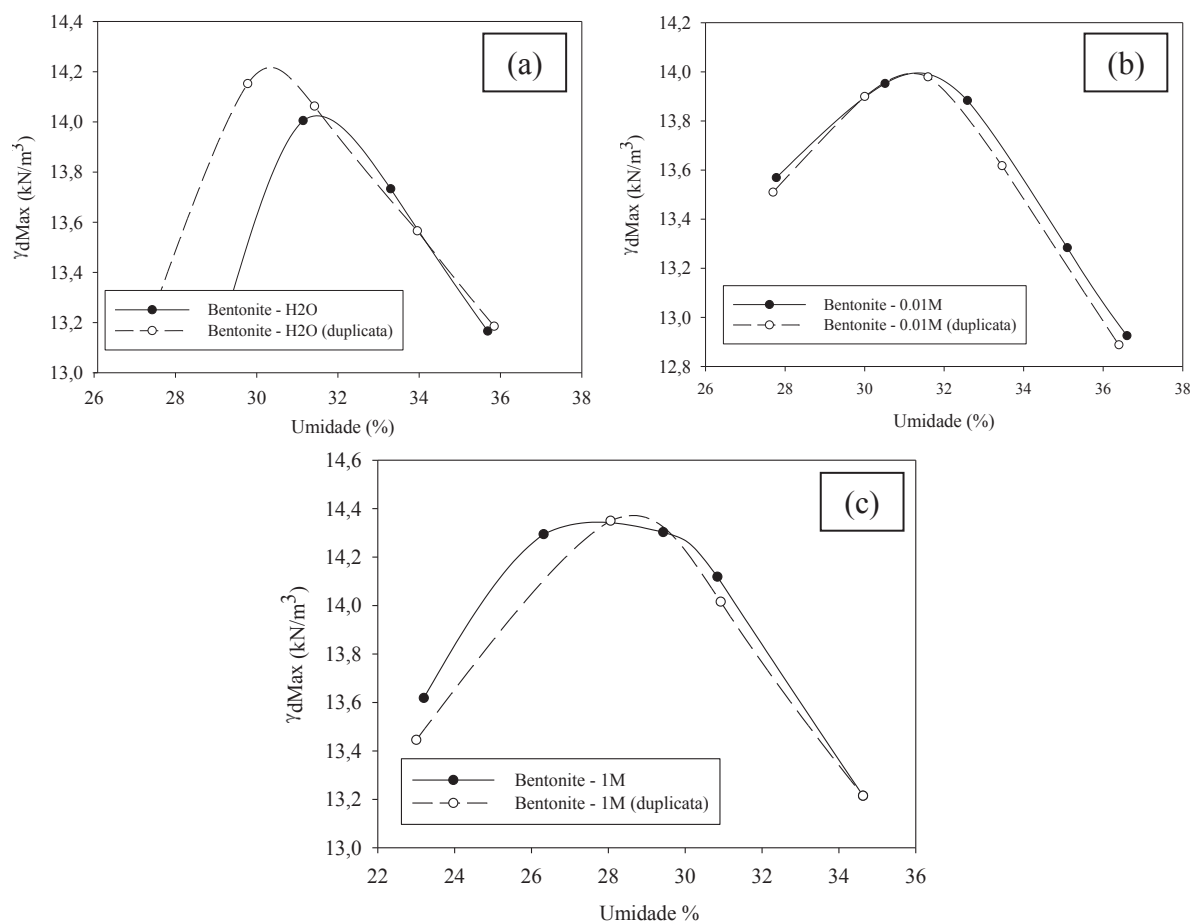
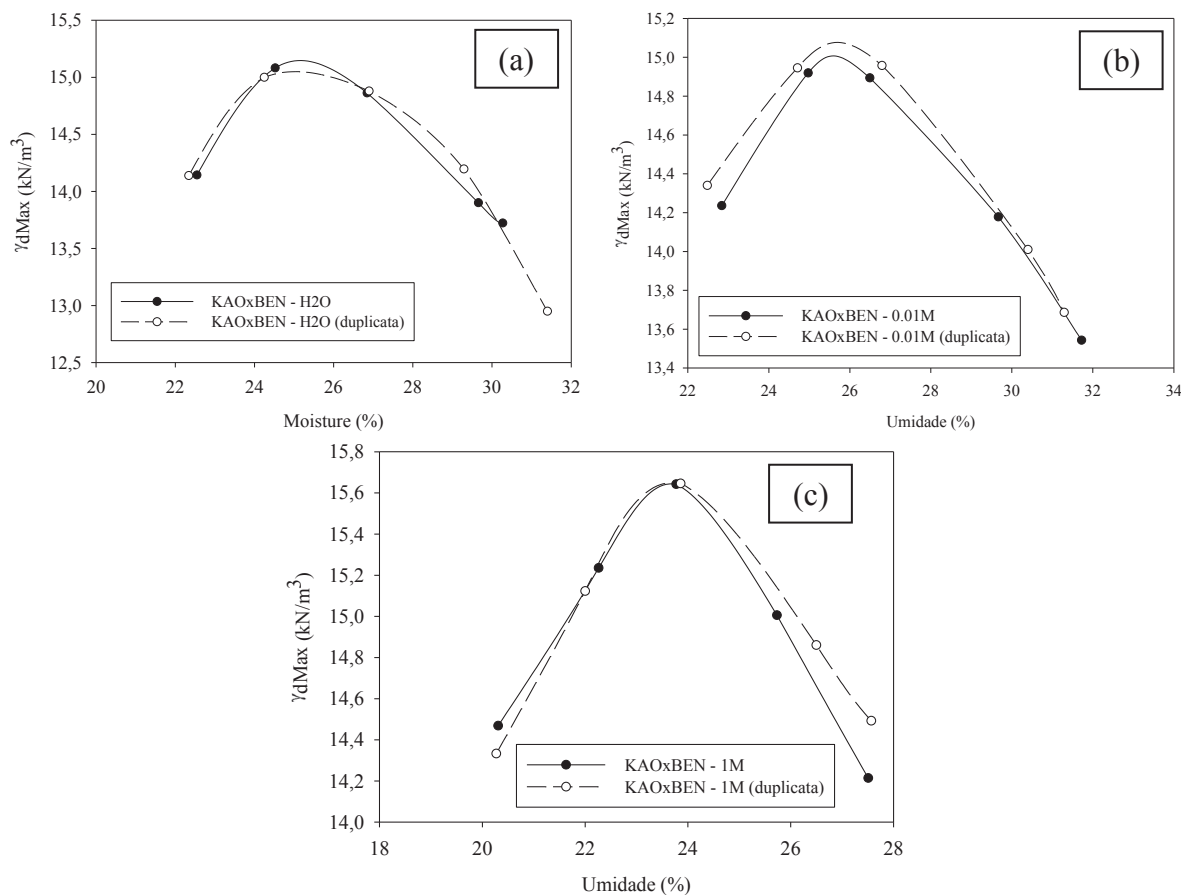


Tabela 22 - Resultados médios dos ensaios de compactação para a mistura (MIX).

Solução	$\gamma_{dmax}$ ( $\text{kN/m}^3$ )	Média	S.D.	Umidade Ótima (%)	Média	S.D
H <sub>2</sub> O (0,00 mol/L)	15,12	15,09	0,03	25,15	24,98	0,17
	15,05			24,80		
0,01M (0,01mol/L)	14,98	15,03	0,05	25,60	25,68	0,08
	15,08			25,76		
1M (1 mol/L)	15,65	15,64	0,01	23,70	23,75	0,05
	15,63			23,80		

Figura 48 - Curvas de compactação da mistura perante ataque ácido (a) H<sub>2</sub>O; (b) 0,01 mol/L; e (c) 1,00 mol/L.



Os resultados dos ensaios de compactação para o caulim mostraram um aumento do valor do peso específico máximo ( $\gamma_{dmax}$ ) com aumento da concentração de ácido. Comparando o resultado com água e com ácido na concentração máxima, o acréscimo médio da densidade foi de 5,23%; para a concentração intermediária (0,01 mol/L), o acréscimo foi de apenas 0,13% em relação ao resultado médio das amostras com água. Já a bentonita apresentou aumento no peso específico seco máximo menos expressivo se comparada ao caulim, sendo que a diferença entre extremos foi de apenas 1,63% e a condição intermediária apresentou diminuição do valor médio de 0,85% em comparação com as amostras ensaiadas com água. A mistura de caulim e bentonita apresentou os maiores pesos específicos entre os materiais avaliados e apresentou aumento no peso específico seco máximo sendo que a diferença entre extremos foi de 3,65% e a condição intermediária apresentou diminuição em comparação com as amostras ensaiadas com água.

Quanto a umidade ótima de compactação, de forma geral, os três materiais avaliados apresentaram o mesmo comportamento de redução do valor quando comparadas as amostras com água e com solução ácida de 0,01 mol/L, e diminuição quando comparadas as condições com água (0 mol/L) e com ácido na concentração 1 mol/L. Comparando o caulim, a bentonita e a mistura, o aumento do valor da umidade ótima entre os ensaios realizados com água e com solução ácida de 0,01 mol/L foi de 0,05%, 0,30% e 0,70%, respectivamente. Entre as concentrações de 0 mol/L (somente água) e 1 mol/L, os valores da umidade ótima para o caulim, a bentonita e a mistura reduziram em 3,10%, 3,25% e 1,23 %, respectivamente.

Poucos estudos apresentaram resultados referentes à investigação dos efeitos do ataque ácido nas características de compactação de geomateriais. Umsha et al. (2012) avaliaram o peso específico seco máximo e a umidade ótima, para as concentrações de 1,25 mol/L, 2,50 mol/L, 5 mol/L, 10 mol/L e 15 mol/L, dos ácidos clorídrico, fosfórico e sulfúrico, para um solo predominantemente argiloso, com limite de liquidez igual a 80 e densidade máxima seca de 14,10 kN/m<sup>3</sup> e umidade ótima 25%. Os resultados relatados pelos autores foram divergentes dos obtidos na presente pesquisa, com uma tendência de decréscimo da densidade com aumento da concentração de ácido em comparação com o solo com água, ao contrário do que foi verificado nesta pesquisa. Já a redução no teor de umidade ótima relatada por Umsha et al. (2012) com o aumento da concentração de ácido indicaria que o solo tem menos afinidade ou menor capacidade de absorção de água devido ao aumento da concentração no fluido poroso, concordando com os resultados obtidos nesta pesquisa.

#### **4.3.2 Compressibilidade**

Da Figura 49 a Figura 51 são apresentados os resultados médios dos ensaios de adensamento da bentonita, do caulim, e da mistura com 4% de bentonita, respectivamente para as diferentes concentrações de ácido sulfúrico e umidade de compactação avaliadas. Salienta-se que a bentonita foi ensaiada apenas na umidade ótima, devido ao fato de ser pouco usual utilizar-se este material na forma pura.

Da Tabela 23 até a Tabela 25 são apresentados os resultados médios dos parâmetros obtidos a partir dos ensaios de adensamento realizados.

As curvas de consolidação dos dois solos analisados e da mistura perante as diferentes concentrações da solução ácida mostram que o material que sofreu maior influência do ácido foi a bentonita ensaiada na forma pura. Em termos gerais, para os resultados obtidos nesta

pesquisa, o incremento da concentração de ácido leva uma diminuição do índice de compressão ( $C_c$ ) e do índice de descarregamento ( $C_d$ ).

Os resultados da literatura demonstram que concentrações de ácido extremamente altas (pH 1 ou menos) podem causar alterações na estrutura mineral, na mineralogia da argila e no pH do fluido nos poros, afetando as taxas de compressibilidade (MITCHELL, 1993; GRATCHEV e TOWHATA, 2016). Em meio ácido, espera-se que a compressibilidade do solo diminua presumivelmente devido ao colapso da dupla camada difusa (Gratchev e Towhata, 2011), ocasionando a redução de sua espessura (MITCHELL, 1993; e Van OLPHEN, 1991), corroborando o comportamento observado neste trabalho.

Em faixas de pH um pouco menos ácidas, observa-se que o índice de compressão, ao contrário de faixas extremamente ácidas, apresenta incremento. Bakhshipour et al. (2017) obtiveram  $C_c$  para solos contendo caulinita semelhantes aos utilizados nesta pesquisa, sendo que para faixa de pH 2 até 5,6 o  $C_c$  teve incremento de, aproximadamente, 28% no seu valor.

Analisando a umidade de moldagem que simula diferentes estruturas de compactação das amostras, nota-se aumento do valor de  $C_c$  com aumento da umidade para o caulim e a mistura. Este resultado é também verificado na literatura em diversos trabalhos (FAN at al. 2014; MITCHELL, 1993; HOLTZ at al. 2011, BAKHSHIPOUR at al. 2017). O valor de recalque resultante do aumento da umidade depende do estado de saturação em que o solo se encontra e do estado de tensões a que está submetido, para os casos de solos não saturados como os ensaiados nesta pesquisa.

Figura 49 - Resultado médio dos ensaios de consolidação da bentonita.

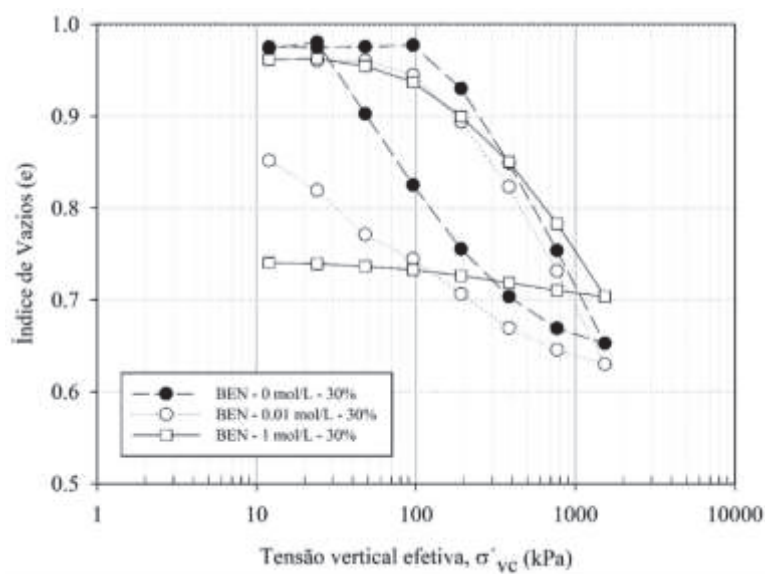




Figura 50 - Resultado médios dos ensaios de consolidação caulim.

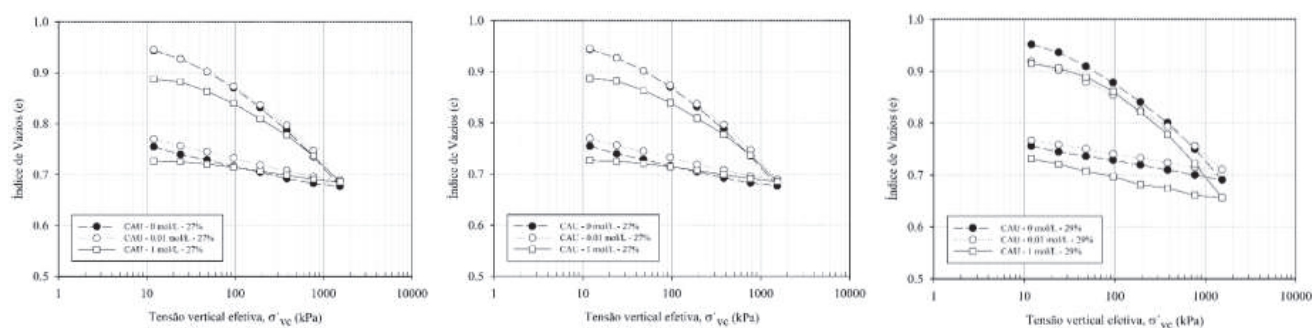


Figura 51 - Resultado médios dos ensaios de consolidação mistura.

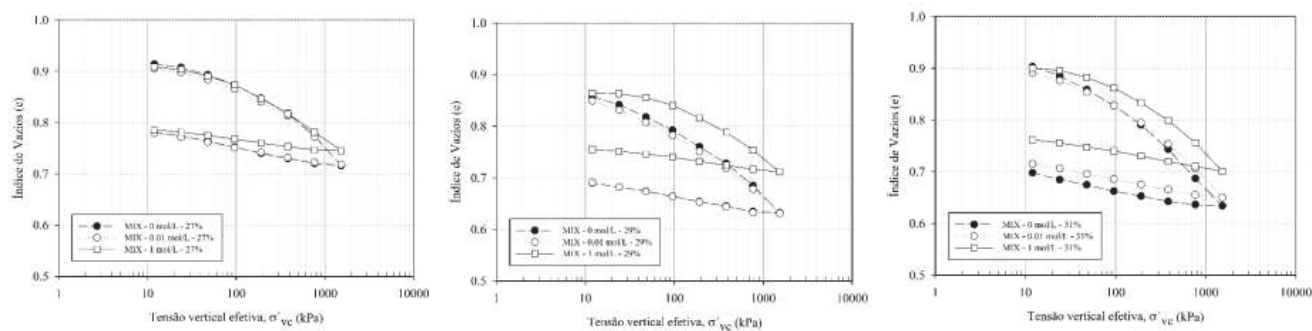


Tabela 23 - Resultados médios dos ensaios de consolidação do caulim (CAU).

Solução	Umidade	$C_c$	$C_d$	$c_v$ - Taylor ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$k$ - Taylor ( $\text{m/s}$ )
H <sub>2</sub> O	27%	0,148	0,033	8,09E-03	1,66E-09
	29%	0,150	0,033	1,53E-01	3,98E-08
	31%	0,170	0,037	5,68E-03	8,17E-10
0,01M	27%	0,143	0,041	1,50E-02	2,20E-09
	29%	0,128	0,029	2,15E-02	5,09E-09
	31%	0,165	0,039	1,27E-02	2,34E-09
1M	27%	0,123	0,029	8,92E-02	1,13E-08
	29%	0,125	0,033	5,97E-03	1,08E-09
	31%	0,145	0,034	1,34E-02	3,50E-09

Tabela 24 - Resultados médios dos ensaios de consolidação da bentonita (BEN).

Solução	Umidade	$C_c$	$C_d$	$c_v$ - Taylor ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$k$ - Taylor ( $\text{m/s}$ )
H <sub>2</sub> O	30%	0,298	0,200	4,63E-02	7,36E-09
0,01M	30%	0,260	0,113	1,56E-02	2,55E-09
1M	30%	0,205	0,028	1,38E-01	1,86E-08

Tabela 25 - Resultados médios dos ensaios de consolidação da mistura (MIX).

