



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

TESE DE DOUTORADO

MECANISMOS DE TRANSPORTE DE METAIS PESADOS EM MISTURAS DE SOLOS UTILIZADOS COMO CAMADA DE BASE EM ATERRO SANITÁRIO

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

CAMPINA GRANDE – PB

JANEIRO DE 2023

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

MECANISMOS DE TRANSPORTE DE METAIS PESADOS EM MISTURAS DE SOLOS UTILIZADOS COMO CAMADA DE BASE EM ATERRO SANITÁRIO

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Geotecnia

Linha de Pesquisa: Geotecnia Ambiental e Obras de Terra

Orientador: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo

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

CAMPINA GRANDE – PB

JANEIRO DE 2023

S586m

Silva, Daniela Lima Machado da.

Mecanismos de transporte de metais pesados em misturas de solos utilizados como camada de base em aterro sanitário / Daniela Lima Machado da Silva. - Campina Grande, 2023.

182 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo, Profa. Dra. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro."

Referências.

1. Resíduos Sólidos Urbanos. 2. Isotermas de Sorção. 3. Misturas de Solos. 4. Sorção Competitiva. 5. Coeficiente de Difusão Efetivo. 6. Aterros Sanitários. 7. Estudo de Solos. 8. Ensaio Geotécnicos. I. Melo, Márcio Camargo de. II. Monteiro, Veruschka Escarião Dessoles. III. Título.

CDU 628.4(043)

DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA

**ADSORÇÃO COMPETITIVA E DIFUSÃO DE METAIS PESADOS EM MISTURAS
DE SOLOS UTILIZADOS EM CAMADA DE BASE DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovado em: 22/12/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo - UFCG
Orientador

Prof^a. Dr^a. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro - UFCG
Coorientadora

Prof. Dra. Libânia da Silva Ribeiro - UFCG
Membro Interno

Prof. Dra. Maria Eugênia Gimenez Boscov – USP
Membro Externo

Prof. Dra. Rejane Nascentes – UFV
Membro Externo



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

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ALUNO(A): DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA / COMISSÃO EXAMINADORA: DR. MÁRCIO CAMARGO DE MELO - PPGECA/UFGC (PRESIDENTE) - ORIENTADOR; DR.ª VERUSCHKA ESCARIÃO DESSOLES MONTEIRO – PPGECA/UFGC – COORIENTADORA; DR.ª LIBÂNIA DA SILVA RIBEIRO – PPGECA/UFGC – EXAMINADORA INTERNA; DR.ª MARIA EUGENIA GIMENEZ BOSCOV - USP - EXAMINADORA EXTERNA; DR.ª REJANE NASCENTES - UFV - EXAMINADORA EXTERNA (PORTARIA 60/20.22). / TÍTULO DA DEFESA: "ADSORÇÃO COMPETITIVA E DIFUSÃO DE METAIS PESADOS EM MISTURAS DE SOLOS UTILIZADOS EM CAMADA DE BASE DE ATERRO SANITÁRIO" / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOTECNIA / HORA DE INÍCIO: 14:00 HORAS / FORMA DA SESSÃO: POR VÍDEO CONFERÊNCIA.

EM SESSÃO REALIZADA POR VÍDEO CONFERÊNCIA, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O(A) ALUNO(A) FOI ARGUIDO(A) ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA TESE, SENDO-LHE ATRIBUÍDO 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, 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 TESE, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, O CONCEITO "EM EXIGÊNCIA" PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O DE "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.

CAMPINA GRANDE, 22 DE DEZEMBRO DE 2022

Maria Eugenia Gimenez Boscov

MARIA EUGENIA GIMENEZ BOSCOV - USP - EXAMINADORA EXTERNA



Documento assinado eletronicamente por **Libânia da Silva Ribeiro, Usuário Externo**, em 23/12/2022, às 14:30, 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 23/12/2022, às 15:37, 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 **DANIELA LIMA MACHADO DA SILVA, Usuário Externo**, em 24/12/2022, às 08:49, 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 26/12/2022, às 14:55, 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 26/12/2022, às 14:56, 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 **REJANE NASCENTES, Usuário Externo**, em 28/12/2022, às 14:54, 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 **2924905** e o código CRC **481E6E09**.

Ao meu pai **Severino** (*in memoriam*), que já se foi, mas que se faz presente em todos os dias da minha vida. Também dedico este trabalho à minha mãe **Helena**, que fez de tudo para essa etapa se tornar um sonho possível.

Agradecimentos

Agradeço a meu pai (*in memoriam*) que sempre me motivou e não mediu esforços para que eu realizasse todos os meus sonhos. Pai, não estais mais aqui, mas sei que estais vendo essa vitória que também é sua. Grata a minha mãe, pelo dom da vida, pelo amor incondicional e ser meu porto seguro em todos os momentos. À minha irmã Renata, por todo incentivo e apoio ao longo dessa fase.

Ao meu orientador Márcio, pelas excelentes contribuições dadas no trabalho, pela paciência e por sempre incentivar o estudo nessa área. À minha co-orientadora e amiga Veruschka, que me acompanhou na jornada acadêmica desde a graduação. Agradeço imensamente sua contribuição na minha formação profissional e pessoal.

Grata à Profa. Maria Eugênia pela contribuição nas minhas pesquisas, desde a época do mestrado. Sua receptividade nas viagens que fiz a Poli-USP jamais será esquecida. Grata também pelas excelentes conversas e por me dar a honra de tê-la como membro da minha banca examinadora.

Às examinadoras Libânia e Profa. Rejane pela disponibilidade e contribuições dadas para melhoria do meu trabalho, especialmente à Libânia, que me acompanhava na época de Iniciação Científica e me ajudou demasiadamente em vários momentos difíceis.

Aos amigos e colegas do Grupo de Geotecnia Ambiental, por ajudarem diretamente em todos os momentos desse doutorado. Em especial, agradeço a Marcela, Wlysses, Thiago, Danilo, Luísa, Allison e Cláudio pela amizade sincera e ótimos momentos nas mesas de bares da noite campinense.

Grata ao Prof. Alexandre e ao Pedro Cabral pelas contribuições valiosíssimas nessa pesquisa. A ajuda de vocês foi extremamente importante e sem vocês, teria sido ainda mais difícil.

Ao técnico do Laboratório de Saneamento da UFCG Igor e aos funcionários do LEP, especialmente à Ladjane, que sempre me animava com seu café e ótimas conversas.

Nessa longa jornada, sou imensamente grata a todas as pessoas que me ajudaram de forma direta e indiretamente. Sem essas pessoas eu não teria conseguido ir tão longe.

“O nitrogênio em nosso DNA, o cálcio em nossos dentes, o ferro em nosso sangue, o carbono em nossas tortas de maçã, foram produzidos no interior de estrelas em colapso. Somos feitos de poeira das estrelas.

Carl Sagan

RESUMO

O lixiviado é um efluente complexo, constituído por diversos componentes potencialmente tóxicos e é um dos principais produtos da biodegradação dos resíduos sólidos urbanos. Em virtude dessa complexidade, se faz necessário estimar transporte dos metais na camada de base de solo compactado e estudar a influência da interação competitiva entre os metais no processo de retenção pela camada de base. O objetivo dessa pesquisa foi analisar os mecanismos de transporte de metais pesados Cobre, Níquel e Cromo em misturas de solos utilizados como camada de base em um aterro sanitário. As amostras de Solo Natural Local e de Solo Bentonítico foram coletadas na localidade do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB e armazenadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande. Em seguida, os materiais Solo Natural Local, Solo Bentonítico e as misturas contendo 5, 15, 20, 25 % de Solo Bentonítico foram preparados para a caracterização geotécnica, química, físico-química e mineralógica. A adsorção dos íons metálicos nos materiais Solo Natural Local, Solo Bentonítico e nas misturas contendo 5, 15, 20, 25 % de Solo Bentonítico foi verificada por meio de ensaios de equilíbrio em lote e, posteriormente, foram confeccionadas as isotermas de sorção. Para análise dos fatores intervenientes no mecanismo de difusão foi realizado um planejamento experimental, sendo as variáveis preditoras escolhidas: teor de solo bentonítico, grau de compactação e concentração da solução contaminante. Os indicadores estatísticos utilizados para comparar os modelos aos dados experimentais foram: Coeficiente de Determinação, Soma dos Quadrados dos Resíduos e a Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio. Em sistema mono-componente, os solos analisados demonstraram uma maior retenção do Cr^{+3} em relação aos demais elementos. Considerando os resultados obtidos a partir do ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, a sequência de adsorção foi $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$. O modelo de Langmuir Estendido forneceu um melhor ajuste aos dados experimentais em solução multi-espécie, de acordo com os indicadores estatísticos analisados. No sistema ternário, a interação foi sinérgica para os todos os elementos nas misturas contendo até 20% de SB. A partir dos ensaios de difusão, dentre as variáveis analisadas, a concentração inicial contida no reservatório foi o fator que interferiu de maneira mais notória no transporte difusivo, de modo que maiores concentrações molares acarretaram um transporte de massa mais rápido. Ademais, os coeficientes de difusão efetivos determinados, em sua maioria, foram inferiores aos coeficientes de difusão em solução livre. O pH mostrou ser um fator determinante na adsorção e difusão dos metais pesados nas misturas de solos, atuando de forma direta na solubilidade dos cátions metálicos e,

consequentemente, na retenção desses contaminantes. Esse fator se sobressaiu quando comparado às propriedades dos elementos, tais como, raio iônico e eletronegatividade. Sugere-se que as misturas podem ser usadas em camada de base em aterros sanitários, auxiliando na imobilização de metais pesados, desde que utilizadas em proporções inferiores a 25% de Solo Bentonítico.

Palavras-chave: Resíduos Sólidos Urbanos. Isotermas de Sorção. Misturas de Solos. Sorção Competitiva. Coeficiente de Difusão Efetivo.

ABSTRACT

Leachate is a complex effluent composed of several potentially toxic components and one of the main biodegradation products in urban solid wastes. Because of this complexity, the transport of metals in compacted soils and the influence of competitive interaction among metals in the retention process in the base layer should be analyzed. This study aimed to determine the competitive adsorption and diffusion of heavy metals (copper, nickel, and chromium) in soil mixtures used as base layer in a sanitary landfill. Samples of local natural soil and bentonitic soil were collected at the Sanitary Landfill of Campina Grande-PB and stored at the Environmental Geotechnics Laboratory at Federal University of Campina Grade. Subsequently, the local natural soil, bentonitic soil, and mixtures with 5, 15, 20, and 25% of bentonitic soil were prepared to undergo geotechnical, chemical, and mineralogical characterization. Batch tests were conducted for all samples to verify the adsorption of metallic ions, and sorption isotherms were also derived. An experimental planning was also conducted to analyze the factors that influence the diffusion mechanism, considering as predicting variables: content of bentonitic soil, degree of compaction, and contaminant solution concentration. The statistical indicators used to compare the models with the experimental data were: coefficient of determination, residual sum of squares, square root, and mean squared error. In monospecies system, the analyzed soil exhibited a higher retention of Cr^{+3} compared to the other elements evaluated. Considering the results obtained from the adjustment of data to Langmuir, Freundlich, and Redlich–Peterson models, the adsorption sequence was: $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$. The extended Langmuir model provided a better adjustment of experimental data in a multispecies solution, as indicated by the statistical indicators analyzed. In the ternary system, a synergic interaction was observed for all elements in mixtures with up to 20% of bentonitic soil. Based on the diffusion test results, among the variables analyzed, the initial concentration in the reservoir was the factor that affected the most the diffusive transport; higher molar concentrations resulted in a faster mass transport. Moreover, in general, the effective diffusion coefficients determined were lower than the diffusion coefficients in free solution. The pH was a determining factor in the adsorption and diffusion of heavy metals in the soil mixtures, directly acting on the solubility of metallic cations and, consequently, on the retention of these contaminants. This factor was more relevant when compared to some properties of the elements, such as ionic radius and electronegativity. Therefore, these mixtures can be used as

base layers in sanitary landfills, helping in the immobilization of heavy metals, as long as less than 25% of bentonitic soil is used.

Keywords: Urban Solid Wastes, Sorption Isotherms, Soil Mixtures, Competitive Sorption, Effective Diffusion Coefficient.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	22
1.1 INTRODUÇÃO	22
1.2 OBJETIVOS	24
1.2.1 Objetivo Geral	24
1.2.2 Objetivos Específicos	24
CAPÍTULO 2	25
2.1 CAMADAS DE BASE EM ATERROS SANITÁRIOS	25
2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLOS	28
2.2.1 Processos físicos	30
2.2.1.1 Advecção	30
2.2.1.2 Dispersão hidrodinâmica	32
2.2.1.3 Difusão	33
2.2.2 Processos químicos	37
2.2.3 Equação diferencial do transporte advecto-dispersivo	40
2.3 MOBILIDADE DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS SOLOS	41
2.3.1 Cobre	44
2.3.2 Cromo	45
2.3.3 Níquel	46
2.4 ENSAIOS EM LABORATÓRIO	47
2.4.1 Ensaio de equilíbrio em lote	47
2.4.2 Ensaio de difusão pura	48
2.5 SOLUÇÃO PARA MODELAGEM DOS DADOS DO ENSAIO DE DIFUSÃO	49
2.6 MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS DE ADSORÇÃO	54
2.6.1 Isotermas em soluções monoespécie	56
2.6.1.1 Isoterma de Langmuir	56
2.6.1.2 Isoterma de Freundlich	57
2.6.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson	58
2.6.1.4 Isoterma de Sips	59
2.6.2 Isotermas em soluções multi-espécie	60
2.6.2.1 Equações Multi-espécie de Langmuir	61
2.6.2.1.1 Isoterma de Langmuir Não Modificada	61
2.6.2.1.2 Isoterma de Langmuir Estendida	62
2.6.2.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson Não-Modificada	63
2.6.2.1.4 Isoterma de Sips Estendida	63
2.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	64
2.8 CRITÉRIO DE AJUSTE A MODELOS	64
CAPÍTULO 3	67
3.1 METODOLOGIA	67
3.2 DESCRIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL	68
3.2 SOLOS ESTUDADOS	70
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	70
3.2.1 Caracterização dos solos	70
3.4 ENSAIO GEOAMBIENTAIS	72
3.4.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote	73

3.4.2 Ensaio de Difusão	76
3.4.3 Ajuste dos dados experimentais	78
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	79
CAPÍTULO 4	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
4.1 ENSAIOS GEOTÉCNICOS	83
4.1.1 Caracterização Geotécnica	83
4.1.2 Correlações obtidas entre características geotécnicas e teor de SB.....	86
4.1.2.1 Limite de Liquidez (LL)	86
4.1.2.2 Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP).....	88
4.1.2.3 Curvas de compactação	90
4.1.2.4 Permeabilidade à água	93
4.1.2.4 Índice de Expansão	96
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	98
4.3 ATRIBUTOS QUÍMICOS	101
4.3 CONCENTRAÇÃO DE COBRE, NÍQUEL E CROMO.....	103
4.4 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE	105
4.4.1 Sistema mono-componente	105
4.4.1.1 Isotermas de Sorção.....	105
4.4.1.2 Modelo de Langmuir	114
4.4.1.3 Freundlich.....	118
4.4.1.4 Modelo de Sips	120
4.4.1.5 Modelo de Redlich-Peterson (R-P)	121
4.4.1.6 Fatores que interferem na preferência sequência da adsorção	123
4.4.2 Sistemas multicomponentes	129
4.4.2.1 Isotermas de sorção	129
4.4.2.2 Modelo de Langmuir Estendido	133
4.4.2.3 Efeito da competição química nos sistemas binários	136
4.4.2.4 Efeito da competição química no sistema ternário	138
4.4.2.5 Fatores interferentes na sorção competitiva	139
4.5 ENSAIOS DE DIFUSÃO	141
4.5.1 Análise Geral dos Experimentos	141
4.5.2 Coeficientes de Difusão e Tortuosidade Aparente.....	144
4.5.2.1 Cobre	144
4.5.2.2 Cromo	147
4.5.2.3 Níquel	150
REFERÊNCIAS	156
APÊNDICE A	178

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos físicos, químicos e biológicos relacionados à migração de contaminantes no solo.	30
Figura 2: Representação conceitual do transporte de contaminante por advecção.	32
Figura 3: Representação conceitual do transporte de contaminantes por dispersão em uma fonte pontual.	32
Figura 4: Representação conceitual do transporte de contaminantes por difusão em um solo argiloso.	34
Figura 5: Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica: a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações.	36
Figura 6: Princípio da Conservação de Massa.	40
Figura 7: Reações ocorridas com os metais tóxicos.	43
Figura 8: Esquema do ensaio modificado de Barone <i>et al.</i> (1992).	48
Figura 9: Corte da câmara de difusão modificada de Barone <i>et al.</i> (1992).	48
Figura 10: Modelo ilustrativo da solução camada contaminada equivalente.	51
Figura 11: Modelo ilustrativo da solução camada contaminada equivalente.	52
Figura 12: Isotermas de adsorção.	55
Figura 13: Fluxograma da metodologia geral da pesquisa.	67
Figura 14: Visão aérea Aterro Sanitário de Campina Grande-PB (ASCG).	68
Figura 15: Municípios que destinam resíduos para o ASCG.	69
Figura 16: Fluxograma contendo os ensaios de caracterização dos solos e das misturas.	72
Figura 17: Etapas metodológicas do ensaio do ensaio equilíbrio em lote. A) Preparação das soluções de 50 a 800 mg.L ⁻¹ a partir da solução-mãe; B) Agitação das soluções com os solos em shaker; C) Centrifugação para separação da parcela sobrenadante.	73
Figura 18: Equipamentos utilizados na aferição do pH e CE. A) pHmetro de Bancada para Soluções Aquosas modelo Mpa-210; B) Condutivímetro portátil modelo MCA-150P.	74
Figura 19: Etapas metodológicas do ensaio do ensaio equilíbrio em lote. A) Amostras acondicionadas para preservação; B) Aparelho utilizado na quantificação dos metais (Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo Agilent/AA240).	75
Figura 20: Câmara de difusão utilizada na pesquisa.	77
Figura 21: Processo de saturação do corpo de prova.	78
Figura 22: Fluxograma dos ensaios geoambientais e das análises estatísticas.	79
Figura 23: Etapas metodológicas do planejamento experimental para os ensaios de difusão.	80
Figura 24: Curvas granulométricas dos solos (SNL e SB) e misturas.	83
Figura 25: Variação do teor de SB com o LL dos solos analisados.	87
Figura 26: Variação do teor de SB com o LP dos solos utilizados na camada de base utilizada em aterro sanitário.	89
Figura 27: Variação do teor de SB com o LP dos solos utilizados na camada de base utilizada em aterro sanitário.	89
Figura 28: Curvas de compactação das misturas 5SB, 15SB, 20SB e 25SB.	91

Figura 29: Variação dos pesos específicos máximos e das umidades ótimas das misturas em função do teor de SB.	91
Figura 30: Variação dos pesos específicos máximos e umidades ótimas das misturas 5SB, 15SB, 20SB e 25SB.....	92
Figura 31: Variação da condutividade hidráulica com o teor de SB.....	95
Figura 32: Variação do índice de expansão com o LL para as misturas estudadas.....	97
Figura 33: Resultados obtidos no ensaio de DRX para o SNL.	98
Figura 34: Resultados obtidos no ensaio de DRX para o SB.	98
Figura 35: Resultados obtidos no ensaio de EDX para o SNL.....	99
Figura 36: Resultados obtidos no ensaio de EDX para o SB.	100
Figura 37: Isotermas de sorção do Cobre em SNL.....	105
Figura 38: Isotermas de sorção do Cobre em 5SB.	105
Figura 39: Isotermas de sorção do Cobre em 15SB.	106
Figura 40: Isotermas de sorção do Cobre em 20SB.	106
Figura 41: Isotermas de sorção do Cobre em 25SB.	106
Figura 42: Isotermas de sorção do Cobre em SB.	107
Figura 43: Isotermas de sorção do Níquel em SNL.....	107
Figura 44: Isotermas de sorção do Níquel em 5SB.	107
Figura 45: Isotermas de sorção do Níquel em 15SB.	108
Figura 46: Isotermas de sorção do Níquel em 20SB.	108
Figura 47: Isotermas de sorção do Níquel em mistura 25SB.	108
Figura 48: Isotermas de sorção do Níquel em SB.	109
Figura 49: Isotermas de sorção do Cromo em SNL.	109
Figura 50: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 5SB.....	109
Figura 51: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 15SB.....	110
Figura 52: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 20SB.....	110
Figura 53: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 25SB.....	110
Figura 54: Isotermas de sorção do Cromo em SB.....	110
Figura 55: Variação do pH no ensaio de adsorção (Cu^{+2}) para os solos e misturas estudados.	124
Figura 56: Variação da CE no ensaio de adsorção para os solos e misturas estudados.	124
Figura 57: Variação do pH no ensaio de adsorção (Ni^{+2}) para os solos e misturas estudados.	126
Figura 58: Variação da CE no ensaio de adsorção (Ni^{+2}) para os solos e misturas estudados.	126
Figura 59: Variação do pH no ensaio de adsorção (Cr^{+3}) para os solos e misturas estudados.	128
Figura 60: Variação da CE no ensaio de adsorção (Cr^{+3}) para os solos e misturas estudados.	128
Figura 61: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no SNL.	130
Figura 62: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 5SB.....	130
Figura 63: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 15SB.....	130
Figura 64: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 20SB.....	131
Figura 65: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no 25SB.....	131

Figura 66: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no SB.	131
Figura 67: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para o SNL.	134
Figura 68: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 5SB.	134
Figura 69: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 15SB.	134
Figura 70: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 20SB.	135
Figura 71: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 25SB.	135
Figura 72: Variação de Q_{mix}/Q_0 do Cr^{+3} nos sistemas ternário e binários.	138
Figura 73: Variação de Q_{mix}/Q_0 em sistema ternário para os solos e metais estudados.	139
Figura 74: Variação do pH no ensaio de adsorção ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) para os solos e misturas estudados.	140
Figura 75: Variação da CE no ensaio de adsorção ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) para os solos e misturas estudados.	140
Figura 76: Concentrações de cobre no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.	142
Figura 77: Concentrações de Cromo no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.	142
Figura 78: Concentrações de Níquel no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.	143
Figura 79: Resultados experimentais da concentração de Cu^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.	144
Figura 80: Ocorrência de fissuras no ensaio C6 (25% de SB; $C_0 = 478,4 \text{ mg/L}$; $w_{\text{ot}}+10\%$)..	147
Figura 81: Resultados experimentais da concentração de Cr^{+3} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.	147
Figura 82: Resultados experimentais da concentração de Ni^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.	150
Figura 83: Resultados experimentais da concentração de Ni^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE (continuação).	151
Figura 84: Detalhes do ensaio C4. A) Detalhes da expansão no ensaio C4; B) Ocorrência de fissuras e trincas após o ensaio de difusão.	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Série de preferência em função do argilo-mineral para cátions bivalentes.	30
Tabela 2: CTC e superfície específica dos principais argilominerais e frações silte e argila.	31
Tabela 3: Teores de metais pesados em lixiviados de aterros de resíduos de RSU.	34
Tabela 4: Procedimentos empregados na caracterização dos solos.	65
Tabela 5: Caracterização geotécnica do SNL.	74
Tabela 6: Caracterização geotécnica do SNL.	75
Tabela 7: Resumo da caracterização geotécnica das misturas.	79
Tabela 8: Valores limites para o IP de solos utilizados como camada de base em aterros sanitários.	81
Tabela 9: Coeficientes de condutividade hidráulica obtidos para os solos estudados.	86
Tabela 10: Limites de condutividade hidráulica para solos usados em camadas de base em aterros sanitários.	87
Tabela 11: Resultados obtidos para o índice de expansão das misturas e para o SB.	89
Tabela 12: Resultados de pH e CTC para o SNL e SB.	94
Tabela 13: Resultados obtidos para PCZ e matéria orgânica dos solos estudados.	95
Tabela 14: Dados das concentrações de metais pesados nos solos estudados.	96
Tabela 15: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir linearizado.	108
Tabela 16: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir não-linearizado.	109
Tabela 17: Resumo das capacidades adsorptivas máximas adotadas.	110
Tabela 18: Resultados obtidos para o fator de separação.	111
Tabela 19: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Freundlich linearizado.	113
Tabela 20: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Freundlich não-linearizado.	114
Tabela 21: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Sips.	116
Tabela 22: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de R-P.	117
Tabela 23: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Não Modificado.	131
Tabela 24: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Estendido.	132
Tabela 25: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Modificado.	132
Tabela 26: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Sips Modificado.	133
Tabela 27: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Redlich-Peterson Estendido.	133

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Características Geotécnicas de solo para utilização em aterros sanitários.	27
Quadro 2: Coeficientes de difusão em solução aquosa infinita a 25°C.	35
Quadro 3: Composição das misturas estudadas e suas respectivas siglas.	70
Quadro 4: Composição das misturas estudadas e suas respectivas siglas.	71
Quadro 5: Concentrações utilizadas nas soluções multi-espécie (sistemas binários e ternário).	75
Quadro 6: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.	87
Quadro 7: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.	90
Quadro 8: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.	93
Quadro 9: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.	95
Quadro 10: Classificação das isotermas de sorção (Cobre) de acordo com o formato.	111
Quadro 11: Classificação das isotermas de sorção (Níquel) de acordo com o formato.	112
Quadro 12: Classificação das isotermas de sorção (Cromo) de acordo com o formato.	113
Quadro 13: Propriedades dos elementos estudados (Cr^{+3} , Cu^{+2} e Ni^{+2}).	123

LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1).....	31
(Equação 2).....	31
(Equação 3).....	33
(Equação 4).....	34
(Equação 5).....	34
(Equação 6).....	35
(Equação 7).....	36
(Equação 8).....	37
Equação 9	40
Equação 10	41
(Equação 11).....	48
(Equação 12).....	50
(Equação 13).....	50
(Equação 14).....	51
(Equação 15).....	52
(Equação 16).....	53
(Equação 17).....	53
(Equação 18).....	53
(Equação 19).....	54
(Equação 20).....	54
(Equação 21).....	56
(Equação 22).....	56
(Equação 23).....	57
(Equação 24).....	58
(Equação 25).....	58
(Equação 26).....	59
(Equação 27).....	61
(Equação 28).....	62
(Equação 29).....	63
(Equação 30).....	63
(Equação 31).....	65
(Equação 32).....	66
(Equação 33).....	66
(Equação 34).....	80
(Equação 35).....	125
(Equação 36).....	127

1.1 INTRODUÇÃO

O lixiviado produzido nos aterros sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) é um efluente complexo, constituído por diversos componentes orgânicos e inorgânicos, sendo comumente conhecido como um dos principais produtos da degradação dos resíduos sólidos. Esse efluente é resultado do processo de lixiviação que ocorre durante a passagem de água pelos interstícios da massa aterrada, em que ocorre a incorporação de componentes contidos nos resíduos sólidos à fração líquida. A água que compõe o lixiviado tem origem na fração orgânica dos resíduos, na parcela infiltrada pela camada de cobertura e/ou na recirculação de lixiviado.

A disposição inadequada de resíduos eletroeletrônicos nos aterros sanitários é a principal fonte de presença de metais pesados no lixiviado. Esses elementos, comumente presente na forma de cátions quando solúveis em água, não sofrem biodegradação e se acumulam ao longo dos níveis tróficos das cadeias alimentares. Esses elementos, descritos como contaminantes inorgânicos, tem elevada toxicidade para os meios bióticos e abióticos, e suas concentrações em solos e nas águas subterrâneas são limitadas na Resoluções CONAMA nº 420/2009 e nº 396/2008, respectivamente.

Em decorrência do significativo potencial de causar impactos negativos ao meio ambiente e à saúde pública, a migração do lixiviado dos aterros sanitários para o meio ambiente deve ser impedida. Para que isso ocorra, dentre os seus diversos elementos constitutivos, os aterros sanitários apresentam um sistema de impermeabilização de base, que pode ser composto por mantas de geotêxteis, solos argilosos compactados e misturas de solo e bentonita.

Essas misturas são consideradas opções viáveis quando não se tem solos com permeabilidade baixa o suficiente e o incremento de bentonita acarreta na redução permeabilidade à água, além de atuar na retenção de cátions metálicos devido à capacidade de troca de cátions nos sítios ativos do argilominerais, especialmente nas argilas do tipo 2:1.

Para se investigar a eficácia da retenção dos metais pesados presentes no lixiviado pela camada de base dos aterros sanitários, deve-se analisar os principais mecanismos de transporte de contaminantes inorgânicos em solos, que se dá por meio de mecanismos

físicos e químicos. Dentre os processos físicos, destaca-se a advecção, que é o fluxo que ocorre em virtude da existência de um gradiente hidráulico, enquanto a difusão, explicada pela lei de Fick, se dá pela existência de um gradiente de concentração entre dois meios. Dentre os processos químicos, destaca-se a adsorção que pode promover a imobilização dos cátions metálicos devido a capacidade de troca catiônica existente nos sítios ativos dos argilo-minerais e óxidos presentes nos solos que compõe a camada de base.

