



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM *LINERS* DE SOLO COMPACTADO EM
ATERROS SANITÁRIOS**

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

CAMPINA GRANDE – PB

Março de 2018

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

**ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM *LINERS* DE SOLO COMPACTADO EM
ATERROS SANITÁRIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Geotecnia

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo

CAMPINA GRANDE – PB

Março de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

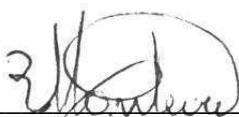
- S586a Silva, Daniela Lima Machado da.
Adsorção de metais tóxicos em liners de solo compactado em aterros sanitários / Daniela Lima Machado da. – Campina Grande, 2018.
f. 80: il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2018.
"Orientação: Profa. Dra. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro, Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo".
Referências.
1. Liners de Solo Compactado. 2. Metais Tóxicos. 3. Aterros Sanitários. 4. Ensaio de Equilíbrio em Lote. I. Monteiro, Veruschka Escarião Dessoles. II. Melo, Márcio Camargo. III. Título.
- CDU 624.13(043)

**ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM LINERS DE SOLO COMPACTADO EM
ATERROS SANITÁRIOS**

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE – UFCG, EM CUMPRIMENTO ÀS EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.

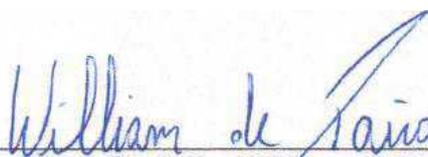
Examinada por:



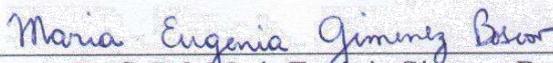
Prof.^a. Dr.^a. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro
(Orientadora – Universidade Federal de Campina Grande - UFCG)



Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo
(Coorientador – Universidade Federal de Campina Grande - UFCG)



Prof. Dr. William de Paiva
(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB)



Prof.^a. Dr.^a. Maria Eugénia Gimenez Boscov
(Examinadora Externa – Escola Politécnica de São Paulo – EP-USP)

Dedicatória

Aos meus pais, como forma de agradecimento pelo dom da vida, ensinamentos, apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Obrigada aos meus pais, **Severino Machado e Helena Lima**, por tudo! É imensurável descrever a gratidão que tenho a vocês. Grata a minha irmã Renata Machado pela amizade, apoio, companheirismo e broncas de irmã mais velha.

A minha orientadora e amiga **Veruschka Escarião** por estar comigo durante esses cinco anos, sempre me orientando, motivando e apoiando no que fosse possível. Obrigada pela confiança depositada em mim, ao permitir que eu realizasse essa pesquisa pioneiramente no grupo de pesquisa, sem nunca duvidar do sucesso desse estudo, mesmo nos dias mais difíceis. Grata também pelas boas conversas e risadas.

Ao Prof. **Márcio Camargo**, por toda contribuição nesse trabalho, paciência, dedicação, pelo apoio intelectual nesse estudo e pela motivação.

Ao Prof. **William Paiva** pela disponibilidade em tirar dúvidas nos mais variados assuntos, pela ajuda na estatística e pela orientação.

A Profa. **Maria Eugênia Boscov**, por ter aberto (literalmente) as portas da sua casa para mim. Obrigada pelos ensinamentos, pela oportunidade de realizar o ensaio no Laboratório de Mecânica dos Solos (EP-USP) sob sua orientação e pelas ótimas conversas sobre os mais variados assuntos.

Ao técnico de laboratório **Antônio Heitzman** (carinhosamente conhecido como “Toninho”) do Laboratório de Mecânica dos Solos (EP-USP) por executar e monitorar o ensaio sempre com bom humor, competência e pela hospitalidade quando estive em São Paulo.

A todos os amigos que fiz na EP-USP nas pessoas de **Carlinha, Jú, Thaís, Edy e Val**, obrigada pela hospitalidade, amizade e por me fazerem sentir em casa durante todo o tempo. Vocês fizeram a diferença!

Grata ao **Grupo de Geotecnia Ambiental (GGA)** da UFCG por tornar viável essa pesquisa e por permitir a parceria com a **USP**. Ao amigo **Wlysses**, pelo companheirismo incondicional, pela contribuição na pesquisa, amizade e por ter me ajudado nos piores momentos desse último ano. Aos amigos **Pablo e Cláudio**, pela amizade, ótimos momentos de diversão, pelas críticas construtivas (Cláudio, principalmente) e orientações. A **Luís Antônio**, por sua ajuda nos ensaios, sempre com muita dedicação, cuidado e bom humor. Sem sua ajuda, teria sido extremamente difícil a conclusão desta pesquisa. Aos amigos “quase coreanos” Breno e Raul, pela amizade de longa data, momentos compartilhados e traduções. Obrigada por serem tão solícitos mesmo de tão longe! Aos técnicos do Laboratório de Geotecnia Ambiental pelo apoio nos ensaios laboratoriais.

Agradeço carinhosamente a todos que me ajudaram direta ou indiretamente a alcançar esse objetivo tão difícil. Jamais teria conseguido chegar até aqui sozinha! Grata por ter pessoas tão iluminadas em minha vida.

SILVA, D. L. M. **Adsorção de metais tóxicos em liners de solo compactado em aterros sanitários**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2018.

RESUMO

Nos aterros sanitários, a camada de base usada para a impermeabilização deve garantir que não haja migração de poluentes para o meio ambiente, sendo denominada de *liner*. A avaliação dos mecanismos que regem o transporte de contaminantes nos materiais geológicos pode ser realizada em laboratório por meio de ensaios de equilíbrio em lote, que consiste em uma forma rápida de estimar a adsorção de cátions metálicos pelos solos. O objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção de metais tóxicos em dois *liners* de solos compactados, com composições diferentes, utilizando os ensaios de equilíbrio em lote. Os solos estudados compreendem ao *liner* da base de uma célula experimental, que simula um aterro sanitário, e um *liner* da base de um aterro em escala real, localizado no município de Campina Grande-PB. O *liner* usada na célula experimental é composta por solo natural compactado, enquanto que no aterro sanitário, foi realizada a adição de bentonita ao solo local, sendo essa mistura, posteriormente, compactada. As amostras de solos do *liner* da célula experimental foram coletadas em uma jazida localizada no município de Boa Vista-PB, a qual encontra-se situado a 50 km do município de Campina Grande-PB. O solo do *liner* usado no aterro sanitário, foi coletado na área do próprio aterro, que se localiza em Catolé de Boa Vista, distrito de Campina Grande-PB. As amostras dos respectivos *liners* foram coletadas, armazenadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande, e preparadas para a caracterização geotécnica, físico-química e mineralógica. No ensaio de equilíbrio em lote foram utilizadas soluções com proporção solo-solução 1: 12,5 (4g de solo seco para 50 mL de solução). As isotermas experimentais obtidas foram ajustadas estatisticamente aos modelos físico-químicos de adsorção linear, de Langmuir e Freundlich. Os ajustes das curvas experimentais foram realizados pelo método iterativo de Gauss-Newton. A ferramenta utilizada foi o *software* STATISTICA 8.0, utilizando modelos não-lineares e empregando o método dos mínimos quadrados, considerando como critério o maior coeficiente de determinação (R^2). O modelo de Langmuir e de Freundlich se ajustaram melhor às isotermas do solo do *liner* da célula experimental, enquanto que a adsorção ocorrida no *liner* do aterro sanitário foi melhor ajustada ao modelo de Langmuir. Os diferentes solos estudados neste trabalho apresentaram propriedades adsorptivas para todos os metais, o que o viabiliza para ser empregado em camadas de base de solo compactado para aterros sanitário, além de outras aplicações em geotecnia ambiental. Dentre os metais pesquisados, o chumbo se destacou por apresentar a maior adsorção em relação aos demais metais em ambos os solos. A caracterização geotécnica, físico-química e mineralógica, bem como o comportamento adsorptivo dos solos, verificado por meio de ensaio de equilíbrio em lote, indica que os materiais estudados apresentam um relevante potencial para o uso em *liners* para aterros sanitários.

Palavras-chave: *Liners* de solo compactado, Metais Tóxicos, Aterros Sanitários, Ensaio de Equilíbrio em Lote.

SILVA, D. L. M. **Adsorption of toxic metals in compacted soil liners in sanitary lands.** 2018. Dissertation (Master in Civil and Environmental Engineering) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2018.

ABSTRACT

In sanitary landfills, the base layer used for waterproofing should ensure that there is no migration of pollutants into the environment and is called a liner. The evaluation of the mechanisms governing the transport of contaminants in the geological materials can be carried out in the laboratory by means of equilibrium tests in lot, which consists of a quick way of estimating the adsorption of metallic cations by the soils. The objective of this work was to evaluate the adsorption of toxic metals in two liners of compacted soils, with different compositions, using the equilibrium assays in lot. The studied soils comprise the base liner of an experimental cell, which simulates a sanitary landfill, and a liner from the base of a real-scale landfill, located in the municipality of Campina Grande-PB. The liner used in the experimental cell is composed of compacted natural soil, while in the sanitary landfill, the addition of bentonite was carried out to the local soil, and this mixture was later compacted. Soil samples from the liner of the experimental cell were collected in a field located in the municipality of Boa Vista-PB, which is located at 50 km from the city of Campina Grande-PB. The soil of the liner used in the sanitary landfill was collected in the landfill site, which is located in Catolé de Boa Vista, a district in Campina Grande-PB. The samples of the respective liners were collected, stored in the Laboratory of Environmental Geotechnics, from the Department of Civil Engineering in the Federal University of Campina Grande, and prepared for the geotechnical, physical-chemical and mineralogical characterization. In the equilibrium assay in lot, solutions with 1: 12,5 soil-solution ratio (4g of dry soil for 50 ml solution) were used. The experimental isotherms obtained were statistically adjusted to the physical-chemical models of linear adsorption, Langmuir and Freundlich. The adjustments of the experimental curves to the models were performed using the STATISTICA 8.0 software, applying the nonlinear regression of the least squares method, using the Gauss-Newton algorithm. Considering the $R^2 \geq 0.7$ criterion, the Langmuir and Freundlich model were better fitted to the liner soil isotherms of the experimental cell, while the adsorption occurred in the liner of the sanitary landfill was better fitted to the Langmuir model. The different soils studied in this work presented adsorptive properties for all metals, which makes it feasible to be used in compacted soil base layers for sanitary landfills, as well as other applications in environmental geotechnics. Among the metals studied, the Pb was distinguished by the higher adsorption in relation to the other metals in both soils. The geotechnical, physical-chemical and mineralogical characterization, as well as the adsorptive behavior of the soils, verified by means of a balance test in lot, indicates that the studied materials present a relevant potential for the use in liners for sanitary landfills.

Keywords: Compacted soil liners, Toxic Metals, Sanitary Landfills, Balance Testing in Lot.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fontes de poluição do solo e sua migração.....	18
Figura 2- Estrutura de duas lamelas da montmorilonita.....	24
Figura 3- Reações ocorridas com os metais nos solos.....	25
Figura 4- Relação genérica entre o pH do solo e a quantidade de ácido ou base adicionada...29	
Figura 5- Esquema de (a) tetraedros e (b) octaedros.....	31
Figura 6- Adsorção de cátions em um cristal de argila com estrutura laminada.....	32
Figura 7- Mecanismos de movimentação de contaminantes em solos.....	37
Figura 8- Ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa.....	39
Figura 9- Classificação dos tipos de isotermas.....	41
Figura 10- Modelos de isotermas.....	42
Figura 11- Corte transversal e longitudinal da célula experimental de RSU na UFCG.....	48
Figura 12 - Aterro sanitário localizado em Campina Grande-PB.....	49
Figura 13 - Esquema das células do aterro sanitário.....	49
Figura 14-Localização da jazida na qual foi coletado o solo da <i>liner</i> da célula experimental. (Boa Vista, Paraíba, Brasil).....	50
Figura 15-Localização do aterro sanitário. (Campina Grande, Paraíba, Brasil).....	51
Figura 16-Sequência da execução do ensaio de equilíbrio em lote.....	53
Figura 17 - Resultado do ensaio de DRX para o solo da <i>liner</i> da célula experimental.....	56
Figura 18- Resultado do ensaio de DRX para o solo da <i>liner</i> do aterro sanitário.....	58
Figura 19- Isotermas de sorção experimentais e teóricas para os metais analisados (solo da <i>liner</i> da célula experimental).....	61
Figura 20-Isotermas de sorção experimentais e teóricas para os metais analisados (solo da <i>liner</i> do aterro sanitário).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Toxicidade dos elementos em plantas e mamíferos.	19
Tabela 2- Mobilidade de alguns metais tóxicos em função da faixa de pH.	30
Tabela 3- Grupo de argilominerais e valores de CTC.	33
Tabela 4- Componentes orgânicos comuns nos solos.	34
Tabela 5- Principais grupos funcionais encontrados nos compostos orgânicos presentes nos solos.	35
Tabela 6 - Metodologias utilizadas para os ensaios de caracterização dos solos.	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-Concentrações dos metais na solução inicial e nas diluições.....	54
Quadro 2- pH na solução inicial e nas diluições.	54
Quadro 3- Condutividade elétrica na solução inicial e nas diluições.....	54
Quadro 4- Propriedades geotécnicas do solo da <i>liner</i> da célula experimental.	56
Quadro 5 - Propriedades geotécnicas do solo da <i>liner</i> do aterro sanitário.	57
Quadro 6-Complexo sortivo do solo da <i>liner</i> da célula experimental.	59
Quadro 7-Complexo sortivo do solo da <i>liner</i> do aterro sanitário.	60
Quadro 8 -Resumo dos ajustes das isotermas e valores estimados dos parâmetros (solo da <i>liner</i> da célula experimental.).	63
Quadro 9 - Resumo dos ajustes das isotermas e valores estimados dos parâmetros (solo da <i>liner</i> do aterro sanitário).	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivo Geral.....	16
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Contaminação de solos	18
2.2 <i>Liners</i> em aterros sanitários.....	20
2.2.1 <i>Liners</i> de solo argiloso compactado.....	21
2.2.2 <i>Liners</i> de mistura solo natural+bentonita.....	22
2.3 Metais pesados nos solos.....	24
2.3.1 Cádmio.....	26
2.3.2 Cromo	26
2.3.3 Cobre.....	27
2.3.4 Níquel.....	27
2.3.5 Chumbo.....	27
2.3.6 Zinco	28
2.4 Fatores que interferem na mobilidade dos metais	28
2.4 Solos tropicais brasileiros.....	35
2.5 Transporte de contaminantes.....	36
2.5.1 Adsorção	38
2.5.2 Modelos físico-químicos de adsorção.....	40
2.5.3 Ensaio de equilíbrio em lote.....	43
2.5.1 Isoterma de Freundlich.....	44
2.5.2 Isoterma de Langmuir	45
3 METODOLOGIA.....	47
3.1 Desenvolvimento da pesquisa	47
3.2 Célula experimental.....	47
3.3 Aterro sanitário.....	48
3.4 Coleta e amostragem dos solos.....	50
3.4.1 Célula experimental	50

3.4.2 Aterro sanitário em escala real.....	50
3.4.3 Caracterização dos solos.....	51
3.4.4 Ensaio de equilíbrio em lote (<i>batch test</i>).....	52
3.4.5 Análise Estatística.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Caracterização geotécnica, composição química e mineralogia dos solos.....	55
4.1.1 Solo da <i>liner</i> da célula experimental.....	55
4.1.2 Solo da <i>liner</i> do aterro sanitário.....	57
4.1.3 Comparação entre a <i>liners</i>	58
4.2 Caracterização química dos solos.....	59
4.3 Isotermas de adsorção.....	60
4.4 Modelo linear.....	66
4.5 Modelo de Freundlich.....	67
4.6 Modelo de Lagmuir.....	68
4.7 Sequência de afinidade metálica.....	69
5 CONCLUSÕES.....	70
6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	71
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo, devido a migração dos líquidos lixiviados de aterros sanitários, é um dos impactos ambientais que devem ser evitados na disposição final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Segundo Varank et al. (2016), nos líquidos lixiviados pode haver presença de metais pesados e contaminantes orgânicos perigosos, como compostos alifáticos halogenados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos e pesticidas. Com isso, a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas por lixiviados de aterros vem sendo investigada por vários pesquisadores nos últimos anos (Abu-Rukah et al., 2001; Christensen et al., 2001; Kjeldsen et al., 2002; Saarela et al., 2003; Varank et al., 2011).

Dentre os compostos contidos nos líquidos lixiviados, estão os metais pesados, os quais, segundo Bolan (2014), não sofrem degradação microbiana ou química e persistem por um longo tempo após a sua introdução no meio ambiente, ao contrário de contaminantes orgânicos. No Brasil, o transporte e a retenção de metais tóxicos em solos já têm sido motivo de estudo por vários autores, tais como, Jordão et al. (2000), Boscov et al. (2000), Pierangeli et al. (2005), Nascentes et al. (2009) e Menezes et al. (2016).

Os metais pesados podem ser adsorvidos eletrostaticamente na superfície do solo e dos óxidos (adsorção não-específica) ou especificamente formando ligações covalentes ou parcialmente covalentes com os oxigênios da estrutura mineral (Spark et al., 1995).

Substâncias poluentes presentes no lixiviado podem estar dissolvidas na água e sujeitas a mecanismos de transporte através do solo, ressaltando que a água é o principal agente transportador de substâncias através de meios porosos (OLIVEIRA et al., 2013). Sendo assim, para que haja o aperfeiçoamento das tecnologias de disposição final dos RSU, é necessário conhecer a interação entre os solos e esses contaminantes, com o intuito de evitar a migração de plumas de contaminação para o meio ambiente. Com isso, a análise da retenção e do transporte de poluentes no solo é uma importante ferramenta para se compreender e simular o movimento desses poluentes no meio poroso, e auxiliar na tomada de decisão nas formas de reduzir os impactos ambientais advindos da percolação dos metais pesados (VINHAL-FREITAS et al., 2010).

Nos aterros sanitários, a camada de base usada para a impermeabilização deve garantir que não haja migração de poluentes para o meio ambiente, sendo denominada de *liner*. As exigências legislativas para materiais que compõem os *liners* preconizam limites apenas para a

condutividade hidráulica. No entanto, o transporte de contaminantes em meio poroso é regido por diversos mecanismos, destacando-se a advecção, difusão, dispersão e sorção. Propriedades como força iônica do meio, temperatura e pH podem modificar a superfície de carga dos colóides, regulando a magnitude da adsorção em solos. Solos utilizados em camada de base de aterros sanitário podem sofrer interferência dos produtos oriundos no próprio processo biodegradativo e, portanto, influenciar a adsorção destes solos aos metais.

Para isso, é necessária a determinação de parâmetros que indiquem a mobilidade desses metais no solo, através de modelos físico-químicos de adsorção, fator de retardamento e coeficiente de distribuição.