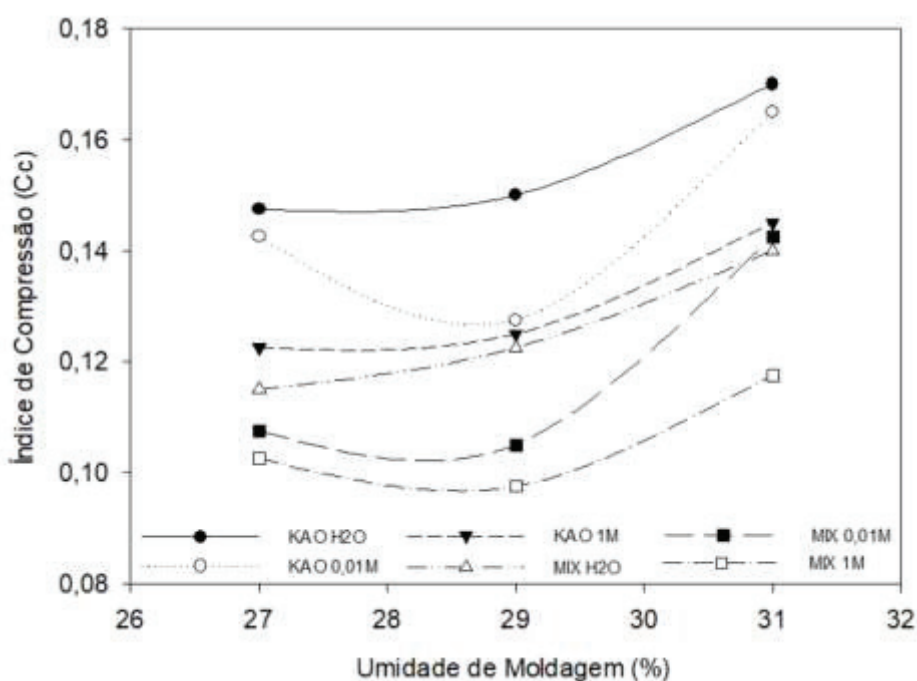
Solução	Umidade	$C_c$	$C_d$	$c_v$ - Taylor ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$k$ - Taylor ( $\text{m/s}$ )
H <sub>2</sub> O	27%	0,115	0,035	1,59E-02	2,78E-09
	29%	0,123	0,033	2,24E-02	4,76E-09
	31%	0,140	0,030	1,21E-02	3,11E-09
0,01M	27%	0,108	0,031	1,90E-02	1,82E-09
	29%	0,105	0,038	1,74E-02	3,83E-09
	31%	0,143	0,036	1,42E-02	2,90E-09
1M	27%	0,103	0,025	9,01E-03	9,00E-10
	29%	0,075	0,027	1,39E-02	9,70E-10
	31%	0,118	0,040	1,21E-02	1,19E-09

Segundo Mitchell (1993) e Holtz et al. (2011), o aumento do recalque em solos que sofrem aumento de umidade é devido à destruição dos meniscos capilares, responsáveis pela tensão de sucção, ou a um amolecimento da estrutura que mantêm as partículas e as agregações

de partículas unidas. Fisicamente, o fenômeno está intimamente associado ao da perda de resistência dos solos não saturados.

Para o caso avaliado nesta pesquisa, a variação imposta do teor de umidade de moldagem seguiu a curva de compactação de cada amostra. Isso fez com que o índice de compressão *versus* a umidade de moldagem apresentasse um comportamento côncavo devido ao menor índice de vazios para amostra testada na umidade ótima de compactação. Em termos gerais, as amostras com umidade simulando uma estrutura floculada-dispersa, entre 27% e 29%, apresentaram comportamento similar, aumentando o índice de compressão para as amostras com estrutura dispersa (31%). A Figura 52 mostra a variação do  $C_c$  das amostras de caulim e da mistura com a variação da umidade de moldagem.

Figura 52 - Comparação do índice de compressão e da umidade de moldagem.



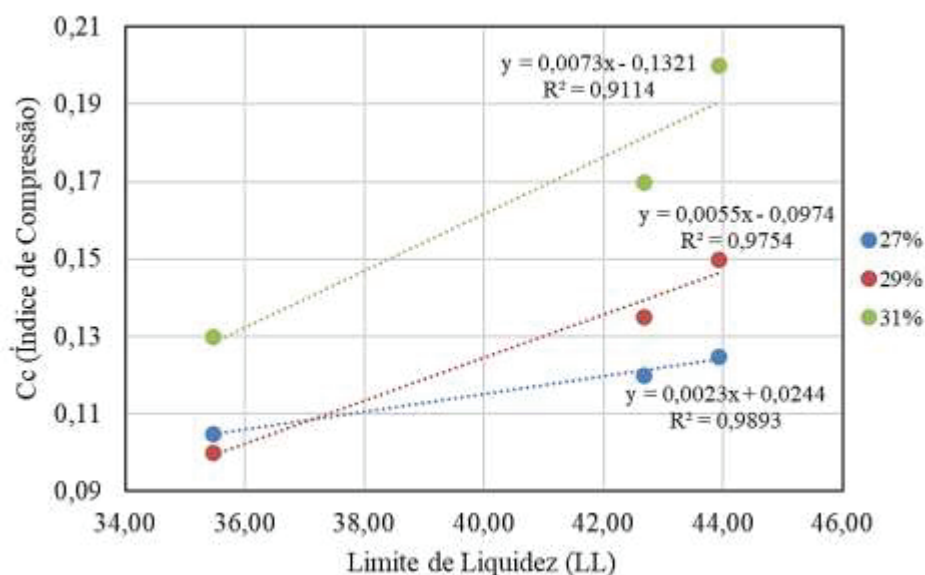
Já o  $C_d$  também mostrou esta tendência, porém de forma menos expressiva quando comparado com o índice de compressão. O mesmo efeito foi observado por Fan et al. (2014) que avaliou uma ampla faixa de umidades de moldagem de um solo contendo caulinita e misturas com bentonita-Ca nos teores de 0%, 5%, 10% e 15%, ensaiadas com umidades na faixa de 21% a 92%. Os resultados mostraram um incremento linear no índice de compressão com aumento da umidade de moldagem e com o teor de bentonita das amostras. Comparando com a faixa de umidade investigada na presente pesquisa (~20 – 30 %), a relação linear apresentada em Fan et al. (2014) sugere que para uma umidade média de 29%, o valor de  $C_c$

seria de 0,158, valor muito próximo ao obtido para o caulim ensaiado com água nesta pesquisa (0,150). O coeficiente de adensamento ( $c_v$ ) mostrou tendência de diminuição do seu valor com acréscimo da concentração ácida para a bentonita e para a mistura. Já o caulim expressou efeito contrário elevando o seu valor quando em contato com o ácido.

Jia-dan e Yan-bin (2018) realizaram ensaios de consolidação e limites de liquidez de solos com fração argila predominante e características físicas parecidas ao solo da presente pesquisa e verificaram que as amostras percoladas com ácido sulfúrico em concentrações variando na faixa de 0,03 a 0,34 mol/L provocaram aumento linear do limite de liquidez e incremento de 119% no índice de compressão nas faixas extremas ácidas analisadas.

Comportamento semelhante foi observado no presente trabalho, conforma mostrado no gráfico da Figura 53 para o caulim (CAU). Neste gráfico, os valores de limite de liquidez plotados no eixo horizontal correspondem às diferentes concentrações da solução de ácido sulfúrico, sendo o menor valor correspondente à condição extrema de acidez (1 mol/L) e o maior à solução sem ácido (0,00 mol/L).

Figura 53 - Correlação entre os dados de Cc e LL para as umidades 27%, 29% e 31%.



Sridharan e Murthy (1986) avaliaram os mecanismos que controlam os Limites de Atterberg e a compressibilidade da bentonita homogeneizada com uma série de cátions monovalente, divalente e trivalente. As evidências observadas sugerem que um acréscimo na valência catiônica provoca redução no limite de liquidez e da compressibilidade do material argiloso, enquanto um acréscimo do raio iônico hidratado para uma valência constante provoca aumento do Limite de liquidez e compressibilidade. Com estes resultados, fica evidente que o

cátion de hidratação da bentonita tem influência no seu comportamento estrutural. Especificamente, a bentonita catiônica utilizada nesta pesquisa possui limite de liquidez de 193% e índice de plasticidade de 157%, superiores aos obtidos por Sridharan e Murthy (1986), que foram 125% e 85%, respectivamente, possivelmente devido à presença de sódio identificada nas análises químicas (MITCHELL, 1993).

Chavali et al. (2017) analisaram o comportamento de expansão de caulim e bentonita em ensaios edométricos. Os solos foram inundados com duas concentrações (1M e 4M) de ácido sulfúrico e ácido fosfórico cada, deixados expandir e a variação volumétrica das amostras foi medida durante, aproximadamente, 40 dias. Os resultados indicaram que, para solos montmorilíticos, o tipo de cátion no complexo trocável desempenha um papel dominante no controle do comportamento das argilas durante a contaminação por ácidos. As alterações mineralógicas devido às reações de troca catiônica, juntamente com a dissolução parcial dos minerais, resultaram na expansão induzida pelo ácido em solos montmorilíticos. Na argila caulínica, a associação face à borda das partículas devido à adsorção de  $H^+$  por arestas quebradas ou enfraquecidas levou a um aumento na expansão juntamente com alterações mineralógicas. As bordas das partículas de argila de caulim tornam-se cada vez mais carregadas positivamente com o acréscimo de acidez do ambiente devido à adsorção de íons hidrogênio (OLPHEN, 1991; GRATCHEV e TOWHATA, 2016). Segundo Van Olphen (1991) quando o  $pH < 5,5$ , a carga nas bordas das partículas de caulinita se torna cada vez mais positiva e esse processo leva à formação de estruturas mais floculadas e abertas, favorecendo a compressibilidade do solo.

Com vistas a compreender as modificações químicas, mineralógicas e morfológicas ocorridas após a execução dos ensaios de consolidação, as amostras foram preservadas para análises futuras. Apenas foram retiradas uma pequena porção das bordas das amostras para o cálculo dos índices físicos finais das amostras e, também, uma parcela das faces de topo e base para a caracterização microestrutural.

Da Figura 54 a Figura 56 são mostradas as relações entre o parâmetro  $e_1$  com o índice de vazios inicial ( $e_0$ ) e o limite de liquidez ( $e_L$ ) para as concentrações 0.00M, 0.01M e 1.00M, respectivamente. O eixo y ( $e_1$ ) representa a origem da porção linear estendida da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ). O parâmetro  $e_1$  é determinado para tensão 1 kPa ao tocar o eixo das ordenadas. Os valores de  $e_1$  para solos bentoníticos e caulínicos relatados em estudos anteriores (Fan et al., 2014; Hong et al., 2011; Yeo et al., 2005) também foram estimados usando este método. O método considera os efeitos da relação de vazios inicial ( $e_0$ ) com o limite de liquidez ( $e_L$ ) usando um parâmetro adimensional  $e_0^x \times e_L^y$ .

Os valores de  $x$  e  $y$  utilizados foram obtidos em Fan et al., (2014), que realizaram análise de regressão múltipla para determinação dos coeficientes quando o coeficiente de correlação atinge o máximo. Os valores do coeficiente de correlação encontrados sugerem que  $e_1$  pode ser estimado usando  $e_0$  e  $e_L$  propostos por essas duas relações independentes e únicas deste estudo. Sendo assim, as equações apresentadas são úteis para estimar as curvas compressibilidade de solos argilosos variando de caulinita pura até 4% de adição de bentonita, submetidos a ação de soluções ácidas de diferentes concentrações: 0,00M, 0,01M e 1,00M.

$$e_1 = 0.887 \times (e_0^{0.6} \times e_L)^{1.96} \quad \text{Equação 12}$$

$$e_1 = 0.857 \times (e_0^{0.6} \times e_L)^{2.01} \quad \text{Equação 13}$$

$$e_1 = 0.952 \times (e_0^{0.6} \times e_L)^{1.63} \quad \text{Equação 14}$$

Figura 54 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão  $e$ - $\log(\sigma')$  e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4% de bentonita  $e_0^{0.6} \times e_L$  obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 0,00M.

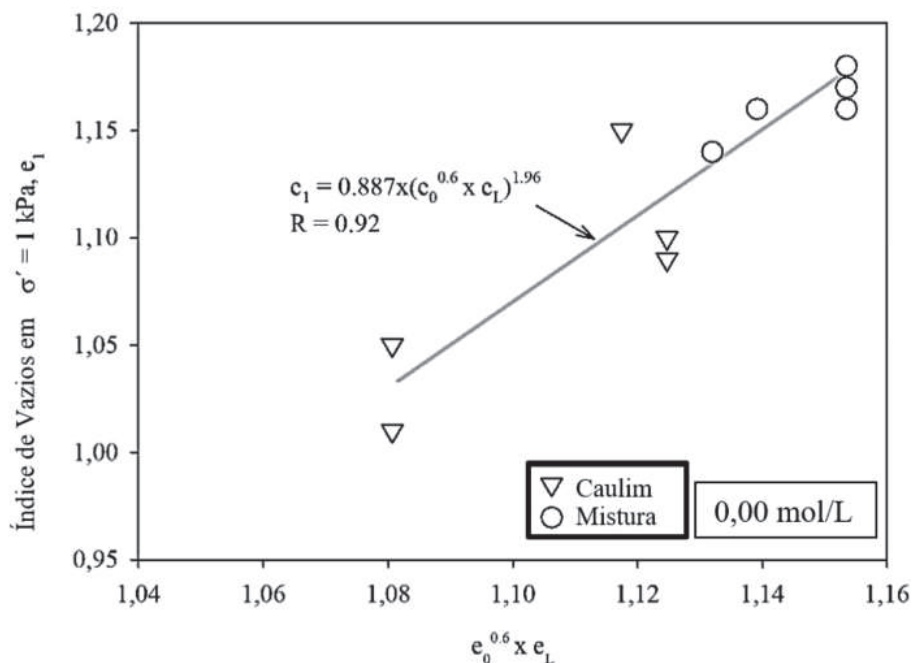


Figura 55 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ) e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4 % de bentonita  $e_0^{0.6} \times e_L$  obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 0,01M.

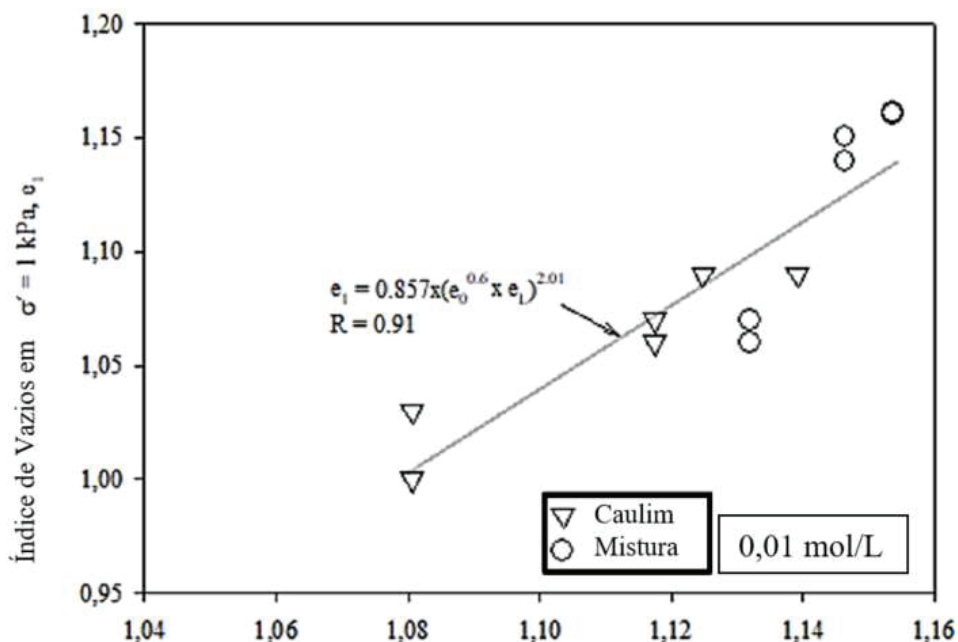
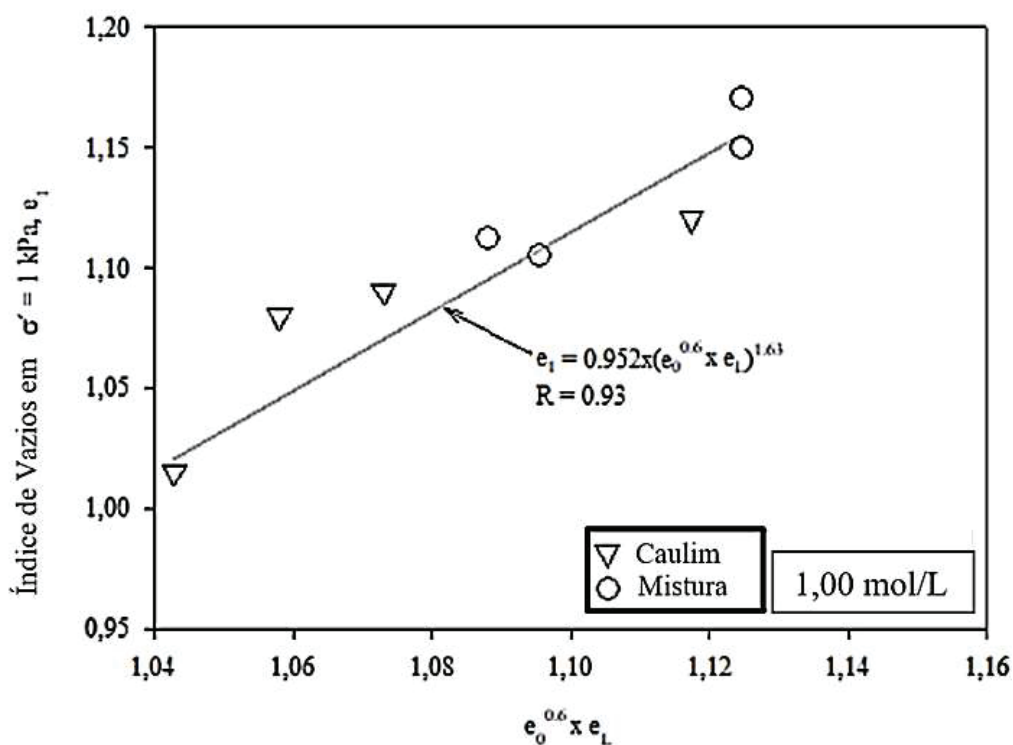
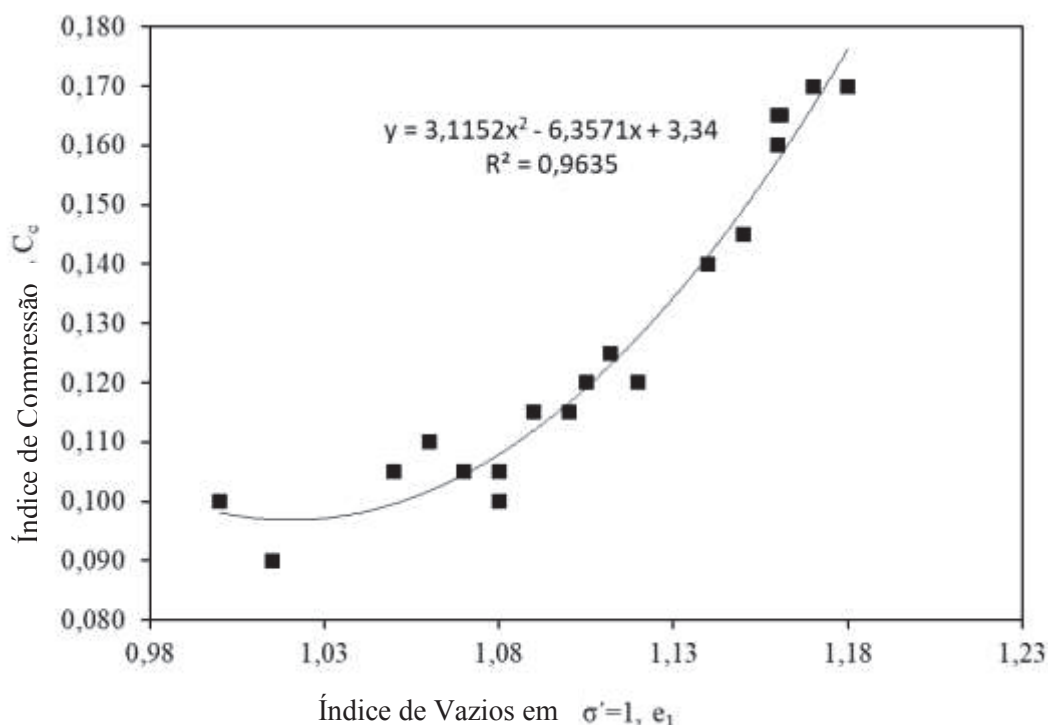