Em virtude da complexidade em sua constituição, o lixiviado deve ser considerado uma solução multi-espécie, sendo imprescindível avaliar como competição química entre os metais pesados afetam a mobilidade e retenção pela camada de base. Sendo assim, para se estudar o transporte de cátions metálicos pela camada de base nos aterros sanitários, deve-se considerar analisar a interação entre os metais ocorrida nos sítios dos argilominerais, o que confere comportamentos adsorptivos e difusivos bastante distintos comparativamente a retenção em soluções contendo apenas um metal (sistema mono-composto).

Desse modo, pode-se destacar como contribuição científica dessa pesquisa: melhor compreensão dos processos de transporte de metais pesados em solos/misturas de camadas de base em aterros sanitários; fornecimento de subsídios para a garantia a preservação do subsolo e das águas subterrâneas que propiciem a efetividade da atenuação da pluma de contaminação devido a migração de lixiviado em camadas de base em aterros sanitários; e sugestão de ações que propiciem a atenuação da pluma de contaminação e remediação de solos contaminados por metais pesados

Como ineditismo, essa pesquisa teve as seguintes abordagens: utilização de modelos de sorção multiespécie para explicar a retenção de metais em solos utilizados em base de aterros sanitários, considerando diferentes teores de solo bentonítico; análise da difusão considerando variáveis que podem ser modificadas ao longo do tempo de vida útil das células de aterros sanitários em virtude do processo biodegradativo, tais como, umidade e variação da concentração dos contaminantes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar os mecanismos de transporte de metais pesados Cromo, Cobre e Níquel em misturas de solos utilizados como camada de base em aterro sanitário de Resíduos Sólidos Urbanos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência das características químicas, físicas e mineralógicas dos solos (Solo Natural Local e Solo Bentonítico) e das misturas nos mecanismos de sorção e difusão dos metais Cu^{+2} , Ni^{+2} e Cr^{+3} ;
- Propor correlações empíricas entre características geotécnicas e teor de solo bentonítico presente nas misturas, comparando com equações já existentes na literatura;
- Verificar a influência das propriedades dos metais (raio atômico e eletronegatividade) e das condições ambientais (pH da solução) na sorção dos elementos pelos solos e misturas;
- Obter sequências de preferência metálica durante a sorção dos metais Cu^{+2} , Ni^{+2} e Cr^{+3} em soluções mono e multi-espécies, utilizando ensaios de equilíbrio em lote e ajuste dos dados obtidos a modelos físico-químicos de adsorção;
- Quantificar a influência da competição química entre os metais na mobilidade desses contaminantes pelas misturas da camada de base de solo compactado, utilizando isotermas multicomponentes em sistemas binários ($\text{Cr}^{+3} + \text{Ni}^{+2}$, $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$) e ternário ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$);
- Inferir acerca do teor de solo bentonítico em misturas de solos que proporcione maior retenção dos cátions metálicos, empregando ensaios geoambientais em laboratório com soluções multi-espécie;
- Determinar a influência das variáveis teor de solo bentonítico nas misturas, umidade de compactação e concentração do contaminante no coeficiente de difusão efetivo dos metais (Cu^{+2} , Ni^{+2} e Cr^{+3}).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Camadas de base em aterros sanitários

Os elementos de proteção de aterros sanitários são definidos como estruturas que os compõem, com o objetivo de permitir a disposição de RSU com garantia de segurança ao meio ambiente e à saúde pública (LOCASTRO e ANGELIS, 2016). Nessa pesquisa, será estudado o sistema de impermeabilização de base, que tem como função primordial impedir a contaminação do solo e das águas subterrâneas devido à migração de lixiviado.

A camadas de base (também chamada de *liners*) de aterros sanitários tem uma fundamental importância nessas obras de engenharia, porém nem sempre o solo natural da localidade do aterro, onde o empreendimento está localizado, tem impermeabilização suficiente (COSTA, 2019).

De acordo com Rowe (1995), as barreiras impermeabilizantes podem ser:

- depósitos naturais de solos argilosos;
- *liners* de argila compactada;
- camada natural de rocha;
- *liners* argilosos com geossintéticos.

Dentre essas tecnologias, destacam-se os *liners* argilosos de argila compactada, os quais são bastante utilizados no Brasil devido à sua grande eficácia na retenção de contaminantes. As argilas têm eficiência comprovada na remoção dos metais pesados de águas poluídas devido o mecanismo de adsorção, conforme é elucidado por Uddin (2016).

O uso de argilas como adsorvente tem vantagens sobre muitos outros adsorventes disponíveis comercialmente, pois apresenta um baixo custo, alta superfície específica, excelente adsorção, propriedades não-tóxicas e grande potencial de troca iônica (CRINI e BADOT, 2010). Além disso, segundo Uddin (2016), a maioria dos minerais argilosos são carregados negativamente e muito eficazes e amplamente utilizados adsorver cátions metálicos da solução.

Mistura de solo com a adição de bentonita vem sendo muito usada em camadas de solo compactado em bases de aterros. Geologicamente, bentonita foi definida como

sendo uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico, formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica (MENEZES *et al.*, 2009). A elevada capacidade de retenção de água da bentonita e sua alta capacidade de expansão são características que conferem ao material resistência à passagem de água, características do argilomineral montmorilonita (COSTA, 2019).

Em condições confinadas as partículas expandidas são forçadas entre si de maneira que ocorra o preenchimento dos vazios entre as partículas do solo formando uma barreira contra a passagem de fluxo (LUKIANCHUKI, 2007). Essa propriedade, denominada de cicatrização, é o que garante a eficiência da camada ativa e que faz com que a mistura solo-bentonita trabalhe continuamente evitando que fluidos ultrapassem a camada tratada.

De acordo com Amorim *et al.* (2006), as principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, estado da Paraíba. A Bentonit União Nordeste, situada em Boa Vista/PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada. O Estado da Paraíba é responsável por 60,8% da produção nacional da bentonita, seguido pela Bahia, que produz cerca de 39,2%.

De acordo com Silva (2020), os depósitos de argila bentoníticas de Boa Vista/PB encontram-se associados a derrames basálticos olivínicos, constituindo uma sequência vulcano-sedimentar de distribuição restrita. Os estudos realizados nestas áreas permitem atestar o modelo de sequência de deposição já descrita por Caldasso (1965), em considerações sobre as argilas bentoníticas de Boa Vista, segundo o qual, os sedimentos basais iniciam-se por arenitos conglomeráticos, que gradam superiormente para arenitos e siltitos.

Apesar das bentonitas serem comumente utilizadas juntamente com solo nas camadas de base de aterros sanitários, resultando em uma mistura que terá uma menor permeabilidade, esse material agrega uma maior capacidade de adsorção, por possuir alta superfície específica, elevada capacidade de troca catiônica em virtude da presença do mineral montmorilonita.

Apesar da adsorção ser um mecanismo extremamente relevante na avaliação do desempenho de uma camada de base em aterro sanitário, segundo (COSTA, 2019) no Brasil, a NBR 13.896 (ABNT, 1997) faz exigências ao coeficiente de permeabilidade a água, não exigindo outras características do solo.

A permeabilidade é a propriedade que um solo apresenta de permitir o escoamento de algum fluido através dele, propriedade que varia de acordo com os diversos tipos de

solo encontrados, tais como areia, silte e argila. Já a condutividade hidráulica depende invariavelmente da viscosidade do fluido permeante no solo, que por sua vez depende da temperatura (DANIEL, 1994).

Considera-se desejável que depósitos naturais de solo do terreno dos aterros sanitários apresentem coeficiente de permeabilidade à água de, no mínimo de 10^{-8} m/s, porém, sem nenhuma imposição adicional, sobretudo, no tocante a configuração das camadas de solo compactado, energia de compactação, umidade e outros fatores. Deve-se destacar que na zona não-saturada deve ser de, no mínimo, 3 m de profundidade (SILVA, 2017).

Cabe salientar que, as normatizações brasileiras e internacionais que tratam de solos empregados como camada de base de aterros sanitários consideram apenas permeabilidade a água. No entanto, na prática, o líquido que irá migrar pelo solo será o lixiviado, que por apresentar composição química totalmente distinta em relação à água, irá promover uma diferente permeabilidade. A presença de íons no líquido contaminante e no solo podem causar dispersão ou floculação das partículas de argila no solo e, conseqüentemente, poderá reduzir ou aumentar a permeabilidade da camada de base no decorrer do tempo.

Além disso, apesar de a bentonita ser bastante utilizada nas misturas que irão constituir camadas de base, não existe preconizações nas normas técnicas sobre o teor que deverá ser utilizado e nem exigências com relação a grau de compactação dessas camadas, o que pode impedir que a execução seja padronizada e, conseqüentemente, haja contaminação do meio ambiente devido à ineficiência do sistema impermeabilizante.

Algumas normas internacionais e estaduais preconizam alguns parâmetros mais específicos para as características geotécnicas, observadas no Quadro 1.

Quadro 1: Características Geotécnicas de solo para utilização em aterros sanitários.

Norma regulamentadora	Coeficiente de permeabilidade a água (m/s)	Limites de consistência	Porcentagem de finos (%)	Espessura (m)	Classificação (SUCS)
CETESB (1993)	-	IP \geq 15% LL \geq 30%	>30%	-	CL, CH, SC e OH
Norma alemã (1993)	5×10^{-10}	-	-	>0,50m	-
ABNT (1997)	5×10^{-8}	-	-		-
USEPA (2004)	5×10^{-9}	IP: 7 - 15%	30 - 50%	0,30-0,60	-
FEAM (2006)	-	-	-	0,20-0,60	-

Fonte: Araújo (2017).

O monitoramento nas camadas de impermeabilização de base é inviável quando a disposição de resíduos já foi iniciada, e qualquer erro cometido na execução dessa camada ou no sistema de drenagem de lixiviado, pode ocasionar danos irreversíveis ao meio ambiente. Dessa forma, é necessário a padronização das técnicas de execução dessa camada pelo meio técnico para permitir o desempenho satisfatório desse elemento. Um dos fatores essenciais para o bom desempenho da camada de base é a umidade de compactação sob determinada energia de compactação e garantia da retenção dos contaminantes, aliada a garantia de não haver desperdício no uso da bentonita, para evitar oneração nos custos do projeto.

Além desses fatores tratados anteriormente, podem ser citados outros, tais como, segundo Lukiantchuki (2007): permeabilidade a contaminantes, estanqueidade, durabilidade, resistência mecânica, resistência às intempéries e compatibilidade química com os resíduos confinados. Sendo assim, alguns fatores do solo influenciam diretamente no transporte de contaminantes e no comportamento dessas barreiras. Esses fatores são comentados no item seguinte.

2.2 Transporte de Contaminantes em Solos

Os metais potencialmente tóxicos estão presentes nos resíduos, devido a deposição inadequada de pilhas, latinhas, baterias, lâmpadas, entre outros materiais eletroeletrônicos e serão lixiviados, passando a serem encontrados não apenas nos resíduos, mas também na fração líquida que fica nos vazios da massa aterrada (lixiviado).

Cabe salientar que, de acordo com a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010), esses materiais podem passar por logística reversa ou reciclagem, de modo que nos aterros sanitários sejam dispostos apenas rejeitos. e esses materiais não podem ser dispostos no aterro sanitário. No entanto, esses materiais ainda são encaminhados para os aterros sanitários brasileiros, causando um aumento significativo das toxicidades dos resíduos e do lixiviado gerado ao longo da degradação. Conforme relatado por Boscov e Van Elk (2016), nos primeiros anos desde a promulgação da referida lei, o progresso efetivo da situação dos resíduos sólidos brasileiros mostrou-se tímido e desuniforme, não tendo sido alcançado um atendimento satisfatório às metas iniciais

O sistema de drenagem localizada na base do aterro é responsável por coletar e promover a drenagem desses líquidos, no entanto, a barreira impermeabilizante deve

impedir a migração de contaminantes para o solo e águas subterrâneas, mesmo que haja falha no sistema de drenagem. A retenção da pluma de contaminação é explicada por diversos mecanismos que são primordiais no entendimento da imobilização dos contaminantes em camadas de base de aterros sanitários.

O transporte de soluto em solos pode ser definido como o movimento dos compostos dissolvidos na água através dos poros do solo. Segundo Lima (2018) esse transporte dependerá de características da solução (densidade, concentração, polaridade, solubilidade, cossolvência, volatilidade, pH, potencial iônico, teor e finura dos sólidos em suspensão), do solo (teor e tipo de matéria orgânica, distribuição granulométrica, mineralogia e teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca catiônica, permeabilidade e grau de saturação) e do ambiente (temperatura, existência de micro-organismos, pressão, tempo).

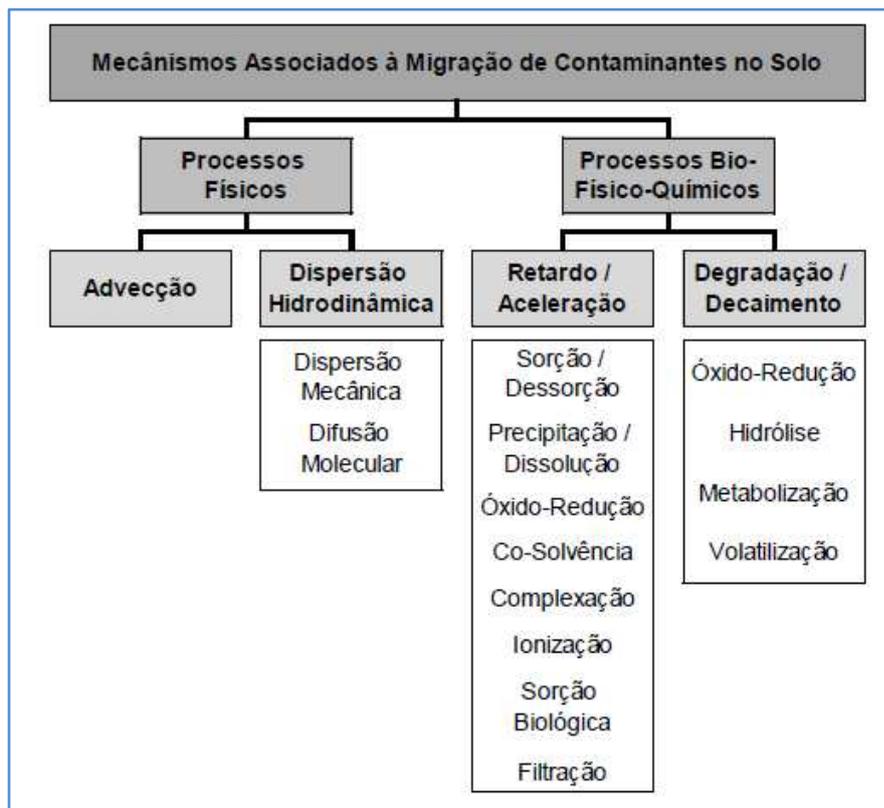
Os estudos sobre os fatores que influenciam o transporte de compostos miscíveis em solos, segundo Thomé e Knop (2006), foram realizados inicialmente por Slichter em 1899. Segundo Paz (2015), antes disso, acreditava-se que a velocidade de transporte de solutos era influenciada apenas pela velocidade média advectiva de infiltração do solvente. Apenas na década de 1950, no entanto, com a realização de diversas pesquisas no âmbito da Engenharia Química, foram desenvolvidas teorias estatísticas e de dispersão hidrodinâmica que determinaram alguns fatores envolvidos no processo.

Atualmente, entende-se que a interação solo-contaminante é bastante complexa, pois envolve, além do transporte do solvente no qual o soluto está dissolvido, fenômenos físicos, químicos e biológicos que, muitas vezes, ocorrem simultaneamente (PAZ, 2015).

De acordo com Freeze e Cherry (1979), o comportamento do contaminante em solo saturado vai depender da característica de miscibilidade do fluido na água do aquífero. Os contaminantes considerados imiscíveis em água têm seu comportamento na fase saturada determinado, principalmente, pela sua densidade com relação à densidade da água. Já os miscíveis em água, que são os que integram o objeto de estudo deste trabalho, são transportados através do solo na forma dissolvida e o estudo desse transporte é feito com base na teoria de fluxo de massa de soluto no solvente entre vazios de meios porosos que podem ou não estar saturados.

Os mecanismos fundamentais de transporte de poluentes em solos são classificados em físicos, químicos e biológicos e serão descritos na Figura 1:

Figura 1: Mecanismos físicos, químicos e biológicos relacionados à migração de contaminantes no solo.



Fonte: Modificado Thomé e Knop (2006).

2.2.1 Processos físicos

Os principais processos físicos que influem no transporte de soluções miscíveis em meios porosos saturados são a advecção e a dispersão hidrodinâmica, resultado da dispersão mecânica e difusão. Tais processos ocorrem simultaneamente e somente em poucos casos (solos com muito baixos valores de condutividade hidráulica) se verifica o predomínio da difusão (BASSO, 2004).

2.2.1.1 Advecção

A advecção compreende o transporte de soluto proporcionado apenas pelo fluxo do solvente. Se o solvente se move com a velocidade de Darcy v , considera-se que o soluto se movimenta com velocidade $v_s = v/n$, onde n é a porosidade do solo. A constante de proporcionalidade existente entre essas duas grandezas é a chamada condutividade hidráulica (k).

Segundo Boscov (1997), uma determinada concentração de contaminante sob ação apenas da advecção sofrerá unicamente uma translação no espaço sem que a

magnitude das concentrações seja alterada. É esperada, portanto, uma interface abrupta separando o líquido com soluto do líquido sem soluto durante todo o processo de transporte (BOSCOV, 2008).

A equação que modela este tipo de transporte é a equação diferencial do transporte por advecção (fluxo unidimensional), considerando o caso de v_s constante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_s \frac{\partial c}{\partial x}$$

(Equação 1)

Com:

$$v_s = \frac{k}{n} i$$

(Equação 2)

Em que:

C = concentração do soluto (M/L^3);

v_s = velocidade média nos poros (L/T);

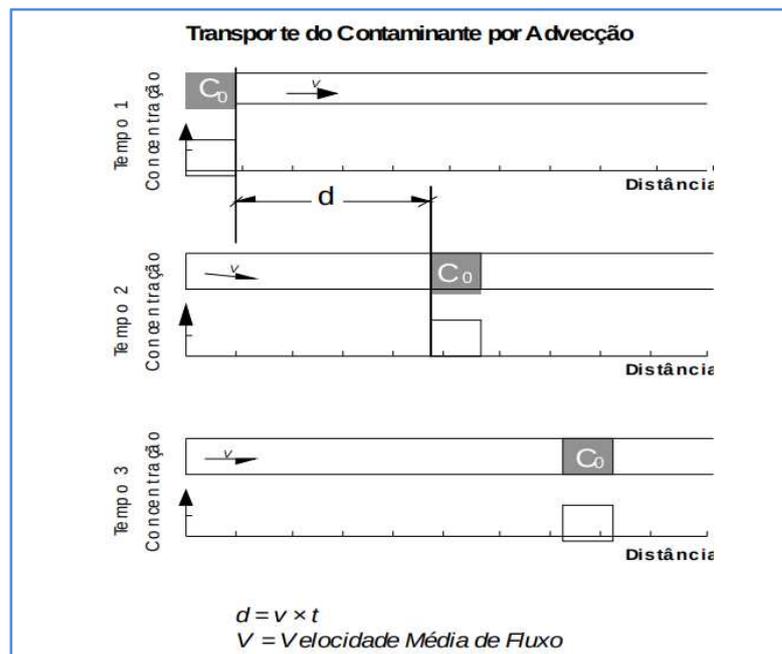
k = condutividade hidráulica (L/T);

n = porosidade (adimensional);

i = gradiente hidráulico (adimensional).

Na Figura 2 é mostrada a representação conceitual do transporte de contaminante por advecção:

Figura 2: Representação conceitual do transporte de contaminante por advecção.



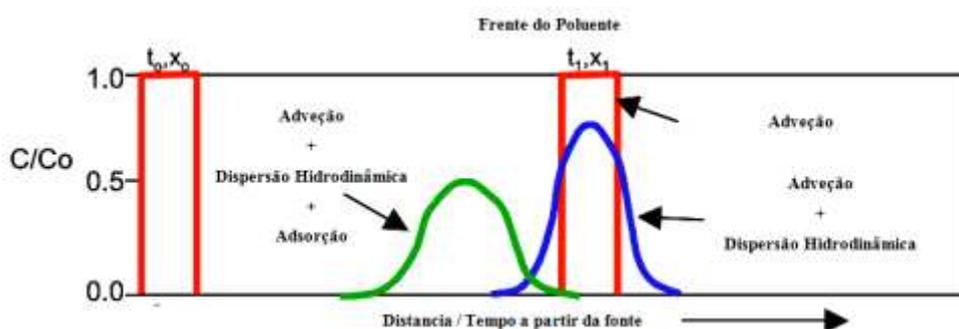
Fonte: Machado (2010).

2.2.1.2 Dispersão hidrodinâmica

No entanto, no transporte de contaminantes em meios porosos, existe uma tendência ao espalhamento macroscópico com relação à trajetória esperada de um fluxo unicamente advectivo, o que cria uma região de transição que se torna cada vez maior com o passar do tempo (FREEZE e CHERRY, 1979). O mecanismo de transporte relacionado a esse fenômeno chama-se dispersão hidrodinâmica e é resultado da influência conjunta dos mecanismos microscópicos de dispersão mecânica e difusão.

A difusão ocorre em virtude da diferença na concentração do soluto e a dispersão mecânica ocorre em função da variação da velocidade de percolação ao passar pelos poros e canais tortuosos do solo (Figura 3).

Figura 3: Representação conceitual do transporte de contaminantes por dispersão em uma fonte pontual.



Fonte: Machado (2010).

O resultado do espalhamento implica a ocupação maior do volume do contaminante comparado à quando ocorre apenas o fenômeno de advecção. Neste caso a concentração diminui, ao passo que a frente de contaminação tem sua velocidade aumentada, embora neste caso haja uma transição mais suave nos valores de concentração da substância de interesse (LIMA, 2018).

A dispersão mecânica (D_m) e o coeficiente de difusão efetivo (D_f), utilizado para meios porosos e dependente do coeficiente de tortuosidade, representam as parcelas do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h):

$$D_h = D_m + D_f$$

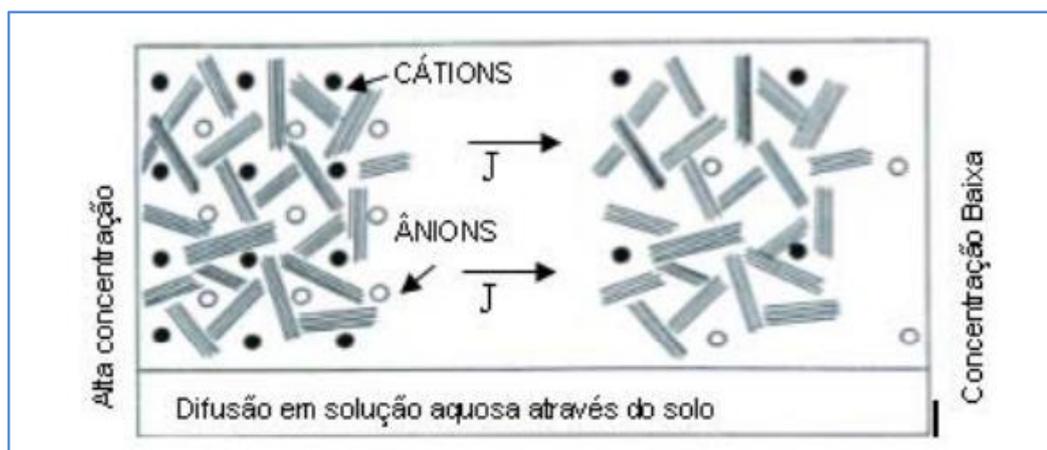
(Equação 3)

2.2.1.3 Difusão

A difusão é outro mecanismo de transporte de massa de contaminante relacionado à dispersão hidrodinâmica que, por sua vez, não está relacionada à velocidade de percolação e acontece mesmo na ausência do movimento advectivo (Freeze e Cherry, 1979). Esse mecanismo é gerado a partir da existência da energia térmico-cinética natural das moléculas a temperaturas acima do zero absoluto e relaciona-se ao gradiente de concentrações existente.

Uma vez estabelecido o gradiente, as moléculas e íons tendem a se deslocar das regiões de maior concentração para as de menor concentração, visando ao equilíbrio de acordo com a Figura 4. Segundo Batu (2005), reconhecendo que a condução térmica também está relacionada ao movimento aleatório de moléculas, o alemão Adolf Eugen Fick apresenta por analogia, em 1855, a equação que descreve o fluxo difusivo de massa que atravessa uma determinada área por unidade de tempo

Figura 4: Representação conceitual do transporte de contaminantes por difusão em um solo argiloso.



Fonte: Machado (2010).

Com a confirmação experimental da proporcionalidade existente entre o fluxo difusivo de massa através de uma área e o gradiente de concentrações na direção normal à área considerada, foi possível definir o fluxo difusivo em soluções livres conforme a Equação 4:

$$J_D = D_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

(Equação 4)

Onde:

J_d é o fluxo de massa por difusão de soluto (M/L^2T);

D_0 = coeficiente de difusão (L^2/T);

C = concentração do soluto (M/L);

$\partial C/\partial x$ = gradiente de concentração.

A difusão que ocorre em solos é representada pelo coeficiente de difusão efetivo, $D_f(L^2T^{-1})$, dado por:

$$D_f = \tau D_0$$

(Equação 5)

Onde τ é o fator de tortuosidade adimensional e varia numericamente em um intervalo de zero a um (Shackelford e Rowe, 1998) sendo que, para os solos de

granulometria fina, este valor situa-se entre 0,1 e 0,4 e, no caso de solos com grãos de maior diâmetro, entre 0,5 e 0,7.

Valores de D_0 dos principais íons presentes em águas subterrâneas encontram-se no intervalo de 7×10^{-10} a 2×10^{-9} m²/s a 25°C (SHACKELFORD, 2014). Segundo Batu (2005), esses valores variam com a concentração do contaminante, aumentando ligeiramente para concentrações maiores, e dependem da temperatura, podendo sofrer redução de até 50% caso a temperatura seja reduzida de 25 a 5°C.

Yuan-Hui e Gregory (1974) apresentam coeficientes de difusão de diversos íons em solução aquosa infinita. Para os cátions de interesse desta tese, os valores são reproduzidos no Quadro 2:

Quadro 2: Coeficientes de difusão em solução aquosa infinita a 25°C.

Cátion	Coeficiente de difusão em solução aquosa D_0 (m²/s)
Cu ⁺²²⁺	$7,33 \times 10^{-10}$
Cr ⁺³³⁺	$5,94 \times 10^{-10}$
Ni ⁺²²⁺	$6,79 \times 10^{-10}$

Fonte: Yuan-Hui e Gregory (1974).

O fluxo por difusão unidimensional em materiais porosos saturados, J_D , é descrito como a primeira Lei de Fick, portanto, é apresentado pela Equação 6:

$$J_D = -D_f \cdot n \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

(Equação 6)

Onde:

D_f = coeficiente de difusão efetiva do solo (L²T⁻¹);

n = porosidade do solo em que ocorre a difusão (adimensional).

Logo, associando os valores de tortuosidade com os de coeficiente de difusão dos principais íons em solução aquosa, é de se esperar que valores de coeficiente de difusão em meios porosos (D^*) variem de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s a 25°C, podendo atingir, para bentonitas compactadas, valores ainda menores segundo Shackelford (2014).

A variação de velocidade em canais individuais, o desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes, decorrentes das variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e o desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais implica uma mistura mecânica da solução (BEAR, 1972).

Em uma escala macroscópica, admite-se que a dispersão possa ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes das heterogeneidades que são tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas (NASCENTES, 2006).

A dispersão mecânica provoca um espalhamento (Figura 5) das partículas de soluto em relação à direção do fluxo médio e, conseqüentemente, diluição do soluto, já que a concentração diminui à medida que são envolvidos volumes crescentes de domínio de fluxo (MELLO e BOSCOV, 1998).

