



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

**TRANSPORTE DE METAIS PESADOS EM *LINER* DE SOLO COMPACTADO DE  
ATERRO SANITÁRIO**

DANILO BRITO DA COSTA

CAMPINA GRANDE – PB

2021

DANILO BRITO DA COSTA

**TRANSPORTE DE METAIS PESADOS EM *LINER* DE SOLO COMPACTADO DE  
ATERRO SANITÁRIO**

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

Área de concentração: Geotecnia

Orientador: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo

CAMPINA GRANDE – PB

2021

C837t

Costa, Danilo Brito da.

Transporte de metais pesados em *liner* de solo compactado de aterro sanitário / Danilo Brito da Costa. – Campina Grande, 2021.  
107 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo".  
Referências.

1. *Liners* de Solo Compactado. 2. Metais Pesados. 3. Difusão.  
4. Adsorção. 5. Aterro Sanitário. I. Melo, Márcio Camargo de. II. Título.

CDU 628.4(043)

**TRANSPORTE DE METAIS PESADOS EM *LINER* DE SOLO COMPACTADO DE  
ATERRO SANITÁRIO**

DANILO BRITO DA COSTA

**Dissertação defendida e aprovada em: 19 / 02 / 2021 pela banca examinadora  
constituída dos seguintes membros:**



---

Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo

Orientador – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



---

Profª. Drª. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro

Examinadora Interna – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



---

Prof. Dr. Antônio Thomé

Examinador Externo – Universidade de Passo Fundo (UPF)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO ENGENHARIA CIVIL AMBIENTAL  
Rua Aprígio Veloso, 882, - Bairro Universitário, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

### REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

1. **ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

2. **ALUNO: DANILO BRITO DA COSTA / COMISSÃO EXAMINADORA: DR. MÁRCIO CAMARGO DE MELO - PPGECA/UFCG (PRESIDENTE) - ORIENTADOR, DR.ª VERUSCHKA ESCARIÃO DESSOLES MONTEIRO – PPGECA/UFCG – EXAMINADORA INTERNA, DR. ANTONIO THOMÉ – UPF – EXAMINADOR EXTERNO (PORTARIA 04/2021). / TITULO DA DISSERTAÇÃO: “ADSORÇÃO E TRANSPORTE DIFUSIVO DE METAIS PESADOS EM LINERS DE BASE DE ATERROS SANITÁRIOS” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOTECNIA / HORA DE INICIO: 14:00 HORAS / FORMA DA SESSÃO: POR VÍDEO CONFERÊNCIA.**

3. **EM SESSÃO REALIZADA POR VÍDEO CONFERÊNCIA, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O CANDIDATO FOI ARGUIDO ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA DISSERTAÇÃO, SENDO-LHE ATRIBUÍDA O CONCEITO “EM EXIGÊNCIA”, SENDO QUE A POSSIBILIDADE DE APROVAÇÃO ESTÁ CONDICIONADA À AVALIAÇÃO DA NOVA VERSÃO DO TRABALHO FINAL, SEGUINDO PROCEDIMENTOS PREVISTOS NA RESOLUÇÃO DO PROGRAMA. O PRESIDENTE DA COMISSÃO EXAMINADORA, OUVIDOS OS DEMAIS MEMBROS DA COMISSÃO, DEVERÁ FICAR RESPONSÁVEL POR ATESTAR QUE AS CORREÇÕES SOLICITADAS NA LISTA DE EXIGÊNCIAS FORAM ATENDIDAS NA VERSÃO FINAL DO TRABALHO. A COMISSÃO EXAMINADORA CUMPRINDO OS PRAZOS REGIMENTAIS, ESTABELECE UM PRAZO MÁXIMO DE 30 DIAS PARA QUE SEJAM FEITAS AS ALTERAÇÕES EXIGIDAS. APÓS O DEPÓSITO FINAL DO DOCUMENTO DE DISSERTAÇÃO, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, ESTE CONCEITO PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O CONCEITO “APROVADO”. NA FORMA REGULAMENTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE É ASSINADA POR MIM, WELLINGTON LAURENTINO DOS SANTOS, SECRETÁRIO, ALUNO E OS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA PRESENTES.**

4. **CAMPINA GRANDE, 19 DE FEVEREIRO DE 2021**

5.

6.

7. **ANTONIO THOMÉ - EXAMINADOR EXTERNO**

---

Documento assinado eletronicamente por **Daniilo Brito da Costa**, Usuário Externo, em



22/02/2021, às 13:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARCIO CAMARGO DE MELO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/02/2021, às 13:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **VERUSCHKA ESCARIO DESSOLES MONTEIRO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/02/2021, às 14:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **WELLINGTON LAURENTINO DOS SANTOS, SECRETÁRIO (A)**, em 25/02/2021, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **1287711** e o código CRC **8D87D213**.

Dedico este trabalho aos meus pais (*in memoriam*)  
e à minha irmã Camila, por todo o incentivo e  
confiança.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, primeiramente, por toda a serenidade dada nos momentos mais difíceis de minha vida.

À minha família, pelo apoio e incentivo nessa jornada. Em especial aos meus pais, símbolos de muita dedicação na vida, e que foram base na minha construção de ser humano.

À minha irmã Camila, por estar sempre ao meu lado durante toda minha vida.

Ao meu orientador, professor Márcio, companheiro de longas datas, sempre solícito para ensinar o que a vida lhe fez aprender. Como também à sua esposa, professora Veruschka, exemplo de força e dedicação ao trabalho.

Aos meus amigos, que me estimularam para conseguir meus objetivos na vida. Em especial a Ricardo, que foi um grande companheiro durante todo o mestrado. Um agradecimento especial a Yane, por todo o apoio nas traduções, assim como na vida.

Agradeço ao GGA pelo acolhimento durante tantos anos de minha vida, pela parceira na realização dos meus trabalhos (PIBIC e mestrado). Agradeço a todos os membros desse grupo com os quais convivi, em especial a Daniela, por ter ajudado no pontapé inicial dessa pesquisa, e a Thiago e Wlysses, pelas contribuições dadas.

Aos professores da pós-graduação (Leda, Adriano, Márcia, Olavo, Wiliam, Iana), por todo o conhecimento compartilhado nas aulas. Ao professor Adailson, do campus de Areia da UFPB, por ter auxiliado com a realização de análises de metais. Como também à professora Maria Eugênia, pela sua disponibilidade e acolhida nos dias de visita à USP. E aos professores Erinaldo e Fernando, que autorizaram minha liberação do trabalho para realizar o mestrado.

Ao professor Antônio Thomé, pela sua gentileza em ter aceitado fazer parte da banca examinadora e ter contribuído para a melhoria deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios, Netinho, Ronildo, Edvaldo, Jadilson e Joseildo (Ildinho), que sempre auxiliaram bastante na realização de ensaios, compartilhando experiências de vida.

Ao INSA, em especial à técnica Mayara, por ter contribuído com a execução de análises fundamentais desta pesquisa.

À empresa ECOSOLO, na pessoa do Engenheiro João Azevedo, pela disponibilidade em fornecer informações sobre o Aterro Sanitário em Campina Grande-PB.

À Universidade Federal de Campina Grande, que já vem fazendo parte de minha vida há bastante tempo, e que me fez evoluir como pessoa.

A todos que, de forma direta ou indireta, puderam contribuir para a realização desse trabalho.

## RESUMO

A migração de metais pesados em solos constituintes de *liners* de base de aterros sanitários representa um potencial risco de contaminação dos corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Nessas *liners*, as baixas velocidades de fluxo favorecem o transporte de íons metálicos por difusão, que está associado com os mecanismos de adsorção entre o solo e o contaminante. No Aterro Sanitário em Campina Grande-PB (ASCG), a capacidade impermeabilizante das *liners* de base é alcançada através de misturas de solo arenoso e solo bentonítico, mas há carência de estudos que tratem do transporte difusivo de metais pesados nesses solos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento adsorptivo de metais pesados e o transporte difusivo do níquel (Ni), em solução multiespécie, em misturas envolvendo os solos utilizados como *liners* de base do ASCG. O Ni foi escolhido por ser um dos metais mais incidentes no lixiviado produzido pelo aterro e com concentração acima da permissível em testes de lixiviação com resíduos de Campina Grande-PB. As misturas envolveram adições de 10 e 20% de solo bentonítico ao solo arenoso. Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote com solução multiespécie de Ni, Pb e Zn, concentrações de 0,17 a 5,96 mmol.L<sup>-1</sup>, razão solo-solução de 1:25, com agitação de 24h a 22°C. A análise das isotermas de adsorção, dos valores de eficiência de adsorção (EA) e dos coeficientes de distribuição médio ( $K_{d,médio}$ ) e conjunto ( $K_{dΣsp}$ ) permitiram estabelecer a ordem de seletividade dos metais nos solos. Foram desenvolvidos, ainda, ensaios de difusão pura seguindo um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC), variando o percentual de solo bentonítico e a concentração dos metais na solução multiespécie. Os resultados indicaram o Pb como o metal mais adsorvido nos ensaios de equilíbrio em lote, seguido do Ni e do Zn, ambos com concentrações próximas entre si. Obteve-se valores de coeficientes de difusão ( $D_p^*$ ) do Ni no intervalo de 7,76 a 9,63 x 10<sup>-12</sup> m.s<sup>-2</sup> a partir da solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE). O percentual de solo bentonítico foi a única variável do planejamento que apresentou efeito significativo, ao p-valor de 0,05, com relação aos valores de  $D_p^*$  do níquel. Conclui-se que a utilização da mistura com 20% de solo bentonítico é capaz de otimizar a performance das *liners* de base do ASCG quanto ao desempenho impermeabilizante e à retenção dos metais pesados estudados, além de contribuir para retardar o desenvolvimento do transporte por difusão do Ni, representando uma forma de amenizar os efeitos da contaminação de metais em águas superficiais e subterrâneas.

**Palavras-chave:** adsorção, solo bentonítico, difusão, metais pesados, *liners*, aterro sanitário.

## ABSTRACT

The migration of heavy metals in soils that compose landfill base liners poses a risk of contamination of surface and groundwater bodies. In liners, the low flux speed favours the transport of metal ions by diffusion, which is associated with adsorption mechanisms between the soil and contaminants. In the Sanitary Landfill of Campina Grande – PB (SLCG), the waterproof capacity of base liners is provided by mixtures of sandy and bentonite soils, but studies regarding diffusive transport of heavy metals in these soils are scarce. This study aimed to evaluate the adsorptive behaviour of heavy metals and the diffusive transport of Nickel (Ni), utilizing a multispecies solution, in mixtures based on the soils utilized as base liners in the SLCG. The Ni was chosen because it is one of the most common species in leachates produced in landfills. In addition, Ni concentration in the SLCG leachate was higher than the limit set by standards. The mixtures were produced with addition of 10 and 20% of bentonite soil to sandy soil. Batch tests were performed using a multispecies solution of Ni, Pb, and Zn, concentrations of 0.17 to 5.96 mmol.L<sup>-1</sup>, soil-solution ratio of 1:25, with agitation during 24 h at 22 °C. The analysis of adsorption isotherms, adsorption efficiency (AE), average distribution coefficients ( $K_{d,médio}$ ), and joint distribution coefficients ( $K_{d\Sigma sp}$ ) enabled to establish the selectivity order of metals in soils. Pure diffusion tests were conducted following a central composite design (CDC) in the experimental planning by varying the percentage of bentonite soil and the concentration of metals in the multispecies solution. The results indicated that Pb was the most adsorbed metal in the batch tests, followed by Ni and Zn, both with similar concentrations. Diffusion coefficients ( $D_p^*$ ) of Ni ranged from 7.76 to  $9.63 \times 10^{-12}$  m.s<sup>-2</sup> in the solution of the equivalent contaminated layer (ECL). The content of bentonite soil was the only variable that had a significative effect on the  $D_p^*$  values of Ni, considering a p-value of 0.05. Thus, the use of mixtures with 20% of bentonite soil can optimize the performance of the SLCG base liners in terms of waterproofing and retention of heavy metals, and also retard the diffusive transport of Ni, representing a way to mitigate the effects of metal contamination in surface and groundwater bodies.

**Keywords** Adsorption, bentonite soil, diffusion, heavy metals, liners, sanitary landfills.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento das isotermas de adsorção. ....	23
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.....	24
Figura 3 – Predominância do tipo de transporte conforme o número de Peclet.....	29
Figura 4 – Representação do modelo proposto pela solução da CCE considerando o instante inicial do ensaio de difusão. ....	36
Figura 5 – Sequenciamento das etapas para integralização da pesquisa. ....	41
Figura 6 – Imagem do Google Maps da localização geográfica do ASCG.....	42
Figura 7 – Imagem aérea do ASCG. ....	43
Figura 8 – Agitação dos tubos <i>Falcon</i> na mesa agitadora.....	49
Figura 9 – Célula confeccionada para os ensaios de difusão. ....	54
Figura 10 – Célula de difusão com base adaptada para a compactação do solo. ....	55
Figura 11 – Processo de saturação do corpo de prova.....	56
Figura 12 – Retirada de amostra da solução do reservatório da célula de difusão.....	58
Figura 13 – Separação do corpo de prova em camadas.....	59
Figura 14 – Curvas granulométricas dos solos e misturas.....	62
Figura 15 – Curvas de compactação do solo local e misturas. ....	63
Figura 16 – Gráficos de difratograma de Raios-X. ....	67
Figura 17 – Eficiência de adsorção dos metais Ni, Pb e Zn e da solução contaminante (Ni+Pb+Zn) no solo local e nas misturas M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> .....	70
Figura 18 – Gráficos da eficiência de adsorção de cada metal com relação ao somatório da fração adsorvida no solo em cada ponto experimental.....	72
Figura 19 – Isotermas de adsorção dos metais Pb, Ni e Zn para o solo local e misturas. ....	74
Figura 20 – Comparativo dos pontos experimentais das isotermas de adsorção de Pb, Ni e Zn com o solo local e as misturas M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub> .....	75
Figura 21 – Comportamento do corpo de prova na célula de difusão.....	85
Figura 22 – Concentrações de níquel no reservatório de cada célula em função do tempo de monitoramento dos ensaios. ....	86
Figura 23 - Efeitos das variáveis independentes no planejamento por DCC. ....	89
Figura 24 – Comparação dos valores de D*p em função do percentual de solo bentonítico nos corpos de prova dos ensaios. ....	90
Figura 25 – Comparação dos valores de D*p em função da concentração de Ni inserida no reservatório das células.....	91

Figura 26 – Gráfico da superfície de resposta do planejamento por DCC.....	92
Figura 27 - Teor de umidade nos corpos de prova após os ensaios de difusão. ....	94
Figura 28 – Gráfico da concentração relativa (C/Co) de níquel em cada camada dos corpos de prova após os ensaios de difusão.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais modelos empregados para sorção de solutos em solos envolvendo soluções monoespécies. ....	25
Tabela 2 – Valores do coeficiente de difusão em solução aquosa livre ( $D_0$ ) para alguns cátions bivalentes de metais pesados. ....	30
Tabela 3 – Condições iniciais e de contorno da solução da CCE. ....	37
Tabela 4 – Códigos de identificação das misturas de solos utilizadas. ....	44
Tabela 5 – Metodologias empregadas nas análises dos solos. ....	45
Tabela 6 – Concentrações dos metais nos ensaios de equilíbrio em lote. ....	47
Tabela 7 – Valores máximos permitidos (VMP) de metais em águas subterrâneas para fins de consumo humano. ....	51
Tabela 8 – Níveis mínimo, intermediário e máximo das variáveis independentes do planejamento por DCC dos ensaios de difusão. ....	52
Tabela 9 – Sequenciamento dos ensaios de difusão com base no planejamento experimental por DCC. ....	53
Tabela 10 – Resultados da caracterização geotécnica dos solos e misturas. ....	61
Tabela 11 – Resultados de ensaios de compactação e condutividade hidráulica. ....	62
Tabela 12 – Resultados do complexo sortivo dos solos e misturas. ....	65
Tabela 13 – Resultados de atributos físico-químicos dos solos e misturas. ....	65
Tabela 14 – Principais minerais óxidos constituintes dos solos. ....	66
Tabela 15 – Concentrações dos metais pesados nos testes em branco dos ensaios de equilíbrio em lote. ....	68
Tabela 16 – Valores de pH das soluções contaminantes iniciais e de equilíbrio. ....	68
Tabela 17 – Eficiência de adsorção média dos metais no solo local e misturas. ....	71
Tabela 18 – Valores do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), em L.kg-1, para cada ponto experimental dos ensaios de equilíbrio em lote com o solo local e misturas. ....	76
Tabela 19 – Valores do coeficiente de distribuição médio ( $K_{d,médio}$ ) de cada metal para o solo local e misturas e sequência de seletividade obtida. ....	77
Tabela 20 – Valores do coeficiente de distribuição conjunta ( $K_{d\Sigma sp}$ ) envolvendo os metais pesados em relação a cada ponto experimental dos ensaios. ....	78
Tabela 21 – Valores das constantes relacionadas aos cátions metálicos estudados e ordem de seletividade química prevista. ....	79
Tabela 22 – Características dos corpos de prova nas células de difusão. ....	82

Tabela 23 – Valores de pH das soluções do reservatório das células de difusão. ....	83
Tabela 24 – Valores dos coeficientes de difusão ( $D_p^*$ ) do Ni, parâmetro b e $R^2$ obtidos pela solução da CCE. ....	88
Tabela 25 – Dados de teor de umidade em cada camada de solo e quantificações necessárias para a diluição das amostras. ....	93

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	20
2.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NOS SOLOS .....	20
2.2 PROCESSOS DE ADSORÇÃO NOS SOLOS .....	21
<b>2.2.1 Ensaios de Adsorção</b> .....	22
2.3 TRANSPORTES DE CONTAMINANTES EM SOLOS .....	26
<b>2.3.1 Advecção</b> .....	26
<b>2.3.2 Dispersão Hidrodinâmica</b> .....	27
<b>2.3.3 Dispersão Mecânica</b> .....	27
<b>2.3.4 Difusão</b> .....	28
2.3.4.1 Número de Peclet .....	29
2.3.4.2 Coeficiente de Difusão em Solução Livre .....	30
2.3.4.3 Coeficiente de Difusão Efetivo do Solo .....	31
2.3.4.4 Difusão com Solutos Não Reativos .....	32
2.3.4.5 Difusão com Solutos Reativos .....	33
2.4 ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA .....	35
<b>2.4.1 Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE)</b> .....	36
2.5 <i>LINERS</i> DE BASE DE ATERROS SANITÁRIOS .....	38
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	41
3.1 SOLOS DE ESTUDO .....	42
3.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS .....	45
3.4 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE .....	46
<b>3.4.1 Preparação das Soluções Contaminantes</b> .....	46
<b>3.4.2 Descrição do Ensaio de Equilíbrio em Lote</b> .....	48
<b>3.4.3 Isotermas de Adsorção</b> .....	49

3.5 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO.....	51
3.5.1 Planejamento Experimental .....	52
3.5.2 Célula de Difusão .....	54
3.5.3 Preparação dos Corpos de Prova .....	55
3.5.4 Solução Contaminante .....	57
3.5.5 Descrição do Ensaio de Difusão.....	57
3.5.6 Fatiamento do Corpo de Prova .....	58
3.5.7 Determinação do Coeficiente de Difusão.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
4.1 ANÁLISES DOS SOLOS .....	61
4.1.1 Caracterização e Propriedades Geotécnicas .....	61
4.1.2 Análises Físico-Químicas .....	64
4.1.3 Análises Mineralógicas.....	66
4.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....	67
4.2.1 Testes das Amostras em Branco.....	67
4.2.2 Análise do pH nas Soluções .....	68
4.2.3 Eficiência de Adsorção .....	69
4.2.4 Isotermas de Adsorção dos Pontos Experimentais.....	73
4.2.5 Coeficientes de Distribuição .....	76
4.2.6 Preferência de Adsorção dos Íons Metálicos pelos Solos .....	78
4.3 ENSAIOS DE DIFUSÃO.....	81
4.3.1 Características dos Corpos de Prova .....	81
4.3.2 Dados de Monitoramento dos Ensaio de Difusão.....	83
4.3.3 Coeficientes de Difusão do Níquel.....	88
4.3.4 Efeito das Variáveis Independentes na Determinação do $D_p^*$ .....	89
4.3.5 Análise da Concentração de Níquel nos Solos .....	92
5 CONCLUSÕES.....	97

5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS .....	98
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	99

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo do transporte de contaminantes em solos, especialmente de metais pesados, estão ganhando cada vez mais destaque dentro da Geotecnia Ambiental. Isso se deve, dentre outras razões, à necessidade do desenvolvimento de técnicas de remediação que visem atenuar a migração de substâncias potencialmente tóxicas no meio ambiente, seja do solo aos sistemas líquido e gasoso, ou partindo desses sistemas em direção ao próprio solo.

Boscov (2008) relata que a área da Geotecnia Ambiental visa prevenir a contaminação dos solos e mananciais superficiais e subterrâneos, evitando-se, assim, consequências negativas para a saúde pública e ambiental. Convém ainda destacar que, segundo a Organização Mundial de Saúde, a presença de contaminantes em sistemas de água potável vem contribuindo para que a resistência antimicrobiana seja a principal causa de mortes humanas até o ano de 2050. (UN ENVIRONMENT, 2009). Essa contaminação tem ligação direta com o uso do solo para os mais diversos fins, pois o solo pode servir como depositário natural de compostos tóxicos ou, ainda, como local de transferência desses compostos para outros sistemas.

Substâncias de natureza tóxica, a exemplo dos metais pesados, estão presentes não só no lixiviado gerado pela degradação de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), mas também no solo utilizado como camadas (*liners*) de base e cobertura de aterro sanitários. Os metais pesados podem estar ligados físico ou quimicamente ao solo (adsorvido), ou sendo transportados quando as condições de pH e temperatura são propícias. (YOUNG, 2001).

Em aterros sanitários, o confinamento dos resíduos pode ser feito por meio de *liners* de solo compactado, obedecendo a rigorosos critérios geotécnicos, como a baixa condutividade hidráulica ( $k \leq 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ ). Essa condição resulta em baixas velocidades de fluxo, tornando a difusão o principal mecanismo de transporte atuante na migração de lixiviado pelas *liners* de base de aterros sanitários. (SHACKELFORD, 2014).

A boa capacidade de vedação à passagem de líquidos das *liners* em aterros sanitários não representa uma garantia de estanqueidade total ao lixiviado, já que a difusão pode acarretar, a longo prazo, na contaminação de solos e recursos hídricos subjacentes. (SARSBY, 2013).

*Liners* de base de aterros sanitários devem ser capazes de promover a redução da carga poluidora do lixiviado a partir de processos naturais que envolvem a interação do solo com o contaminante. A adsorção é considerada um dos principais mecanismos naturais de atenuação do potencial tóxico de contaminantes em meios porosos como o solo, podendo ser influenciada por diversas propriedades, tais como o pH, a capacidade de troca catiônica (CTC) e a presença de matéria orgânica. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018).

A adsorção ocorre até que seja atingida a máxima capacidade adsortiva do solo, enquanto que a difusão acontece continuamente devido à migração dos íons disponíveis na fase líquida do solo. O fluxo de contaminantes em *liners* de base de aterros sanitários ocorre, principalmente, pela diferença de gradientes químicos, partindo de um meio de maior para outro de menor concentração. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018). Contudo, a migração de contaminantes em solos também depende de mecanismos físicos, químicos e biológicos entre as partículas de solo e as substâncias contaminantes. (THOMÉ e KNOP, 2009).

Estudos sobre o transporte por difusão vêm sendo desenvolvidos em vários campos da ciência. (BARONE *et al.*, 1989; BEZZAR e GHOMARI, 2013; LIMA *et al.*, 2014). Na Geotecnia Ambiental, sua aplicação mais comum está relacionada com as *liners* de base de aterros sanitários, tendo sido abordado por vários autores por meio de metodologias experimentais, com maior destaque para o método do reservatório único. A maioria desses estudos envolve soluções sintéticas de íons inorgânicos em condição uniespécie, sendo poucos os trabalhos que abordam sistemas com mais de um elemento químico em solução, os quais refletem condições mais realísticas do processo (LACERDA *et al.*, 2011; FONSECA *et al.*, 2019; GONÇALVES *et al.*, 2019).

A valorização de solos regionais com características geotécnicas e de fluxo propícias para a aplicação em *liners* de base de aterros sanitários é uma alternativa já praticada na região semiárida brasileira. Exemplo disso são os recentes estudos desenvolvidos por Silva (2018) e Costa (2019) em misturas envolvendo solo bentonítico e solo arenoso constituintes das *liners* de base do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB (ASCG). Embora o desempenho impermeabilizante dessas *liners* já seja conhecido, existe uma carência de estudos investigativos nesses solos quanto ao comportamento adsortivo e transporte difusivo de metais pesados.

Esta pesquisa surge, portanto, como forma de contribuir para a disseminação de estudos voltados para a adsorção e o transporte difusivo de metais pesados em *liners* de base de aterros sanitários, tratando-se, particularmente, do ASCG. Aliado a isso, o controle de variáveis de interesse, como a composição do solo e a concentração dos metais disponíveis para fluxo, possibilita uma melhor compreensão dos efeitos de diferentes condições de campo com relação ao transporte difusivo de íons metálicos.

Considerando a problemática dos metais pesados na saúde humana, bem como a incidência desses metais na composição do lixiviado proveniente do ASCG, considerou-se nesta pesquisa o uso de solução multiespécie com os metais níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Contudo, apenas o Ni foi analisado quanto ao transporte difusivo, baseando-se no seu

maior potencial de toxicidade, dentre os metais considerados, conforme estudos desenvolvidos por Silva *et al.* (2015), os quais indicaram concentrações de Ni acima das permissíveis em testes de lixiviação com RSU de Campina Grande-PB, que corresponde a maior proporção dos resíduos depositados no ASCG.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o comportamento adsorptivo de metais pesados e o transporte difusivo de níquel, em solução multiespécie, em solos utilizados como *liners* de base do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Obter a sequência de seletividade de metais pesados (níquel, chumbo e zinco) a partir de ensaios de adsorção, com solução multiespécie, para misturas de diferentes proporções do solo arenoso e solo bentonítico utilizados nas *liners* de base do Aterro Sanitário;
- ii) Determinar coeficientes de difusão do níquel, em solução multiespécie, nas misturas envolvendo o solo arenoso e o solo bentonítico, aplicando a solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE);
- iii) Identificar os efeitos da variação da concentração dos metais em solução e de diferentes percentuais do solo bentonítico nas misturas quanto à determinação dos coeficientes de difusão do níquel;
- iv) Verificar a eficiência das *liners* de base do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB com relação ao transporte de metais pesados.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Na sequência são abordados os principais tópicos de revisão bibliográfica relacionados com a pesquisa desenvolvida e necessários para a compreensão do transporte difusivo de metais pesados em solos, com destaque também para o mecanismo associado da adsorção e a problemática de contaminação em *liners* de base de aterros sanitários.

### 2.1 CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NOS SOLOS

A preservação dos recursos ambientais diante das mais variadas atividades antrópicas vem sendo um dos grandes desafios impostos no atual cenário da civilização humana. Atividades como a disposição final de resíduos sólidos, a aplicação de fertilizantes e pesticidas e os depósitos de rejeitos de mineração representam potenciais fontes responsáveis por liberar substâncias contaminantes no meio ambiente. (BOSCOV, 2008). Dentre essas substâncias, destacam-se os metais pesados, os quais podem ser transportados e incorporados nos ecossistemas terrestres e aquáticos em concentrações elevadas, prejudicando a qualidade dos recursos ambientais. (CETESB, 2001).

Mesmo não havendo uma definição precisa na literatura quanto ao termo “metais pesados” (DUFFUS, 2002), esses metais costumam ser definidos como elementos metálicos de alta densidade e elevado número atômico, normalmente associados com significativa toxicidade mesmo em baixas concentrações. (TCHOUNWOU *et al.*, 2012). Por serem contaminantes de natureza inorgânica, os metais pesados não são degradados plenamente para formas não tóxicas, podendo apenas ser transformados em substâncias insolúveis. (BAIRD E CANN, 2011). Cabe destacar, ainda, que o termo “contaminantes” será utilizado referindo-se a substâncias cujas concentrações são mais elevadas quando comparadas com as condições naturais do meio (*background*), conforme a definição de Chapman (2007).

Alguns metais pesados, como zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e níquel (Ni) são considerados micronutrientes essenciais, pois são vitais para as funções metabólicas dos organismos, desde que não excedidas as concentrações para os níveis de toxicidade desses metais. (MOORE, 1991; WHO, 1996). Outros, como o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd), não apresentam comprovada função biológica, representando maiores riscos de toxicidade no meio ambiente.

A disponibilidade dos metais pesados na água intersticial dos solos é controlada por diversos processos de interação, tais como a adsorção/dessorção, precipitação/dissolução,

complexação/dissociação, reações de troca iônica e óxido-redução. (KIM *et al.*, 2015). Esses processos ocorrem em função da natureza dos solos, sendo influenciado por fatores como a quantidade de matéria orgânica, o pH do solo, o conteúdo de argilominerais, a presença de óxidos e o tempo de contato com os íons metálicos em solução. (SPARKS, 2003). A ocorrência desses processos é bem específica para cada metal, dependendo das afinidades dos cátions metálicos com os constituintes dos solos (McBRIDE, 1989). Tem sido observado que, de forma geral, condições de pH alcalino contribuem para uma maior retenção de íons metálicos na estrutura do solo e, portanto, para uma menor mobilidade desses íons no meio líquido do solo.

Solos que não apresentam características adequadas para a retenção de cátions metálicos em sua estrutura são mais propensos a permitirem a lixiviação desses cátions quando da ocorrência de infiltrações de águas pluviais. (MITCHELL e SOGA, 2005). Por consequência, os íons de metais pesados podem atingir mais facilmente a zona saturada do solo, resultando na contaminação das águas subterrâneas. Uma vez atingindo essas águas, o contaminante propaga-se de maneira mais rápida, podendo comprometer a qualidade de grandes volumes de água quando em concentrações excessivas. Além disso, o contaminante torna-se suscetível de ser inserido na cadeia alimentar, contribuindo para os efeitos da biomagnificação. (MOORE, 1991).

## 2.2 PROCESSOS DE ADSORÇÃO NOS SOLOS

A transferência de massa de um soluto contaminante da fase líquida para a fase sólida do solo está relacionada com o mecanismo de sorção. Nesse processo, a fração do soluto acumulado entre as interfaces líquida e sólida é o sorvato, enquanto que o material sólido no qual o soluto é incorporado chama-se sorvente. (BOSCOV, 2008).