Figura 56 - Relação entre o parâmetro característico da curva de compressão e-log ( $\sigma'$ ) e o parâmetro adimensional de caulinita e mistura 4 % de bentonita  $e_0^{0.6} \times e_L$  obtido por Fan et al., (2014) para a concentração de 1,00M.



A Figura 57 e a Equação 15 indicam a relação entre  $C_c$  e  $e_1$  para todos os resultados desta pesquisa. Esta solução indica que os índices de compressão para solos cauliniticos e misturas destes com bentonita até um teor, em base seca, de até 4 %, poderiam, potencialmente, ser estimados a partir do conhecimento do índice de vazios inicial do material e do limite de liquidez, o qual deve ser determinado considerando-se o efeito do ataque ácido sobre o seu valor.

Figura 57 - Relação entre o índice de vazios a  $\sigma' = 1\text{kPa}$  ( $e_1$ ) e o índice de compressão ( $C_c$ ) para as amostras de caulim e mistura de 4 % entre caulim e bentonita em base seca submetidos a concentração de 0,00M, 0,01M e 1,00M.



$$C_c = 3.12e_1^2 - 6.36e_1 + 3.34$$

Equação 15

### 4.3.3 Condutividade hidráulica

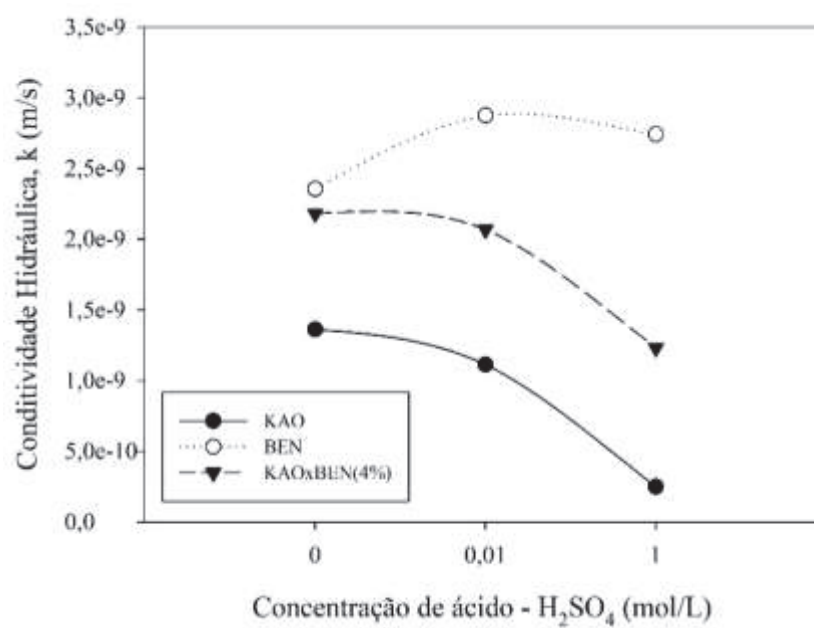
A condutividade hidráulica ( $k$ ), em termos gerais, apresentou decréscimo do parâmetro com acréscimo da concentração de ácido. Somente a bentonita, apresentou aumento do valor quando em contato com a solução mais ácida. Estes comportamentos podem ser visualizados na Figura 58. Considerando a umidade observou-se que o valor de  $k$  diminuiu com acréscimo



da umidade de moldagem para o caulim, com efeito oposto para a mistura de caulim e 4% de bentonita.

Os resultados obtidos nesta pesquisa, em sua maioria, ficaram abaixo do limite regulatório típico de  $10^{-9}$  m/s (DANIEL, 2012; SHARMA e REDDY, 2004). Outros estudos semelhantes obtiveram a condutividade hidráulica a partir de ensaios de compressibilidade e observaram resultados semelhantes. Fan et al. (2014) obtiveram uma ampla faixa de valores de  $k$  para amostras de solo contendo caulinita e misturas variando de 0 a 15% os teores de bentonita cálcica (Ca). Os resultados mostraram que a relação e-log ( $k$ ) é, aproximadamente, linear. A maioria dos valores de  $k$  ficaram abaixo de  $10^{-09}$  m/s, exceto os dados nos dois primeiros incrementos de carregamento.

Figura 58 - Comportamento da condutividade hidráulica perante o ataque ácido.



Fan et al. (2014) argumentam ainda que os valores de  $k$  para as amostras de caulim são maiores que  $10^{-9}$  m/s quando o índice de vazios é maior que uma faixa de 0,4 a 0,6 (na presente pesquisa e = 0,8 ~ 1,0) Para um dado índice de vazios, os valores de  $k$  para aterros argilosos contendo bentonita de 5, 10 e 15% são, aproximadamente, 15, 25 e 30 vezes inferiores aos valores para as respectivas espécimes contendo caulim. Para Fan et al. (2014), o efeito do conteúdo inicial de água na relação e-log ( $k$ ) foi insignificante, independentemente do teor de bentonita. Concluem, indicando que os resultados obtidos são úteis para demonstrar que barreiras de solo/bentonita, como a estudada, podem ser aplicadas na contenção de contaminantes. A Tabela 26 mostra os resultados médios de todas as amostras ensaiadas.

Tabela 26 - Resultados médios de condutividade hidráulica dos ensaios de consolidação.

Geomaterial	Identificação da Amostra	Método de Taylor k – m/s	Método de Casagrande k m/s
BEN	BEN100-H <sub>2</sub> O-30%	7,36E-09	3,08E-09
	BEN100-0.01M-30%	2,55E-09	1,09E-09
	BEN100-1M-30%	1,86E-08	7,68E-09
CAU-H <sub>2</sub> O	KAO100-H <sub>2</sub> O -27%	1,66E-09	8,86E-10
	KAO100-H <sub>2</sub> O -29%	3,98E-08	1,68E-08
	KAO100-H <sub>2</sub> O -31%	8,17E-10	5,91E-10
CAU 0,01 mol/L	KAO100-0,01M-27%	2,20E-09	2,90E-09
	KAO100-0,01M-29%	5,09E-09	2,13E-09
	KAO100-0,01M-31%	2,34E-09	6,59E-10
CAU 1 mol/L	KAO100-1M-27%	1,13E-08	4,71E-09
	KAO100-1M-29%	1,08E-09	1,31E-09
	KAO100-1M-31%	3,50E-09	1,23E-09
MIX H <sub>2</sub> O	KAOxBEN-H <sub>2</sub> O -27%	2,78E-09	1,25E-09
	KAOxBEN-H <sub>2</sub> O -29%	4,76E-09	1,99E-09
	KAOxBEN-H <sub>2</sub> O -31%	3,11E-09	1,30E-09
MIX 0,01 mol/L	KAOxBEN-0,01M-27%	1,82E-09	8,50E-10
	KAOxBEN-0,01M-29%	3,83E-09	2,03E-09
	KAOxBEN-0,01M-31%	2,90E-09	1,60E-09
MIX 1 mol/L	KAOxBEN-1M-27%	9,00E-10	8,37E-10
	KAOxBEN-1M-29%	9,70E-10	5,20E-10
	KAOxBEN-1M-31%	1,19E-09	9,74E-10

A fim de melhor entender o comportamento deste importante parâmetro, a condutividade hidráulica também foi obtida em um permeâmetro de pare flexível (célula triaxial). Os resultados apresentados da Figura 59 a Figura 61. Observa-se uma leve tendência de redução da condutividade hidráulica para as amostras contendo os materiais em mistura (Figura 59 e Figura 60). Novamente, os resultados são consistentes em mostrar que o ácido exerce grande influência no caulim puro quando ensaiado com concentração de 1 mol/L (Figura 59). De outro lado, a mistura com a concentração intermediária (0,01 mol/L) resistiu bem ao ataque ácido (pH = 2) e não mostrou variação expressiva, apenas uma pequena mudança na amostra compactada no ramo úmido. De outro lado, a mistura com a concentração intermediária (0,01 mol/L) resistiu bem ao ataque ácido (pH = 2) e não mostrou variação expressiva, apenas uma pequena mudança na amostra compactada no ramo úmido.

Figura 59 - Condutividade hidráulica do ensaio triaxial para o caulim puro compactado na umidade ótima (29%).

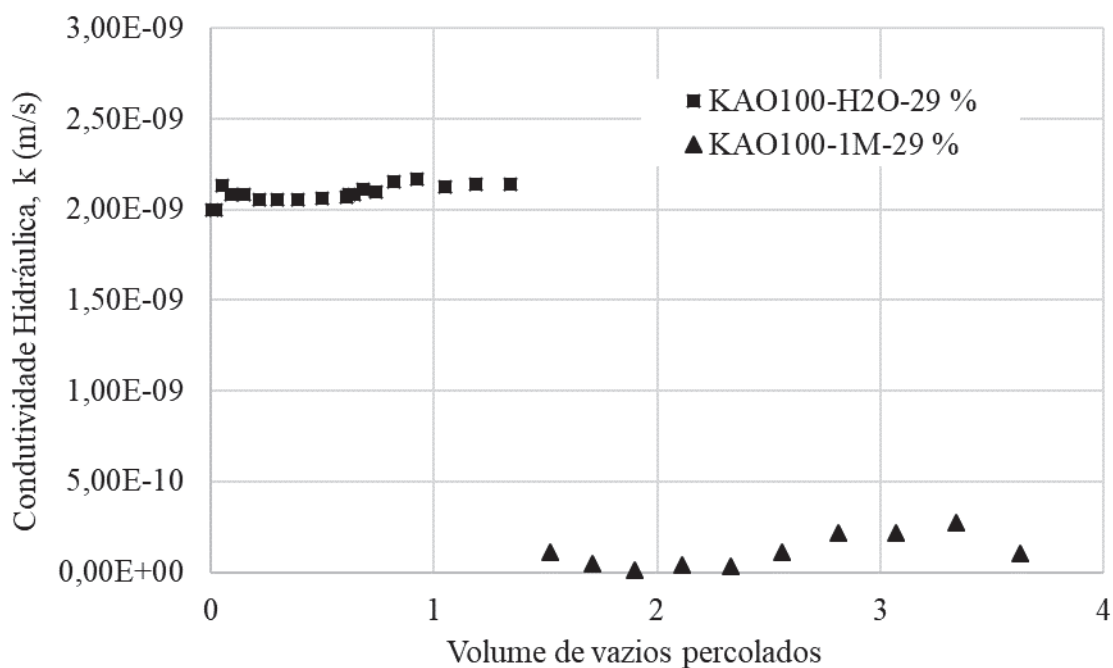


Figura 60 - Condutividade hidráulica do ensaio triaxial para a mistura compactada na umidade ótima (29%).

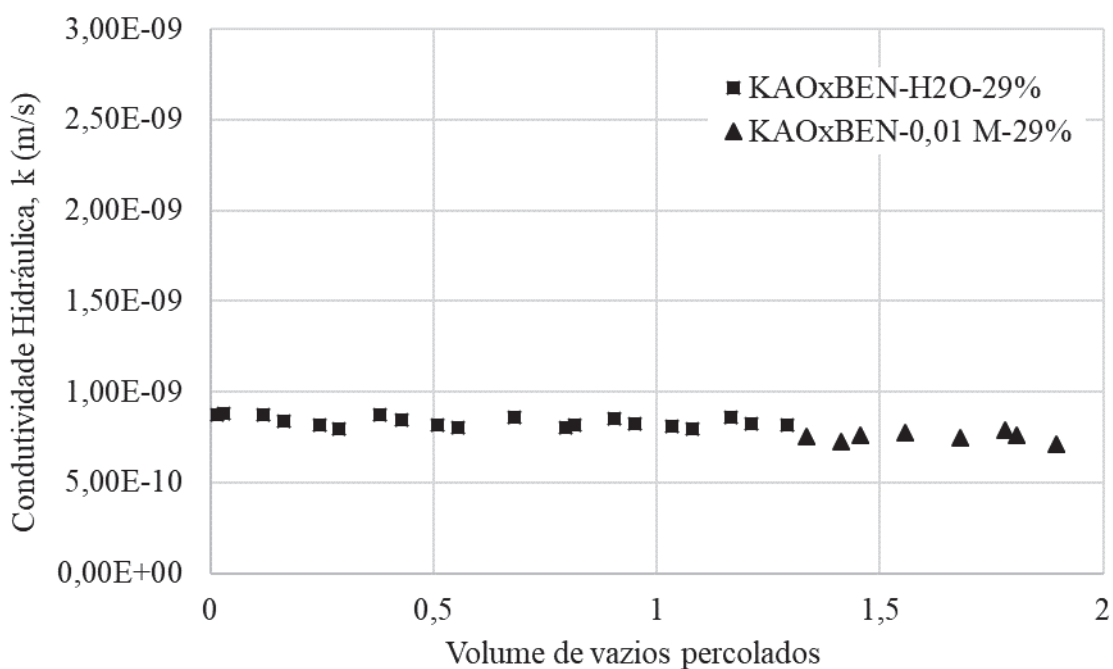
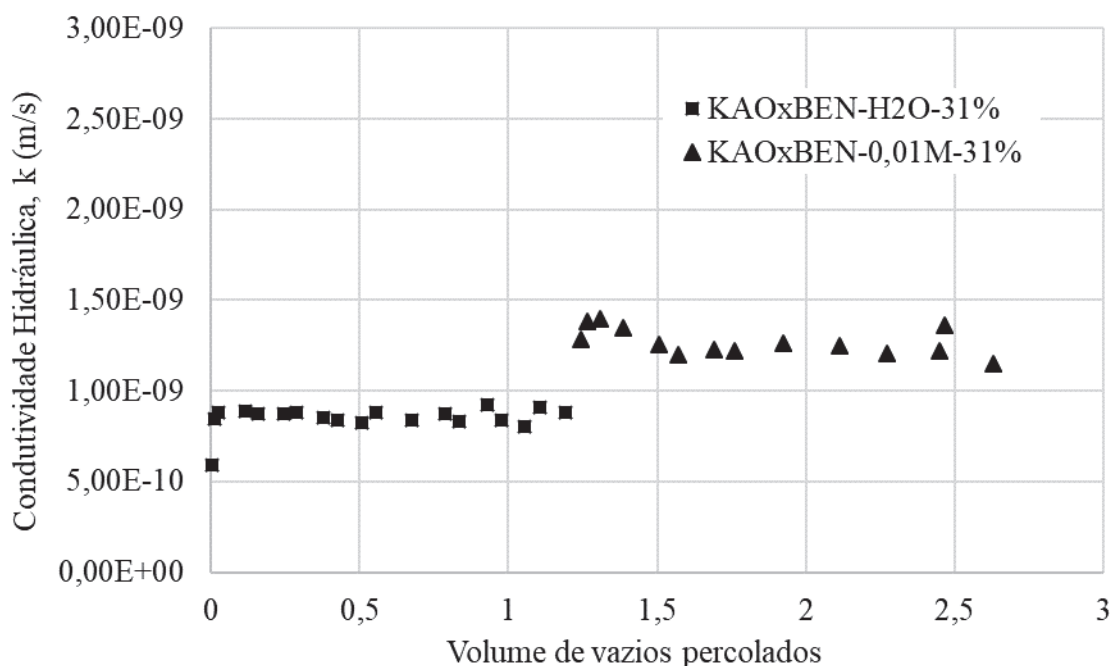


Figura 61 - Condutividade hidráulica do ensaio triaxial para a mistura compactada no ramo úmido (31%).



De forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho são consistentes com outros relatos na literatura, para condições experimentais semelhantes. Yanful et al. (1995) analisaram a condutividade hidráulica duas misturas solo-bentonita, uma com solo carbonático e outra com solo siltoso, percoladas com água e solução ácida de pH inicial de 2,5. As amostras foram permeadas com água destilada até que os valores de condutividade hidráulica estabilizassem, o que ocorreu após, aproximadamente, três volumes de vazios de permeação com água. Na sequência, o líquido percolante foi substituído pela solução ácida e os ensaios prosseguiram até que fosse atingida uma percolação final de, aproximadamente, 27 volumes de vazios. A duração de cada ensaio foi de aproximadamente 8 meses. O valor médio de condutividade hidráulica obtido por Yanful et al. (1995) para a permeação com água foi de  $5 \times 10^{-09}$  cm/s para o solo carbonático e  $3 \times 10^{-09}$  cm/s para o solo siltoso. Após a mudança do percolante para solução ácida, o solo carbonático permaneceu com a condutividade hidráulica estável por pelo menos dois volumes de poros e então começou a aumentar até atingir um valor médio de  $2 \times 10^{-08}$  cm/s. Já o solo siltoso experimentou um decréscimo gradual em k após a mudança do percolante para solução ácida caindo para  $1 \times 10^{-09}$  cm/s ao final dos ensaios.

Segundo Francisca e Glatstein (2010), alterações da permeabilidade podem estar relacionadas aos processos de expansão/contração de minerais expansivos; preenchimento mineral dos poros do solo e bioatividade. Ainda, a substituição de íons por cátions mais

altamente carregadas e/ou o aumento da concentração iônica normalmente aumentam a espessura de camada dupla, aumentando a condutividade hidráulica do solo (FRANCISCA; GLATSTEIN, 2010).

Portanto, a percolação de lixiviados ácidos, caracterizados por uma elevada concentração iônica, deve, em geral, aumentar a condutividade hidráulica do solo. No entanto, este mecanismo pode ser desprezado no caso em estudo, sendo relevante apenas para solos de alta porosidade ou recém-compactados (MITCHELL; SOGA, 2005). Por outro lado, a diminuição da condutividade hidráulica com o tempo de permeação indica que outros mecanismos (por exemplo, preenchimento dos poros) exercem maior influência sobre o comportamento hidráulico (FRANCISCA; GLATSTEIN, 2005).

#### **4.3.4 Características químicas, mineralógicas e morfológicas**

##### *Composição Química*

Observando os resultados apresentados nas Tabelas 27 a 29, verifica-se que para todos os materiais ensaiados, o aumento da concentração ácida provocou a redução de óxidos, como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 26), de forma mais pronunciada para a bentonita, seguido da mistura caulim-bentonita e do caulim. Com relação às diferentes umidades não se observou influência nas concentrações dos compostos.

A análise realizada com as amostras submetidas a ensaios na condição estruturada complementa a análise inicial, com as amostras no estado não estruturado, no que se refere as amostras de caulim e bentonita. A mistura apresentou um comportamento intermediário para os principais óxidos, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  indicando que a mistura teve influência na variação do teor dos óxidos das amostras.

Tabela 27 - Teor de óxidos (FRX) nas amostras ensaiadas na condição estruturada.

Solução	Umidade	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
BEN (%)											
H <sub>2</sub> O	30	55,91	30,22	6,12	2,43	1,60	0,88	2,29	0,23	0,00	0,15
0,01 M	30	55,09	31,70	4,59	2,10	2,10	0,67	1,86	0,13	1,20	0,23
1M	30	49,34	24,85	7,58	2,59	0,00	1,03	2,50	0,22	0,00	11,46
CAU (%)											
H <sub>2</sub> O	27	55,07	39,35	2,51	1,02	0,70	0,31	0,59	0,14	-	0,15
	29	54,37	40,95	1,90	0,90	0,90	0,22	0,50	0,14	-	0,16
	31	53,91	40,05	2,15	0,91	1,80	0,23	0,50	0,18	-	0,17
0,01 M	27	54,85	40,76	1,82	0,81	0,80	0,19	0,33	0,09	-	0,21
	29	53,23	42,65	1,39	1,19	0,80	0,17	0,10	0,00	-	0,27
	31	54,94	39,32	2,39	0,99	0,90	0,26	0,57	0,18	-	0,28
1 M	27	51,72	36,52	2,40	0,95	1,60	0,28	0,56	0,29	-	5,48
	29	52,23	35,94	2,04	0,94	0,60	0,30	0,49	0,15	-	7,20
	31	52,94	38,62	2,18	3,37	0,90	0,90	0,48	0,28	-	0,14
MIX (%)											
H <sub>2</sub> O	27	54,11	41,48	1,43	1,19	1,00	0,21	0,27	0,00	-	0,20
	29	54,20	40,96	1,65	1,34	0,90	0,25	0,26	0,09	-	0,14
	31	54,27	40,65	1,78	1,41	1,00	0,26	0,26	0,11	-	0,16
0,01 M	27	54,35	40,13	1,93	1,46	0,80	0,29	0,32	0,36	-	0,36
	29	54,13	40,89	1,70	1,36	0,90	0,23	0,21	0,09	-	0,28
	31	54,20	40,83	1,76	1,37	0,90	0,25	0,22	0,00	-	0,35
1M	27	50,63	35,22	1,85	1,49	0,80	0,32	0,18	0,21	-	9,05
	29	51,82	37,98	1,68	1,30	1,00	0,23	0,15	15,00	-	5,49
	31	52,94	38,62	2,18	3,37	0,90	0,90	0,48	0,28	-	0,14

Tabela 28 - Composição elementar (FRX) nas amostras ensaiadas na condição estruturada.

Solução	Umidade	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Ca	P	Na	S	O
BEN (%)												
H <sub>2</sub> O	30	26,14	15,99	4,28	2,02	0,97	0,53	1,64	0,10	0,00	0,06	48,11
0,01M	30	25,75	16,78	3,21	1,74	1,27	0,40	1,33	0,06	0,89	0,09	48,17
1M	30	23,07	13,15	5,30	2,15	0,00	0,62	1,79	0,10	0,00	4,59	48,85
CAU (%)												
H <sub>2</sub> O	27	25,74	20,83	1,76	0,85	0,42	0,19	0,42	0,06	-	0,06	49,52
	29	25,42	21,67	1,33	0,75	0,54	0,13	0,36	0,00	-	0,06	49,64
	31	25,20	21,20	1,50	0,76	1,09	0,22	0,36	0,08	-	0,07	49,44
0,01M	27	25,64	21,57	1,27	0,67	0,48	0,11	0,24	0,04	-	0,08	49,75
	29	24,88	22,57	0,97	0,99	0,48	0,10	0,07	0,00	-	0,11	49,62
	31	25,68	20,81	1,67	0,82	0,54	0,16	0,41	0,08	-	0,11	49,55
1M	27	24,18	19,33	1,68	0,79	0,97	0,17	0,40	0,13	-	2,19	49,97
	29	24,42	19,02	1,43	0,78	0,36	0,18	0,35	0,07	-	2,88	50,41
	31	24,75	20,44	1,52	2,80	0,54	0,54	0,34	0,12	-	0,06	48,70
MIX (%)												
H <sub>2</sub> O	27	25,30	21,95	1,00	0,99	0,60	0,13	0,19	0,00	-	0,08	49,65
	29	25,34	21,68	1,15	1,11	0,54	0,15	0,19	0,04	-	0,06	49,54
	31	25,37	21,51	1,25	1,17	0,60	0,16	0,19	0,05	-	0,06	49,54
0,01M	27	25,41	21,24	1,35	1,21	0,48	0,17	0,23	0,16	-	0,14	49,61
	29	25,30	21,64	1,19	1,13	0,54	0,14	0,15	0,04	-	0,11	49,55
	31	25,34	21,61	1,23	1,14	0,54	0,15	0,16	0,00	-	0,14	49,58

Solução	Umidade	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Ca	P	Na	S	O
1M	27	23,67	18,64	1,29	1,24	0,48	0,19	0,13	0,09	-	3,62	50,39
	29	24,22	20,10	1,18	1,08	0,60	0,14	0,11	0,07	-	2,20	0,00
	31	24,75	20,44	1,52	2,80	0,54	0,54	0,34	0,12	-	0,06	48,70

Tabela 29 – Composição elementar (MEV com uso de EDS acoplado) nas amostras ensaiadas na condição estruturada.

Solução	Umidade	Si	Al	Fe	K	Mg	Ti	Ca	Na	Cu	S
BEN (%)											
H <sub>2</sub> O	30	55,30	31,90	5,10	2,10	1,00	0,50	2,50	1,10	0,40	0,00
0,01M	30	55,30	31,60	5,30	2,80	1,20	0,60	1,50	1,20	0,50	0,00
1M	30	50,90	28,30	4,50	2,50	0,90	0,50	2,60	0,30	0,40	9,00
CAU (%)											
H <sub>2</sub> O	27	56,00	38,60	3,00	0,60	0,10	0,70	0,20	0,10	0,60	-
	29	57,10	38,90	2,40	0,40	0,10	0,60	0,20	0,10	0,30	-
	31	57,20	38,90	1,90	0,70	0,10	0,60	0,20	0,10	0,20	-
0,01M	27	54,80	39,00	3,00	0,50	0,10	1,50	0,20	0,10	0,70	-
	29	58,00	37,60	1,90	0,20	0,10	1,50	0,10	0,10	0,50	-
	31	57,30	38,50	2,10	0,30	0,10	0,60	0,10	0,10	0,60	0,10
1M	27	53,60	36,50	2,70	1,30	0,20	0,10	0,70	0,10	0,50	4,30
	29	53,20	35,90	2,30	0,80	0,20	0,10	0,50	0,20	0,20	6,60
	31	55,00	37,90	2,40	0,50	0,20	0,10	0,50	0,10	0,40	2,90
MIX (%)											
H <sub>2</sub> O	27	55,20	38,60	2,60	1,60	0,20	0,70	0,30	0,10	0,70	0,00
	29	56,30	38,40	2,30	1,20	0,20	0,20	0,30	0,10	0,60	0,00
	31	56,60	38,60	1,60	1,80	0,20	0,10	0,30	0,20	0,60	0,00
0,01M	27	56,60	39,00	1,80	1,20	0,20	0,10	0,40	0,20	0,40	0,20
	29	56,50	38,80	2,20	1,30	0,20	0,30	0,30	0,10	0,50	0,00
	31	56,70	38,50	1,80	1,50	0,20	0,00	0,20	0,10	0,60	0,20
1M	27	53,70	33,90	1,90	2,30	0,20	0,60	0,10	0,10	0,70	6,50
	29	54,20	35,30	2,60	1,90	0,20	0,20	0,20	0,20	0,50	4,80
	31	54,50	36,10	2,20	1,60	0,10	0,10	0,10	0,10	0,40	4,70

### Composição Mineralógica

Com as amostras obtidas das faces dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de adensamento, foi possível realizar ensaios de FRX, DRX e MEV com uso de EDS avaliando sempre a condição do acréscimo da concentração de ácido e umidade de compactação dos geomateriais. O DRX foi realizado nas amostras pertencentes ao ramo seco (27%) e úmido (31%) para o caulim e a mistura. Os testes com bentonita foram conduzidos apenas na umidade ótima de compactação (30%). Da Figura 62 a Figura 66 são apresentados os difratogramas emparelhados para as três concentrações analisadas, separados por umidade de compactação.

A análise dos resultados de DRX identificou ainda os minerais Quartzo, Caulinita, Microclínio, Muscovita, Paligorsquita, Esmectita e Calcita para a bentonita inundada com água. Foi observado que o ataque ácido aos óxidos mencionados evidencia alterações principalmente do mineral calcita presente na bentonita corroborando o mesmo efeito verificado na literatura (Mitchell, 1993; Gratchev e Towhata, 2016; Chavali et al. 2017). A dissolução da calcita durante a contaminação ácida resulta na quebra das ligações entre as partículas de argila, formando estruturas “soltas” com vazios maiores, o que também leva a uma maior expansão e compressibilidade (Imai et al., 2006).

A composição do caulim ensaiado com água encontrada nas análises de DRX foi de Quartzo, Caulinita, Microclínio, Muscovita e Albite. Chavali et al. (2017) relatam que a contaminação de solo argiloso por ácido sulfúrico (1,00 mol/L) provoca a dissolução de calcita sintetizando a formação de minerais como gesso (sulfato de cálcio hidratado) e em concentrações mais elevadas (4,00 mol/L) de sulfato de alumínio. Para a mistura foi encontrada os mesmos minerais que na amostra de caulim, menos a albite. Não houve diferença que pudesse ser perceptível nos ensaios de DRX nas amostras de caulim e mistura ensaiadas considerando as diferentes umidades. É notável que nos ensaios do caulim houve uma diferença entre as concentrações no pico da albite e formação de alunogênio.

Figura 62 - Composição mineralógica (DRX) da BEN das amostras ensaiadas na condição estruturada (umidade de 30%).

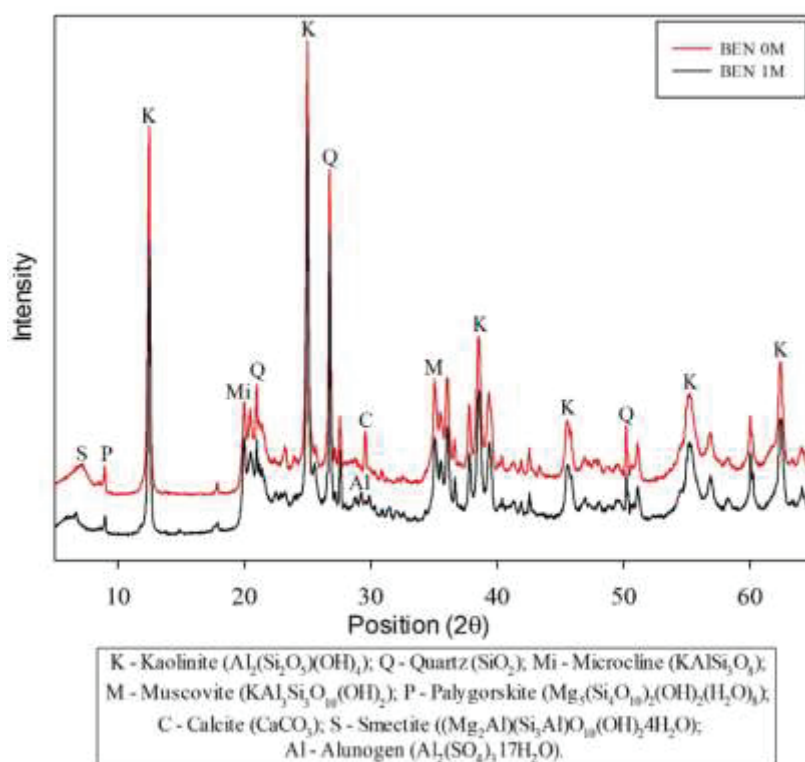




Figura 63 - Análise de DRX do CAU dos ensaios Estruturados (27 %).

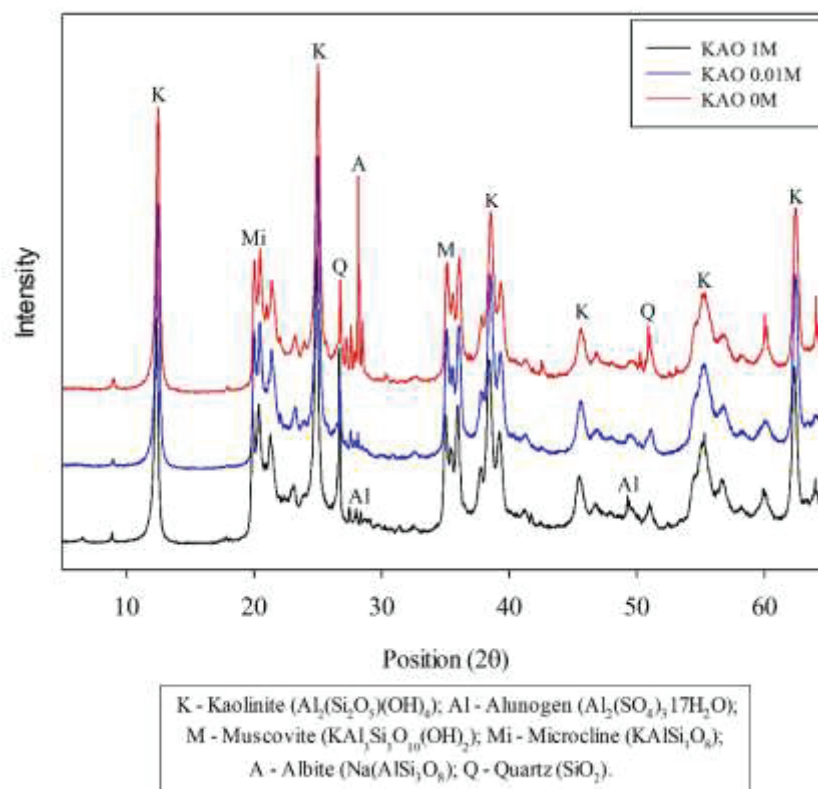


Figura 64 - Análise de DRX do CAU dos ensaios Estruturados (31 %).

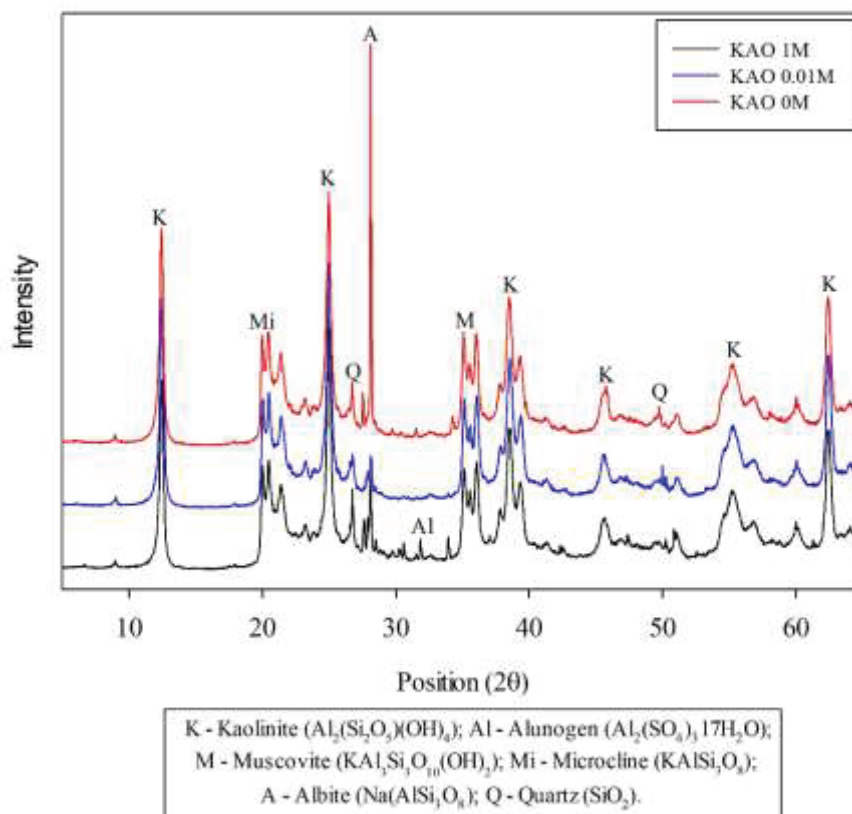


Figura 65 - Análise de DRX da MIX dos ensaios Estruturados (27 %).