Estes três fenômenos fazem com que o soluto seja transportado tanto na direção do fluxo do fluido, o qual será chamado de dispersão longitudinal, quanto na direção perpendicular ao fluxo, denominado de dispersão transversal e é descrito pela seguinte equação:

$$D_m = \alpha_s \cdot v_s$$

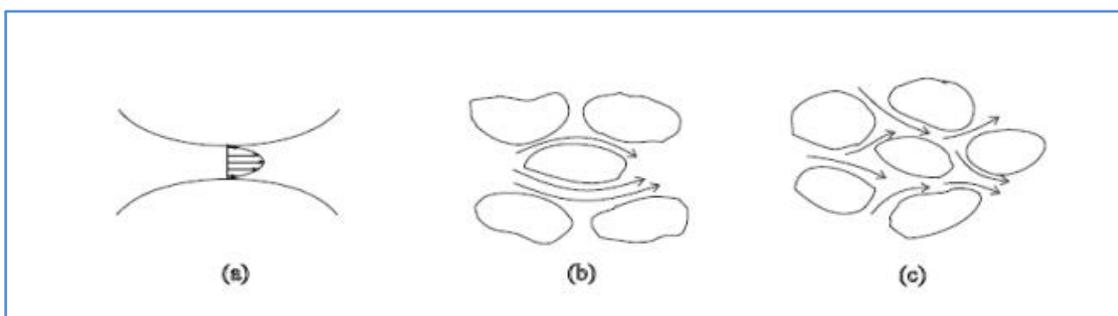
(Equação 7)

Onde:

α_s é o coeficiente de dispersividade na direção considerada;

v_s é a velocidade linear média na direção considerada (L/T).

Figura 5: Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica: a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações.



Fonte: Moncada (2004).

A dispersividade α_s tende a ser um valor dependente da escala. Maiores valores de α_s estão associados a distâncias de transportes maiores (SHACKELFORD, 1993). Uma regra geral usada para estimar a dispersão mecânica baseia-se na expressão de dispersividade longitudinal em função da distância de transporte L, sendo assim:

$$\alpha_s = 0,1L$$

(Equação 8)

A dispersão do contaminante envolve também a mistura e o espalhamento do contaminante devido à heterogeneidade no aquífero (Freeze e Cherry, 1979). Embora os mecanismos de dispersão e difusão sejam diferentes, podem ser, na prática, modelados matematicamente da mesma maneira.

2.2.2 Processos químicos

Dentre os processos químicos mostrados na Figura 1 que podem alterar a concentração de soluto no fluido percolante, a sorção/dessorção e a precipitação/dissolução se destacam como os de maior importância na transferência entre as fases líquida e sólida no sistema (NASCENTES, 2006).

Segundo Hasset e Banwart (1989), os processos de interação entre solo e soluto que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação de soluto no solo, por sua transferência do fluido percolante para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção.

Entende-se por sorção a transferência de massa de determinada substância da fase líquida às partículas sólidas do solo. Segundo diversos autores (Ritter, 1994; Fetter, 1993; Mitchell, 1991), a sorção inclui os processos de adsorção física, quimiossorção, absorção e troca iônica.

Na adsorção física, o soluto prende-se à superfície sólida através do estabelecimento de forças eletrostáticas, enquanto na quimiossorção o soluto é incorporado à fase sólida a partir de uma reação química. A dessorção é o processo em que o soluto é liberado das partículas de solo para o fluido intersticial.

Na adsorção química, as ligações entre o sorvido e o sorvente são do tipo covalente, fortes, e acabam incorporando o soluto à superfície das partículas do solo. Muitos solos e sedimentos possuem superfícies carregadas negativamente e a solução

íons carregados positivamente (ex: cátions em geral) que, por meio da adsorção, produzem a troca de íons e a retenção no solo, que está relacionada à propriedade do solo denominada de Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Para esse tipo de adsorção, as moléculas adsorvidas não se movem livremente sobre a superfície do sólido, não sendo um processo facilmente reversível, mas o soluto poderá ser removido com o aumento da temperatura (MARQUES, 2012).

Na adsorção, as forças que atraem o soluto da fase líquida para a superfície das partículas sólidas podem ser físicas (forças eletrostáticas: atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals e pontes de hidrogênio) ou químicas. Esse processo é um dos mais importantes no controle da qualidade da água, sendo utilizado no tratamento adicional da água de abastecimento e, mais recentemente, na recuperação de águas contaminadas (MELLO e BOSCOV, 1998). Segundo LaGrega *et al.* (1994), a adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas que são sensíveis a outros processos.

A absorção ocorre quando as partículas sólidas do solo apresentam poros internos permitindo que ocorra a sorção nas superfícies dos microporos a partir da difusão da substância para o interior da partícula.

Já na troca iônica, cátions são atraídos por argilominerais presentes no solo que apresentam carga negativa ou quando ânions sofrem atração de regiões do solo carregadas positivamente sob influência de óxidos de ferro ou alumínio.

De maneira geral, a primeira camada da substância é adsorvida por troca iônica, e as demais são atraídas por forças de Van der Waals (YONG *et al.*, 1992).

A adsorção de uma substância a partir de uma solução livre sempre envolve competição com o solvente e com outras substâncias presentes na solução pelos sítios de adsorção (SHAW, 1992). De acordo com Triegel (1980), a série de preferência de cátions para adsorção em função do argilomineral está mostrado na Tabela 1:

Tabela 1: Série de preferência em função do argilo-mineral para cátions bivalentes.

Caulinita	$Cd^{+2} < Zn^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Ca^{+2} < Pb^{+2}$
Ilita	$Mg^{+2} < Cd^{+2} < Ca^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2}$
Esmectita	$Zn^{+2} < Cd^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2} < Ca^{+2}$

Fonte: Triegel (1980).

A capacidade de troca de cátions (CTC) de um solo representa a quantidade total de cátions retidos à superfície das partículas em condição trocável, dada como a soma dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ e Al^{3+} . Já superfície específica pode ser definida, segundo Embrapa (2011), como a superfície específica das partículas de solo em relação à sua área sobre a sua massa, sendo responsável pela ocorrência das reações entre o solo, água e íons.

Valores atribuídos a CTC dos principais argilominerais e das frações silte e areia dos solos, bem como sua superfície específica, estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: CTC e superfície específica dos principais argilominerais e frações silte e argila.

Mineral ou partícula	Superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CTC ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$)
Caulinita	10 – 20	3 – 15
Ilita	70 – 120	10 – 40
Clorita	79 – 150	10 – 40
Vermiculita	300 – 500	100 – 150
Esmectita	700 – 800	60 – 150
Silte	< 1	muito pequena
Areia fina	< 0,1	muito pequena
Areia grossa	< 0,01	muito pequena

Fonte: Grim (1968).

A matéria orgânica presente no solo, mesmo quando em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma grande parcela da retenção de cátions. Sparks (2003) apresenta valores de CTC e superfície específica da ordem de 150 a 300 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ e 800 a 900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, e afirma ainda que mesmo em solos arenosos, que apresentam comumente teor de matéria orgânica inferior a 1%, esta exerce influência significativa nas reações químicas que ocorrem no solo (COSTA, 2002).

O processo de troca iônica é influenciado pelo pH da solução. Em soluções ácidas ($\text{pH} > 7$), a ocorrência de uma alta concentração de íons H^+ , mais resistentes à substituição por outros cátions, dá origem a uma menor troca catiônica do que em soluções alcalinas ($\text{pH} < 7$) (LAGREGA, 1994; VOYUTSKY e BROBOV, 1978).

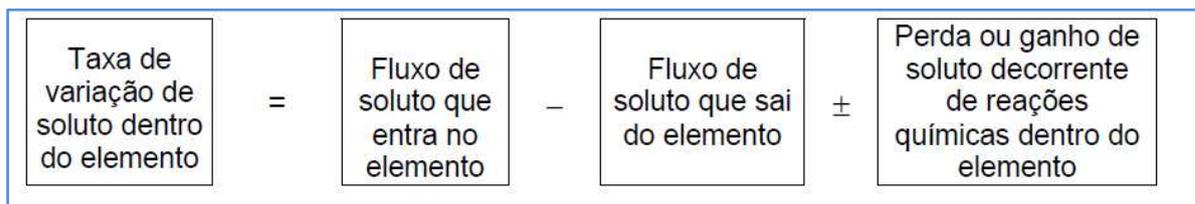
A CTC cresce, em modo geral, com o aumento do pH do solo. Isto ocorre devido ao aumento no nível de dissociação da hidroxila (OH^-) nas extremidades e nas superfícies

das partículas de argila, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas. A adsorção de ânions, ao contrário do que ocorre em cátions, é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH maiores que 8, a CTC é consideravelmente maior, enquanto para valores abaixo de 4, a troca aniônica pode ser significativa (BONAPARTE, 1982).

2.2.3 Equação diferencial do transporte advecto-dispersivo

O transporte transiente das espécies químicas através de materiais saturados se baseia na teoria da conservação de massa para a representação do volume elementar do solo, como mostrado na Figura 6:

Figura 6: Princípio da Conservação de Massa.



Fonte: Freezy e Cherry (1979).

De acordo com Basso (2003), a resolução das equações decorrentes do princípio da conservação de massa, para a modelagem transporte de contaminantes em uma única direção através dos meios porosos, é feita considerando algumas hipóteses simplificadoras, tais como: meio homogêneo, isotrópico, não deformável e transporte condicionado por fluxo de fluido incompressível em regime uniforme e constante, os quais conduzem à formulação para um fluxo unidimensional, conhecida como equação da advecção-dispersão, descrita por Freezy e Cherry (1979).

Os solutos reativos são aquelas espécies químicas que estão sujeitas a reações químicas e/ou bioquímicas. Neste caso, a equação da advecção-dispersão é expressa de incluir a influência do fenômeno sorcivo. Este fenômeno está representado pela inclusão do fator de retardo na equação (R_d):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_h \partial^2 c}{R_d \partial x^2} - \frac{vs \partial c}{R_d \partial x}$$

(Equação 9)

Onde R_d é o coeficiente adimensional de retardo, conforme definido na seção anterior. Os valores de R_d são determinados em laboratório através de *batch tests* correspondendo à relação (SHACKELFORD, 1993):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d$$

(Equação 10)

Onde ρ_b é a massa específica do solo e K_d é o coeficiente de distribuição.

2.3 Mobilidade dos metais potencialmente tóxicos nos solos

Metais pesados são constituintes naturais de rochas e solos e, naturalmente, encontram-se em concentrações que não representam qualquer risco para animais ou plantas (Sharma e Pant, 1994; Shanker *et al.*, 2005; Ni²⁺eboer e Jusys, 1988; Lytle *et al.*, 1998). Algumas atividades antropogênicas, como a disposição de lodo de esgoto ou fertilizantes, a descarga de efluentes domésticos e industriais no solo, tais como os lixiviados, promovem aumento das concentrações desses metais para níveis tóxicos (KWIKIMA e LEMA, 2017).

Os metais pesados podem ocorrer naturalmente no ambiente e refere-se a elementos metálicos com peso atômico maior que do Fe (55,8g/mol) ou densidade maior que 5,0 g/cm³ (PIERZINSKY *et al.*, 2000). O termo metal pesado tem sido empregado para denominar elementos químicos de alto peso molecular, presentes em baixas concentrações (usualmente < 0,1%) e, dada à reduzida concentração em meios ambientais, são frequentemente conhecidos como metais traço ou elementos traço (BAIRD, 2002). Nesta pesquisa, será utilizado o termo “potencialmente tóxicos”, pois “elementos-traços” se referem a traços de metais em concentrações muito baixas que são incapazes de serem identificadas por meio dos métodos de quantificação empregados nessa pesquisa.

A presença de metais em lixiviados de aterros sanitários, se dá pelo fato de haver disposição inadequada eletroeletrônicos, tais como, pilhas e baterias, plásticos, papéis, enlatados, tintas e alimentos que para sua produção necessitam de substâncias à base de metais pesados (MELO, 2003). Segundo a Resolução CONAMA 401/2008 é obrigação dos estabelecimentos de todo o País que comercializam pilhas e baterias portáteis, receber dos consumidores esses produtos pós-consumo e encaminhá-los para a destinação

ambientalmente adequada, de responsabilidade do fabricante ou importador. Tal responsabilidade foi reforçada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305/2010, e pela Resolução 045/2015 da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA). Os aditivos utilizados em embalagens plásticas podem, indesejavelmente, levar metais pesados para a composição destes produtos.

De acordo com Castilhos Júnior *et al.* (2003), a fração inorgânica dos RSU é considerada uma das principais fontes de metais pesados, apresentando elementos como: prata (Ag) (17% a 70%), Cu^{+2} (70% a 80%), Ni^{+2} (54% a 56%), Zn (26% a 42%), Cr^{+3} (21% a 26%), Cd (6% a 15%) e Pb (19% a 48%).

Conforme Ghosh *et al.* (2015), as concentrações de metais em lixiviados, podem variar e depender de vários fatores, entre os quais citam-se: o tipo de resíduo aterrado, as condições climáticas da região, as precipitações, a idade de disposição dos resíduos e fatores hidrológicos. De acordo com Silva (2022), as concentrações de metais pesados encontradas no lixiviado do aterro sanitário de Campina Grande -PB (foco desse estudo) com resíduos recém aterrados, com 1 e 2 anos de aterramento variaram de acordo com o mostrado na Tabela 3:

Tabela 3: Teores de metais pesados em lixiviados de aterros de resíduos de RSU.

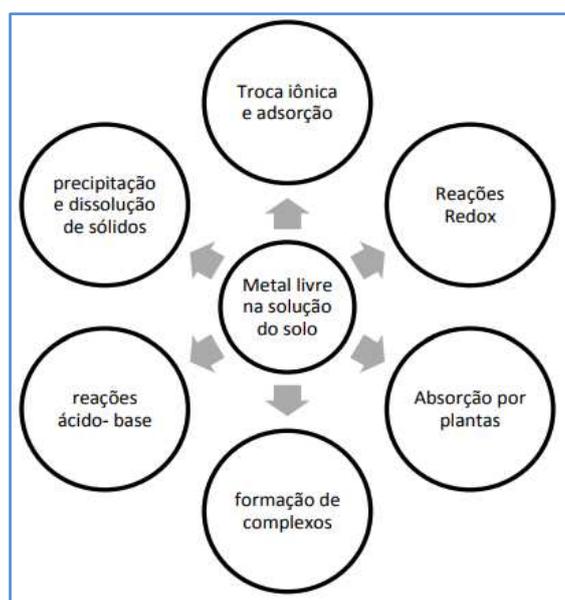
Elementos	Recém-aterrados		1 Ano de aterramento		2 Anos de aterramento	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)
Arsênio	<0,01	<0,20	NA	NA	NA	NA
Bário	0,39	7,80	NA	NA	NA	MA
Cádmio	0,02	0,40	0,004	0,08	0,007	0,14
Chumbo	0,09	1,80	0,06	1,22	0,06	1,11
Cromo total	0,16	3,20	0,14	2,80	0,12	2,40
Prata	0,02	0,40	NA	NA	NA	NA
Ferro	5,58	111,60	0,31	6,20	0,74	14,80
Manganês	3,51	70,20	2,09	41,80	2,05	41,00
Cobre	0,06	1,20	0,07	1,40	0,22	4,40
Zinco	0,43	8,59	0,63	12,53	0,52	10,46
Níquel	0,12	2,40	0,08	1,60	0,11	2,20

Fonte: Adaptado de Silva (2022).

A mobilidade e a potencial toxicidade de metais pesados no solo são determinadas por reações de retenção e liberação com a matriz do solo. Retenção e liberação incluem precipitação e dissolução, troca iônica e adsorção/reações de dessorção (Elbana *et al.*, 2018). A reação de sorção (resultado da adsorção e absorção) na interface sólido/líquido

afeta muito a mobilidade, especiação, destino e biodisponibilidade de metais pesados em ambientes aquáticos e no solo. Compreender como esses processos são afetados pelas questões ambientais fatores e para tomar decisões corretas sobre remediação e proteção ambiental, é imperativo compreender o mecanismo de sorção de metais pesados nas interfaces sólido/líquido (Yang *et al.*, 2017). Esse mecanismo encontra-se descrito no item 2.2.2 desta tese e soma-se com outros mecanismos (Figura 7).

Figura 7: Reações ocorridas com os metais tóxicos.



Fonte: Adaptado de McLean e Bledsoe (1992).

Segundo Elbana e Selim (2019), os processos de sorção-dessorção de metais pesados controlam sua mobilidade e biodisponibilidade no ambiente água do solo. Como é esperado, as propriedades do solo como pH, tipo de argila e quantidades, CTC, matéria orgânica e presença de carbonatos (CaCO_3) influenciam diretamente a afinidade entre os metais pesados e os solos.

Dentre esses fatores, a mineralogia se destaca, sendo os argilominerais 2:1 que são conhecidos por exibir altas capacidades de adsorção para metais pesados devido à alta reatividade e grande área superficial das partículas (Klaine *et al.*, 2008; Hashim *et al.*, 2011; Tang e Lo, 2013; Uddin, 2017).

A seguir, serão relatadas as especificidades dos metais estudados nessa pesquisa e os fatores intervenientes em sua mobilidade nos solos.

2.3.1 Cobre

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

Nas últimas décadas, houve um aumento de concentrações de Cu^{+2} em determinados solos resultantes do uso de pesticidas e fertilizantes orgânicos e inorgânicos, juntamente com deposição de emissões industriais, além da disposição inadequada dos resíduos sólidos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). A ameaça fitotóxica desse metal e o risco de contaminação de águas superficiais ou subterrâneas, dependem da quantidade sorvida em equilíbrio que é definida pela troca entre o solo e a solução com a qual está em contato (ARIAS *et al.*, 2005).

Estudos de sua adsorção em solos de vários tipos (Spark *et al.*, 1995; Lopez *et al.*, 1998; Kardivelu *et al.*, 2001) mostraram que os principais fatores físicos e químicos que influenciam nesses processos são o pH e a presença de colóides orgânicos e / ou inorgânicos (McBride *et al.*, 1997).

O cobre é individualmente mais solúvel em solos ácidos do que em solos calcários, e sua sorção é mais acentuada em presença de componentes orgânicos do solo (McLaren *et al.*, 1983; Barrow *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1999). Na ausência de outros metais, o cobre é geralmente considerado adsorvido em maiores quantidades do que outros metais (Elliott *et al.*, 1986), embora se comportem mais similarmente em solos com baixo teor de matéria orgânica (KARATHANASIS, 1999).

Para uma avaliação adequada da ameaça ambiental apresentada por Cu^{+2} ou por sua disponibilidade, é necessário ir além da avaliação da sorção individual e analisar a mobilidade desse elemento em presença da competição química, em virtude da ausência de condições de sorção individual na prática, principalmente nos lixiviados de aterros sanitários. Segundo Arias *et al.* (2001), está bem comprovado no meio científico que a adsorção é reduzida pela presença de um segundo adsorbato. A adsorção competitiva tem sido estudada principalmente usando minerais argilosos ou componentes orgânicos isolados do solo como adsorventes em vez de solo (Arias *et al.*, 2002; Saha *et al.*, 2002).

A adsorção seletiva de Cu^{+2} tem sido relacionada à sua suscetibilidade à hidratação, sua carga/raio iônico, sua eletronegatividade (McBride, 1989).

2.3.2 Cromo

O cromo é um nutriente essencial para plantas e metabolismo animal (metabolismo da glicose, aminoácidos e síntese de ácidos nucléicos). No entanto, quando acumulado em altos níveis, pode gerar sérios problemas e doenças (náuseas, ulcerações da pele, câncer de pulmão) e, quando a concentração atinge 0,1 mg/g de peso corporal, pode acabar se tornando letais (Mertz, 1974; Ajmal *et al.*, 1984). O cromo (VI) é a forma mais tóxica para bactérias, plantas e animais (Benoit, 1976; Mathur *et al.*, 1977; Ross *et al.*, 1981; Ajmal *et al.*, 1984).

Como todos os metais de transição, o cromo pode existir sob vários estados de oxidação de Cr (0) a Cr (VI). No entanto, apenas os trivalentes e formas hexavalentes são importantes em meios aquosos (Jeyasingh e Philip, 2005).

Embora ambos Cr^{+3} (III) e Cr^{+6} sejam os estados estáveis de oxidação do cromo no ambiente, o Cr^{+6} é particularmente preocupante devido à sua extrema toxicidade (100 – 1000 vezes maior que o de Cr^{+3} (Grabarczy *et al.*, 2006; Salunkhe *et al.*, 1998). Devido à sua alta solubilidade e adversos efeitos na saúde, Cr^{+3} (VI) representa um risco ambiental significativo (Jeyasingh e Philip, 2005).

Esse metal está presente nos lixiviados em aterros sanitários conforme está descrito na Tabela 3, e a camada de base deve impedir a migração desse metal tóxico para as águas subterrâneas. Melhorar a sorção de Cr^{+3} no solo é uma estratégia eficaz para diminuir sua mobilidade e disponibilidade, impedindo, assim, mais contaminações no solo e na água (Choppala *et al.*, 2016).

O comportamento do Cr^{+3} no solo depende das propriedades físico-químicas incluindo pH, matéria orgânica, CTC e estado de oxidação do Cr^{+3} (Banks *et al.*, 2006).

A retenção de Cr^{+3} nos solos é importante para diminuir a contaminação das águas e do solo, o que é controlado principalmente por reações de sorção, precipitação, redox e nucleação (Bradl, 2004). Um aumento no pH do solo aumenta a retenção de Cr^{+3} nos

solos. Considerando que a carga positiva de óxidos de ferro e orgânicos e colóides do solo aumenta a retenção de Cr^{+3} (VI) (Jardine *et al.*, 2013; Stewart *et al.*, 2003).

Ghorbel-Abid *et al.* (2009) compararam a retenção de Cr^{+3} em soluções aquosas em um solo argiloso natural e bentonita e observaram que o comportamento de adsorção de ambas as argilas dependia muito do pH. A adsorção aumenta juntamente com o aumento do pH das suspensões na faixa de pH de 3-5.

2.3.3 Níquel

O níquel (Ni^{+2}) é um metal pesado cujo conteúdo natural no solo pode variar de proporções muito pequenas ($<5 \text{ mg kg}^{-1}$), que o qualificam como oligoelementos, a concentrações excessivamente altas (5000 mg kg^{-1}), encontrados nos solos formados em corpos rochas ígneas ultrabásicas (Rovers *et al.*, 1983; Uren, 1992).

O níquel é muito importante no setor de eletrônicos, na produção de baterias e na indústria de galvanoplastia, onde é usada para melhorar a resistência e o calor e as propriedades mecânicas de mais de 3000 ligas metálicas (Sunderman e Oskarsson, 1991).

No entanto, a exposição crônica ao Ni^{+2} pode afetar o sistema cardiovascular, sistema respiratório, pele e fígado, além de aumentar teratogênico e carcinogênico do elemento (Denkhaus e Salnikow, 2002).

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

A adsorção de níquel foi estudada em sistemas puros, como óxidos hidratados Fe, Al e Mn (McKenzie, 1980; Beukes *et al.*, 2000), argilominerais (Mattigod *et al.*, 1979; Echeverría *et al.*, 2003; Sen Gupta e Bhattacharyya, 2006) e matéria orgânica (Mellis *et al.*, 2004), e em sistemas complexos como o solo, sob condições naturais e condições agrícolas (Maciel *et al.*, 2012; Pombo *et al.*, 1989; Mellis *et al.*, 2004; Iglesias *et al.*, 2007).

Apesar dos estudos com relação à mobilidade do níquel em solo serem bastante difundidos, percebe-se que há carência em quantificação da sorção em soluções multi-

espécies visando a comprovação do desempenho de camadas de base de aterros sanitários. Segundo Soares *et al.* (2011), dados suficientes ainda não foram recolhidos na adsorção de Ni^{+2} por solos intemperizados de trópicos para garantir a implementação de técnicas eficazes de prevenção e remediação de contaminação do solo.

2.4 Ensaios em laboratório

2.4.1 Ensaio de equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote, ou *batch test*, tem sido usado em estudos laboratoriais a fim de avaliar a capacidade dos solos e dos seus componentes de remover constituintes químicos de soluções. Esses procedimentos variam consideravelmente de um para o outro em termos de condições experimentais, objetivos da pesquisa e, às vezes, apresentam diferentes resultados mesmo com o mesmo solo, soluto e concentração estudada (EPA, 1992).

Basso (2003) elenca os exemplos de estudos que EPA (1992) traz com diferentes tempos de equilíbrio (variando de 30 minutos a 2 semanas) e razão solo: solução (variando de 1:100000 a 1:1). Esses parâmetros são adequados para cada sistema específico em estudo e a intenção do estudo dos dados de cada trabalho, de modo que a diferença faz com que a comparação entre as pesquisas seja difícil de ser realizada. Os únicos procedimentos padronizados para *batch test* projetados para o uso cotidiano do laboratório são os métodos desenvolvidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM), destacando a D4646-16 que foi aplicada nesta pesquisa.

Em termos práticos, esse ensaio consiste em determinar a relação entre a massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo, e a concentração de equilíbrio, para diferentes valores de concentração inicial (NASCENTES, 2006).

Inicialmente, são misturados um determinado volume de soluto (V) de interesse com concentração conhecida (C_0), e uma certa massa de solo seco, m_s , por um período de tempo que pode variar de horas a dias (usualmente de 24 a 48 horas). Em seguida, a mistura é centrifugada até que a mistura atinja um valor de equilíbrio e é analisada a parcela do líquido sobrenadante (C_e) para determinar a concentração de equilíbrio.

A massa do soluto adsorvida, normalizada em relação à massa do solo é determinada partir da Equação 11 (Shackelford e Rowe, 1998):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_s}$$

(Equação 11)

Esse procedimento é repetido, à mesma temperatura, para diversos valores de concentração inicial do soluto, de modo a englobar os valores esperados no campo. Os resultados do ensaio são expressos utilizando isotermas de sorção, que expressa a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de equilíbrio do soluto.

Zuquette e Fagundes (2011) afirmam que essa curva caracteriza o comportamento sorcivo de um material geológico frente a um elemento químico em solução. A partir da isoterma experimental obtida, é fundamental selecionar uma representação matemática e dentre as equações conhecidas, destacam-se os modelos físico-químicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, que foram utilizados nessa pesquisa.

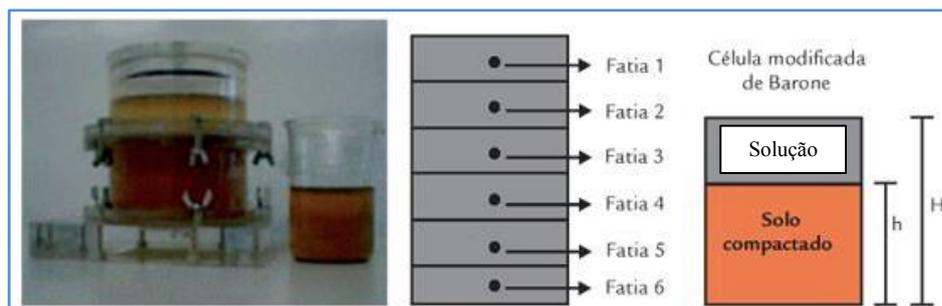
2.4.2 Ensaio de difusão pura

A determinação do coeficiente de difusão efetiva, D_p^* , baseia-se, de modo geral, nas leis de Fick, que estão demonstradas na Equação 4.

Os métodos empregados para medir o coeficiente de difusão efetiva nessa pesquisa será o ensaio de reservatório simples, que pode ser realizado admitindo-se a concentração de soluto no reservatório constante ou decrescente com o tempo.

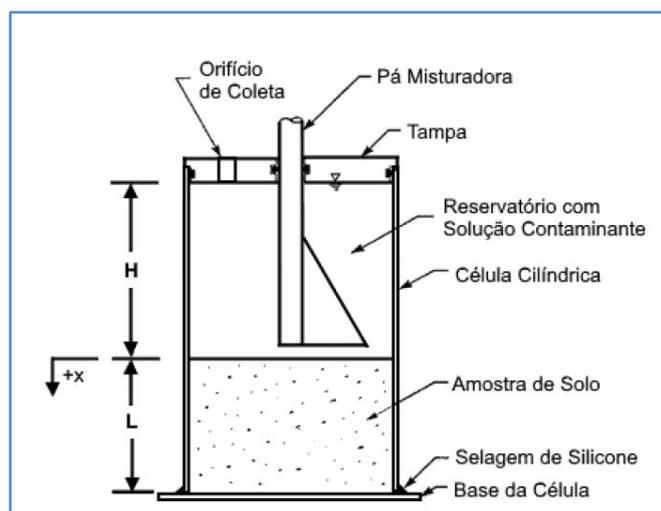
No ensaio de difusão pura com reservatório único, segundo montagem realizada por Barone *et al.* (1992) e apresentada de forma esquemática na Figura 8 e na Figura 9.

Figura 8: Esquema do ensaio modificado de Barone *et al.* (1992).



Fonte: Lacerda *et al.* (2011).

Figura 9: Corte da câmara de difusão modificada de Barone *et al.* (1992).