O estudo do fenômeno de transporte se inicia com as leis de fluxo e se estende para os diferentes mecanismos que geram o deslocamento das massas contaminantes. Estes mecanismos podem ser físicos, químicos ou biológicos e geralmente atuam de forma conjunta, embora cada um deles possua suas próprias particularidades (CONCIANI, 2011).

Uma das formas de se avaliar o transporte de contaminantes em laboratório são os ensaios de equilíbrio em lote (Batch Equilibrium Test - BET), consistindo em uma forma rápida de estimar a capacidade máxima que um solo apresenta na retenção de um contaminante (JESSBERGER, 1997). Segundo Conciani (2011), esses ensaios são amplamente empregados para avaliar a sorção de um determinado contaminante por materiais geológicos, dentre outros motivos, por permitirem maior controle das condições físico-químicas do ambiente, como pH, potencial redox e condutividade elétrica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção de metais tóxicos em dois *liners* de solos compactados, com composições diferentes, utilizando os ensaios de equilíbrio em lote.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência das características geotécnicas, mineralógicas e físico-químicas dos solos na adsorção/mobilidade dos metais estudados;
- Determinar a adsorção dos metais Cd, Ni, Cr, Pb, Zn e Cu em um *liner* de uma célula experimental de RSU e um *liner* de um aterro sanitário, empregando o ensaio de equilíbrio em lote;
- Utilizar o método iterativo de Gauss-Newton, com uso dos mínimos quadrados para verificar o modelo que apresenta melhor ajuste aos dados experimentais;
- Comparar o comportamento adsorptivo dos *liners* estudadas, utilizando a capacidade adsorptiva máxima dos solos e o coeficiente de distribuição;
- Sugerir possíveis direcionamentos quanto à operacionalização da camada de base de um aterro sanitário localizado em Campina Grande-PB;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação de solos

A contaminação do solo tem sido alvo de preocupação sob o ponto de vista ambiental e para a saúde pública. Cada vez mais o solo é considerado um recurso limitado e fundamental no ecossistema mundial (CETESB, 2012). Algumas atividades antrópicas, tais como a disposição de resíduos sólidos ou as aplicações de pesticidas e fertilizantes podem ocasionar aumento da concentração de elementos químicos potencialmente tóxicos, especialmente dos metais pesados, tanto nos solos como nas águas subterrâneas (LOPES, 2009). Ainda se destacam o lançamento de efluentes, deposição atmosférica e a mineração como fontes de elementos tóxicos (Figura 1).

Figura 1- Fontes de poluição do solo e sua migração.



Fonte: Adaptado de CETESB (2012).

Dentre essas atividades antrópicas, uma das que mais se destacam é a disposição de RSU, fazendo com que o solo venha sendo cada vez mais utilizado como receptor de resíduos após a Revolução Industrial (CETESB, 2012).

A contaminação de solos pode advir de um desequilíbrio físico, químico e/ou biológico, o que pode advir da presença de elementos tóxicos que são considerados perigosos poluentes em solo, pois afetam ciclos biogeoquímicos e se acumulam em organismos vivos, sendo eventualmente transportados para seres humanos via cadeia alimentar (LANGE, 2012). Na Tabela 1 estão os elementos metálicos tóxicos relacionados com suas respectivas toxicidades:

Tabela 1- Toxicidade dos elementos em plantas e mamíferos.

Elemento	Fitotoxicidade	Toxicidade em mamíferos
Arsênio	Média - Alta	Alta
Cádmio	Média - Alta	Alta
Molibdênio	Média	Média
Chumbo	Média	Alta
Zinco	Baixa - Média	Baixa - Média

Fonte: McBride (1994).

Esses elementos metálicos podem acumular na fase sólida dos solos por meio de diferentes processos, com níveis energéticos distintos, o que estabelece maior ou menor reversibilidade de suas reações, que podem ser de troca iônica, adsorção específica, complexação com a matéria orgânica, precipitação/dissolução e de óxido-redução, as quais também determinam a quantidade do elemento que estará disponível aos sistemas biológicos nas soluções do solo (Moreira, 2004).

A complexidade dessas reações se deve a existência de diversos componentes no solo, que se comportam de diferentes formas e interagem entre si, além da natureza multielementar da solução do solo. Com isso, é difícil prever a biodisponibilidade, mobilidade e a retenção dos metais pesados nos solos (Moreira, 2004).

2.2 *Liners* em aterros sanitários

Os aterros sanitários são uma das tecnologias mais utilizadas para tratamento e destinação final dos RSU, sendo consideradas como obras de engenharia projetadas para destinação adequada dos resíduos sólidos. Nos aterros, os resíduos são dispostos de forma que seja coibida a contaminação do subsolo e dos recursos hídricos subterrâneos e superficiais e do ar, devido a percolação de líquidos e emissão de gases. O isolamento da massa de resíduos e dos subprodutos da biodegradação é realizado por meio da inserção de alguns elementos de proteção nos projetos de aterros. De acordo com a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (2005) estes elementos de proteção se encontram distribuídos nos aterros das seguintes formas:

- sistema de cobertura;
- sistema de drenagem superficial;
- sistema de coleta e drenagem de líquidos percolados;
- sistema de tratamento de líquidos percolados;
- sistema de coleta e tratamentos dos gases;
- sistema de impermeabilização de base e laterais.

O termo *liner* é normalmente utilizado para designar camadas de baixa permeabilidade à água, constituídas de materiais naturais, artificiais ou a combinação de ambos, e que têm como objetivo proteger as vizinhanças da percolação de fluidos. Esses dispositivos são utilizados em diversos tipos de obras como canais, reservatórios, diques, lagoas de rejeito, lagoas de tratamento de resíduos e aterros sanitários (LEITE, 1997).

Basicamente, aterros sanitários devem possuir sistemas de drenagem superficial e interna, sistemas de monitoramento de líquidos e gases, impermeabilização inferior e superior (base e cobertura, respectivamente), bem como um eficaz sistema de tratamento dos líquidos lixiviados.

Locastro e Angelis (2016) afirmam que os *liners* mais usualmente aplicadas são as que utilizam como barreiras componentes diversos materiais, tais como: geossintéticos, solos argilosos compactados, resíduos sólidos urbanos, geocomposto bentônico, solo cimento ou uma mistura de diferentes compostos. E, ainda ressalta a existência de outros *liners* compostas por tiras de pneus ou combinação de solos e cal hidratada como forma de barreiras

impermeabilizantes, as quais encontram-se com estudos em andamento. Segundo Leme e Miguel (2014), dentre os vários tipos de *liners*, aqueles compostos por solos argilosos comprovam ser vantajosos em questão de custo-benefício, no entanto, cada solo apresenta características e propriedades diferentes, sendo necessário, em cada caso, estudá-las previamente.

Lengen & Siebken (1996) afirmam que as barreiras de impermeabilização mais antigas utilizavam apenas solos compactados em suas estruturas. Atualmente, os sistemas de impermeabilização evoluíram e passou-se a fazer uso de diversos materiais como exemplo, têm-se: solo compactado; concreto; emulsões asfálticas; solo-cimento; membranas de bentonita; misturas de areia e bentonita; polietileno clorosulfurado (Hypalon); cloreto polivinílico (PVC); polietileno (PE); polietileno clorado e borracha butílica (BOFF, 1998).

Os sistemas de classificação também evoluíram e os *liners* passaram a ser classificadas em três grupos principais, com a presença de materiais argilosos em sua composição, tais como: *liners* naturais de argila, *liners* de argila compactada e *liners* de argila com geossintéticos (Geosynthetic clay *liners* – GCL) (DANIEL, 2012).

2.2.1 Liners de solo argiloso compactado

Os solos argilosos são indicados fortemente para serem usados como barreiras selantes, devido a sua capacidade de atenuar o transporte de contaminantes em virtude de suas propriedades químicas peculiares, tais como a alta Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Superfície Específica (SE), bem como a sua elevada capacidade de tamponamento (ARAÚJO, 2015).

Segundo Yong et al. (2001), o uso de solos argilosos é bastante viável por apresentar baixo custo e, ainda, retardar a taxa de percolação de contaminantes, garantindo a atenuação dos contaminantes através dos processos de sorção.

Segundo Brandl (1992), as funções da barreira de solo argiloso compactado são:

- Minimização da migração de poluentes por advecção e/ou difusão;
- Alta capacidade de adsorção e retardamento dos poluentes;
- Compatibilidade química;
- Resistência à erosão;

- Habilidade de autocorreção;
- Flexibilidade (não-susceptibilidade a recalque diferencial);
- Baixa capacidade de expansão e contração.

De acordo com Daniel (2012), as barreiras naturais compreendem solos argilosos naturais com baixa condutividade hidráulica, apresentando coeficiente de permeabilidade (k) geralmente com variação entre 10^{-6} e 10^{-7} m/s. A norma NBR 13896 (ABNT, 1997b) preconiza que o solo usado para a camada de base em aterros sanitários deve possuir um coeficiente de permeabilidade à água $k = 5 \times 10^{-8}$ m/s, e que o local ideal deve apresentar uma camada de solo homogênea. A mesma norma condena a construção de aterros em solos com coeficiente de permeabilidade à água igual ou superior a $k = 5 \times 10^{-6}$ m/s, mesmo utilizando impermeabilizações complementares.

Leme e Miguel (2014) citam que a baixa permeabilidade à água não deve ser o único parâmetro utilizado na escolha do material adequado para confecção de *liners*, pois existem outras propriedades geotécnicas que devem ser avaliadas para a análise da viabilidade técnica do emprego desse solo. Já Locatro e Angelis (2016) citam outros parâmetros a serem observados, tais como composição granulométrica, limite de liquidez e plasticidade. No entanto, é imprescindível levar em consideração diversos fatores que influenciam diretamente no transporte e atenuação de contaminantes, tais como: a afinidade química entre o material do *liner* e o contaminante, o grau de compactação do solo, a tensão de confinamento e o gradiente hidráulico, de modo que seja garantida a imobilização dos contaminantes.

2.2.2 Liners de mistura solo natural+bentonita

A princípio, a adição de bentonita ao solo natural é feita no intuito de reduzir a condutividade hidráulica, quando apenas o solo não apresenta a baixa permeabilidade à água suficiente. Em aterros sanitários, são largamente utilizadas misturas de solo + bentonita nas camadas impermeabilizantes, em virtude da escassez de solos naturais que atendam às exigências normativas com relação a permeabilidade à água. No entanto, além da redução da permeabilidade à água, a bentonita também melhora substancialmente a retenção de contaminantes devido à sua elevada área superficial e Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Segundo Ross (1926), bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente

por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água

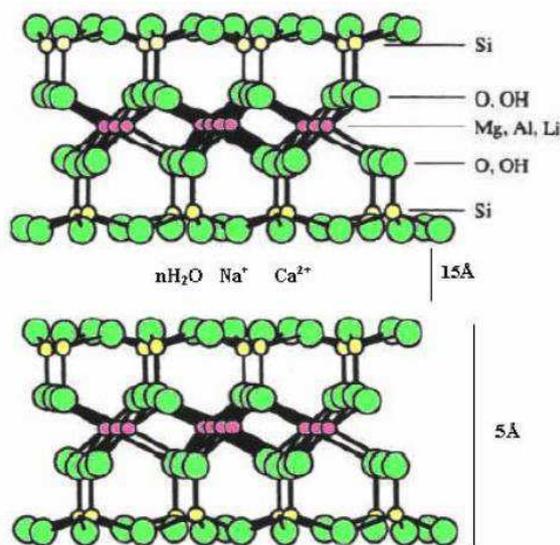
De acordo com Lima et al. (2011) as bentonitas são argilo-minerais extremamente higroscópicos, ou seja, apresentam a capacidade de retirar a umidade do meio em que estão com muita facilidade e com isto expandem-se. O mecanismo de expansão funciona basicamente por absorção e adsorção. A absorção permite a entrada de água entre as lamelas da bentonita, onde ocorre o primeiro fenômeno de expansão. No segundo estágio, da adsorção, ocorrem as reações químicas entre a bentonita e a água, causando assim uma nova expansão. No entanto, vale ressaltar que existem as bentonitas que possuem capacidade de expansão bastante reduzida, logo o seu comportamento e interação química como contaminante se dá de forma diferenciada.

Segundo Silva e Ferreira (2008), a bentonita sódica apresenta uma característica física muito particular de expandir várias vezes o seu volume e quando em contato com a água, se comporta como um gel (tixotropia). Segundo Silva et al., (2010), as bentonitas que não expandem podem possuir composição mineralógica idêntica a das bentonitas que incham, no entanto, diferem-se das bentonitas sódicas em virtude da presença do Ca ou Mg como cátions trocáveis, e ainda, por não apresentarem tixotropia.

As partículas de bentonitas possuem altas áreas superficiais e, portanto, grande capacidade de adsorção de íons, conferindo um melhoramento substancial na contenção de metais pesados presentes no lixiviado. Essas características se dão em virtude da presença do argilo-mineral esmectita/ montmorilonita.

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20} \cdot (OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas (SILVA e FERREIRA, 2008). Sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 2:

Figura 2- Estrutura de duas lamelas da montmorilonita.



Fonte: Arshak et al. (2004).

Segundo um levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral em 2014, a Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita, representando 66% da produção nacional, seguido por Bahia (27%), São Paulo (7%) e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista-PB, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A. (BUN). Segundo Amorim et al. (2004), a bentonita encontrada na jazida de Boa Vista-PB é do tipo não-expansiva, sendo transformada em bentonita expansiva para uso industrial por meio da adição de Na₂CO₃.

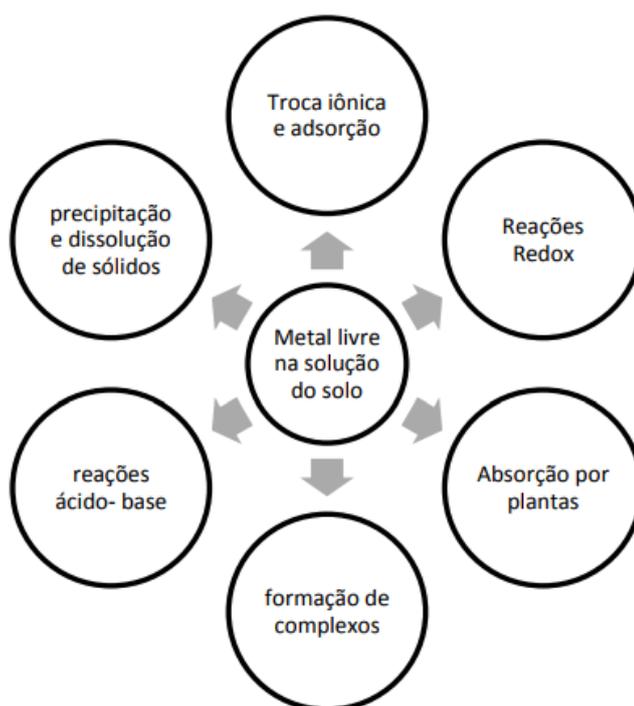
2.3 Metais pesados nos solos

O termo “metais pesados”, também conhecidos como metais tóxicos, está relacionado ao conjunto de elementos químicos pertencentes aos grupos de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica elevada (maior que 6,0 g.cm⁻³) ou massa atômica maior que 20. Além dos metais, fazem parte desse conjunto o grupo dos semi-metais e não-metais (Matos et al., 1996).

Os metais potencialmente tóxicos se referem a um grupo de metais que não são benéficos às plantas e animais (Ar, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl e U). Vale ressaltar que os metais não causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância dos organismos, mas não causam deficiência em baixas concentrações, como os micronutrientes (Alloway e Ayers, 1996). Esses micronutrientes, sob concentrações elevadas, podem se tornar tóxicos, tais como cobre, zinco, manganês, ferro, essenciais as plantas; cobalto, cromo selênio e iodo essenciais aos animais; boro, molibdênio e níquel, essenciais as plantas (Alloway,1995; McBride, 1994).

Os metais pesados, naturalmente presentes na rocha-mãe, são libertados no solo através de processos de intemperismo, principalmente aquelas com grande quantidade de sulfetos, óxidos, silicatos e carbonatos (Kabatas- Pendias, 1993; Alloway, 1995). Metais podem se acumular no solo por diversos processos, tais como troca iônica, complexação, adsorção superficial, precipitação, dissolução e reações redox (Moreira e Alleoni, 2010). Na Figura 3 encontram-se descritos os processos possíveis de ocorrem com os metais tóxicos.

Figura 3- Reações ocorridas com os metais nos solos.



Fonte: Adaptado de McLean e Bledsoe (1992).

Alguns metais pesados, como Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), e Cromo (Cr) estão presentes em vários tipos de resíduos dispostos em aterros sanitários. Dentre estes os principais são: lâmpadas, pilhas, baterias, restos de tintas, latas, eletrodomésticos, eletrônicos, cigarros e combustíveis (XIAOLI et al., 2007).

2.3.1 Cádmio

Em solução aquosa ácida apresenta, predominantemente, valência +2. Minerais argilícos mostram uma preferência de adsorção de Cd, em relação ao Zn e Ni, sendo estes preferencialmente adsorvidos por óxidos de ferro. As hidroxilas dos grupos funcionais da caulinita mostram preferência pela adsorção de Cd^{+2} em relação à montmorilonita (Alloway, 1995).

Em relação seu potencial tóxico, é considerado carcinogênico, irritante gastrointestinal e, na forma de sais solúveis, pode causar intoxicação aguda e crônica em seres humanos. Sua ingestão pode causar enfisema pulmonar e fibrose pulmonar progressiva, alterações renais, eliminação urinária e proteínas, astenia, anemia e atrofia do esqueleto (BASTOS e NEFUSSI, 1986).

2.3.2 Cromo

Os estados de oxidação mais estáveis desses elementos são +3 e +6. Em águas subterrâneas, em geral, o cromo hexavalente, o Cr^{+6} é móvel e solúvel enquanto que o cromo trivalente, Cr^{+3} , é imóvel e insolúvel (Fetter et al., 2017). Trata-se de um elemento essencial a nutrição humana. Doses além das recomendáveis podem provocar intoxicação e uma série de doenças. As doses toxicais do Cr(III) e do Cr(IV) são bem diferentes, sendo que o Cr (IV) apresenta elevada toxicidade, o que pode ser explicado pelo fato do Cr (IV) penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte, podendo até interagir com constituintes da célula, inclusive material genético (BARROS 2001).

2.3.3 Cobre

Pode estar com valência +1 ou +2. Forma complexos com a matéria orgânica, podendo se tornar móvel. A formação de hidróxidos de Fe e Mn pode também controlar a imobilização do Cu. É um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos em baixas concentrações, embora adquira propriedades tóxicas quando em grandes concentrações (Garcia et al., 1990).