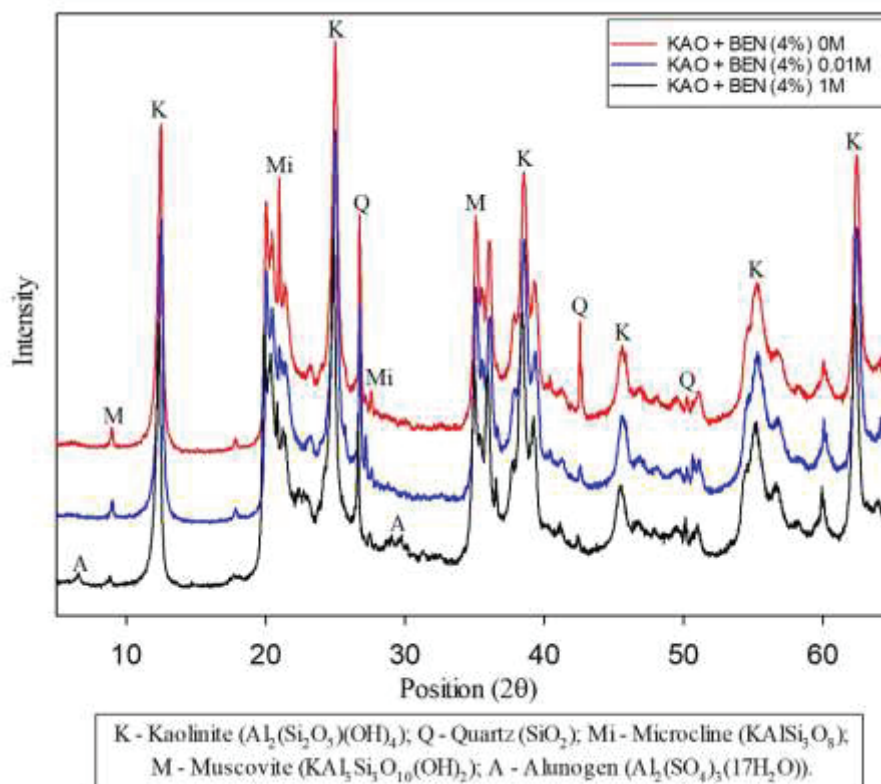
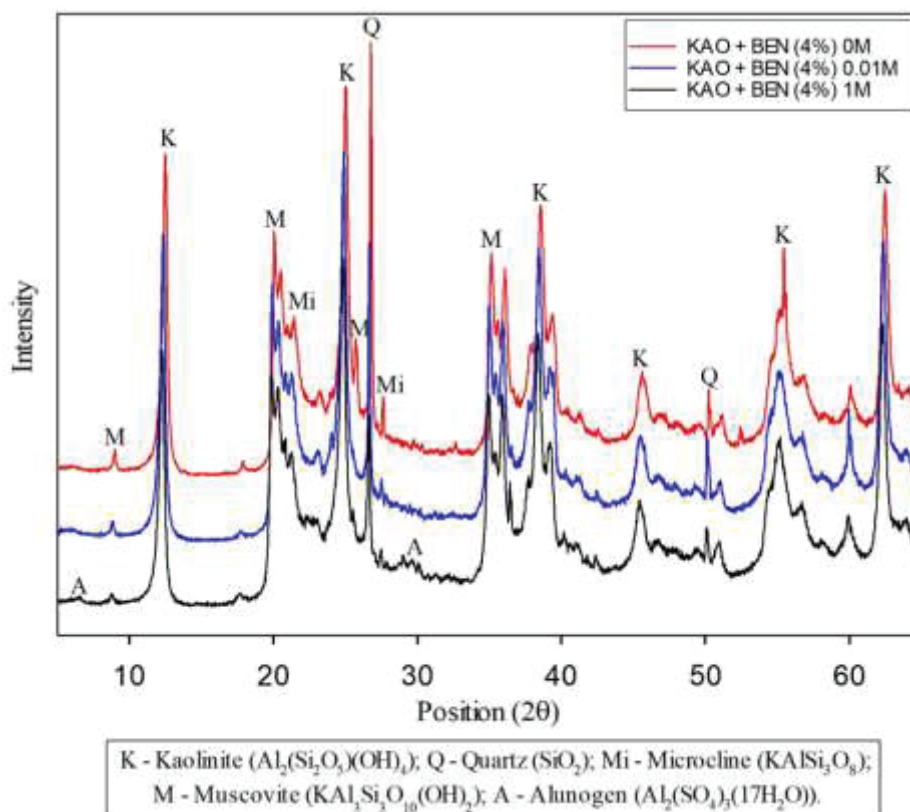


Figura 66 - Análise de DRX da MIX dos ensaios Estruturados (31 %).



#### 4.3.5 Morfologia e estrutura

A análise de MEV das amostras submetidas aos ensaios de adensamento foi conduzida para o caulim, a bentonita, a mistura de ambos, e para as umidades de compactação no ramo seco, ótimo e úmido (exceto a bentonita, que foi ensaiada apenas na umidade ótima) e nas três concentrações da solução ácida. As imagens apresentadas da Figura 67 a Figura 73, mostram as análises da bentonita, caulim e da mistura.

Chavali e Reddy (2017) em seus estudos argumentam que o tecido do solo começa a degradar com o aumento da concentração e com o aumento da duração da exposição ao ácido (28 e 80 dias). Chavali et al. (2017) estudaram as alterações morfológicas inundando bentonita e caulim com diferentes fluidos ácidos, um forte ( $H_2SO_4$ ) e outro fraco ( $H_3PO_4$ ) de concentrações 1 mol/L e 4 mol/L. A microestrutura ondulada, semelhante à um filme disperso pode ser evidenciada na micrografia da bentonita com água (Latifi et al., 2016) de forma idêntica ao obtido nesta pesquisa, como pode ser muito bem visto na Figura 67b.

A característica ondulada da bentonita é modificada em forma de flocos após a interação com o ácido sulfúrico, que, claramente, destaca as novas formações morfológicas. O que ficou evidenciado na micrografia da bentonita é que a concentração 1 mol/L provoca floculação, tanto nos ensaios não-estruturados quanto nos ensaios estruturados. No caso dos ensaios estruturados, na imagem da Figura 67, que as lâminas estão dispostas em contato lado-lado, formando uma estrutura dispersa para as concentrações de 0 mol/L e 0,01 mol/L. Na mesma Figura 67, pode-se verificar que para imagem com concentração 1 mol/L a estrutura fica floculada. Este fato não foi evidenciado nas amostras de caulim e da mistura, uma vez que a estrutura do caulim sob contato com a solução de concentração de 1 mol/L ainda manteve a sua estrutura mais próxima ou parecida com a original (0 mol/L); e a concentração 0,01 mol/L também não alterou a estrutura da amostra. A mistura apresentou na Figura 72, de concentração 0,01 mol/L, uma estrutura Dispersa-floculada. A Figura 73 que mostra os efeitos da concentração máxima na mistura segue a tendência do material predominante (caulim) e mantêm a estrutura dispersa, mesmo na condição extrema avaliada.

A umidade de compactação parece não influenciar de forma significativa a estrutura e morfologia das partículas. Percebe-se, no entanto, que as amostras de caulim e da mistura tenderam a mostrar uma estrutura dispersa-floculada para umidades no ramo úmido de compactação.

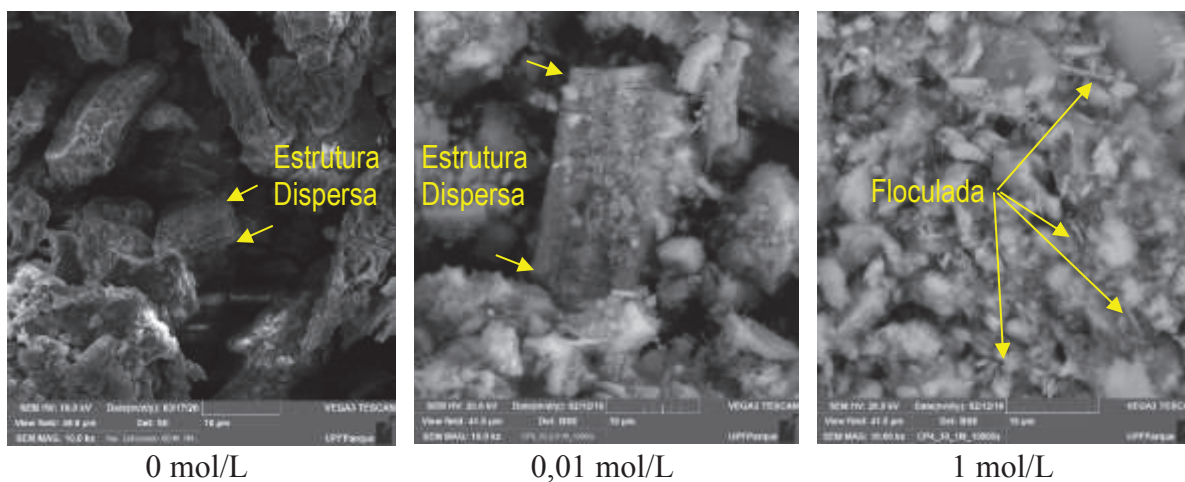
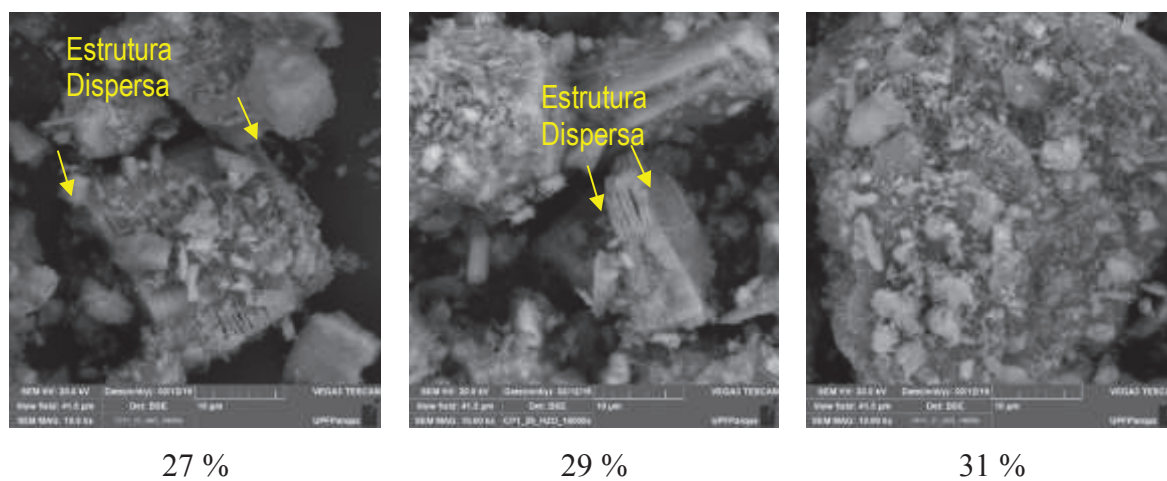
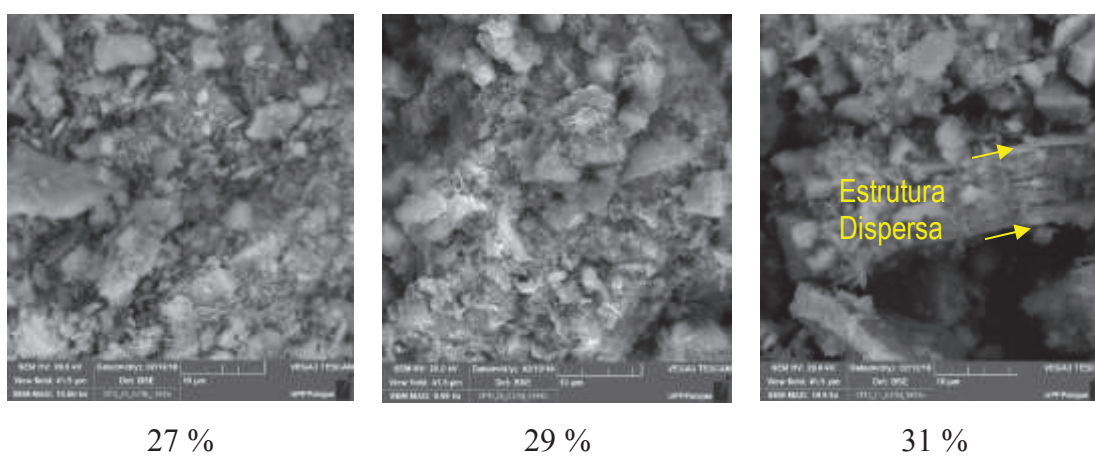
Figura 67 – MEV - Bentonita (BEN) - 10  $\mu\text{m}$ .Figura 68 – MEV - Caulim (KAO) - 0,00 mol/L – 10  $\mu\text{m}$ .Figura 69 – MEV - Caulim (KAO) – 0,01 mol/L – 10  $\mu\text{m}$ .



Figura 70 – MEV - Caulim (KAO) – 1 mol/L – 10  $\mu$ m.

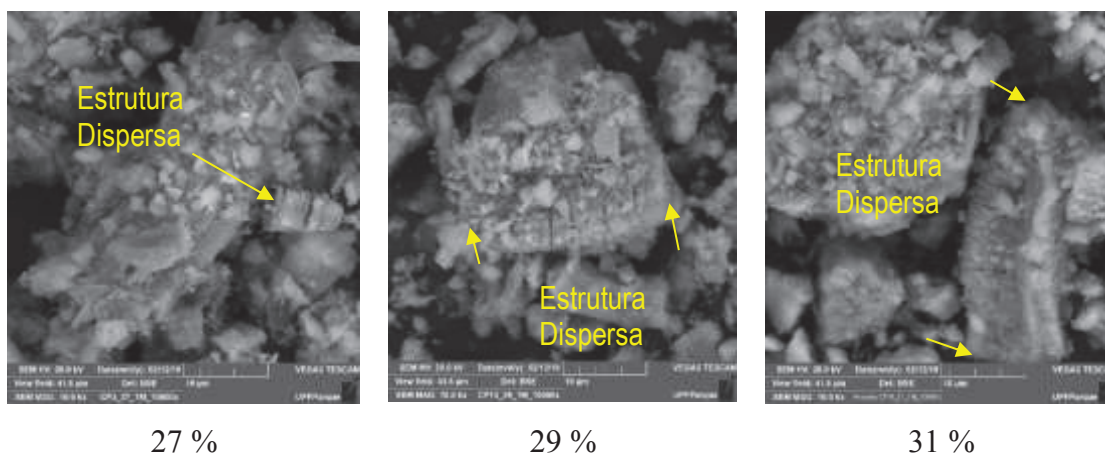


Figura 71 – MEV - Mistura (MIX) – 0 mol/L – 10  $\mu$ m.

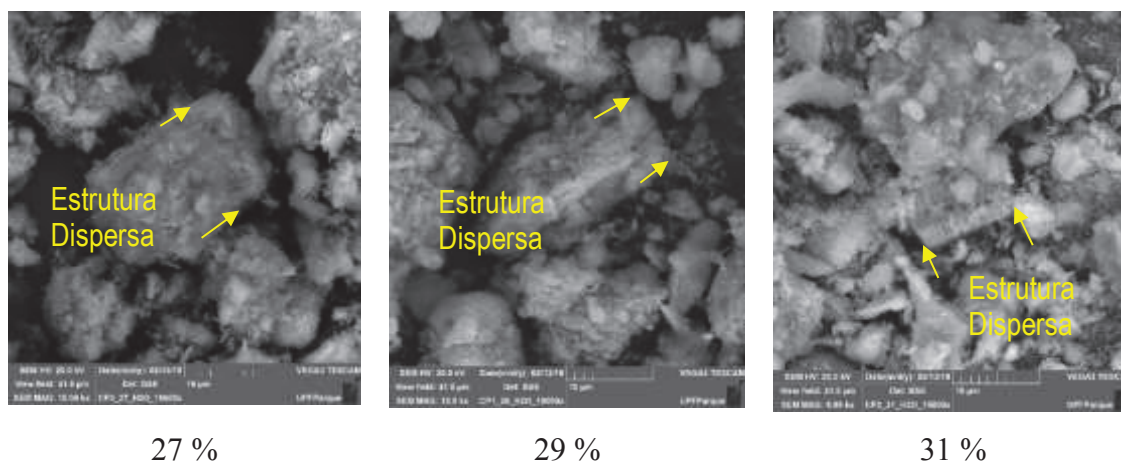


Figura 72 – MEV - Mistura (MIX) – 0,01 mol/L – 10  $\mu$ m

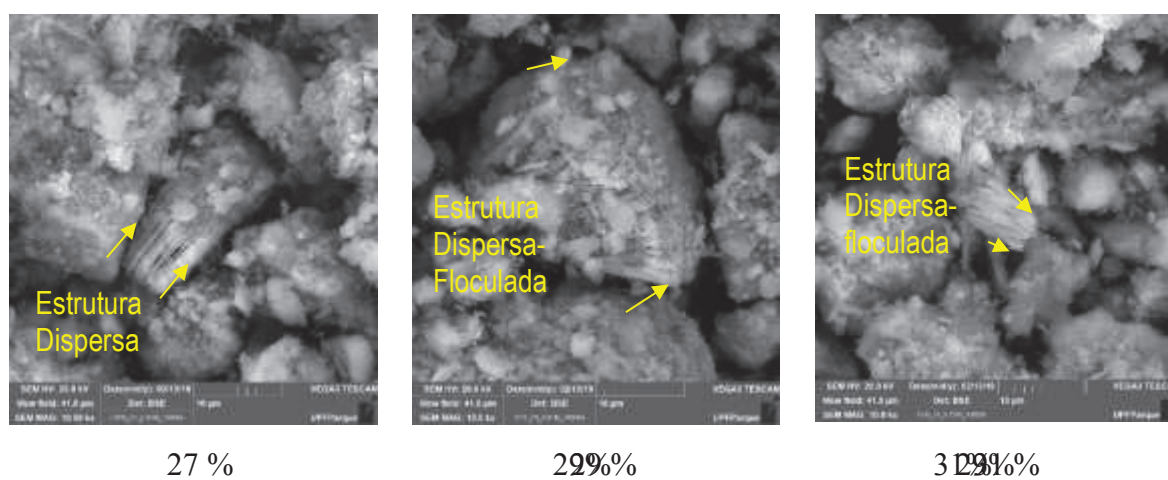
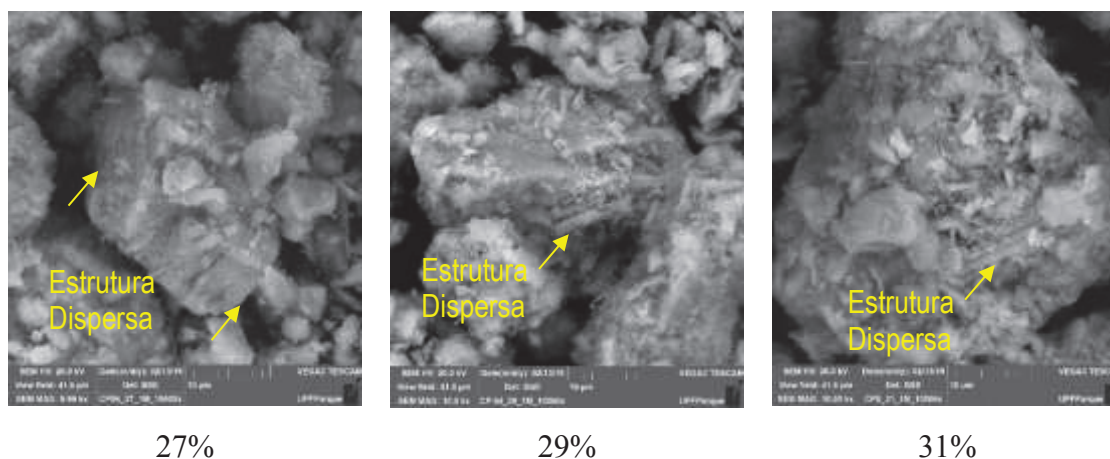


Figura 73 – MEV - Mistura (MIX) – 1 mol/L – 10  $\mu$ m.