A sorção engloba os fenômenos de adsorção, absorção e troca iônica, enquanto que a reversão desse mecanismo é conhecida como dessorção. Existem dois tipos de adsorção: a física (fissisorção), na qual o soluto é aderido à superfície sólida do solo por meio de forças eletrostáticas ou de van der Waals, e a química (quimiossorção), quando reações químicas permitem a incorporação do soluto à fase sólida do solo. A absorção, por sua vez, consiste na transferência do soluto para a superfície de microporos internos às partículas sólidas do solo. Já a troca iônica envolve a atração de íons da solução devido a carga dos argilominerais constituintes do solo. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018).

Segundo Boscov (2008), a adsorção é um dos processos mais estudados em se tratando de problemas geotécnicos que envolvam a confecção de barreiras de solos para a contenção de

resíduos. Essas barreiras normalmente estão associadas a solos de natureza argilosa, nos quais a predominância de cargas negativas na superfície dos argilominerais tendem a atrair os cátions disponíveis em solução, de modo que os íons adsorvidos na superfície do solo constituem a chamada dupla camada elétrica. A alta concentração de íons nessa camada faz surgir o mecanismo da difusão iônica, que tende a distanciar parte desses íons da superfície do solo, constituindo assim a dupla camada difusa. (TAN, 2011).

A consideração dos efeitos da competição iônica, ou seja, a presença de mais de um tipo de íon em solução, reflete mais realisticamente o comportamento do processo de adsorção nos solos por ação de plumas contaminantes. Características dos íons como número de valência, massa atômica, eletronegatividade, potencial iônico e constante de hidrólise são determinantes para a definição da afinidade química entre os solutos contaminantes e a superfície dos solos. Logo, a adsorção poderá ser maior ou menor para determinado soluto, possibilitando estabelecer uma sequência de afinidade química entre os elementos. (MOREIRA e ALLEONI, 2010).

Com relação à afinidade química dos metais baseada na constante de hidrólise, o principal mecanismo responsável pela retenção de íons metálicos está associado com o desenvolvimento de ligações covalentes e dos seus produtos de hidrólise ( $\text{MOH}^+$ ). Esse processo resulta na formação de um complexo mais estável e com maior possibilidade de ser adsorvido quando comparado com o metal na forma livre. (MOREIRA, 2004).

A eletronegatividade, por sua vez, também exerce importante influência na adsorção preferencial de íons metálicos. Essa propriedade está relacionada com a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação, cuja magnitude aumenta quanto menor o raio atômico do elemento, já que a distância entre o núcleo e a eletrosfera diminui. (McBRIDE, 1989).

O comportamento da adsorção competitiva de metais nos solos já foi estudado por vários autores por meio de ensaios de equilíbrio em lote. (FONTES *et al.*, 2000; PIERANGELI *et al.*, 2007; MOREIRA e ALLEONI, 2010). Em geral, esses estudos permitem obter uma sequência de seletividade dos metais nos solos, que podem apresentar preferências adsorptivas distintas em função de suas características físicas e físico-químicas, assim como das diferentes condições do meio, a exemplo do pH.

### **2.2.1 Ensaios de Adsorção**

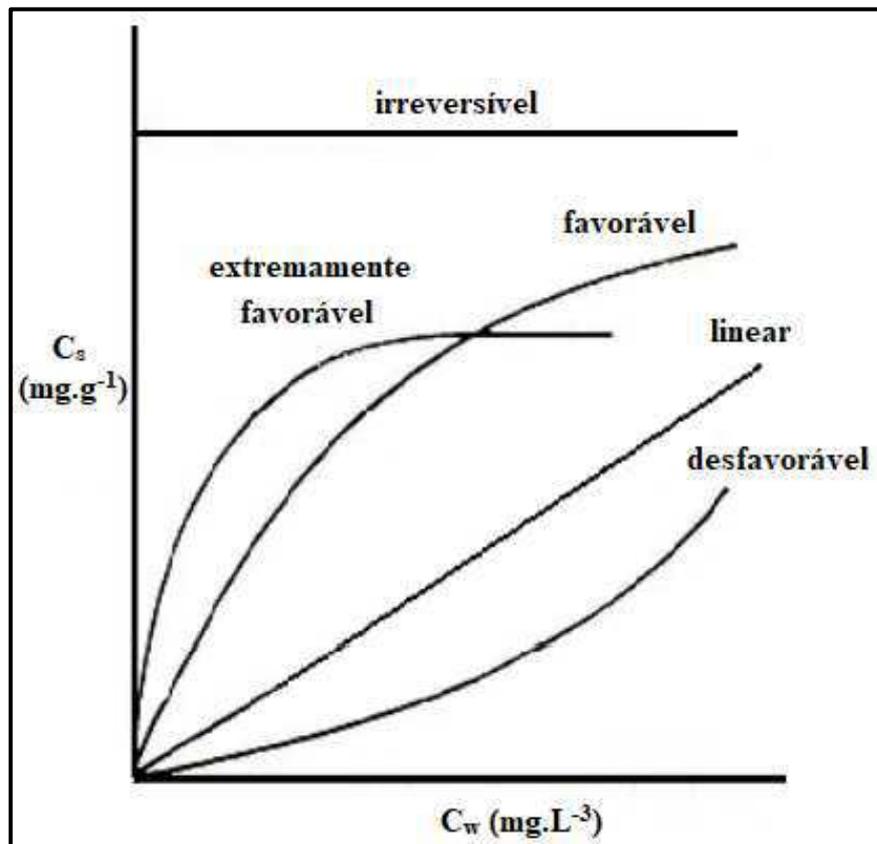
A adsorção de metais em solos pode ser analisada experimentalmente por meio de ensaios de equilíbrio em lote. Esse tipo de ensaio é descrito pela diretriz técnica da EPA (1992)

e normatizado para materiais geológicos pela D4646 (ASTM, 2016). O ensaio prevê que as partículas de solo estejam em intenso contato físico com uma solução contaminante, de modo a favorecer o máximo potencial de sorção entre o solo e os solutos inseridos na solução. (ZUQUETTE *et al.*, 2008).

O ensaio é realizado em ambiente de temperatura controlada e envolve um intervalo de tempo relativamente curto, até que seja observado o equilíbrio entre as reações de sorção e dessorção. Como as reações de adsorção são as mais importantes nos solos e ocorrem mais rapidamente do que os processos de absorção e troca iônica, o ensaio é classicamente referido como um ensaio de adsorção. O solo é, portanto, o material adsorvente, enquanto que o soluto adsorvido ao solo é denominado adsorvato.

A quantificação dos efeitos da adsorção no solo pode ser obtida graficamente relacionando a capacidade adsortiva do solo ( $q$ ) com a concentração do soluto na solução de equilíbrio ( $C_e$ ), resultando em curvas denominadas isotermas de adsorção. Dependendo da interação entre o solo e o soluto, as isotermas podem configurar curvas distintas, favoráveis ou não à adsorção, conforme pode ser observado pela Figura 1.

Figura 1 – Comportamento das isotermas de adsorção.

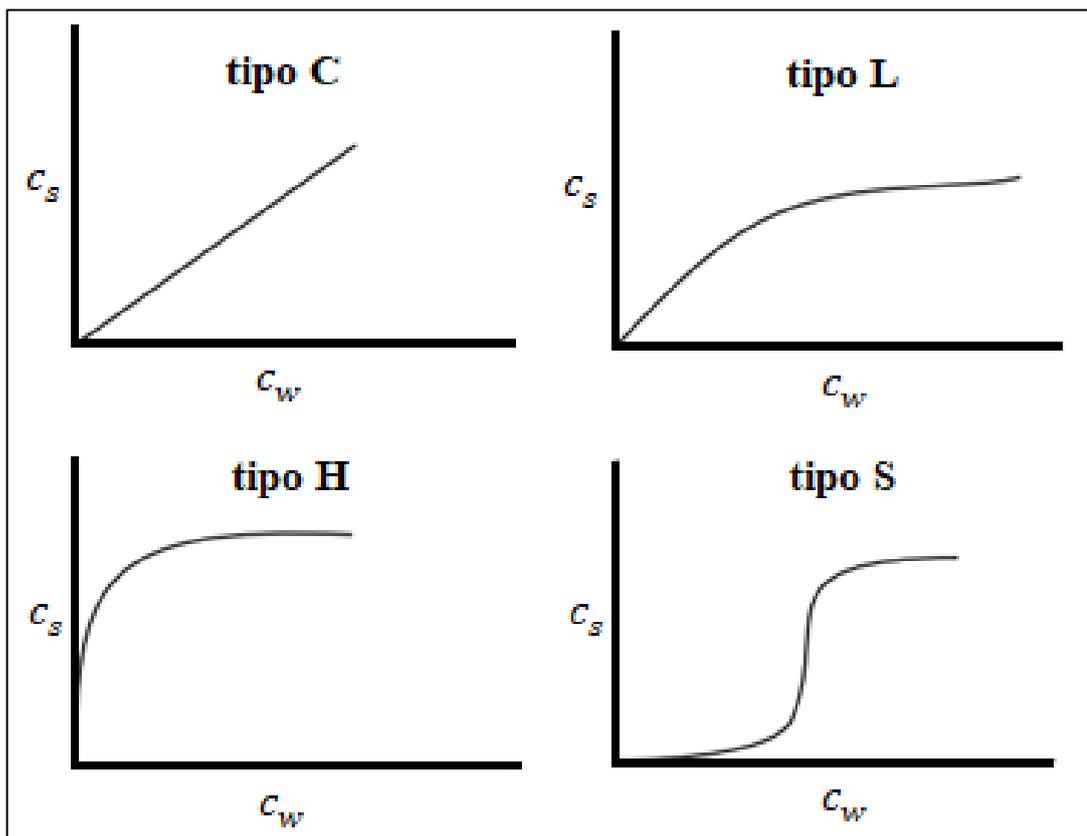


Fonte: Adaptado de McCabe *et al* (1993).

De acordo com a Figura 1, quando a isoterma apresenta formato linear, há uma proporcionalidade entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio, sem prever uma capacidade máxima de adsorção. Os formatos côncavos indicam quantidades adsorvidas relativamente altas, mesmo para concentrações de equilíbrio baixas, caracterizando-se como favoráveis ou extremamente favoráveis ao processo adsortivo. Já as isotermas de configuração convexa não são favoráveis à adsorção, pois são observadas pequenas quantidades adsorvidas em baixas concentrações de equilíbrio. Por fim, a isoterma irreversível é aquela em que a quantidade adsorvida mantém-se constante. (McCABE *et al.*, 1993).

Informações importantes do comportamento adsortivo podem ser obtidas a partir do formato das isotermas. (HINZ, 2001). Com base na configuração dessas curvas, Giles *et al.* (1974) classificaram as isotermas nos tipos C, H, L e S, os quais estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Modificado de Selim (2014).

A isoterma do tipo C reflete uma constante afinidade de adsorção, representada por uma reta de inclinação constante, independente da concentração do soluto. Os tipos H e L apresentam forma convexa, com inclinação inicial maior nas isotermas do tipo H, indicando que existe uma alta afinidade de adsorção para baixas concentrações. Esses dois tipos sugerem

que, com o aumento da saturação na superfície adsorvente pelo adsorvato, pode haver a formação de uma camada monomolecular do adsorvato preenchendo a superfície adsorvente, de modo que a curva assume um comportamento assintótico. (SELIM, 2014). O tipo S sinaliza uma baixa afinidade de adsorção para baixas concentrações, caracterizando por um formato inicial côncavo, seguido por um brusco aumento da adsorção até que seja atingida a adsorção máxima.

Modelos resultantes do ajuste dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote são capazes de fornecer os parâmetros de sorção do solo. Entre os modelos mais comumente aplicados para a sorção de solutos nos solos estão o linear, Freundlich e Langmuir. (SELIM, 2014). No caso de soluções envolvendo apenas um soluto contaminante, também chamadas de soluções monoespécies, a Tabela 1 apresenta um resumo das expressões empregadas para a aplicação de cada um dos modelos citados.

Tabela 1 – Principais modelos empregados para sorção de solutos em solos envolvendo soluções monoespécies.

Modelo	Expressão do modelo	Parâmetros obtidos no modelo	Expressão do fator de retardamento
Linear	$c_s = K_d c_w$	$K_d$ : coeficiente de distribuição [ $L^3.M^{-1}$ ]	$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n}$
Freundlich	$c_s = K_f c_w^{m_f}$	$K_f$ : coeficiente de partição de Freundlich [ $L^3.M^{-1}$ ] $m_f$ : coeficiente exponencial de Freundlich [adimensional]	$R = 1 + \frac{\rho_d K_f m_f c_w^{m_f-1}}{n}$
Langmuir	$c_s = \frac{b' S_m c_w}{1 + b' c_w}$	$b'$ : constante relacionada com energia de ligação existente na sorção [ $M.L^{-3}$ ] $S_m$ : capacidade máxima de sorção [ $M.M^{-1}$ ]	$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \left( \frac{b' S_m}{(1 + b' c_w)^2} \right)$

Fonte: Adaptado de Fetter, Boving e Kreamer, 2018.

A consideração de apenas um soluto na solução contaminante foi objeto de estudo de vários autores para a análise do transporte difusivo de solutos em solos. (JESUS, 2004; SILVEIRA, 2015). Essa condição permite que os cátions metálicos do soluto estejam disponíveis para serem sorvidos nos sítios de troca disponíveis no solo, sem, contudo, haver uma competição química com íons de outros metais inseridos na solução.

Em situações reais de contaminação nos solos, a exemplo do avanço de lixiviado nas *liners* de base de aterros sanitários, vários cátions metálicos estão dissolvidos na pluma contaminante. Estudos envolvendo soluções multiespécies, isto é, com a presença de mais de um metal dissolvido, representam de maneira mais realística a competição de cátions no processo sortivo nos solos. (SELIM, 2014).

Os modelos empregados para a determinação de parâmetros de sorção do solo envolvendo soluções com mais de um soluto são mais complexos do que aqueles apresentados na Tabela 1. Alguns desses modelos envolvem extensões das equações de Freundlich e Langmuir e requer análises conjuntas da adsorção dos metais em sistemas mono e multiespécies, sendo mais comum os estudos desenvolvidos em sistema bifásico (com dois metais em solução). Uma abordagem detalhada dos principais modelos adotados em sistemas de adsorção competitiva pode ser consultada em Girish (2017).

### 2.3 TRANSPORTES DE CONTAMINANTES EM SOLOS

Segundo Freezy e Cherry (1979), a variação de massa de um soluto contaminante em um meio poroso obedece ao princípio da conservação de massa. Considerando um volume elementar representativo de um meio poroso como o solo, a diferença entre o fluxo de soluto que sai e que entra nesse volume, juntamente com as variações internas de ganho ou perda de massa, determinam a variação da massa de soluto nesse volume elementar.

Processos físicos de advecção e dispersão hidrodinâmica, na qual insere-se a dispersão mecânica e a difusão, são responsáveis por determinar o fluxo de entrada e saída de solutos. Esses processos ocorrem simultaneamente, mas as condições do meio podem levar a sobreposição de um processo perante os demais. Situações nas quais a velocidade do fluxo é muito baixa, normalmente menor que  $10^{-9}$  m.s<sup>-1</sup>, o transporte de massa ocorre predominantemente por difusão, enquanto, para velocidades de fluxo maiores, os processos advectivos e dispersivos tendem a ser dominantes. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018).

#### 2.3.1 Advecção

Quando uma pluma de contaminação é lançada ao solo, a existência de um gradiente hidráulico permite que o contaminante percole os poros do solo com velocidade igual à velocidade média de percolação do solvente, determinada de acordo com a Lei de Darcy. Esse tipo de transporte, conhecido como advecção, envolve apenas a migração do contaminante no

meio líquido, sem que ocorra alterações na concentração do soluto, e está diretamente relacionado com a condutividade hidráulica ( $k$ ) do solo. (ROWE, 2001).

A Equação 1 apresenta a expressão utilizada para a determinação do fluxo advectivo de solutos na fase líquida em solos.

$$F = v n c_w \quad (1)$$

Em que:

$F$  = fluxo advectivo do soluto [ $ML^2T^{-1}$ ];

$n$  = porosidade do solo [adimensional];

$v$  = velocidade de percolação [ $LT^{-1}$ ];

$c_w$  = concentração o soluto [ $ML^{-3}$ ].

### 2.3.2 Dispersão Hidrodinâmica

No momento em que há a tendência de espalhamento da pluma contaminante nos poros do solo, com direção e velocidades diferentes das observadas no fluxo advectivo, tem-se a ocorrência do processo denominado dispersão hidrodinâmica. Este processo envolve a ação mútua dos mecanismos de dispersão mecânica e da difusão. A representação matemática desses processos é expressa por meio de coeficientes, que estão relacionados pela Equação 2.

$$D_h = D_m + D^* \quad (2)$$

Em que:

$D_h$  = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2T^{-1}$ ];

$D_m$  = coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ];

$D^*$  = coeficiente de difusão efetiva [ $L^2T^{-1}$ ].

### 2.3.3 Dispersão Mecânica

Quando o espalhamento do soluto é influenciado pela tortuosidade do solo e ocorre com variações de velocidade, de acordo com o tamanho e rugosidade dos poros e o comprimento do trajeto, define-se esse processo como dispersão mecânica. Nesse processo, a existência de diferentes gradientes de velocidade provoca a dispersão das espécies químicas, implicando em alterações da concentração do soluto na solução. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018). O

coeficiente de dispersão mecânica é diretamente relacionado com a velocidade média de transporte por advecção, conforme indicado pela Equação 3.

$$D_m = \alpha v \quad (3)$$

Em que:

$\alpha$  = coeficiente de dispersividade longitudinal [L];

$v$  = velocidade média do processo de advecção [ $LT^{-1}$ ].

Concomitante com a dispersão mecânica ocorre a difusão, que está associada ao transporte do soluto a partir da existência de gradientes de concentração das espécies químicas. (SELIM, 2014). Por ser objeto de estudo deste trabalho, o transporte por difusão será mais detalhadamente abordado do que os demais tipos já mencionados.

#### 2.3.4 Difusão

O fluxo de massa por difusão é resultado de gradientes de concentração relacionados com a energia termocinética das moléculas, ocorrendo de modo independente da presença de um gradiente hidráulico no meio. (ROWE, 2001). Quando há formação de um gradiente de concentração no fluido, a transferência de massa do soluto ocorre do meio mais concentrado para o menos concentrado, sendo reflexo do movimento aleatório das moléculas devido a ação de forças intermoleculares de natureza microscópica. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018).

A definição do fluxo por difusão foi primeiro abordada pelo alemão Adolf Eugen Fick, em 1855. Fick descreveu o fluxo difusivo de massa que atravessa determinada área em um intervalo de tempo específico. A partir das considerações de Fick foi possível estabelecer uma equação para o fluxo difusivo em soluções aquosas livres, conhecida como primeira lei de Fick, que está expressa na Equação 4, cujo sinal negativo sinaliza a ocorrência do fluxo partindo do ponto de maior para o de menor concentração.

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (4)$$

Em que:

$J_D$  = fluxo de massa por difusão [ $ML^{-2}T^{-1}$ ];

$D_0$  = coeficiente de difusão em solução aquosa livre [ $L^2T^{-1}$ ];

$\frac{\partial c_w}{\partial x}$  = gradiente de concentração em meio líquido, na direção “x” [ML<sup>-4</sup>].

#### 2.3.4.1 Número de Peclet

A influência do transporte difusivo diante dos demais mecanismos de transporte no solo pode ser determinada por meio do número de Peclet. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018). Esse número é obtido considerando fatores relacionados com o tamanho das partículas de solo e à velocidade de fluxo desenvolvida, envolvendo também o coeficiente de difusão em solução livre, conforme apresenta a Equação 5.

$$P_e = \frac{|v_p| d_{50}}{D_0} \quad (5)$$

Em que:

$P_e$  = número de Peclet [adimensional];

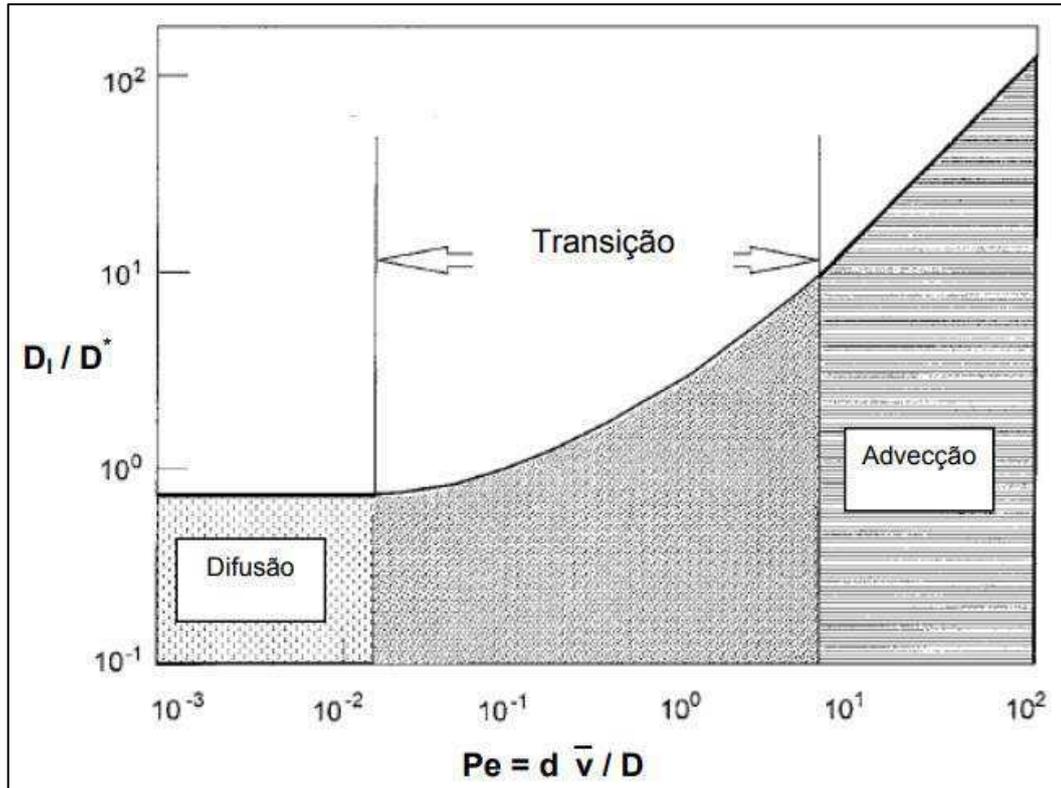
$d_{50}$  = diâmetro médio das partículas sólidas do solo [adimensional].

A análise do número de Peclet pode ser melhor compreendida através do gráfico reproduzido na Figura 3. O eixo vertical refere-se à razão entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, em fluxo unidimensional, e o coeficiente de difusão em solução aquosa, enquanto que o número de Peclet é apresentado no eixo horizontal.

À medida em que baixas velocidades de fluxo resultam em valores do número de Peclet próximos de 0,01 ou menores, observa-se uma constância na razão  $D_h/D_0$ , predominando o transporte difusivo. Por outro lado, quando os valores do número de Peclet são próximos de 10 ou maiores, a advecção é o tipo de transporte de massa dominante. Uma faixa de transição entre os tipos de transporte pode ser observada para valores do número de Peclet situados entre  $10^{-2}$  e  $10^1$ . (YONG, 2001).

É importante destacar que, no intervalo onde a difusão é dominante, a razão  $D_h/D_0$  tende a aproximar-se de  $D^*/D_0$ , assumindo valores menores que a unidade. Isso ocorre porque o valor do coeficiente de difusão em solução livre é sempre maior quando comparado com outros meios, como o solo, que é provido de partículas sólidas que atuam como obstáculos ao transporte.

Figura 3 – Predominância do tipo de transporte conforme o número de Peclet.



Fonte: Adaptado de Yong, 2001.

#### 2.3.4.2 Coeficiente de Difusão em Solução Livre

Shackelford (2014) relata que os principais cátions metálicos incidentes nas águas subterrâneas apresentam valores de coeficiente de difusão em solução livre na faixa de  $7 \times 10^{-10}$  a  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para  $25^\circ\text{C}$ . A Tabela 2 exibe valores desse coeficiente para os íons bivalentes de metais pesados objetos de estudo nesta pesquisa, considerando as temperaturas de 0, 18 e  $25^\circ\text{C}$ . Nota-se que os coeficientes assumem valores ligeiramente menores com temperaturas mais baixas, conforme percebe-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores do coeficiente de difusão em solução aquosa livre ( $D_0$ ) para alguns cátions bivalentes de metais pesados.

Cátions metálicos	$D_0$ – Coeficiente de difusão em solução aquosa livre ( $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
	T = $0^\circ\text{C}$	T = $18^\circ\text{C}$	T = $25^\circ\text{C}$
$\text{Ni}^{+2}$	3,11	5,81	6,79
$\text{Pb}^{+2}$	4,56	7,95	9,45
$\text{Zn}^{+2}$	3,35	6,13	7,15

Fonte: Adaptado de Li e Gregory (1974).

### 2.3.4.3 Coeficiente de Difusão Efetivo do Solo

Nos solos, o arranjo geométrico dos grãos proporciona uma trajetória tortuosa para a difusão das espécies químicas, tornando o processo mais lento do que em soluções livres. (ROWE, 2001). Uma vez que o transporte ocorre na fase líquida do solo, somente essa fase deve ser considerada na aplicação da primeira lei de Fick, conforme apresenta a Equação 6, para solos na condição saturada. Para situações de solo não saturado, deve-se utilizar o teor de umidade volumétrico ao invés da porosidade.

$$J_D = -n D^* \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (6)$$

Em que:

$n$  = porosidade do solo [adimensional];

$D^*$  = coeficiente de difusão em meios porosos ou coeficiente de difusão efetiva no solo [ $L^2T^{-1}$ ].

Os valores de  $D^*$  variam, geralmente, entre as ordens de grandeza de  $10^{-11}$  a  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , em temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , mas podem assumir valores ainda menores quando são utilizadas bentonitas compactadas. (SHACKELFORD, 2014). Para uma mesma espécie química os valores de  $D^*$  são notadamente menores que os valores correspondentes de  $D_0$ . Essa diferença é explicada pelo fator de tortuosidade, que é definido conforme a Equação 7.

$$\tau = \left( \frac{L'}{L_e} \right)^2 \quad (7)$$

Em que:

$\tau$  = fator de tortuosidade [adimensional];

$L'$  = distância macroscópica representada pelo trajeto retilíneo entre dois pontos de uma linha de fluxo [L];

$L_e$  = distância real, ou comprimento efetivo do trajeto, entre os mesmos pontos em escala microscópica [L].

O fluxo de massa no solo pelo transporte difusivo também pode ser influenciado pelas alterações de fluidez, que está associada com a água de superfície das partículas, e pelos efeitos da exclusão iônica, pela qual parte dos vazios do solo tornam-se indisponíveis à difusão em virtude da proximidade de partículas associadas aos íons presentes em argilas.

(SHACKELFORD e DANIEL, 1991). Considerando todos esses fatores que implicam em redução da difusão nos solos, pode-se estabelecer um fator de tortuosidade aparente, conforme proposto por Shackelford (2014) e definido pela Equação 8.

$$\tau_a = \tau \cdot \tau_r \quad (8)$$

Em que:

$\tau_a$  = fator de tortuosidade aparente [adimensional];

$\tau_r$  = fator de tortuosidade restritivo, que contempla os efeitos da viscosidade do fluido e da exclusão iônica [adimensional].

A partir de valores do fator de tortuosidade aparente é possível estimar o coeficiente de difusão efetiva do solo para determinada espécie química, considerando o respectivo valor do coeficiente de difusão da espécie em solução livre, conforme a relação indicada na Equação 9. Essa relação permite comparar os efeitos da difusão do soluto contaminante em diferentes tipos de solos.

$$D^* = \tau_a D_0 \quad (9)$$

O fator de tortuosidade aparente do solo compreende os valores situados no intervalo de  $0 < \tau_a \leq 1$ , sendo mais comuns valores situados entre 0,01 a 0,5 (FREEZE e CHERRY, 1979). Observando a Equação (8), é fácil perceber que  $D^* < D_0$ .

#### 2.3.4.4 Difusão com Solutos Não Reativos

No fluxo de massa por difusão de solutos não reativos, considerando um volume elementar representativo do solo e apenas uma direção de fluxo, a aplicação da lei de conservação de massa prevê que a quantidade total de soluto que é inserida nesse volume, subtraída da quantidade que sai, é igual à taxa de variação de massa na solução presente no volume elementar. (FREEZE e CHERRY, 1979). Uma vez que a quantidade de soluto é obtida pela multiplicação do fluxo que atravessa determinada seção pela área dessa seção, e que a taxa de variação de massa envolve a variação da concentração do soluto na fase líquida multiplicada pelo volume da fase líquida nos vazios do solo, a conservação de massa no fluxo unidimensional de solutos não reativos pode ser reproduzida pela Equação 10.

$$J_D \, dy \, dz - \left( J_D + \frac{\partial J_D}{\partial x} dx \right) dy \, dz = n \frac{\partial c_w}{\partial t} dx \, dy \, dz \quad (10)$$

Em que:

$dx$  = comprimento infinitesimal do elemento na direção “x” do fluxo [L];

$dy$  = comprimento infinitesimal do elemento na direção “y” [L];

$dz$  = comprimento infinitesimal do elemento na direção “z” [L];

$\frac{\partial c_w}{\partial t}$  = taxa de variação da concentração de soluto na fase líquida do solo ao longo do tempo [ $MT^{-1}L^{-3}$ ].

Com o desenvolvimento da Equação 10, é fácil constatar que a variação de fluxo em determinada direção é igual à taxa de variação de concentração do soluto multiplicada pela porosidade do solo, conforme expresso pela Equação 11. É importante reiterar que o uso da porosidade como fase líquida do solo pressupõe a condição de solo saturado.

$$\frac{\partial J_D}{\partial x} = -n \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (11)$$

A Equação 11 ainda pode ser desenvolvida a partir da definição da primeira lei de Fick, indicada pela Equação 4. A expressão final assim obtida reflete a variação, no tempo e no espaço, da concentração de um soluto não reativo quando transportado por difusão, conforme reproduzido pela Equação 12, que também é conhecida como a segunda lei de Fick. Soluções matemáticas dessa equação são bastante complexas e são utilizadas em situações nas quais o fluxo difusivo é dominante perante os demais tipos de transporte, possibilitando a determinação do coeficiente de difusão do solo para solutos contaminantes não reativos.

$$D^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (12)$$

#### 2.3.4.5 Difusão com Solutos Reativos

Segundo Fetter, Boving e Kreamer (2018), é esperado que a difusão ocorra mais lentamente quando existe uma interação entre o soluto contaminante e a fração sólida do solo, devendo ser empregadas novas equações para a determinação do coeficiente de difusão. A interação solo-contaminante altera a quantidade de soluto disponível para o transporte, sendo motivada pelos processos bio-físico-químicos. O transporte de solutos reativos em solos é influenciado principalmente pelas reações de sorção, de modo que as equações costumam considerar apenas o efeito desse mecanismo para permitir uma solução simplificada do transporte. (SELIM, 2014).