Fonte: Paz (2015).

Nesse ensaio, uma amostra compactada de solo saturado é posicionada em uma célula cilíndrica com cuidado para garantir a estanqueidade no contato entre o solo e a célula e, então, é promovida a saturação da amostra por imersão. Conforme se pode observar na Figura 8, sob a célula e rente à face inferior do solo, é fixada a base e promove-se, em seguida, a selagem do contato entre molde cilíndrico e base por meio da aplicação de silicone.

Permite-se, então, que o contaminante migre para o solo durante um determinado período de tempo em temperatura constante enquanto, periodicamente, pequenas amostras da solução contaminante são retiradas por orifício existente na tampa superior para que leituras da concentração no reservatório sejam realizadas. Ao final do experimento, a solução contaminante e o solo são removidos da célula e este último é usualmente seccionado para a determinação do perfil de concentrações na água intersticial do solo (PAZ, 2015).

2.5 Solução para modelagem dos dados do ensaio de difusão

Para baixas velocidades de advecção ($v = 10^{-1}$ m.ano⁻¹), Rowe e Booker (1987) relatam, a partir de evidências experimentais, que em solos finos e de baixa permeabilidade, a difusão predomina sobre a dispersão mecânica. A velocidade de advecção tende a zero e, para se modelar o transporte de um soluto somente por difusão, utiliza-se a Equação 12:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\rho_d K_d}{n} \frac{\partial C}{\partial t}$$

(Equação 12)

Em que:

D_e = coeficiente de difusão efetiva;

ρ_d é a massa específica seca do material;

K_d = coeficiente de partição ou distribuição;

N = porosidade;

C = concentração da espécie química por unidade de volume de fluido percolado.

De acordo com a Equação 13, a Equação 14 se torna a seguinte expressão:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

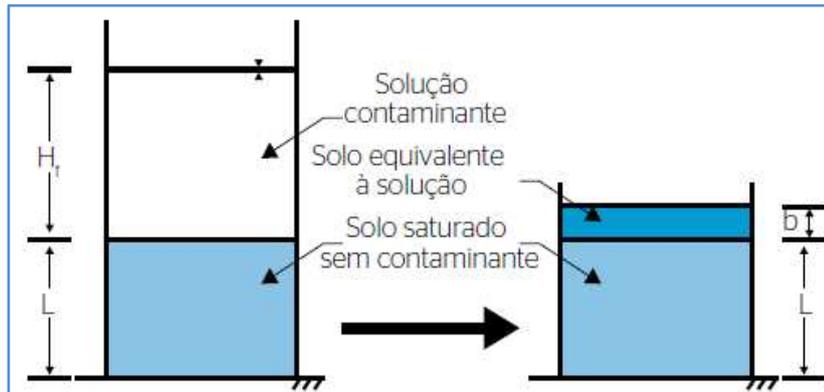
(Equação 13)

Após a realização do ensaio de difusão e da obtenção dos dados experimentais torna necessário escolher o método utilizado para solucionar a Equação 13. Existem diversos métodos que são utilizados para esta finalidade, tais como o descrito em Ogata e Banks (1961), Crank (1975) e a solução do programa POLLUTE.

No entanto, mais recentemente foi sugerida uma nova metodologia de solucionamento da Equação 13 para obtenção do coeficiente de difusão efetivo a partir de uma modelagem semi-analítica. Esse método é denominado de solução semi-analítica da Camada Contaminante Equivalente (CCE) foi deduzida por Paz (2015) e foi empregado por Fonseca *et al.* (2019) para modelar seus dados experimentais obtidos a partir da difusão de sais contidos em lixiviado em um solo compactado. Sendo assim, esse será o método melhor detalhado nessa tese e, portanto, utilizado durante a quantificação do coeficiente de difusão. Desse modo, será explanado o desenvolvimento da solução semi-analítica da CCE, feita pioneiramente por Paz (2015):

No sistema equivalente apresentado na Figura 10, o reservatório é representado pelo solo contaminado de espessura b e, por isso, seu volume deve apresentar a mesma resistência à difusão que a solução de altura H_f no reservatório.

Figura 10: Modelo ilustrativo da solução camada contaminada equivalente.



Fonte: Adaptado de Paz (2015).

Observa-se na Figura 10 que, em conformidade com os procedimentos do ensaio de difusão pura em reservatório único, no modelo a amostra encontra-se saturada, não contaminada no tempo inicial do ensaio e com o fundo impermeabilizado o que garante que o fluxo na amostra é unicamente difusivo.

Deseja-se que, a partir de leituras realizadas da concentração de contaminante na solução ao longo do tempo, seja determinado o coeficiente de difusão por meio de uma solução da Equação Diferencial Parcial (EDP) apresentada na Equação 14:

$$D_p^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t}$$

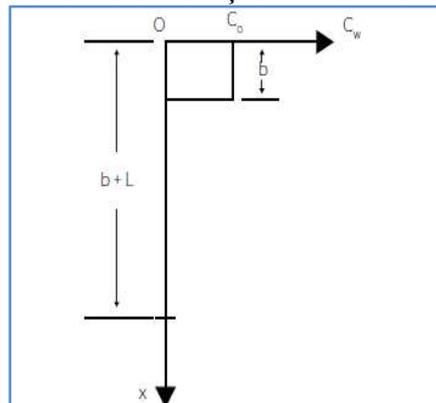
(Equação 14)

Onde D_p^* , como já falado anteriormente, é o coeficiente de difusão da pluma de contaminação que inclui o retardo por sorção linear.

Para resolver a EDP, no entanto, é importante que as condições do ensaio sejam respeitadas e que o domínio seja adequadamente definido. Uma modelagem que considere apenas o solo saturado não representa o fenômeno modelado uma vez que o valor de concentração aferido no reservatório não poderá ser diretamente relacionado à concentração no solo uma vez que a solução não se encontra no domínio considerado. Um modelo que inclua a solução no domínio, por outro lado, teria que considerar a variação do coeficiente de difusão com a posição uma vez que, conforme visto anteriormente, o coeficiente de difusão em soluções aquosas livres tem valor superior ao coeficiente em meios porosos.

É útil, portanto, considerar a equivalência de sistemas apresentada na Figura 10. No instante inicial, a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente é igual à concentração inicial na solução contaminante (C_0) e é nula na amostra de solo ensaiada. Portanto, a variação da concentração de contaminantes com a profundidade pode ser representada como na Figura 11:

Figura 11: Modelo ilustrativo da solução camada contaminada equivalente.



Fonte: Adaptado de Paz (2015).

Sendo assim, as condições iniciais do ensaio são as seguintes:

$$C(0 \leq x \leq b, t = 0) = C_0$$

(Equação 15)

Em que:

C_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

b = espessura do solo contaminado (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

No domínio no qual a posição x no espaço de 0 a $b + L$, e o tempo t vai de 0 a infinito, a variação da concentração deve considerar que não há fluxo através da base da amostra e ainda que o fluxo difusivo acontece do solo contaminado equivalente apenas para a amostra de solo não contaminada, sem qualquer inserção de contaminante adicional ou mesmo difusão em outra direção. Tem-se, portanto, as condições de contorno da CCE

$$\frac{\partial c_w(x = L + b, t > 0)}{\partial x} = 0$$

(Equação 16)

Em que:

C_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

b = espessura do solo contaminado (L);

L = espessura de solo (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

$$\frac{\partial c_w(x = 0, t > 0)}{\partial x} = 0$$

(Equação 17)

Em que:

C_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

A partir das expressões acima descritas, têm-se que a CCE tem como condição um domínio infinito. A condição inicial pode ser descrita por:

$$c_w(x, t = 0) = c_0 u(b-x) u(x)$$

(Equação 18)

Em que:

C_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

C_0 = concentração inicial na solução contaminante (ML^{-3})

b = espessura do solo contaminado (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

$$u(a) = \begin{cases} 0, & \text{se } a < 0 \\ 1, & \text{se } a \geq 0 \end{cases}$$

(Equação 19)

Em que:

u = função degrau;

a = número real.

A solução da camada contaminada equivalente foi deduzida por Paz (2015), considerando o sistema equivalente apresentado na Figura 10, a partir da condição inicial da Equação 18 e das condições de contorno apresentadas nas Equações 16 e 17. Para isso, fez uso da transformada de Laplace e da transformada finita do cosseno de Fourier. A solução encontrada é dada pela Equação 20 e é implementada por meio do emprego de *software*.

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

(Equação 20)

Segundo Lacerda *et al.* (2019), essa equação determina o transporte difusivo de contaminantes unidimensional e descreve a concentração do soluto no reservatório e na solução intersticial do solo em qualquer tempo e profundidade. A modelagem desta equação permite determinar os coeficientes de difusão com retardo (D_p^*).

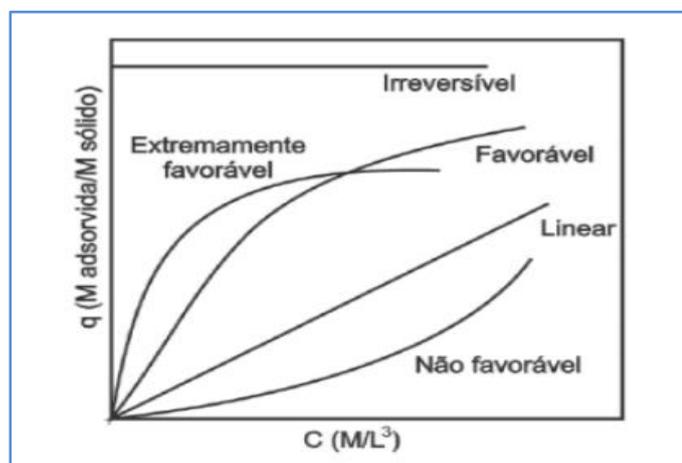
2.6 Modelos físico-químicos de adsorção

Os modelos físico-químicos de adsorção são equações matemáticas que fornecem parâmetros relativos à adsorção dos metais em solos a partir dos dados obtidos pela construção de isotermas (Lima, 2013). Estes parâmetros podem ser correlacionados com as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos solos a fim identificar os fatores que mais influenciaram no processo de adsorção (Moreira e Alleoni, 2010; Linhares *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2010; Linhares, *et al.*, 2008; Arias *et al.*, 2005; Linhares *et al.*,

2009; Alleoni *et al.*, 2005; Vega, 2016). As isotermas de sorção podem apresentar diversas formas e são influenciadas por vários parâmetros, tais como o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente (Limons, 2008; Gomes, 2011; Nascimento *et al.*, 2014).

Os modelos Langmuir e Freundlich são os mais comumente empregados quando se trata de adsorção de metais em solos devido à importância dos parâmetros gerados (Vega *et al.*, 2011; Linhares *et al.*, 2010). Usados em conjunto, os diferentes modelos físico-químicos podem fornecer dados que possibilitam uma maior compreensão da interação entre metais e solos. Na Figura 12 encontra-se a classificação das isotermas de acordo com McCabe *et al.* (1993):

Figura 12: Isotermas de adsorção.



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

Observando a Figura 12, nota-se que a isoterma linear passa pela origem e quantidade sorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma convexa é bastante favorável ao processo de adsorção, uma vez que é possível obter uma capacidade de remoção elevada mesmo em condições de baixa concentração do soluto e é considerada irreversível. Na isoterma côncava, verifica-se que ocorre o processo inverso, ao da isoterma favorável para uma concentração alta do adsorbato. Por fim, têm-se que a isoterma constante é um caso limite das isotermas favoráveis (McCABE *et al.*, 1993).

Na literatura são encontrados inúmeros modelos de equação de isotermas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Várias equações podem ser utilizadas para descrever o comportamento adsorptivo dos metais pesados em meios porosos e, portanto, serão detalhados a seguir.

2.6.1 Isotermas em soluções monoespécie

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo foi inicialmente desenvolvido para explicar adsorção de um gás em uma superfície sólida homogênea. E posteriormente teve sua utilização ampliada para explicar a adsorção de solutos em sólidos adsorventes inclusive em sólidos heterogêneos como os solos (LIMA, 2013).

A equação de Langmuir parte do pressuposto de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção monocamadas em superfícies homogêneas. Cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma molécula de adsorbato. Assume-se que a adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios, independentemente de moléculas adsorvidas na vizinhança (Ho e McKay., 2002; Boniolo e Yamaura, 2010, Alzaydien e Manasreh, 2009; Sodr e *et al.*, 2001). A equação de Langmuir (Langmuir I, 1916) é descrita pela Equação 21, em que a quantidade de metal adsorvido, q , dado em mg.g^{-1} ou mol.g^{-1} está em função da concentração inicial do metal no equilíbrio, C_e , dado em mg.L^{-1} ou mol.L^{-1} (concentração do metal remanescente em solução):

$$q = \frac{Q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(Equação 21)

Onde:

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg.g^{-1});

$Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção dado em mg.g^{-1} ;

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir dado em L.mg^{-1}

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de $q_{\text{máx}}$ e K_L (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

(Equação 22)

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN *et al.*, 2005),

Chaves *et al.* (2009) estudaram a adsorção de cobre em Luvisolos e Cambissolos do Estado da Paraíba utilizando o modelo de Langmuir para geração dos parâmetros relativos à adsorção. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}), variou de acordo com os solos estudados e com os metais. Indicando que esses solos são diferentes quanto à afinidade de adsorção dos elementos. Devido a vários processos que ocorrem nos solos que são influenciados por suas propriedades tais como pH, teor de argila, CTC entre outros. Em relação ao parâmetro K, os maiores valores foram encontrados para o cobre, mostrando que este metal é fortemente retido pelos colóides do solo.

2.6.1.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich descrita inicialmente em Freundlich (1906) é um modelo empírico que, ao contrário de Langmuir, considera que a adsorção ocorre em várias camadas. É utilizado para descrever adsorções que ocorrem em superfícies bastante heterogêneas. Considera que existe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de espécies a serem adsorvidas e que estas são acumuladas infinitamente na superfície heterogênea do adsorvente (Ferreira *et al.*, 2007; Tagliaferro *et al.*, 2011; Sodr  *et al.*, 2001; Boniolo *et al.*, 2010). Al m disso, o modelo tamb m considera que h  uma distribui o exponencial para caracterizar os v rios s tios de adsor o, que possuem diferentes energias de adsor o (Freundlich, 1906). A equa o que representa a isoterma de Freundlich   dada por:

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

(Equa o 23)

Em que:

K_f = constante de capacidade de adsor o de Freundlich;

C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1});

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A Equação 23 pode ser linearizada, tornando-a:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

(Equação 24)

O parâmetro K_f está relacionado com a capacidade de um solo em reter um soluto. Segundo Sposito (1980), o parâmetro n guarda uma relação com a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Quando $n = 1$, todos os sítios são iguais e quando $\neq 1$ os sítios são diferentes e variam de acordo com a densidade de adsorção. Ou seja, à medida que aumenta, os sítios de adsorção se tornam mais heterogêneos e mais energéticos.

2.6.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson foi inicialmente criada para tornar possível melhores ajustes do que as equações de Langmuir e Freundlich em uma amplitude maior de concentrações. O modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneo e heterogêneos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). No entanto, segundo Schneider (2008), esse modelo apresentou bons resultados para superfícies heterogêneas, sendo dado pela expressão (Redlich e Peterson, 1962):

$$q = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$$

(Equação 25)

Em que:

K_{RP} , a_{RP} e β : parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson, sendo K_{RP} dado em L.g^{-1} ; a_{RP} é dado em L.mg^{-1} ; e β é adimensional, apresentando valores entre 0 e 1.

A equação Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e

assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMEED, 2010; FEBRIANTO *et al.*, 2009).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014) em alguns estudos de bioadsorção de metais, os dados experimentais são bem descritos pelo modelo. Como exemplo, podem ser citados a bioadsorção dos metais Cr^{+3} (PREETHA; VIRUTHAGIRI, 2007), Ni^{+2} (PADMAVATHY, 2008) em diferentes tipos de adsorventes.

Comparativamente aos metais Pb e Zn, foi o modelo que melhor explicou o comportamento adsorptivo do Cu^{+2} na caulinita nos estudos de Et e Shahmohammadi-Kalalagh (2011) e descreveu bem a adsorção do Cu^{+2} em uma argila marroquina, conforme analisado por Benhammou *et al.* (2005).

De acordo com Adhami *et al.* (2008), a adsorção do Ni^{+2} foi bem descrita pelo modelo de Redlich-Peterson em solos calcários do Irã e as divergências nos valores dos parâmetros K_{RP} e a_{RP} em relação aos comumente encontrados em outros trabalhos se deu em função do efeito combinado da CTC e matéria orgânica. Nos estudos de Yousra *et al.* (2019), foram encontradas capacidades adsorptivas máximas em solos do Paquistão quatro vezes maiores para o Pb, comparativamente ao Ni^{+2} e Cd.

2.6.1.4 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (Sips, 1948) pode ser considerado o resultado da combinação das equações de Freundlich e Langmuir, sendo dado por:

$$q = \frac{Q_{\text{máx}} K_{SP} C_e^m}{1 + K_{SP} C_e^m}$$

(Equação 26)

Em que:

$Q_{\text{máx}}$ = capacidade de adsorção máxima;

K_{SP} = constante de equilíbrio da reação da adsorção;

m = constante do modelo de Sips e descreve a homogeneidade ou heterogeneidade da adsorção.

Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao da equação de Freundlich, enquanto que em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir (HO; PORTE; MCKAY; 2002).

2.6.2 Isotermas em soluções multi-espécie

Alguns estudos tratam das isotermas em sistemas multicomponentes de metais pesados (Altın *et al.*, 1997; Srivastava *et al.*, 2006; Liao e Selim, 2009; Papageorgiou *et al.*, 2009; Padilla-Ortega *et al.*, 2013; Girish, 2017), mas ainda há ausência de trabalhos que enfoquem a aplicação de modelos de adsorção multiespécie para avaliar a retenção de metais pesados em camadas de base de aterros sanitários.

Os modelos usados para o sistema de componente único não são aplicados ao sistema de múltiplos componentes. Isso ocorre porque a adsorção de múltiplos componentes envolve diversos mecanismos de transporte e, portanto, modelos complexos são empregados (GIRISH, 2017).

O conceito de adsorção em soluções multi-espécie (sistemas multicomponentes) é de grande importância na avaliação do uso de camadas de base de aterros sanitários e no tratamento de águas residuais.

Vários modelos isotérmicos como Freundlich e Langmuir, são usados para discutir o comportamento adsorptivo em sistema com apenas um metal (componente único), que foram tratados em 2.5.1. Cabe salientar que, o lixiviado produzidos nos aterros sanitários contêm vários componentes, resultando em competição química e interação entre os poluentes.

Portanto, segundo Girish (2017) os modelos usados para o sistema de componente único não são aplicados ao sistema de múltiplos componentes. Isto ocorre em virtude de haver uma maior complexidade na adsorção e são necessários modelos mais completos que visem explicar esses diversos mecanismos de interação e competição química.

Sendo assim, os modelos testados nos dados experimentais dessa pesquisa foram: Langmuir Não-Modificado, Langmuir Estendido, Langmuir Modificado, Redlich-Peterson Não-Modificado e Sips Estendida. Dentre esses, apenas a equação de Langmuir

Estendida teve um bom ajuste aos dados, apresentando $R^2 > 0,70$ e, portanto, apenas esse modelo será apresentado nos Resultados, dispostos no Capítulo 4 desta tese.

2.6.2.1 Equações Multi-espécie de Langmuir

As isotermas multi-espécie de Langmuir para adsorção de múltiplos componentes é desenvolvida com base nas seguintes suposições (Leodopoulos *et al.*, 2012; Mitra *et al.*, 2016):

- Todos os sítios ativos no adsorvente são de natureza uniforme;
- Todos os sítios dos adsorventes estão igualmente disponíveis para serem adsorvidos;
- Os íons adsorvidos não interagem no sistema multicomponente;
- Todas as moléculas do contaminante adsorvem em sítios idênticos no soluto;

O modelo também pressupõe que os locais ativos tenham energia uniforme de adsorção (Noroozi e Sorial, 2013).

De acordo com Mohan e Chander (2001), o efeito da interação iônica na sorção processo pode ser representado pela proporção da capacidade adsortiva máxima para um íon metálico na presença do outros íons metálicos (Q_{mix}) e a capacidade adsortiva máxima para o mesmo metal quando está presente sozinho na solução, (Q_0), tal que se:

$\frac{Q_{mix}}{Q_0} > 1$, a sorção é promovida pela presença de outros íons;

$\frac{Q_{mix}}{Q_0} = 1$, não é observada nenhuma interação;

$\frac{Q_{mix}}{Q_0} < 1$, a sorção é reduzida a pela presença de outros íons.

2.6.2.1.1 Isoterma de Langmuir Não Modificada

A equação de Langmuir não modificada pode ser representada pela seguinte expressão:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} k_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N k_{L,j} C_{e,j}}$$

(Equação 27)

Onde:

$q_{e,i}$ é quantidade adsorvida do componente i (mg/g);

$C_{e,i}$ é a concentração de equilíbrio (mg/L);

$k_{L,i}$ é a constante de Langmuir em solução monoespécie para o componente i (L/mg);

$q_{m,i}$ é capacidade adsortiva máxima em solução monoespécie na monocamada do componente i (mg/g);

N é o total de componentes na solução.

Esse modelo assume que a competição entre os diferentes componentes é dependente apenas da proporção entre as concentrações dos metais e pode ser aplicada a fim de prever o comportamento adsorptivo do material em uma solução multi-espécie, usando parâmetros das isotermas em soluções monoespécie ($k_{L,i}$ e $q_{m,i}$).

Segundo (Papageorgiou *et al.*, 2009), em muitos casos, as constantes obtidas por meio das isotermas em soluções uniespécie falham na descrição das interações ocorridas entre íons metálicos em um sistema multi-espécie. Para corrigir essas falhas, foram desenvolvidas adaptações nos modelos que tornam possível de descrever a complexidade do processo de adsorção nestes casos, tais como nos modelos a seguir.

2.6.2.1.2 Isoterma de Langmuir Estendida

Dentre os modelos disponíveis para adsorção multicomponente, o modelo de Langmuir Estendido possivelmente é o mais utilizado para descrever dados binários de adsorção, por ser simples e representar os dados experimentais comparativamente melhor que outros modelos (PUTRO *et al.*, 2017). O Langmuir estendido é expresso da seguinte forma:

$$q_{e,i} = \frac{q_{mix} k_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N k_{L,j} C_{e,j}}$$

(Equação 28)

Onde:

$q_{e,i}$ é quantidade adsorvida do componente i (mg/g);

$C_{e,i}$ é a concentração de equilíbrio (mg/L);

N é o total de componentes na solução.

$k_{L,i}$ é a constante de Langmuir em solução multi-espécie para o componente i (L/mg);

q_{mix} é capacidade adsortiva máxima estendida da solução multi-espécie (mg/g).

Cabe salientar que, a principal diferença entre as equações 25 e 28 é que no modelo de Langmuir Estendido, as variáveis $k_{L,i}$ e q_{mix} são ajustadas, enquanto que no modelo Não-Modificado, essas variáveis são as mesmas da condição mono-espécie.

2.6.2.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson Não-Modificada

O modelo Redlich-Peterson pode ser aplicado a sistemas multicomponentes para obter diferentes formas, tal como a isoterma de Redlich-Peterson não-modificada (GIRISH, 2017). A isoterma não-modificada de Redlich Peterson é expressa como:

$$q_{e,i} = \frac{k_{PR,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (a_{RP,j} C_{e,j}^{\beta,j})}$$

(Equação 29)

Onde: $k_{PR,i}$, a_{RP} e β são constantes do modelo obtidas a partir de dados experimentais das isotermas uniespécie de Redlich Peterson. Portanto, para um conjunto de valores de $C_{e,i}$, os valores correspondentes de $q_{e,i}$ podem ser avaliados (Srivastava, Mall e Mishra, 2009; Gaikwad e Balomajumder, 2017).

2.6.2.1.4 Isoterma de Sips Estendida

O modelo Sips foi Estendido no estudo de Al-Asheh *et al.* (2000) para descrever a adsorção em um sistema multicomponente. A equação para o modelo Sips Estendido é dada por:

$$q_{e,i} = \frac{Q_{m,i} k_{SP,i} C_{e,i}^m}{1 + \sum_{k=1}^n k_{SP,i} C_{e,i}^m}$$

(Equação 30)

Onde:

$Q_{m,i}$ = capacidade de adsorção máxima para o componente i (mg.g⁻¹);

$k_{SP,i}$ = constante do modelo de Sips (L.mg⁻¹)^m;

m = expoente do modelo de Sips.

As constantes de Sips são obtidas a partir das isotermas em soluções uniespécie (GIRISH, 2017).

2.7 Planejamento experimental

Um experimento nada mais é que um teste onde alterações intencionais são feitas nas variáveis de entrada do processo (ou sistema), de forma que se possa observar e identificar as razões para as mudanças ocorridas na sua variável resposta. Experimentos são realizados em praticamente todos os campos de investigação, como: indústria química, farmacêutica, agrícola, têxtil, dentre outras. E, geralmente, têm o propósito de obter informações acerca de um processo particular (BARROS NETO *et al.*, 1995; BARROS NETO *et al.*, 2007; SILVA, 2017).

Ao realizar planejamentos fatoriais com dois níveis, é importante saber que quanto maior o número de fatores/variáveis analisados, maior será a quantidade de experimentos a realizar, sendo esse número igual a 2^k , onde k é o número de fatores. Para uma variação de fatores superior a cinco, o número de experimentos supera as expectativas de recursos da maioria dos pesquisadores (MONTGOMERY, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2009; COSTA, 2019). Após ajuste do modelo aos dados, é possível estimar a sensibilidade da resposta aos fatores, além de determinar os níveis dos fatores nos quais a resposta é ótima (SILVA, 2008; SILVA, 2017).

As vantagens da aplicação do planejamento fatorial são inquestionáveis e amplas, podendo ser resumidas em: (1) execução de um número reduzido de experimentos quando comparado com o procedimento univariado convencional; (2) economia de recursos financeiros; (3) obtenção de resultados com maiores confiabilidades química e estatística; (4) possibilidade de obter um modelo matemático que permitirá a realização de previsões em condições que não foram testadas (SILVA, 2000; PEREIRA FILHO, 2015).

2.8 Critério de ajuste a modelos

Diversos modelos físico-químicos e empíricos podem ser utilizados no estudo envolvendo o mecanismo de adsorção de metais em solos (isotermas de sorção), conforme

tratados na 2.6. Os modelos não lineares consistem nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, que geralmente fornecem melhor ajuste que o modelo de isoterma linear, tendo ainda a vantagem de fornecer estimativas de parâmetros com interpretação física, tais como, a capacidade adsortiva máxima.

Além de ser utilizada para comparar os dados experimentais das isotermas de sorção com os modelos físico-químicos de adsorção, alguns desses parâmetros estatísticos também auxiliarão nessa pesquisa durante a avaliação do ajuste dos dados experimentais à solução semi-analítica da CCE.

Os indicadores estatísticos mais utilizados para comparar os modelos e dados experimentais, segundo Borges Júnior *et al.* (2012) e Legates e Willmott (1990), são: coeficiente de determinação (R^2) da regressão, Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR) e a Raiz quadrada do Erro Quadrado Médio (REQM). Dentre esses parâmetros, destaca-se o SQR que estima o afastamento entre os experimentos e o modelo obtido, como recomendado por Sit e Poulin-Costello (1994). Deve-se ressaltar que, a SQR fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e REQM aumenta com o incremento da concentração (FOO; HAMEED, 2010).

O R^2 visa determinar a parcela da variabilidade amostral que foi, de fato, explicada pela reta de regressão. O R^2 varia entre 0 e 1 (ou 0% e 100%) e quanto mais próximo de 1 (ou 100%), melhor explicado é a variabilidade do modelo (MONTGOMERY e RUNGER, 20010). O R^2 é determinado a partir da Equação 31:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_e - \bar{X})}{\sum_{i=1}^n (X_0 - \bar{X})}$$

(Equação 31)

Onde:

R^2 = coeficiente de determinação;

n = número de variáveis;

X_e = variáveis estimadas;

X_0 = variáveis observadas;

\bar{X} = média das variáveis

A SQR é determinada pelo somatório da diferença entre os valores observados pelos valores estimados pelo modelo, sendo determinado pela Equação 32:

$$SQR = \sum_{i=1}^n (X_0 - X_e)^2$$

(Equação 32)

Onde:

n = número de observações;

X_0 = variáveis observadas;

X_e = variáveis estimadas.