#### 4.4 Síntese da Discussão dos Resultados

##### 4.4.1 Comportamento dos geomateriais no estado não-estruturado

A primeira fase do estudo investigou as propriedades físicas, químicas, físico-químicas, mineralógicas e morfológicas das partículas de quatro geomateriais: Caulim (CAU), Bentonita (BEN), Areia Fina de Osório (AFO) e Solo Residual de Basalto (SRB), após exposição às soluções de ácido sulfúrico através dos ensaios realizados sobre amostras no estado não-estruturadas. As principais evidências produzidas desta fase da pesquisa foram as seguintes:

- O contato com a solução de ácido sulfúrico de 1,00 mol/L provocou significativas reduções nos teores dos principais óxidos constituintes, mas de forma menos expressiva na AFO;
- A exposição à solução de 1,00 mol/L de  $H_2SO_4$  resultou na solubilização de metais principalmente no solo residual de basalto e 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, com perda e formação de outros minerais.

Em síntese, ao considerar o uso dos materiais geotécnicos estudados no presente trabalho, 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, consequentes mudanças nas propriedades mecânicas e desempenho hidráulico do material. 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, siltsos e arenosos. O ataque ácido também resultou na dissolução da albita e a formação de gibbsita na AFO. 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 perceptíveis na morfologia das partículas, possivelmente porque não houve destruição dos minerais cristalinos mais abundantes, mas somente ataque à fase amorfa e à alguns minerais cristalinos presentes de forma menos expressiva. 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 Uniforme de Osório. Nesse sentido, as evidências descritas neste estudo apontam que o contato dos geomateriais com o ácido sulfúrico, ao longo do tempo, pode impactar 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, sob contato com águas residuárias ácidas.

#### **4.4.2 Comportamento dos geomateriais no estado estruturado**

A segunda fase foi conduzida a partir da seleção de dois solos, Caulim e Bentonita para a realização de ensaios sobre amostras do estado estruturado, a fim de avaliar a influência do ataque ácido sobre determinados aspectos do comportamento mecânico dos geomateriais estudados. Diversos materiais geotécnicos podem ser utilizados na constituição de estruturas de contenção de líquidos ou resíduos agressivos. Porém, entre estes materiais, sob o ponto de vista de engenharia civil e ambiental, se destacam o caulim e os solos com adição de bentonitas e, por isso, foram selecionados para a segunda fase da pesquisa.



A previsão do comportamento mecânico de tais materiais em condições de ataque ácido é fundamental na fase de projeto. Assim, no presente estudo, foram avaliados alguns aspectos do comportamento geotécnico, em particular da compressibilidade, dos geomateriais (caulim, bentonita, e uma mistura de ambos com 4% de bentonita) moldados em diferentes umidades de compactação, frente ao ataque de uma solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações. Com base nos resultados e discussões realizadas, as seguintes evidências podem ser delineadas:

- A compressibilidade das amostras de caulim e da mistura, verificada através dos ensaios de consolidação, aumentou com o acréscimo do teor de umidade de compactação;
- O acréscimo na concentração de ácido levou a uma diminuição do índice de compressão e do coeficiente de adensamento dos geomateriais estudados. Os resultados sugerem que o bentonita é o solo mais afetado, seguido pela mistura, e por fim, o caulim;
- O índice de compressão relacionado com o parâmetro  $e_1$  obtido neste estudo teve uma relação única, dado pela equação  $C_c = 3.12e_1^2 - 6.36e_1 + 3.34$  que pode ser utilizada na estimativa dos parâmetros devido ao alto  $R^2 = 0,96$ ;
- O ajuste ao método descrito por Fan et al., (2014) também se mostrou satisfatório e foi realizado separadamente para cada concentração investigadas nesta pesquisa. Sendo assim, pode-se obter uma solução para cada concentração (0M; 0,01M e 1M) considerando a relação entre o parâmetro adimensional  $e_1$  e  $e_0^{0.6} \times e_L$ .
- O comportamento hidráulico evidenciou diminuição mais expressiva dos valores do coeficiente de condutividade para o caulim do que para a mistura, frente ao ataque ácido. Esse efeito sugere que a bentonita é o tipo de solo mais atacado pelo ácido, influenciando a mistura para um maior valor de  $k$  se comparado somente com o caulim em estado puro. Como verificado na literatura, a dissolução do carbonato de cálcio presente na bentonita provoca alteração estrutural, com efeito na condutividade hidráulica;
- Em termos gerais, a condutividade hidráulica ficou abaixo do valor típico regulatório de  $10^{-9}$  m/s. A umidade de moldagem das amostras não influenciou o comportamento hidráulico das amostras.

## **CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

### **5.1 Conclusão**

Sob o ponto de vista mineralógico e morfológico, a pesquisa mostrou que ocorre nos materiais avaliados a lixiviação de cátions, formação de minerais sulfatados e a flocculação das partículas, a partir do contato de soluções ácidas com diferentes tipos de solos avaliados. Conforme visto na literatura, essas variáveis são capazes de afetar o comportamento de engenharia destes materiais quando expostos a contaminantes ácidos. Também ficou evidenciado que estas alterações ocorrem tanto no estado não-estruturados, quanto no estado estruturados. Pode-se afirmar também que as alterações mais significativas ocorrem na concentração de ácido sulfúrico de 1 mol/L. É nesta concentração mais extrema que se observam, claramente, as alterações mineralógicas e a flocculação das partículas dos solos finos.

Sob o ponto de vista geotécnico, o ataque ácido influenciou os aspectos investigados do comportamento, principalmente reduzindo a compressibilidade dos geomateriais a medida que aumenta a concentração de ácido. As equações obtidas no estudo, sugerem o seu uso prático para as mesmas condições de contorno do estudo, a partir de ensaios corriqueiros de laboratório como os de determinação dos Limites de Atterberg, em complementação a ensaios mais sofisticados. Sendo assim, as equações apresentadas são potencialmente úteis na estimativa da compressibilidade de geomateriais quando submetidos ao ataque ácido.

### **5.2 Recomendação para trabalhos futuros**

O desenvolvimento do trabalho trouxe a luz uma série de evidências que descrevem o comportamento de geomateriais submetidos ao ataque ácido. Porém, muitas outras questões foram elencadas como relevantes para estudos futuros. Entre elas podem ser citadas:

- Variar a energia de compactação das amostras ou mesmo do método de execução dos ensaios para analisar a influência sobre os resultados de consolidação;
- Realizar ensaios não-estruturados e estruturados simulando ou utilizando drenagem ácida de mineração real ou outro efluente ácido de relevância;
- Estudar outras concentrações e porcentagens de mistura abrangendo uma faixa maior, bem como outros geomateriais, a fim de acrescentar mais dados aos modelos utilizados com as condições específicas deste estudo;

- Analisar os constituintes dos lixiviados líquidos dos ensaios estruturados e também analisar outras concentrações de ácido não investigadas neste estudo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Análise Granulométrico – Rochas e Solos. **NBR 6502**.1995.
- ABNT, BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS. **NBR 6457**:Soil samples: Preparation for compaction and characterization tests. ABNT.2016a.
- ABNT, BRAZILIAN ASSOCIATION OF TECHNICAL STANDARDS. **NBR 7182**: Teste de Compactação. ABNT. 2016b.
- ACHTERBERG, E. P; HERZL, V. M. C.; BRAUNGARDT, C. B.; MILLWARD, G. E. Metal behavior in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 2, p. 283-292.2003.
- 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.
- AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and cases studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12-13, p. 1139-1145, 2006.
- ALVES, M. E. Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos paulistas. **Tese de Doutorado**. (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”) – Faculdade de Agronomia. Piracicaba – SP. 2002.
- AMADI, A. A. Hydraulic Conductivity Tests for Evaluating Compatibility of Lateritic Soil— Fly Ash Mixtures with Municipal Waste Leachate. **Geotech Geol Eng**, v. 29, p. 259-265, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments: **ASTM D4646-03**. Philadelphia. 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Classification of Soils for Engineering Purposes: **ASTM D2487**. Philadelphia. 1993. 11.p.
- ANDRADE, R.P., FIGUEIREDO B. R.; MELLO J. W.V.; SANTOS J. C.Z.; L. U. ZANDONADI. Control of Geochemical Mobility of Arsenic by Liming in Materials Subjected to Acid Mine Drainage. **Soils, Section 3: Remediation and management of contaminated or degraded lands**. 2008.
- ASOF, M.; RACHMAN, S.A.; NURMAWI, W.A. & RAMAYANTI, C. Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from spent acid waste using bentonite adsorbent. **MATEC Web of Conferences**, 101. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios caracterização: **NBR 6457**. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ensaio de adensamento unidimensional: **NBR 12007 – MB 3336**. Rio de Janeiro: ABNT, 1990.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo – Ensaio de compactação: NBR 7182. Rio de Janeiro: **ABNT**, 1986.

ASTM COMMITTEE D-18 ON SOIL AND ROCK. Standard test methods for particle-size distribution (gradation) of soils using sieve analysis. **ASTM International**, 2009.

ASTM, D. 5084-00. Standard Test Method for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter 1. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 4, p. 1034-1056. 2003.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D4318-17: Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. **ASTM**. 2017.

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

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D854-14: Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer. **ASTM**. 2006.

AZAM, S., (2003). Influence of mineralogy on swelling and consolidation of soils in eastern Saudi Arabia. **Can. Geotech. J.** 40 (5), 964–975.

BAKHSHIPOUR, Z.; ASADI, A.; HUAT, B.B.K.; SRIDHARAN, A. & KAWASAKI, S. Effect of acid rain on geotechnical properties of residual soils. **Soils and Foundations, Elsevier**, 56(6):1008–1020. 2016.

BAKHSHIPOUR, ZEINAB; ASADI, AFSHIN; SRIDHARAN, ASURI SRIDHARAN; HUAT, BUJANG B. K. Acid rain intrusion effects on the compressibility behaviour of residual soils. **Environmental Geotechnics**. p 1-12. 2017.

BASTOS, C. A. B.; SOUZA, E. W.; CAMARGO, K. R. Avaliação da permeabilidade de solos compactados do litoral sul do rio grande do sul e adjacências para o uso como barreiras impermeáveis em obras de aterro de resíduos. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA D ENGENHARIA E AMBIENTAL, 2008, Pernambuco. **Anais...** Pernambuco: ABGE, 2008. CD-ROM.

BERMEA, O. M.; IVAREZ, E. H. A.; GASO, I.; SEGOVIA, H. Heavy Metal Concentrations in Surface Soils from Mexico City. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 68, p. 383-388, 2002.

BERNER, R. A., AND MORSE, J. W., 1974 “Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; IV, Theory of calcite dissolution”, **American Journal of Science**, Vol. 274, No. 2, pp. 108–134

BIBI, IRSHAD; SINGH, BALWANT; SILVESTER, EWEN. Dissolution kinetics of soil clays in sulfuric acid solutions: Ionic strength and temperature effects. **Applied Geochemistry**. v. 51, p. 170-183, 2014.

BITAR, O. Y.; Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo. 1997. **Tese de Doutorado**. (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) – Departamento de Engenharia de Minas. São Paulo – SP. 1997.

BLIGHT, G. E., AND LEONG, E. C., 2012 “*Mechanics of Residual Soils. Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*”, **CRC Press**, New York.

BOLT, G. H. Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays. **Geotechnique**, v. 6, n. 2, p. 86-93, 1956.

BOSCOV, M. E. G. Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. **Tese de Doutorado** (Escola Politécnica de São Paulo), Universidade de São Paulo, 1997.

BOUAZZA, A.; VANGPAISAL, T. & JEFFERIS, S. (2006). Effect of Wet–Dry Cycles and Cation Exchange on Gas Permeability of Geosynthetic Clay Liners. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 132(8):1011–1018

BRADY, P. V., AND WALTHER, J. V., 1989 “Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 53, No. 11, pp. 2823–2830.

BRAGA, R. M. Q. L.; COSTA, M. L.; BOSCOV, M. E. G. Avaliação da Compatibilidade entre uma Camada de Solo Compactado e uma Solução de Hidróxido de Sódio. 2007. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO 2007. Recife. **Anais...** Recife: ABMS/IGS-Brasil, 2007. CD-ROM.

BRITO, GEORGE QUEIROZ. **Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado aliada a quimiometria na determinação de íons metálicos no molusco *Mytella falcata* para discriminação de estuários potiguares**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2010.

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

BUCKBY, T., BLACK, S., COLEMAN, M. L., AND HODSON, M. E, “Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain”, **Mineralogical Magazine**, Vol. 67, No. 2, pp. 263–278.2003.

BUTTERFIELD, R. A natural compression law for soils (an advance on  $e\text{-log } p'$ ). **Géotechnique**, v. 29, n. 4, p. 469-480, 1979.

BUZATU, A., DILL, H. G., BUZGAR, N., DAMIAN, G., MAFTEI, A. E., AND APOPEI, A. I. “Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) - Acid mine drainage and climatological approach”, **Science of the Total Environment**, Vol. 542, pp. 629–641.2016.

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; KOKSAL, E.; TABAK, A. & EREN, E. Characterization of unye bentonite after treatment with sulfuric acid. *Quimica Nova*, 36(7):955–959. 2013.

CAMA, JORDI; METZ, VOLKER; GANOR, JIWCHAR. The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, 2002.

CAMPANER, VERIDIANA POLVANI; SILVA, WANILSON LUIZ. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.

CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. CAMARGO, O. A.; BORGES, M. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 51-59, 2003.

CHAO, T. T.; HARWARD, M. E.; FNAG, S. C.. Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. **Soil Science of America7 Proceedings**, v. 26, 1962.

CHAVALI, R. V. P., REDDY, H. P., MURTHY, V. R. AND SIVAPULLAIAH, P. V.. "Swelling characteristics of soils subjected to acid contamination." *Soils and Foundations*, 58(1), 110–121. 2017b.

CHAVALI, R. V. P., VINDULA, S. K., BABU, A., & PILLAI, R. J.. Swelling behavior of kaolinitic clays contaminated with alkali solutions: a micro-level study. **Applied Clay Science**, 135, 575-582. 2017a.

CHAVALI, R.V.P.; HARI PRASAD REDDY, P.; RAMANA MURTHY, V. & SIVAPULLAIAH, P. V.. Swelling characteristics of soils subjected to acid contamination. *Soils and Foundations*, **The Japanese Geotechnical Society**, 58:110–121. 2018.

CHAVALI, RAMA VARA PRASAD; PONNAPUREDDY, HARI PRASAD REDDY. Swelling and compressibility characteristics of bentonite and kaolin clay subjected to inorganic acid contamination. **International Journal of Geotechnical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 500-506, 2017.

CHAVALI, RAMA VARA PRASAD; PONNAPUREDDY, HARI PRASAD REDDY. Swelling and compressibility characteristics of bentonite and kaolin clay subjected to inorganic acid contamination. **International Journal of Geotechnical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 500-506, 2017c.

CHEN, C.; CHIOU I. Remediation of Heavy Metal-Contaminated Farm Soil Using Turnover and Attenuation Method Guided with a Sustainable Management Framework. **Environmental Engineering Science**. v. 25, n. 1, 2008.

CHEN, J.; ANANDARAJAH, A.; INYANG, H. Pore fluid properties and compressibility of kaolinite. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 126, n. 9, p. 798-807, 2000.

COMEFORO, J. E.; FISHER, R. B.; BRANDLEY, W. F. Multilization of kaolinite. *Journal American Ceramic Society*, v. 31, p. 245, 1948.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA (BRASIL). Resolução nº 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] União,, n. 249, 2009.



COSTA, C. A. DOS S. **Mineralização de enxofre e adsorção de sulfato em solos**. 1980. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Agronomia – Solos) – Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1980.

COSTA, Pedro Oliveira da Silva. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Suípe/BA**. 2002. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Geotecnia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2002.

COUTINHO, R. Q. (1976). Características de adensamento com drenagem vertical e radial em argila mole na Baixada Fluminense. **Dissertação**, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. p.634.

DALLA ROSA, Francisco. **Efeito do Estado de Tensões de Curo no Comportamento de uma Areia Artificialmente Cimentada**. 2009. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2009.

TRUFFI, SILVIA ALESSANDRA; CLEMENTE; CELSO AUGUSTO. Alteração de Plagioclásios dos Riodacitos da Formação Serra Geral da Região de Piraju. **Scientia Agricola**, v.59, n.2, p.383-388, 2002.