Quando a capacidade de sorção do solo passa a ser considerada no fluxo difusivo, a taxa de variação de massa do soluto deixa de ocorrer apenas na fase líquida, passando a incluir também a fase sólida do solo. Portanto, a concentração total do soluto, para um meio saturado, deve ser determinada de acordo com a Equação 13.

$$c_t = \rho_d c_s + n c_w \quad (13)$$

Em que:

$c_t$  = concentração total do soluto contaminante, incluindo as fases líquida e sólida do solo [M.L<sup>-3</sup>];

$c_s$  = massa de soluto incorporada à fase sólida do solo por unidade de massa do solo seco [M.M<sup>-1</sup>];

$c_w$  = concentração média do soluto na fase líquida [M.L<sup>-3</sup>];

$\rho_d$  = massa específica aparente seca do solo [M.L<sup>-3</sup>].

A equação da conservação da massa no fluxo unidimensional por difusão para solutos reativos é semelhante ao que foi apresentado pela Equação 10, diferenciando-se apenas quanto a substituição da concentração do soluto na fase líquida pela concentração total, que inclui os efeitos da sorção na fase sólida do solo. Ao considerar a Equação 13 e a definição da primeira lei de Fick, a equação da conservação de massa no fluxo difusivo de solutos reativos pode ser desenvolvida até a expressão reproduzida pela Equação 14, que representa a segunda lei de Fick considerando os efeitos sortivos.

$$\frac{D^*}{\left(\frac{n + \rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial c_w}\right)} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (14)$$

Os efeitos sortivos contribuem para o retardo da pluma contaminante com relação ao fluxo desenvolvido com solutos não reativos. Esses efeitos são representados por um fator de retardamento, que é definido conforme a Equação 15. Vale ressaltar que as variáveis  $c_s$  e  $c_w$  podem ser determinadas a partir dos ensaios de adsorção mencionados na seção 2.2.1.

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \quad (15)$$

Em que:

$R$  = fator de retardamento da pluma contaminante [adimensional].

Tratando-se do transporte difusivo em solos com solutos reativos, é comum o emprego de um coeficiente de difusão que considere o transporte do soluto na pluma contaminante, incluindo a influência do potencial sortivo do solo. (ROWE, 2001). Desse modo, a Equação (14) pode ser simplificada para a expressão reproduzida pela Equação 16.

$$D_p^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (16)$$

Em que:

$D_p^*$  = coeficiente de difusão da pluma contaminante [ $L^2T^{-1}$ ].

Quando o fluxo de massa no solo é unicamente difusivo, caracterizando a difusão pura, o fator de retardamento reflete toda a influência do retardo entre o fluxo por difusão da pluma e aquele que seria desenvolvido caso não houvesse os efeitos da sorção do solo. (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018). Para essa situação, o coeficiente de difusão da pluma pode ser definido de acordo com a Equação 17.

$$D_p^* = \frac{D^*}{R} \quad (17)$$

## 2.4 ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA

O transporte difusivo pode ser estudado separadamente do fluxo advectivo-dispersivo por meio de ensaios denominados de difusão pura. As condições estabelecidas nesses ensaios não permitem o desenvolvimento de velocidade de percolação do fluido, resultando no fluxo de massa ocorre unicamente por difusão. Rowe *et al.* (1988) propuseram alguns ensaios envolvendo o transporte de contaminantes, entre os quais está o ensaio de difusão pura pelo método do reservatório único. Esse método tem sido o mais comumente adotado para o estudo do transporte difusivo em solos compactados.

A execução do ensaio de difusão pura com o método do reservatório único consiste em deixar uma solução contaminante diretamente em contato com um solo compactado e saturado. Ao longo do tempo, haverá uma migração dos íons do soluto partindo do meio mais concentrado (solução contaminante) para o menos concentrado (água intersticial do solo), caracterizando o fluxo de massa por difusão. O ensaio é realizado no interior de uma célula de difusão, cujo modelo foi inicialmente proposto por Barone *et al.* (1989). É importante que a estanqueidade da célula seja garantida para evitar a formação de um gradiente hidráulico e conseqüente desenvolvimento de um fluxo advectivo no solo.

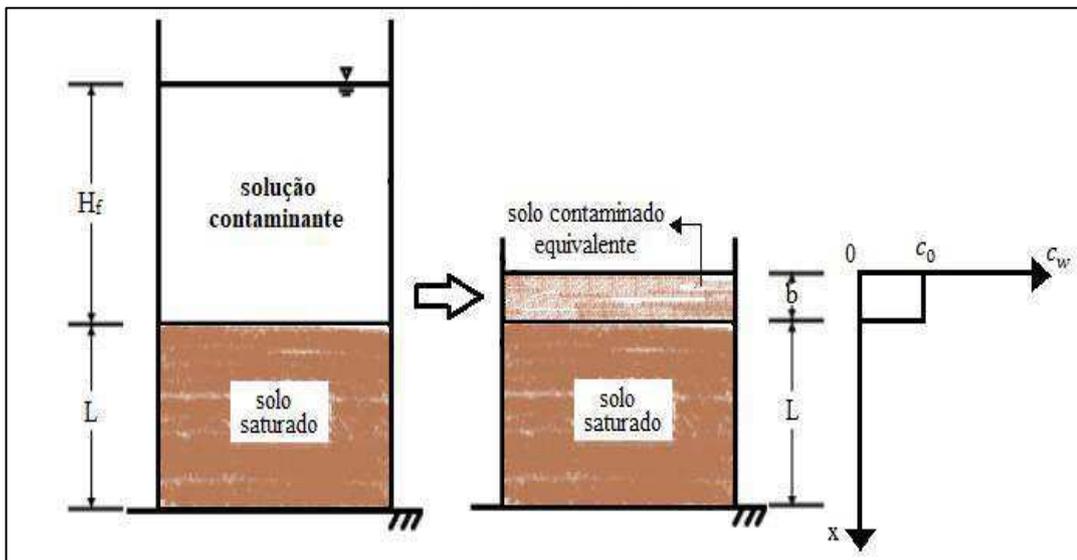
Valores da concentração do soluto na solução do reservatório da célula podem ser quantificados periodicamente a partir da coleta de pequenas amostras da solução, permitindo constatar o decaimento da concentração ao longo do tempo. Também é possível, ao fim do ensaio, seccionar o solo em camadas e quantificar a concentração do soluto na água intersticial, possibilitando analisar a retenção do contaminante pelas camadas de solo.

Os dados de monitoramento do ensaio podem ser utilizados para determinar do coeficiente de difusão do solo com o emprego de soluções matemáticas do transporte de contaminantes. Paz (2015) desenvolveu uma solução da segunda lei de Fick denominada de solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE). Essa solução tem se mostrado bastante atrativa devido a boa aplicabilidade no tratamento de dados de ensaios de difusão obtidos por Boscov (1997), Ritter (1998), Gurjão (2005) e Silveira (2015).

#### 2.4.1 Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE)

A denominação dada para essa solução está relacionada com uma equivalência estabelecida entre a solução contaminante do reservatório da célula de difusão com uma determinada espessura de solo contaminado, conforme apresenta a Figura 4.

Figura 4 – Representação do modelo proposto pela solução da CCE considerando o instante inicial do ensaio de difusão.



Fonte: Adaptado de Paz (2015).

De acordo com a Figura 4, a espessura de solo, definida como “ $b$ ”, deve apresentar uma resistência à difusão equivalente à observada na solução de altura “ $H_f$ ” no reservatório. Como a difusão é mais lenta em solos, quando comparada com uma solução livre, a espessura “ $b$ ”

deve ser bem menor que a altura “ $H_f$ ”, podendo assumir valores da ordem de  $10^{-3}$  m. A Figura 4 ainda mostra que, no início do ensaio, a concentração do soluto no solo contaminado é igual à concentração inicial na solução contaminante, sendo nula para corpo de prova.

Tentando representar as verdadeiras condições do ensaio de difusão pura, a solução da CCE considera a condição de um domínio finito. Logo, a variação da posição “ $x$ ” no espaço compreende o intervalo de 0 a  $b + L$ , enquanto que o tempo varia de 0 a infinito. As condições do ensaio indicam, portanto, que não há fluxo difusivo pela base do corpo de prova, além de que o fluxo ocorre somente no sentido do solo contaminado equivalente em direção ao corpo de prova. Convém destacar, ainda, que a massa de soluto disponível para o fluxo está limitada àquela que foi inserida no instante inicial do ensaio, não havendo adição posterior de contaminante no reservatório da célula. A Tabela 3 sintetiza, por meio de expressões matemáticas, as condições iniciais e de contorno previstas pela solução da CCE.

Tabela 3 – Condições iniciais e de contorno da solução da CCE.

Condições consideradas	Expressões matemáticas
Inicial	$c_w(x, t = 0) = c_0 u(b - x) u(x)$ <p>em que: <math>u(a) = \begin{cases} 0, &amp; \text{caso } a &lt; 0 \\ 1, &amp; \text{caso } a \geq 0 \end{cases}</math></p>
De contorno	$J_D(x = L + b, t > 0) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c_w(x = L + b, t > 0)}{\partial x} = 0$ $J_D(x = 0, t > 0) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c_w(x = 0, t > 0)}{\partial x} = 0$

Fonte: Adaptado de Paz (2015).

$J_D$  = fluxo difusivo

A partir da Equação 16, que define o fluxo difusivo de transporte de contaminantes, Paz (2015), fazendo uso da transformada de Laplace e da transformada finita do cosseno de Fourier, descreve a dedução da solução da CCE aplicando as condições iniciais e de contorno apresentadas na Tabela 3. O autor obteve como solução final a expressão que está reproduzida pela Equação 18.

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \frac{b}{L + b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{1}{m'} \sin\left(\frac{b m' \pi}{L + b}\right) \cos\left(\frac{m' \pi x}{L + b}\right) \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m' \pi}{L + b}\right)^2 t\right) \quad (18)$$

Em que:

$L$  = altura do corpo de prova, conforme a Figura X;

- b = espessura equivalente de solo contaminado, conforme a Figura X;  
 x = posição correspondente à concentração  $c_w$ , conforme a Figura X;  
 t = intervalo de tempo em que foi observada a concentração  $c_w$ ;  
 m' = número de termos da série.

A solução da equação da CCE, utilizando os dados de concentração e tempo obtidos dos ensaios de difusão pura, envolve complexos cálculos matemáticos e, portanto, necessita do uso de *softwares* específicos. Discussões sobre a quantidade dos termos da série são importantes para o melhor desenvolvimento da solução pelos *softwares*, e podem ser consultadas com maior profundidade em Paz (2015).

## 2.5 LINERS DE BASE DE ATERROS SANITÁRIOS

Toda a estrutura envolvida na construção de um aterro sanitário representa um avanço considerável do ponto de vista ambiental, quando comparado com as práticas de disposição de resíduos em lixões e aterros controlados. Nestes locais, como não há provimento de sistemas de coleta e tratamento dos subprodutos líquidos e gasosos, constituem-se como potenciais fontes de contaminação para o ar, os solos subjacentes e, conseqüentemente, para os mananciais superficiais e subterrâneos próximos. Contudo, os próprios aterros sanitários não podem ser considerados plenamente isentos desses tipos de contaminação. (LEME e MIGUEL, 2018).

Em aterros sanitários, o isolamento dos resíduos é realizado a partir das chamadas *liners*, que são camadas de revestimento impermeabilizante responsáveis por impedir a passagem de lixiviado aos solos subjacentes (*liners* de base), com também de vedar o escape de gases e a entrada de líquidos pela superfície do aterro (*liners* de cobertura). (SARSBY, 2013). Segundo Boscov 2008, essas *liners* podem ser confeccionadas utilizando geossintéticos, solos argilosos compactados, misturas de solos e diferentes compostos, e até mesmo a combinação de solos e geossintéticos.

O bom desempenho impermeabilizante das *liners* de base de aterros sanitários ( $k \leq 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ ), aliado com um eficiente sistema de coleta de lixiviado, contribuem para a diminuição do gradiente hidráulico no sistema. Como resultado disso, as velocidades advectivas tornam-se muito baixas, de modo que o transporte por advecção e a dispersão mecânica exercem pouca influência na migração de contaminantes. A difusão torna-se, portanto, o tipo de transporte predominante nessas *liners*. (SHACKELFORD, 2014).

Considerando a migração de lixiviado pelas *liners* de base dos aterros sanitários, os metais pesados constituem um dos principais contaminantes com potencial risco de toxicidade,

podendo representar riscos de atingirem concentrações acima das permissíveis nos corpos hídricos subterrâneos e superficiais. O Ni, Pb e Zn são alguns desses metais com maior incidência em lixiviado de aterros sanitários, cujas concentrações em corpos hídricos são monitoradas pelas agências nacionais e internacionais de meio ambiente. Por serem objeto de estudo deste trabalho, algumas considerações importantes a respeito desses metais estão descritas na sequência.

### **i) Níquel (Ni)**

Esse metal é um elemento de transição da tabela periódica que possui número atômico 28 e massa atômica de 58,69 u. Em termos de peso, o Ni é o vigésimo segundo elemento em maior abundância na crosta terrestre, podendo ser identificado, em condições naturais, nas concentrações de 3 a 1000mg/kg em solos e de 2 a 10µg/L em águas doces. Os estados de oxidação desse metal variam de Ni<sup>0</sup> a Ni<sup>4+</sup>, mas a maior ocorrência e estabilidade é observada para Ni<sup>2+</sup> na maioria dos seus complexos. (MOORE, 1991; WHO, 1991).

Os principais minérios de Ni estão na forma de sulfetos, geralmente associados ao ferro e cobre, e de depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxicos. Destaca-se a pentlandita, (FeNi<sub>9</sub>)S<sub>8</sub>, como o minério mais importante, e em menor relevância comercial estão a millerita (NiS), nicolita (NiAs) e pirica arsenical de níquel (NiAsS), entre outros (MOORE, 1991; LEE, 1999).

O Ni possui larga aplicação na indústria em virtude de características como alta resistência a corrosão, alta resistência mecânica e durabilidade, aparência agradável, boa condutividade térmica e elétrica e capacidade de liga (MOORE, 1991; ALBERTI *et al*, 2015). A exposição constante ao Ni, assim como sua ingestão em quantidades excessivas, pode ocasionar malefícios à saúde humana devido a toxicidade do metal. Dentre esses principais malefícios estão incluídas alergias, irritações na pele, náuseas e os problemas renais e cardiovasculares. Além disso, estudos também demonstram que a ingestão elevada de Ni no organismo humano contribui para a produção de radicais livres, favorecendo o desenvolvimento de processos cancerígenos. (NICKEL INSTITUTE, 2018; JIANG *et al.*, 2020).

### **ii) Chumbo (Pb)**

Com número atômico 82 e massa atômica de 207,2 u, o Pb é um metal bastante comum na crosta terrestre, podendo ser encontrado em mais de 200 tipos de minérios, dentre os quais

destacam-se a galena (PbS), a anglesita (PbSO<sub>4</sub>) e a cerussita (PbCO<sub>3</sub>) como os de maior importância (MOORE, 1991). Normalmente a concentração média desse metal varia de 10 e 70 mg/kg em solos e fica em torno de 0,02 µg/L em águas doces (WHO, 1995). A forma iônica mais estável e de maior ocorrência do Pb é o Pb<sup>2+</sup>, mas o íon Pb<sup>4+</sup> também pode ser observado em ambientes altamente oxidantes (MOORE, 1991; BAIRD e CANN, 2011).

As aplicações que ocasionam a dispersão descontrolada do Pb têm sido reduzidas, especialmente em países desenvolvidos, contribuindo para a diminuição significativa da concentração do metal em solos, águas e ar (BAIRD e CANN, 2011). Contudo, o Pb ainda está presente em um vasto campo de atividades da indústria, fazendo parte da formação de ligas metálicas, cobertas, baterias, cabos, pigmentos, fundição, munições, entre outros (WHO, 1995).

Ao dissolver-se para sua forma iônica, o Pb representa uma preocupação real para a saúde humana. Por não possuir função fisiológica no organismo, sua ingestão em concentrações acima das permissíveis pode funcionar como um veneno metabólico e provocar efeitos tóxicos severos, como úlceras orais, disfunção renal, hepatite, anemia, tonturas e malformações congênitas (WHO, 1995; BAIRD e CANN, 2011).

### iii) Zinco (Zn)

O Zn apresenta número atômico 30 e massa atômica de 65,38 u, sendo considerado o vigésimo quinto elemento em maior abundância na crosta terrestre. A concentração natural desse metal em solos varia de 10 a 300 mg/kg, enquanto que em águas doces situa-se entre 0,1 a 50 µg/L. Economicamente, o minério de maior interesse associado ao Zn é a esfarelita, ZnS, com destaque também para a smithsonita, ZnCO<sub>3</sub>. (WHO, 2001).

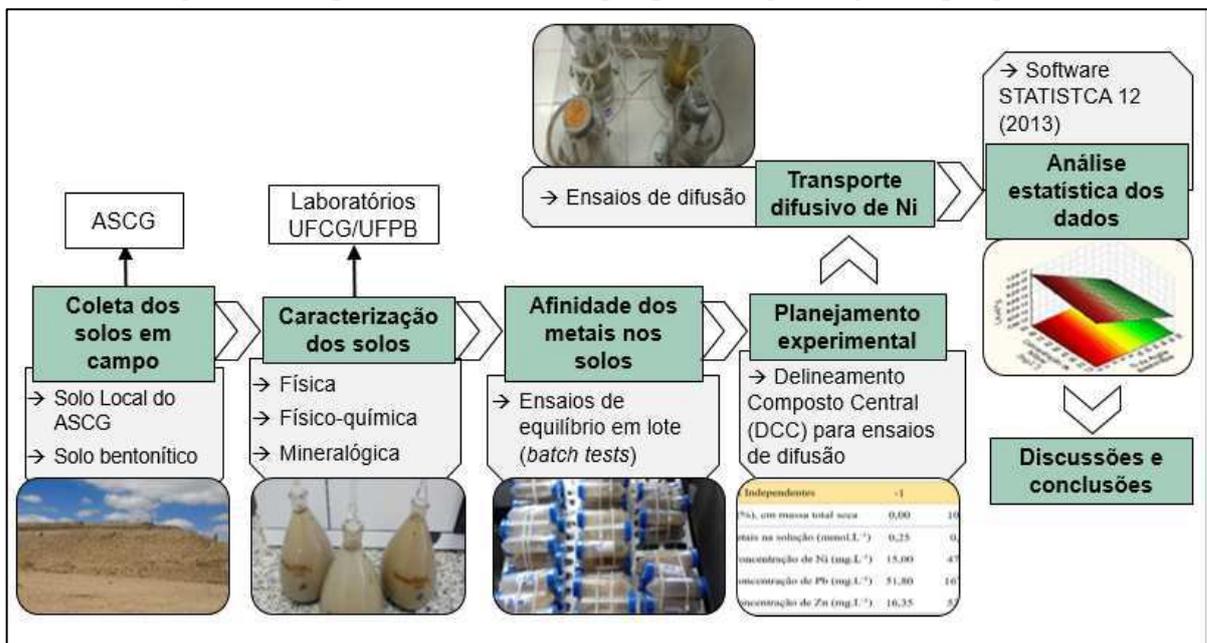
A forma iônica do Zn é apenas divalente, Zn<sup>2+</sup>, podendo ser sujeito a solvatação e tem sua solubilidade dependente do ânion e, principalmente, do pH. A precipitação do metal tende a ocorrer com valores de pH acima de 8. Além disso, o metal é capaz de constituir complexos com uma ampla variedade de ligantes orgânicos. Solos ácidos e solos arenosos com baixo teor orgânico tem capacidade reduzida para adsorção de Zn. (WHO, 2001).

Várias são as formas de aplicação do zinco na indústria, entre as quais destacam-se o uso em processos de galvanização, na produção de ligas metálicas, em fundições de peças e como aditivo de tintas. (LEE, 1999) Apesar de ser um elemento essencial para o metabolismo da maioria dos organismos vivos, ingestões elevadas de zinco podem produzir intoxicações, podendo desencadear sintomas de febre, diarreia e vômito, ou ainda maiores severidades como distúrbios gastrointestinais e a disfunção hepática. (MOORE, 1991).

### 3 METODOLOGIA

As etapas metodológicas desta pesquisa estão sequenciadas conforme apresentado no fluxograma da Figura 5. A pesquisa iniciou-se com a coleta *in situ* dos solos utilizados na confecção das *liners* de base do ASCG, seguiu com os ensaios de caracterização dos solos, realização de ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*), planejamento experimental de ensaios de difusão pura e, por fim, a execução desses ensaios e o tratamento dos dados com ferramentas estatísticas para posteriores discussões e conclusões da pesquisa.

Figura 5 – Sequenciamento das etapas para integralização da pesquisa.



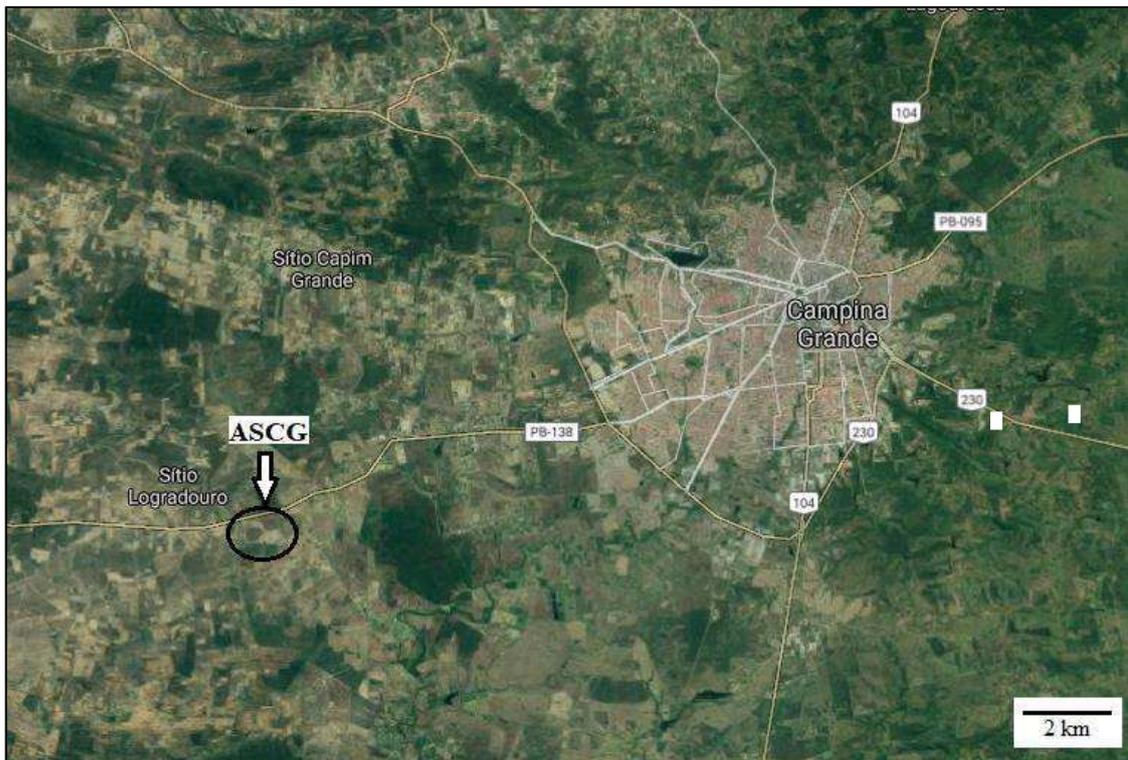
Fonte: Autor.

As atividades experimentais foram realizadas na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no Laboratório de Geotecnia Ambiental (LGA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil (UAEC). A pesquisa também contou com o apoio de laboratórios das Unidades Acadêmicas de Engenharia de Alimentos (UAEALI), Agrícola (UAEA) e de Engenharia de Materiais (UAEMA) da UFCG e do Departamento de Solos e Engenharia Rural (DSER), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), para a realização de ensaios de caracterização físico-química e mineralógica dos solos. A quantificação de alguns metais pesados de interesse desta pesquisa foi realizada em parceria com o Instituto Nacional do Semiárido (INSA), localizado em Campina Grande-PB. Destaca-se, ainda, que esta pesquisa foi desenvolvida com o apoio do grupo de pesquisa intitulado Grupo de Geotecnia Ambiental (GGA) da UAEC/UFCG.

### 3.1 SOLOS DE ESTUDO

Os solos utilizados nesta pesquisa são constituintes das *liners* de base do aterro sanitário localizado no município de Campina Grande-PB, mais especificamente no sítio Logradouro, que pertence ao distrito de Catolé de Boa Vista, estando situado nas coordenadas de 7°16'44''S e 36°00'44''W. A Figura 6 apresenta imagem de satélite da localização geográfica do ASCG.

Figura 6 – Imagem do *Google Maps* da localização geográfica do ASCG.



Fonte: Campina Grande... (2020).

O ASCG está em operação desde julho de 2015 e tem vida útil prevista em projeto de até 25 anos. Cerca de 600 toneladas de resíduos são depositados diariamente no aterro, provenientes de 39 municípios do Estado da Paraíba, com maior contribuição percentual para o município de Campina Grande-PB. Na Figura 7 está uma fotografia aérea obtida por drone do ASCG, com destaque para a primeira macrocélula concluída, com altura de aproximadamente 40 m e base com dimensões de 210m x 210m.

Conforme ilustrado na Figura 7, o ASCG possui quatro lagoas de acumulação de lixiviado, o qual é sujeito à recirculação pelas camadas de cobertura do aterro em períodos não chuvosos. Esse processo de recirculação contribui para acelerar o processo de degradação dos RSU no interior do aterro.

Figura 7 – Imagem aérea do ASCG.



Fonte: GGA (2020)

O ASCG é o primeiro aterro sanitário do nordeste do Brasil confeccionado com *liners* de base envolvendo mistura de solo arenoso, da própria localidade do aterro, com solo bentonítico, aliando uma característica técnica (impermeabilização), ambiental e econômica. A utilização do solo bentonítico no ASCG é justificada pela proximidade com o município de Boa Vista-PB, que abrange a maior reserva de solo bentonítico do Brasil.

A mistura dos solos que compõem as *liners* de base do ASCG consiste em 80% do solo arenoso com 20% do solo bentonítico, com espessura de 30 cm. (ECOTERRA, 2010). Estudos já realizados com esses solos resultaram na seguinte classificação pelo Sistema Único de Classificação de Solos (SUCS): areia siltosa (SM) para o solo arenoso e argila de baixa compressibilidade (CL) para o bentonítico. (SILVA *et al.*, 2020).

Para o desenvolvimento desta pesquisa, considerou-se a utilização dos dois solos empregados nas *liners* de base do ASCG e de misturas entre esses solos com percentuais de 10 e 20% do solo bentonítico. O intuito foi estudar comparativamente o solo arenoso e a mistura de 20% utilizada no aterro quanto ao potencial adsorptivo e transporte difusivo de íons metálicos. Ainda, considerou-se a mistura com percentual médio de 10% de solo bentonítico e seus efeitos

com relação à mistura já aplicada no ASCG, além de simular uma situação de potencial falha do processo de homogeneização dos solos em campo.

Os solos foram coletados em locais de disposição a céu aberto na área do ASCG, fazendo uso de pás, picaretas e sacos plásticos. A forma de disposição dos solos no aterro permitiu que houvesse influência dos agentes do intemperismo, possibilitando possível contaminação do solo bentonítico por partículas externas. Não foi realizada a coleta dos solos diretamente nas jazidas de origem, pois o intuito da pesquisa foi estudar os solos na condição mais próxima em que eles foram aplicados como *liners*.

As amostras de solos coletadas foram transportadas ao LGA da UAEC/UFCG, onde foram deixadas secando ao ar livre. Após a secagem, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas para a obtenção de amostras representativas dos solos e consequente realização dos ensaios de caracterização.

Visando uma melhor praticidade na escrita deste trabalho, as misturas dos solos serão representadas pelos códigos indicados na Tabela 4. A definição dos códigos M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> baseia-se no percentual do solo bentonítico utilizado em cada mistura, decidindo-se omitir o zero para maior simplicidade de identificação. O solo arenoso, por sua vez, será mencionado daqui em diante como solo local do ASCG, ou simplesmente solo local, como forma de evitar sua associação a um solo puramente arenoso.

Tabela 4 – Códigos de identificação das misturas de solos utilizadas.

Mistura	Código
10% do solo bentonítico + 90% do solo local	M <sub>1</sub>
20% do solo bentonítico + 80% do solo local	M <sub>2</sub>

Fonte: Autor.

As misturas de 10 e 20% de solo bentonítico foram preparadas em laboratório considerando a massa total seca dos solos. Para uma determinada quantidade de solo bentonítico foi calculada a respectiva quantidade de solo local necessária para cada mistura, envolvendo a conversão da massa de solo no estado natural (úmido) para a massa seca a partir da umidade higroscópica dos solos, conforme reproduzido pela Equação 19.

$$m_a = R * m_b \left( \frac{100 + w_a}{100 + w_b} \right) \quad (19)$$

Em que:

$m_a$ : massa de solo local, em g;

$m_b$ : massa de solo bentonítico, em g;

$w_a$ : umidade higroscópica do solo local, em %;

$w_b$ : umidade higroscópica do solo bentonítico, em %;

R: razão entre os percentuais de solo local e de solo bentonítico da mistura.

### 3.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Os solos (local e bentonítico) e as misturas  $M_1$  e  $M_2$  foram submetidos aos ensaios de caracterização geotécnica, compactação e condutividade hidráulica, além de análises físico-químicas, conforme metodologias apresentadas na Tabela 5. Para a realização dos ensaios geotécnicos, as amostras de solos e respectivas misturas foram inicialmente preparadas seguindo as recomendações da NBR 6457. (ABNT, 2016).

Tabela 5 – Metodologias empregadas nas análises dos solos.

Análise	Ensaio	Normativa
Geotécnica	Massa específica dos grãos	NBR 6458/2016
	Granulometria	NBR 7181/2016
	LL <sup>1</sup>	NBR 6459/2016
	LP <sup>2</sup>	NBR 7180/2016
	Compactação (Proctor Normal)	NBR 7182/2016
	Condutividade hidráulica (carga variável – direção vertical)	NBR 14545/2000
Físico-química	CTC <sup>3</sup>	
	Complexo Sortivo	
	Matéria Orgânica	EMBRAPA (2017)
	pH em H <sub>2</sub> O	
	pH em KCl	

Fonte: Autor.