De acordo com Janssen e Heuberger (1995), para a avaliação do desempenho dos modelos, a estatística utilizada pode ser REQM calculada por:

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_0 - X_e)^2}{n}}$$

(Equação 33)

Onde:

n = número de observações;

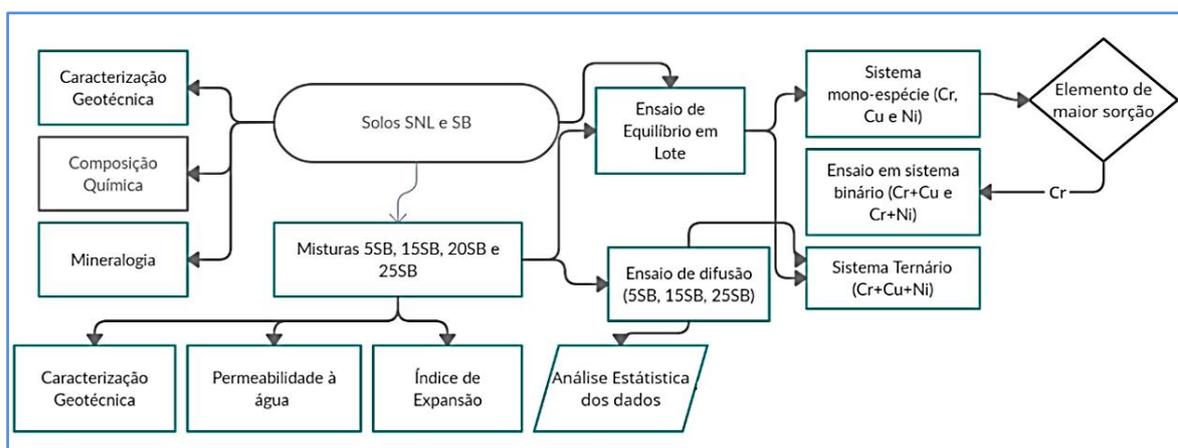
A estimação dos parâmetros em trabalhos com modelos não lineares, em geral é feita por meio da minimização da soma de quadrados dos erros, o que leva a um sistema de equações normais não lineares, o qual não tem solução explícita, sendo necessária a utilização de processos iterativos para obtenção das estimativas (SOUZA, 2007; DRAPER e SMITH, 1998). A linearização de dados transformados implica alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (LIMA, 2009). Como alternativa, otimizações não lineares podem ser usadas para estimação de parâmetros. Diversos métodos iterativos são utilizados, destacando-se o de Gauss Newton (SAVIAN e MUNIZ, 2007; PEREIRA *et al.*; 2005; SOUZA *et al.*, 2010), o qual foi utilizado nessa pesquisa.

3.1 METODOLOGIA

Esta pesquisa teve sua viabilidade técnica e financeira vinculada ao Monitoramento do Aterro Sanitário de Campina Grande (ASCG) realizado pelo Grupo de Geotecnia Ambiental (GGA), a partir do Acordo de Parcerias, celebrado entre a ECOSOLO – Gestão Ambiental de Resíduos Ltda (responsável pela operação do aterro sanitário) e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), tendo como instituição interveniente a Fundação Parque Tecnológico da Paraíba (PaqTcPB). Esse acordo foi celebrado em fevereiro de 2016 e permite o monitoramento dos líquidos (águas superficiais e lixiviado), sólidos (RSU e solos) e gases (drenos e fluxo pela camada de cobertura) do aterro por meio de visitas periódicas, coleta de material para análises, realização de ensaios em laboratório e campo.

Dentre as diversas atividades de pesquisa que este acordo viabiliza, destaca-se a caracterização geotécnica dos solos utilizados na camada de base das células do aterro, utilizando técnicas de investigação geotécnica de campo e laboratório. Desse modo, essa pesquisa foi responsável pela análise da mobilidade de metais pesados (Cu^{+2} , Cr^{+3} e Ni^{+2}), enfocando os mecanismos de adsorção e difusão, utilizando soluções metálicas mono e multi-espécie em laboratório, conforme se encontra detalhado na Figura 13.

Figura 13: Fluxograma da metodologia geral da pesquisa.



Fonte: Autor (2022).

A realização dessa pesquisa contou com o apoio do Grupo de Geotecnia Ambiental da UFCG (GGA/UFCG). Ademais, houveram parcerias com outras Instituições Públicas de Ensino, tais como: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Universidade Federal do Ceará (UFC) e Laboratórios de Engenharia de Materiais e Engenharia de Alimentos do Centro de Ciências e Tecnologias da UFCG.

3.2 DESCRIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

O ASCG encontra-se localizado no distrito de Catolé de Boa Vista, na Fazenda Logradouro II, município de Campina Grande, estado da Paraíba, Brasil, mais precisamente, nas coordenadas UTM 829172 e 9194834 (Figura 14).

Figura 14: Visão aérea do Aterro Sanitário de Campina Grande-PB (ASCG).



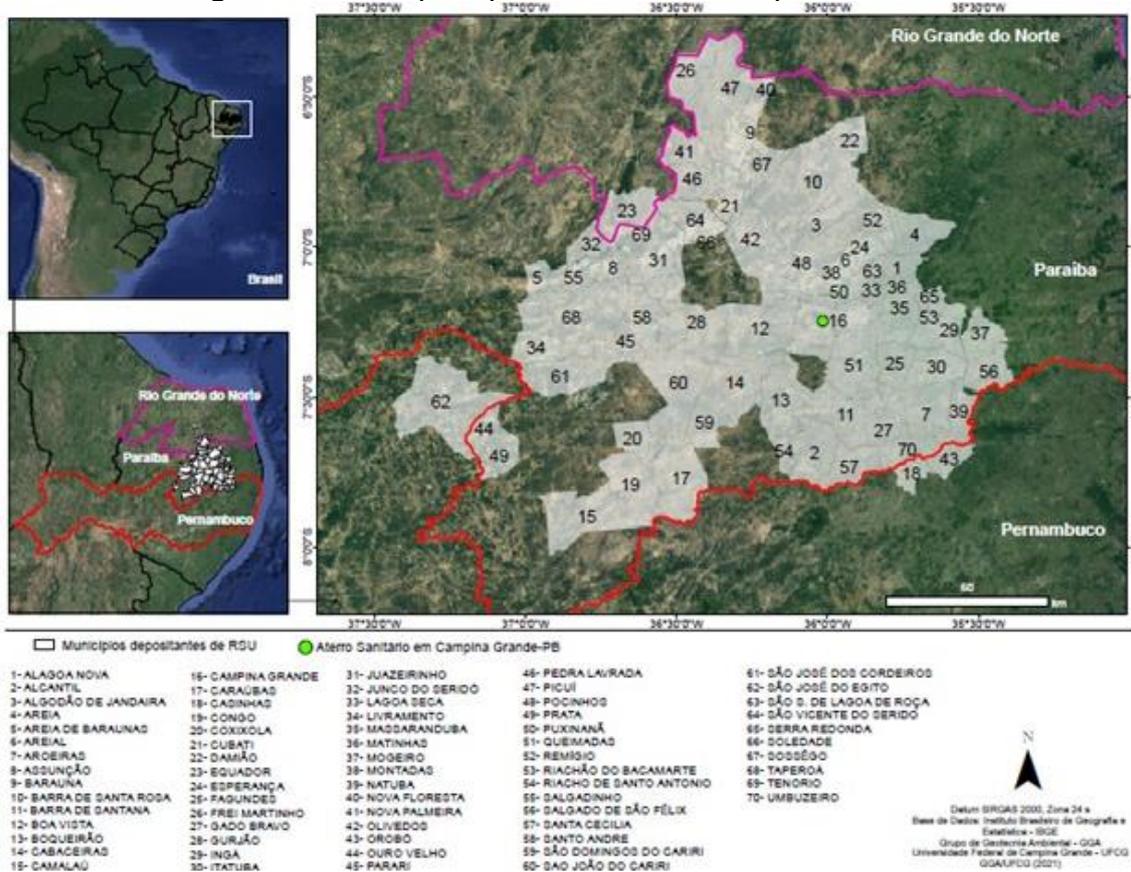
Fonte: GGA/UFCG (2021).

Atualmente, o ASCG tem seu projeto, implantação e operação realizados pela iniciativa privada e foi projetado para uma vida útil de 25 anos, e há recebimento de resíduos que estão enquadrados nas Classes IIA e IIB segundo a classificação da NBR 10.004 (ABNT, 2004), de acordo com os estudos de Gomes (2017).

O referido aterro sanitário apresenta área de 64 hectares, sendo 40 ha destinados à disposição de resíduos. Atualmente, durante a sua operação, o montante de resíduos recebido é de, aproximadamente, 700 toneladas diárias. No entanto, a maior contribuição

de resíduos é proveniente do município de Campina Grande-PB (cerca de 90%), e o restante é oriundo dos municípios circunvizinhos, conforme pode ser visto na Figura 15.

Figura 15: Municípios que destinam resíduos para o ASCG.



Fonte: GGA/UFPG (2022).

Desde o início da operação do ASCG (julho de 2015) até a atualidade, foram implantadas 5 Células, denominadas de Células 1 (C₁), 2 (C₂), 3 (C₃). A coleta dos solos foi realizada em janeiro de 2020.

As camadas de base desse aterro foram executadas seguindo uma composição de solos na proporção de 80% de solo advindo do próprio local do aterro sanitário e 20% de um solo bentonítico proveniente de uma jazida localizada no município de Boa Vista-PB. Atualmente, a operação do referido empreendimento encontra-se na etapa de acondicionamento dos RSU e alteamento na Célula 5 do ASCG (C₅), que iniciou em janeiro de 2020. Sendo assim, os solos estudados nessa pesquisa que são utilizados na camada de base serão denominados de Solo Natural Local (SNL) e Solo Bentonítico (SB).

O desempenho da mistura (20% de SB) utilizada para execução da camada de base adotada nas células do ASCG foi investigado em laboratório nos estudos de Silva (2017),

Costa (2019) e Costa (2021). Desse modo, esses estudos analisaram a permeabilidade a água da mistura e se concluiu que essa proporção era adequada quanto a esse parâmetro, de acordo com a NBR 13.896 (ABNT, 1997), já que o coeficiente de condutividade hidráulica encontrado foi de 10^{-9} m.s^{-1} .

3.2 SOLOS ESTUDADOS

Os solos utilizados nesta pesquisa são: SNL, SB e as misturas dos dois materiais, considerando teores maiores e menores que a proporção utilizada em campo, que é de 20% de SB. Nessa pesquisa, essa variação foi feita para se analisar a influência da variação da adição de solo bentonítico na retenção dos metais pesados e tornar possível minimizar o consumo da bentonita. Vale ressaltar que, a bentonita é um material que onera o custo da execução da camada de base, pois demanda transporte da jazida para o local de utilização, o que pode afetar a viabilidade econômica.

As misturas utilizadas nesse estudo estão resumidas no Quadro 3, bem como as suas respectivas siglas:

Quadro 3: Composição das misturas estudadas e suas respectivas siglas.

Composição do material (dado em massa seca)	Sigla
5% de SB e 95% de SNL	5SB
15% de SB e 85% de SNL	15SB
20% de SB e 80% de SNL	20SB
25% de SB e 75% de SNL	25SB

Fonte: Autor (2022).

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Caracterização dos solos

Os solos SNL e SB foram coletados e armazenados no Laboratório de Geotecnia Ambiental (LGA) da UFCG em sacos de *nylon* para evitar a entrada de possíveis impurezas. Uma fração de aproximadamente 4 kg de cada solo seguiu para a etapa de preparação de amostras, segundo a NBR 6457 (ABNT, 2016a), e posteriormente seguiu a execução de caracterização geotécnica (Quadro 4), caracterização química e mineralógica.

Quadro 4: Métodos utilizados na caracterização dos solos.

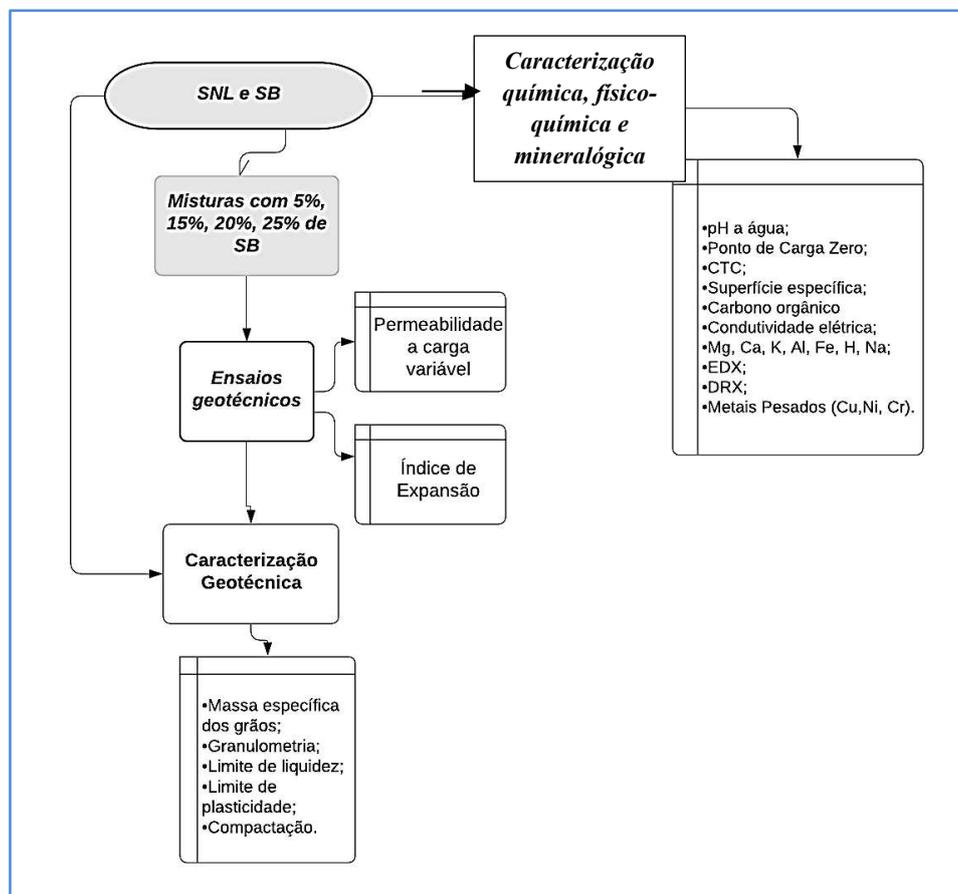
Ensaio	Método	Local de execução
Preparação de amostras	NBR 6457/16a	Laboratório de Geotecnia Ambiental (Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura - UFCG)
Massa específica dos grãos	NBR 6508/16c	
Granulometria	NBR 7181/16e	
Limite de Liquidez	NBR 6459/16b	
Limite de Plasticidade	NBR 7180/16d	
Compactação	NBR 7182/16f	Laboratório de Solos, Agregados, Concretos e Argamassas (Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura - UFCG)
Permeabilidade (carga variável - vertical)	NBR 14545/00	Laboratório de Mecânica dos Solos (Departamento de Engenharia de Transportes - UFC/ Campus do Pici)
Índice de Expansão	ASTM D4546 - 14	
Principais Óxidos	Difração de Raios-X	Laboratório de Caracterização de Materiais (Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG)
Mineralogia	Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca Shimadzu	
Capacidade de troca catiônica	Embrapa (2011)	Laboratório de Ciências do Solo (Departamento de Agronomia - UFPB/Campus de Areia)
Complexo sortivo		
Carbono orgânico pH (em H ₂ O) Concentração de Cu ⁺² , Ni ⁺² e Cr ⁺³		
Superfície Específica	Embrapa (2011)	Laboratório de Caracterização de Materiais (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais- UFC/ Campus do Pici)

Fonte: Autor (2022).

Posteriormente, foram preparadas amostras das misturas (5SB, 15SB, 20SB, 25SB) para posterior execução dos ensaios geotécnicos e geoambientais. Na Figura 16

encontram-se detalhados os ensaios de caracterização realizados nessa pesquisa. Ctc efetiva

Figura 16: Fluxograma contendo os ensaios de caracterização dos solos e das misturas.



Fonte: Autor (2022).

3.4 ENSAIO GEOAMBIENTAIS

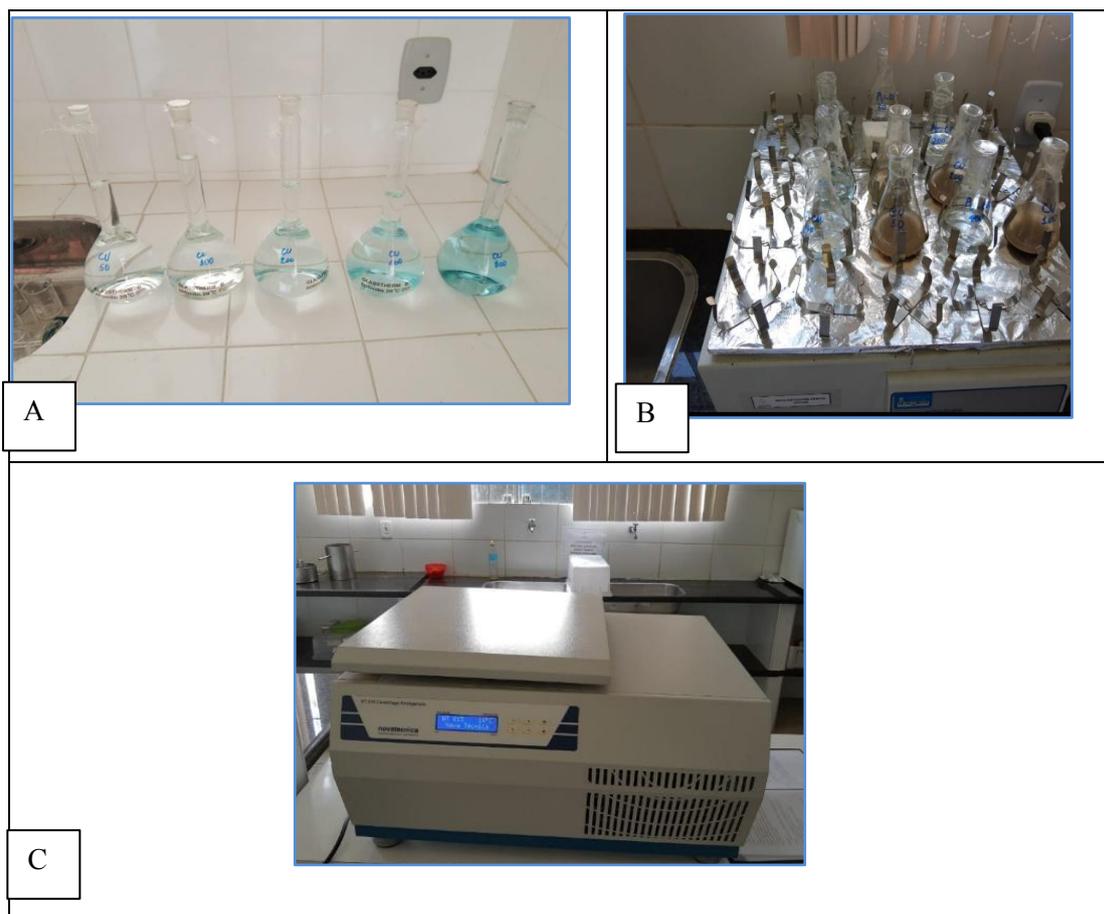
Os elementos Cobre, Cromo e Níquel foram escolhidos por se tratarem dos cátions metálicos em menores concentrações nas partículas dos solos analisados dentre os disponíveis para aferição pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica no Laboratório de Geotecnia Ambiental (LGA/UFCG). Esse critério foi adotado de modo a evitar dessorção durante os ensaios geoambientais e, conseqüentemente, a inviabilidade na obtenção das isotermas de sorção.

3.4.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote

A adsorção dos íons metálicos nos solos e nas misturas descritas anteriormente foi determinada por meio de ensaios de equilíbrio em lote e, posteriormente, foram elaboradas as isotermas de sorção. O ensaio de equilíbrio em lote seguiu adaptações da ASTM D4646/16, utilizando soluções com proporção solo-solução 1: 10 (5 g de solo seco para 50 mL de solução).

As soluções contendo os sais metálicos (Figura 17-A) foram colocadas no interior de frascos inertes de 125 mL e agitadas em *shaker* em um período durante 24 horas a 140 rpm (Figura 17-B). Após 24 horas, as fases sólida e líquida foram separadas por meio de centrifugação a 3.500 rpm durante 15 minutos (Figura 17-C).

Figura 17: Etapas metodológicas do ensaio de equilíbrio em lote. A) Preparação das soluções de 50 a 800 mg.L⁻¹ a partir da solução-mãe; B) Agitação das soluções com os solos em shaker; C) Centrifugação para separação da parcela sobrenadante.

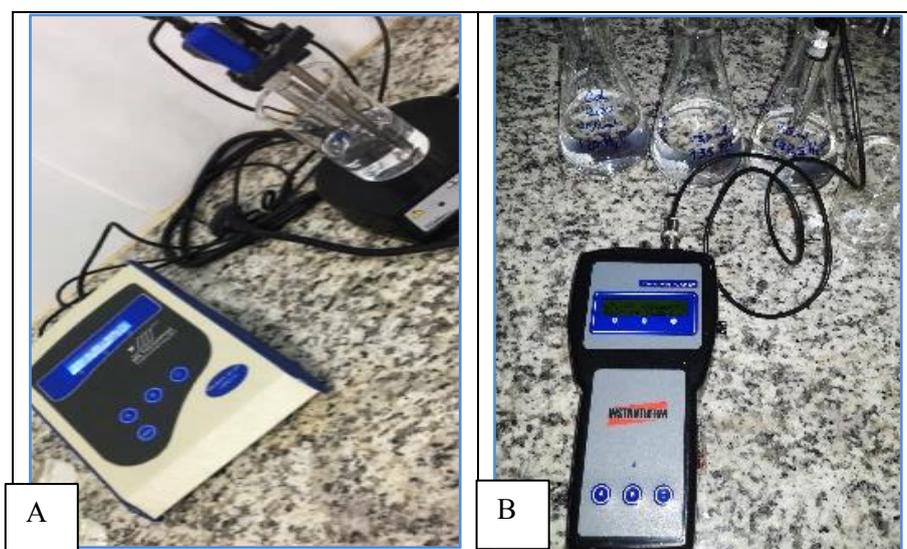


Fonte: Autor (2022).

As soluções metálicas tiveram o pH e Condutividade Elétrica (CE) aferidos para garantir que o teste fosse realizado com soluções com pH < 6,0 e verificar a concentração

iônica nas soluções, conforme recomendações da ASTM D4646/16. Em caso de necessidade de correção do pH, foi adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,1N ou hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1N até alcançar o valor requerido. O pH das soluções foi aferido utilizando o pHmetro de Bancada para Soluções Aquosas modelo Mpa-210 (Figura 18-A) e a CE foi aferida com um condutivímetro portátil modelo MCA-150P (Figura 18-B).

Figura 18: Equipamentos utilizados na aferição do pH e CE. A) pHmetro de Bancada para Soluções Aquosas modelo Mpa-210; B) Condutivímetro portátil modelo MCA-150P.

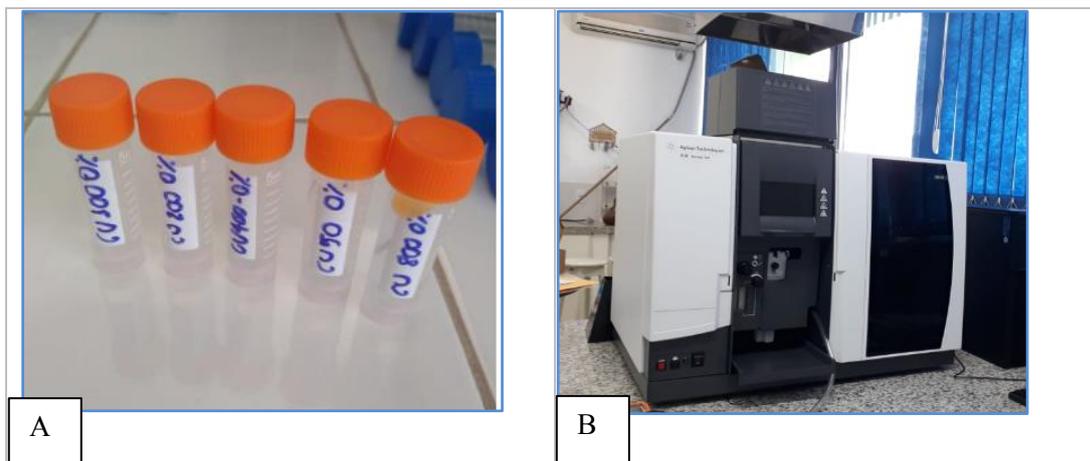


Fonte: Autor (2022).

Para confecção das soluções contaminantes de Cromo, Cobre e Níquel foram utilizados os seguintes sais metálicos: cloreto de cromo ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$), cloreto de cobre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), da marca Êxodo Científica, com 98% de pureza. A pesagem foi realizada por meio de balança analítica, com sensibilidade de 0,001 g e capela. Vale salientar que durante essa etapa, notou-se grande dificuldade na pesagem devido a absorção da umidade do ar pelos sais metálicos, embora houvesse minimização do contato com ar durante todo o processo. Em virtude dessa dificuldade, as soluções em condição inicial foram armazenadas e preservadas e tiveram as concentrações aferidas, as quais foram denominadas de concentrações reais.

A preservação das amostras consistiu na adição de ácido nítrico a 5% (v/v) e armazenamento a uma temperatura de 5°C por um tempo máximo de 180 dias em frascos inertes (Figura 19-A), conforme preconizações da NBR 9898/1987. Finalmente, a concentração final das soluções foi quantificada, empregando a técnica da espectrometria de absorção atômica no LGA-UFCG, modelo Agilent/AA240 (Figura 19-B).

Figura 19: Etapas metodológicas do ensaio do ensaio equilíbrio em lote. A) Amostras acondicionadas para preservação; B) Aparelho utilizado na quantificação dos metais (Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo Agilent/AA240).



Fonte: Autor (2022).

Por fim, para as soluções multi-espécie foi considerado um sistema ternário e dois sistemas binários, contendo sais metálicos de Cu^{+2} , Ni^{+2} , e Cr^{+3} . A consideração desses sistemas baseou-se nas metodologias de Srivastava *et al.* (2006), Papageorgious *et al.* (2009), Liao e Selim (2009) e Padilla-Ortega *et al.* (2013), os quais analisaram influência da competição química na sorção de metais pesados.

As concentrações calculadas dos metais presentes constam no Quadro 5. Observa-se que as concentrações molares de cada metal presente na solução ternária foram iguais em cada ponto, de modo que fosse impedido o favorecimento da adsorção de algum dos solutos.

Quadro 5: Concentrações utilizadas nas soluções multi-espécie (sistemas binários e ternário).

Ponto	Concentração em mg.L^{-1}			Concentração em mol.L^{-1}		
	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Cr^{+3}	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Cr^{+3}
1	50,00	46,29	41,01	0,79	0,79	0,79
2	100,00	92,59	82,02	1,58	1,58	1,58
3	200,00	185,17	164,04	3,15	3,15	3,15
4	400,00	370,35	328,08	6,31	6,31	6,31
5	800,00	740,69	656,15	12,62	12,62	12,62

Fonte: Autor (2022).

Cabe ressaltar que, os sais metálicos utilizados na confecção das soluções metálicas são reagentes extremamente higroscópicos, fazendo com que a água fosse incorporada facilmente às partículas. Logo, as concentrações iniciais dos metais utilizadas

para confecção das isotermas foram aquelas obtidas após a quantificação por espectrofotômetro de absorção atômica (concentrações reais), que foram distintas dos valores trazidos no Quadro 5.

3.4.2 Ensaio de Difusão

Para análise dos fatores intervenientes no mecanismo de difusão, inicialmente foi realizado um planejamento experimental, sendo as variáveis preditoras escolhidas: teor de solo bentonítico, umidade de compactação e concentração da solução contaminante. A determinação do coeficiente de difusão efetivo foi realizada para misturas descritas no item 3.2 dessa tese, nas seguintes proporções: 5 e 25% de solo bentonítico.

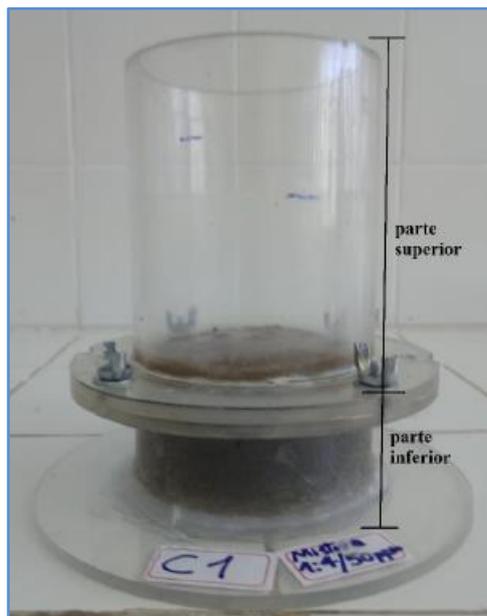
Vale salientar que, as misturas de 5 e 25% foram definidas por meio de planejamento experimental, com intuito de que a modelagem abrangesse valores abaixo e acima do teor de solo bentonítico utilizado na base da célula (20%) e, com isso, poder prever melhor as mobilidades dos metais pesados nas misturas com teores distintos.