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

DANIEL, DAVID E. et al. Interaction of earthen liner materials with industrial waste leachate. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 5, n. 2, p. 93-108, 1988.

DANIEL, David Edwin (Ed.). *Geotechnical practice for waste disposal*. **Springer Science & Business Media**, 2012.

DOLINAR, B.; TRAUNER, L. “The impact of structure on the undrained shear strength of cohesive soils.” *Engineering Geology*, vol. 92, Nos. 1-2, pp. 88-96. 2007.

DONATO, MACIEL. **Medidas Diretas de Tensão em Solo Reforçado com Fibras de Polipropileno**. 2007. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2007.

DUTRA, CLÁUDIO V.; GOMES, CELSO DE BARROS. A fluorescência de raios x na geologia. In: FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J.J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1984. p. 84-120.

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

EISAZADEH, A., KASSIM, K. A., & NUR, H.. Morphology and BET surface area of phosphoric acid stabilized tropical soils. **Engineering geology**, 154, 36-41. 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análises de solo. **EMBRAPA**, 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

EQUEENUDDIN, S. M.; TRIOATHY, S.; SAHOO, P. K.; PANIGRAHI, M. K. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India. **Jornal of Geochemical Exploration**, p.8, 2010.

FAN, R.-D. et al. Compressibility and hydraulic conductivity of clayey soil mixed with calcium bentonite for slurry wall backfill: Initial assessment. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 119-127, 2014.

FAVARETTI, M.; MORACI, N.; PREVIATELLO, P. Effects of Leachate on the hydraulic and Mechanical Behavior of Clay Liners In 1 st Congress on Environmental Geotechnics. **Proceedings...**Edmonton, Alberta, Canadá, 1994. p. 221-226.

FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R.M. Interactions by Application of Effective Stresses. **Canadian Geotechnical Journal** **28 (3)**, 1991. p. 388-398.

FERRAZZO, Suéllen Tonatto et al. Effects of acidic attack on chemical, mineralogical, and morphological properties of geomaterials. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2020.

FORCELINI, M., GARBIN, G. R., FARO, V. P., AND CONSOLI, N. C. “Mechanical Behavior of Soil Cement Blends with Osorio Sand”. **Procedia Engineering**, V.143.2016.

FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES; COUTO, HUDSON JEAN BIANQUINI. Análise Macrogranulométrica – Malvern Sedigraph. In: SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES; BRAGA, PAULO FERNANDO ALMEIDA. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. cap. 5, p. 101-124.

GAJO, A. AND MAINES, M.. “Mechanical effects of aqueous solutions of inorganic acids and bases on a natural active clay,” **Géotechnique** 57 (8), pp. 687–699. 2007.

GIL, J. A. G., 2016, **Drenaje ácido de mina en la faja pirítica ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones**. Universidad de Huelva, Huelva.

GINÉ, Maria Fernanda. **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICPE-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998, 148 p.

GRATCHEV, I.; TOWHATA, I. *Compressibility of natural soils subjected to long-term acidic contamination*. **Environmental Earth Science**, Vol. 64, p. 193–200, 2011.

GRATCHEV, Ivan B.; SASSA, Kyoji. Cyclic behavior of fine-grained soils at different pH values. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 135, n. 2, p. 271-279, 2009.

GRATCHEV, IVAN B.; TOWHATA; IKUO. Effects of acidic contamination on the geotechnical properties of marine soils in Japan. In: **The Nineteenth International Offshore and Polar Engineering Conference**. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2009.

GRATCHEV, Ivan; TOWHATA, Ikuo. Compressibility of soils containing kaolinite in acidic environments. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 20, n. 2, p. 623-630, 2016.

GRATCHEV, Ivan; TOWHATA, Ikuo. Stress–strain characteristics of two natural soils subjected to long-term acidic contamination. **Soils and foundations**, v. 53, n. 3, p. 469-476, 2013.

GRIM, R. E.; ROWLAND, R. A. Differential thermoanalysis of clays and other hydrous materials. **American Ceramic Society**, v 27, p, 746, 1942.

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, p. 541-550. 2016.

HAMOI, N.; SRASRA, E. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste. **Waste Management**, v. 33, p. 60-66, 2012.

HEINECK, KARLA SALVAGNI. **Estudo do comportamento hidráulico e mecânico de materiais geotécnicos para barreiras horizontais impermeáveis**. 2002. 275 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2002.

HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D.; SHEAHAN, T. C. An Introduction to Geotechnical Engineering, Pearson Education. Inc., **Upper Saddle River**, NJ, 2011.

Hong, Z. S., Zeng, L. L., Cui, Y. J., Cai, Y. Q., & Lin, C. Compression behaviour of natural and reconstituted clays. **Géotechnique**, 62(4), 291-301.2012.

HUANG, TING C. X-Ray Fluorescence. In: BRUNDLE, Richard; EVANS JR., Charles; WILSON, Shaun. Encyclopedia of Materials Characterization. **Butterworth-Heinemann**, 1992. p. 338-348.

HUDSON-Edwards, K. A., Schell, C., and Macklin, M. G.. "Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain", **Applied Geochemistry**, Vol. 14, No. 8, pp. 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, p. 588-603, 1997.

HUMBOLDT Mfg. Co. "Harvard miniature compaction apparatus(H-4165)-Instrcutin Manual." Humboldt Mfg. Co., **Norridge**, IL, 1-7.2003.

IMAI, G., KOMATSU, Y., FUKUE, M., 2006. Consolidation yield stress of Osaka-Bay Pleistocene clay with reference to calcium carbonate contents. **J. ASTM Int.** 3, 1–9.

IONASHIRO, M.; CAIRES, J. F.; GOMES, J. C. D. **GIOLITO: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2 ed. Araraquara – SP: Giz Editora, 2014. p. 192.

JESUS, S. C. Determinação de parâmetros de transporte de metais em solo residual compactado considerando calagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007.

JIA-DAN, Liu; YAN-BIN, Gao. Effects of acid and base contamination on geotechnical properties of Shanghai remolded silty clay. In: **GeoShanghai International Conference**. Springer, Singapore, 2018. p. 611-619.

KACZMAREK, M.; HUECKEL, T.; CHAWLA, V.; IMPERIALI, P. Transport Through a Clay Barrier with the Contaminant Concentration Dependent Permeability. **Transport in Porous Media** **29**. p. 159-178, 1997.

KALTEZIOTIS, N.; SARSBY, R. W.; ZERVOGIANNIS, H. Compacted clay for landfill liners. In: **XII International Conference on soil mechanics and foundation engineering**, New Delhi. Proceeding. v. 4, p. 1591-1594, 1994.

KAMON, Masashi; YING, Changyun; KATSUMI, Takeshi. Effect of acid rain on physico-chemical and engineering properties of soils. **Soils and foundations**, v. 37, n. 4, p. 23-32, 1997.

Knauss, K. G., and Wolery, T. J., 1988 “The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 ° C”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 52, pp. 43–53.

Knop, A., VanGulck, J., Heineck, K. S., and Consoli, N. C. (2008). “Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters.” **Journal of Hazardous Materials**, 155(1–2), 269–276.

KNOP, A.; VANGULCK, J.; HEINECK, K. S.; CONSOLI, N. C. Compacted artificially cemented soil–acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1-2, p. 269-276, 2008.

KNOP, ALEXANDRE. **Estudo do comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico**. 2007. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

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

KORF, Eduardo Pavan. **Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio**. 2011. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2011.

KORF, Eduardo Pavan. **Comportamento Macro e Microestrutural de Barreiras Compactadas para Contenção de Lixiviados Ácidos de Resíduos Industriais e de Mineração**. 2014. 259 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2014.

KOŠEK, F., CULKA, A., ŽÁČEK, V., LAUFEK, F., ŠKODA, R., and JEHLIČKA, J.. “Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen”, **Journal of Molecular Structure**, Vol. 1157, pp. 191–200. 2018.

KOTZ, JOHN C.; TREICHEL, PAUL M.; WEAVER, GABRIELA C. Reações em Solução Aquosa. In:\_\_\_\_\_. **Química Geral e Reações Químicas**. São Paulo: Cengage Learning, 2009. cap. 5, p. 147-196.

LAMBE, T. William; WHITMAN, Robert V. Soil mechanics. John Wiley & Sons, 1991.

LATIFI, N., MEEHAN, C.L., MAJID, M.Z.A., HORPIBULSUK, S. Strengthening montmorillonitic and kaolinitic clays using a calciumbased non-traditional additive: a micro-level study. **Appl. Clay Sci.** 132, 182–193.2016.

- LEMOS, ROSEMAR GOMES. **Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas**. 2006. 312 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2006.
- LESTAN, D.; CHUN-LING, L.; XIANG-DONG, L. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. **Environmental Pollution**. v.153, p. 3-13, 2008.
- LIMA, Raquel Bohn. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- LIU, Y.; GATES, W.P. & BOUAZZA, A.. Acid induced degradation of the bentonite component used in geosynthetic clay liners. **Geotextiles and Geomembranes**, Elsevier Ltd, 36:71–80. 2013
- LO, I. M. C.; ZHANG, J.; HU, L.; SHU, S. Effect of soil stress on cadmium transport in saturated soils. **Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management**, v.7, n. 3, 2003.
- MACCARTHY, J., NOSRATI, A., SKINNER, W., and ADDAI-MENSAH, J.. “Dissolution and rheological behaviour of hematite and quartz particles in aqueous media at pH 1”, *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, Vol. 92, 2014.
- MADSEN, F. T.; MITCHELL, J. K. Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination. **Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik**, Eidgenössische Technische Hochschule Zurich, Zurich, p. 135, 1989.
- MAN, A.; GRAHAM, J. “Pore fluid chemistry, stress-strain behaviour, and yielding in reconstituted highly plastic clay.” *Engineering Geology*, vol. 116, Nos. 3-4, pp. 296-310. 2010.
- MATHEW, Paul K.; RAO, S. Narasimha. Influence of cations on compressibility behavior of a marine clay. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 123, n. 11, p. 1071-1073, 1997.
- MAZZIERI, F.; DI EMIDIO, G. & PASQUALINI, E. (2017). Effect of wet-and-dry ageing in seawater on the swelling properties and hydraulic conductivity of two amended bentonites. **Applied Clay Science**, Elsevier B.V., 142:40–51.
- MESRI, G.; ROKHSAR, A.; BOHOR, B. F. (1975). Composition and compressibility of typical samples of Mexico City clay. **Géotechnique**, 25 (3), pp. 527-554.
- MEURER, EGON JOSÉ. **Fundamentos de química do solo**. 4ª Ed., Porto Alegre: Evangraf, 264 p., 2010.
- MIGUEL, M. G., BARRETO, R. P., AND PEREIRA, S. Y.. “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**, Vol. 204, No. 4, pp. 563–570. 2017.



MITCHELL, J. K. The application of colloidal theory to the compressibility of clays. **Proc. Seminar on Interparticle Forces in Clay-Water-Electrolyte Systems: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization**, Melbourne, pp. 2.92-2.97. 1960.

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

MITCHELL, J.K. (1993). **Fundamentals of soil behavior**. John Wiley & Sons, New York.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de soluto associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. 2004. Dissertação de Mestrado (Programa de pós-graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MONTARDO, Júlio Portella. **Comportamento mecânico de compósitos solo-cimentofibra: estudo do efeito das propriedades dos materiais constituintes**. 1999. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – CPGEC/UFRGS, Porto Alegre, 1999.

MORANDINI, T. L. C.; LEITE, A. do L. Characterization and hydraulic conductivity of tropical soils and bentonite mixtures for CCL purposes. **Engineering Geology**, v. 196, p. 251-267, 2015.

MORSE, J. W., and ARVIDSON, R. S. 2002 “The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals”, **Earth-Science Reviews**, Vol. 58, pp. 51–84.

NASCENTES, C.R. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado**. 2003. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2003.

NESSA, S.A.; IDEMITSU, K.; YAMASAKI, Y.; INAGAKI, Y. & ARIMA, T. (2007). Measurement of pH of the compacted bentonite under the reducing condition. **Memoirs of the Faculty of Engineering**, Kyushu University, 67(1):25–31.

NIETO, J. M.; SARMIENTO, A. M.; OLÍAS, M.; CANOVAS, C. R.; RIBA, I.; KALMAN, J.; DELVALLS, T. A. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. **Environmental International**, v. 33, p. 445-455, 2007.

NOBRE, M. M. N.; NOBRE, R. C. M. PEREIRA, P. A.; PEREIRA, E. A. Ensaio de Laboratório para Garantia de Qualidade da Execução de uma Barreira Reativa Permeável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

NUNES, RONALDO SPEZIA. **Estudo do comportamento térmico de alguns aditivos alimentares por TG/DTG, DTA e DSC**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, FERNANDO JORGE SANTOS; JUCÁ, JOSÉ FERNANDO THOMÉ. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004.

OLIVEIRA, SIMONE HARTH. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Geotecnia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2002.

PAGANI, B. R. **Estudo de Misturas Solo-Cimento-Bentonita-Fibra para Uso em Barreiras Verticais de Contenção de Contaminantes**. 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

PETRY, CRISTIANE FRANCHI. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICPE OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2005.

PINHEIRO, A. C.; GAIDZINSKI, R.; SOUZA, V. P. Utilização de Bactérias Redutoras de Sulfato para o tratamento biológico de efluentes provenientes da indústria da mineração de carvão. **In: XVI Jornada de Iniciação Científica**. CETEM/MCT, 2008.

PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos: com exercícios resolvidos**. 3ª Ed., São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

PORPHÍRIO, NEY HAMILTON. BARBOSA, MARÍLIA INÊS M.; BERTOLINO, LUIZ CARLOS. Caracterização Mineralógica de Minérios. In: LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 3, p. 57-84.

RAMACHANDRAN VANGI S. et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. New York: Noyes Publications - William Andrew Publishing, 2002. 653 p.

RAWLE, ALAN. The importance of particle size to the coating industry Part I: particle size measurement. **Advances in Colour Science and Technology**. v. 5, n. 1, p. 1-12, 2002.

REIDINGER, FRANZ; MURTHY, N. S SANJEEVA; CORREALE, S. T. X-Ray Analysis. In: SIBILIA, J. P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. New York: VCH Publishers, 1988. p. 251-269.

REIS, A. SAVAZZINI et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de argilas usadas em cerâmica vermelha no estado do Espírito Santo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, 2016, Natal. **Anais eletrônicos**...Natal: CBECimat, 2016. Disponível em: <<http://www.cbecimat.com.br/anais/PDF/104-069.pdf>> Acesso em: 16 abr. 2019.

RIBEIRO, A. G. C. Análise numérica de sistemas de cobertura na mina Rio Paracatu Mineração (RPM). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA, 2010, Gramado. **Anais**... Gramado: ABMS, 2010.

RIBEIRO, R. A. V. **Avaliação do desempenho hidráulico de barreiras de proteção ambiental produzidas com solo laterítico arenoso compactado, estabilizado quimicamente**. 2002. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2002.



ROSENQVIST, I. T. The importance of pore water chemistry on mechanical and engineering properties of clay soils. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 311, n. 1517, p. 369-373, 1984.

ROSENQVIST, L. T. (1959) Physico-chemical properties of soils: Soil-water systems: Amer. Soc. Civil Engineers, **Proc., paper 2000**, pp. 31-53.

ROWE, R. K. Contaminant migration through groundwater – the role of modeling in the design of barriers. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 25, p. 778-798, 1988.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. London –EUA: E&FN Spon, p. 390, 1995.

ROWE, R.K. (Coord.) **Geotechnical and geoenvironmental engineering handbook**. Boston: Kluwer Academic, p. 1088, 2001.

Ruhl, J.L. & Daniel, D.E. (1997). Geosynthetic Clay Liners Permeated with Chemical Solutions and Leachates. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 123(4):369–381.

RUVER, C. A.. **Estudo do Arrancamento de Fundações em Solos Tratados com Cimento**. 2011. 333 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2011.

SANTAMARINA, J. C., KLEIN, K. A., PALOMINO, A., & GUIMARAES, M. S. (2001). Micro-Scale aspects of chemical–mechanical coupling: interparticle forces and fabric. Chemo-mechanical coupling in clays—from nano-scale to engineering applications. **In Proceedings of the Workshop**, Maratea (pp. 28-30).

SANTOS, PÉRCIO DE SOUZA. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

SHACKELFORD, C. D. Critical Concepts for Column Testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 120, n. 10, p. 1804-1828, 1994.

SHACKELFORD, C.D.; BENSON, C.H.; KATSUMI, T.; EDIL, T.B. & LIN, L. (2000). Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. **Geotextiles and Geomembranes**, 18:133–161

SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. p. 992.

SHAW, Sean A.; HENDRY, M. Jim. Geochemical and mineralogical impacts of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on clays between pH 5.0 and– 3.0. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 2, p. 333-345, 2009.

SILVA, AMANDA LUIZA. **Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X e Determinação de Terras Raras por ICPE-MS de Rochas da Região Sul da Bahia**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, CLAYTON PEREIRA. **Aplicação da quimiometria para a caracterização química de combustíveis tipo MTR por fluorescência de raios x**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, FRANCIELE NOLL. **Resistência, rigidez e condutividade hidráulica de misturas compactadas submetidas à percolação ácida**. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade de Passo Fundo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Passo Fundo, 2015.

SILVEIRA, R. N. P. O.; SOUZA, R. F. C.; BRAGA, R. M. Q. L.; BOSCOV, M. E. G.; COSTA, M. L. Estudo da Permeabilidade de uma Camada de Solo Compactado como Impermeabilização de Fundo de Bacias de Disposição da Lama Vermelha em Barcarena-PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DO SOLO E ENGENHARIA GEOTÉCNICA - COBRAMSEG, 6., 2007, Vale do Itajaí. **Anais...** Vale do Itajaí: ABMS, 2008. CD-ROM.

SJOBERG, E. L., AND RICKARD, D. T., 1984 “Calcite dissolution kinetics: Surface speciation and the origin of the variable pH dependence”, *Chemical Geology*, Vol. 42, pp. 119–136.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER F. James; CROUCH, Stanley R. Atomic Emission Spectrometry. In: \_\_\_\_\_. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Canadá: Thomson, 1992. cap. 10, p. 254-280.

SOUZA, KARYNNE CRISTINA. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas**. 2011. 232 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, RAFAELA FACIOLA COELHO DE. **Migração de Poluentes Inorgânicos em Liners Compostos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Universidade de São Paulo, Departamento de Geotecnia, São Carlos, 124 f., 2009.