<sup>1</sup>: Limite de liquidez; <sup>2</sup> Limite de plasticidade; <sup>3</sup> Capacidade de troca catiônica.

Realizou-se também a análise mineralógica para os solos local e bentonítico por meio das técnicas de fluorescência de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX), utilizando uma pequena fração dos solos passante na peneira de 75  $\mu$ m de abertura. A análise de EDX visou

quantificar os óxidos presentes nos solos e foi realizada no equipamento da marca *Shimadzu*, modelo EDX-720.

A análise de DRX, por sua vez, foi capaz de identificar qualitativamente os minerais presentes nos solos e foi desenvolvida com equipamento da marca *Shimadzu*, modelo XRD-6000. Tanto a análise de EDX como a de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

### 3.4 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Também conhecido como *batch test*, o ensaio de equilíbrio em lote tem o objetivo de determinar a capacidade adsorptiva do solo a determinados contaminantes em um ambiente de intensa agitação solo-solução, sendo importante para avaliar a aplicabilidade do solo como barreira mitigadora de plumas contaminantes.

Os ensaios de equilíbrio em lote foram desenvolvidos a fim de determinar a adsorção de metais pesados no solo local e nas misturas  $M_1$  e  $M_2$ , possibilitando a comparação dos efeitos que a adição do solo bentonítico promoveu no comportamento adsorptivo das misturas. Para a realização desses ensaios foram separadas pequenas amostras do solo local e das misturas, as quais foram destorroadas e passadas na peneira de abertura de malha de 2 mm.

#### 3.4.1 Preparação das Soluções Contaminantes

Inicialmente foram preparadas as soluções contaminantes multiespécie com os seguintes metais pesados como solutos: níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Utilizou-se como reagente os sais de nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2$ ), de chumbo ( $Pb(NO_3)_2$ ) e de zinco ( $Zn(NO_3)_2$ ) e, como solvente, a água destilada.

A escolha dos metais Ni, Pb e Zn é justificada por esses metais serem uns dos mais incidentes em lixiviados de aterros sanitários, além de estarem presentes no plano de monitoramento de metais pesados do lixiviado produzido pelo ASCG. Além disso, esses metais têm suas concentrações monitoradas pelas normativas ambientais de águas superficiais e subterrâneas (CONAMA, 2005; 2008; 2009). Também foi considerada para a escolha do Ni, Pb e Zn a própria disponibilidade dos respectivos sais de nitrato em laboratório, como também da possibilidade de quantificação desses metais no equipamento de espectrofotometria de absorção atômica.

Foram consideradas cinco faixas de concentrações para os ensaios de equilíbrio em lote, cujos valores estipulados para os metais em cada solução contaminante estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações dos metais nos ensaios de equilíbrio em lote.

<b>Faixas de concentrações</b>	<b>Ni, Pb e Zn (mmol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ni (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pb (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
1°	0,17	10	36	11
2°	0,85	50	177	56
3°	2,55	150	530	167
4°	4,25	250	882	278
5°	5,96	350	1235	390

Fonte: Autor.

As faixas de concentração dos metais definidas para os ensaios de equilíbrio em lote são superiores às concentrações comumente observadas em lixiviados reais de aterros sanitários. Contudo, essa majoração é necessária para garantir a precisão e exatidão das quantificações dos metais pelo método de espectrofotometria de absorção atômica, que foi o método disponível para a realização das análises. Soma-se a isso a possibilidade de obter um comportamento adsorptivo para um amplo intervalo de concentração dos metais.

Considerando as concentrações máximas de metais permitidas em águas subterrâneas, para fins de consumo humano, conforme previsto na Resolução n° 396 do CONAMA, os valores correspondentes à primeira faixa de concentração (mg.L<sup>-1</sup>) dos metais Ni, Pb e Zn nos ensaios de equilíbrio em lote foram majorados 500, 3.600 e 2,2 vezes, respectivamente. A diferença entre os coeficientes de majoração é devido à escolha por concentrações molares (mmol.L<sup>-1</sup>) dos metais similares para cada faixa de concentração do ensaio. O Ni foi tomado como referência para a definição das faixas de concentração molar, pois esse mesmo metal foi objeto de análise nos ensaios de difusão.

Cabe destacar que os metais Ni e Zn estão inseridos no mesmo período da tabela periódica (4° período) e, portanto, possuem massas molares próximas: 58,7 e 65,4 g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. O Pb, por sua vez, está localizado mais abaixo da tabela (6° período), apresentando uma massa molar bem mais alta (207,2 g.mol<sup>-1</sup>). Logo, a opção por considerar a concentração dos metais em termos de concentração molar (mmol.L<sup>-1</sup>) é útil para evitar a tendência de uma competitividade de íons influenciada pelos efeitos da massa dos metais.

As soluções contaminantes foram preparadas a partir dos sais de nitratos e as respectivas massas de cada metal foram obtidas por meio de cálculos estequiométricos. Inicialmente foram preparadas, em balões volumétricos de 1 L, soluções com concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  para o Ni e o Zn, e de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  para o Pb. Em seguida foram realizadas as diluições em balões volumétricos de 0,5 L para obter as soluções contaminantes das cinco faixas de concentrações dos ensaios de equilíbrio em lote. Essas diluições foram feitas a partir da retirada de um determinado volume da solução de cada metal armazenada nos balões de 1 L, sendo o volume calculado a partir da lei de conservação de massa. Por fim, de cada balão de 0,5 L foram extraídas frações de 25 mL, as quais foram inseridas em tubos *Falcon* com capacidade de 50 mL para a realização dos ensaios de equilíbrio em lote.

Os valores de concentrações presentes na Tabela 6 são estipulados porque alguns fatores podem levar a diminuição da concentração do metal disponível para os ensaios. Entre tais fatores podem-se citar eventuais imprecisões nas diluições químicas e a presença de impurezas nos reagentes, além de que as próprias paredes internas dos recipientes podem adsorver alguma fração de metal. Em virtude disso, foram realizados testes em branco visando determinar as reais concentrações dos metais disponíveis nas soluções. Para cada tubo com solução contaminante, procedeu-se com o registro dos valores de pH utilizando o medidor mPA210 da marca MS Tecnocon.

### 3.4.2 Descrição do Ensaio de Equilíbrio em Lote

Os ensaios de equilíbrio em lote foram desenvolvidos em laboratório da UAEA/UFMG seguindo as diretrizes da norma D4646. (ASTM, 2016), fazendo uso da proporção solo-solução de 1:25, ou seja, 1 g de solo seco para 25 mL de solução contaminante.

O solo local e as misturas  $M_1$  e  $M_2$  foram pesados considerando a massa do material úmido equivalente a 1g de material seco e, em seguida, inseridos em tubos *Falcon* junto com a solução contaminante de 25 mL referente a cada ponto experimental. As suspensões solo-solução foram submetidas à agitação de 100 rpm na mesa agitadora Orbital, modelo SL 180 da Solab, conforme apresenta a Figura 8. A agitação procedeu até atingir a concentração de equilíbrio do soluto em um período estipulado de 24 horas, com temperatura ambiente controlada em  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

As frações líquida e sólida de cada suspensão foram separadas utilizando uma centrífuga modelo NT 815 da Novatecnica, com raio de 9,5 cm, a 3000 rpm durante 15 min. Cada solução sobrenadante foi transportada para novos tubos *Falcon* utilizando papéis filtro da marca *Qualy*

de abertura dos poros de 14  $\mu\text{m}$  e espessura de 205  $\mu\text{m}$ , como forma de evitar o carreamento de partículas de solo para o interior dos tubos. As soluções foram conservadas a 5°C para posterior quantificação da concentração de equilíbrio de cada metal no espectrofotômetro de absorção atômica à chama modelo AA 240FS da *Agilent*.

Figura 8 – Agitação dos tubos *Falcon* na mesa agitadora.



Fonte: Autor.

### 3.4.3 Isotermas de Adsorção

O comportamento do solo local e das misturas  $M_1$  e  $M_2$  com relação aos metais estudados foi analisado a partir das isotermas de adsorção, que são curvas que refletem a capacidade adsorptiva ( $q$ ) do solo ao metal em função de cada concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) resultante do ensaio. Portanto, cada valor de  $C_e$  resultou em um dado valor de  $q$ , o qual foi determinado a partir da Equação 20.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (20)$$

Em que:

$C_0$  é a concentração do metal, em ( $\text{mmol.L}^{-1}$ ) disponível para o ensaio;

$V$  é o volume da solução contaminante, em L;

$M$  é a massa de solo seco utilizada, em Kg.

As isotermas de adsorção foram plotadas com o auxílio do *software* Excel, versão 2013. Empregou-se as unidades de  $\text{mmol.L}^{-1}$  e  $\text{mmol.kg}^{-1}$  para  $C_e$  e  $q$ , respectivamente, possibilitando

assim uma comparação entre os valores de  $q$  de cada ponto experimental para os metais estudados, já que as concentrações iniciais desses metais foram equivalentes em termos de  $\text{mmol.L}^{-1}$ .

Uma das formas de investigar o potencial do solo local e das misturas  $M_1$  e  $M_2$  em adsorver íons metálicos em solução, tornando-a menos contaminante, foi por meio da determinação da eficiência de adsorção (EA), que é um valor percentual calculado através da Equação 21.

$$EA = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (21)$$

A sequência de seletividade dos metais no solo local e das respectivas misturas foi analisada considerando o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) e o coeficiente de distribuição médio ( $K_{d,\text{médio}}$ ), os quais foram obtidos fazendo uso das Equações 22 e 23, respectivamente.

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad (22)$$

$$K_{d,\text{médio}} = \frac{\sum_{i=1}^n K_{d,i}}{n} \quad (23)$$

Em que:

$n$  = número de pontos experimentais plotados na isoterma do metal.

Foi determinado, ainda, o coeficiente de distribuição conjunto ( $K_{d\Sigma sp}$ ) como forma de indicar a ordem de afinidade dos solos aos metais de estudo. (KAPLAN *et al.*, 1995). O cálculo desse coeficiente engloba a razão entre os somatórios das capacidades adsorptivas e das concentrações de equilíbrio de todos os metais analisados, podendo ser determinado mediante a Equação 24.

$$K_{d\Sigma sp} = \frac{\sum q}{\sum C_e} \quad (24)$$

Embora os coeficientes  $K_{d,\text{médio}}$  e  $K_{d\Sigma sp}$  tenham sido empregados por vários autores na determinação da sequência de seletividade de metais em solos, não é considerada adequada a aplicação desses coeficientes para fins de modelagem de processos adsorptivos nos solos, assim como não foi este o propósito desta pesquisa.

### 3.5 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO

O ensaio difusão pura, assim conhecido por ser um ensaio no qual só ocorre o mecanismo de transporte difusivo, foi realizado com base na concepção de um planejamento experimental. Buscou-se analisar o comportamento difusivo do metal em corpos-de-prova compactados com o solo local e as misturas  $M_1$  e  $M_2$ , simulando *liners* de base de aterros sanitários, e utilizando diferentes níveis de concentração para as soluções contaminantes com os metais Ni, Pb e Zn.

Decidiu-se por analisar exclusivamente a difusão do Ni porque esse metal apresentou concentração acima da permissível em testes de lixiviação de resíduos do município de Campina Grande-PB, conforme relatado por Silva *et al.* (2015). Além disso, estudo desenvolvido por Silva (2018) apontou o Ni com maior mobilidade do que o Pb nos solos empregados nas *liners* de base do ASCG, considerando ensaios de equilíbrio em lote com soluções uniespécie.

Considerou-se, ainda, que a determinação das concentrações de Ni nos ensaios de difusão seria mais viável de ser realizada em razão da disponibilidade da instrumentação de análise no LGA/UFCG, especificamente do espectrofotômetro de absorção atômica e os acessórios necessários para análise, como lâmpada e solução padrão.

De acordo com a Resolução n° 396 CONAMA (2008), o Ni apresenta valor máximo de concentração permitida em águas subterrâneas, para fins de consumo humano, bem inferior ao Zn, mas levemente superior ao Pb, conforme apresentado na Tabela 7. Considerando a migração desses metais pelas *liners* de base de aterros sanitários, e a maior mobilidade esperada do Ni quando comparado ao Pb, torna-se mais provável que o Ni seja o metal mais suscetível para exceder o limite máximo de concentração previsto pela citada Resolução.

Tabela 7 – Valores máximos permitidos (VMP) de metais em águas subterrâneas para fins de consumo humano.

<b>Metal</b>	<b>Unidade</b>	<b>VMP</b>
Ni	mg.L <sup>-1</sup>	0,020
Pb		0,010
Zn		5,000

Fonte: CONAMA, 2008.

### 3.5.1 Planejamento Experimental

Os ensaios de difusão foram realizados a partir de um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC) elaborado com auxílio do *software Statistica* versão 12.0 da *StatSoft*. Considerou-se no planejamento duas variáveis independentes, cada qual com seus níveis mínimo e máximo de quantificação, bem como os respectivos níveis intermediários, que foram utilizados para a análise dos pontos centrais em triplicata.

As variáveis independentes utilizadas no planejamento foram o percentual do solo bentonítico e a concentração dos metais na solução contaminante, enquanto que a única variável dependente determinada para cada ensaio foi o coeficiente de difusão do Ni. A Tabela 8 apresenta os níveis de quantificação considerados para as variáveis independentes. O nível mínimo foi representado por -1, o máximo por +1 e o nível intermediário por 0.

Tabela 8 – Níveis mínimo, intermediário e máximo das variáveis independentes do planejamento por DCC dos ensaios de difusão.

Variáveis Independentes	-1	0	+1
adição de solo bentonítico (%), em massa total seca	0,00	10,00	20,00
concentração dos metais na solução (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,25	0,81	1,36
➔ Concentração de Ni (mg.L <sup>-1</sup> )	15,00	47,50	80,00
➔ Concentração de Pb (mg.L <sup>-1</sup> )	51,80	167,83	281,79
➔ Concentração de Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	16,35	52,97	88,94

Fonte: Autor.

Os percentuais do solo bentonítico presentes na Tabela 8 foram os mesmos empregados nos ensaios de equilíbrio em lote, objetivando-se entender o efeito que a adição desse solo reflete na difusão do Ni. Considerou-se proporções que variam desde aquela utilizada na camada de base do ASCG, que é de 20% de solo bentonítico, até a ausência desse solo na composição, incluindo um ponto intermediário, de modo a simular situações nas quais a confecção da mistura no ASCG pode não ter sido bem executada, sendo possivelmente mais suscetível ao transporte difusivo de metais.

Com relação às concentrações dos metais na solução, fez-se necessário majorar os valores comumente observados na literatura para concentração de metais em lixiviados de aterros. Esse aumento ocorre devido ao limite mínimo de quantificação pelo equipamento de espectrofotometria de absorção atômica. Logo, as concentrações de Ni variaram de um valor

mínimo de 15 mg.L<sup>-1</sup> até um máximo de 80 mg.L<sup>-1</sup>, com valor intermediário de 47,5 mg.L<sup>-1</sup>, a fim de verificar o efeito que essa variação de concentração provoca na difusão do metal nos solos.

A quantidade total de ensaios de difusão realizados foi determinada conforme a Equação 25, na qual “j” representa o número de variáveis independentes e “pc” o número de pontos centrais considerados no planejamento por DCC.

$$n^{\circ} \text{ de ensaios} = 2^j + pc \quad (25)$$

Portanto, o planejamento experimental com as duas variáveis independentes e com repetição em triplicata do ponto central resultou em um total de sete ensaios, os quais foram delineados conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Sequenciamento dos ensaios de difusão com base no planejamento experimental por DCC.

Identificação dos ensaios	-----Variáveis independentes-----		----Variável dependente----
	Solo bentonítico (%)	Concentração dos metais (mmol.L <sup>-1</sup> )	Coefficiente de difusão do Ni na pluma contaminante
E1	0 (-1)	0,25 (-1)	D <sup>*</sup> <sub>p,1</sub>
E2	0 (-1)	1,36 (+1)	D <sup>*</sup> <sub>p,2</sub>
E3	20 (+1)	0,25 (-1)	D <sup>*</sup> <sub>p,3</sub>
E4	20 (+1)	1,36 (+1)	D <sup>*</sup> <sub>p,4</sub>
E5 (pc)	10 (0)	0,81 (0)	D <sup>*</sup> <sub>p,5</sub>
E6 (pc)	10 (0)	0,81 (0)	D <sup>*</sup> <sub>p,6</sub>
E7 (pc)	10 (0)	0,81 (0)	D <sup>*</sup> <sub>p,7</sub>

Fonte: Autor.

Os ensaios de E1 a E4 representam os cruzamentos de níveis mínimo e máximos de cada variável independente. Já os ensaios de E5 a E7 referem-se aos pontos centrais do planejamento, com repetição em triplicata.

Para cada ensaio de difusão realizado obteve-se como resposta um valor de coeficiente de difusão (D<sup>\*</sup><sub>p</sub>) do Ni na pluma contaminante, o qual refletiu as diferentes condições impostas pelos ensaios. Com as respostas obtidas e o auxílio do *software Statistica* versão 12.0 foi possível realizar a análise do gráfico de Pareto, que indica as variáveis ou combinação delas que mais interferiram no processo, bem como a análise dos gráficos de superfície de resposta para entender os efeitos de cada variável estudada.

### 3.5.2 Célula de Difusão

Os ensaios de difusão foram realizados utilizando o método do reservatório único com variação da concentração da solução contaminante inserida. Confeccionou-se quatro células de difusão para a execução dos sete ensaios previstos pelo planejamento experimental. A metodologia das células foi baseada em Barone *et al.* (1989) e nas adaptações feitas por Boscov (1997). A Figura 9 apresenta uma das células de difusão confeccionadas para esta pesquisa.

Figura 9 – Célula confeccionada para os ensaios de difusão.



Fonte: Autor.

As células de difusão foram confeccionadas com acrílico e são formadas basicamente por duas partes: uma inferior, que é destinada para o preenchimento com o corpo de prova, e a outra superior, que consiste no reservatório no qual é colocada a solução contaminante. As paredes internas da parte inferior da célula foram submetidas a um jateamento de areia com o intuito de evitar a difusão preferencial do soluto pelas paredes de acrílico. Ambas as partes, inferior e superior, são unidas com parafusos e porcas na região dos flanges, além de anéis do tipo *O-Ring* e o uso de silicone para garantir a vedação total entre as partes.

Aplicou-se silicone também na base removível da parte inferior da célula para garantir que não ocorra vazamento de líquido. Uma vez que o líquido consiga escapar pela base da

célula é formado um gradiente hidráulico, o qual permite a existência de um processo de transporte advectivo, contrariando o objetivo do ensaio que é de simular apenas a difusão.

A solução contaminante inserida em contato com o solo é homogeneizada por meio de uma pá giratória acoplada a um motor de 5 rpm, fixados na tampa da célula. Essa homogeneização assegura que a concentração de íons seja a mesma ao longo de toda a altura da solução contaminante, além de garantir a solubilização dos metais, evitando-se o fenômeno da precipitação. Para evitar a evaporação da solução, a parte superior da célula de difusão foi tampada, deixando-se um pequeno orifício destinado a coleta de amostras da solução durante o monitoramento do ensaio.

### 3.5.3 Preparação dos Corpos de Prova

Foram confeccionados corpos-de-prova compactados na umidade ótima da energia do Proctor Normal com o solo local e as misturas  $M_1$  e  $M_2$ . A compactação foi realizada dentro da parte inferior da célula de difusão, adaptando-se uma base de câmara triaxial no lugar da base de acrílico, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 – Célula de difusão com base adaptada para a compactação do solo.



Fonte: Autor.

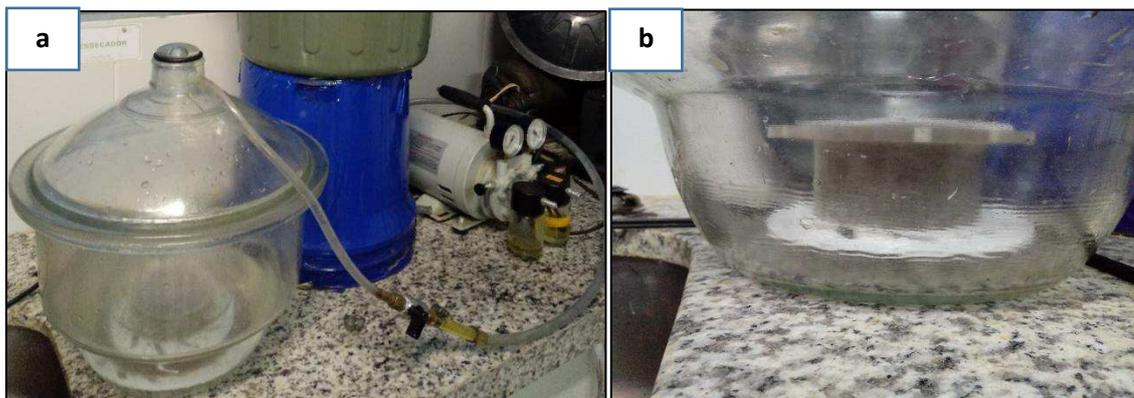
O processo de compactação do corpo de prova na célula de difusão foi realizado com utilização de um soquete de 2,5 kg com altura de queda de 30,5 cm, sendo necessário aplicar

sete golpes por camada para um total de três camadas de solo, de modo a preencher um volume interno de 286 cm<sup>3</sup>. Respeitou-se a energia do Proctor Normal, que corresponde a, aproximadamente, 5,7 kg.cm.cm<sup>-3</sup>. Em seguida procedeu-se com a determinação do grau de compactação, que deve ser de no mínimo 95% para *liners* de base de aterros sanitários. (GONÇALVES e MONTEIRO, 2018).

Os ensaios de difusão foram realizados com o corpo-de-prova na condição saturada. Essa condição foi escolhida por permitir uma maior facilidade de difusão do soluto devido a intercomunicação dos vazios com o meio líquido, sendo mais vulnerável para o soluto contaminar eventuais águas subterrâneas em situações reais de *liners* de aterros sanitários.

A saturação dos corpos-de-prova foi realizada em duas etapas, com metodologia adaptada de Santos (2008). Na primeira etapa, o solo compactado foi inserido dentro de um dessecador e submetido à remoção do ar por meio de uma bomba à vácuo durante 30 min, com pressão máxima de 680 mmHg, conforme apresenta a Figura 11.

Figura 11 – Processo de saturação do corpo de prova.



Fonte: Autor.

a) Expulsão de ar por meio da bomba a vácuo; b) Saturação por capilaridade.

A segunda etapa foi a saturação propriamente dita, que consistiu em deixar o corpo-de-prova, ainda dentro do dessecador, envolto por uma lâmina de água de mesma altura durante 30 min para permitir uma saturação por capilaridade de baixo para cima.

Esse método de saturação foi escolhido após a realização de alguns testes com diferentes intervalos de tempo para cada etapa. Foi verificado que o intervalo de 30 min foi suficiente para permitir a retirada de ar dos vazios do corpo-de-prova, dado seu pequeno volume. Com relação a segunda etapa do processo, verificou-se que intervalos de tempo maiores que 30 min causavam uma notória expansão do corpo-de-prova, o que não era desejado para o início do ensaio de difusão. Já a opção pela saturação por meio da aplicação de pressões foi evitada em

função do carreamento de partículas do solo e da dificuldade de adaptar a célula de difusão no equipamento triflex.

### 3.5.4 Solução Contaminante

Para cada ensaio de difusão foi elaborada uma solução contaminante multiespécie com os metais Ni, Pb e Zn. As soluções foram preparadas com os mesmos sais de nitratos empregados no ensaio de equilíbrio em lote. Utilizou-se balões de 0,5L para diluir, com água destilada, cada sal de nitrato em concentrações de  $1\text{g.L}^{-1}$  do respectivo metal. Em seguida, fazendo uso do princípio de conservação das massas, transferiu-se parte da solução de cada balão para um *Becker*, completando com água destilada até obter um volume de 400 mL de solução multiespécie. Por fim, verificou-se o pH de cada solução.

As concentrações obtidas foram determinadas de acordo com os níveis de concentração de Ni previstos para cada ensaio, conforme o planejamento experimental, de modo que todos os metais apresentaram concentrações equivalentes em  $\text{mmol.L}^{-1}$  em cada solução contaminante.

### 3.5.5 Descrição do Ensaio de Difusão

O ensaio de difusão foi iniciado a partir do momento em que a solução contaminante foi transferida para o reservatório da célula de difusão, ficando em contato direto com a face superior do corpo de prova. A solução foi inserida por meio de um *Becker* com o devido cuidado para não provocar um contato imediato com o solo, sendo despejada lentamente nas paredes da célula. Na sequência, a célula de difusão foi tampada e o motor acionado para permitir a homogeneização da solução contaminante por meio da pá giratória. O volume da solução foi de 400 mL e resultou em uma altura de 6,3 cm no reservatório da parte superior da célula de difusão, considerando a pá imersa.

O monitoramento de cada ensaio foi feito em laboratório climatizado a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e durou 17 dias. No decorrer do monitoramento foram realizadas coletas de amostras da solução contaminante a fim de quantificar o decaimento da concentração do metal ao longo do tempo, uma vez que a difusão ocorre da solução para a água intersticial do solo. Essas coletas foram feitas inserindo uma pequena mangueira no interior do reservatório por meio do orifício localizado na tampa da célula de difusão, utilizando uma seringa para extrair cerca de 3 mL de amostra, conforme mostra a Figura 12. Essas amostras foram armazenadas em tubos *Falcon* e

conservadas em temperatura de 5°C para posterior quantificação no equipamento de espectrofotometria atômica.

Figura 12 – Retirada de amostra da solução do reservatório da célula de difusão.



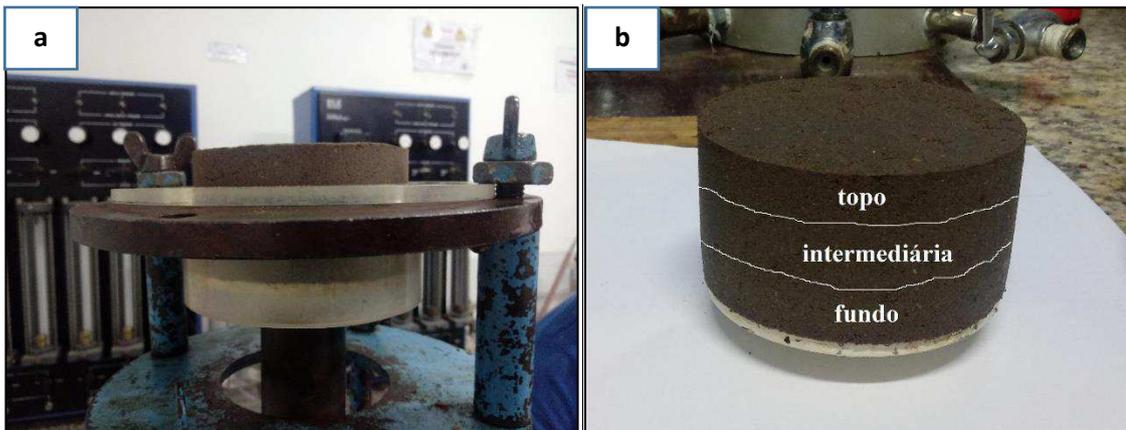
Fonte: Autor.

As coletas de amostra da solução contaminante na célula de difusão foram feitas em intervalos de tempo regulares, de modo que as quatro primeiras coletas foram feitas a cada 24h e as demais a cada 48h, totalizando onze coletas de amostras durante o monitoramento dos ensaios de difusão. A primeira coleta de amostra foi realizada imediatamente após a colocação da solução no reservatório da célula.

### 3.5.6 Fatiamento do Corpo de Prova

Concluído o monitoramento dos ensaios de difusão, retirou-se a solução contaminante do reservatório e verificou-se o pH. Na sequência, a célula de difusão foi desmontada, extraiu-se parcialmente o corpo de prova utilizando um extrator de amostras e, com auxílio de um fio de náilon, fatiou-se o solo na espessura desejada. Cada corpo de prova foi dividido em três partes de aproximadamente 1,5 cm, as quais foram denominadas de camadas de topo, intermediária e fundo. A Figura 13 apresenta a extração do corpo de prova no extrator de amostras e a representação das camadas fatiadas.

Figura 13 – Separação do corpo de prova em camadas.



Fonte: Autor.

a) Extração de cada camada do corpo de prova da célula de difusão; b) Representação das camadas fatiadas do corpo de prova.

De cada parte do corpo de prova foram retiradas três pequenas porções para a determinação do teor de umidade do solo. As demais partes foram armazenadas em sacos plásticos e conservadas em geladeira para posterior quantificação da concentração de Ni disponível na água intersticial do solo. Em situações reais de *liners* de base de aterros sanitários, essa fração líquida do solo pode ser facilmente lixiviada, permitindo que o metal seja transportado em direção às águas superficiais e subterrâneas.

A concentração de Ni na água intersticial de cada parte do corpo de prova foi determinada adaptando a metodologia utilizada por Jesus (2004). Inicialmente retirou-se o equivalente a 15 g de solo seco, calculado em função da umidade do solo, e diluiu em 30 mL de água destilada, descontando-se a água já presente na amostra de solo. Cada suspensão foi submetida a 24h de agitação a 100 rpm e, posteriormente, centrifugada durante 15 min, filtrando-se a fração líquida em tubos *Falcon* e conservando-os em temperatura de 5°C, até que as concentrações de níquel fossem quantificadas.

Devido a diluição imposta, a concentração de Ni medida nas soluções conservadas foi evidentemente menor do que a concentração do metal na água intersticial do corpo de prova, a qual foi determinada por meio da Equação 28.

$$c_{Ni} = c_m \left( \frac{V_{diluído} + V_w}{V_w} \right) \quad (28)$$

Em que:

$c_{Ni}$  = concentração de Ni, em mg.L<sup>-1</sup>, na água intersticial da respectiva camada de solo considerada;

$C_m$  = concentração de Ni, em  $\text{mg.L}^{-1}$ , medida nas soluções conservadas;

$V_{\text{diluído}}$  = volume, em mL, de água adicionada ao solo para a diluição;

$V_w$  = volume, em mL, da água já existente no solo antes da diluição.

Os valores das concentrações de Ni na água intersticial dos corpos de prova foram analisados quanto a retenção do metal em função da profundidade do solo, comparando o comportamento observado em cada ensaio de difusão e identificando as condições que mais favoreceram a retenção do metal nas camadas dos corpos de prova.