A ingestão de altas doses pode acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, câncer, irritação no sistema nervoso e depressão. Segundo a resolução 20 do CONAMA (1986), o teor máximo permitido em águas de abastecimento público é 0,5 mg/l. Egreja Filho (2000) cita a seguinte afinidade de adsorção específica do Cu: óxidos de manganês > matéria orgânica > óxidos de ferro > minerais de argila.

2.3.4 Níquel

O estado de oxidação mais frequente é o Ni^{2+} , outros estados podem ser encontrados, como o Ni^{3+} e o Ni^{4+} (ICZ, 2015). O níquel encontra-se geralmente associado aos sulfetos de ferro e cobre, depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos (FORTUNATO, 2009).

Os efeitos observados na saúde dos trabalhadores expostos ao níquel metálico correm no sistema respiratório e podem ser benignos (incluindo asma e fibrose) ou câncer respiratório.

2.3.5 Chumbo

Encontra-se na natureza como um elemento-traço. Ocorre em solução aquosa, em forma iônica Pb^{2+} . Esse elemento quando solúvel, pode ser fortemente adsorvido ao solo, tornando a sua mobilidade limitada. Os fatores que são determinantes na quantidade de chumbo sorvida pelo solo são o pH e a CTC do solo. Em virtude da alta afinidade existente entre solo e chumbo, este metal se acumula nos primeiros centímetros da superfície do solo (FETTER et al., 2017).

O chumbo possui alta toxicidade, tendo efeito cumulativo e pode levar a intoxicação crônica, que pode ser fatal. Esse metal acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e principalmente, nos ossos. No homem, pode causar disfunção renal, anemia, problemas pulmonares e paralisia. (BASTOS e NEFUSSI, 1986).

2.3.6 Zinco

Esse metal é encontrado principalmente combinado a enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto e óxido, associado a chumbo, cobre, prata e ferro. Biologicamente, o zinco é um dos metais mais importantes que existe, sendo essencial para quase todas as formas de vida (Bryce-Smith, 1989).

Apresenta-se fortemente adsorvido nas trocas que acontecem no solo. Se presente em altas concentrações no organismo, pode causar sérios problemas no esôfago e estomago, além de eventuais problemas nos pulmões e ser corrosivo à pele. A intoxicação aguda e subaguda está diretamente ligada a via de absorção do metal, causando, por ingestão, vômitos, diarreia, cólicas e nefrite (CASSERT e DOULL'S, 1986).

2.4 Fatores que interferem na mobilidade dos metais

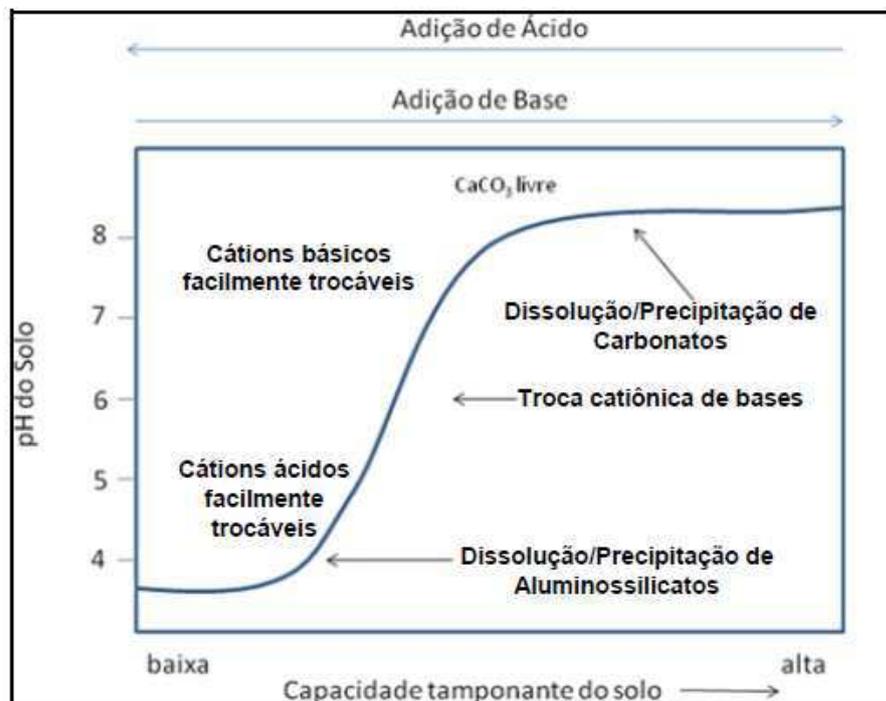
Segundo Alloway (1990), a intensidade da interação entre o solo e os elementos tóxicos em solução, seja química ou física, depende de uma série de propriedades solos, porém algumas são fundamentais nessa relação, tais como o pH, argilominerais, óxidos e matéria orgânica. Outros parâmetros importantes são CTC, composição química e mineralogia do solo. Essas características devem ser mais bem detalhadas para que sejam entendidos os mecanismos que regem a migração dos contaminante pelo solo.

McBride (1984) define o pH como o parâmetro de maior importância na ocorrência das reações de troca iônica, dissolução/precipitação, redução/oxidação, adsorção e complexação e, é considerado por Jenne (1998), como de extrema importância na quantidade de elemento que é adsorvido pelo solo. A reação de adsorção pode consistir em uma troca em meio ácido e/ou

baixa concentração do metal na solução do solo (TAKAHASHI; IMAI, 1983). Também pode ocorrer precipitação do metal como hidróxido e, em seguida, dissolução e posterior adsorção na superfície dos colóides sob condições básicas e altas concentrações do metal (LOPES, 2009).

Segundo Baird (2000), os solos podem ser descritos como ácidos fracos, onde os íons H^+ permanecem ligados até serem alterados por bases. Isso significa que no solo existe um certo efeito tampão, impedindo grandes mudanças de pH, visto que os íons de hidrogênio podem ser liberados gradativamente para a fase líquida do solo. Na Figura 4 encontra-se disposta a graficamente a relação existente entre o pH do solo e as trocas iônicas.

Figura 4- Relação genérica entre o pH do solo e a quantidade de ácido ou base adicionada.



Fonte: McBride (1984).

Vale ressaltar que, embora possua capacidade tamponante, o pH do solo pode sofrer alterações em função de diversos fatores. Lange (2012) cita mudanças climáticas, ação da biomassa, localização do perfil do solo, reações de oxidação/redução do solo, atividades antrópicas como possíveis causas dessas alterações.

A adsorção de cátions metálicos está ligada ao pH da solução do solo, onde de acordo com Sparks (1995), existe uma estreita faixa de pH, na qual a retenção dos íons pode ser

duplicada. Além disso, não apenas a quantidade sorvida é aumentada à medida que o pH da solução do solo se torna mais básico, como a inclinação das curvas de adsorção do elemento (MSAKY; CALVET, 1990). Isso decorre da substituição dos íons H^+ nos sítios ativos por outros cátions e, quanto a curva de adsorção, sabe-se que quanto maior a taxa de adsorção, maior será a inclinação da curva, que é denominada de coeficiente de distribuição (K_d).

Ainda, segundo Nascentes (2006), em conjunto com o potencial redox, o pH define o equilíbrio entre as formas iônicas e hidrolisadas dos metais. No entanto, nos oxianions do Cr, há maior mobilidade conforme o meio torna-se mais alcalino (PIERZYNSKI et al., 1994). Na Tabela 2 observa-se a mobilidade relativa de alguns metais tóxicos em diferentes condições de pH e oxidação-redução:

Tabela 2- Mobilidade de alguns metais tóxicos em função da faixa de pH.

Mobilidade Relativa	pH 5-8 Oxidante	pH < 4 Oxidante	Redutor
Muito móvel	Mo (Se)		
Moderadamente móvel	Zn, V, As (Hg, Sb)	Zn, Cd, Hg, Cu, Co, Ni V, As, Mn	Mn
Pouco móvel	Mn, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd)		Fe
Imóvel	Fe, Sc, Ti, Sn (Cr)	Fe, Sc, Ti, Sn, As, Mo, Se	Fe, Ti, Sn, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, AS, Sb, V, Se, Mo, Cr

Fonte: Siegel (2002).

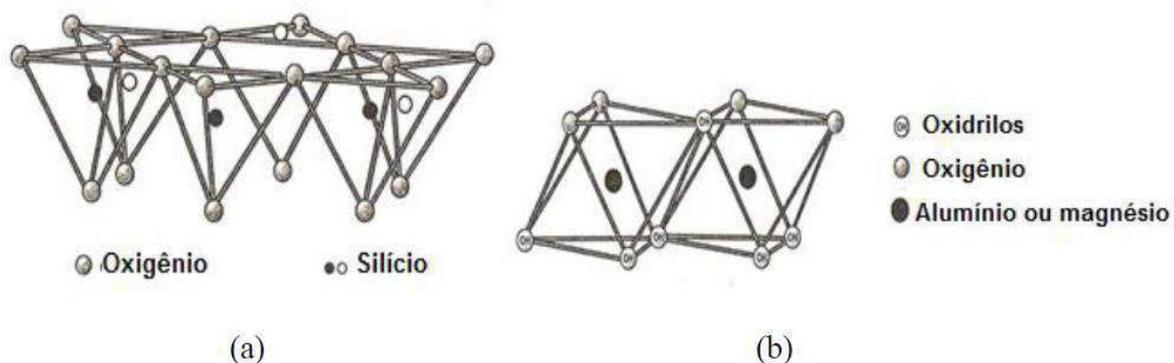
Assim como o pH, a presença dos argilominerais no solo interfere diretamente na mobilidade dos íons metálicos no solo. Os argilominerais são considerados minerais que possuem comportamento coloidal, mesmo as maiores partículas, que possuem dimensões superiores a $1 \mu m$ (Brady, 1989). Vale ressaltar que colóide consiste no estado da fração sólida no qual as partículas são muito finas (máximo $1 \mu m$) (Tan, 2010) e apresentam cargas elétricas negativas e positivas, responsáveis por atrair íons de cargas opostas para sua superfície (Hypolito et al., 2011).

Os argilominerais são classificados em cinco grupos diferenciados pelo tipo de substituição isomórfica, tipo de camadas combinadas e, ainda, pela carga da camada

(SPOSITO, 1989). De acordo com Lange (2012), a camada 1:1 é composta por um arranjo de uma folha tetraédrica e uma octaédrica, enquanto que a camada 2:1 é formada por uma folha octaédrica entre duas tetraédricas. Ainda, segundo esse autor, a carga da camada representa o número de moles de carga elétrica excedente por fórmula química, ocasionada pela substituição isomórfica e é um dos principais parâmetros a ser considerado na mobilidade dos elementos em solos, visto que existe uma tendência que os elementos sejam menos móveis nos grupos de argilominerais de maior carga.

As lâminas tetraédricas são formadas por uma série de tetraedros de silício ligados por ânions de oxigênio, e lâminas octaédricas são formadas por octaedros de alumínio ou magnésio ligados por oxigênio ou hidroxila (Figura 5). Alguns elementos componentes das lâminas tetraédricas e octaédricas podem ser substituídos por outros íons de tamanho semelhante, determinado pelo raio iônico (substituição isomórfica) (BRADY, 1989).

Figura 5- Esquema de (a) tetraedros e (b) octaedros.

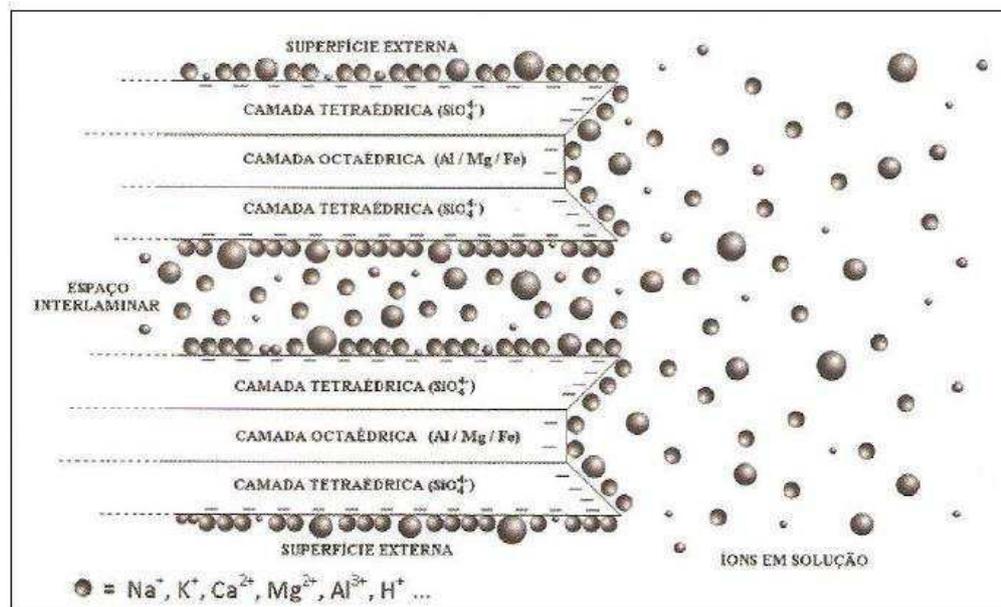


Fonte: Adaptado Luchese et al. (2002).

A caulinita é um tipo de mineral formado por camadas do tipo 1:1, no qual as suas camadas se unem com muita força, o que torna a adsorção interna muito difícil, sendo possível apenas a ocorrência de adsorção externa. Nesse mineral, raramente há troca de cátions e substituição isomórfica, em virtude da menor quantidade de sítios ativos para trocar cátions em relação aos demais argilominerais, tais como a montmorilonita (LUCHESE et al., 2002). De acordo ainda com esse autor, a montmorilonita possui atração menos intensa entre as camadas e, portanto, permite uma maior expansão e, conseqüentemente, adsorção nas superfícies

internas e externas. Na Figura 6 encontra-se ilustrado como ocorre o processo de adsorção dos cátions em argilominerais.

Figura 6- Adsorção de cátions em um cristal de argila com estrutura laminada.



Fonte: Hypolito et al. (2011).

Os argilominerais esmectitíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente. Esta substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions (LAGALY, 1981).

Menezes et al. (2008) acrescentam que esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica. Sendo assim, esses autores definem a capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC) como sendo o número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa). Na Tabela 3 estão os valores das cargas dos argilominerais e seus respectivos arranjos de camadas:

Tabela 3- Grupo de argilominerais e valores de CTC.

Grupo	Tipo de Camada	Carga Estequiométrica	Fórmula	CTC (mmol _c kg ⁻¹)
Caulinita	1:1	<0.01	[Si ₄]Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈	100-150
Ilita	2:1	1,4-2,0	M _x [Si _{6,8} Al _{1,2}]Al ₃ Fe _{0,25} Mg _{0,75} O ₂₀ (OH) ₄	1000-4000
Vermiculita	2:1	1,2-1,8	M _x [Si ₇ Al]Al ₃ Fe _{0,5} Mg _{0,5} O ₂₀ (OH) ₄	10000-15000
Smectita	2:1	0,5-1,2	M _x [Si ₈]Al _{3,2} Fe _{0,2} Mg _{0,6} O ₂₀ (OH) ₄	7000-12000
Clorita	2:1	Variável	(Al(OH) _{2,55}) ₄ [Si _{6,8} Al _{1,2}]Al _{3,4} Mg _{0,6} O ₂₀ (OH) ₄	1000-4000

Fonte: Adaptado de Sposito (1989) e McBride (1994).

A fração sólida do solo é formado por diversos minerais e, com isso, raramente terão solos contendo apenas argilominerais (minerais secundários), sendo assim, é comum encontrar minerais primários compondo o solo empregado no *liner*. Segundo Sposito (1989), os minerais secundários são os silicatos, que compreende aos seguintes minerais: quartzo, feldspato, feldspatóides, olivinas, piroxenos, anfibólios e micas. Embora encontrados comumente nos solos naturais, são considerados pouco representativos no processo de atenuação e interação de contaminantes, pois possuem partículas grandes quando comparados aos minerais secundários e, baixa área superficial específica (MULLIGAN e YONG, 2004).

Uma outra fração importante no processo de retenção de contaminantes são os óxidos, os quais são derivados do intemperismo da rocha matriz, sendo o óxido de Fe o mais encontrado nos solos (SILVA, 2013). Brady (1989) elucida que os óxidos de ferro e alumínio são encontrados em regiões temperadas ou em solos tropicais e semitropicais, com intenso intemperismo e são os óxidos mais comuns nos solos. Os óxidos de Al, Fe e Mn possuem baixa solubilidade no solo e são mais comuns do que os óxidos de Si e Ti (MULLIGAN e YONG, 2004). Nas superfícies dos óxidos de Fe e Al não ocorre substituição isomórfica, resultando em uma baixa CTC, podendo ocorrer, no entanto, a sorção de íons inorgânicos (McBRIDE, 1994; HYPOLLITO et al., 2011). A presença de óxidos de carga variável devido o pH pode alterar a retenção de alguns elementos, de modo a aumentar a adsorção no solo (MULLIGAN e YONG, 2004).

A matéria orgânica também influencia na retenção de contaminantes nos solos, pois aumenta a porosidade, retenção de água e pode reter elementos tóxicos por troca catiônica, entre outros processos (McBRIDE, 1989). Simplificadamente, Moreira (2004) define a matéria orgânica como um material complexo que pode ser subdividido em substâncias húmicas e não-húmicas, sendo a fração húmica mais estável no solo, que por sua vez pode ser fracionada em

ácido húmico, ácido fúlvico e humina. Na Tabela 4 estão enumerados os componentes orgânicos frequentemente encontrados nos solos:

Tabela 4- Componentes orgânicos comuns nos solos.

Componente	Composição	Importância
Húmus	Resíduo de degradação de plantas, composto por C, H e O	Componente orgânico mais abundante que melhora as propriedades físicas e de troca de nutrientes, reservas e fixação de N.
Gorduras, Resinas e Ceras	Lipídeos	Pode repelir água e em alguns casos causar fitotoxicidade
Sacarídeos	Celulose, amidos, hemi-celulose, gomas	Principal fonte de alimentos para microorganismos do solo e ajuda estabilizar agregados
Orgânicos contendo Nitrogênio	Nitrogênio ligado ao húmus, aminoácidos, açúcares aminos e outros compostos	Principal fonte de nitrogênio para fertilidade do solo
Compostos de Fósforo	Ésteres fosfatados, fosfatos, fosfolipídios	Principal fonte de fósforo para fertilidade do solo

Fonte: Manahan (2000).

As substâncias húmicas apresentam um número relativamente grande de grupos funcionais (CO_2 , OH, $\text{C}=\text{C}$, COOH , SH, CO_2H), que apresentam elevada afinidade por íons metálicos, podendo resultar em complexos organometálicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). Ainda segundo Baird (2000), as substâncias húmicas são polímeros amorfos, classificados em acordo com a sua solubilidade em ácidos.