SPAGNOLI, G.; RUBINOS, D.; STANJEK, H.; FERNÁNDEZ-STEEGER, T.; FEINENDEGEN, M. & AZZAM, R. (2012). Undrained shear strength of clays as modified by pH variations. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, 71:135–148.

SPINELLI, Leandro de Freitas. **Comportamento de fundações superficiais em solos cimentados**. 1999. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 1999.

SRACEK, O.; GZYL, G.; FROLIK, A.; KUBICA, J.; BZOWSKI, Z.; GWOZDZIEWICZ, M.; KURA, K. Evaluation of the impacts of mine drainage from a coal waste pile on the surrounding environment at Smolnica, southern Poland. **Environmental Monitoring Assess.** 2009.

SRIDHARAN A, NAGARAJ T, SIVAPULLAIAH P. Heaving of soil due to acid contamination. Proc 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, **Stockholm**, pp 383–386. 1981.

SRIDHARAN, A., RAO, S. M.; MURTHY, N. S. (1988). “Liquid limit of kaolinitic soils.” *Geotechnique*, Vol. 38, No. 2, pp. 191-198. 1988.

SRIDHARAN, A.; JAYADEVA, M. S. Double layer theory and compressibility of clays. **Geotechnique**, v. 32, n. 2, p. 133-144, 1982.

SRIDHARAN, A.; PRAKASH, K. (1999). “Mechanisms controlling the undrained shear strength behaviour of clays.” *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 36, No. 6, pp. 1030-1038. 1999.

SRIDHARAN, A.; RAO, G. Venkatappa. Mechanisms controlling volume change of saturated clays and the role of the effective stress concept. **Geotechnique**, v. 23, n. 3, p. 359-382, 1973.

SUCHA, V. et al. Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol. **Geoderma**, v. 110, p. 151-167, 2002.

Šucha, V., Dubiková, M., Cambier, P., Elsass, F., and Pernes, M., 2002 “Effect of acid mine drainage on the mineralogy of a dystric cambisol”, **Geoderma**, Vol. 110, Nos. 3–4, pp. 151–167.

SUNIL, B.M.; NAYAK, S. & SHRIHARI, S.. Effect of pH on the geotechnical properties of laterite. **Engineering Geology**, 85:197–203. 2006.

TÍMBOLA, RAFAEL DE SOUZA. **Condutividade hidráulica de misturas solo-cimento compactadas submetidas à ação de lixiviados ácidos em ensaios de longa duração**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Passo Fundo, 2014.

TONEY, Michael F. X-Ray Diffraction. In: BRUNDLE, Richard C.; EVANS JR, Charles A.; WILSON, Shaun. **Encyclopedia of Materials Characterization**. Butterworth-Heinemann, 1992. p. 198-213.

TONNESEN, D. A., BERTOLINO, L. C., LUZ, A. C., SILVIA, F. T., and Timóteo, D. M. O., “Caracterização Mineralógica E Beneficiamento Das Bentonitas Da Região De Cubati E Pedra Lavrada-Pb”, *HOLOS*, Vol. 28, No. 1, pp. 2–14. 2012

UMESHA, T. S.; DINESH, S. V.; SIVAPULLAIAH, P. V. Effects of acids on geotechnical properties of black cotton soil. **International journal of geology**, v. 6, n. 3, p. 69-76, 2012.

USEPA. United States Environmental Protection, **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils, 1996.

VAN Olphen, H., 1991. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. Krieger Publishing Company.

WANG, Y.-H.; SIU, W.-K. Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 43, n. 6, p. 587-600, 2006.

YANFUL, E. K; SHIKATANI, K. S.; QUIRT, D. H. Hydraulic conductivity of natural soils permeated witc mine drainage. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 32, p. 624-646, 1995.

YEO, Sang-Sik; SHACKELFORD, Charles D.; EVANS, Jeffrey C. Consolidation and hydraulic conductivity of nine model soil-bentonite backfills. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 131, n. 10, p. 1189-1198, 2005.

## APÊNDICE

→ Bentonita (BEN)

Bentonita	CP2 - H20 - 30%			CP6 - H20 - 30%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	30,00	28,57	37,37	30,00	29,58	37,37
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,88	17,88	19,34	17,85	17,85	19,07
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,75	13,90	14,08	13,73	13,78	13,88
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80
Índice de vazios - (e)	0,95	0,93	0,90	0,95	0,95	0,93
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,40	79,40	78,37	79,51	79,51	79,51
Porosidade (n)	0,49	0,48	0,48	0,49	0,49	0,48
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,66	38,21	37,19	38,77	38,63	38,33
Saturação (S)	84,71	82,54	110,87	84,50	83,87	107,58
Massa (g)	141,41	141,93	151,59	141,60	141,94	151,59

Bentonita	CP9.2 - 0.01M - 30%			CP9.2D - 0.01M - 30%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	30,00	30,39	32,55	30,00	30,06	32,42
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,81	17,81	19,45	17,81	17,72	19,33
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,66	13,66	14,67	13,70	13,63	14,60
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80
Índice de vazios - (e)	0,96	0,96	0,83	0,96	0,97	0,84
Volume total (cm <sup>3</sup> )	80,08	80,08	73,38	79,87	79,87	73,38
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,45	0,49	0,49	0,46
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	39,27	39,27	33,21	39,04	39,26	33,41
Saturação (S)	84,67	84,67	105,53	84,08	83,32	103,92
Massa (g)	142,63	142,63	142,70	142,25	141,54	141,83

Bentonita	CP4 - 1M - 30%			CP8 - 1M - 30%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	30,00	26,41	27,87	30,00	24,95	24,87
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,79	17,79	21,29	17,80	17,80	17,36
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,69	14,08	16,65	13,69	14,08	13,91
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80	26,80
Índice de vazios - (e)	0,96	0,90	0,61	0,96	0,90	0,93
Volume total (cm <sup>3</sup> )	78,65	78,65	69,09	80,40	80,40	80,40
Porosidade (n)	0,49	0,47	0,38	0,49	0,47	0,48
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,49	37,34	26,17	39,32	38,16	38,68
Saturação (S)	83,91	78,28	122,50	83,98	78,34	71,88
Massa (g)	140,08	139,94	147,10	143,19	143,10	139,60

→ Kaolin (KAO)

Kaolin	CP11 - H2O - 27%			CP11D - H2O - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	27,21	25,27	27,00	27,26	24,07
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,27	17,27	18,97	17,27	17,27	18,71
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,60	13,58	15,14	13,60	13,57	15,08
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,96	0,97	0,76	0,96	0,97	0,77
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,60	79,60	70,63	79,85	79,85	71,56
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,43	0,49	0,49	0,44
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	39,05	39,12	30,58	39,18	39,26	31,14
Saturação (S)	74,84	75,16	88,37	74,84	75,25	83,40
Massa (g)	137,48	137,47	133,95	137,92	137,92	133,89

Kaolin	CP12 - 0,01M - 27%			CP12D - 0,01M - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	27,00	25,56	27,00	27,06	25,88
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,27	17,27	18,61	17,27	17,27	18,77
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,60	13,60	14,82	13,60	13,59	14,91
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,96	0,96	0,80	0,96	0,96	0,79
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,85	79,85	72,31	79,85	79,85	71,84
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,44	0,49	0,49	0,44
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	39,18	39,18	32,18	39,18	39,19	31,72
Saturação (S)	74,84	74,84	85,11	74,84	74,94	87,40
Massa (g)	137,92	137,92	134,55	137,92	137,92	134,84

Kaolin	CP3 - 1M - 27%			CP7D - 1M - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	25,53	23,83	27,00	25,75	23,69
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,70	17,70	19,82	17,84	17,84	19,74
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,72	14,10	16,01	13,83	14,19	15,96
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,95	0,89	0,67	0,93	0,88	0,67
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,68	79,68	72,58	80,20	80,20	73,38
Porosidade (n)	0,49	0,47	0,40	0,48	0,47	0,40
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	38,72	37,59	29,07	38,67	37,59	29,52
Saturação (S)	76,24	76,31	95,23	77,45	77,94	93,96
Massa (g)	141,84	141,06	143,85	142,78	143,07	144,83

Kaolin	CP1 - H2O - 29%			CP5 - H2O - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	29,67	27,85	29,00	29,44	30,00
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,66	17,66	19,75	17,81	17,81	19,70
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,69	13,62	15,45	13,81	13,76	15,16
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,95	0,96	0,73	0,93	0,94	0,76
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,68	79,68	69,38	79,37	79,37	71,50
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,42	0,48	0,48	0,43
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,83	39,04	29,23	38,32	38,46	30,92
Saturação (S)	81,46	82,47	102,15	82,95	83,61	105,15
Massa (g)	141,84	140,70	137,05	141,29	141,39	140,87

Kaolin	CP10 - 0,01M - 29%			CP10D - 0,01M - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	29,24	27,35	29,00	29,42	27,37
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,80	17,81	19,13	17,80	17,81	19,18
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,80	13,78	15,02	13,80	13,76	15,06
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,93	0,94	0,78	0,93	0,94	0,77
Volume total (cm <sup>3</sup> )	80,59	80,59	73,32	80,21	80,21	72,85
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,44	0,48	0,48	0,44
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,94	39,00	32,07	38,75	38,88	31,77
Saturação (S)	82,83	83,23	93,93	82,83	83,51	94,49
Massa (g)	143,46	143,49	140,26	142,79	142,82	139,70

Kaolin	CP13 - 1M - 29%			CP13D - 1M - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	28,74	22,77	29,00	28,83	23,18
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,80	17,80	18,59	17,80	17,80	18,62
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,80	13,83	15,15	13,80	13,82	15,12
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,93	0,93	0,76	0,93	0,93	0,77
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,51	79,51	72,63	79,85	79,85	72,93
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,43	0,48	0,48	0,43
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,42	38,33	31,43	38,58	38,52	31,64
Saturação (S)	82,83	82,43	79,69	82,83	82,58	80,78
Massa (g)	141,55	141,55	135,04	142,15	142,16	135,82

Kaolin	CP14 - H2O - 31%			CP14D - H2O - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	31,37	25,05	31,00	31,33	24,97
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,82	17,82	19,45	17,82	17,82	19,67
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,60	13,56	15,56	13,60	13,57	15,74
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,96	0,97	0,72	0,96	0,97	0,70
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,51	79,51	68,91	79,85	79,85	68,56
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,42	0,49	0,49	0,41
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	39,01	39,13	28,76	39,18	39,28	28,15
Saturação (S)	85,93	86,46	93,38	85,93	86,39	95,71
Massa (g)	141,66	141,66	134,07	142,26	142,26	134,84

Kaolin	CP15 - 0,01M - 31%			CP15D - 0,01M - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	31,40	24,43	31,00	31,25	26,06
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,82	17,81	19,43	17,82	17,81	19,46
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,60	13,56	15,61	13,60	13,57	15,44
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,96	0,97	0,71	0,96	0,97	0,73
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,60	79,60	69,00	79,85	79,85	69,05
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,42	0,49	0,49	0,42
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	39,05	39,18	28,65	39,18	39,26	29,12
Saturação (S)	85,93	86,49	91,85	85,93	86,28	95,40
Massa (g)	141,81	141,8	134,04	142,26	142,25	134,38

Kaolin	CP16 - 1M - 31%			CP17D - 1M - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	30,95	16,46	31,00	30,95	16,46
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,82	17,82	18,53	17,82	17,82	18,53
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,60	13,61	15,91	13,60	13,61	15,91
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,96	0,96	0,68	0,96	0,96	0,68
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,85	79,85	72,93	79,85	79,85	72,93
Porosidade (n)	0,49	0,49	0,40	0,49	0,49	0,40
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	39,18	39,16	29,46	39,18	39,16	29,46
Saturação (S)	85,93	85,87	64,86	85,93	85,87	64,86
Massa (g)	142,26	142,27	135,18	142,26	142,27	135,18



## Kaolin+Bentonita 4% (MIX)

KAO x BEN (4%)	CP3 - H20 - 27%			CP3D - H20 - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	27,49	27,46	27,00	27,42	28,81
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,65	17,66	18,86	17,65	17,65	19,19
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	13,85	14,80	13,90	13,85	14,90
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,93	0,80	0,92	0,93	0,79
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,78	79,78	73,78	80,30	80,30	74,59
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,45	0,48	0,48	0,44
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,25	38,39	32,90	38,50	38,64	32,96
Saturação (S)	78,29	79,15	91,15	78,29	78,95	97,14
Massa (g)	140,84	140,91	139,16	141,76	141,75	143,16

KAO x BEN (4%)	CP1 - H20 - 29%			CP1D - H20 - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	28,75	27,56	29,00	29,34	25,36
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,45	18,43	19,95	18,45	18,45	20,29
gd (kN/m <sup>3</sup> )	14,30	14,32	15,64	14,30	14,26	16,19
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,87	0,87	0,71	0,87	0,87	0,65
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,63	79,63	73,04	80,17	80,17	71,81
Porosidade (n)	0,46	0,46	0,41	0,46	0,47	0,39
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	36,98	36,94	30,25	37,23	37,34	28,27
Saturação (S)	89,29	88,73	104,05	89,29	89,83	104,25
Massa (g)	146,90	146,77	145,71	147,89	147,89	145,71

KAO x BEN (4%)	CP2 - H20 - 31%			CP2D - H20 - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	31,37	27,57	31,00	31,32	27,30
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,21	18,23	20,02	18,21	18,21	19,68
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	13,88	15,69	13,90	13,86	15,46
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,92	0,70	0,92	0,93	0,73
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,25	79,25	69,42	79,95	79,95	71,36
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,41	0,48	0,48	0,42
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	37,99	38,06	28,61	38,33	38,43	30,05
Saturação (S)	89,88	90,64	104,96	89,88	90,34	100,23
Massa (g)	144,30	144,47	138,98	145,58	145,57	140,42

KAO x BEN (4%)	CP9 - 0,01M - 27%			CP9D - 0,01M - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	27,16	27,53	27,00	27,12	27,07
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,65	17,67	19,46	17,65	17,65	18,66
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	13,90	15,25	13,90	13,89	14,68
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,92	0,75	0,92	0,92	0,82
Volume total (cm <sup>3</sup> )	80,08	80,08	72,90	79,51	79,51	73,89
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,43	0,48	0,48	0,45
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,39	38,39	31,25	38,12	38,16	33,25
Saturação (S)	78,29	78,74	97,99	78,29	78,46	88,34
Massa (g)	141,37	141,54	141,83	140,37	140,36	137,88

KAO x BEN (4%)	CP7 - 0,01M - 29%			CP7D - 0,01M - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	28,99	27,02	29,00	29,30	26,59
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,45	18,44	19,61	18,45	18,45	19,93
gd (kN/m <sup>3</sup> )	14,30	14,30	15,44	14,30	14,27	15,74
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,87	0,87	0,73	0,87	0,87	0,70
Volume total (cm <sup>3</sup> )	80,08	80,08	74,06	79,60	79,60	71,24
Porosidade (n)	0,46	0,46	0,42	0,46	0,47	0,41
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	37,19	37,21	31,25	36,97	37,07	29,24
Saturação (S)	89,29	89,20	98,88	89,29	89,77	101,96
Massa (g)	147,73	147,67	145,22	146,83	146,83	141,95

KAO x BEN (4%)	CP8 - 0,01M - 31%			CP8D - 0,01M - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	31,43	26,55	31,00	31,24	27,05
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,21	18,21	19,97	18,21	17,93	19,47
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	13,86	15,78	13,90	13,66	15,33
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,93	0,69	0,92	0,95	0,74
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,63	79,63	69,92	79,85	79,85	70,24
Porosidade (n)	0,48	0,48	0,41	0,48	0,49	0,43
Volume de Vazios (V <sub>v</sub> - cm <sup>3</sup> )	38,18	38,30	28,59	38,28	38,99	29,93
Saturação (S)	89,88	90,54	102,50	89,88	87,41	97,31
Massa (g)	145,00	145,03	139,67	145,40	143,18	136,77

KAO x BEN (4%)	CP6 - 1M - 27%			CP6D - 1M - 27%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	27,00	27,17	23,97	27,00	26,70	22,36
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	17,65	18,42	19,99	17,65	17,65	19,27
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	14,48	16,12	13,90	13,93	15,75
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,84	0,66	0,92	0,92	0,70
Volume total (cm <sup>3</sup> )	80,00	80,00	71,57	79,85	79,85	71,07
Porosidade (n)	0,48	0,46	0,40	0,48	0,48	0,41
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	38,35	36,61	28,35	38,28	38,18	29,15
Saturação (S)	78,29	85,99	97,55	78,29	77,81	85,85
Massa (g)	141,23	147,34	143,04	140,96	140,97	136,94

KAO x BEN (4%)	CP4 - 1M - 29%			CP4D - 1M - 29%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	29,00	25,90	23,52	29,00	28,99	24,63
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,45	18,49	19,74	18,45	18,45	19,81
gd (kN/m <sup>3</sup> )	14,30	14,69	15,98	14,30	14,30	15,90
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,87	0,82	0,67	0,87	0,87	0,68
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,25	79,25	73,56	79,60	79,60	70,87
Porosidade (n)	0,46	0,45	0,40	0,46	0,46	0,41
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	36,80	35,66	29,54	36,97	36,96	28,67
Saturação (S)	89,29	84,52	93,61	89,29	89,27	96,78
Massa (g)	146,19	146,52	145,18	146,83	146,83	140,41

KAO x BEN (4%)	CP5 - 1M - 31%			CP5D - 1M - 31%		
	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio	Estimado	Antes do Ensaio	Após Ensaio
Umidade (%)	31,00	27,76	24,21	31,00	31,08	26,06
gmoldado (kN/m <sup>3</sup> )	18,21	18,33	20,03	18,21	18,21	20,07
gd (kN/m <sup>3</sup> )	13,90	14,35	16,13	13,90	13,89	15,92
gs (kN/m <sup>3</sup> )	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70	26,70
Índice de vazios - (e)	0,92	0,86	0,66	0,92	0,92	0,68
Volume total (cm <sup>3</sup> )	79,78	79,78	71,37	79,51	79,51	68,93
Porosidade (n)	0,48	0,46	0,40	0,48	0,48	0,40
Volume de Vazios (Vv - cm <sup>3</sup> )	38,25	36,90	28,26	38,12	38,14	27,83
Saturação (S)	89,88	86,13	98,60	89,88	90,01	102,75
Massa (g)	145,28	146,28	142,96	144,79	144,80	138,33



# UPF

UNIVERSIDADE  
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José  
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900  
(54) 3316 7000 - [www.upf.br](http://www.upf.br)