### 3.5.7 Determinação do Coeficiente de Difusão

Cada ensaio de difusão resultou em uma tabela de valores de concentração de Ni na solução do reservatório em função da quantidade de dias de monitoramento. Esses valores foram utilizados para a determinação do coeficiente de difusão de Ni pela pluma contaminante no solo, representando as variáveis respostas do planejamento experimental desta pesquisa.

Os coeficientes de difusão foram obtidos fazendo uso da solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE), desenvolvida por Paz (2015), mediante a aplicação da Equação 18 mencionada na seção 2.4.1, solucionando-a com auxílio do comando *NonLinearModelFit* no *software Wolfrang Mathematica* versão 10.2. Os valores encontrados foram utilizados na continuidade da análise estatística pelo planejamento experimental no *software Statistica* versão 12.0.

A escolha pelo uso da solução da CCE para a determinação do coeficiente de difusão do Ni foi devido a praticidade de aplicação e boa representatividade com as condições do ensaio de difusão pura, como também pelos bons ajustes já obtidos na utilização dos dados experimentais de difusão de alguns autores, como Boscov (1997), Ritcher (1998), Gurjão (2005) e Silveira (2015).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção contempla a apresentação dos resultados desta pesquisa com as respectivas discussões referentes às análises dos solos e aos ensaios de equilíbrio em lote e difusão pura realizados.

### 4.1 ANÁLISES DOS SOLOS

Os resultados das análises geotécnica, físico-química e mineralógica dos solos estudados nesta pesquisa foram obtidos a partir dos ensaios descritos na seção 3.3 e são apresentados nas subseções que seguem. Essas análises tornaram possível estabelecer inferências quanto a capacidade de adsorção e o processo difusivo de metais nos solos empregados como *liners* de base de aterros sanitários.

#### 4.1.1 Caracterização e Propriedades Geotécnicas

A Tabela 10 apresenta os resultados da caracterização geotécnica dos solos local e bentonítico, assim como das misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>. Nota-se que, conforme o SUCS, descrito pela norma D2487 (ASTM, 2000), o solo local e as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> foram classificados como areia siltosa (SM), enquanto que o solo bentonítico foi classificado como argila de baixa compressibilidade (CL).

Tabela 10 – Resultados da caracterização geotécnica dos solos e misturas.

Solo / mistura	$\gamma_g$ (kN.m <sup>-3</sup> )	LL	LP	Pedregulho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação SUCS
solo local	26,60	NP		4	68	10	18	SM
solo bentonítico	27,74	82	38	0	43	21	36	CL
M <sub>1</sub>	26,80	22	17	3	58	12	27	SM
M <sub>2</sub>	27,38	24	18	2	54	17	27	SM

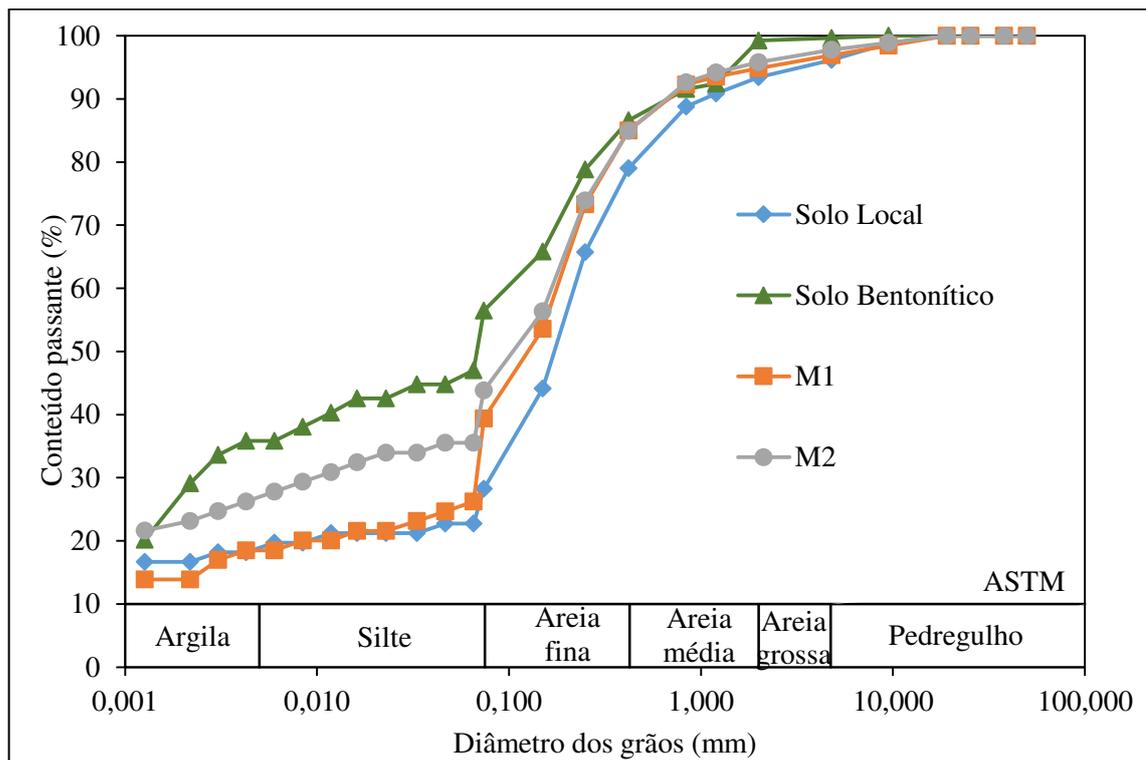
Fonte: Autor.

LL: limite de liquidez; LP: limite de plasticidade; NP: não plástico.

Foi observado um aumento na fração fina (silte + argila) e no Índice de Plasticidade (IP) para a mistura M<sub>2</sub>, quando comparada com a mistura M<sub>1</sub>. Esse aumento sugere uma maior superfície específica das partículas do solo, o que é favorável para elevar a superfície de contato do solo com cátions metálicos de soluções contaminantes.

Os percentuais indicados na Tabela 10 podem ser melhor visualizados por meio das curvas granulométricas dos solos e respectivas misturas reproduzidas na Figura 14, tornando-se fácil perceber que a presença de maiores quantidades do solo bentonítico provoca um aumento no percentual de material passante nas peneiras.

Figura 14 – Curvas granulométricas dos solos e misturas.



Fonte: Autor.

Os resultados dos ensaios de compactação e condutividade hidráulica para o solo local e as misturas  $M_1$  e  $M_2$  estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados de ensaios de compactação e condutividade hidráulica.

Solo / mistura	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ ( $kN.m^{-3}$ )	$W_{\acute{o}tima}$ (%)	$e$	$S$ (%)	$k$ ( $m.s^{-1}$ )
solo local	18,60	13	0,43	80,42	$10^{-6}$
$M_1$	18,20	14	0,47	79,83	$10^{-7}$
$M_2$	17,60	17	0,55	84,63	$10^{-8}$

Fonte: Autor.

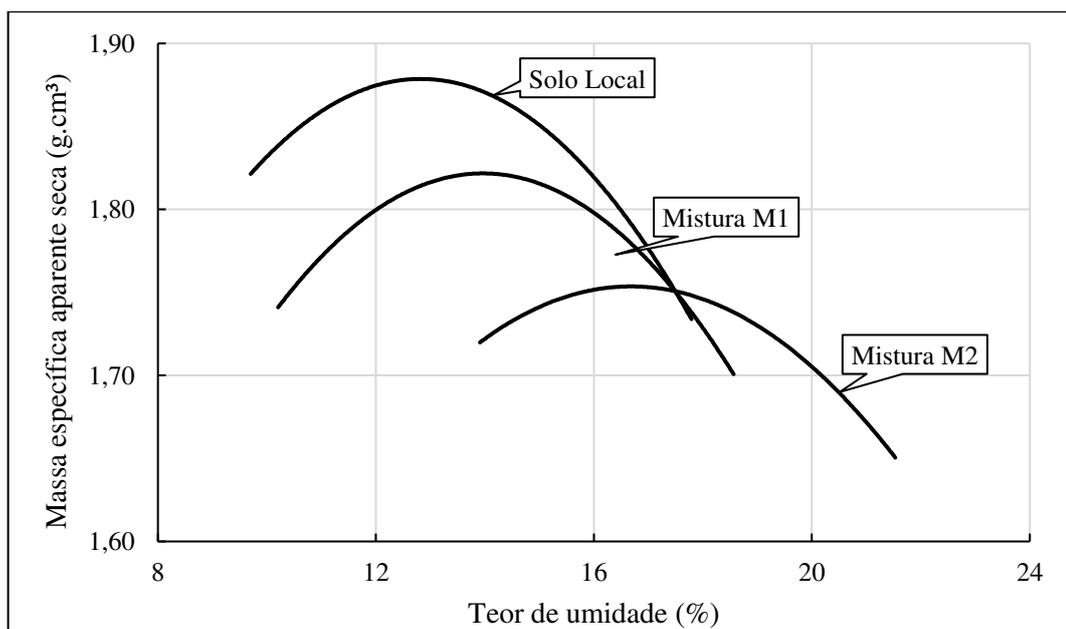
$\gamma_{dm\acute{a}x}$  = massa específica aparente seca máxima;  $W_{\acute{o}tima}$  = umidade ótima;  $e$  = índice de vazios;  $S$  = grau de saturação;  $k$  = coeficiente de condutividade hidráulica.

O solo bentonítico não foi submetido aos ensaios de compactação por não ter sido utilizado individualmente na confecção dos corpos de prova dos ensaios de difusão pura, pois há uma dificuldade natural em sua compactação. Além disso, as *liners* de base de aterro sanitários não são constituídas por totalidade com solo bentonítico, pois sua natureza expansiva pode ser prejudicial para a formação de trincas quando aplicado em excesso nessas barreiras.

De acordo com os dados da Tabela 11, as adições do solo bentonítico nas misturas proporcionaram uma redução nos valores da massa específica aparente seca máxima ( $\gamma_{dm\acute{a}x}$ ), com conseqüente aumento da umidade ótima ( $w_{\acute{o}tima}$ ). As curvas de compactação reproduzidas na Figura 15 explicitam esse comportamento, sendo fácil perceber um deslocamento das curvas para a direita à medida em que o solo bentonítico foi adicionado em maiores proporções nas misturas. Esse fato corrobora com o aspecto granulométrico dos solos observado na Tabela 10, pois a maior quantidade de finos está relacionada com maior capacidade de adsorção das partículas de água. É esperado, portanto, que a compactação envolvendo solos com maior presença de finos exija uma maior quantidade de água para que seja alcançado o máximo valor da massa específica seca. Comportamento semelhante foi observado por Guedoudda et al (2016) em misturas de solos arenosos com bentonita nos percentuais entre 10 e 15%.

Com relação ao grau de saturação dos pontos de umidade ótima, os valores calculados situaram-se praticamente na faixa de 80 a 90%, estando de acordo o intervalo mencionado por Pinto (2006).

Figura 15 – Curvas de compactação do solo local e misturas.



Fonte: Autor.

Observa-se, ainda pela Tabela 11, que os valores obtidos para o índice de vazios nos pontos de umidade ótima aumentaram conforme maiores percentuais de solo bentonítico foram inseridos nas misturas. Isso provavelmente ocorre devido a maior quantidade de água requerida por esse solo no processo de compactação, contribuindo para elevar o volume de vazios. De fato, um aumento na quantidade de finos faz com que seja atraída uma maior quantidade de água pelo solo e, portanto, pode resultar em maiores valores do índice de vazios.

Com relação aos coeficientes de condutividade hidráulica ( $k$ ) mostrados na Tabela 12, nota-se a diminuição de uma ordem de grandeza desses coeficientes para a seguinte sequência de solos: solo local  $< M_1 < M_2$ . Logo, as adições de solo bentonítico contribuíram para dificultar o fluxo hidráulico, uma vez que a considerável fração fina desse solo passou a preencher os espaços vazios deixados pelas partículas maiores predominantes do solo local.

Considerando a aplicação dos solos e respectivas misturas na confecção de *liners* de base de aterros sanitários, os valores dos coeficientes  $k$  obtidos não obedecem à normativa da USEPA (2004), que preconiza valores com ordem de grandeza de  $10^{-9}$  m/s ou menor. Comparando com a norma brasileira NBR 13.896 (ABNT, 1997), que estabelece valores de  $k$  inferiores a  $5 \cdot 10^{-7}$  m/s, as misturas  $M_1$  e  $M_2$  apresentaram coeficientes dentro do intervalo proposto. Contudo, essa norma brasileira já vem sendo pouco aplicada devido ao longínquo tempo de formulação e adoção de critérios geotécnicos menos rigorosos quando comparado com demais normativas internacionais.

#### 4.1.2 Análises Físico-Químicas

As análises do complexo sortivo dos solos e misturas resultaram nos valores indicados pela Tabela 12. Destaca-se, na Tabela 12, o elevado valor da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) total obtido para o solo bentonítico, sendo a maior parcela atribuída à base  $\text{Na}^+$ . De fato, o CTC total é uma das propriedades que mais contribuem para elevar a capacidade adsorviva dos solos a metais pesados, conforme relatam Alleoni *et al.* (2005).

Analisando os dados da Tabela 12, verifica-se, ainda, a completa saturação por bases no solo bentonítico e nas misturas devido à ausência de acidez potencial ( $\text{Al}^{+3} + \text{H}^+$ ), enquanto o solo local apresentou acidez potencial de  $1,15 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ . Segundo Araújo *et al.* (2012), isso pode ser justificado pelo solo local apresentar pH mais baixo, favorecendo a maior presença de íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{H}^+$  adsorvidos nos colóides do solo e, portanto, não disponíveis em solução.

Tabela 12 – Resultados do complexo sortivo dos solos e misturas.

	Solo bentonítico	Solo local	Mistura M <sub>1</sub>	Mistura M <sub>2</sub>
	----- (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) -----			
Ca <sup>+2</sup>	4,58	6,75	6,16	6,02
Mg <sup>+2</sup>	5,38	4,80	3,97	3,81
Na <sup>+</sup>	0,74	24,17	3,03	4,70
K <sup>+</sup>	0,43	0,19	0,35	0,29
Soma de bases trocáveis	11,13	35,91	13,51	14,82
Al <sup>+3</sup>	0,05	0,00	0,00	0,00
CTC efetiva	11,18	35,91	13,51	14,82
H <sup>+</sup>	1,10	0,00	0,00	0,00
Acidez Potencial	1,15	0,00	0,00	0,00
CTC total	12,28	35,91	13,51	14,82
Saturação por bases (%)	90,64	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor.

A Tabela 13 apresenta os demais atributos físico-químicos determinados para os solos e respectivas misturas. As quantidades de matéria orgânica e carbono orgânico foram bem superiores para o solo local em comparação com o bentonítico. Para Silveira *et al.* (2002), a matéria orgânica representa uma fração do solo potencialmente favorável para a adsorção de metais pesados. Com relação ao pH, obteve-se valores de pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> maiores que pH<sub>KCl</sub> tanto nos solos individualmente como nas misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>, de modo que ΔpH (ΔpH = pH<sub>KCl</sub> – pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) foi negativo, enquanto que os valores de PCZ foram todos inferiores aos de pH. Segundo Apeel *et al.* (2003) e Albuquerque *et al.* (2005), essa condição reflete no predomínio de carga líquida negativa nos colóides do solo, favorecendo a adsorção de cátions metálicos.

Tabela 13 – Resultados de atributos físico-químicos dos solos e misturas.

Solo / mistura	Matéria orgânica (g.kg <sup>-1</sup> )	Carbono orgânico (g.kg <sup>-1</sup> )	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	PCZ
			(1:2,5)	(1:2,5)	
Solo local	11,00	6,38	5,63	4,71	3,79
Solo bentonítico	3,99	2,31	9,40	7,68	5,96
Mistura M <sub>1</sub>	10,82	6,28	7,40	6,27	5,14
Mistura M <sub>2</sub>	9,03	5,24	8,30	6,63	4,96

Fonte: Autor.

PCZ: ponto de carga zero (PCZ = 2.pH<sub>KCl</sub> – pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>).

Os valores obtidos e referenciados na Tabela 13 indicam que *liners* com adição de solo bentonítico são capazes de adsorver íons de metais pesados, uma vez que apresentam carga líquida negativa. Portanto, pode-se afirmar que o solo utilizado como *liner* de base no ASCG é eficiente para a retenção de metais, podendo, inclusive, ser utilizado em biorremediação de áreas contaminadas por metais pesados.

#### 4.1.3 Análises Mineralógicas

As quantificações dos principais minerais óxidos constituintes dos solos local e bentonítico estão presentes na Tabela 14. Em ambos os solos os percentuais foram semelhantes, sendo a maior parcela formada por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), seguido dos óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e, em menores percentuais, dos óxidos de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Essa composição de óxidos é típica de solos tropicais, conforme relatado por Costa *et al* (2002). De particular importância na adsorção de íons metálicos pelo solo são os óxidos de ferro e alumínio, especialmente em se tratando da adsorção de íons de chumbo. (LINHARES *et al.*, 2009).

Tabela 14 – Principais minerais óxidos constituintes dos solos.

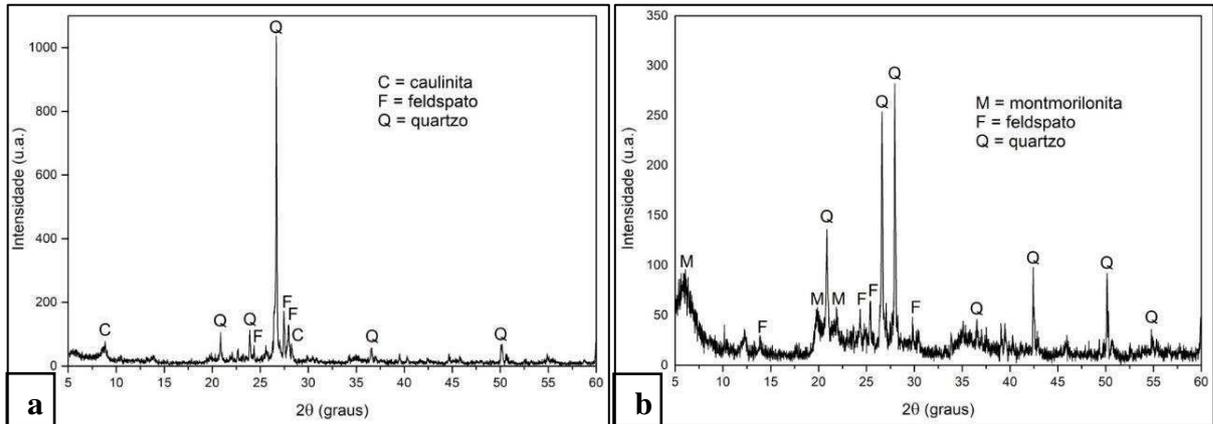
Solo	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$
	----- % -----				
Solo local	61,2	19,6	8,0	4,3	2,4
Solo bentonítico	62,3	21,2	6,7	1,9	2,4

Fonte: Autor.

Com relação aos minerais silicatos, a Figura 16 apresenta os gráficos de difratograma obtidos para os solos local e bentonítico. Para ambos os solos foi constatada maior incidência do mineral quartzo, ocorrendo também picos de feldspato e caulinita para o solo local e, para o bentonítico, picos de feldspato e montmorilonita.

A diferença de comportamento entre os solos local e bentonítico está relacionada, principalmente, aos minerais com estrutura em folhas (caulinita e montmorilonita). De acordo com Massad (2016), valores de superfície específica para montmorilonita podem atingir até  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , enquanto que, para a caulinita, esses valores são em torno de  $10$  a  $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Isso reflete, portanto, que o solo bentonítico apresenta uma maior superfície específica disponível para o contato com os cátions metálicos em solução, podendo resultar em maior quantidade de sítios de adsorção quando comparado com o solo local.

Figura 16 – Gráficos de difratograma de Raios-X.



Fonte: Autor.

a) solo local; b) solo bentonítico.

Deve-se destacar, ainda, que o aumento de minerais montmorilonita em misturas de solos contribui para elevar a capacidade de retenção a metais pesados. Entretanto, as características de pH, temperatura e demais atributos físico-químicos podem mudar transitoriamente o potencial adsorptivo do solo.

#### 4.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Os resultados referentes aos ensaios de equilíbrio em lote envolvem os testes das amostras em branco, as análises de pH nas soluções, os percentuais de remoção de metais nos solos e as isotermas de adsorção dos pontos experimentais. Esse conjunto de resultados permitiu investigar o comportamento adsorptivo dos metais nos solos estudados, tornando possível identificar sequências de afinidade metálica com os solos e compreender as influências de diferentes misturas de solos no processo de adsorção.

##### 4.2.1 Testes das Amostras em Branco

Os testes em branco das soluções contaminantes de cada faixa de concentração do ensaio de equilíbrio em lote indicaram as concentrações constantes na Tabela 15, as quais refletem as reais quantificações dos metais Ni, Pb e Zn disponíveis para a adsorção pelos solos, desconsiderando-se a fração que ficou aderida internamente nos tubos *Falcon*. Os valores de concentração dos metais nos testes em branco foram ligeiramente menores do que aqueles apresentados pela Tabela 6.

Tabela 15 – Concentrações dos metais pesados nos testes em branco dos ensaios de equilíbrio em lote.

Faixa de concentração	Concentração de Ni		Concentração de Pb		Concentração de Zn	
	mg.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	mmol.L <sup>-1</sup>
1°	8,85	0,15	29,97	0,14	9,91	0,15
2°	45,03	0,77	158,20	0,76	50,30	0,77
3°	124,30	2,12	440,75	2,13	138,28	2,11
4°	227,13	3,87	800,41	3,86	253,33	3,87
5°	334,56	5,70	1178,10	5,69	373,22	5,71

Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Análise do pH nas Soluções

Na Tabela 16 estão reproduzidos, em função de cada faixa de concentração do ensaio de equilíbrio em lote, os valores de pH obtidos para as soluções contaminantes com os metais Ni, Pb e Zn na ausência de solo, ou seja, antes da realização do ensaio, e para as soluções de equilíbrio resultantes do processo de agitação com o solo. A temperatura das análises situou-se em torno de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Tabela 16 – Valores de pH das soluções contaminantes iniciais e de equilíbrio.

Faixa de concentração	Solução contaminante de Ni, Pb e Zn	Soluções de equilíbrio após o ensaio		
		Solo local	Mistura M <sub>1</sub>	Mistura M <sub>2</sub>
1°	5,59	5,79	6,35	6,93
2°	5,53	5,73	6,27	6,61
3°	5,35	5,68	6,08	6,43
4°	5,12	5,24	5,99	6,22
5°	5,01	5,18	5,72	6,12

Fonte: Autor.

Observando os valores constantes na Tabela 16, nota-se que antes do ensaio ser iniciado as soluções contaminantes estavam no intervalo ácido do pH para todas as faixas de concentrações, com valor mínimo de 5,01 e máximo de 5,59. Uma pequena redução nos valores

de pH, ou seja, aumento da acidez, foi constatada à medida em que uma maior concentração de metais foi inserida nas soluções contaminantes.

Após a agitação das soluções contaminantes adicionadas no solo local, os valores de pH foram pouco afetados, possivelmente devido aos valores próximos de pH entre o solo local e as soluções. Para a agitação das soluções com as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>, foi observado um ligeiro aumento do pH, principalmente para a mistura M<sub>2</sub>, que atingiu valores próximos da neutralidade. Isso certamente ocorreu devido às respectivas misturas apresentarem valores de pH bem superiores aos das soluções contaminantes.

Segundo Lagrega *et al.* (2001), as reações de precipitação envolvendo os metais estudados tendem a acontecer com maior frequência no intervalo de alcalinidade, isto é, com valores de pH maiores que 7. Logo, o intervalo de valores de pH observado na Tabela 16 aponta para uma boa solubilização dos metais nas concentrações empregadas. Nessa condição, os processos de difusão tendem existir continuamente, pois os metais estão disponíveis em solução, podendo, ainda, provocar contaminações em outros sítios.

#### 4.2.3 Eficiência de Adsorção

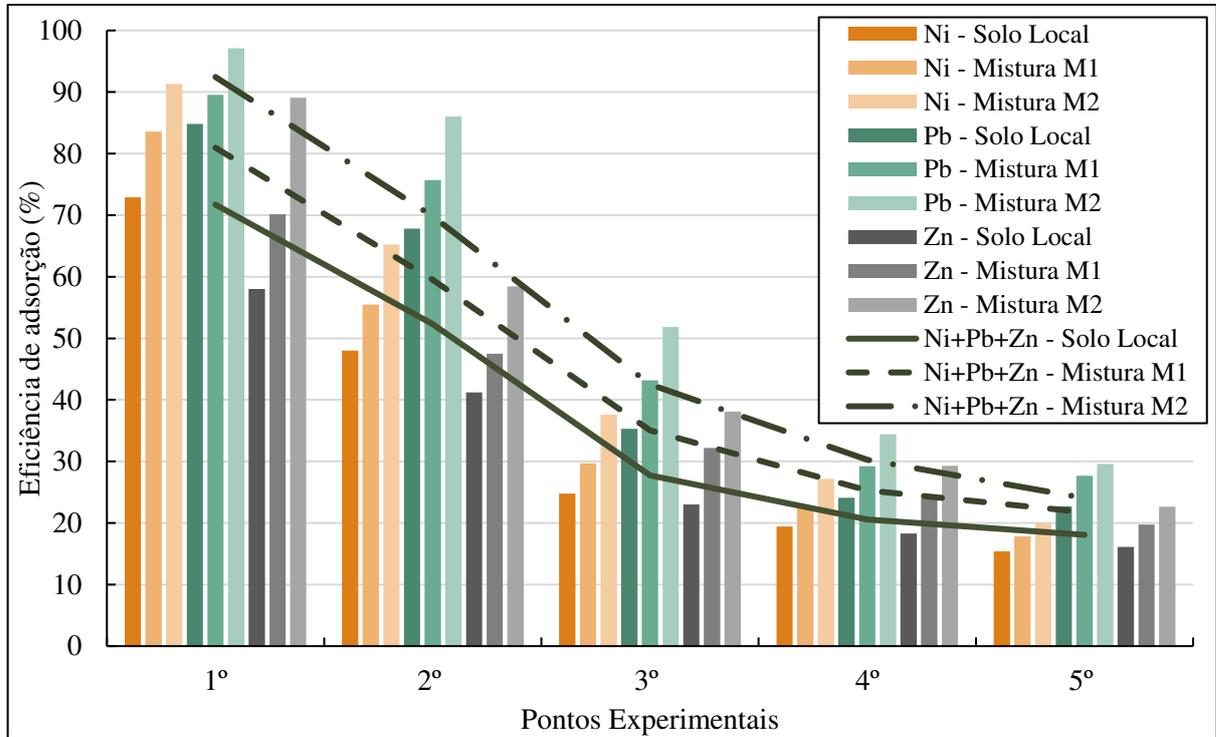
A Figura 17 apresenta a eficiência de adsorção dos íons de Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> e da solução contaminante como um todo (Pb<sup>+2</sup> + Ni<sup>+2</sup> + Zn<sup>+2</sup>) no solo local e nas misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> em função dos cinco pontos experimentais do ensaio de equilíbrio em lote, os quais representam as cinco faixas de concentrações estabelecidas no ensaio.

Nota-se, pelo gráfico da Figura 17, que a eficiência de adsorção dos metais diminuiu à medida em que houve o aumento da concentração inicial de metais nas soluções contaminantes. Essa redução foi mais acentuada do 2º ao 3º ponto experimental, e mais sensível entre os 4º e 5º pontos. Isso está relacionado com o fato do ensaio ter sido realizado com uma razão solo/solução constante, variando apenas a concentração dos solutos, sendo esperado que a quantidade de sítios de adsorção disponíveis na superfície dos solos seja a mesma para todos os pontos experimentais. Logo, o aumento das concentrações dos metais nas soluções pode ter contribuído para uma provável saturação dos sítios de adsorção, com conseqüente diminuição da eficiência de adsorção dos cátions metálicos em solução pelos solos.

Comportamento semelhante relacionado à eficiência de adsorção foi observado por Pierangeli *et al* (2007) na adsorção de íons de Pb em solos, tanto individualmente como em soluções multiespécies com cádmio e cobre, com intervalo de concentração de 0,01 a 0,75

mmol.L<sup>-1</sup>. Glastein e Francisca (2015) também constaram a mesma tendência na adsorção de Pb em bentonita sódica para concentrações de até 365 mg.L<sup>-1</sup> do metal em solução uniespécie.

Figura 17 – Eficiência de adsorção dos metais Ni, Pb e Zn e da solução contaminante (Ni+Pb+Zn) no solo local e nas misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Ainda de acordo com o gráfico da Figura 17, é notório constatar que, para todos os metais analisados, houve um aumento na eficiência de adsorção conforme a seguinte sequência de solos: solo local < mistura M<sub>1</sub> < mistura M<sub>2</sub>. A melhor afinidade da mistura M<sub>2</sub> aos metais analisados pode ser entendida como reflexo dos valores de percentuais de finos, CTC e pH superiores aos do solo local e da mistura M<sub>1</sub>, uma vez que essas características contribuem positivamente para uma maior disponibilidade de sítios de adsorção nos colóides do solo. (TAN, 2011). Destaca-se que fatores como temperatura e precipitações pluviométricas podem afetar os sítios de adsorção em solos empregados como *liners* para aterros sanitários, especialmente nas superfícies mais próximas ao maciço de resíduos, devido à alta temperatura resultante dos processos biológicos.

Com relação às eficiências de adsorção aos metais, os maiores valores foram obtidos para o Pb, quando comparado com os metais Ni e Zn, tanto no solo local como nas misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>. A maior eficiência de adsorção do Pb ocorreu para mistura M<sub>2</sub>, que removeu mais que 90% do metal na solução do 1º ponto experimental, cuja concentração foi de, aproximadamente,

30 mg.L<sup>-1</sup> de íons de Pb. O Ni, por sua vez, foi mais adsorvido do que o Zn nos 1º e 2º pontos experimentais, enquanto que nos demais pontos as eficiências de adsorção foram semelhantes entre os dois metais. É possível, portanto, estabelecer a seguinte ordem de afinidade dos metais, válida para o solo local e para as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>: Zn ≤ Ni < Pb. Logo, espera-se que a mobilidade dos metais nos solos e misturas obedeça a seguinte sequência: Pb < Ni ≤ Zn.