Para isso, foi empregado o ensaio de difusão do tipo reservatório simples, em que houve redução da concentração inicial da solução contaminante. A metodologia para essa etapa da pesquisa seguiu os estudos de Barone *et al.* (1989), Boscov (1999), Gurjão (2005), Silveira (2014) e Costa (2021). As soluções contaminantes foram confeccionadas por meio da diluição de sais metálicos, etapa que foi detalhada na seção anterior.

Em observância às exigências granulométricas de aterros (baixa permeabilidade), este modelo de ensaio oferece bons parâmetros se tratando de pesquisas de transporte de contaminantes conforme elucidado na seção 2.7.2, isto pelo fato de solos arenosos não possuírem boa capacidade de retenção de metais pesados.

Sendo assim, foram utilizadas as câmaras de difusão (Figura 20) construídas e utilizadas na pesquisa de Costa (2021), no qual o autor realizou adaptações dos estudos de Boscov (1997).

Figura 20: Câmara de difusão utilizada na pesquisa.



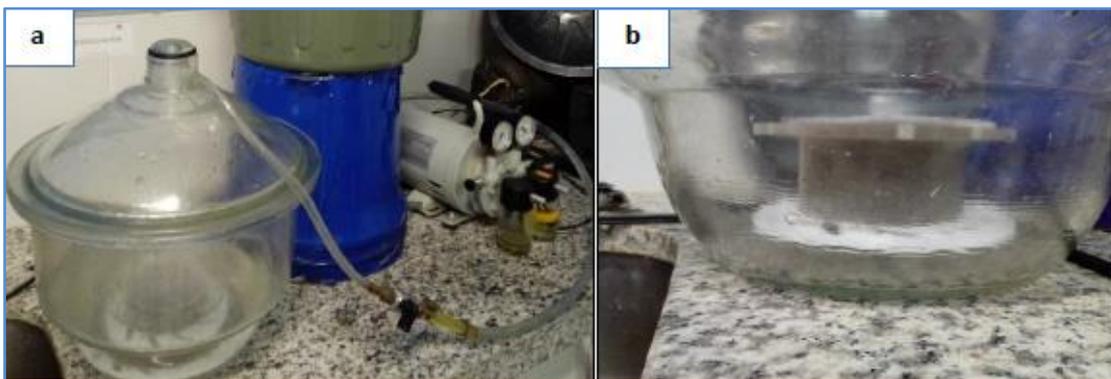
Fonte: Costa (2021).

Os ensaios de difusão pura foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental, no LGA/UFCG, Campus de Campina Grande- PB. O compartimento da parte superior da câmara, o qual alocou as soluções contaminantes, possui uma saída no intuito de obtenção de amostras para monitoramento das concentrações periodicamente.

Foram utilizadas diferentes umidades de compactação ($w_{ótima} \pm 10\%$) nas misturas (5 e 25%) para estimar a influência dessa variável no mecanismo de difusão dos metais pesados. Após transcorridos 7 dias do transporte difusivo em solos na câmara de difusão, o sobrenadante era retirado e realizada a análise quantitativa dos metais do líquido. Esta última etapa foi feita por meio de espectrofotometria de absorção atômica, mostrado anteriormente.

As etapas de moldagem e saturação dos corpos-de-prova seguiu a metodologia utilizada por Costa (2021). A compactação foi realizada na energia de compactação de Proctor Normal. Já a etapa de saturação foi realizada a partir da aplicação de uma pressão negativa no solo, viabilizada a partir do acondicionamento do solo compactado dentro de um dessecador (Figura 21-A). Posteriormente, o corpo-de-prova, ainda dentro do dessecador, era envolto por uma lâmina de água de mesma altura durante 30 min para permitir uma saturação por capilaridade de baixo para cima (Figura 21-B).

Figura 21: Processo de saturação do corpo de prova.



Fonte: Costa (2021).

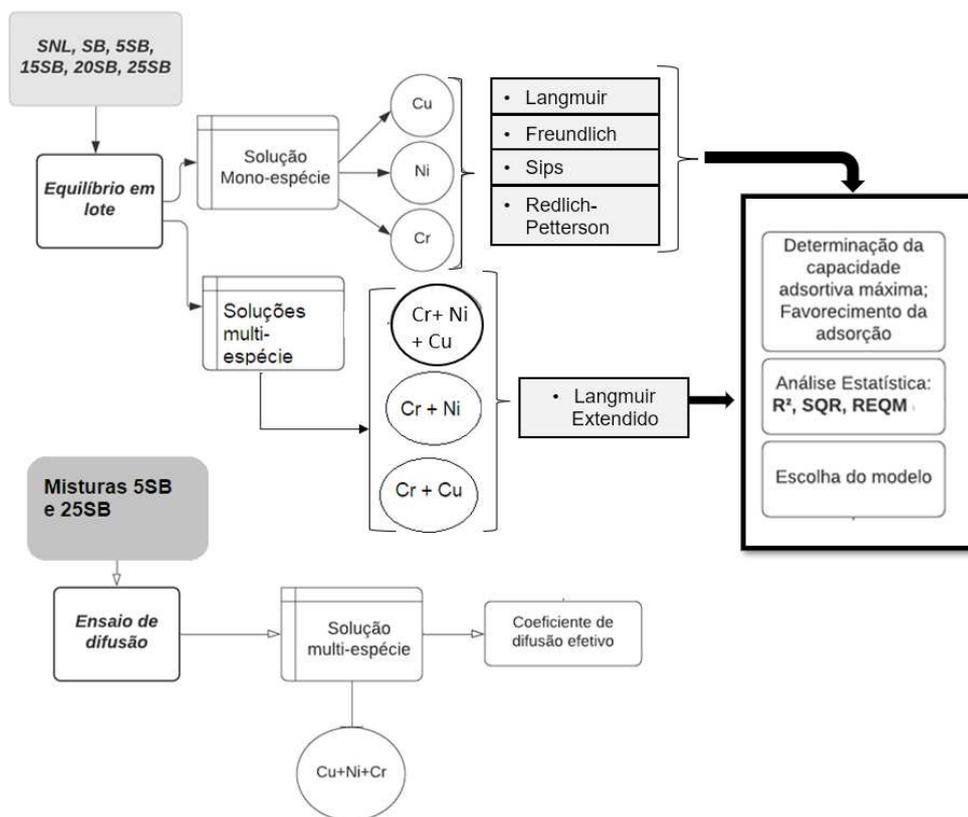
Cabe salientar, que não foi possível a realização da quantificação dos metais pesados na água intersticial dos corpos-de-prova, devido a formação de colônias de fungos observadas após a desmoldagem. Fungos que se proliferam em condições tão adversas (acidez e altas concentrações de metais pesados) comumente são patogênicos e, portanto, por questões de segurança biológica, as amostras foram isoladas e descartadas de maneira segura para a saúde pública.

3.4.3 Ajuste dos dados experimentais

Nessa pesquisa, foram realizados ajustes das isotermas de sorção obtidas pelo ensaio de equilíbrio em lote aos modelos físico-químicos de adsorção de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson e Sips que foram tratados na seção 2.5. As isotermas de sorção em solução multi-espécie foram ajustadas ao modelo Estendido de Langmuir.

A determinação dos parâmetros das isotermas por regressão não-linear foi realizada utilizando os seguintes *softwares*: o Excel®, com a ferramenta Solver e STATISTICA 12. Nesse programa, as curvas de ajuste propostas pelos autores como não-lineares em sua maioria, e utilizando-se o processo iterativo de Gauss-Newton, foi estabelecido um número de interações máximas de 100 e critério de convergência de 10^{-6} . Para determinação do modelo com ajuste mais satisfatório, foram verificados os parâmetros de R^2 , SQR e REQM. Na Figura 22 encontra-se um resumo dos ensaios geoambientais e as análises estatísticas.

Figura 22: Fluxograma dos ensaios geoambientais e das análises estatísticas.



Fonte: Autor (2022).

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

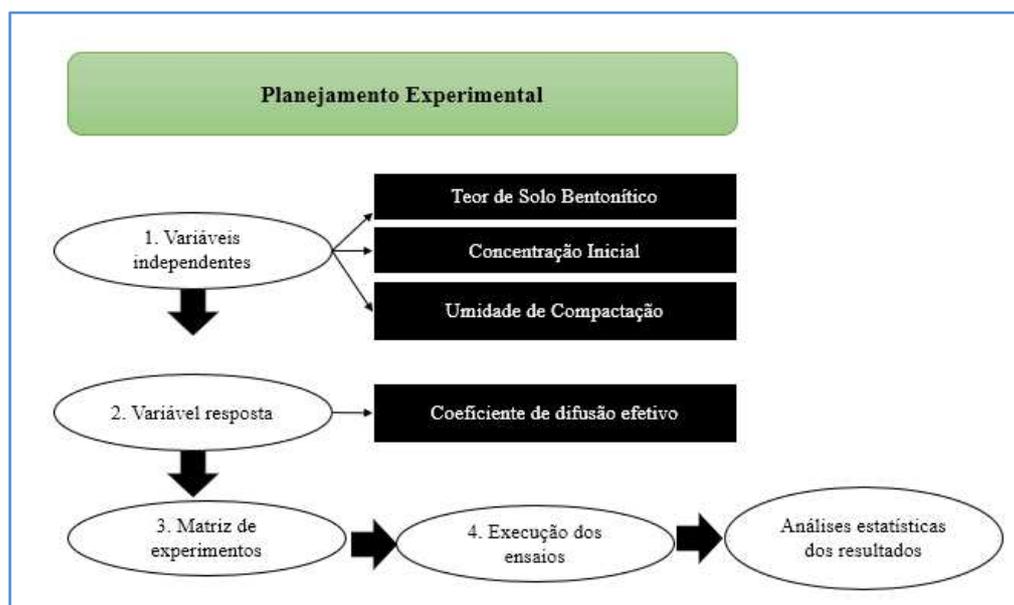
Previamente à realização dos ensaios de difusão, foi utilizado um planejamento experimental com intuito de avaliar a influência de algumas variáveis no mecanismo de difusão dos metais pesados. As variáveis independentes/preditórias escolhidas foram: teor de solo bentonítico, concentração da solução contaminante e umidade de compactação.

As variáveis concentração da solução contaminante e umidade foram escolhidas por serem fatores que mudam significativamente ao longo da vida útil das células dos aterros sanitários. Essas variáveis são modificadas por mudanças nas condições ambientais, tais como, umidade dos resíduos e pluviometria, bem como, devido ao próprio processo degradativo da fração orgânica dos resíduos.

O coeficiente efetivo de difusão foi a variável resposta e o delineamento experimental foi feito a partir de uma matriz de planejamento, em que os níveis propostos foram variados de acordo com os fatores de influência, obtendo uma resposta para cada

combinação. Na Figura 23 se encontram dispostas as etapas metodológicas que foram seguidas no planejamento experimental.

Figura 23: Etapas metodológicas do planejamento experimental para os ensaios de difusão.



Fonte: Autor (2022).

Foi utilizado o delineamento experimental composto, sendo o número de ensaios para esse tipo de delineamento definido pela Equação 34:

$$n_1 = 2^k$$

(Equação 34)

Em que: n_1 = número de ensaios;

k = número de fatores/ variáveis;

A variável independente, umidade de compactação, foi escolhida no intuito de verificar a influência da mudança da estrutura do solo no processo de retenção de metais. Com isso, foi determinado como ponto central uma umidade ótima e uma faixa de variação de +/- 10%.

A variável concentração de íons metálicos no líquido contaminante, partiu do valor mínimo utilizado no ensaio de equilíbrio em lote (50 mg.L^{-1}) e, tendo como ponto máximo, a concentração de 800 mg.L^{-1} . Vale ressaltar que a solução contaminante foi multi-espécie em sistema ternário, e foi considerada a proporção molar entre os cátions

metálicos, de modo que a menor concentração molar foi de $0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu^{+2} + $0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr^{+3} + $0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ de Ni^{+2} . Já o valor máximo para a concentração molar foi de $12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu^{+2} + $12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr^{+3} + $12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ de Ni^{+2} .

A variável teor de Solo Bentonítico teve como valores mínimo 5% e máximo 25%, sabendo que 20% é o utilizado na execução das camadas de base das células de resíduos do ASCG. A partir da definição das variáveis foi possível obter a matriz de experimentos, que constam na Tabela 4:

Tabela 4: Matriz de planejamento dos ensaios de difusão.

Experimentos	Umidade de Compactação da mistura	Teor de Solo Bentonítico na mistura (%)	Concentração dos cátions metálicos (mg.L^{-1})	Coefficiente de difusão na mistura (m^2/s)
1	$W_{\text{ótima}}-10\%$	5	$0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R1
2	$W_{\text{ótima}}+10\%$	5	$0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R2
3	$W_{\text{ótima}}-10\%$	25	$0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R3
4	$W_{\text{ótima}}+10\%$	25	$0,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R4
5	$W_{\text{ótima}}-10\%$	5	$12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R5
6	$W_{\text{ótima}}+10\%$	5	$12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R6
7	$W_{\text{ótima}}-10\%$	25	$12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ de ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R7
8	$W_{\text{ótima}}+10\%$	25	$12,62 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$)	R8

Fonte: Autor (2022).

Por fim, variável resposta do planejamento experimental foi o coeficiente de difusão efetivo (D_p^*) para Cu^{+2} , Cr^{+3} e Ni^{+2} , que foram determinados a partir do ajuste dos dados experimentais à solução semi-analítica da CCE, desenvolvida por Paz (2015) e implementada por meio da ferramenta computacional *Wolfram Mathematica Versão 10.2*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

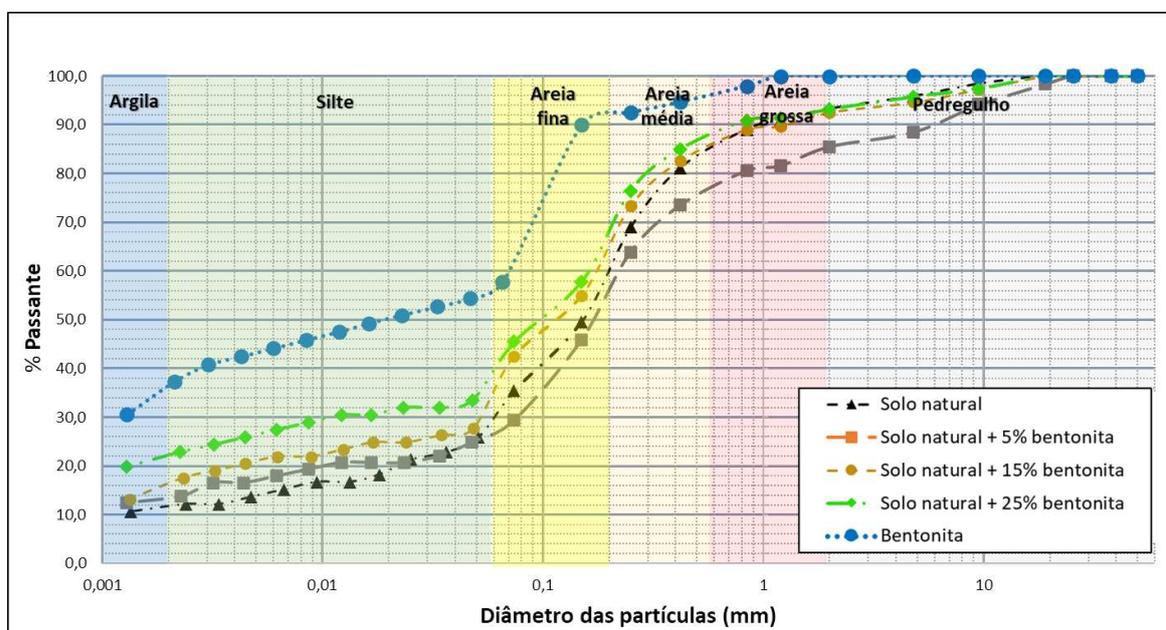
4.1 ENSAIOS GEOTÉCNICOS

4.1.1 Caracterização Geotécnica

Os resultados da caracterização geotécnica dos solos e misturas analisados encontram-se dispostos na Figura 24 e Tabela 5.

O SNL é composto por 62% de areia, sendo 38% de areia grossa, 21% de areia média e 3% de areia fina. O SB apresenta, aproximadamente, 13% de areia, 28% de silte e 51% de argila, conforme se observa na Figura 24. Essa classificação foi realizada seguindo as preconizações da NBR 7181/2016. O SNL não apresentou plasticidade, é classificado como Não Plástico (NP), de acordo com a Tabela 5. Conforme o Sistema Unificado de Classificação de solos (ASTM, 2017), SNL se classifica como uma areia-siltosa (SM) e o SB se classifica como argila de alta compressibilidade (CL).

Figura 24: Curvas granulométricas dos solos (SNL e SB) e misturas.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 5: Resumo da caracterização geotécnica dos solos SNL e SB e misturas 5SB, 15SB, 20SB e 25SB.

Propriedades	Resultado					
	SNL	5SB	15SB	20SB	25SB	SB
Pedregulho	20,5	10,6	8,6	8,6	0,41	2,0
Areia grossa	3,5	10,2	8,7	8,6	3,6	4,3
Areia média	8,2	21,2	19,6	19,6	22,6	4,5
Areia fina	52,3	41,1	41,0	40,8	48,8	6,1
Silte	8,3	16,9	13,0	12,8	11,6	32,2
Argila	7,20	10,3	9,4	9,5	13,1	50,9
Umidade higroscópica (%)	0,5	0,9	1,7	1,8	2,7	10,9
Peso específico dos grãos (kN/m ³)	27,8	26,5	26,3	26,0	24,0	22,6
Limite de liquidez (%)	NP	NP	24,3	26,3	31,2	178,0
Limite de plasticidade (%)	NP	NP	19,3	19,7	20,2	60,0
Índice de plasticidade (%)	NP	NP	5,0	9,0	11,0	118,0
Índice de Atividade	-	-	0,5	0,9	0,8	2,3
Classificação SUCS	SM	SM	SM	SC	SC	CH
Umidade ótima (%)	10,1	10,5	11,5	14,8	14,9	-
Peso específico aparente seco máximo (kN.m ⁻³)	19,9	18,9	18,5	17,6	17,5	-

Fonte: Autor (2022).

NP: Não-Plástico; SM: Areia-siltosa; SC: Areia-argilosa; CH: Argila de Alta Compressibilidade.

A massa específica dos grãos determinada para o SB foi de 22,6 kN/m³, valor considerado bastante baixo para solos. Esse fato pode ser explicado pela absorção de água, durante a execução do ensaio pelo método do picnômetro. Como a água tem uma densidade inferior ao solo, ao absorver água, fato que é comum nas argilas bentonitas, as partículas de solo passam a pesar menos. Ademais, a ocorrência da absorção de água pelo SB e expansão (variação volumétrica das partículas) dificultaram a execução do ensaio de granulometria por sedimentação e inviabilizou a determinação da curva de compactação.

A plasticidade dos solos varia de um mineral para outro e expressa sua capacidade de ser moldado quando em presença de água. É dependente do tamanho dos grãos, do tipo e estrutura dos argilominerais e da presença de matéria orgânica (HMEID *et al.*, 2019). Solos que apresentam maiores valores de LL e IP tem menores permeabilidade à água. No entanto, Daniel (1993) e Benson e Trast (1995) sugerem que materiais com IP $\geq 7\%$ seriam adequados para uma camada de base em aterros sanitários. Os solos SNL e SB apresentaram IP iguais a 0 e 118%, respectivamente. Logo, pode-se inferir que apenas o SB atendeu a esse critério.

A presença significativa de areia corrobora com a umidades higroscópica e a ótima encontradas para o SNL (0,48% e 10,10%, respectivamente), que foram relativamente baixas. Salienta-se que, segundo Osinubi e Amadi (2009), o resultado das umidades higroscópica e ótima não tem efeito em seu desempenho como camada de base, apenas ajuda a determinar a quantidade de água a ser adicionada ou removida durante o processo de compactação.

Desse modo, incremento do teor de SB nas misturas ocasionou mudanças substanciais na composição granulométrica, tais como: aumento nas porcentagens de argila, redução nas porcentagens de pedregulho de areia (Figura 27). Em paralelo à essa mudança, têm-se o aumento nas umidades higroscópica e ótima, em virtude da presença mais efetiva de argila na granulometria e, conseqüentemente, maior capacidade de retenção de água. Esse comportamento foi observado nos estudos de Silva (2017), Costa (2019), Costa (2021).

Segundo Rocca *et al.* (1993) e Qasim e Chiang (1994), os solos recomendados para camada de base em aterros sanitários devem apresentar uma porcentagem de finos superior a 30%.

Já Daniel (1993) propõe que a porcentagem de finos seja superior a 20%. Rocca *et al.* (1993) também trazem sugestões para a classificação dos solos adequados para uso em camadas de base em aterros sanitários, que devem estar dentro das seguintes categorias: CL (argila de baixa compressibilidade), CH (argila de alta compressibilidade), SC (areia argilosa). Sendo assim, de acordo com essas recomendações acerca da composição granulométrica e da classificação segundo o SUCS, nenhuma das misturas está apta para o uso em camada de base em aterros sanitários.

Salienta-se que, essas sugestões avaliam apenas características físicas do solo, as quais são insuficientes para definir a aptidão de um determinado material na retenção e imobilização de metais pesados em células em aterros sanitários, visto que a necessidade de se considerar os diversos mecanismos físico-químicos ocorridos entre os colóides ativos do solo com o contaminante.

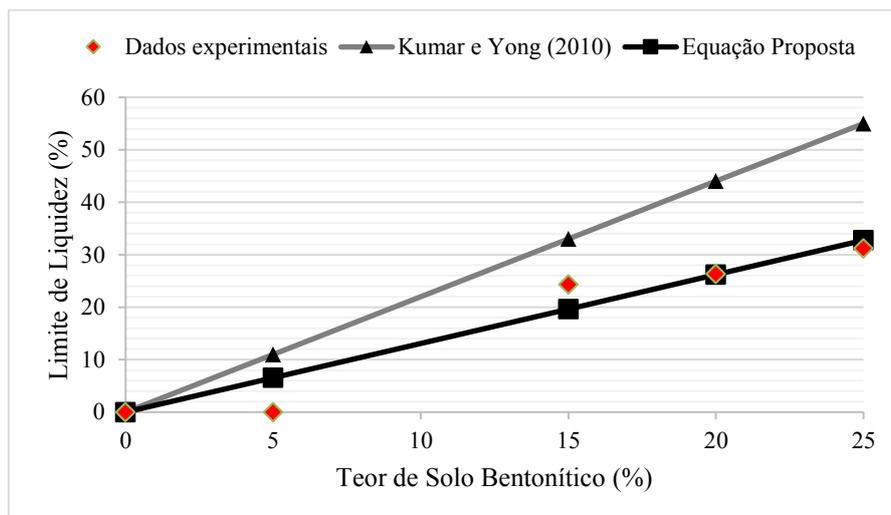
4.1.2 Correlações obtidas entre características geotécnicas e teor de SB

4.1.2.1 Limite de Liquidez (LL)

O LL apresentou um aumento significativo com a adição de SB, conforme se observa na Tabela 7. Segundo Odell *et al.* (1960), a adição no 1% no teor de bentonita, aumentou o LL das misturas em 2%. Pandian *et al.* (1995) mostraram que a adição de bentonita aumentou o LL das misturas de forma linear até o teor de 20%.

Segundo Kumar e Yong (2010), teor de bentonita varia linearmente com LL e essa relação pode ser descrita matematicamente. Dessa forma, na Figura 25 está ilustrada a variação do LL com o teor de solo bentonítico para os resultados obtidos nesse trabalho e predição dos valores de LL considerando a equação de Kumar e Yong (2010). No Quadro 6 está descrita a Equação Proposta, e os parâmetros estatísticos obtidos para avaliar a qualidade dos ajustes dos dados experimentais à equação de Kumar e Yong (2010) e à Equação Proposta nessa pesquisa.

Figura 25: Variação do teor de SB com o LL dos solos analisados.



Fonte: Autor (2022).

Quadro 6: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.

Parâmetro Estatístico	Kumar e Yong (2010) LL = 2,20B	Equação Proposta LL=1,75B
R ²	0,934	0,934
SQR	1076,42	66,937
REQM	215,28	13,38

Fonte: Autor (2022).

B: Teor de solo bentonítico.

Em virtude da relação intrínseca do comportamento dos solos na presença de água com composição mineralógica e química, principalmente devido a presença de óxidos, matéria orgânica e argilominerais, foi proposta uma equação que relaciona a variação do LL com o teor de solo bentonítico.

Nota-se que a equação proposta manteve o bom ajuste observado para a equação de Kumar e Yong (2010), pois ambos apresentaram $R^2 = 0,993$, conforme se observa no Quadro 6. No entanto, houve uma redução drástica no erro da Equação de Kumar e Yong (2010) para a equação proposta, conforme se observa no valor da REQM, que passou de 215,3 para 13,4.

Portanto, a equação proposta descreve satisfatoriamente a relação do LL com o teor de SB dos solos estudados e pode ser utilizada para prever valores de LL para

misturas de areia-bentonita, que apresentem mineralogia e composição química semelhantes.

4.1.2.2 Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP)

O LP e o IP são parâmetros de grande relevância para avaliação do desempenho de um solo utilizado em camada de base em aterro sanitário, pois representa a capacidade desse solo ser deformado quando houver solicitação na presença de água. No entanto, excesso de plasticidade pode culminar no surgimento de trincas quando ocorrer ciclos de umedecimento-secagem. Essas fissuras irão aumentar a condutividade hidráulica e, em casos mais sérios, ao se formar caminhos preferenciais devido à passagem de líquidos, pode avançar para um processo erosivo. Sendo assim, na literatura são sugeridos valores para IP de solos a serem utilizados em camada de base em aterros sanitários, conforme mostrado na Tabela 6:

Tabela 6: Valores limites para o IP de solos utilizados como camada de base em aterros sanitários.

Referência	Especificação	5SB	15SB	20SB	25SB
Rocca <i>et al.</i> (1993)	IP>15%	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Daniel (1993)	IP>7%	N.A.	N.A.	Atende	Atende
Qasim e Chiang (1994)	7%< IP <15%	N.A.	N.A.	Atende	Atende

Fonte: Autor (2022).

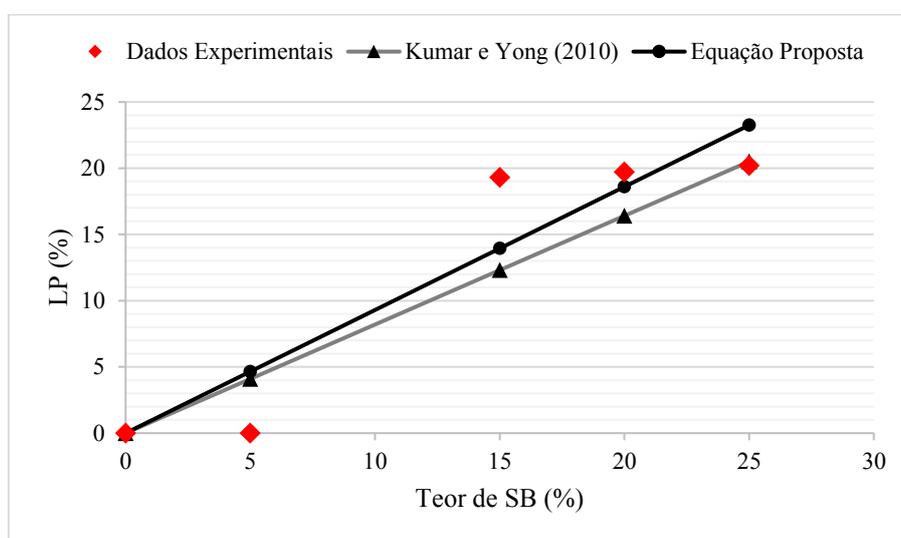
N.A.: Não atendem à referência.

A recomendação de Qasim e Chiang (1994) é a única que estipula um valor máximo para o IP, considerando, portanto, a influência negativa do excesso de plasticidade na vida útil da camada de base. Logo, considerando o IP, as misturas 20SB e 25SB apresentam desempenho adequado na impermeabilização de Células de RSU de

acordo com as recomendações prescritas conforme Daniel (1993) e Qasim e Chiang (1994).