Os ácidos húmicos retêm metais, mas seu tamanho molecular e configuração conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo, reduzindo a sua mobilidade no perfil (ROSS, 1994).

Os grupos funcionais desses compostos orgânicos podem ser doadores ou receptores de elétrons e, com isso, afetam diretamente na mobilização de cátions metálicos na solução em solo e, ainda, atuar no seu tamponamento (LANGE, 2012). Na Tabela 5 estão descritos os principais grupos funcionais comumente encontrados nos solos:

Tabela 5- Principais grupos funcionais encontrados nos compostos orgânicos presentes nos solos.

Grupo Funcional	Fórmula Estrutural
Carboxila	R-COOH
Enol	R-CH=CH-OH
OH fenólica	Ar=OH
Quinona	Ar=O
OH-alcoólico	R-CH ₂ -OH
Éter	R-CH ₂ -O-CH ₂ -R
Cetona	R-C=O(-R)
Aldeído	R-CH=O
Éster	R-C=O(-OR)
Amina	R-CH ₂ -NH ₂
Amida	R-C=O(-NH-R)
Alquila	-CH=, -CH ₂ -, -CH ₃
O-alquila	R-CH ₂ -O-R

R= radical orgânico; Ar = anel aromático.

Fonte: Melo e Alleoni (2009).

Embora a ligação entre a matéria orgânica e metais possa ser vista como um processo de troca iônica entre os íons H⁺ e os íons metálicos presentes nos grupos funcionais ácidos, o alto grau de seletividade apresentado pela matéria orgânica por alguns metais sugere que há interferência direta dos grupos funcionais (McBRIDE, 1984). Segundo Mulligan e Yong (2004), o processo de complexação de elementos na solução do solo é realizada mais intensamente pelos grupos carboxílicos, fenólicos, alcoólicos e cetonas, pois possuem alta afinidade para formação de quelatos com os metais. Se destacam também os grupos enólicos, as quinonas, os aminos, as sulfidrilas e alguns do grupo carbonila (STEVENSON, 1991; ABREU et al., 2007).

A força de ligação dos metais com a matéria orgânica do solo varia desde ligações consideradas fracas (atração eletrostática) até ligações fortemente covalentes (CAMARGO et al., 2001), em virtude da formação de quelatos (STEVENSON, 1991). De forma geral, Moreira (2004) relata que íons metálicos com maior eletronegatividade se ligam a matéria orgânica com maior intensidade, evidenciando uma ligação do tipo covalente.

2.4 Solos tropicais brasileiros

No Brasil, os solos tropicais são materiais que apresentam grande potencial para serem empregados na construção de *liners*, em virtude de suas propriedades geotécnicas.

Uma das propriedades características desses solos e que justificam o seu uso na retenção de contaminantes é a presença das frações silte e argila, além de argilo-minerais típicos, óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que possuem cargas positivas e negativas. Esse desequilíbrio químico faz com que, dependendo do pH do meio, esses solos possam reter cátions e ânions. Isso difere dos solos de clima temperado, que retém cátions apenas (BASSO, 2003). Esse fato decorre de o Brasil estar sob clima tropical, em que a ação de chuvas e altas temperaturas é intensa o ano inteiro, possui solos mais velhos, mais ácidos e, por isso, mais intemperizados (EMBRAPA, 2010).

Os solos da região de Campina Grande-PB, que estão inseridos na região dos solos tropicais, são rasos com rocha aflorante a 1m da superfície, apresentam baixo teor matéria orgânica em virtude da baixa precipitação, que impede a ocorrência de um grande crescimento vegetal.

Apesar do grande potencial dos solos tropicais no uso para *liners*, a utilização desse material gera incertezas em razão da carência de estudos sobre esses solos e, com isso, o conhecimento deficitário acerca do seu comportamento. Essa carência existente na atualidade nos estudos de solos tropicais referentes aos parâmetros de contaminação e sorção das espécies químicas geradas no lixiviado deve ser sanada, de modo que possa haver garantia do emprego correto desse material.

2.5 Transporte de contaminantes

Durante o transporte de contaminantes através do solo, há ocorrência de diversas interações entre os solutos e os constituintes do solo, resultando no retardamento do processo de contaminação. Com isso, essas interações incluem processos físicos, químicos e biológicos e consistem, em sua maioria, em transferência de massa do soluto da fase líquida para a fase sólida (BASSO, 2003).

Segundo Freeze & Cherry (1979), os principais mecanismos de transportes físicos são a advecção e a dispersão hidrodinâmica. No processo de advecção, a frente de contaminação avança na mesma direção e com a mesma velocidade do fluido percolado, sem alterar a concentração da solução. Na dispersão hidrodinâmica a frente de contaminação move-se em direções e com velocidades diferentes das linhas de fluxo do fluido percolado. A dispersão

hidrodinâmica é resultante dos efeitos combinados da dispersão mecânica e da difusão molecular.

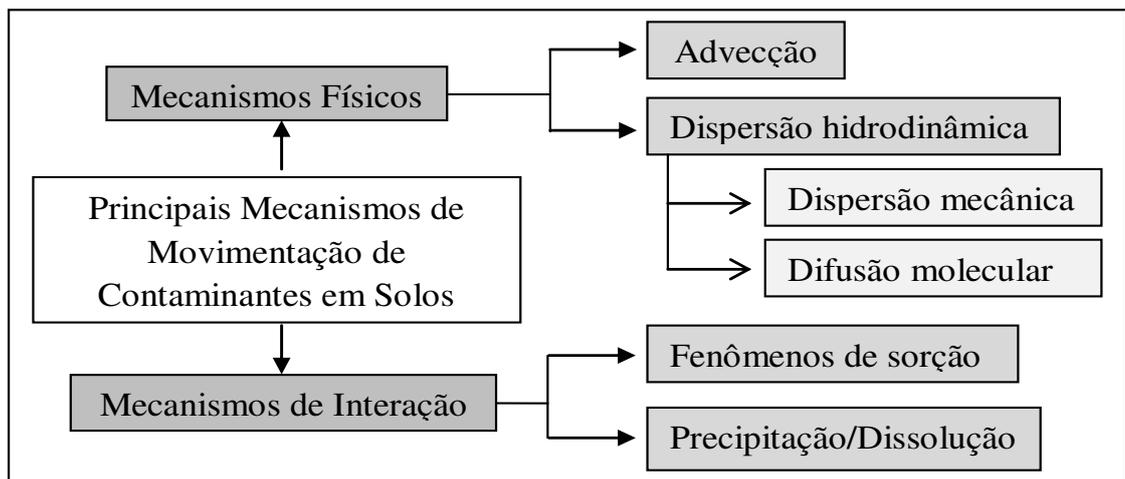
De forma generalista, a dispersão mecânica é resultante da variação da velocidade de fluxo nos canais. Segundo Freeze & Cherry (1979). A dispersão mecânica é resultante de três mecanismos: a rugosidade das paredes dos canais que provoca atrito com as moléculas mais externas do fluido, originando variação de velocidade do fluxo; variação de dimensões dos canais e mudanças de direção devido as interligações, tortuosidades e reentrâncias. Cabe salientar que esses canais equivalem aos vazios de qualquer meio poroso, tais como os solos.

O transporte por difusão molecular: ocorre devido ao gradiente de concentração existente no fluido. As partículas dissolvidas na solução deslocam-se da região de maior concentração para a de menor concentração. Os íons presentes na solução se movem para os pontos de maior concentração eletroquímica na tentativa de estabilizar a concentração (SOARES, 2004).

Quanto aos processos de natureza bioquímica, sabe-se que os fenômenos de sorção (adsorção/dessorção) e a precipitação/dissolução se destacam, pois envolvem transferência do soluto do fluido para a fase sólida. Durante o fluxo, a transferência da massa do soluto da solução para a matriz sólida do solo, onde fica retido, implica na redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido percolante (BORGES, 1996). Os processos bioquímicos são conhecidos também como processos de iteração e retardamento.

A Figura 7 esquematiza os mecanismos de movimentação de contaminantes em solo.

Figura 7– Mecanismos de movimentação de contaminantes em solos.



O transporte unidimensional de soluto através de um solo homogêneo saturado em regime permanente de fluxo é descrito pela Equação 1 de advecção-dispersão (Freeze & Cherry, 1979):

$$R_d \frac{\partial C_r}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C_r}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C_r}{\partial x} \quad (Eq. 1)$$

Sendo:

R_d = fator de retardamento, resultante da razão entre a velocidade do fluido e a velocidade de transporte para o centro de massa de um soluto reativo (adimensional);

C_r = massa total transportada de uma fonte contaminante através de uma barreira porosa ao longo de um dado intervalo de tempo (ML^{-3});

D_h = representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica em solos (L^2T^{-1});

V_x = velocidade de percolação na direção x (LT^{-1})

2.5.1 Adsorção

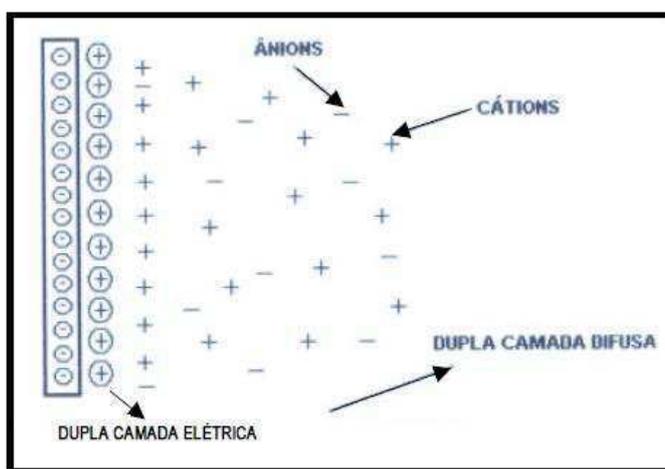
Segundo Ford et al. (2001) e Chang et al. (2002), embora ocorram diversas reações ao mesmo tempo, grande parte dos estudos a respeito de metais potencialmente tóxicos no solo consideram processos específicos de ligação, tais como os mecanismos de adsorção. Dentre os problemas geotécnicos relativos a disposição final de resíduos, os processos físico-químicos mais estudados são os de adsorção e dessorção (BOSCOV, 2008).

A adsorção é o processo no qual o soluto adere na superfície dos sólidos decorrentes das forças de atração existentes no local. Estas forças são decorrentes do equilíbrio causado nas superfícies dos argilominerais. Além disso, as quebras de ligações nas estruturas da molécula, principalmente nas extremidades, também podem causar o desequilíbrio (Freeze e Cherry, 1979).

Na adsorção, os cátions são atraídos para uma superfície com cargas negativas e os ânions para uma superfície com cargas positivas, por meio de forças eletrostáticas. Esses íons, que estão próximos a superfície, compõem o que denomina dupla camada elétrica. Como

existem maiores concentrações de íons de cargas opostas junto a superfície, o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e alguns desses íons são transportados a maiores distâncias, constituindo a dupla camada difusa (LEITE, 2001). Na Figura 8 encontra-se a ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa junto a superfície de uma partícula negativamente carregada:

Figura 8- Ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa.



Fonte: LEITE (2001).

De acordo com Yong et al. (1992), a adsorção se dá de duas formas distintas, em acordo com as forças de atração envolvidas: adsorção física e química.

A adsorção física ocorre quando os contaminantes na solução são atraídos pelos constituintes do solo em virtude do desequilíbrio de cargas. No sistema sólido-líquido, adsorção causa a remoção do soluto da solução e sua concentração para a superfície do sólido (BASSO, 2003). De acordo com alguns autores, esse mecanismo é o principal para a retenção de cátions alcalinos e alcalinos terrosos no solo. Segundo Shackeford (2000), na adsorção física ocorre:

- a) Predomínio de ligações químicas do tipo forças de Van der Waals e outras forças de atração fracas;
- b) Em geral, apresenta completamente reversível;
- c) Molécula adsorvida livremente próximo a superfície do sólido, porém não é fixada.

A adsorção química se caracteriza pela incorporação do soluto na superfície dos sólidos do solo por meio de reações químicas. Segundo Araújo (2015), a adsorção química é caracterizada por possuir elevada afinidade, na qual o soluto reage com partículas sólidas através de ligações químicas fortes e de curto alcance, como iônicas, covalentes e coordenadas-covalentes.

Na adsorção de cátions, os íons penetram no campo de coordenação da estrutura do átomo, no qual irão formar as ligações químicas através do grupo de O e OH da estrutura do cátion. Já na adsorção de ânions, há reações de troca que causa a substituição por OH^- ou H_2O (BASSO, 2003).

2.5.2 Modelos físico-químicos de adsorção

Existem diversas maneiras usadas para descrever e melhor compreender os fenômenos da adsorção de elementos químicos no solo e, na escolha do método, devem ser considerados os objetivos traçados pela pesquisa e, principalmente, no nível de aprofundamento que se espera atingir acerca do comportamento adsorptivo.

Por ser dependente de muitos atributos do solo, a modelagem do destino destes elementos no ambiente necessita de determinações experimentais que envolvam estudos de adsorção. Segundo Faramarzi et al. (2004) e Soares (2004), os modelos de adsorção, também chamados de isotermas, são equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos do solo, em termos quantitativos, com temperatura constante.

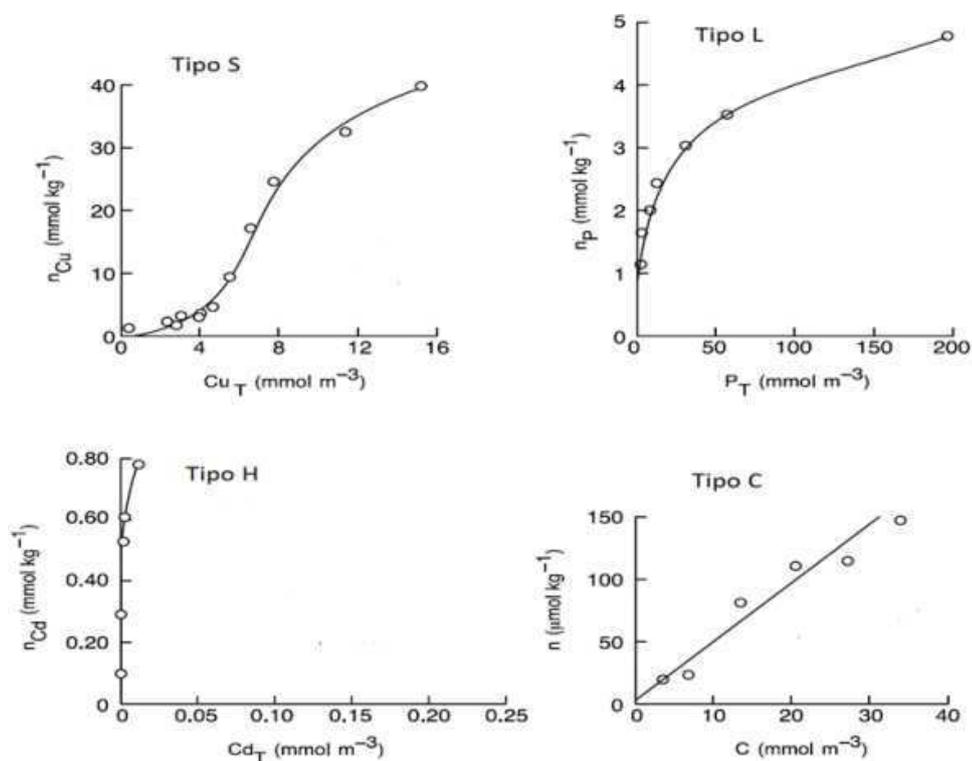
As isotermas são amplamente usadas para caracterizar a retenção de elementos químicos no solo (Sposito, 1989; Hinz, 2001). Numa primeira fase, os estudos eram voltados para explicar a adsorção de ânions, principalmente fosfato (Olsen e Watanabe, 1957), empregando modelos que buscavam explicar a sua adsorção no solo. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade adsorvida de um determinado soluto por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

Por meio das isotermas é possível representar a relação entre a concentração de metais pesados dissolvidos e adsorvidos no solo (Mesquita e Vieira, 2002), especialmente se outras variáveis como o pH, força iônica, temperatura e pressão são controlados (Sposito, 1989). Os modelos de adsorção podem ser classificados com base em suas inclinações iniciais e

curvaturas, diferenciando-se em quatro classes de isotermas, que podem ser do tipo S, L, H e C (GILES et al., 1974; SPOSITO, 1989).

Giles et al. (1974) define as isotermas de adsorção da seguinte forma: H para alta afinidade; L para Langmuir; C para fracionamento constante e S para aquelas com formato sigmoidal. Sposito (1989) relatou a interpretação dessa classificação, bem como a sua significância para a adsorção de elementos químicos nos solos, explanando sobre alguns exemplos para cada grupo. Na Figura 9, são ilustrados os tipos de isotermas citados anteriormente:

Figura 9- Classificação dos tipos de isotermas.



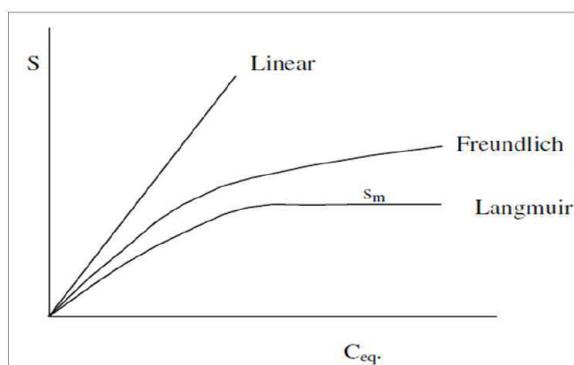
Fonte: Adaptado de Sposito (1989).

De forma geral, a isoterma tipo L é a mais comum em estudos de química de solo (Sposito, 1989; Hinz, 2001). Essa isoterma indica que o adsorvato tem afinidade relativamente alta pela superfície em baixas coberturas. No entanto, a medida que a cobertura da superfície aumenta, a afinidade existente entre o adsorvato e o adsorvente reduz (LOPES, 2009).