Considerando a solução contaminante como um todo, isto é, incluindo os efeitos da adsorção de todos os metais analisados, as eficiências de adsorção obtidas foram ligeiramente menores que os valores referentes ao Pb, e sempre maiores com relação aos demais metais. Isso ocorreu porque a maior adsorção de Pb nos solos contribuiu mais significativamente que o Ni e o Zn na remoção dos contaminantes totais da solução. Além disso, soma-se o fato da quantidade de Pb, em massa, ter sido bem superior às quantidades dos outros metais, devido à similaridade da concentração molar dos metais.

Os valores das eficiências de adsorção média de cada metal e da solução contaminante como um todo estão indicados na Tabela 17, tanto para o solo local como para as misturas. Esses resultados reforçam o Pb como o metal de maior eficiência de adsorção, seguido do Ni e do Zn, os quais apresentaram valores bem próximos para as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>. Para todos os metais, as maiores eficiências de adsorção média foram referentes à mistura M<sub>2</sub>, seguido da mistura M<sub>1</sub> e do solo local, respectivamente.

Tabela 17 – Eficiência de adsorção média dos metais no solo local e misturas.

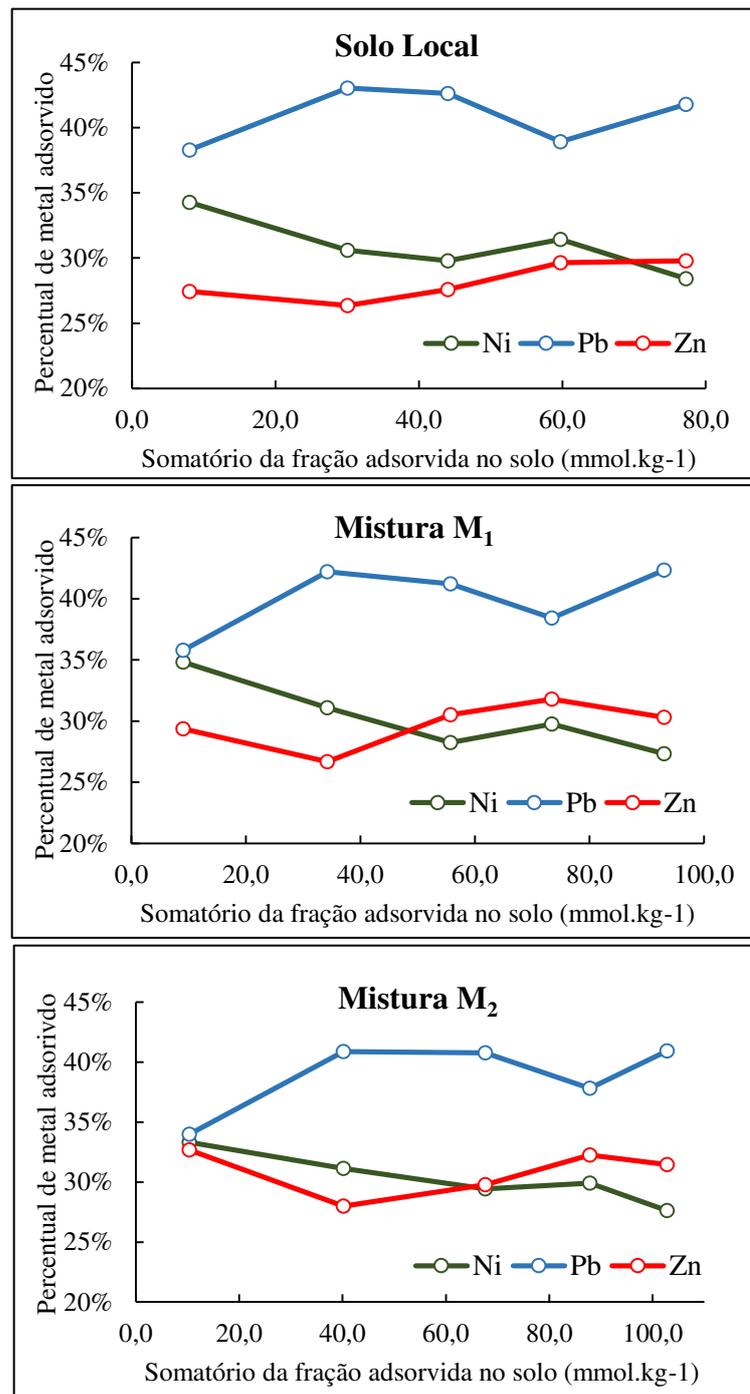
Solo / mistura	Pb	Ni	Zn	Pb + Ni + Zn
	----- % -----			
Solo local	46,94	36,09	31,33	38,23
M <sub>1</sub>	53,07	41,84	38,73	45,40
M <sub>2</sub>	60,18	48,24	47,51	52,06

Fonte: Autor.

Torna-se importante mencionar que os valores dos percentuais médios apresentados na Tabela 17 são úteis essencialmente para comparar o comportamento adsorativo entre os metais e os solos estudados. A interpretação da eficiência de adsorção é mais representativa quando analisada para uma concentração específica, pois uma ampla faixa de concentrações reflete em diferentes comportamentos adsorativos e pode resultar em valores de eficiência médios com pouco significado prático.

Considerando a soma da concentração adsorvida de Ni, Pb e Zn pelos solos e respectivas misturas, é possível identificar a participação de cada metal no processo de adsorção da solução contaminante nos cinco pontos experimentais, conforme os gráficos reproduzidos pela Figura 18. Cada ponto experimental dos ensaios está representado graficamente em sequência, do 1º ao 5º ponto, simbolizado por pequenos círculos ao longo do traçado das retas.

Figura 18 – Gráficos da eficiência de adsorção de cada metal com relação ao somatório da fração adsorvida no solo em cada ponto experimental.



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 18, o Pb representa, para todos os pontos experimentais, o metal com maior participação no percentual adsorvido total, com valor mínimo de 34% e máximo próximo dos 45%. Os demais metais apresentaram percentuais de adsorção no intervalo compreendido entre 25 e 35%, sendo os valores do Ni maiores para concentrações mais baixas, e os do Zn superiores em concentrações mais altas. Na mistura M<sub>2</sub> houve uma maior proximidade entre os percentuais de adsorção dos três metais, quando comparado com o solo local e a mistura M<sub>1</sub>.

#### 4.2.4 Isotermas de Adsorção dos Pontos Experimentais

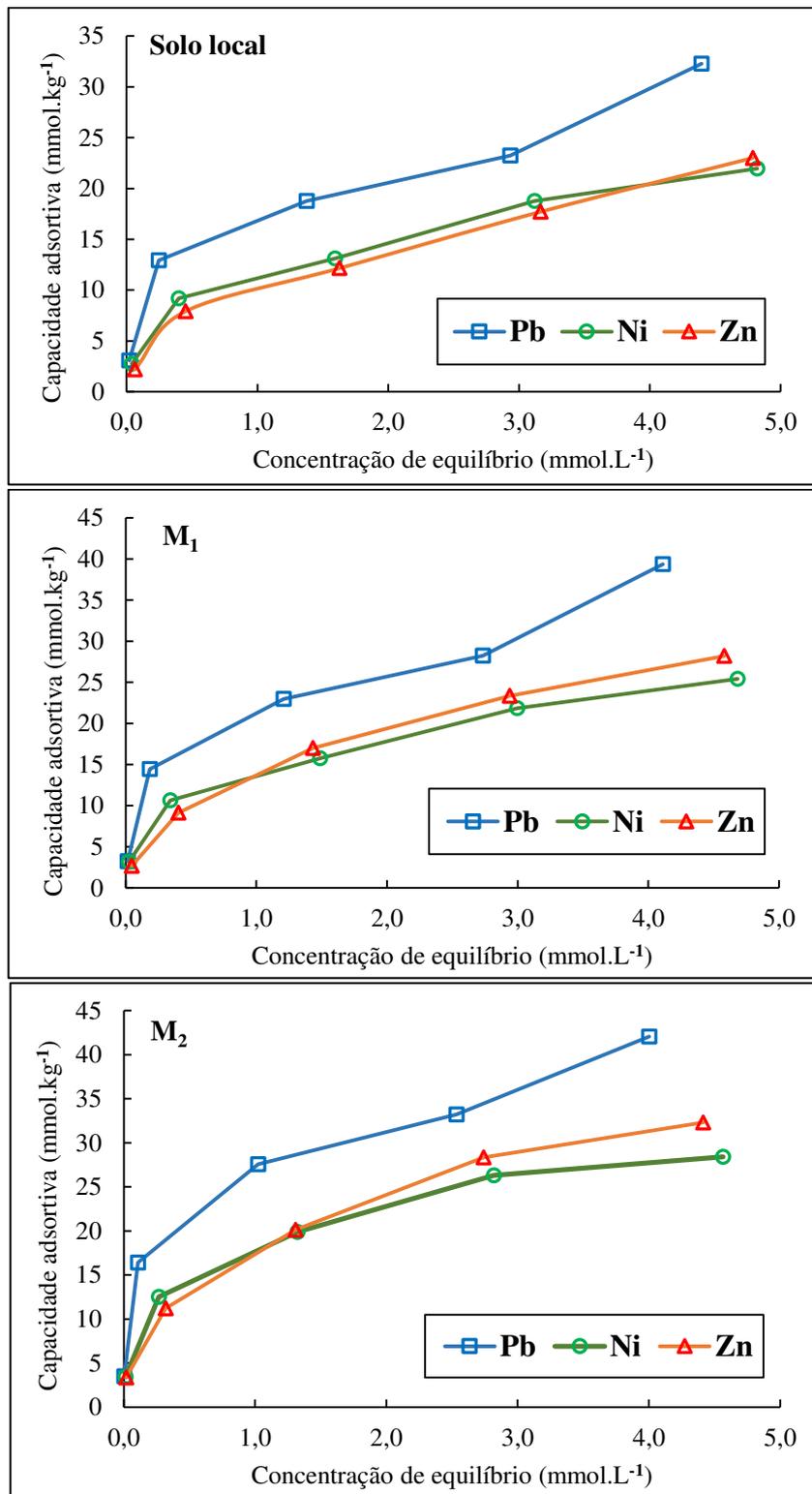
As isotermas dos pontos experimentais referentes à adsorção de Ni, Pb e Zn no solo local e nas misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> estão ilustradas na Figura 19. Comparando as isotermas obtidas com a classificação proposta por McCabe *et al.* (1993), nota-se um comportamento favorável ao processo adsorvido devido ao traçado dos pontos delimitando uma concavidade para baixo. Esse aspecto de isoterma é comumente encontrado em estudos envolvendo misturas de solo com bentonita, refletindo um bom desempenho adsorvido. (SILVA *et al.*, 2020).

Considerando a classificação qualitativa dos tipos de isotermas definida por Giles *et al.* (1974), as isotermas reproduzidas na Figura 19 podem ser aproximadas para o tipo L (Langmuir). Este tipo de isoterma consiste em uma curva de inclinação decrescente à medida em que a concentração do contaminante aumenta, devido a diminuição dos sítios de adsorção disponíveis. (SPARKS, 2003). Demais estudos relacionados com a adsorção multiespécie de metais pesados em solos também apontaram para a isoterma do tipo L como a mais frequentemente observada. (COVELO *et al.*, 2007).

Nas isotermas do tipo L é comum a presença de um patamar, isto é, uma reta praticamente horizontal para altas concentrações de equilíbrio, indicando uma saturação dos sítios de adsorção do solo. Para o intervalo de concentrações empregados nesta pesquisa, esse patamar não ficou bem definido, mas nota-se indícios de uma possível saturação dos locais de adsorção dos solos com base no comportamento das isotermas de Ni e Zn, principalmente com relação à mistura M<sub>2</sub>.

Com relação ao metal Pb, constata-se que o último ponto das isotermas não apresenta tendência de consolidação de um patamar, e sim sugere que houve uma provável adsorção do metal em uma nova camada adsorvida. Esse comportamento do Pb também foi identificado em estudos de adsorção com solos tropicais desenvolvidos por Linhares *et al.* (2009).

Figura 19 – Isotermas de adsorção dos metais Pb, Ni e Zn para o solo local e misturas.

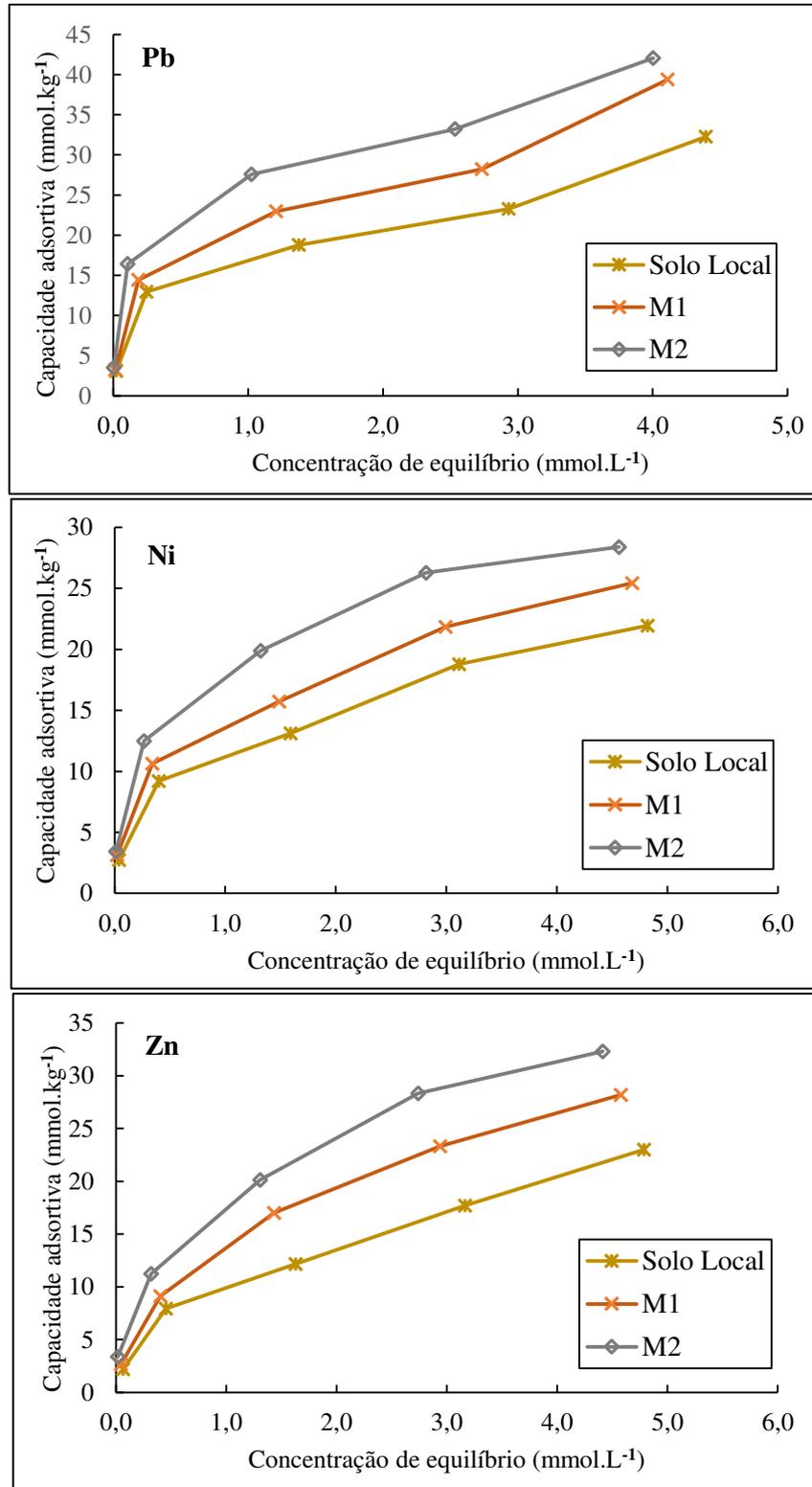


Fonte: Autor.

Comparando as isotermas experimentais dos três metais em estudo, observa-se que o Pb foi mais adsorvido tanto no solo local como nas misturas, enquanto que o Ni e o Zn apresentaram isotermas com comportamentos semelhantes entre si. A comparação das

isotermas considerando os efeitos das adições do solo bentonítico nas misturas pode ser melhor visualizada na Figura 20.

Figura 20 – Comparativo dos pontos experimentais das isotermas de adsorção de Pb, Ni e Zn com o solo local e as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Observando a Figura 20, é possível perceber que, em geral, houve um deslocamento dos pontos experimentais obtidos para cada metal em direção ao lado superior esquerdo dos gráficos. Ocorre que as adições do solo bentonítico proporcionaram um aumento da retenção dos metais na estrutura do solo, resultando na redução da concentração de equilíbrio das soluções, e, por consequência, no aumento da capacidade adsortiva aos íons metálicos.

#### 4.2.5 Coeficientes de Distribuição

Na Tabela 18 estão reproduzidos os valores obtidos para o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) de cada ponto experimental dos ensaios de equilíbrio em lote, considerando o solo local e as misturas  $M_1$  e  $M_2$  para cada metal analisado.

Tabela 18 – Valores do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), em L.kg-1, para cada ponto experimental dos ensaios de equilíbrio em lote com o solo local e misturas.

Metal	Pontos Experimentais	Solo Local	$M_1$	$M_2$
Níquel	1°	67,19	127,38	263,09
	2°	23,07	31,15	46,86
	3°	8,24	10,57	15,05
	4°	6,02	7,29	9,33
	5°	4,55	5,43	6,22
Chumbo	1°	139,67	213,92	838,19
	2°	52,64	77,79	153,76
	3°	13,64	19,00	26,91
	4°	7,93	10,32	13,11
	5°	7,35	9,58	10,51
Zinco	1°	34,56	58,70	204,40
	2°	17,52	22,61	35,17
	3°	7,47	11,86	15,39
	4°	5,60	7,94	10,34
	5°	4,81	6,16	7,32

Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 18, nota-se um aumento dos valores de  $K_d$  de todos os metais conforme maior quantidade de solo bentonítico adicionado às misturas. Também pode-se observar que, para cada tipo de solo/mistura, os maiores valores de  $K_d$  são referentes ao Pb,

enquanto que o Ni e o Zn possuem  $K_d$  próximos entre si, especialmente para os 3º, 4º e 5º pontos experimentais. Essa situação já era esperada, uma vez que a eficiência de adsorção dos metais pelos solos também apresentou um comportamento semelhante, conforme relatado anteriormente.

De acordo com Silva *et al.* (2020), valores mais elevados de  $K_d$  estão associados a uma maior retenção do metal pelo solo, e isso tem se mostrado importante em *liners* confeccionadas por solos compactados, pois contribui para dificultar a lixiviação do metal em direção aos solos subjacentes e águas subterrâneas próximas.

Pelos dados constantes na Tabela 18, ainda é possível constatar que ocorre uma redução nos valores de  $K_d$  de cada metal no sentido do 1º ao 5º ponto experimental, ou seja, à medida em que aumenta a concentração dos metais nas soluções contaminantes. Esse mesmo comportamento foi verificado para sistemas multiespécies de metais pesados em diferentes solos estudados por Usman (2008) e Molina *et al.* (2010).

Segundo Sastre *et al.* (2006), a variação da concentração de cátions metálicos disponíveis na solução conduz a alterações na natureza dos sítios de adsorção. Basta e Tabatabai (1992) relatam que os altos valores de  $K_d$  em baixas concentrações de metal está associado com sítios de adsorção de alta seletividade e energias de ligação relativamente fortes, enquanto que, para concentrações mais altas, a adsorção torna-se inespecífica devido a ocupação dos locais de ligação específicos, implicando em menores  $K_d$ .

A ordem de seletividade dos metais pelos solos também foi analisada com base nos valores dos coeficientes de distribuição médio ( $K_{d,médio}$ ) apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Valores do coeficiente de distribuição médio ( $K_{d,médio}$ ) de cada metal para o solo local e misturas e sequência de seletividade obtida.

Solo/mistura	----- $K_{d,médio}$ [L.kg <sup>-1</sup> ]-----			Sequência de seletividade
	Pb	Ni	Zn	
Solo Local	44,25	21,81	13,99	Pb > Ni > Zn
M <sub>1</sub>	66,12	36,36	21,45	Pb > Ni > Zn
M <sub>2</sub>	208,50	68,11	54,43	Pb > Ni > Zn

Fonte: Autor.

Para cada solo/mistura, os maiores valores de  $K_{d,médio}$  foram para o Pb, seguido do Ni e do Zn, nesta sequência. Esses resultados estão na mesma ordem de grandeza de estudos realizados por Usman (2008) com seis diferentes tipos de solo no Egito, assim como a

preferência de seletividade observada para o Pb. Baghnejad *et al.* (2016), também considerando o  $K_{d,médio}$ , identificaram o Pb como metal de maior afinidade em solos calcários no Irã, com valores acima de  $1.000 \text{ L.kg}^{-1}$ .

O coeficiente de distribuição conjunta ( $K_{d\Sigma sp}$ ) foi utilizado para expressar a sequência de afinidade dos solos à adsorção pelos metais estudados, considerando a combinação adsortiva do Ni, Pb e Zn. Os valores de  $K_{d\Sigma sp}$  de cada ponto experimental dos ensaios de equilíbrio em lote estão reproduzidos na Tabela 20, assim como o  $K_{d\Sigma sp,médio}$  obtido para cada solo/mistura.

Tabela 20 – Valores do coeficiente de distribuição conjunta ( $K_{d\Sigma sp}$ ) envolvendo os metais pesados em relação a cada ponto experimental dos ensaios.

Pontos experimentais	----- $K_{d\Sigma sp} [\text{L.kg}^{-1}]$ -----		
	Solo local	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
1°	63,36	106,25	305,71
2°	27,41	36,75	57,94
3°	9,58	13,49	18,49
4°	6,48	8,47	10,86
5°	5,52	6,95	7,92
$K_{d\Sigma sp,médio} [\text{L.kg}^{-1}]$	22,47	34,38	80,18

Fonte: Autor.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 20, constata-se uma maior afinidade da mistura M<sub>2</sub> à adsorção dos metais, seguido da mistura M<sub>1</sub> e do solo local, respectivamente. Esse comportamento está relacionado com propriedades geotécnicas e físico-químicas dos solos capazes de favorecer o desenvolvimento das reações de adsorção. (JALALI e MORADI, 2013). Vega *et al.* (2006) observaram boa correlação do  $K_{d\Sigma sp,médio}$  com a presença de matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio no solo.

#### 4.2.6 Preferência de Adsorção dos Íons Metálicos pelos Solos

A maior retenção do Pb pelos solos estudados, em comparação com os demais metais, corrobora com o estudo desenvolvido por Silva (2018), que analisou a adsorção de metais em soluções uniespécies com solo proveniente das *liners* de base do ASCG, obtendo o Pb como metal mais adsorvido, seguido pelo Ni e Zn, respectivamente. Em estudos de adsorção

desenvolvidos por Kaoser *et al.* (2005), o Pb também foi o metal menos móbil quando analisado junto com o Cd e o Cu em misturas de areia e bentonita.

Lu e Xu (2009) observaram maior adsorção para o chumbo e menor para o zinco em nove tipos de solos de áreas agrícolas da China na análise competitiva desses metais com Cd e Cu. A menor retenção do Zn em sistema competitivo de metais pesados também foi relatada por Fonseca *et al.* (2011) em *batch tests* realizados com areia argilosa. Estudos desenvolvidos por Santos *et al.* (2010) constataram o Ni como o metal mais disponível para lixiviação quando analisado em soluções multiespécie com os metais Cd, Pb e Cr em solo residual de basalto em Passo Fundo-RS.

O comportamento preferencial da adsorção de determinado metal no solo pode ser explicado à luz de algumas propriedades químicas. A Tabela 21 apresenta, para os cátions metálicos estudados, os valores das constantes relacionadas com as propriedades que são mais comumente relatadas para a interpretação da preferência da afinidade metálica em um sistema de competitividade de íons. A comparação dos valores de cada propriedade resulta em uma ordem de seletividade dos íons metálicos, conforme indicado na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores das constantes relacionadas aos cátions metálicos estudados e ordem de seletividade química prevista.

<b>Propriedades</b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Ordem de seletividade</b>
raio iônico (Å)	1,19	0,72	0,74	Pb > Zn > Ni
raio iônico hidratado (Å)	4,01	4,04	4,30	Pb > Ni > Zn
eletronegatividade	2,33	1,91	1,65	Pb > Ni > Zn
pK <sub>H</sub>	7,70	9,90	9,00	Pb > Zn > Ni
grau de “dureza”	1,50	2,82	2,34	Ni > Zn > Pb
energia livre de hidratação (kcal g-ion <sup>-1</sup> )	-357,80	-494,2	-484,6	Pb > Zn > Ni

Fonte: McBride, 1989.

Com relação a eletronegatividade, que é uma propriedade relacionada com a facilidade de um elemento atrair elétrons para si quando participa de uma ligação química, o Pb apresenta o valor (2,33 eV), seguido do Ni (1,91 eV) e do Zn (1,65 eV). Logo, a maior afinidade observada para o Pb em relação aos demais metais com os solos estudados nesta pesquisa está condizente com sua característica de metal mais eletronegativo, o que possivelmente favoreceu na

preferência da formação de ligações químicas com os sítios ativos dos solos no ambiente de competitividade dos metais.

A afinidade de adsorção dos metais nos solos também é influenciada pela valência do cátion metálico. Quanto maior for a valência, mais favorável tende a ser a adsorção do cátion na superfície do solo. (BOSCOV, 2008). Considerando que os cátions de Pb, Ni e Zn envolvidos nesta pesquisa apresentam a mesma valência (+2), pode-se afirmar que esse fator não exerceu influência quanto a preferência de adsorção dos metais nos solos.

Para a troca de íons de mesma valência, o raio iônico, que é diretamente relacionado com a eletronegatividade, pode explicar a afinidade de adsorção de determinados metais, uma vez que íons com maiores raios iônicos costumam ser preferencialmente adsorvidos. De fato, o Pb, que apresenta raio iônico de 1,19 Å na valência +2, foi significativamente mais adsorvido do que o Ni e o Zn, os quais possuem valores de raio iônico bem próximos entre si, de 0,72 Å e 0,74 Å na valência +2, respectivamente, corroborando com a semelhança observada para o comportamento adsorptivo desses dois metais.

Sabendo que os metais estudados nesta pesquisa foram inseridos em água destilada para compor a solução contaminante, é pertinente a comparação da ordem de seletividade dos metais com os solos a partir do raio iônico hidratado de cada metal, cujos valores também estão indicados na Tabela 21. Segundo Linhares *et al.* (2009), menores valores de raio iônico hidratado sugerem um favorecimento do cátion em desenvolver interações coulombianas com os sítios de troca das superfícies dos solos. Além disso, alguns poros dos solos podem ser mais facilmente preenchidos por íons menores. (ORTIZ, 2000). Logo, o menor valor de raio iônico hidratado obtido para o Pb reforça a capacidade desse metal em ser mais adsorvido quando comparado com o Ni e o Zn.

A tendência de sofrer hidrólise tem sido reconhecida como um dos principais fatores que determinam o comportamento adsorptivo de íons metálicos em sistema competitivo. (MIMURA *et al.*, 2010). Comparando os valores de  $pK_H$  (logaritmo negativo da primeira constante de hidrólise) dos metais analisados, tem-se que o Pb possui valor de 7,7, inferior aos valores do Ni (9,9) e do Zn (9,0). Os resultados sinalizam que, entre os metais estudados, os íons de Pb são mais propensos a sofrer hidrólise, o que provavelmente contribuiu para sua adsorção preferencial nos solos.

Com relação aos valores da energia livre de hidratação constantes na Tabela 21, observa-se que o Pb apresenta a menor quantidade de energia liberada, seguido do Zn e do Ni, respectivamente. Uma vez que menores valores dessa energia remetem ao favorecimento das

reações de adsorção, pode-se afirmar que essa propriedade está condizente com o comportamento adsorptivo do Pb nos solos estudados.

Considerando as propriedades químicas mencionadas na Tabela 21, apenas o grau de “dureza” não indicou o Pb como o primeiro metal da ordem de seletividade. Embora essa propriedade esteja relacionada com o grau de ligações covalentes no processo adsorptivo de metais pelos solos, McBride (1989) afirma que essa característica não pode ser atribuída como o principal fator responsável por comandar a preferência de ligações de cátions metálicos. De fato, a combinação de fatores é que determina a sequência de afinidade dos metais nos sítios de adsorção dos solos, podendo ser influenciada tanto pelas propriedades químicas dos metais quanto pelas condições do meio, como o pH da solução, e pelas características físico-químicas do solo.

### 4.3 ENSAIOS DE DIFUSÃO

Os resultados obtidos com os ensaios de difusão são apresentados nesta seção e incluem as características dos corpos de prova, o monitoramento dos ensaios, a obtenção dos coeficientes de difusão, a análise estatística feita com base na concepção do planejamento experimental e a quantificação da concentração de Ni na água intersticial do solo contaminado. Esses resultados proporcionaram o entendimento do transporte difusivo do Ni nos solos estudados, permitindo conhecer a influência de algumas variáveis quanto ao retardo ou celeridade do transporte.

Conforme já mencionado na seção 3.5, o Ni foi o único metal analisado nos ensaios de difusão pura por ter sido um dos metais menos retidos nos ensaios de equilíbrio em lote, juntamente com o Zn. Alia-se a isso o fato das normativas ambientais serem mais rigorosas quanto às concentrações máximas permitidas para o Ni, quando comparado ao Zn, cabendo, portanto, uma maior preocupação ao Ni quanto ao avanço da pluma contaminante em direção às águas subterrâneas, considerando situações reais de *liners* de base de aterros sanitários.

#### 4.3.1 Características dos Corpos de Prova

A Tabela 22 apresenta as características dos corpos de prova compactados nas células de difusão. O grau de saturação está expresso para a situação inicial, ou seja, logo após a compactação, e para a situação após o corpo de prova ser submetido ao processo de saturação.

Os dados da Tabela 22 indicam que todos os corpos de prova apresentaram grau de compactação superior a 95%, estando, portanto, de acordo com as exigências técnicas de uma

camada de base de aterro sanitário. (BOSCOV, 2008). Com relação aos índices físicos, os valores dos índices de vazios e da porosidade foram maiores para os corpos de prova dos ensaios E3 e E4, que apresentam maiores adições do solo bentonítico. Essa situação pode ser explicada pelo maior teor de umidade nesses corpos de prova, já que o solo bentonítico contribui para uma maior proporção de água com relação à matriz sólida do solo, podendo, ainda, proporcionar muito ar ocluso quando compactado.

Tabela 22 – Características dos corpos de prova nas células de difusão.