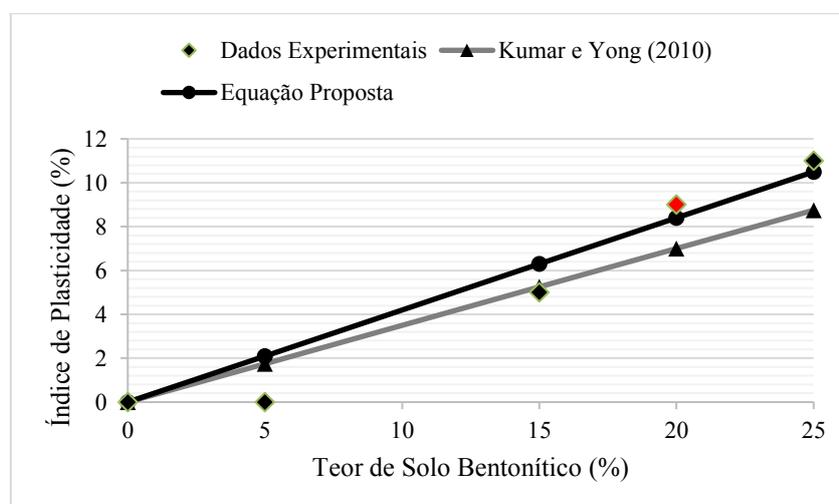
Segundo Kumar e Yong (2010), teor de bentonita varia linearmente com acréscimo do LP e do IP e essa relação pode ser descrita matematicamente. Sendo assim, na Figura 26 e Figura 27 está ilustrada a variação do teor de solo bentonítico com acréscimo do LP e do IP, respectivamente.

Figura 26: Variação do teor de SB com o LP dos solos utilizados na camada de base utilizada em aterro sanitário.



Fonte: Autor (2022).

Figura 27: Variação do teor de SB com o LP dos solos utilizados na camada de base utilizada em aterro sanitário.



Fonte: Autor (2022).

Os parâmetros estatísticos obtidos para avaliar a qualidade dos ajustes dos dados experimentais à equação de Kumar e Yong (2010) e à equação proposta nessa pesquisa estão apresentados no Quadro 7.

Quadro 7: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.

Parâmetro Estatístico	Teor de SB e LP		Teor de SB e acréscimo no IP	
	Kumar e Yong (2010) LP= 0,82B	Equação Proposta LP = 1,75B	Kumar e Yong (2010) $\Delta IP =$ 0,35B	Equação Proposta $\Delta LP =$ 1,00B
R ²	0,873	0,873	0,967	0,967
SQR	76,79	60,75	12,19	6,71
REQM	15,37	12,15	2,44	1,34

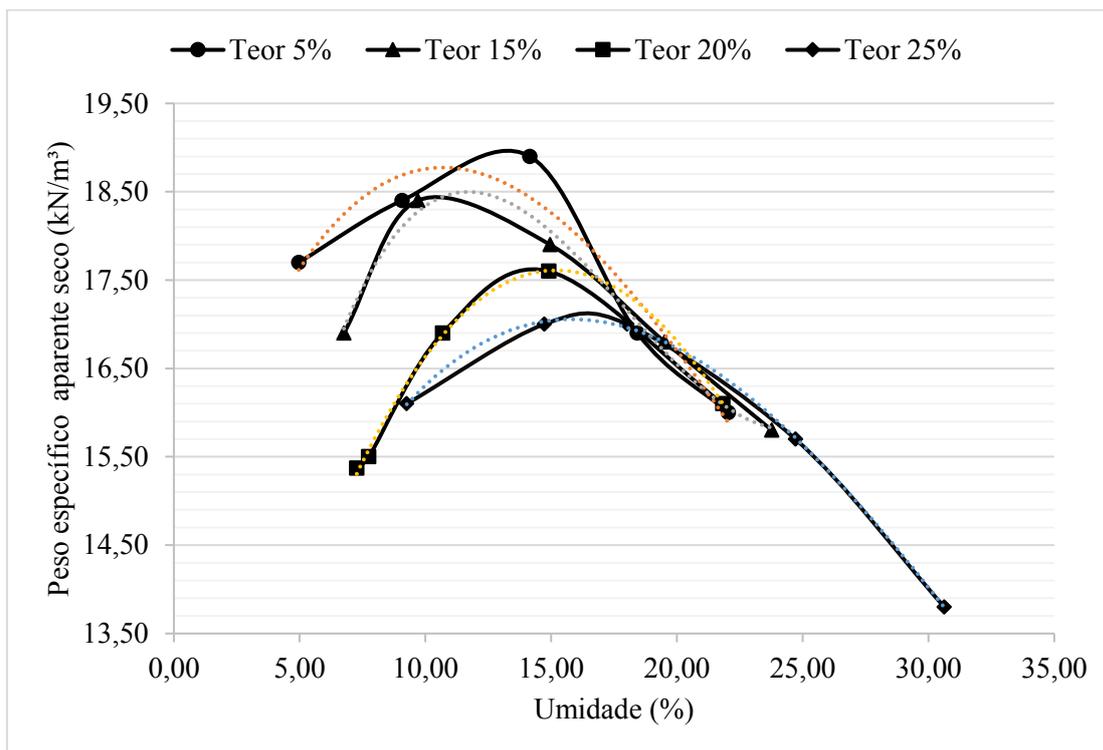
Fonte: Autor (2022).

Nota-se que a equação proposta manteve o bom ajuste observado para a equação de Kumar e Yong (2010), pois ambos apresentaram R² superiores a 0,70. Desta forma, as equações propostas minimizam o erro, reduzindo os valores da SQR e da REQM, conforme se observa no Quadro 8. Portanto, as equações propostas são mais adequadas para descrever matematicamente a variação do teor de SB nas misturas estudadas com as variáveis LP e IP.

4.1.2.3 Curvas de compactação

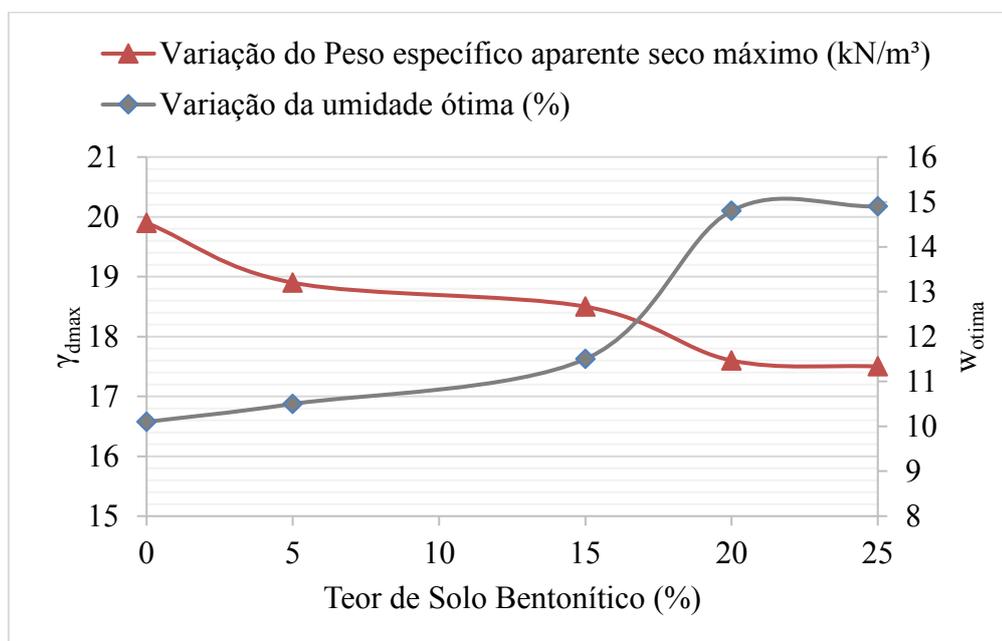
A partir das curvas de compactação sob energia Proctor Normal das misturas estudadas (Figura 28), observa-se que peso específico aparente seco máximo variou de 18,7 kN/m³ a 17,0 kN/m³, enquanto a umidade ótima apresentou valores entre 10,0% a 15,0%. Nota-se que o peso específico seco máximo das misturas reduziu com o acréscimo do teor de SB, enquanto a umidade ótima aumentou, conforme mostrado na Figura 21. Esse comportamento corrobora com os estudos de Costa (2019), Costa (2021) e Kumar e Yong (2010). Para ilustrar melhor esse comportamento, na Figura 29 está a variação de γ_{dmax} e a umidade ótima com o teor de SB. Notar que as linhas pontilhadas são o ajuste dos dados experimentais a um polinômio de 2º grau.

Figura 28: Curvas de compactação das misturas 5SB, 15SB, 20SB e 25SB.



Fonte: Autor (2022).

Figura 29: Variação dos pesos específicos máximos e das umidades ótimas das misturas em função do teor de SB.

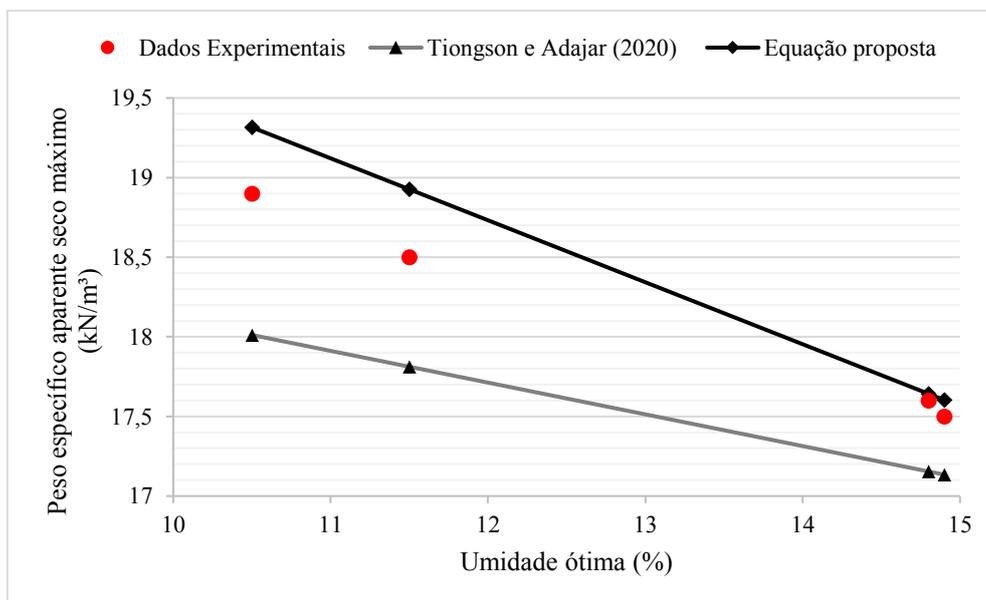


Fonte: Autor (2022).

De acordo com Lambe (1958), esse comportamento se deve a formação de gel em torno das partículas do solo, que causa o aumento no tamanho efetivo das partículas de solo, aumentando o volume de vazios, e assim, diminuiu o peso específico seco. Em outras palavras, a bentonita reduz forças de repulsão entre as partículas de solo, aumentando a floculação, de modo que, para aumentar o teor de umidade ótima, ocorre a redução da densidade máxima.

Tiongson e Adajar (2020) estimaram correlações com dados dos ensaios de compactação realizados em solos de camada de base em aterros sanitários nas Filipinas. O peso específico máximo dos solos ($y_{d,max}$) foi relacionado matematicamente com a umidade ótima para solos com porcentagem de finos de até 50% e IP de 20 a 40. Desta forma, a equação desses autores não se adequa às misturas estudadas, pois os valores de IP são inferiores a 11,0%. Apesar disso, observa-se que na Figura 30 que o comportamento é bastante similar para valores de umidade ótima $> 11\%$, o que corresponde a teores de SB superiores a 15%, indicando para existência de uma forte influência da plasticidade na relação dessas duas variáveis.

Figura 30: Variação dos pesos específicos máximos e umidades ótimas das misturas 5SB, 15SB, 20SB e 25SB.



Fonte: Autor (2022).

Por conseguinte, foi proposta uma equação que relaciona umidade ótima e $y_{d,max}$, que pode ser empregada para solos semelhantes, que apresentem IP inferiores a 11,0 e

porcentagem de finos de até 13%. Os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a qualidade dos ajustes dos dados experimentais às equações estão resumidos no Quadro 8:

Quadro 8: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.

Parâmetro Estatístico	Tiongson e Adajar (2020) $y_d = -0,1993w + 20,104$	Equação Proposta $y_d = -0,3891w + 23,401$
R ²	0,8761	0,8761
SQR	4,8674	0,4866
REQM	0,9867	0,3120

Fonte: Autor (2022).

Onde: w = umidade ótima (%).

Nota-se que a equação proposta manteve o bom ajuste observado para a equação de Tiongson e Adajar (2020) pois ambos apresentaram R² superiores a 0,70. Desta forma, as equações propostas minimizam o erro, reduzindo os valores da SQR e da REQM, conforme se observa no Quadro 9. Portanto, as equações propostas são mais adequadas para descrever matematicamente a variação do teor de SB nas misturas estudadas com as variáveis LP e IP.

4.1.2.4 Permeabilidade à água

Os resultados dos ensaios de permeabilidade à água com carga variável das misturas estudadas e o SNL estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de permeabilidade à água obtidos para os solos estudados.

Coefficiente de condutividade hidráulica (k)				
Material	SNL	15SB	20SB	25SB
k (m.s⁻¹)	1,8x10 ⁻⁷	8,0x10 ⁻⁸	2,2x10 ⁻⁸	9,9x10 ⁻⁹

Fonte: Autor (2022).

Verifica-se que a permeabilidade do SNL foi de $1,8 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ e, com adição de SB, houve uma redução bastante significativa, chegando a $9,9 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ para a mistura 25SB. Na Tabela 8 estão resumidas as recomendações para condutividade hidráulica para solos utilizados como camada de base em aterros sanitários.

Tabela 7: Limites de permeabilidade à água para solos usados em camadas de base em aterros sanitários.

Referência	Especificação	SNL	15SB	20SB	25SB
Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)	$k < 1 \times 10^{-9}$	N.A.	N.A.	N.A.	Atende
NBR 13896 (ABNT, 1997)	$k < 1 \times 10^{-8}$	N.A.	Atende	Atende	Atende
Environmental Protection Agency (USEPA, 1991)	$k < 1 \times 10^{-9}$	N.A.	N.A.	N.A.	Atende
Qasim e Chiang (1994)	$k < 1 \times 10^{-9}$	N.A.	N.A.	N.A.	Atende

Fonte: Autor (2022).

N.A.: Não atende.

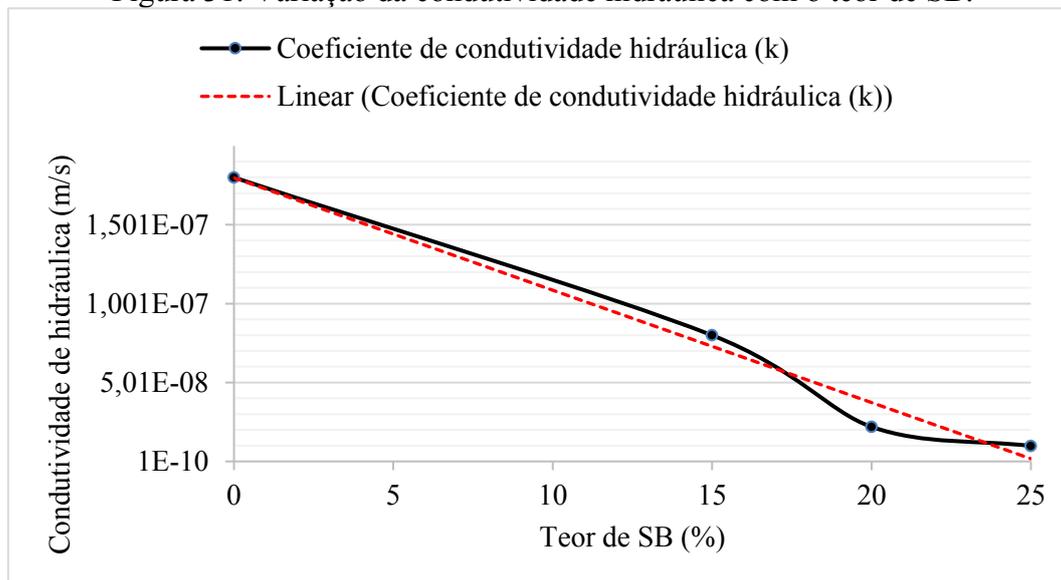
As misturas 15SB, 20SB e 25SB atendem à especificação da NBR 13896/1997, apresentando coeficientes de permeabilidade menores que $1 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$.

A determinação da permeabilidade à água em materiais utilizados na impermeabilização de camadas de base de aterros sanitários é bastante estudada por diversos pesquisadores na geotecnia ambiental. Em alguns trabalhos foram encontrados valores de condutividade hidráulica semelhantes, a citar: Yeo, Shackelford e Evans (2005), Mishra *et al.* (2011), Shaker e Dafalla (2017), Silva (2017), e Tionson e Adajar (2020)

Segundo os estudos Kumar e Yong (2010) e Caldas e Correia (2018), a condutividade hidráulica em misturas de solo arenosos com bentonita para uso em camadas de base em aterros sanitário, se correlaciona com o teor de bentonita de forma

inversamente proporcional. Esse mesmo comportamento foi observado com os dados dessa pesquisa, conforme se observa na Figura 31.

Figura 31: Variação da condutividade hidráulica com o teor de SB.



Fonte: Autor (2022).

Nota-se que a relação entre as duas variáveis pode ser descrita matematicamente por meio de uma equação linear, e o seu ajuste aos dados experimentais foi avaliado por meio de indicadores estatísticos (Quadro 9).

Quadro 9: Parâmetros estatísticos obtidos nos ajustes dos dados experimentais.

Parâmetro Estatístico	Kumar e Yong (2010) $\text{Log } k = \log(2 \cdot 10^{-8}) - 0,09B$	Equação Proposta $\text{Log } k = \log(2 \cdot 10^{-7}) - 7 \cdot 10^{-9}B +$
R ²	0,934	0,980
SQR	$6,94 \cdot 10^{-04}$	$2,30 \cdot 10^{-15}$
REQM	$1,32 \cdot 10^{-02}$	$2,40 \cdot 10^{-08}$

Fonte: Autor (2022).

Vale salientar que a equação proposta por Caldas e Correia (2018) não foi comparada aos dados experimentais dessa pesquisa, pois no estudo desses pesquisadores foram utilizadas misturas de areia advindas de resíduos de construção e, portanto, trata-se de um material muito distinto do SNL.

4.1.2.4 Índice de Expansão

A capacidade de expansão das bentonitas na presença de água, causa a baixa condutividade hidráulica e torna a bentonita eficaz no uso como impermeabilizante (Alther, 2004; Cowland e Leung, 1991; Kenney *et al.*, 1992; Mishra *et al.*, 2011). No entanto, o comportamento expansivo em excesso desses solos pode causar sérios danos às estruturas que estejam acima dele, o que pode ocorrer em fundações, estruturas de contenção, estradas e, mais especificamente, nas células de resíduos em aterros sanitários.

Muitas pesquisas foram realizadas em solos expansivos, pois esse comportamento pode causar sérios danos para edifícios e estruturas leves, em virtude da mudança de volume na ocorrência de alterações na umidade, causando movimento dessas estruturas (Dafalla, 2017).

Os resultados da Expansão (E) livre sob uma carga de assentamento de 7,2 kPa das misturas estudadas (5SB, 15SB, 20SB, 25SB) e do SB estão descritos na Tabela 8:

Tabela 8: Resultados obtidos para o índice de expansão das misturas e para o SB.

Índice de expansão (E)					
Material	5SB	15SB	20SB	25SB	SB
E (%)	0,00	1,09	1,24	1,33	18,29

Fonte: Autor (2022).

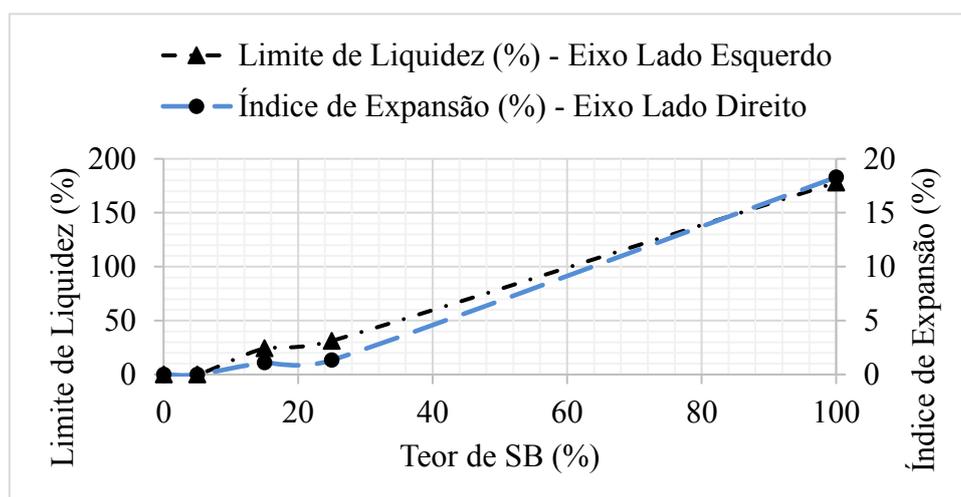
Nota-se que o acréscimo de 5% de SB não acarretou em uma expansão significativa. O incremento do teor de SB aumentou a variação volumétrica, no entanto, mesmo na mistura 25SB, o índice de expansão se manteve bastante reduzido (abaixo de 2%).

Segundo Mishra (2011), as propriedades que mais interferem no índice de expansão de misturas de solo-bentonita são: a mineralogia, o limite de liquidez e a condutividade hidráulica. Seguindo essa premissa, se observa que a variação dos índices de expansão para as misturas estudadas corrobora com os resultados obtidos para o limite de liquidez e coeficiente de condutividade hidráulica.

Nota-se também que, embora o teor de SB tenha causado acréscimo no LL e redução no k , as misturas apresentaram uma plasticidade baixa. Para ilustrar melhor essa análise, na Figura 32 está detalhada a relação do E (Expansão) com o LL para os teores de SB estudados.

Vale ressaltar que, apesar do SB apresentar alta plasticidade, esse solo teve um baixo potencial expansivo quando se compara às bentonitas dos estudos de Gueddouda (2008), Vanapalli, Sedano e Oh (2012) e Thakur e Yadav (2018). Isso se deve ao fato de que, o SB não se trata de uma bentonita pura e, conseqüentemente, apresenta significativos teores de areia e silte, conforme pôde ser observado na composição granulométrica.

Figura 32: Variação do índice de expansão com o LL para as misturas estudadas.



Fonte: Autor (2022).

Destaca-se que o acréscimo de SB ao SNL acarretou numa redução considerável da condutividade hidráulica, sem mudanças significativas de volume do solo na presença de água, o que pode ser uma vantagem no uso desses materiais em camada de base em aterros sanitários.

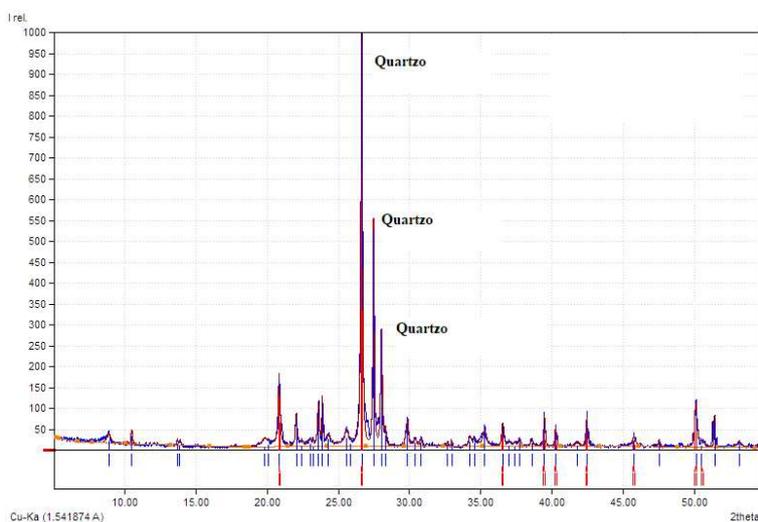
Ademais, a expansão de misturas de solos com bentonita pode favorecer a adsorção de metais tóxicos, pois de acordo com Sposito (1989) e Dixon e Weed (1989), nos argilominerais expansivos, há sorção de metais complexados com água nos espaços interbasais ou interlamelar de argilominerais, processo que é denominado de complexo de esfera interna (*inner-sphere complex*). Esta formação envolve forças mais intensas

entre o material e o metal sorvido, tal como hipotetizado ocorrer neste trabalho entre argila bentonita e os metais Cobre, Níquel e Cromo. Destaca-se que a formação de complexos de esferas internas depende da força iônica e pH (YANG *et al.*, 2010).

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

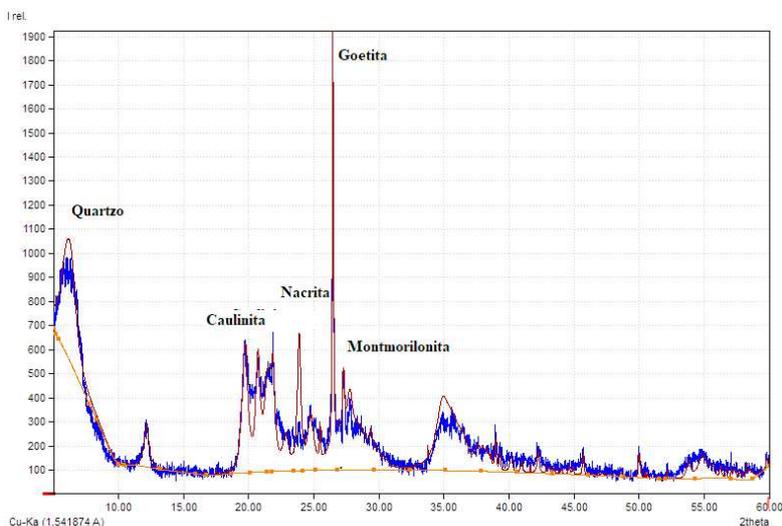
O SNL apresentou em sua composição mineralógica o quartzo (Figura 33), enquanto o SB teve na sua mineralogia a presença de quartzo, caulinita, nacrita, montmorilonita e goetita (Figura 34).

Figura 33: Resultados obtidos no ensaio de DRX para o SNL.



Fonte: Autor (2022).

Figura 34: Resultados obtidos no ensaio de DRX para o SB.



Fonte: Autor (2022).

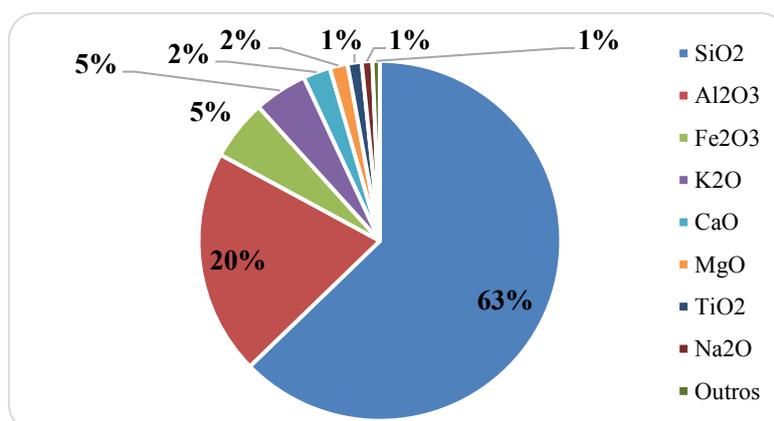
O índice de atividade (Tabelas 5 e 6) encontrado para o SNL e SB foi de 0 e 2,32, respectivamente. De acordo com Skempton (1953), solos que apresentam índice de atividade variando de 1,0 a 7,0 tem em sua fração de argila a presença de esmectitas. Esse fato corrobora com os resultados obtidos no ensaio de DRX para o SB, no qual foi detectada a montmorilonita.

A presença de argilominerais 2:1 (esmectitas/ montmorilonita) é um fator favorável para adsorção de cátions metálicos, pois esses minerais tem uma alta CTC e alta superfície específica. Esse fato torna a adição de bentonita aos solos arenosos como sendo uma etapa primordial durante a execução de camada de base em aterros sanitários, pois além de reduzir a condutividade hidráulica, há uma maior imobilização de metais pesados presentes no lixiviado.

Deve-se destacar que, o índice de atividade não se aplica a solos não-plásticos, portanto, não foi possível ser determinado para o SNL em virtude da presença majoritária de areia em sua composição granulométrica.