O emprego de isotermas de adsorção para explicar o comportamento de metais pesados em solos e sedimentos foi descrito para muitas situações (Msaky e Calvet, 1990; Echeverría et al., 1998; Mesquita e Silva, 2002). Moreira (2004) afirma que para as condições tropicas, tem-se observado um crescente empenho no sentido de formar uma base de dados sobre o comportamento de metais pesados em solos altamente intemperizados. Cunha et al. (1994) estudaram a aplicabilidade de diferentes isotermas na adsorção de Zn em solos intemperizados, de modo a possibilitar uma boa comparação entre a adsorção do metal entre os solos de composição mineralógica semelhante. De maneira semelhante, Dias et al. (2001), empregou as isotermas de adsorção para explicar o comportamento de Cd em dois Latossolos e um Nitossolo, e foi observada a maior adsorção do metal pelo Nitossolo do que pelos demais, além de serem obtidos parâmetros para estudos de correlação entre a adsorção do Cd e a composição dos solos. Ainda, Jordão et al. (2000), utilizou isotermas de adsorção para descrever a adsorção de Cu em um Latossolo com elevado teor de matéria orgânica, e verificou duas porções lineares nas isotermas do metal, indicando que o metal estaria ligado aos sítios de adsorção das partículas do solo de duas formas: através de formação de complexo, nas concentrações mais baixas do metal, e por meio de interações eletrostática ou forças de van der Waals, em concentrações mais elevadas de Cu.

Os modelos Linear, de Langmuir e de Freundlich (Figura 10) são os mais comumente empregados quando se trata de adsorção de metais em solos devido à importância dos parâmetros gerados (Vega et al., 2011; Linhares et al. 2010). Contudo, existem outros modelos que podem ser utilizados como o modelo de Temkin (Sodré et al. 2001) e o modelo de Dubinin- Radushkevich (Roth et al, 2012).

Figura 10- Modelos de isotermas.



Fonte: Laespinga (2008).

De acordo com Araújo (2015), as isotermas Linear e Freundlich consideram uma capacidade infinita de sorção pelo solo, o que não ocorre na realidade em solos que possuem capacidade de adsorção limitada, em virtude do valor de CTC das argilas. Logo, Langmuir é a isoterma mais realista de adsorção de solos, fornecendo um valor máximo de sorção.

Ensaio de adsorção têm sido realizados em escala de laboratório por diversos pesquisadores para inúmeras aplicações. À medida que aumentam os impactos ambientais, percebe-se que é necessário buscar a resolução de questões relacionadas a contaminação por determinadas substâncias, e, com isso, diversos estudos tem por objetivo aferir a capacidade de adsorção de metais nos solos. Esses ensaios são: ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*), de coluna ou dispersão e de difusão (Gabas, 2005).

2.5.3 Ensaio de equilíbrio em lote

De acordo com Gabas (2005), a capacidade de adsorção dos solos, geralmente pode ser determinada em laboratório pelo ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*), o qual consiste na agitação do solo em soluções contaminantes sintéticas, em diferentes concentrações em temperatura constante pré-estabelecida e por um certo período de tempo. Ainda, de acordo com esse autor, ao atingir o equilíbrio químico, ou seja, não haver mais retenção pelo material sorvente, as fases são separadas e, na fase líquida é quantificada a concentração final da solução de equilíbrio. Para a separação é utilizada a centrifugação com posterior filtração, de modo que seja garantida a total separação das frações sólida e líquida.

Segundo Fagundes e Zuquete (2009), uma das desvantagens do *batch test* é maximização dos valores de sorção em virtude da alta exposição imposta a superfície do solo a interações com a fase líquida. A agitação não é uma condição que ocorre nas condições naturais do solo e, com isso, têm-se uma superestimação da área superficial disponível. No entanto, Garbas (2005) elucida a importância do ensaio, relatando a possibilidade de serem obtidos resultados úteis que descrevam as tendências de comportamento dos materiais e dos metais, além de contribuir no planejamento de outros ensaios experimentais, tais como o ensaio em coluna.

2.5.1 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é um modelo empírico que, ao contrário de Langmuir, considera que a adsorção ocorre em várias camadas. É utilizado para descrever adsorções que ocorrem em superfícies bastante heterogêneas. No modelo de Freundlich, considera que existe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de espécies a serem adsorvidas e que estas são acumuladas infinitamente na superfície heterogênea do adsorvente (Ferreira et al., 2007; Tagliaferro et al., 2011; Sodré et al., 2001; Boniolo et al., 2010).

O modelo de Freundlich parte do pressuposto de que a energia de adsorção decresce, em escala logarítmica, à medida que a superfície se torna coberta pelo soluto (BONH; McNEAL; O'CONNOR, 1979).

O modelo de Freundlich pode ser descrito pela Equação 2:

$$S = K_F C_e^N \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

S: quantidade de soluto adsorvida (mg.g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

Os parâmetros obtidos pela equação são K_F (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) e N (adimensional), em que K_F é a constante de Freundlich e N a exponencial de Freundlich (Ferreira et al., 2007). O parâmetro K_L está relacionado com a capacidade de um solo em reter um soluto e N está associado com a taxa de sorção do soluto.

O modelo de Freundlich pode ser também representada por sua forma logarítmica, descrito na Equação 3:

$$\text{LogS} = \text{logK}_F + N.\text{logC}_e \quad (\text{Eq. 3})$$

De acordo com Zuquette et al. (2008), o coeficiente exponencial define o tipo de sorção. Caso $N > 1$, a sorção é favorável e se $N < 1$, é desfavorável e, ainda, se $N = 1$, a sorção se iguala ao modelo linear. Segundo Boscov (2008), a forma logarítmica da Equação 2, tem como resultado uma reta com declividade N e intercepto no eixo das ordenadas igual a $\text{Log}K_F$. Esse intercepto indica a capacidade do material geológico adsorver o soluto, enquanto que a declividade indica a intensidade da adsorção.

Linhares et al. (2009), estudaram a aplicação de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. Eles encontraram valores acima de 1 para o parâmetro N , indicando a existência de sítios altamente energéticos.

2.5.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir foi inicialmente desenvolvido para explicar a adsorção em gases e parte de outros pressupostos (SPOSITO, 1989):

- A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto;
- A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície;

A forma mais empregada para descrever o modelo de Langmuir é a Equação 4:

$$S = \frac{K_L C_e b}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo S = quantidade de soluto adsorvida (mg.g^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}) e têm-se que em que K_L é a constante relacionada à energia de ligação (L. mg^{-1} ou L.mol^{-1}) e b é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}).

Nos trabalhos realizados por Camargo et al. (1989), encontram-se bons ajustes no modelo de Langmuir para o níquel, em Cunha et al. (1994), Pombo (1995) e Dias et al. (2001) para o cádmio e em Jordão et al. (2000) para o cobre. Casagrande et al., (2008) avaliaram a adsorção do Zn em 3 solos altamente intemperizados com cargas variáveis e notaram que as

isotermas foram do tipo C, H e L e seus resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir.

Segundo Lima (2014), geralmente são encontrados maiores valores de K_L para o cobre, mostrando que este metal é fortemente retido pelos colóides do solo. Enquanto isso, determina-se, geralmente menores valores de K_L para o cádmio, mostrando que ele pode ser mais facilmente liberado para o ambiente.

3 METODOLOGIA

3.1 Desenvolvimento da pesquisa

Essa pesquisa foi desenvolvida no intuito de estudar a adsorção de metais pesados em solos utilizados em camadas de base para aterros sanitários, e teve as suas atividades realizadas na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) da Unidade Acadêmica de Engenharias Civil, Agrícola, Elétrica e Química e, por meio de uma parceria, foram realizados ensaios laboratoriais no Laboratório de Mecânica dos Solos da Escola Politécnica de São Paulo (EP-USP). Além disso, essa pesquisa também contou com o apoio da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

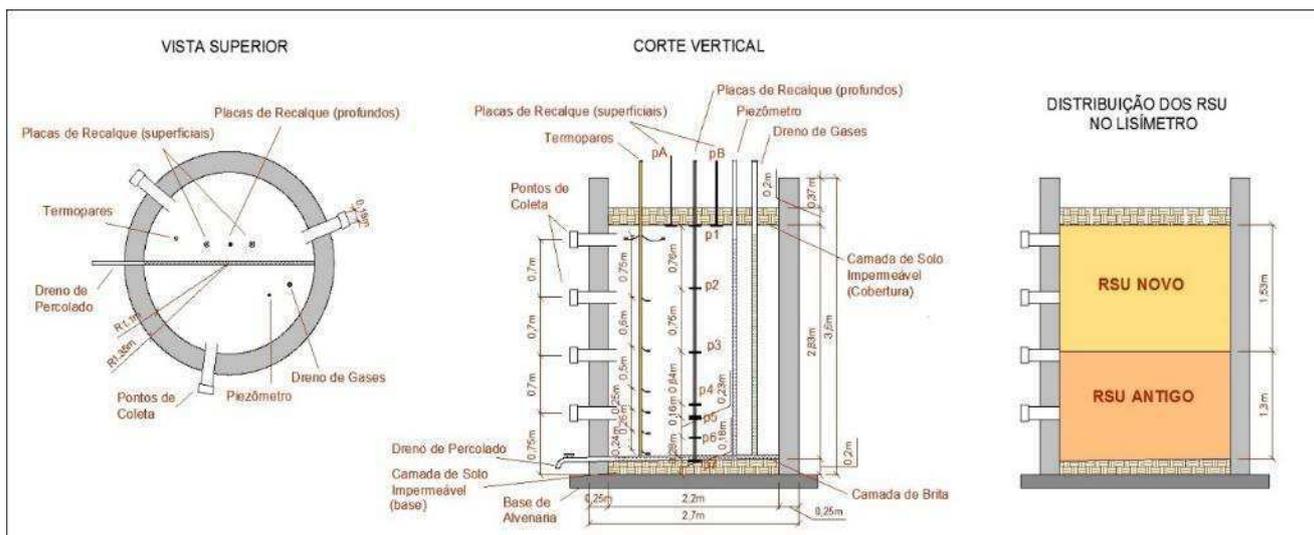
Visando obter uma melhor compreensão do comportamento dos resíduos aterrados nos aterros sanitários e contribuir com as técnicas de disposição final dos RSU, o Grupo de pesquisa em Geotecnia Ambiental (GGA) da UFCG construiu, instrumentou e monitorou uma célula experimental de RSU.

3.2 Célula experimental

A célula experimental de RSU consiste em uma unidade de um aterro sanitário em escala experimental, possuindo os mesmos elementos construtivos presentes em um aterro sanitário. A célula experimental construída na UFCG (Figura 11) apresenta formato cilíndrico, com diâmetro de 2,0m e altura de 3,6 m e, portanto, um volume de 11m³.

A célula dispõe de uma instrumentação que viabiliza o monitoramento do comportamento biodegradativo dos RSU, tais como as deformações verticais totais e por camadas, nível de líquidos, drenos de gases e líquidos e pontos de coleta dos resíduos. A impermeabilização da célula foi realizada com camadas de solo argiloso compactado, que apresenta baixa permeabilidade à água e foi coletado de uma jazida em Boa Vista-PB.

Figura 11- Corte transversal e longitudinal da célula experimental de RSU na UFCG.



3.3 Aterro sanitário

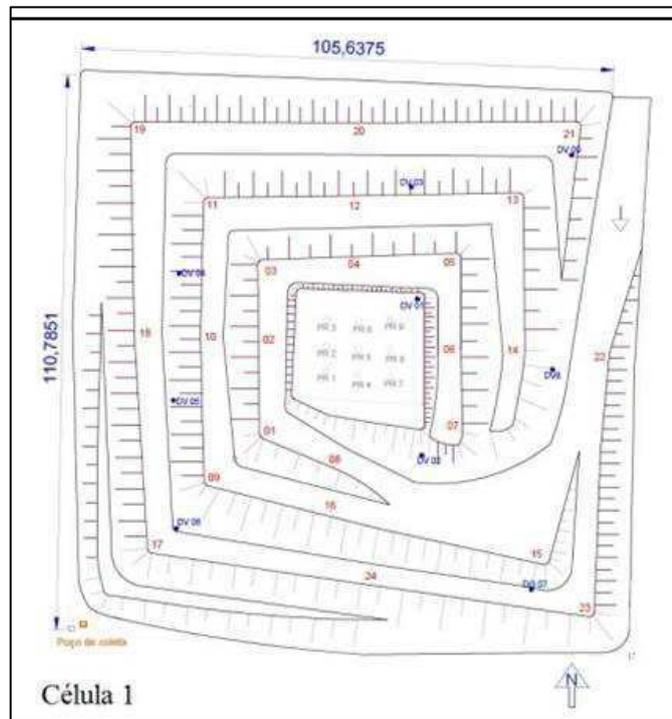
O aterro se encontra em fase de operação desde o mês de julho de 2015, ocupando uma área total de 64 ha, sendo 39,4 ha destinados para construção das células de RSU. Projetado para receber inicialmente 350 toneladas de resíduos por dia, para uma vida útil de 25 anos, recebe hoje 500 toneladas de resíduos/dia do município de Campina Grande-PB, bem como contribuições dos municípios de Boa Vista, Barra de Santana, Puxinanã, Montadas e Lagoa Seca, próximos ao aterro.

Está prevista a execução de 20 (vinte) células de RSU com uma área de 1 ha (10000 m²) e altura de 20 m (Figuras 12 e 13). A geometria definida em projeto estabelece a execução de platôs de resíduos com 5 m de altura e bermas intermediárias com 6 m de largura com inclinação máxima de taludes externos de 1:2 (vertical:horizontal) até atingir a altura de projeto.

Figura 12 - Aterro sanitário localizado em Campina Grande-PB.



Figura 13 - Esquema das células do aterro sanitário.



3.4 Coleta e amostragem dos solos

3.4.1 Célula experimental

O solo estudado foi coletado por meio de amostras deformadas em uma jazida localizada no município de Boa Vista-PB, situado nas coordenadas geográficas 7°15'41'' S – 36°14'50'' W e 480 m acima do nível do mar (Figura 14).

Figura 14-Localização da jazida na qual foi coletado o solo do *liner* da célula experimental. (Boa Vista, Paraíba, Brasil).



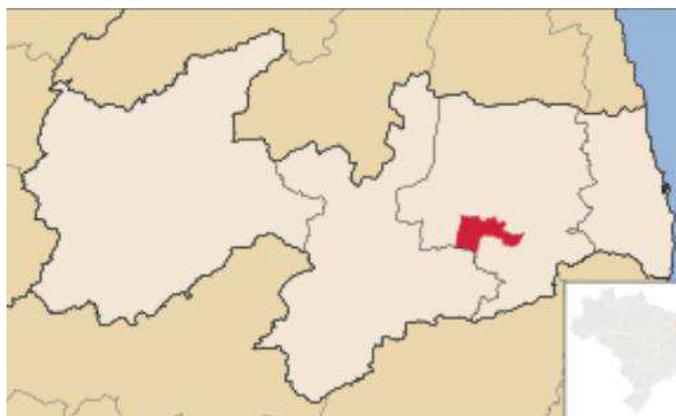
Nas proximidades dessa jazida há grande ocorrência de argilas bentoníticas que foram estudadas geologicamente por Gopinath et al. (1988), em virtude da grande importância econômica desse material para a região. Segundo esses autores, os solos dessa região resultaram da alteração de materiais piroclásticos originados do vulcanismo local. Esses materiais foram fragmentados por explosões vulcânicas e se depositaram em depressões anteriormente preenchidas por detritos granulares com atividade orgânica. A desvitrificação subsequente do material vítreo em condições alcalinas causou a formação de montmorilonitas, bem como liberação significativa de sílica.

3.4.2 Aterro sanitário em escala real

O *liner* das células do aterro sanitário é composta por uma mistura de solo local + bentonita, em uma proporção de 4:1. O solo local usado na mistura é retirado do terreno das

células do próprio aterro (Figura 15), e a mistura para execução da camada de base entre os materiais que constituem o *liner* é realizada no próprio local. O material usado nos ensaios laboratoriais foi obtido a partir da coleta da mistura usada na base do aterro, de modo que pudesse simular mais fielmente o transporte de contaminantes na camada de base e, com isso, poder sugerir possíveis direcionamentos nas operações no aterro sanitário. O solo local se situa no distrito de Catolé de Boa Vista-PB, município de Campina Grande-PB, situando-se nas coordenadas geográficas 7°16'49'' S e 35°59'58'' W 7°15'41'' S – 36°14'50''W e 551 m acima do nível do mar (Figura 15).

Figura 15-Localização do aterro sanitário. (Campina Grande, Paraíba, Brasil).



3.4.3 Caracterização dos solos

O solo utilizado no *liner* da célula experimental e o solo local que compõe o *liner* do aterro sanitário são classificados como planossolos sódicos, de acordo com a Taxonomia do Solo (1999) e segundo Oliveira et al. (2008), mineralogicamente, são solos pouco desenvolvidos, predominando argilas 2:1 (micas, vermiculita e montmorilonita), ocorrendo também um pouco de caulinita e plagioclásios. Nas frações mais grosseiras ocorrem, além do quartzo, minerais intemperizáveis, como plagioclásios, calcita, micas, hornblenda, entre outros.

As amostras de solos foram coletadas, armazenadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental (UFCEG) e preparadas para a caracterização geotécnica, físico-química e mineralógica, conforme as preconizações dos métodos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Metodologias utilizadas para os ensaios de caracterização dos solos.

Ensaio	Método
Preparação de amostras	NBR 6457/16
Massa específica dos grãos	NBR 6508/16
Granulometria	NBR 7181/16
Limite de Liquidez	NBR 6459/16
Limite de Plasticidade	NBR 7180/16
Compactação	NBR 7182/16
Permeabilidade (carga variável - vertical)	NBR 14545/00
Composição química	Difração de Raios-X
Mineralogia	Eflorescência de Raios-X
Capacidade de troca catiônica	Embrapa (2011)
Complexo sortivo	Embrapa (2011)
Matéria orgânica	Embrapa (2011)
pH em H ₂ O	Embrapa (2011)

3.4.4 Ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*)

O ensaio de equilíbrio em lote seguiu as diretrizes da D4646 (ASTM, 2008), utilizando soluções com proporção solo-solução 1: 12,5 (4g de solo seco para 50 mL de solução). As suspensões foram colocadas dentro de frascos inertes de 125 mL e agitadas em *shaker* num durante 24 horas a 100 rpm. Após 24 horas, para se alcançar o equilíbrio, as fases sólida e líquida foram separadas por meio de centrifugação a 3.000 rpm durante 15 minutos. A partir disso, o sobrenadante foi filtrado, armazenados em frascos esterilizados e foi verificada a condutividade elétrica (Quadro 3) e pH, empregando um condutivímetro digital portátil Modelo CD-830 da INSTRUTHERM e um pHmetro de bancada modelo Mpa-210 da Marca Médica, respectivamente. Em seguida, houve adição de ácido nítrico a 5% (v/v) para conservação das amostras e, por fim, foram mantidas a temperatura de 5°C. A sequência desse processo está ilustrada na Figura 16. A quantificação das concentrações dos metais estudados foi realizada empregando a técnica da espectrometria de absorção atômica.

Figura 16-Sequência da execução do ensaio de equilíbrio em lote.