Ensaio	$\gamma_d$ ( $\text{kN.m}^{-3}$ )	w (%)	G.C. (%)	e	n	S (%)	
						Após Compactação	Após Saturação
E1	18,34	12,74	98,60	0,45	0,31	75,24	94,06
E2	18,15	13,08	97,58	0,47	0,32	74,73	91,08
E3	17,38	17,24	98,75	0,58	0,37	82,05	93,85
E4	17,04	17,39	96,80	0,61	0,38	78,42	88,83
E5	17,79	14,29	97,76	0,53	0,35	75,64	91,64
E6	17,82	14,50	97,94	0,50	0,33	77,17	89,39
E7	18,01	14,38	98,78	0,49	0,33	78,95	90,20

Fonte: Autor.

$\gamma_d$ : peso específico aparente seco; w: umidade; G.C.: grau de compactação; e: índice de vazios; n: porosidade; S: grau de saturação.

O grau de saturação situou-se entre 73,18 a 82,05% após a compactação, variando de 88,83 a 94,06% após o método de saturação aplicado. Esses resultados mostram que o processo de saturação atingiu maior eficácia principalmente nos ensaios que não envolveram adições de solo local. Isso pode ter ocorrido pela maior presença de ar ocluso nos corpos de prova constituídos com adições do solo bentonítico, sendo de mais difícil retirada pelo processo de bomba a vácuo. Vale ressaltar que valores de 100% de saturação são de difícil obtenção, mesmo com métodos mais sofisticados. De fato, o método utilizado foi considerado suficiente para promover uma boa intercomunicação de água entre os poros do solo e permitir o desenvolvimento da difusão dos metais nesse meio.

### 4.3.2 Dados de Monitoramento dos Ensaios de Difusão

Verificou-se que a solução contaminante do reservatório das células apresentou mudança de coloração, tornando-se com aspecto amarelado ao final de alguns ensaios. As únicas exceções foram os ensaios E2 e E4, que foram submetidos a maiores concentrações de metais, o que leva a crer que a concentração influenciou a mudança de cor das soluções. Essa hipótese pode ser verdadeira, uma vez que a difusão negativa, isto é, do interior do corpo de prova para o reservatório, pode ter ocorrido com alguns elementos constituintes do solo, tendo essa difusão sido suprimida quando o solo foi exposto a maiores concentrações de metais. Mudanças de coloração da solução são típicas em sistemas de solos contaminados e depende dos tipos de minerais argilosos e de suas interações com os contaminantes existentes. (FANG e DANIELS, 2006).

Para reforçar a hipótese apresentada, foi feito o ensaio de difusão somente com água destilada no reservatório da célula, sem nenhuma adição de contaminante metálico, escolhendo a mistura M<sub>2</sub> para a moldagem do corpo de prova. Por volta de 48 horas de ensaio a água do reservatório começou a apresentar mudança de coloração, tornando-se fortemente amarelada ao final de 17 dias de ensaio. Isso demonstra, portanto, que a ausência de contaminante metálico na solução permitiu que houvesse uma transferência de soluto da água intersticial do solo para o reservatório da célula pelo processo de difusão negativa. Embora o soluto não tenha sido identificado, a coloração amarela é típica da presença do ferro, que é um dos metais constituintes dos solos na forma de óxidos.

A determinação do pH das soluções do reservatório foi registrada para os instantes inicial e final de cada ensaio, estando os valores indicados na Tabela 23, com leituras efetuadas em temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Tabela 23 – Valores de pH das soluções do reservatório das células de difusão.

Instante	----- Identificação dos ensaios -----						
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Inicial	5,66	5,18	5,63	5,35	5,49	5,37	5,45
Final	7,11	7,19	7,43	7,38	7,28	7,34	7,30

Fonte: Autor.

Assim como ocorre em situações reais de lixiviados em aterro sanitários, o pH não foi ajustado durante os ensaios, variando espontaneamente à medida em que ocorreu a difusão dos

metais. O decaimento da concentração de metais nas soluções e a interação com cada tipo de solo ensaiado promoveram uma redução da concentração de íons  $H^+$  nas soluções, constatada pelo aumento nos valores de pH ao final dos ensaios, chegando a atingir o intervalo de alcalinidade.

A faixa de pH na qual os ensaios foram desenvolvidos faz parte do intervalo de pH característico para lixiviados de aterros sanitários, que normalmente compreende valores de 5,8 a 8,5 (RENOU *et al.*, 2008), sendo mais ácido na fase inicial de operação. Em aterros, a atividade biológica que resulta na degradação dos resíduos é tida como a principal responsável pelas variações de pH, enquanto que nos ensaios de difusão a variação de pH ocorre principalmente pela interação solo-solução.

Durante o monitoramento dos ensaios de difusão foi observado o surgimento de fissuras na superfície dos corpos de prova em contato com a solução contaminante. Essas fissuras começaram a surgir, em média, no terceiro dia de monitoramento, intensificando-se a partir do sétimo dia, e de forma mais acentuada nos corpos de prova moldados com a mistura  $M_2$ . Algumas fissuras evoluíram até a formação de trincas, particularmente nos ensaios E4, E5, E6 e E7.

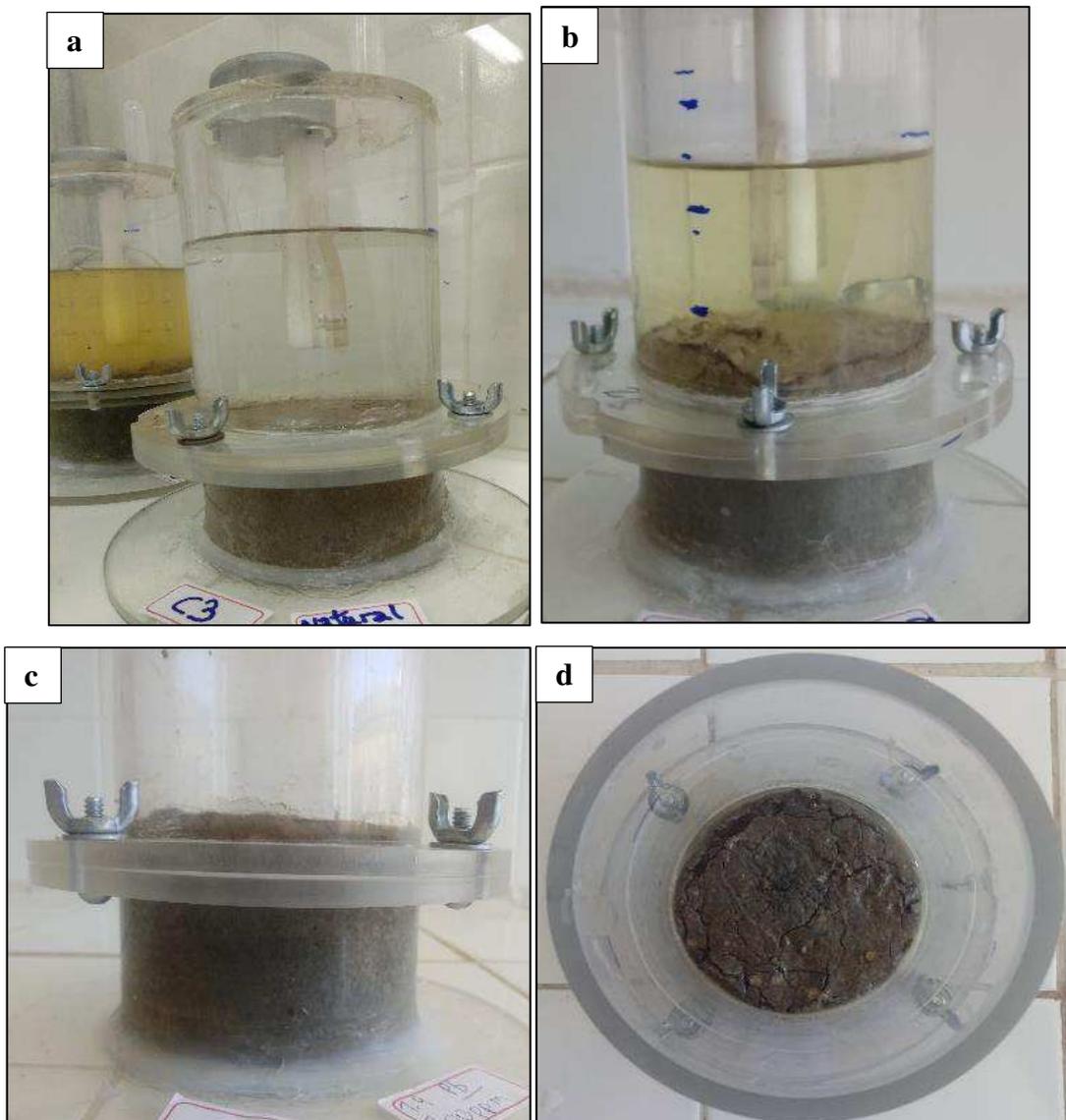
Fang e Daniels (2006) relatam que os padrões de fissuras em solos contaminados variam a depender da química do contaminante, sendo controlados principalmente pela tensão superficial e pela constante dielétrica do solo. Esses autores afirmam, ainda, que solos com estrutura floculada atingem maiores extensões de fissuras do que aqueles com estrutura dispersa, que é típica de solos compactados.

Constatou-se, ainda, uma pequena expansão dos corpos de prova durante os ensaios de difusão, mais notadamente naqueles constituídos pelas misturas  $M_1$  e  $M_2$ . O comportamento fissurado e expandido de um corpo de prova ensaiado pode ser observado na Figura 21.

A expansão dos corpos de prova está relacionada com a composição mineralógica dos solos. Minerais do grupo montmorilonita, presentes no solo bentonítico, são capazes de acumular água entre suas camadas, resultando no inchamento do solo. (KNAPPETT e CRAIG, 2015). Essa característica é particularmente importante em camadas de base de aterros sanitários, pois o inchamento causa a redução de espaço entre os poros do solo e implica em baixas velocidades de permeação da água, situação na qual predomina o transporte difusivo. Lacerda *et al.* (2011) também identificaram a expansão dos corpos de prova em ensaios de difusão realizados com mistura de bentonítica sódica e solo proveniente do Aterro Sanitário de Rio das Ostras, no Rio de Janeiro.

É fácil perceber que o desenvolvimento de fissuras e, em alguns casos, de trincas, nos corpos de prova ensaiados, facilitam o fluxo dos metais pelo transporte difusivo, uma vez que promove um maior distanciamento dos grãos de solo e, conseqüentemente, induzem a uma menor tortuosidade do solo. Em vista disso, os ensaios foram interrompidos aos 17 dias de monitoramento, evitando-se assim que o agravamento das fissuras e trincas interferissem significativamente na difusão do níquel. Contudo, o tempo de 17 dias é considerado razoável para as condições estabelecidas no ensaio de difusão pura. (PAZ, 2015).

Figura 21 – Comportamento do corpo de prova na célula de difusão.



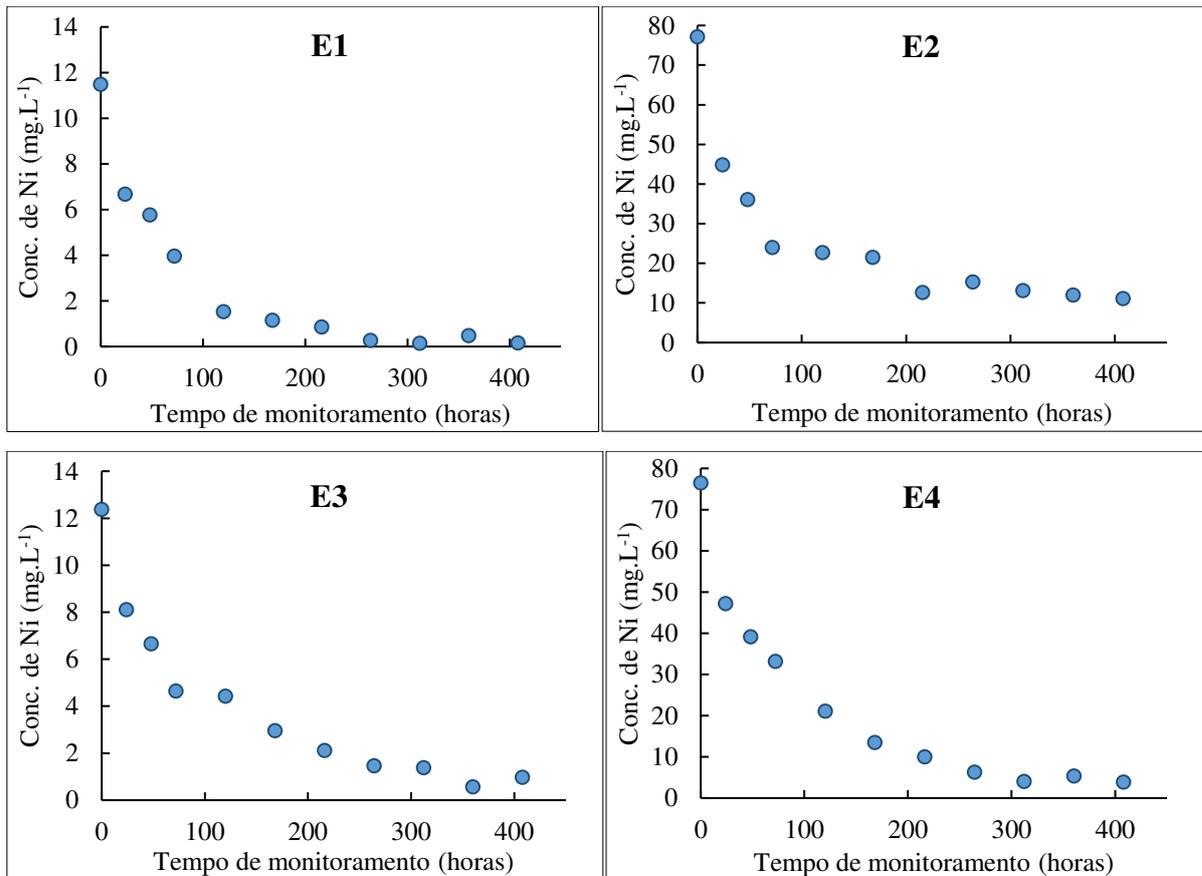
Fonte: Autor.

a) sem fissuras e expansão; b) fissurado e expandido; c) expandido; d) fissurado (vista de topo), após o ensaio de difusão.

A pequena expansão que ocorreu nos corpos de prova provocou uma alteração no volume de solo no interior das células. Como a expansão se deu de forma desnivelada, do o volume final ocupado pelo solo não foi determinado, inviabilizando também o conhecimento de propriedades físicas dos solos ao fim dos ensaios, tais como o grau de saturação e a porosidade. Contudo, é possível que tenha ocorrido um aumento do grau de saturação à medida em que a solução contaminante preencheu alguns vazios do solo. Reforça-se a isso a presença de bolhas na superfície do contaminante, podendo ser resultado de partículas de ar expulsas dos vazios do solo. Além disso, a formação de fissuras e, em alguns casos, de trincas, e o consequente aumento da distância entre as partículas de solo nesses locais, pode ter contribuído para um aumento da porosidade.

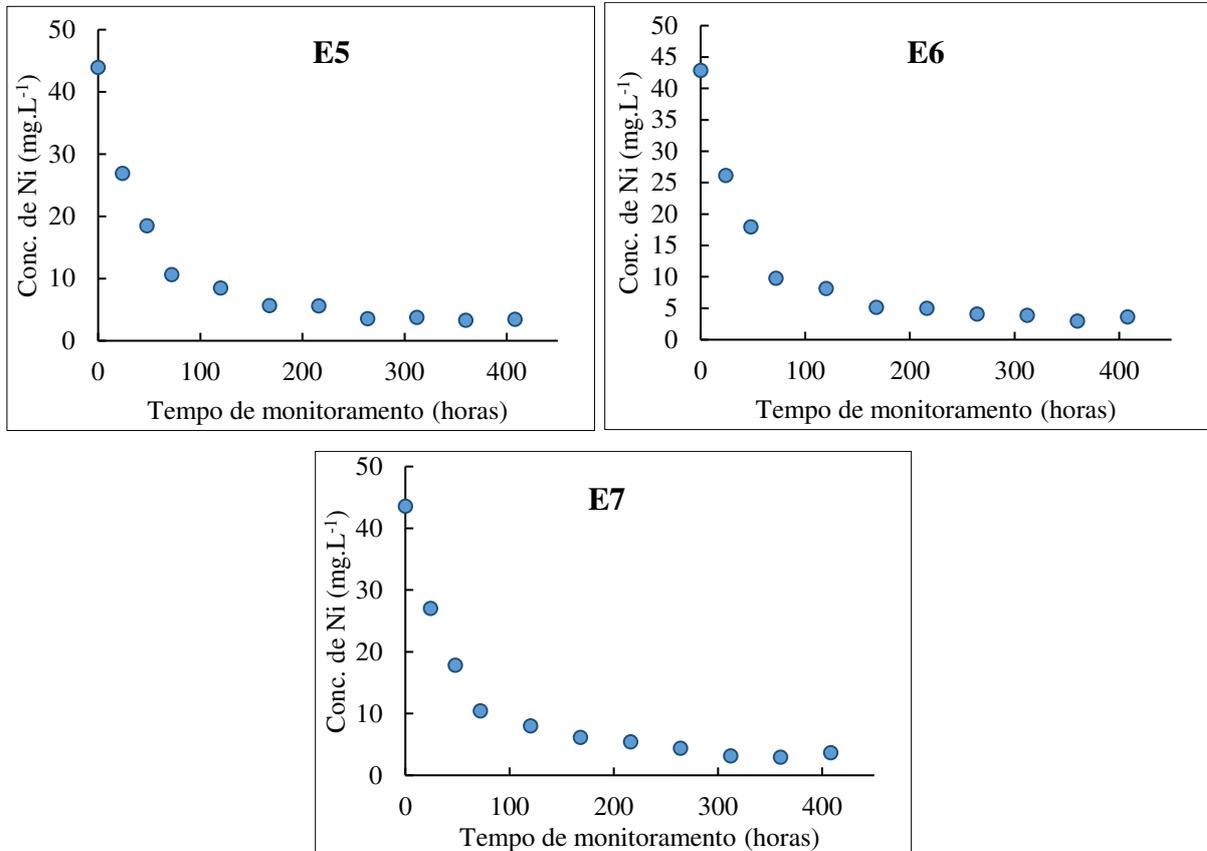
As concentrações de Ni na solução do reservatório durante o monitoramento dos ensaios de difusão estão expressas graficamente na Figura 22, para cada ensaio realizado.

Figura 22 – Concentrações de níquel no reservatório de cada célula em função do tempo de monitoramento dos ensaios.



Fonte: Autor.

Figura 22 – Continuação.



Fonte: Autor.

Observa-se, pelos gráficos da Figura 22, que há um expressivo decaimento de concentração de Ni nas primeiras 24 horas de cada ensaio, conforme também foi observado em ensaios de difusão com o Ni por outros autores. (SILVEIRA, 2015). Isso significa uma maior velocidade no fluxo de massa, isto é, da difusão do metal em direção ao corpo de prova, pois nos instantes iniciais do ensaio há uma maior diferença de gradiente químico entre a solução do reservatório e a água intersticial dos corpos de prova. Essa diferença de gradiente químico é um dos fatores responsáveis por ditar o ritmo da difusão do Ni no solo.

Em todos os ensaios realizados, as concentrações de Ni na solução dos reservatórios atingiram um patamar de constância de valores, ou muito próximo disso, em torno das 200 horas de monitoramento até o final dos ensaios. Esse comportamento indica que a difusão do Ni ocorria de maneira menos célere, quando comparado com as primeiras 24 horas de ensaio. É possível até que já existisse um equilíbrio químico entre a solução do reservatório e a água intersticial dos corpos de prova, de modo que o fluxo difusivo do Ni foi praticamente estabilizado.

### 4.3.3 Coeficientes de Difusão do Níquel

A solução da CCE implementada no *Wolfrang Mathematica* versão 10.2 considerou os dados de concentração e tempo constantes nos gráficos da Figura 23 para fornecer os valores dos coeficientes de difusão ( $D_p^*$ ) de Ni para cada ensaio. Esses coeficientes estão indicados na Tabela 24, assim como os respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), representando o critério de ajuste estatístico da solução, e os valores obtidos para a variável  $b$ , que corresponde a espessura equivalente de solo contaminado.

Tabela 24 – Valores dos coeficientes de difusão ( $D_p^*$ ) do Ni, parâmetro  $b$  e  $R^2$  obtidos pela solução da CCE.

Identificação dos ensaios	----- Parâmetros da equação -----		Critério de ajuste estatístico
	$D_p^*$ ( $m^2.s^{-1}$ )	$b$ (m)	$R^2$
E1	$9,32.10^{-12}$	0,0080	0,9184
E2	$9,63.10^{-12}$	0,0010	0,9950
E3	$7,93.10^{-12}$	0,0010	0,9696
E4	$7,76.10^{-12}$	0,0009	0,9566
E5	$8,77.10^{-12}$	0,0080	0,9677
E6	$9,01.10^{-12}$	0,0080	0,9666
E7	$8,80.10^{-12}$	0,0080	0,9672

Fonte: Autor.

De acordo com os dados referenciados na Tabela 24, os valores de  $D_p^*$  obtidos nos ensaios de difusão foram próximos entre si, situando-se no intervalo de  $7,76.10^{-12}$  e  $9,63.10^{-12}$   $m^2.s^{-1}$ . A variação também foi pequena para o parâmetro  $b$ , que esteve na faixa de 0,0009 a 0,0080 m. Destaca-se que os dados de  $D_p^*$  foram todos inferiores ao coeficiente de difusão do Ni em solução aquosa livre ( $D_o$ ), que é de  $6,79.10^{-10}$   $m^2.s^{-1}$  a 25°C. (LI e GREGORY, 1974). Apesar disso ser esperado, uma vez que o  $D_p^*$  envolve o retardo do fluxo de massa pelos efeitos da sorção e tortuosidade do solo, os resultados obtidos sinalizam que os ensaios foram bem sucedidos e apresentaram boa aplicabilidade na solução da CCE, corroborado com ajustes de  $R^2$  superiores a 0,91, ou seja, com representatividade maior que 91%.

Em ensaios de difusão pura é possível também determinar valores do coeficiente de difusão efetivo do solo ( $D^*$ ) a partir de diferentes valores do fator de retardamento ( $R$ ), que está associado ao retardo do transporte do contaminante em função dos processos de sorção que

ocorrem no solo. A determinação desse fator envolve parâmetros de adsorção obtidos por meio de ajustes estatísticos das isotermas resultantes dos ensaios de equilíbrio em lote.

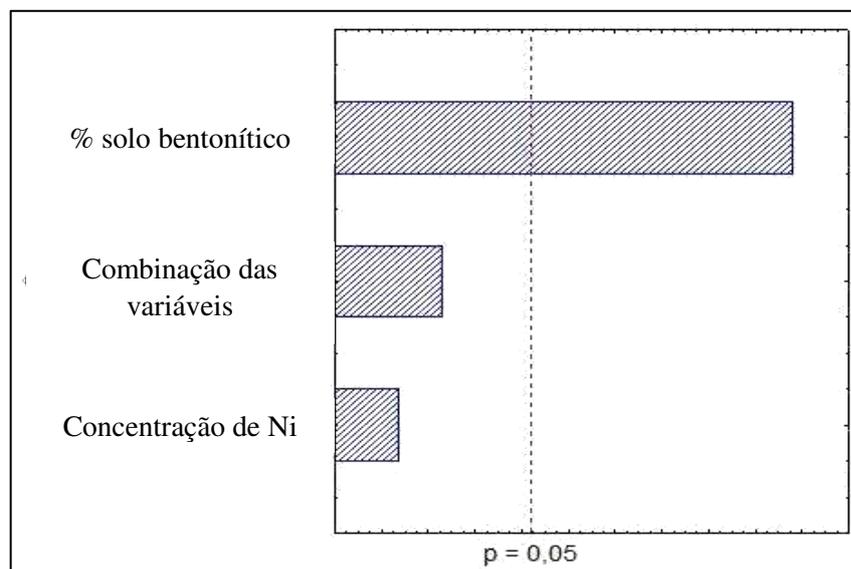
Em soluções multiespécies, a obtenção dos parâmetros de adsorção do solo exige maior complexidade quando comparado com as soluções uniespécies. A determinação desses parâmetros não foi objetivo desta pesquisa, que teve como propósito obter a sequência de seletividade dos metais pelo processo de adsorção nos solos. Contudo, os resultados obtidos para  $D_p^*$  do Ni sugerem que os solos estudados apresentem valores de  $D^*$  desse metal com ordem de grandeza entre  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$ , compreendendo a faixa situada entre as ordens de grandeza do  $D_p^*$  e do  $D_o$ , respectivamente, estando de acordo com o intervalo estabelecido por Shackelford (2014).

Vale ressaltar, ainda, que o uso do fator de retardamento obtido a partir dos ensaios de equilíbrio em lote, na situação de um solo no meio agitado, difere bastante da condição de repouso observada nos ensaios de difusão pura. Isso implica, portanto, na superestimação dos efeitos da sorção nos ensaios de difusão, pois não há o máximo contato do solo com o soluto como acontece nos ensaios de equilíbrio em lote.

#### 4.3.4 Efeito das Variáveis Independentes na Determinação do $D_p^*$

O gráfico de Pareto expresso na Figura 23 indica os efeitos atribuídos às variáveis independentes (concentração de níquel e percentual de solo bentonítico), e da combinação de ambas, na determinação da variável resposta ( $D_p^*$ ) do planejamento fatorial do tipo DCC.

Figura 23 - Efeitos das variáveis independentes no planejamento por DCC.

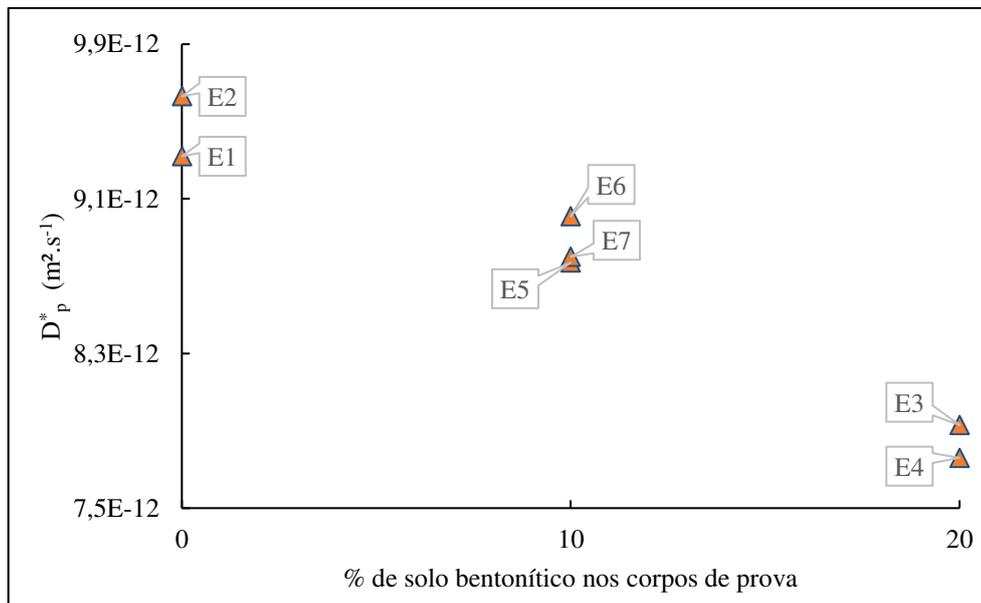


Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 23, constatou-se que o percentual de solo bentonítico foi a única variável que teve efeito significativo na determinação dos valores de  $D_p^*$ , considerando o p-valor de 0,05, isto é, um nível de significância de 95%.

Por meio do gráfico de dispersão reproduzido na Figura 24, é possível identificar a influência que o solo bentonítico exerceu nos valores de  $D_p^*$  no sentido de retardar o fluxo difusivo de Ni nos corpos de prova ensaiados.

Figura 24 – Comparação dos valores de  $D_p^*$  em função do percentual de solo bentonítico nos corpos de prova dos ensaios.

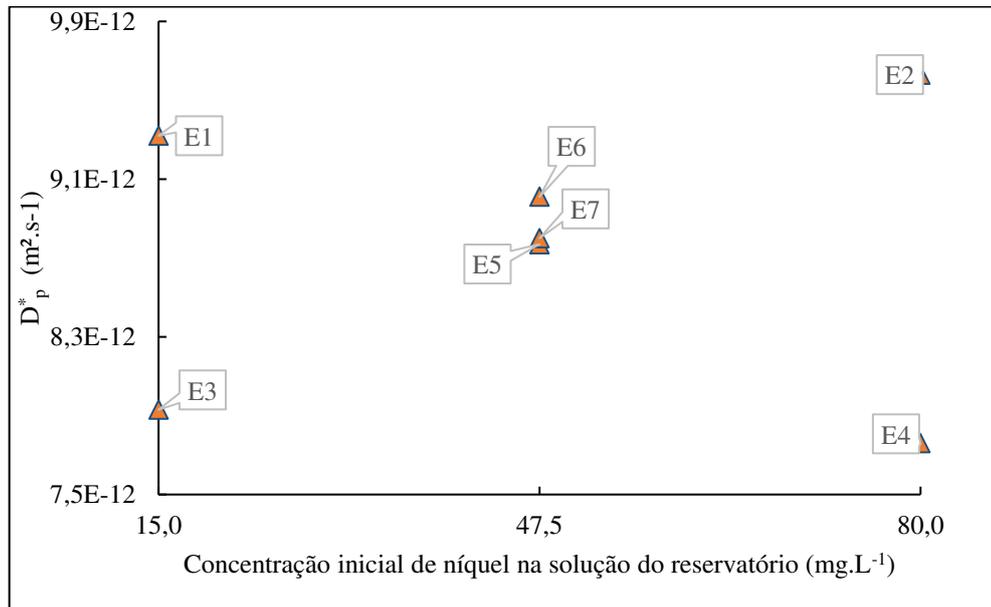


Fonte: Autor.

Nota-se, pelo gráfico da Figura 24, que os valores mais baixos de  $D_p^*$  estiveram, portanto, associados a percentuais mais elevados de solo bentonítico nos corpos de prova. As razões para esse comportamento podem ser explicadas à luz dos atributos físicos e físico-químicos dos solos, entre os quais a granulometria mais fina do solo bentonítico quando comparado com o solo local. A influência significativa do solo bentonítico proveniente do ASCG também foi constada em estudos desenvolvidos por Silva (2017) e Costa (2019) quanto à capacidade impermeabilizante à água e lixiviado, respectivamente.