No ensaio de equilíbrio em lote foram utilizadas cinco concentrações iniciais para cada metal. As concentrações usadas no ensaio de equilíbrio em lote tornariam inviável a realização da diluição de forma direta, com isso, fez-se uma solução inicial, na qual pudesse ser medido o peso do reagente em balança analítica e, a partir dela, foram realizadas as diluições para obtenção de das demais concentrações. As soluções foram preparadas por dissolução de 1 g de sais de cádmio, cobre, crômio, chumbo, níquel e zinco em água destilada e, em seguida, as soluções iniciais foram diluídas de 2 a 16 vezes. Esse procedimento foi repetido para as seis soluções contaminantes e, para cada solução-inicial, foram obtidas cinco concentrações a partir de uma solução inicial. As concentrações foram quantificadas por meio de Espectrometria de Absorção Atômica (Quadro 1) e foi aferido o pH (Quadro 2) para garantir que o teste fosse realizado com soluções com $\text{pH} < 6,0$, conforme recomendações da D4646 (ASTM, 2008).

Quadro 1-Concentrações dos metais na solução inicial e nas diluições.

Elemento	Reagente usado	Concentração (mg/L)					
		Solução-mãe	Diluição				
			1	2	4	8	16
Cd	CdCl ₂ .H ₂ O	558	558	280	140	70	35
Cr	CrCl ₃ .6H ₂ O	195	195	98	49	24	12
Cu	CuCl ₂ .2H ₂ O	373	373	186	93	47	23
Ni	Ni(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	202	202	101	50	25	13
Pb	Pb(NO ₃) ₂	626	626	313	156	78	39
Zn	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	220	220	110	55	28	14

Quadro 2- pH na solução inicial e nas diluições.

Elemento	Reagente usado	pH				
		Diluição				
		1	2	4	8	16
Cd	CdCl ₂ .H ₂ O	5,11	5,13	5,17	5,30	5,38
Cr	CrCl ₃ .6H ₂ O	3,55	3,43	3,15	2,98	2,85
Cu	CuCl ₂ .2H ₂ O	5,28	5,08	4,96	5,59	4,68
Ni	Ni(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	5,97	5,98	5,83	5,93	5,79
Pb	Pb(NO ₃) ₂	5,30	5,13	5,04	4,93	4,78
Zn	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,65	3,05	5,55	5,58	5,56

Quadro 3- Condutividade elétrica na solução inicial e nas diluições.

Elemento	Reagente usado	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)				
		Diluição				
		16	8	4	2	1
Cd	CdCl ₂ .H ₂ O	71,86	133,88	237,3	473,1	890,6
Cr	CrCl ₃ .6H ₂ O	97,29	161,90	320,60	607,8	1116,0
Cu	CuCl ₂ .2H ₂ O	82,96	150,4	347,6	669,6	1140
Ni	Ni(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	43,87	53,59	160,20	309,60	604,5
Pb	Pb(NO ₃) ₂	46,91	92,44	177,1	334,6	660,5
Zn	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	289,9	459,3	496,0	1006,0	1282,0

3.4.5 Análise Estatística

As isotermas experimentais obtidas foram ajustadas estatisticamente aos modelos físico-químicos de adsorção linear, de Freundlich e Langmuir. Os ajustes das curvas experimentais aos modelos não-lineares foram realizados utilizando o método iterativo de Gauss-Newton, pela metodologia dos mínimos quadrados e empregando o *software* STATISTICA 8.0. Esse método é mais utilizado de acordo com Dias et al. (2001), uma vez que a linearização das equações induz erros na análise de regressão, portanto também nos parâmetros estimados dos modelos de isoterma. Foram implementadas 200 interações com um valor de convergência de 10^{-6} . O critério de ajuste foi o coeficiente de determinação (R^2). O parâmetro para analisar a qualidade do modelo ajustado foi o p-valor, com um nível de significância $\alpha = 5\%$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização geotécnica, composição química e mineralogia dos solos

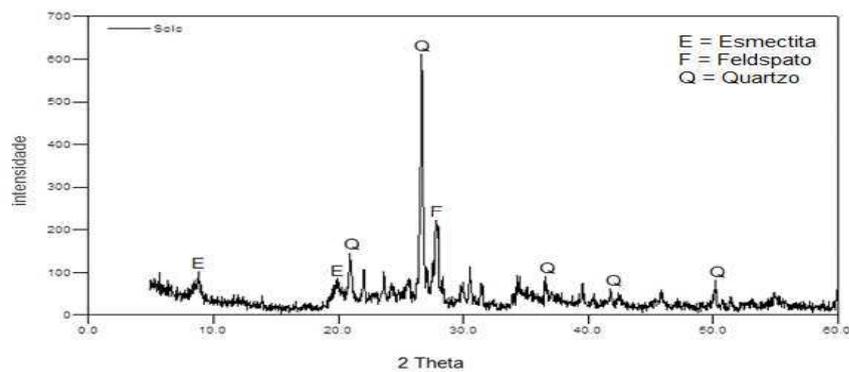
o

4.1.1 Solo do *liner* da célula experimental

O solo do *liner* da célula experimental é composto por 42% de areia, 43% de silte e 15% de argila, com limite de liquidez de 31% e índice de plasticidade de 14% (Quadro 4), sendo classificado como CL. A fração de argila é composta por esmectita, mas na sua composição química ocorre feldspato e quartzo (Figura 17), estando de acordo com a mineralogia frequentemente encontrada nos planossolos, conforme Oliveira et al. (2008). O índice de atividade de Skempton (IA) é de 0,87, sendo considerado um solo com atividade média, corroborando com a presença de grande quantidade de fração silte+argila (58%) em sua granulometria.

Quadro 4- Propriedades geotécnicas do solo do *liner* da célula experimental.

Propriedade	Resultado	
Granulometria	Areia grossa	1,0
	Areia média	7,0
	Areia fina	34,0
	Silte	43,0
	Argila	15,0
Peso específico dos grãos (kN/m ³)	26,9	
Limite de liquidez (%)	31,0	
Limite de plasticidade (%)	18,0	
Índice de atividade	0,87	
Classificação SUCS	CL	
Teor de umidade ótimo (%)	13,4	
Massa específica aparente seca máxima (kN/m ³)	19,9 kN/m ³	
Condutividade hidráulica (m/s)	4,7x10 ⁻⁸ m/s	
Composição mineralógica	quartzo, esmectita e feldspato	
Composição química	SiO ₂ (%)	54,34
	Al ₂ O ₃ (%)	23,07
	Fe ₂ O ₃ (%)	8,57
	K ₂ O (%)	4,46
	MgO (%)	2,78

Figura 17 - Resultado do ensaio de DRX para o solo do *liner* da célula experimental.

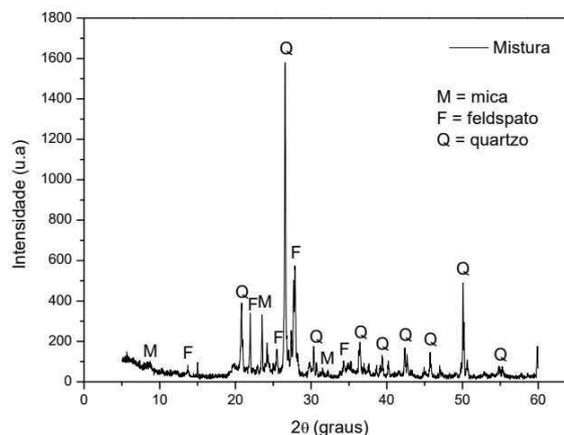
4.1.2 Solo do *liner* do aterro sanitário

O solo do *liner* do aterro sanitário é composto por 73,5% de areia, 6,9% de silte e 6,7% de argila, com limite de liquidez de 23,5% e índice de plasticidade de 14% (Quadro 5), sendo classificado como SW-SM. A composição química apresenta minerais dificilmente intemperizáveis, como a mica e o quartzo (Figura 18), estando também em acordo com a mineralogia frequentemente encontrada nos planossolos, segundo Oliveira et al. (2008). O índice de atividade de Skempton (IA) é de 0,57, sendo considerado um solo inativo quanto a fração argilosa, o que era esperado devido à grande porcentagem de areia em sua composição.

Quadro 5 - Propriedades geotécnicas do solo do *liner* do aterro sanitário.

Propriedade	Resultado	
Granulometria	Pedregulho	12,9%
	Areia grossa	6,0%
	Areia média	18,6%
	Areia fina	48,9%
	Silte	6,9
	Argila	6,7%
Peso específico dos grãos (kN/m ³)	26,7	
Limite de liquidez (%)	23,5%	
Limite de plasticidade (%)	19,7%	
Índice de atividade	0,54	
Classificação SUCS	SW-SM	
Teor de umidade ótimo (%)	13,2	
Massa específica aparente seca máxima (kN/m ³)	18,7	
Condutividade hidráulica (m/s)	6,24x10 ⁻⁸	
Composição mineralógica	Mica, feldspato, quartzo	
Composição química	SiO ₂	66,6
	Al ₂ O ₃	21,0
	K ₂ O	4,0
	Fe ₂ O ₃	3,0
	CaO	3,0

Figura 18- Resultado do ensaio de DRX para o solo do *liner* do aterro sanitário.



4.1.3 Comparação entre os *liners*

Os elevados percentuais de argila e silte na amostra de solo do *liner* da célula experimental (58%) corroboram com o coeficiente de permeabilidade obtido (10^{-8} m/s). Já o solo do *liner* do aterro sanitário apresentou apenas 14% de argila e silte em sua composição granulométrica. No entanto, a permeabilidade encontrada também foi da ordem de 10^{-8} m/s. Isso se deve ao fato da presença da bentonita atuar preenchendo os vazios. Este valor, segundo Junqueira e Palmeira (1999) e a norma NBR 13896 (ABNT, 1997b), é adequado para utilização do solo como material impermeabilizante de aterros sanitários. Entretanto, alguns autores, a exemplo de Daniel (2012), mencionam que valores ideais de permeabilidade de camada de base para aplicação de solos em aterros são da ordem de 10^{-9} m/s ou menores.

Durante o estudo, os argilo-minerais influenciaram positivamente na adsorção de metais em ambos os solos, pois apresentam cargas superficiais negativas, atraindo os metais, que possuem cargas positivas. Além disso, a fração argila possui grandes áreas superficiais, o que facilita a adsorção.

O índice de plasticidade (IP) obtido para o solo do *liner* da célula experimental é de 13% e de 4% para o solo do *liner* do aterro sanitário. O solo do *liner* da célula experimental é medianamente plástico e o solo do *liner* do aterro sanitário pode ser considerado como fracamente plástico. Esses resultados corroboram com a composição granulométrica e, principalmente, com os teores de silte + argila presentes nos dois materiais. Quanto à curva de compactação (Quadros 4 e 5), tem-se que o peso específico aparente seco máximo foi de 19,9 kN/m³, enquanto que o teor de umidade ótimo foi de 13,4% para o solo do *liner* da célula experimental. Para o solo do *liner* do aterro sanitário tem-se que o peso específico aparente seco máximo foi de 18,7 kN/m³, enquanto que o teor de água ótimo foi de 13,2%. A massa específica

dos grãos encontrada para o solo dos *liners* da célula experimental e do aterro sanitário foram de 2,69 g/cm³ e 2,67 g/cm³, respectivamente, estando em conformidade com valores comumente encontrados nos solos brasileiros.

Os solos apresentaram grande quantidade de óxidos de silício, ferro e alumínio em sua composição química, conforme é observado nos Quadros 4 e 5. Melo e Alleoni (2009) citam que óxidos de Fe e Al são predominantes nos solos brasileiros. Esses óxidos interferem significativamente na adsorção e podem favorecer a imobilização de metais tóxicos e, com isso, contribuem com a CTC dos argilo-minerais na adsorção de metais tóxicos. Durante a realização do ensaio em lote, a adsorção dos metais pode ter ocorrido pela troca ou substituição dos cátions presente nos óxidos pelos metais pesado na solução. Assim, a concentração de argila juntamente com a elevada presença de óxidos em ambos os solos favoreceu a adsorção de metais.

4.2 Caracterização química dos solos

A mobilidade dos cátions metálicos aumenta conforme há acréscimo da acidez do solo em função da dessorção de alguns metais ser favorecida, pois os íons H⁺ podem deslocar uma parte do metal adsorvido em forma não trocável, sendo a atividade destes metais em solo altamente dependente do pH (PIERZYNSKI et al., 1994). O pH da maioria dos solos tropicais é baixo, apresentando-se como solos ácidos (LANGE, 2012). Esse fato foi observado apenas para o solo do *liner* do aterro sanitário (pH=6,7), enquanto que o solo do *liner* da célula experimental apresenta um pH alcalino (pH=8,7), conforme se observa nos Quadros 6 e 7. A alcalinidade do solo do *liner* da célula experimental pode ser justificada pela formação geológica das argilas bentoníticas da região descritas por Gopinath et al. (1988), onde o material vítreo que deu origem a formação de montmorilonitas foi originado em condições alcalinas.

Vale salientar que em aterros sanitários o pH do lixiviado varia ao longo do tempo, em virtude dos processos biodegradativos. Portanto, o pH do lixiviado evoluirá de ácido para básico e isso pode influenciar na adsorção dos metais.

Quadro 6-Complexo sortivo do solo do *liner* da célula experimental.

Parâmetro	pH H ₂ O	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ⁺	Al ³⁺	CTC
	cmol.c.kg ⁻¹							
	8,7	3,91	6,21	5,60	4,28	0	0	20,00

Quadro 7-Complexo sortivo do solo do *liner* do aterro sanitário.

Parâmetro	pH _{H2O}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ⁺	Al ³⁺	CTC
	cmol _c .kg ⁻¹							
	6,35	5,44	7,08	0,18	1,58	1,47	0	15,75

A quantificação dos cátions trocáveis (Quadros 6 e 7) permitiu calcular a CTC do solo, e pode ser considerada uma importante ferramenta na avaliação da retenção de metais tóxicos em solos. Esses cátions podem estar envolvidos em reações de troca iônica com os elementos tóxicos em estudo. Segundo Lange (2012), as ligações entre cátions trocáveis Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ e os sítios de troca no solo possuem caráter predominantemente eletrostático. Esse autor verificou que as reações com íons metálicos ocorrer preferencialmente com os cátions bivalentes (Ca e Mg).

A CTC medida para o solo do *liner* da célula experimental e para o *liner* do aterro sanitário foi de 20,00 e 15,75 cmol_c.kg⁻¹, respectivamente. Segundo Melo e Alleoni (2009), esses valores podem ser considerados baixos comparados a solos constituídos por argilominerais 2:1, podendo chegar a 150 cmol_c.kg⁻¹. No entanto, Sposito (1989) relata que esses valores são raramente encontrados nos solos brasileiros.

Segundo Melo e Alleoni (2009), esses valores encontram-se dentro da faixa de valores de CTC comumente encontrada nos solos brasileiros, que varia entre 3-10 cmol_c.kg⁻¹. Assim, ambos solos estudos neste trabalho apresentam CTC adequada para uso em *liners* para aterros sanitários.

4.3 Isotermas de adsorção

Observando as Figuras 19 e 20, nota-se que apenas a isoterma do Pb para o *liner* do aterro sanitário assemelha-se ao modelo linear, enquanto que as demais isotermas apresentam comportamento mais próximo aos modelos de Freundlich e Lagmuir. Esse fato pode ser melhor investigado analisando o R², que foi determinado para cada ajuste aos modelos e estão descritos nos Quadros 8 e 9.

Figura 19- Isotermas de sorção experimentais e teóricas para os metais analisados (solo do *liner* da célula experimental).

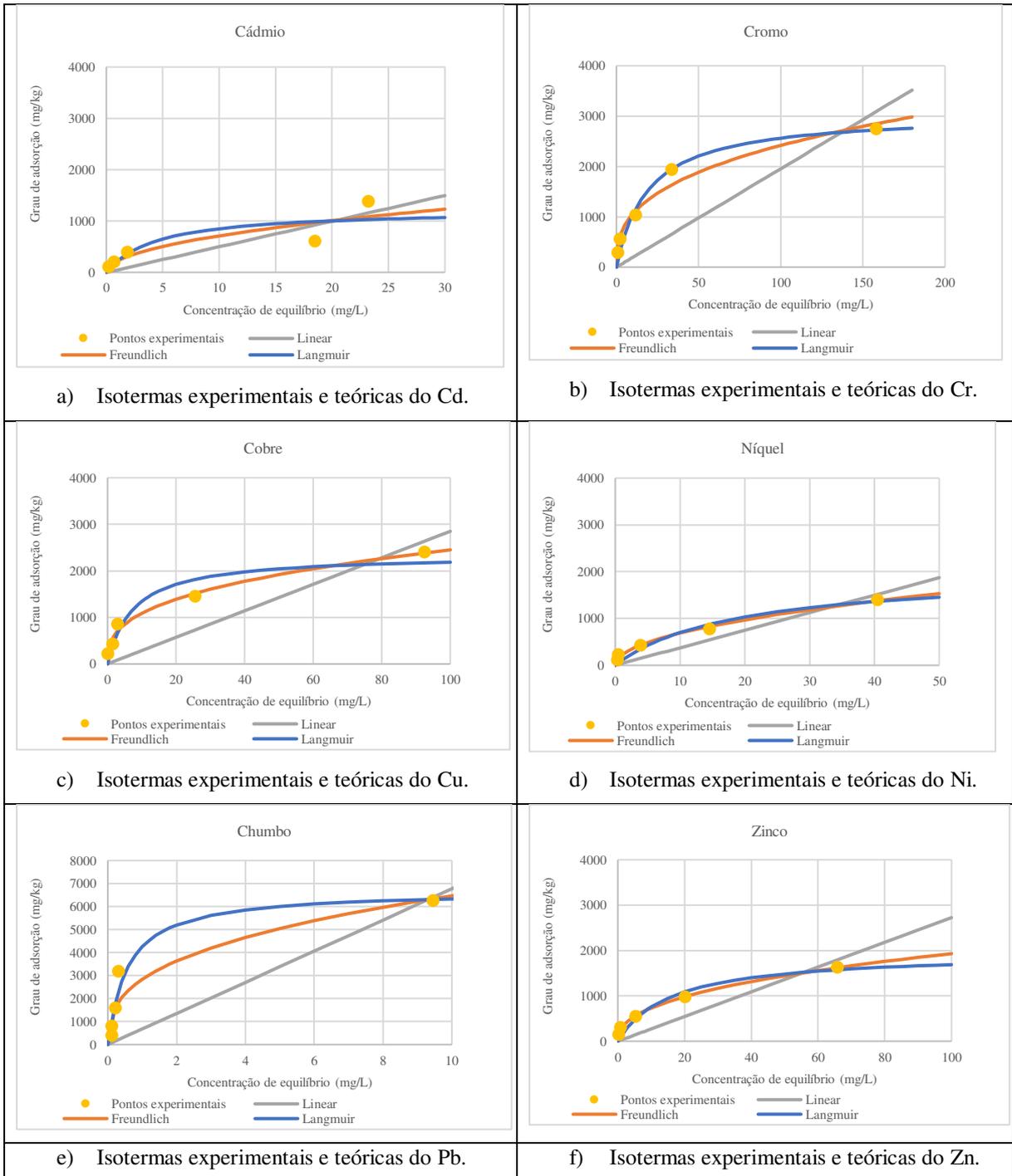
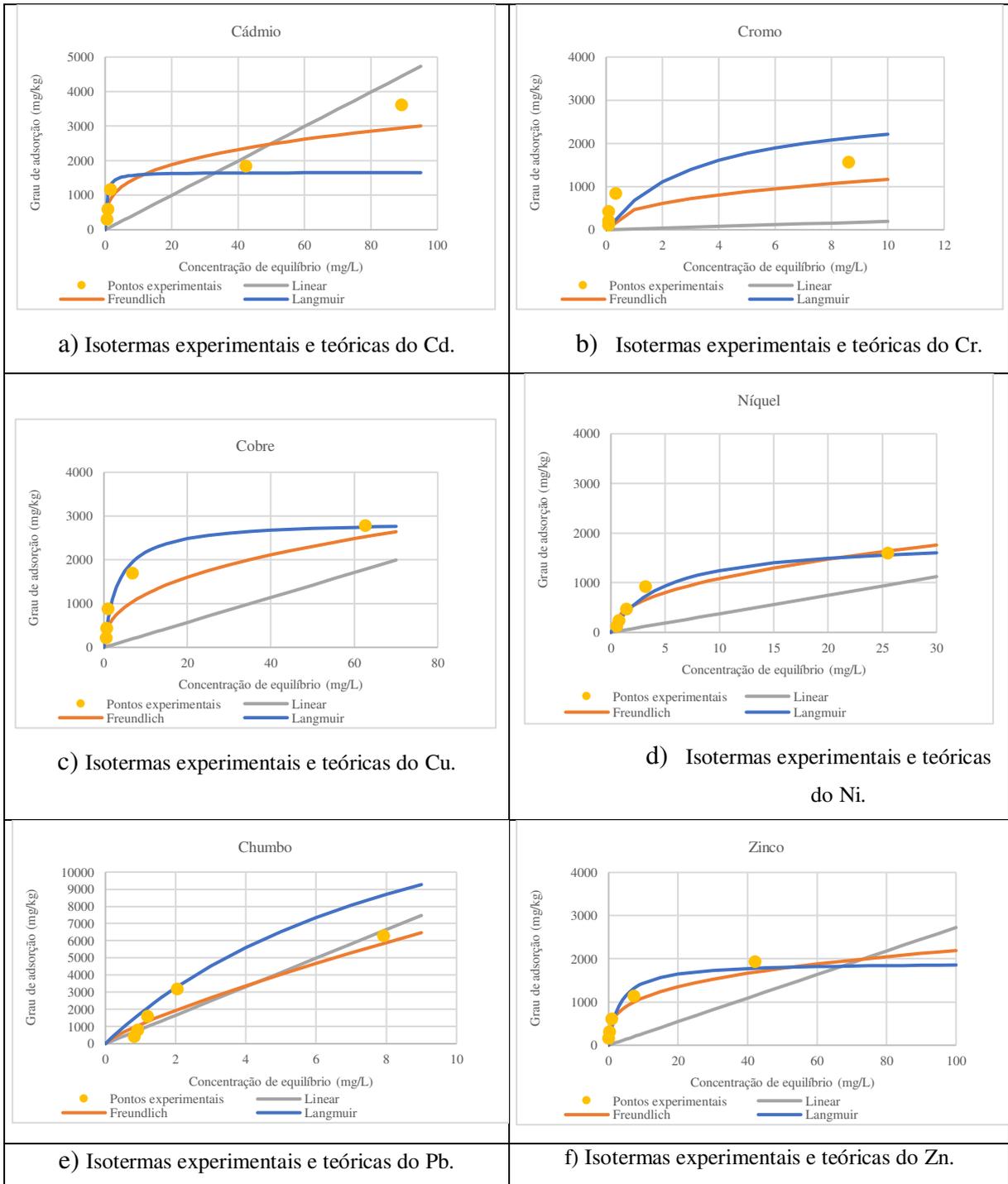


Figura 20-Isotermas de sorção experimentais e teóricas para os metais analisados (solo do *liner* do aterro sanitário).



Quadro 8 -Resumo dos ajustes das isotermas e valores estimados dos parâmetros (solo do *liner* da célula experimental.).

Metal	Modelo	Coefficientes	Valor estimado	Desvio padrão	p-valor	R²
Cádmio	Linear	K _d (mL/g)	49,8	8,9	0,005	0,86
	Freundlich	K _f (L/g)	766,6	172,6	0,284	0,97
		N	0,3	0,3	0,150	
	Langmuir	K _L (L/mg)	2,2	0,3	0,523	0,86
		b (mg/kg)	1.661,1	446,1	0,071	
Cromo	Linear	K _d (mL/g)	19,5	5,1	0,019	0,58
	Freundlich	K _f (L/g)	464,1	100,2	0,019	0,98
		N	0,4	0,0	0,005	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,3	0,0	0,034	0,99
		b (mg/kg)	2.949,1	253,8	0,001	
Cobre	Linear	K _d (mL/g)	28,5	6,1	0,010	0,75
	Freundlich	K _f (L/g)	482,8	65,9	0,005	0,99
		N	0,4	0,0	0,002	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,3	0,1	0,188	0,96
		b (mg/kg)	2.895,6	341,9	0,006	
Ni	Linear	K _d (mL/g)	676,7	179,6	0,020	0,70
	Freundlich	K _f (L/g)	2.832,6	544,9	0,014	0,99
		N	0,4	0,1	0,028	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,2	0,6	0,061	0,97
		b (mg/kg)	1.869,5	780,1	0,003	
Chumbo	Linear	K _d (ml/g)	830,36	89,4	0,001	0,82
	Freundlich	K _f (L/g)	1.115,3	15,3	0,000	0,99
		N	0,8	0,0	0,000	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,1	0,0	0,136	0,97
		b (mg/kg)	20.102,3	334,7	0,010	
Zinco	Linear	K _d (ml/g)	37,4	5,2	0,002	0,90
	Freundlich	K _f (L/g)	550,4	31,6	0,006	0,97
		N	0,3	0,0	0,001	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,3	0,0	0,188	0,97
		b (mg/kg)	1.918,6	505,3	0,029	

Quadro 9 - Resumo dos ajustes das isotermas e valores estimados dos parâmetros (solo do liner do aterro sanitário).

Metal	Modelo	Coeficientes	Valor estimado	Desvio padrão	p-valor	R ²
Cádmio	Linear	K _d (mL/g)	185,65	51,60	0,02	0,660
	Freundlich	K _f (L/g)	766,60	135,90	0,01	0,880
		N	0,30	0,08	0,03	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,24	0,10	0,30	0,89
		b (mg/kg)	2.949,11	593,85	0,02	
Cromo	Linear	K _d (mL/g)	41,10	6,30	0,00	0,880
	Freundlich	K _f (L/g)	535,73	269,50	0,14	0,580
		N	0,40	0,12	0,05	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,26	0,24	0,35	0,89
		b (mg/kg)	2800,11	593,85	0,02	
Cobre	Linear	K _d (mL/g)	46,90	13,30	0,02	0,600
	Freundlich	K _f (L/g)	702,78	168,71	0,03	0,58
		N	0,34	0,07	0,01	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,25	0,07	0,04	0,98
		b (mg/kg)	2.895,63	243,71	0,00	
Ni	Linear	K _d (mL/g)	66,91	16,00	0,01	0,990
	Freundlich	K _f (L/g)	393,80	99,17	0,03	0,99
		N	0,44	0,09	0,02	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,24	0,05	0,02	0,99
		b (mg/kg)	1.890,54	135,66	0,00	
Chumbo	Linear	K _d (ml/g)	850,40	70,23	0,00	0,950
	Freundlich	K _f (L/g)	1.115,33	367,54	0,06	0,96
		N	0,84	0,18	0,02	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,06	0,07	0,45	0,96
		b (mg/kg)	19.573,32	16.357,27	0,32	
Zinco	Linear	K _d (ml/g)	49,10	11,90	0,01	0,700
	Freundlich	K _f (L/g)	550,40	47,79	0,00	0,99
		N	0,34	0,03	0,00	
	Langmuir	K _L (L/mg)	0,34	0,18	0,15	0,96
		b (mg/kg)	1.918,56	243,11	0,00	

Considerando os maiores valores de R^2 , os modelos de Langmuir e de Freundlich se ajustaram melhor às isotermas do *liner* da célula experimental, enquanto que a adsorção ocorrida no *liner* do aterro sanitário, foi melhor ajustada ao modelo de Langmuir. De acordo com o parâmetro p-valor $<0,05$, as isotermas do *liner* do aterro sanitário apresentaram menores valores de p. Logo, os parâmetros dos modelos de adsorção determinados nos ajustes para o solo do *liner* do aterro sanitário são estatisticamente mais confiáveis.

O melhor ajuste dos pontos experimentais aos modelos de Lagmuir e Freundlich (exceto a isoterma do Pb para o *liner* do aterro sanitário) indicam que a adsorção dos metais pesados pelos solos analisados foi crescente até uma determinada concentração de equilíbrio, mas que tendeu a se estabilizar em um valor máximo, o que permite inferir que o solo se aproximou de sua capacidade máxima em adsorver o metal.

Além disso, essas isotermas demonstram que a adsorção foi favorável, sendo comumente encontrada em adsorventes microporosos, como os solos, nos quais os poros são um pouco maiores que o diâmetro molecular do adsorbato, que corresponde aos metais pesados, conforme relatado por Brunauer e Copeland (1963). Moreira (2004) também verificou a semelhança das isotermas para Cd, Cu, Ni e Zn aos modelos de Lagmuir e Freundlich, principalmente para os metais Ni e Zn.

No modelo linear, quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, ou seja, o grau de adsorção é crescente para todas as concentrações de equilíbrio, não havendo estabilização. Logo, a isoterma do Pb para o *liner* do aterro sanitário (Figura 20 – E), que se assemelhou a esse comportamento, o solo não se aproximou de sua capacidade máxima em adsorver os metais.

No entanto, esse comportamento adsortivo só é válido para as concentrações iniciais do experimento (Quadro 1), e como essas concentrações foram muito superiores às que se encontram comumente no lixiviado de aterros sanitários (Silva et al., 2015), pode-se inferir que a capacidade máxima do solo em adsorver cátions dificilmente será atingida nos *liners* estudadas. Isto é muito importante, pois ambos os solos podem ser utilizados para camada de base de cobertura de aterros sanitários e, também, empregados para outras formas de remediação de áreas contaminadas.

Oliveira et al. (2010) estudaram a adsorção dos metais Cu, Cr, Zn, Cd, Pb e Ni por seis solos altamente intemperizados da região de Goiás-Brasil, determinando valores de R^2 semelhantes para os ajustes aos modelos linear e de Freundlich. Outros resultados semelhantes também foram encontrados, tais como o melhor ajuste das isotermas ao modelo de Freundlich, bem como a baixa adsorção do cádmio em relação ao demais metais analisados, considerando

a capacidade adsorptiva máxima (K_F). A isoterma de Freundlich ajustou-se melhor às isotermas encontradas por Nascentes (2006), que estudou a adsorção de Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr à solos tropicais lateríticos.

Linhares et al. (2009) verificaram que os modelos Lagmuir e Freundlich se ajustaram melhor às isotermas de sorção dos metais cádmio e chumbo em solos tropicais muito intemperizados. Dias et al. (2001), também observaram que as isotermas de sorção do cádmio foram bem descritas pelas equações de Lagmuir e Freundlich em solos do estado de São Paulo.

4.4 Modelo linear

A partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo linear, é possível determinar o coeficiente de distribuição (K_d), o qual é numericamente igual à inclinação da curva “grau de adsorção *versus* concentração de equilíbrio” (Figuras 19 e 20). Esse parâmetro representa a velocidade de adsorção, e é diretamente proporcional à adsorção. Logo, é bastante comum analisar a retenção dos metais pesados pelos solos por meio de sua determinação.

As correlações encontradas no ajuste ao modelo linear foram fortes ($R^2 \geq 0,7$, exceto para Ni) para o *liner* da célula experimental e, portanto, os coeficientes de distribuição podem ser utilizados para explicar a adsorção dos metais por esse solo. Para os dados experimentais do *liner* do aterro sanitário, o modelo linear também apresentou um bom ajuste ($R^2 \geq 0,7$), exceto para Cd e Cu. Isso indica que o K_d também pode ser usado como um indicativo na compreensão do comportamento adsorptivo desse material.

Os valores para K_d estimados para o *liner* da célula experimental foram de 50, 20, 29, 37, 677, 27 e 37 mL.g⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente. No *liner* do aterro sanitário, foram encontrados valores de K_d muito superiores, sendo de 187, 47, 67, 830 e 550 mL.g⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente. Boscov (2008) cita que valores para K_d superiores a 100 mL.g⁻¹ são encontrados quando o metal é praticamente imóvel no solo.

De acordo com o K_d , o *liner* do aterro sanitário teve uma adsorção maior do que o *liner* da célula experimental, sendo o Pb o elemento mais adsorvido por ambos os solos. Este fato pode ter decorrido da maior afinidade química do solo que compõe o *liner* do aterro sanitário pelos metais analisados. Este fato pode ser decorrente pela composição do solo da camada de base do aterro sanitário, que apresenta bentonita. A bentonita possui carga superficial negativa e grande área superficial, o que possibilita uma maior adsorção dos cátions.

4.5 Modelo de Freundlich

No modelo de Freundlich, são obtidos os parâmetros N e K_F , que são importantes na análise do processo de adsorção de metais tóxicos pelos solos. A partir do parâmetro N , pode-se compreender melhor o mecanismo de adsorção dos metais pesados pelos solos, pois é possível saber se a sorção foi favorável ou não. Considera-se que a sorção foi favorável se $N > 1$, e desfavorável caso $N < 1$ (YONG, 2001). Logo, analisando os valores de N nos Quadros 9 e 10, nota-se que a sorção foi desfavorável ($N < 1$) para todos os metais e em ambos os solos. Rodriguez (2013), Marques (2013) e Silva (2013) observaram esse mesmo comportamento para solos transportados, residuais e inconsolidados, respectivamente.

O parâmetro K_F indica a adsorção do metal pesado pelo solo. Sendo assim, o *liner* da célula experimental apresentou uma adsorção elevada para o Ni ($K_F = 2.832,6$ L/g) e teve a menor adsorção para o Cr ($K_F = 464,1$ L/g). Já o *liner* do aterro sanitário teve o Pb como o metal mais adsorvido ($K_F = 1.115,33$ L/g), enquanto que o Ni teve a menor adsorção ($K_F = 393,80$ L/g).

De acordo com o K_F , o solo do *liner* da célula experimental teve uma adsorção muito superior ao *liner* do aterro sanitário, o que diverge do comportamento adsorptivo apresentado pelos segundo o modelo linear. Considerando que os modelos partem de hipóteses muito distintas, é esperado que não haja coincidência nos resultados.

Oliveira (2010) estudou a retenção de solos do cerrado aos mesmos metais pesados estudados nesse trabalho e verificou valores de K_F muito superiores, os quais variaram numa faixa de 2000 – 7000 L/g, enquanto que Silva (2013) estudou solos argilosos no interior de São Paulo e determinou valores bem inferiores, que variaram de 0,06 – 0,13 L/g. Vale ressaltar que todos os parâmetros obtidos por meio de ajuste aos modelos de adsorção são extremamente dependentes de características do solo, tais como, teor de argila, teor de matéria orgânica, CTC, pH e presença de óxidos. Sendo assim, é esperado que haja divergências entre os valores encontrados.

Vale destacar que apesar dos valores de N terem indicado que a sorção não foi favorável, os valores de K_F encontrados durante a pesquisa para a adsorção foram elevados quando comparados a outros trabalhos (Silva, 2014).

4.6 Modelo de Lagmuir

A partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Lagmuir, determinou-se os parâmetros K_L e b , que representam a taxa de sorção e a capacidade adsortiva máxima, respectivamente.

A capacidade adsortiva máxima (b) é um parâmetro importante na análise da retenção de metais pesados pelo solo, pois relaciona a quantidade de metal adsorvido para uma determinada massa de solo. Os elementos que apresentaram maiores valores de adsorção máxima para os *liners* analisadas foi o Pb ($b = 20.000$ mg/kg). Já as menores capacidades adsortivas máximas para os *liners* da célula experimental e do aterro sanitário foi encontrada para o Ni ($b = 1869,5$ mg/kg) e Cd ($b = 1890,0$ mg/kg), respectivamente.

É notório que os valores das capacidades adsortivas máximas são relativamente próximos, o que pode ser justificado pela CTC de ambos os materiais ser bastante similar ($CTC_{\text{liner célula}} = 20$ cmol_c/kg e $CTC_{\text{liner aterro}} = 15$ cmol_c/kg). Notou-se que as capacidades adsortivas máximas dos solos são relativamente altas quando comparadas aos valores encontrados por Pierangeli et al. (2007) e Oliveira et al. (2013), o que possibilita inferir que os *liners* possuem um bom desempenho dos *liners* quanto a imobilização de metais pesados.

O solo do *liner* da célula experimental e do *liner* do aterro sanitário apresentaram as menores taxas de sorção para o Pb ($K_L = 0,1$ L/mg e $K_L = 0,06$ L/mg). Já as maiores taxas de sorção foram encontradas para os metais Cd e Cr ($K_L = 2,2$ L/mg e $K_L = 0,26$ L/mg). Percebe-se que as menores taxas de sorção foram determinadas para os metais que apresentaram maior capacidade de adsorção máxima. Silva (2013) também observou esse fato nos ajustes ao modelo de Lagmuir.

Destaca-se que, por meio do modelo de Lagmuir, a capacidade adsortiva de ambos os solos bastante elevadas, tornando possível inferir que os solos estudados são adequados para o uso em camadas de base de solo compactado em aterros sanitários.

Os ajustes aos modelos de adsorção demonstram que ambos os solos podem ser empregados em aterros sanitários para camada de base. Além do mais, estes solos podem ser utilizados em outras áreas como remediação de áreas contaminadas, especialmente por Pb, em barragens de rejeitos e atividades de mineração.

4.7 Sequência de afinidade metálica

Analisando a capacidade de retenção dos metais, considerando o coeficiente de distribuição, tem-se, em ordem decrescente, para o solo do *liner* da célula experimental: Cr < Cu < Zn < Cd < Ni < Pb; para o *liner* do aterro sanitário: Cr < Cu < Zn < Ni < Cd < Pb.