Por outro lado, a variável concentração inicial de Ni na solução do reservatório não apresentou efeito significativo, ao nível de p-valor de 0,05, na determinação dos valores de  $D_p^*$ . De fato, os valores obtidos de  $D_p^*$  não apresentaram tendência de aumento ou diminuição relacionada com as diferentes concentrações de Ni, conforme mostra o gráfico de dispersão da Figura 25.

Figura 25 – Comparação dos valores de  $D_p^*$  em função da concentração de Ni inserida no reservatório das células.



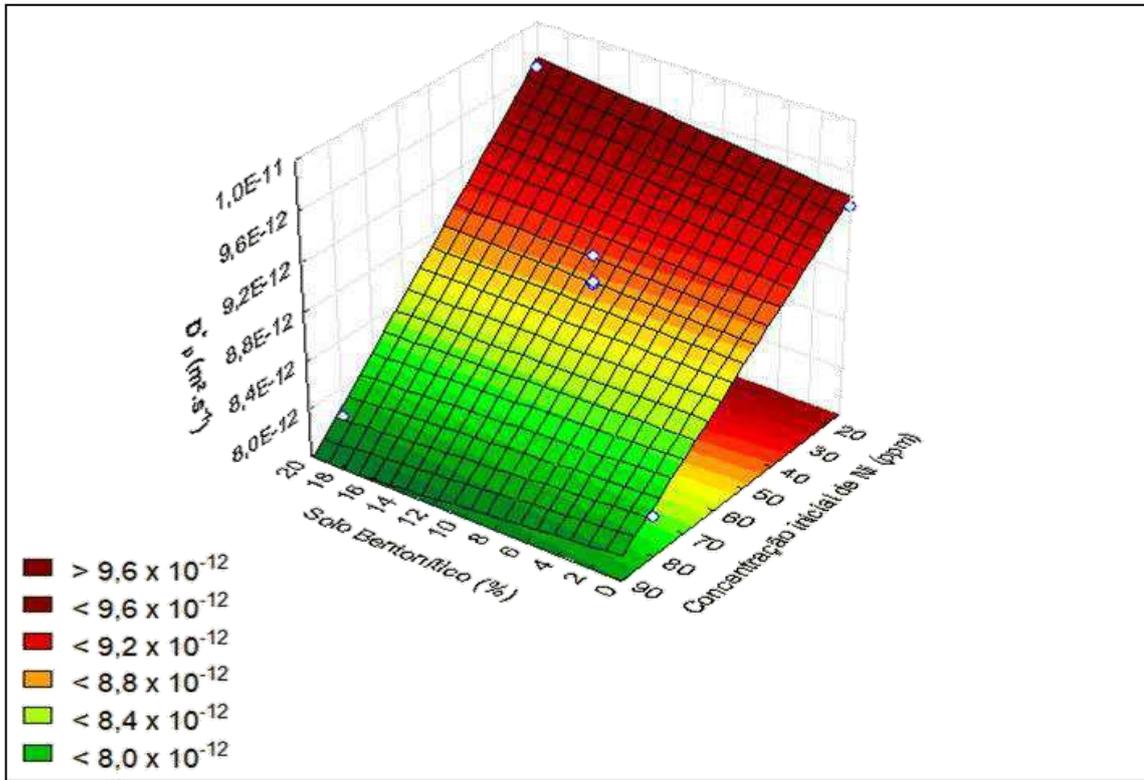
Fonte: Autor.

Observando o gráfico da Figura 25, verifica-se, portanto, que houve uma dispersão nos valores de  $D_p^*$ , sendo reflexo da influência preponderante do solo bentonítico. Do mesmo modo, a combinação de ambas as variáveis independentes também não mostrou efeito significativo na determinação dos valores de  $D_p^*$  ao p-valor de 0,05.

A análise dos efeitos das variáveis independentes nos ensaios de difusão pode ser melhor visualizada por meio do gráfico da superfície de resposta do DCC mostrado na Figura 26. A superfície tridimensional do gráfico representa a faixa de valores de  $D_p^*$  para o intervalo de valores das variáveis analisadas.

As diferentes tonalidades de cor expressas no gráfico de superfície de resposta indicam determinadas faixas de valores para  $D_p^*$ . Nota-se que essas tonalidades estão dispostas praticamente paralelas entre si, na direção perpendicular ao eixo da variável percentual de solo bentonítico. É fácil perceber que, fixando uma determinada concentração de Ni, é possível obter uma ampla faixa de valores de  $D_p^*$ . Por outro lado, essa faixa de valores fica bem restrita quando um determinado percentual de solo é fixado. Esse raciocínio reforça o que foi constatado no gráfico de Pareto, isto é, que a variável percentual de solo bentonítico teve maior influência na determinação dos valores de  $D_p^*$  quando comparado com a concentração inicial de Ni.

Figura 26 – Gráfico da superfície de resposta do planejamento por DCC.



Fonte: Autor.

O modelo gerado pelo planejamento experimental do tipo DCC resultou em um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9636, ou seja, capaz de representar com 96,36% de confiança o ajuste dos dados. Isso demonstra um bom ajuste do modelo, considerando o intervalo de valores atribuídos para as variáveis independentes.

#### 4.3.5 Análise da Concentração de Níquel nos Solos

A parcela de solo que sofreu expansão, ou seja, que excedeu a parte da célula destinada ao corpo de prova, apresentou aspecto bastante líquido ao final dos ensaios. A determinação da concentração de Ni nessa porção do solo seria bastante influenciada pelos efeitos do contato direto desse solo junto com a solução do reservatório, de modo a não representar com precisão a concentração do metal na água intersticial do solo. Além disso, tendo em vista que esse excedente de solo foi de menos de 1 cm de altura em todos os ensaios, optou-se por não o considerar na análise da concentração de Ni nos solos. Portanto, o fatiamento dos corpos de prova resultou em três camadas, nas seguintes profundidades: topo (de 0 até 1,5cm), intermediária (de 1,5 a 3,0cm) e fundo (de 3,0 a 4,5cm). A referência 0 (zero) corresponde ao

nível do solo em contato com a solução no início dos ensaios, antes de ocorrer qualquer expansão.

Os teores de umidade nas camadas fatiadas dos corpos de prova estão indicados na Tabela 25, que também apresenta os valores da massa de solo retirada de cada camada e o volume de água adicionado para a diluição dessa amostra de solo, visando a determinação da concentração de Ni na água intersticial do solo.

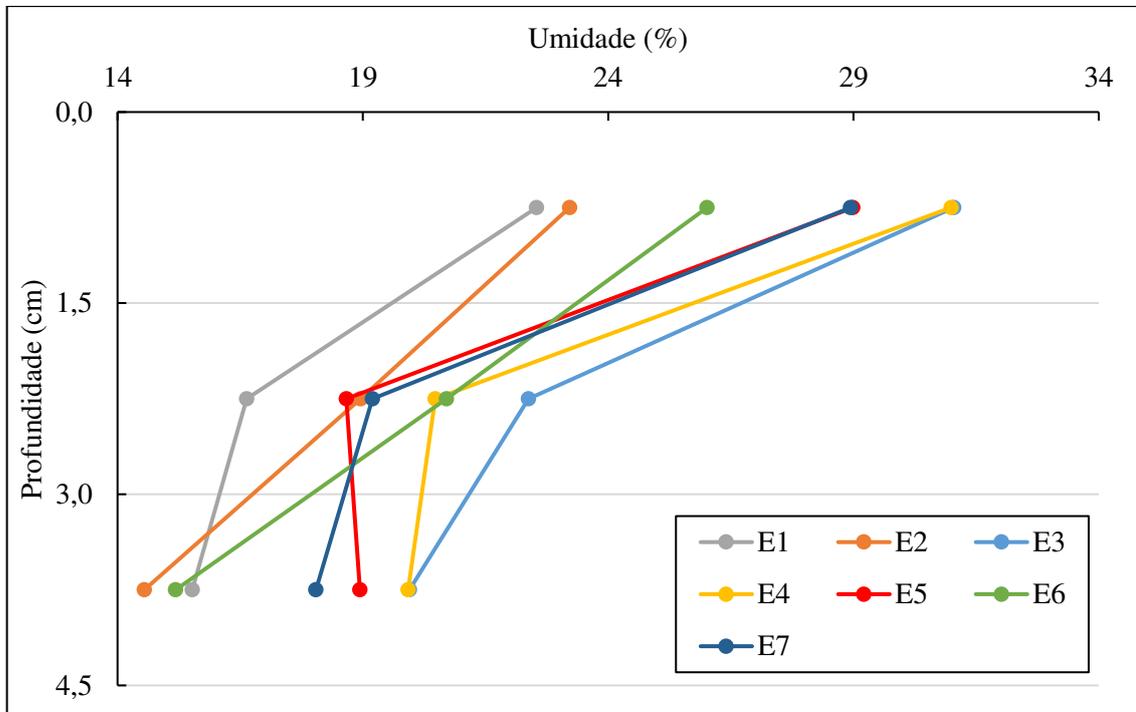
Tabela 25 – Dados de teor de umidade em cada camada de solo e quantificações necessárias para a diluição das amostras.

Identificação dos ensaios	Camada de solo fatiada	w (%)	----- Diluição das amostras -----	
			Massa de solo extraída (g)	Volume de água adicionado (mL)
E1	Topo	22,54	18,38	26,62
	Intermediária	16,63	17,49	27,51
	Fundo	15,52	17,33	27,67
E2	Topo	23,21	18,48	26,52
	Intermediária	18,95	17,84	27,16
	Fundo	14,55	17,18	27,82
E3	Topo	31,04	19,66	25,34
	Intermediária	22,38	18,36	26,64
	Fundo	19,95	17,99	27,01
E4	Topo	30,99	19,65	25,35
	Intermediária	20,48	18,07	26,93
	Fundo	19,92	17,99	27,01
E5	Topo	28,99	19,35	25,65
	Intermediária	19,26	17,80	27,20
	Fundo	18,02	17,84	27,16
E6	Topo	26,02	18,90	26,10
	Intermediária	20,71	18,11	26,89
	Fundo	15,18	17,28	27,72
E7	Topo	28,94	19,34	25,66
	Intermediária	19,20	17,88	27,12
	Fundo	18,04	17,71	27,29

Fonte: Autor.

A Figura 27 permite uma melhor visualização da variação do teor de umidade ao longo da profundidade do corpo de prova em cada ensaio de difusão realizado.

Figura 27 - Teor de umidade nos corpos de prova após os ensaios de difusão.



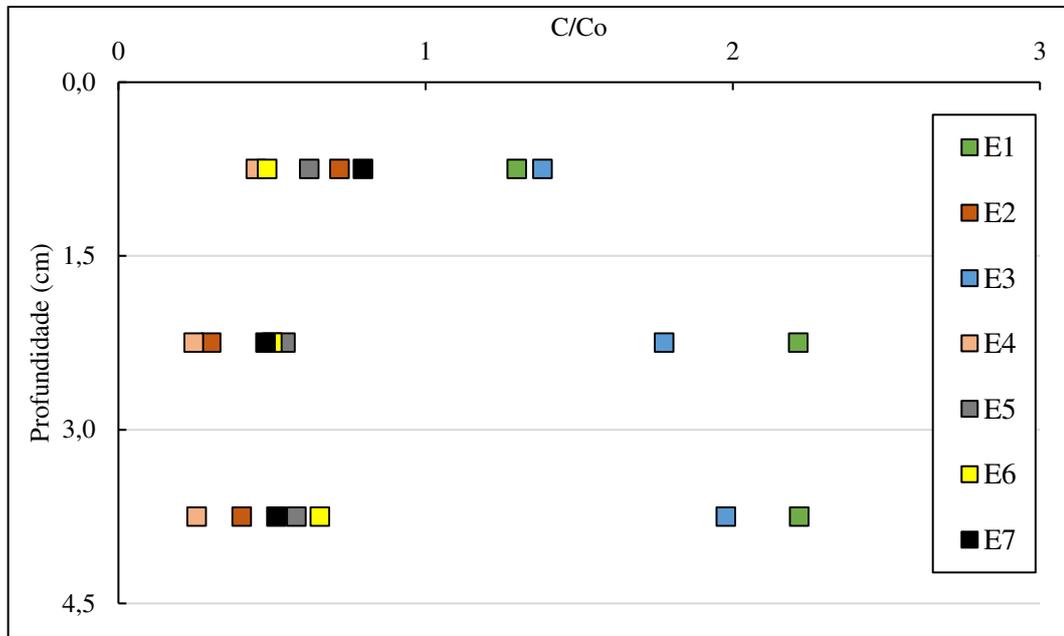
Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 27, nota-se que os teores de umidade foram maiores para as camadas de topo, em todos os ensaios realizados, e retratam valores superiores ao LL das misturas  $M_1$  e  $M_2$  nos ensaios E3 a E7. Para as camadas intermediárias os valores variaram de 16,63 a 22,38 %, sendo sempre superiores aos teores de umidade das camadas de fundo. A redução do teor de umidade nas camadas com o aumento da profundidade também foi observada em ensaios de difusão realizados por Eberemu *et al.* (2013) envolvendo misturas de solo laterítico com cinza de bagaço. Esses autores afirmam que o aumento da profundidade resulta em um caminho mais tortuoso para o fluxo da solução contaminante, dificultando o fluxo hidráulico nas camadas mais profundas.

As concentrações relativas de Ni obtidas na água intersticial das camadas de topo, intermediária e de fundo dos corpos de prova estão indicadas no gráfico da Figura 28. Essas concentrações são resultantes do transporte difusivo dos íons de Ni presentes na solução contaminante em direção à água intersticial do solo compactado. As baixas concentrações de níquel quantificadas no solo local ( $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e no solo bentonítico ( $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no estado não contaminado comprovam que as concentrações do metal nas camadas dos corpos de prova

foram decorrentes do transporte difusivo, ou seja, da migração do Ni do reservatório das células até a água intersticial dos solos.

Figura 28 – Gráfico da concentração relativa ( $C/C_0$ ) de níquel em cada camada dos corpos de prova após os ensaios de difusão.



Fonte: Autor.

Conforme mostrado na Figura 28, observa-se uma oscilação das concentrações de Ni ao longo da profundidade do solo, com maior aproximação entre os valores das camadas intermediária e de fundo, o que pode sugerir uma tendência de equilíbrio químico na água intersticial dessas camadas. O menor valor de concentração relativa corresponde ao ensaio E4, o qual foi realizado com corpo de prova moldado com a mistura  $M_2$ . Esse comportamento mostra-se condizente com a melhor capacidade de retenção ao Ni pela mistura  $M_2$  em comparação com a  $M_1$  e o solo local, indicando uma menor disponibilidade do metal para ser lixiviado em direção às águas subterrâneas em situações reais de *liners* de base de aterros sanitários.

Percebe-se que ocorreu uma redução da concentração de Ni da camada de topo para a intermediária nos ensaios E2, E4, E5 e E7, podendo ser resultado da retenção do metal pelo solo. Essa retenção de Ni na primeira camada de solo também foi constatada em ensaios de difusão desenvolvidos por Silveira (2015) em solos lateríticos. Por outro lado, no ensaio E6 os valores foram praticamente constantes nessas camadas, enquanto que nos ensaios E1 e E3 houve um significativo aumento da concentração relativa do Ni entre a camada de topo e a intermediária.

O comportamento observado nos ensaios E1 e E3 não era esperado, mas pode ser explicado pela natureza heterogênea do solo, uma vez que a umidade previamente determinada para cada camada pode não representar com exatidão toda a massa de solo envolvida na camada. Logo, teores de umidade subestimados podem conduzir a uma superestimação dos valores de concentração de Ni. Ressalta-se, ainda, que houve um espaçamento de dias entre essa determinação de umidade e a metodologia de diluição das amostras para quantificação do metal. Eventual contaminação de Ni nos instrumentos utilizados no processo de fatiamento das camadas também pode ser considerada nos resultados dos ensaios, em especial nos E1 e E3, pois as concentrações iniciais mais baixas são mais sensíveis para variações maiores das concentrações relativas.

Apesar da metodologia empregada nesta pesquisa para a quantificação do Ni nas camadas dos corpos de prova ter sido realizada com êxito por Jesus (2004), a extração da água intersticial do solo utilizando um sistema adaptado com prensa mecânica, a exemplo do utilizado por Boscov (1997), é capaz de retratar com menos interferências a concentração do metal em cada camada. Essa técnica, portanto, exige maior complexidade instrumental e seria de difícil exequibilidade para esta pesquisa em virtude da natureza dos solos estudados.

## 5 CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos e do amplo conjunto de análises e discussões contempladas neste trabalho, consideram-se como relevantes as seguintes conclusões:

- i) Os incrementos de solo bentonítico ao solo local do ASCG promoveram uma melhoria nas características geotécnicas requeridas para a utilização como camada impermeabilizante de base em aterros sanitários, seja pela redução da velocidade de percolação de água como também pelo aumento da capacidade de retenção aos íons metálicos de Pb, Zn e Ni;
- ii) As isotermas de adsorção dos pontos experimentais obtidos com os ensaios de equilíbrio em lote apresentaram, de forma geral, concavidade voltada para baixo, refletindo um comportamento favorável à adsorção e com característica mais aproximada das isotermas do tipo L (Langmuir);
- iii) Tanto o solo local como as misturas M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> indicaram maior capacidade de retenção ao Pb, enquanto que o Ni e o Zn foram os metais mais móveis e, portanto, mais suscetíveis de atingir os solos subjacentes e águas subterrâneas considerando a aplicação dos solos nas *liners* de base do ASCG;
- iv) As células de difusão confeccionadas para esta pesquisa permitiram um bom desenvolvimento dos ensaios de difusão, impedindo o escape da solução contaminante e a consequente formação de gradiente hidráulico, além de garantir a completa homogeneização da solução por meio da palheta giratória acoplada ao motor, que funcionou plenamente durante os ensaios;
- v) A determinação do coeficiente de difusão do Ni na pluma contaminante utilizando os valores de concentração da solução do reservatório das células apresentou boa aplicabilidade pela solução da CCE, resultando em valores com ordem de grandeza condizente com àqueles observados na literatura;
- vi) O percentual de solo bentonítico adicionado ao solo local foi a única variável independente do planejamento experimental por DCC que influenciou significativamente no desenvolvimento do transporte difusivo de Ni nos corpos de prova, considerando um p-valor de 0,05;

- vii) Os valores das concentrações de Ni na água intersticial dos corpos de prova comprovaram o desenvolvimento do transporte difusivo do metal nas camadas de topo, intermediária e de fundo, com destaque para a menor concentração relativa de Ni no ensaio E4, que envolveu a mistura M<sub>2</sub>;
- viii) A mistura M<sub>2</sub>, com 80% de solo local e 20% de solo bentonítico, é, de fato, a mais adequada para a utilização como *liners* de base do ASCG, considerando tanto a capacidade impermeabilizante como o potencial de retenção aos contaminantes metálicos estudados e ao retardo do transporte difusivo de Ni;
- ix) O emprego de misturas envolvendo solo arenoso com solo bentonítico, com características semelhantes às dos solos estudados nesta pesquisa, representa uma alternativa eficaz para a confecção de *liners* de base de aterros sanitários visando a otimização da performance dessas camadas quanto à adsorção de Ni, Pb e Zn e à redução do fluxo difusivo de Ni.

### 5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- i) Investigar a competitividade de metais pesados aliando ensaios de adsorção e dessorção com soluções mono e multiespécies, possibilitando determinar os respectivos parâmetros de adsorção dos metais nesses sistemas;
- ii) Adaptar as células de difusão para um sistema de contrapressão que vise impedir a expansão dos corpos de prova confeccionados com solo de característica expansiva;
- iii) Aplicar outras técnicas para a extração da água intersticial das camadas seccionadas dos corpos de prova dos ensaios de difusão, como forma de garantir maior precisão na quantificação dos metais;
- iv) Desenvolver ensaios de difusão considerando outras variáveis que podem influenciar o transporte em *liners* de base de aterros sanitários, tais como temperatura da solução contaminante e grau de compactação dos corpos de prova, além de utilizar o próprio lixiviado bruto como solução contaminante.

## 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. 8 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181**: Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016. 12 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13896**: Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 1997. 12p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7182**: Compactação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2016. 9 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6459**: Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016. 5 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7180**: Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016. 3 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **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. 10 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14545**: Solo: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável. Rio de Janeiro, 2000. 12 p.

ALBERTI, E. A.; BUENO, B. M. P.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Processamento de ligas de níquel com técnica de manufatura aditiva utilizando plasma por arco transferido. **Soldagem & Inspeção**, v. 20, n. 2, p. 137-147, 2015.

ALBUQUERQUE; J. A.; ARGENTON, J.; BAYER, C.; WILDNER, L. P.; KUNTZE, M. A. G. Relação de atributos do solo com a agregação de um latossolo vermelho sob sistemas de preparo e plantas de verão para cobertura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 1, p. 415-424, 2005.

ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

ARAÚJO, E. A.; KER, J. C.; NEVES, J. C. L.; LANI, J. L. Qualidade do solo: conceitos, indicadores e avaliação. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, Guarapuava, v. 5, n. 1, p. 187-206, 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2487-00**: Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). 2000.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4646-16**: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. 2016.

BAGHENEJAD, M.; JAVAHERI, F.; MOOSAVI, A. A. Adsorption isotherms of some heavy metals under conditions of their competitive adsorption onto highly calcareous soil of Southern Iran. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 62, n. 10, p. 1462-1473, 2016.

BAIRD, C.; CANN; M. **Química Ambiental**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARONE, F. S.; YANFUL, E. K.; QUIGLEY, R. M.; ROWE, R. K. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 26, n. 2, p. 189-198, 1989.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, v. 153, p. 185-204, 1992.

BEZZAR, A.; GHOMARI, F. Monitoring of pollutant diffusion into clay liners by electrical methods. **Transport in Porous Media**, v. 97, n. 1, p. 147-159, 2013.

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

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

CAMPINA GRANDE PB. *In*: GOOGLE maps. Mountain View: Google, 2020. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps?hl=pt-BR>. Acesso em: 11 nov. 2020.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2 ed. São Paulo: ETESB, 2001.

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution – weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 492-501, 2007.

CONAMA, **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”; publicada no Diário Oficial da União em 18/03/2005; Brasília, DF

CONAMA, **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências”; publicada no Diário Oficial da União em 07/04/2008; Brasília, DF.

CONAMA, **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas”; publicada no Diário Oficial da União em 30/012/2009; Brasília, DF.

COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 548-552, 2002.

COSTA, W. W. M. L. **Estudo da permeabilidade em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário no semiárido paraibano**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

COVELO, E. F.; VEJA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1, p. 852-861, 2007.

DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EBEREMU, A. O.; AMADI, A. A.; EDEH, J. E. Diffusion of municipal waste contaminants in compacted lateritic soil treated with bagase ash. **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 1, p. 789-797, 2013.

ECOTERRA AMBIENTAL. **Projeto de implantação de um aterro sanitário para resíduos sólidos no município de Campina Grande – PB**: Estudo de Impacto Ambiental/Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA). 2010.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed.). 3ª ed. ver. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 1992.

FANG, H.; DANIELS, J. **Introductory Geotechnical Engineering: An Environmental Perspective**. New York: Taylor e Francis, 2006.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. **Contaminant hydrogeology**. 3. Ed. Waveland Press: Long Grove, 2018.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T., COSTA, L. M.; NEVES, J. C. L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 17-18, p. 2939-2958, 2000.

FONSECA, B.; FIGUEIREDO, H.; RODRIGUES, J.; QUEIROZ, A.; TAVARES, T.; Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: a comparative study. *Geoderma*, v. 164, n. 1, p. 232-237, 2011.

FONSECA, M. C.; RITTER, E.; CAVALCANTE, A. L. B. Aplicação de solução semianalítica para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura com lixiviado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 5, p. 965-973, 2019.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice-Hall, 1979.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GIRISH, C. R. Various isotherm models for multicomponente adsorption: a review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 10, p. 80-86, 2017.

GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. **Applied Clay Science**, v. 118, n. 1, p. 61-67, 2015.

GONÇALVES, R. A.; MONTEIRO, V. E. D. **Mecânica dos Solos Experimental**. Campina Grande: EDUFCG, 2018.

GONÇALVES, F.; CORREA, C. Z.; LOPES, D. D.; VENDRAME, P. R. S.; TEIXEIRA, R. S. Monitoring of the process of waste landfill leachate diffusion in clay and sandy soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 577, 16 p., 2019.

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

GURJÃO, C. M. C. **Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, n. 3, p. 225-243, 2001.

JALALI, M.; MORADI, F. Competitive sorption of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in polluted and unpolluted calcareous soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 1, p. 8831-8846, 2013.

JESUS, S. C. **Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaiss**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

JIANG, H. H.; CAI, L. M.; WEN, HU, G. C.; CHEN, L. G.; LUO, J. An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 701, n. 1, 11p., 2020.

KAPLAN; D. I.; SERNE; R. J.; PIEPHO, M. G. **Geochemical factors affecting radionuclide transport through near and far fields at a low-level waste disposal site:** Available sorption constants and recommendations for future studies. Pacific Northwest Laboratory, Richland, 1995.

KAOSER, S.; BARRINGTON, S.; ELEKTOROWICZ, M; WANG, L. Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand-bentonite liners. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 32, n. 1, p. 241-249, 2005.

KIM, R.; YOON, J.; KIM, T.; YANG, J. E.; OWENS, G. KIM, K. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation – a critical review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 6, p. 1041-1061, 2015.

KNAPPETT, J. A.; CRAIG, R. F. **Craig Mecânica dos Solos**. Tradução e revisão técnica do Prof. Amir Elias Abdalla Kurban. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

LACERDA, C. V.; CASTRO, J. A.; RITTER, E.; PIRES, J. A. C.; BONFIM, A. M. Comparação da eficiência de três materiais na sorção e difusão dos íons metálicos através de ensaios experimentais e simulação computacional. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 4, p. 471-478, 2011.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste mangement and environmental resources management**. 2. ed. Long Grove: Waveland Press, 2001.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEME, M. A. G.; MIGUEL, M. G. Permeability and retention to water and leachate of a compacted soil used as liner. **Water Air Soil Pollut**, v. 229, n. 374, 19p., 2018.

LI, Y.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, n. 5, p. 703-714, 1974.

LIMA, J. T.; SOUZA, M. M.; BARBOSA, M. C. Obtenção do coeficiente de difusão efetivo em solo para a condição de massa finita: comparação de métodos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 8., 2014, Brasília. **Anais eletrônicos [...]**. Brasília: Centro Universitário de Brasília, 2014.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p. 291-299, 2009.

LU, S. G.; XU, Q. F. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. **Environmental Geology**, v. 57, n. 1, p. 685-693, 2009.

MAGALHÃES, P. R. F. **Caracterização de argilas para utilização em camadas de impermeabilização em sistemas de cobertura de aterros sanitários no semiárido**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

MASSAD, F. **Mecânica dos solos experimental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2016.

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

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. Cingapura: McGraw-Hill, 1993. 1130p.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MITCHELL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of soil behavior**. 3 ed. New Jersey: John Wiley e Sons, 2005.

MOLINA, M.; MANQUIAN-CERDA, K.; ESCUDEY, M. Sorption and selectivity sequences of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in single- and multi-component systems in a cultivated chilean mollisol. **Soil and Sediment Contamination**, v. 19, n. 1, p. 405-418, 2010.

MOORE, J. W. **Inorganic Contaminants of Surface Water** – research and monitoring priorities. Springer-Verlag: New York, 1991.

MOREIRA, C. S. **Adsorção Competitividade Cádmio, Cobre, Níquel, e Zinco em Solos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

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.

NICKEL INSTITUTE. Nickel e Nickel Compounds Carcinogenicity. **Nipera**, v. 2, p. 1-8, dez. 2018.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução**. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

PAZ, Y. P. L. **Solução semianalítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio e difusão pura**. 2015. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p. 819-826, 2007.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. Oficina de Textos: São Paulo, 2006.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

ROWE, R. K.; CAERS, C. J.; BARONE, F. Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 25, n. 1, p. 108-118, 1988.

ROWE, R. K. **Geotechnical and geoenvironmental engineering handbook**. LLC: New York, 2001.

SANTOS, G. C.; TÍMBOLA, R. S.; THOMÉ, A.; PRIETTO, P. D. M. Influência de cádmio em solução monoespécie e multiespécie na sorção de metais em latossolo vermelho distrófico húmico. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 4, n. 2, p. 31-44, 2010.

SANTOS, L. V. **Estudo da influência de uma bentonita em um solo residual para uso como camada selante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SARSBY, R. W. **Environmental Geotechnics**. London: ICE Publishing, 2ed., 2013.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VEDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 140, n. 2, p. 322-339, 2006.

SELIM, H. **Transport e Fate of Chemicals in Soils: Principles e Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

SHACKELFORD, C. D. The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 51, n. 11, p. 1219-1242, 2014.

SHACKELFORD; C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil. I: Background. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 117, n. 3, p. 467-484, 1991.

SILVA, A. S.; RIBEIRO, L. S.; PAIVA, W.; MELO, M. C.; MONTEIRO, V. E. D. Avaliação do potencial tóxico dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande-PB. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 840-851, 2015.

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

SILVA, T. F. **Estudo de misturas de solos para impermeabilização eficiente da camada de base de aterros sanitários**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

SILVA, R. A. F.; COSTA, D. B.; PAIVA, W.; MELO, M. C.; MONTEIRO, V. E. D. M. Correlations between physico-chemical properties and nickel adsorption parameters in soils used in sanitary landfill liners. **Águas Subterrâneas**, v. 34, n. 3, p. 275-284, 2020.

SILVEIRA, L. R. D. **Aspecto geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo de esgoto**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. S. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 19-20, p. 3581-3592, 2002.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2. ed. Academic Press: San Diego, 2003. p.352.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 4 ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

TCHOUNWOU PB, YEDJOU CG, PATLOLLA AK, SUTTON DJ. Heavy Metals and Toxicity and the Environment. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**, v. 101, n. 1, p. 133-164, 2012.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE O USO DE ÁGUA NA AGRICULTURA, 2., 2009, Passo Fundo. **Anais eletrônicos** [...]. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2009. Disponível em: <http://cbhpf.upf.br/phocadownload/2seminario/contaminantesii.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2020.

UN ENVIRONMENT. **Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People**. Nairobi, 2019.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Technical guidance for RCRA/CERCLA final covers**. Office of solid waste and emergency response. EPA-540-R-04-007. Washington DC.: USEPA, 2004. 421 p.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma**, v. 144, n. 1, p. 334-343, 2008.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 108: Nickel**. Geneva: WHO, 1991.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 165: Inorganic Lead**. Geneva: WHO, 1995.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 221: Zinc**. Geneva: WHO, 2001.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva: WHO, 1996.

YONG, N. R. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA Jr, E. M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 2, p. 219-230, 2008.