O comportamento distinto na adsorção entre os cátions metálicos pode se dar em função do raio iônico e da eletronegatividade. Segundo Ibach et al. (1992) a eletronegatividade descreve a força que o átomo exerce sobre os elétrons em uma ligação química com outra espécie química. Com isso, quanto mais eletronegativo for o elemento, maior será a adsorção pelo solo. Os elementos mais eletronegativos apresentarem uma maior facilidade em receber elétrons, favorecendo as ligações químicas com os sítios ativos da fração argila do solo. Logo, a adsorção elevada do chumbo em relação aos demais metais analisados justifica-se pela sua elevada eletronegatividade (2,33 elétron-volts para o Pb, e valores inferiores 1,91 elétron-volts para os demais metais).

Além disso, a eletronegatividade encontra-se intimamente ligada ao raio iônico. De acordo com Pauling (1932), o raio iônico refere-se a distância entre o núcleo do átomo ao elétron mais afastado. Sendo assim, quanto maior for o raio iônico do metal (1,91 Å para o Pb e valores inferiores a 0,95 Å para os demais metais), maior a sua eletronegatividade e, conseqüentemente, maior será adsorção ao solo. Esses fatores também foram apontados para explicar a alta adsorção do Pb em solos nos estudos de Linhares et al. (2009) e Pierangeli et al. (2007).

Avaliar a afinidade dos metais pelos solos é de suma importância, pois se houver pouca afinidade por determinados metais pelo solo empregado no *liner*, pode haver contaminação do meio ambiente. Dependendo do tipo do contaminante, pode-se também acelerar/retardar a retenção, e isso pode variar em função das condições físico-químicas do contaminante (lixiviado). Para isso, é fundamental conhecer o tipo de contaminante, a composição físico-química e mineralógica do solo, bem como a hidrogeografia local, que interfere dita o grau de intemperismo do solo. Desta forma, a engenharia civil deve-se apropriar de inúmeras áreas do conhecimento, como biologia, matemática, física, química, biotecnologia, dentre outras, para mitigar problemas ambientais associados aos solos.

5 CONCLUSÕES

Os metais analisados apresentam baixa mobilidade/alta adsorção nos solos estudados e, com isso, apresentam grande potencial para ao uso em *liners* em aterros sanitários, ou em barreiras reativas utilizadas na remoção de elementos tóxicos em efluentes (industriais, sanitários, lixiviados).

Os *liners* estudadas apresentam propriedades geotécnicas distintas, tais como a quantidade de fração silte+argila, mineralogia e composição química. No entanto, existe uma semelhança no comportamento adsortivo, tais como, as capacidades adsortivas máximas e os coeficiente de distribuição, além da maior afinidade pelo Pb.

Apesar do *liner* do aterro sanitário possuir bentonita em sua composição, por meio desse estudo foi possível constatar que o *liner* da célula experimental, constituída por um solo natural advindo de Boa Vista-PB, possui uma capacidade em reter metais pesados equivalente ao *liner* do aterro sanitário.

Sugere-se que o uso de solos da região de Boa Vista-PB, sem a adição de bentonita, seria suficiente para conter a migração de metais tóxicos e tornaria o processo de impermeabilização do aterro sanitário.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- A realização do ensaio de equilíbrio em lote utilizando vários metais pesados na solução contaminante, visto que a adsorção analisada foi do tipo individual, o que difere das condições de campo, nas quais os elementos tóxicos encontram-se sob condição de competição química na solução, em decorrência da presença de diversos outros metais, sais e contaminantes orgânicos.
- Realizar o estudo de viabilidade financeira para o uso do solo advindo de Boa Vista-PB para impermeabilizar as células do aterro sanitário;
- Analisar a retenção dos metais pesados por meio de ensaio em coluna, considerando o grau de compactação e a umidade ótima empregados durante a execução do *liner* do aterro sanitário;
- Verificar a adsorção por meio de ensaios laboratoriais considerando várias faixas de pH, simulando as mudanças ocorridas nas características físico-químicas do lixiviado no decorrer da vida útil das células de um aterro sanitário.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

NBR 6457: Amostra de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016. 8p.

_____. **NBR 6458:** Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2016. 10p

_____. **NBR 6459:** Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016. 5p.

_____. **NBR 7180:** Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016. 3p.

_____. **NBR 7181:** Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016. 12p.

_____. **NBR 7182:** Compactação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2016. 9p.

_____. **NBR 14545:** Solo: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável. Rio de Janeiro, 2000. 12p.

_____. **NBR 13896:** Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 1997. 12p.

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. Micronutrients. In: NOVAIS, R. F.; ALVARES, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Org.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciencia do solo, 2007, p. 645-736.

ABU-RUKAH, Y.; GHREFAT, H. A. Assessment of the anthropogenic influx of metallic pollutants in Yarmouk River, Jordan. **Environmental Geology**, v. 40, n. 6, p. 683-692, 2001.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. Blackie: Glasgow, 1995, 368 p.

ALLOWAY, B.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. CRC press, 1996, 395 p.

AMORIM, L. V. et al. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 583-593, 2004.

ARAÚJO, H. A. S. **Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado transportado da região do Vale do Ribeira (SP)**. 2015. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)–Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor review**, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação: Rio de Janeiro, 2004.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Designation D4646**: standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments: Philadelphia, 2008.

AZEVEDO, I. C. D. et al. Determination of transport parameters for heavy metal in residual compacted soil using two methodologies. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 33, n. 7, p. 912-917, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BASTOS, M. E. P.; NEFUSSI, N. Aspectos toxicológicos de agentes químicos. In: **Centro panamericano de ecología humana e salud**. Programa Nacional De Seguridad De Las Substancias Químicas. México, 1986, 138 p.

BOHN, A. Trace metals in fucoid algae and purple sea urchins near a high Arctic lead/zinc ore deposit. **Marine Pollution Bulletin**, v. 10, n. 11, p. 325-327, 1979.

BOLAN, N., KUNHIKRISHNAN, A., THANGARAJAN, R., KUMPIENE, J., PARK, J., MAKINO, KIRKHAM, M. B. & Scheckel, K. (2014). Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils–to mobilize or to immobilize?. **Journal of Hazardous Materials**, 266, 141-166.

Boniolo, M. R., Yamaura, M., & Monteiro, R. A. (2010). Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, 33(3), 547-551.

BORGES, A.F. **Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexacloro-ciclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos**. 1996. 205 p. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Duque de Caxias-RJ, 1996.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia ambiental**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

Boscov, M. E. G., Cunha, I. I., & Saito, R. T. (2001). Radium migration through clay liners at waste disposal sites. **Science of the total environment**, 266(1-3), 259-264.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedade dos Solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRANDL, H. Mineral liners for hazardous waste containment. **Geotechnique**, v. 42, n. 1, p. 57-65, 1992.

Faramarzi, M. A., Stagars, M., Pensini, E., Krebs, W., & Brandl, H. (2004). Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. **Journal of biotechnology**, 113(1-3), 321-326.

BRUNAUER, S.; COPELAND, L. Physical adsorption of gases and vapors on solids. In: **Symposium on Properties of Surfaces**. ASTM International, 1963.

CAMARGO, O. A. de; ROVERS, H.; VALADARES, J. M. A. S. Adsorção de níquel em latossolos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 1989.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. (Org.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 43, n. 1, p. 131-139, 2008.

CASSARET, A.; DOULL'S, D. **Toxicology (the basic science of poison)**. 3 ed. New York: McMillan, 1986. 820p.

CHANG, A. C., PAN, G., PAGE, A. L., & ASANO, T. (2002). Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed water and sewage sludge applications in agriculture. **World Health Organization, Geneva, Switzerland**, 105.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659-718, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Disponível em: < <http://cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 1, de 23 de janeiro de 1986. **Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental**. Diário Oficial da União. Brasília, 17 de fevereiro de 1986. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=23>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

CONCIANI, R. **Estudos de barreiras de solo compactado para retenção de contaminantes**. 2011. 161 f. Dissertação (Mestrado)—Universidade de Brasília, 2011.

CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 15-20, 1994.

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

Dias, N. M. P., Alleoni, L. R. F., Casagrande, J. C., & Camargo, O. A. (2001). Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácidos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 25(2).

ECHEVERRIA, J. C. et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v. 101, n. 2, p. 275-284, 1998.

EGREJA FILHO, F. B. Extração sequencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método. 300f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal de Viçosa, 2000.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 2011.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de Solos**. Centro Nacional de Pesquisas de Solos, Brasília, 2010.

FAGUNDES, J. R. T., & ZUQUETTE, L. V. (2009). Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, 39(3), 494-506.

FERREIRA, J. M., SILVA, F. L. H. D., ALSINA, O. L. S., OLIVEIRA, L. D. S. C., CAVALCANTI, E. B., & GOMES, W. C. (2007). Equilibrium and kinetic study of Pb²⁺ biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, 30(5), 1188-1193.

FETTER, C. W., BOVING, T., & KREAMER, D. (2017). **Contaminant hydrogeology**. Waveland Press.

FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.

FORTUNATO, J. **Comportamento de íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado a antigo lixão no Município de Santos-SP**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice Hall, Inc. U.S. 1979, 604 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE DE MINAS GERAIS. **Orientações técnicas para a operação de aterros sanitários**. Belo Horizonte: FEAM, 2005.

GABAS, S. G. **Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial**. Tese (Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

GILES, C. H., SMITH, D., & HUITSON, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.

GOPINATH T.R.; SCHUSTER H.D.; SCHUCKMANN W.K. 1988. Clay mineralogy and geochemistry of Continental bentonite and their geological implications Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. **Rev. Bras. Geoc.** V. 18 n.3, p. 345-352.

GOPINATH, T. R.; SCHUSTER, H. D.; SCHUCKMANN, W. K. Clay mineralogy and geochemistry of continental bentonite and their geological implications, Boa Vista, Campina Grande, PB. **Rev. Bras. Geocienc.**, v. 18, n. 3, p. 345-352, 1988.

HINZ, C. 2001. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, 99(3-4), 225-243.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. **Geoquímica da interação-água/rocha/solo: estudos preliminares**. 1 ed. São Paulo: All Print Editora, 2011, 450 p.

IBACH, H.; LÜTH, H.; MIHALY, L.; MANDRUS, D. Solid-state physics: an introduction to theory and experiment. **American Journal of Physics**, v. 60, n. 11, p. 1053-1054, 1992.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS (ICZ). **O níquel e a indústria**. 2015. disponível em < www.icz.org.br/niquel-industria.php>. Acesso em: 17 jan. 2018.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: **JENNE, E.A. (Ed.) Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications**. San Diego: Academic Press, 1998, cap.1, p.1-73.

JORDÃO, C. P. et al. Adsorção de íons Cu²⁺ em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

JUNQUEIRA, F. F., & PALMEIRA, E. M. (1999). Monitoramento do comportamento de lixo em células geotecnicamente preparadas. In **IN: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, IV REGE0** (Vol. 99, pp. 428-433).

KABATA-PENDIAS, A. Behavioural properties of trace metals in soils. **Applied Geochemistry**, v. 8, p. 3-9, 1993.

KJELDSSEN, P., BARLAZ, M. A., ROOKER, A. P., BAUN, A., LEDIN, A., & CHRISTENSEN, T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, 32(4), 297-336.

LAESPIGA, M. A. M. **Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): Fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 228p. 2008.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Miner. Clay Miner.**, v. 16, n. 1, p. 1, 1981.

LANGE, C. N. **Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão**. 2012. 165f. Tese (Doutorado) –Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LEITE, A. L. **A difusão molecular do K⁺ e Cl⁻ em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em liners**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 144p. 1997.

LENGEN, A.; SIEBKEN, J. **Geomembrane in the United State**: a brief discussion. New York: De Groat, Den Hoedt & Termaat, 1996.

LIMA, L. C. D. C. (2014). **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado)–Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

LINHARES, L. A., EGREJA FILHO, F. B., IANHEZ, R., & dos SANTOS, E. A. (2010). Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista tecnológica**, 17(1), 49-60.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 3, p. 291-299, 2009.

LOCASTRO, J. K.; ANGELIS, B. L. D. Barreiras de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 20, n. 1, p. 200-210, 2016.

LOPES, C. M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH**. 2009. 101 f. Tese (Doutorado)–Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

LUCHESE, E. B. (2002). **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. Freitas Bastos.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 6. ed. Boca Raton: CRC Press Inc, 2000.

MARQUES, J. P. *No prelo*. **Caracterização geológica-geotécnica de solos residuais pra uso em liners**. 56p. Relatório FAPESP Final. 2013.

MATOS, A. T. et al. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, n. 3, p. 379-386, 1996.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. 1ed. New York: Oxford University Press, 1994, 406 p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.

McLEAN, J. E., & BLEDSOE, B. E. (1992). Behaviour of metals in soils (EPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92-018: 25 pp). **Washington, USA: Environmental Protection Agency**.

MELO, V. D. F., & ALLEONI, L. R. F. (2009). Química e mineralogia do solo. **Parte I, Viçosa-MG**, 529.

MENEZES, J. P. C. et al. Mobilidade de metais pesados em solos de disposição de resíduos sólidos urbanos (Mobility of heavy metals in soils of arrangement municipal solid waste). **AMBIÊNCIA**, v. 12, n. 3, p. 909-919, 2016.

MENEZES, R. R. et al. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba (Expansion behavior of organophilic bentonite clays from the State of Paraíba). **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 152-159, 2008.

MESQUITA, M. E., & e SILVA, J. V. (2002). Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption. **Geoderma**, 106(3-4), 219-234.

OLIVEIRA, L. B., FONTES, M. P. F.; RIBEIRO, M. R., & KER, J. C. (2008). Micromorfologia e gênese de luvisolos e planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semi-árido brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32(6).

MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 3, p. 301-307, 2010.

MSAKY, J. J.; CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. **Soil Science**, v. 150, n. 2, p. 513-522, 1990.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N. Natural attenuation of contaminated soils. **Environment international**, v. 30, n. 4, p. 587-601, 2004.

NASCENTES, C. L. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado**. 2003. 131 f. Tese (Doutorado)–Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006.

NASCENTES, R., AZEVEDO, I. C. D., MATOS, A. T., AZEVEDO, R. F., POSSATO, E. L., & JESUS, S. C. (2009). Parâmetros de transporte do manganês e do zinco em solo residual compactado-método da massa acumulada. **Águas Subterrâneas**, 1.

OLIVEIRA, L. D., NOGUEIRA, J. G., FRIZZARIM, S. S., FIA, R., FREITAS, J. S., & FIA, F. R. L. (2013). Sorção e mobilidade do lítio em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 18(2), 139-148.

OLIVEIRA, L. F. C. et al. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OLSEN, S. R., & WATANABE, F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the langmuir isotherm1. **Soil Science Society of America Journal**, 21(2), 144-149.

PAULING, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, p. 3570-3582, 1932.

PIERANGELI, M. A. P, GUILHERME, L. R. G., CURI, N., COSTA, E. T. S., LIMA, J. M. D., Marques, J. J. G. S. M, & FIGUEIREDO, L. F. P. (2007). Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, 31(4).

PIERZYNSKI, G. M; SIMS, J. T; VANCE, G.F. **Soils and Environmental Quality**. Boca Raton: CRC Press Inc, 1994.

PIRES, J. A. C. **Estudo de barreira de proteção com solo compactado em célula experimental no aterro sanitário de Rio das Ostras**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

POMBO, L. C. A. (1995). Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul. *Bras. Ci. Solo*, 19, 19-24.

RODRIGUEZ, J. R. **Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e Geoquímica de Solos Argiloso como Barreiras Selantes – Vale do Ribeira**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 122p. 2013.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 9, n. 2, p. 77-96, 1926.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. (Org.). **Toxic Metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

ROTH, E., MANCIER, V., & FABRE, B. (2012). Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: influence of organic matter and temperature. *Geoderma*, 189, 133-143.

SAARELA, Jouko. Pilot investigations of surface parts of three closed landfills and factors affecting them. *Environmental monitoring and assessment*, v. 84, n. 1, p. 183-192, 2003.

SHACKELFORD, C. D., & JEFFERIS, S. A. (2000). Geoenvironmental engineering for in situ remediation. In **ISRM International Symposium**. International Society for Rock Mechanics.

SHACKELFORD, C. D. Environmental issues in geotechnical engineering. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND GEOTECHNICAL ENGINEERING, 16., 2005, Osaka, Japan. **Anais...**Osaka: Millpress, Rotterdam, Netherlands, 2005, p. 95-122.

SIEGEL, F. R. (2002). **Environmental geochemistry of potentially toxic metals** (Vol. 32). Berlin: Springer.

SILVA, A. S. et al. Evaluation of the toxic potential of municipal solid waste city of Campina Grande-PB. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 20, n. 4, p. 840-851, 2015.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, I. A. et al. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 4, p. 485-491, 2013.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SPARKS, D. L. (1995). Environmental soil chemistry. Academic Press, Book Marketing Department.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Xxx. New York: Oxford University Press, 1989.

Stevenson, F. J. (1991). Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. P. 145-186.

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. A., & SILVA, M. L. C. P. (2011). Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, 34(1), 101-105.

TAKAHASHI, Y.; IMAI, H.. Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite. **Soil science and plant nutrition**, v. 29, n. 2, p. 111-122, 1983.

TAN, K. H. (2010). Principles of soil chemistry. CRC press.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de contaminante no solo**. 2006. II Simpósio das água aplicado a agricultura. Disponível em: <<http://www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>>. Acesso em: 21 jan. de 2018.

UNITED STATES. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. SOIL CONSERVATION SERVICE. (1999). **Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys**. (No. 436). US Department of Agriculture.

VARANK, Gamze et al. Investigation of Liner Systems in Transport of Organic and Inorganic Contaminants in Sanitary Landfill: A Case Study. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 2016.

VARANK, Gamze et al. Migration behavior of landfill leachate contaminants through alternative composite liners. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 17, p. 3183-3196, 2011.

Vega, M. F. A., Covelo, E. F., & Couce, M. L. A. (2011). Applying freundlich, langmuir and temkim models in Cu and Pb soil sorption experiments. **Spanish Journal of Soil Science**, 1(1), 20-37.

XIAOLI, C. et al. Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: implications in risk assessment and reclamation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 485-491, 2007.

YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O., & WARKENTIN, B. P. (1992). **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier Science Publishers.

YONG, Zou; MATA, Vera G.; RODRIGUES, Alírio E. Adsorption of carbon dioxide on chemically modified high surface area carbon-based adsorbents at high temperature. **Adsorption**, v. 7, n. 1, p. 41-50, 2001.

YONG, R. N. **Geoenvironmental engineering**: contaminated soils, pollutant fate, and mitigation: CRC press, 2000.

ZUQUETTE, L. V., SILVA Jr, E. M., & GARCIA, A. (2008). Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **Rem: Revista Escola de Minas**, 61(2).