O quartzo é frequentemente encontrado nos solos arenosos, e de acordo com classificação de Strunz (2001), é classificado como um tectossilicato em que todos os tetraedros estão ocupados por Si^{+4} , logo, é formado por dióxido de sílica, fato que é observado na composição química do SNL (Figura 35).

Figura 35: Resultados obtidos no ensaio de EDX para o SNL.

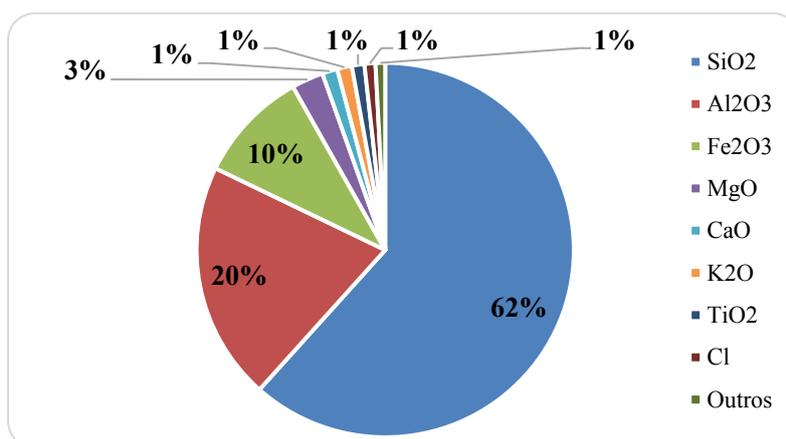


Fonte: Autor (2022).

Segundo a classificação de Strunz (2001), assim como a montmorilonita, a caulinita também é da classe dos filossilicatos, que é uma subclasse dos silicatos. A

nacrita é um polimorfo da caulinita, sendo sempre encontrada associada com a própria caulinita ou com o quartzo. Desta forma, minerais que estão na subclasse dos filossilicatos apresentam em sua composição química tetraedros de sílica e octaedros de alumínio, o que pode ser observado na composição química do SB (Figura 36).

Figura 36: Resultados obtidos no ensaio de EDX para o SB.



Fonte: Autor (2022).

As argilas minerais, as substâncias húmicas e os óxidos de ferro e alumínio possuem determinada superfície de troca e são os principais coloides responsáveis pela capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos sob condições tropicais. Em razão do maior número de cargas negativas do que positivas desses coloides, a adsorção é principalmente de cátions. No entanto, há alguns sítios nestes coloides com cargas positivas que podem atrair ânions (principalmente nos óxidos de ferro e alumínio (ROQUIM, 2010).

A presença do óxido de ferro (10%) pode se dar também pela presença do mineral goetita. Esse mineral é formado majoritariamente por hidróxido de ferro, sendo, portanto, um produto da alteração de minerais que contém ferro (INDA JÚNIOR, 2002).

O teor de óxido de alumínio (20,0%) encontrado para o SB foi próximo aos teores encontrados na composição química das argilas bentoníticas de Boa Vista-PB, segundo os estudos de Ferreira *et al.* (2013), Gama *et al.*, (2015), Callegaro (2017), Cortes *et al.* (2018).

Observa-se a ausência de óxido de sódio, o que era esperado pois, de acordo com Callegaro (2017), as bentonitas brasileiras não são naturalmente sódicas. Segundo Clem

e Doehler (1961), as bentonitas que não apresentam o sódio como cátion interlamelar (bentonitas cálcicas) predominante, apresentam pouca capacidade em se expandir, o que corrobora com os baixos índices de expansão encontrados para as misturas e para o SB.

Finalmente, a presença desses óxidos interfere significativamente na adsorção e podem aumentar a CTC e, conseqüentemente, contribuir para aumentar a imobilização de metais potencialmente tóxicos na camada de base.

4.3 ATRIBUTOS QUÍMICOS

A capacidade dos solos em adsorver contaminantes depende da fonte de extração desses solos porque a mineralogia e as condições geológicas locais influenciam diretamente a área de superfície específica, capacidade de troca catiônica, distribuição de tamanho de partícula e no potencial de carga zero (Wang *et al.*, 2009; Glatstein e Francisca, 2015; Lima, 2018).

Segundo Silva (2018), a CTC do solo pode ser considerada uma importante ferramenta na avaliação da retenção de metais tóxicos em solos, pois cátions podem estar envolvidos em reações de troca iônica com os elementos tóxicos em estudo. A CTC efetiva medida para o SNL e para o SB (Tabela 9) foi de 17,3 cmolc.kg^{-1} e 36,3 cmolc.kg^{-1} , respectivamente.

Tabela 9: Resultados de pH e CTC para o SNL e SB.

Parâmetro	pH a H₂O	CTC efetiva
Unidades	cmolc.kg^{-1}	
SNL	7,9	17,3
SB	10,1	36,3

Fonte: Autor (2022).

O pH da maioria dos solos tropicais é baixo, apresentando-se como solos ácidos (LANGE, 2012). Esse fato não foi observado para os solos estudados, pois o SNL e o SB apresentaram pH de 7,9 e 10,1, respectivamente. Segundo Ramachandran e Souza (2016), os solos ácidos geralmente apresentam maiores teores de óxidos de ferro e alumínio na forma trocável, o que pode retardar a adsorção de metais, pois esses óxidos disputam os sítios ativos dos argilominerais com cátions metálicos.

Resultados semelhantes para CTC e pH em solos utilizados na adsorção de metais tóxicos foram encontrados por Baghenejad, Javaheri e Moosavi (2016), Ramachandran e Souza (2016), Huang *et al.*, (2017), Gupt *et al.*, (2020).

As cargas do solo podem ser do tipo permanente, quando originadas de substituição isomórfica na formação dos minerais, principalmente da fração argila, ou dependentes do pH do meio (TAN, 1993; SPARKS, 2003), sendo essas últimas comuns em solos tropicais altamente intemperizados ricos em óxidos de ferro e de alumínio (FONTES, CARMARGO e SPOSITO, 2001).

Logo, pode-se definir que o Ponto de Carga Zero (PCZ) é um ponto de referência para avaliar o sinal da carga líquida da superfície ao pH atual do solo. Segundo Albuquerque *et al.* (2005), a superfície está carregada positivamente quando $\text{pH} > \text{PCZ}$ e negativamente quando $\text{pH} < \text{PCZ}$.

Nos solos estudados, têm-se que ambos os PCZ são inferiores ao pH do solo (Tabela 9), indicando há predomínio de carga líquida negativa nos colóides do solo, favorecendo a adsorção de cátions metálicos.

De acordo com (Uehara e Gillman, 1980), a partir do PCZ é possível determinar o potencial da dupla camada elétrica (Ψ_0). Desta forma, ao observar a Tabela 11, têm-se que o potencial da dupla camada elétrica encontrado para o SNL foi de $-0,0767$ mV e para o SB foi de $-0,236$ mV. Esses resultados indicam que o SB apresenta uma superfície mais eletronegativa em comparação ao SNL, o que se dá pela presença de caulinita e montmorilonita.

Tabela 10: Resultados obtidos para PCZ e matéria orgânica dos solos estudados.

Parâmetro/ Solo	PCZ	Ψ_0	Matéria Orgânica
Unidades	Adimensional	mV	(%)
SNL	6,6	-0,0767	0,4
SB	6,1	-0,236	0,7

Fonte: Autor (2022).

A matéria orgânica presente nos coloides do solo acarreta no aumento da CTC, portanto, tornam o sinal da carga líquida da superfície dos coloides mais negativa. Os solos estudados apresentaram baixas concentrações de matéria orgânica (SNL = 0,4% e

SB = 0,1%), portanto, pode-se concluir que a retenção dos metais tóxicos nos solos se dá majoritariamente pelos argilominerais e óxidos de ferro e alumínio.

4.3 CONCENTRAÇÃO DE COBRE, NÍQUEL E CROMO

As concentrações de cobre, níquel e cromo no SNL foram de 1,3 mg.kg⁻¹, 0,8 mg.kg⁻¹ e inferior a 0,0014 mg.kg⁻¹, respectivamente (Tabela 11). Para o SB as concentrações verificadas de cobre, níquel e cromo no SNL foram de 0,26 mg.kg⁻¹, 0,1 mg.kg⁻¹ e inferior a 0,0014 mg.kg⁻¹, respectivamente.

Tabela 11: Dados das concentrações de metais pesados nos solos estudados.

Solo/ Elemento	Ni ⁺²	Cu ⁺²	Cr ⁺³
Unidade		mg.kg ⁻¹	
SNL	1,3	0,8	<0,0014
SB	0,26	0,1	<0,0014
Valor Máximo Permitido para situação de prevenção.	30,0	60,0	75,0

Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Resolução CONAMA 420/2008, as concentrações dos metais analisados estão abaixo dos VMP, o que pode indicar que a fonte desses metais nos solos se dá por processos naturais e que, portanto, não há existência de contaminação.

Desta forma, em virtude da ausência de metais pesados por fontes antropogênicas, a seguir serão analisadas as relações existentes entre as concentrações de cobre, níquel e cromo verificadas nos solos considerando fontes naturais.

4.3.1 Cobre

O teor de cobre natural nos solos é muito variável, pois depende da formação geológica da rocha matriz e da intensidade dos processos de formação (físico-químico e biológico) sobre a rocha (KING, 1996). Geralmente, nas rochas sedimentares são verificadas concentrações de 5,5 a 35 mg/kg (Malavolta, 1994).

Nota-se que o cobre apresentou concentrações bastante reduzidas nos solos SNL e SB, o que pode estar relacionado com a baixa concentração de matéria orgânica encontrada, pois a matéria orgânica possui capacidade de formar quelatos orgânicos que complexam o cobre em formas orgânicas insolúveis (Bertoncini e Mattiazzo, 1999; Simão e Siqueira, 2001).

Ademais, outro fator que também explica as baixas concentrações de cobre nos solos é o pH. Segundo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001), quando o pH do solo aumenta, ocorre uma redução da disponibilidade do cobre, pois o cobre pode formar hidróxidos e estes precipitam quando o pH for maior que 7,0.

4.3.2 Níquel

As concentrações de níquel nos solos residuais são altamente dependentes das concentrações na rocha -mãe, mas em solos sedimentares, a presença desse metal passa a ser um reflexo dos processos de formação do solo e poluição (Kabata- Pendias e Pendias, 1992; Iyaka, 2011).

Os menores teores de níquel são encontrados em sedimentares, rochas que são compostas por argilas, calcários, arenitos e xistos, enquanto as maiores concentrações existem em rochas ígneas (Kabata- Pendias e Mukherjee, 2007).

O pH do solo é o principal fator que controla a solubilidade do níquel, a mobilidade e sorção (Anderson e Christensen, 1988; Ge *et al.*, 2000; Suavé *et al.*, 2000). Com o aumento do pH, a solubilidade e a mobilidade do níquel reduzem, o que explica as baixas concentrações de níquel determinadas nos solos estudados, considerando que o níquel poderá estar em forma não-livre.

4.3.3 Cromo

A maioria dos solos contêm níveis de Cr^{+3} na faixa de 15 a 100 $\mu\text{g/g}$, aumentando com a quantidade de argila. Naturalmente, Cr^{+3} ocorre de maneira específica nos minerais cromita ($\text{FeCr}^{+3}_2\text{O}_4$), serpentina ou nas rochas ultramáficas (Avudainayagam *et al.*, 2003; Babula *et al.*, 2008). Sendo assim, em virtude da ausência desses minerais na composição mineralógica, as concentrações baixas de Cr^{+3} eram esperadas.

Vale salientar que, uma vez em contato com o solo, o cromo pode persistir nos minerais originais, pode também co-precipitar com manganês (Mn), alumínio (Al) e / ou óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) (Hsu *et al.*, 2015).

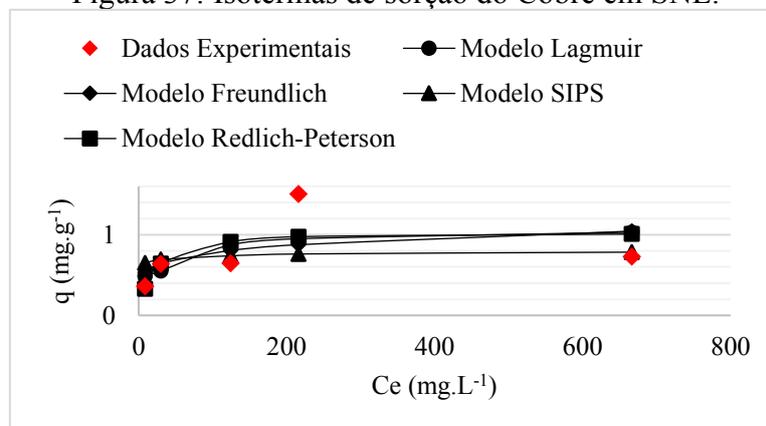
4.4 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

4.4.1 Sistema mono-componente

4.4.1.1 Isotermas de Sorção

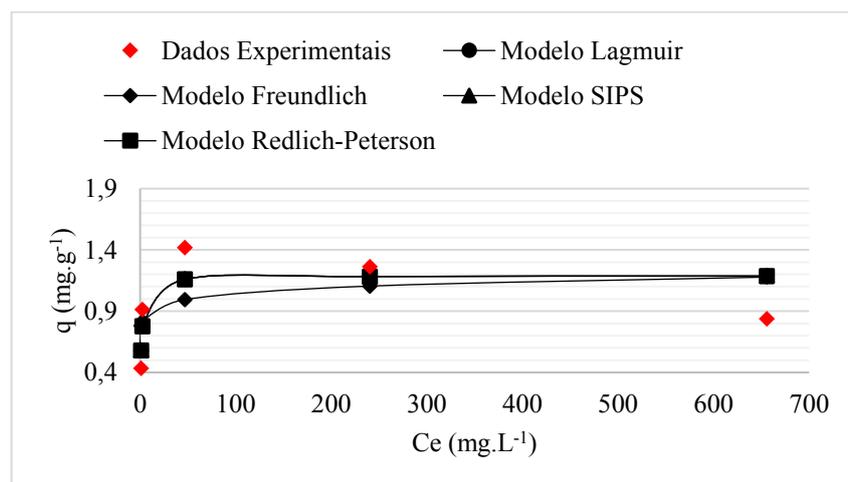
A partir da análise das isotermas de sorção do Cobre, Níquel e Cromo ilustradas da Figura 37 a Figura 54, têm-se que, de acordo com a classificação McCabe *et al.* (1993), as isotermas de sorção apresentam formato convexo majoritariamente (Quadro 11).

Figura 37: Isotermas de sorção do Cobre em SNL.



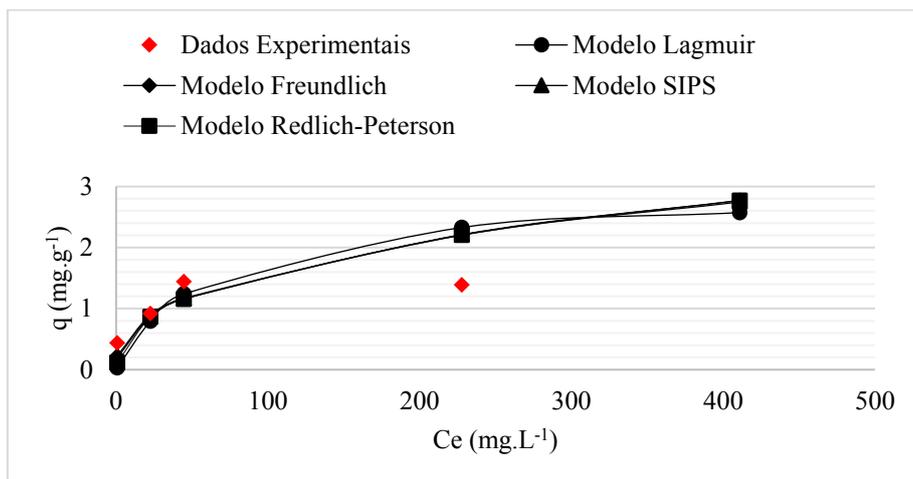
Fonte: Autor (2022).

Figura 38: Isotermas de sorção do Cobre em 5SB.



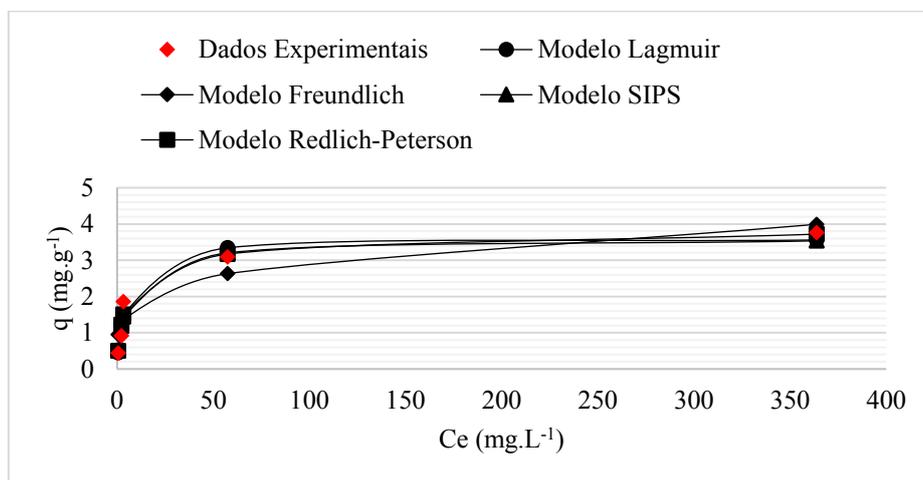
Fonte: Autor (2022).

Figura 39: Isotermas de sorção do Cobre em 15SB.



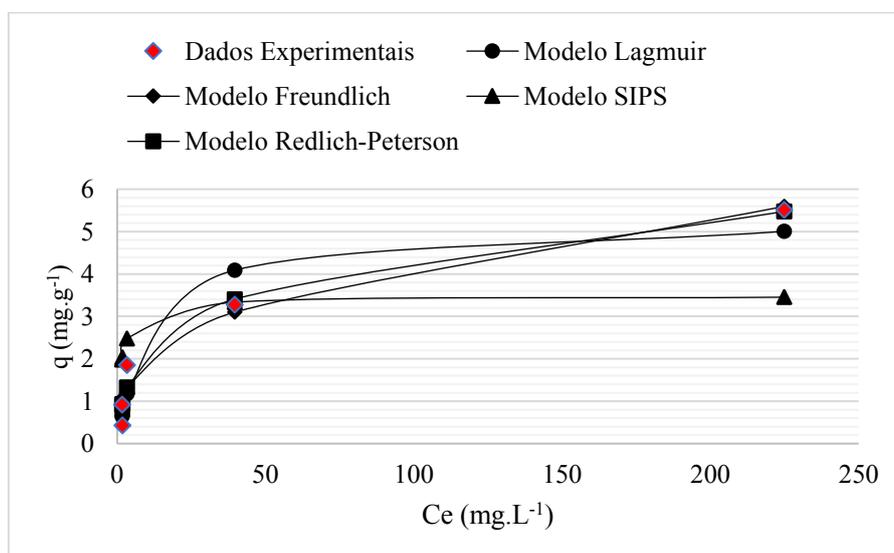
Fonte: Autor (2022).

Figura 40: Isotermas de sorção do Cobre em 20SB.



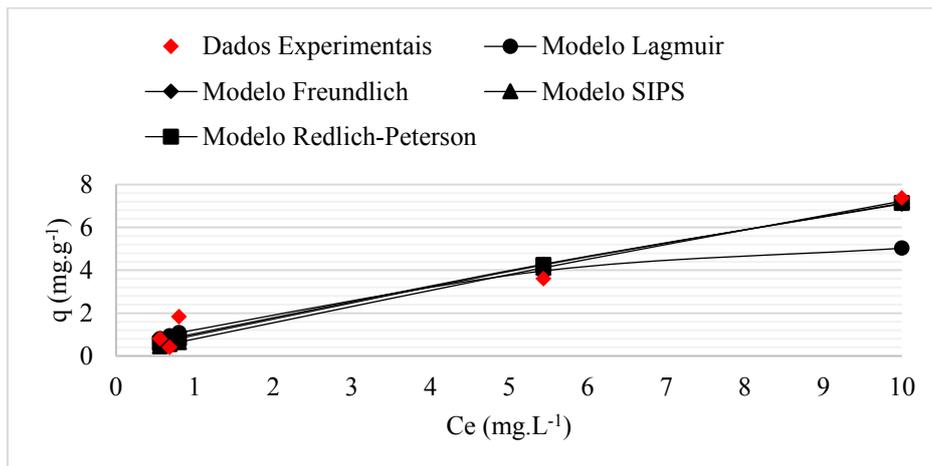
Fonte: Autor (2022).

Figura 41: Isotermas de sorção do Cobre em 25SB.



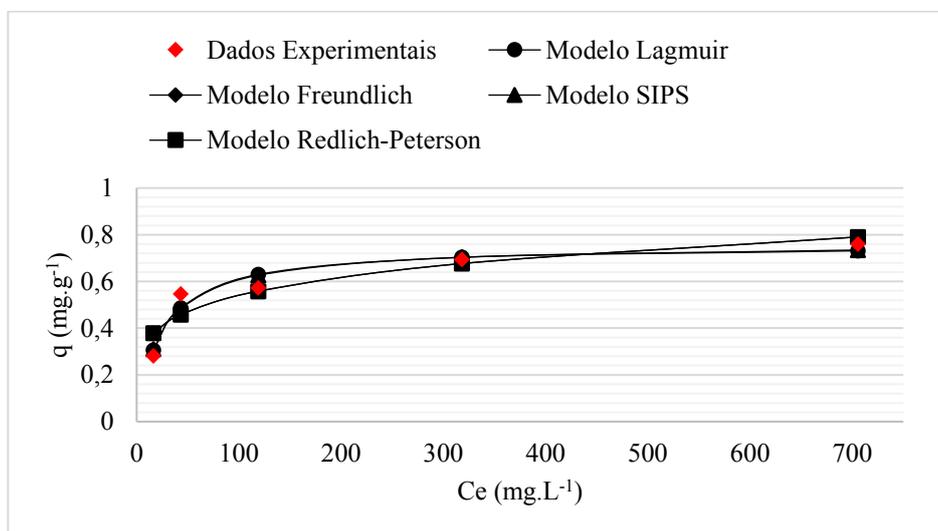
Fonte: Autor (2022).

Figura 42: Isotermas de sorção do Cobre em SB.



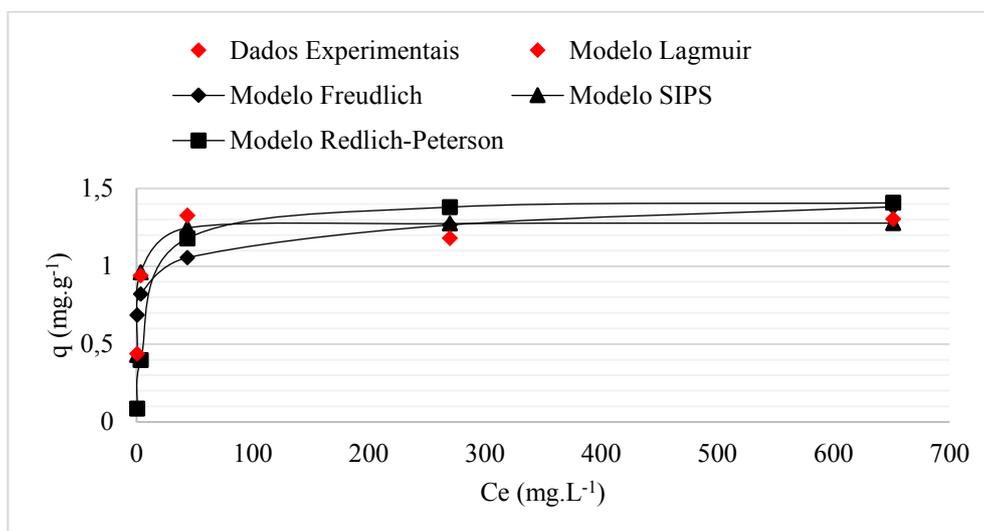
Fonte: Autor (2022).

Figura 43: Isotermas de sorção do Níquel em SNL.



Fonte: Autor (2022).

Figura 44: Isotermas de sorção do Níquel em 5SB.



Fonte: Autor (2022).

Figura 45: Isotermas de sorção do Níquel em 15SB.

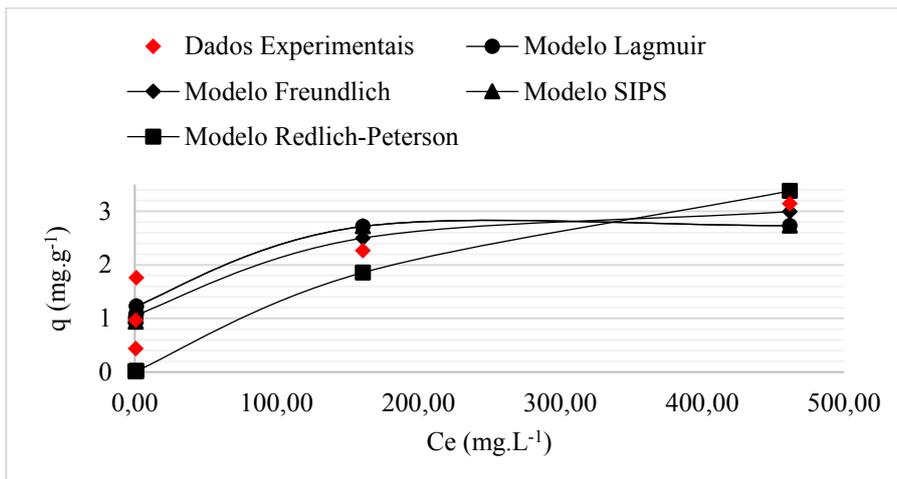


Figura 46: Isotermas de sorção do Níquel em 20SB.

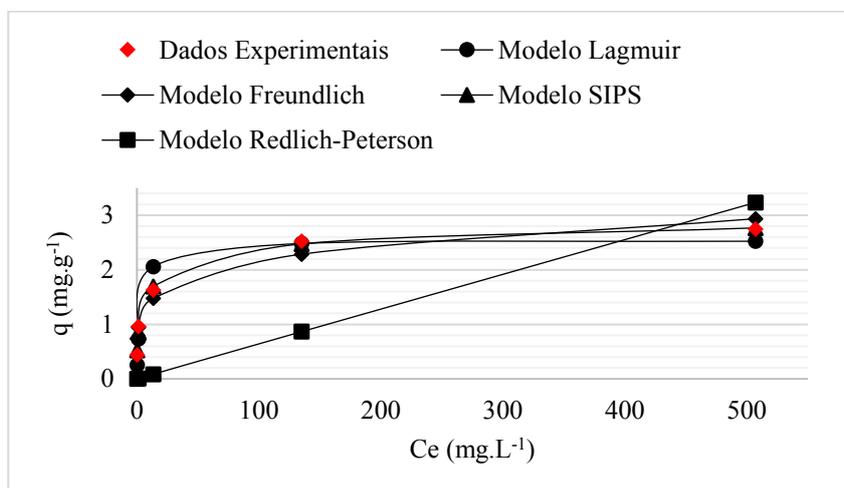


Figura 47: Isotermas de sorção do Níquel em mistura 25SB.

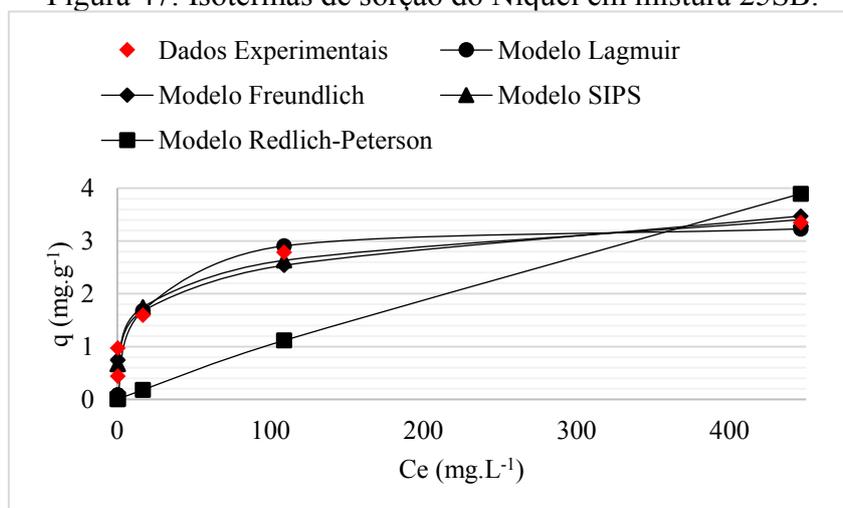
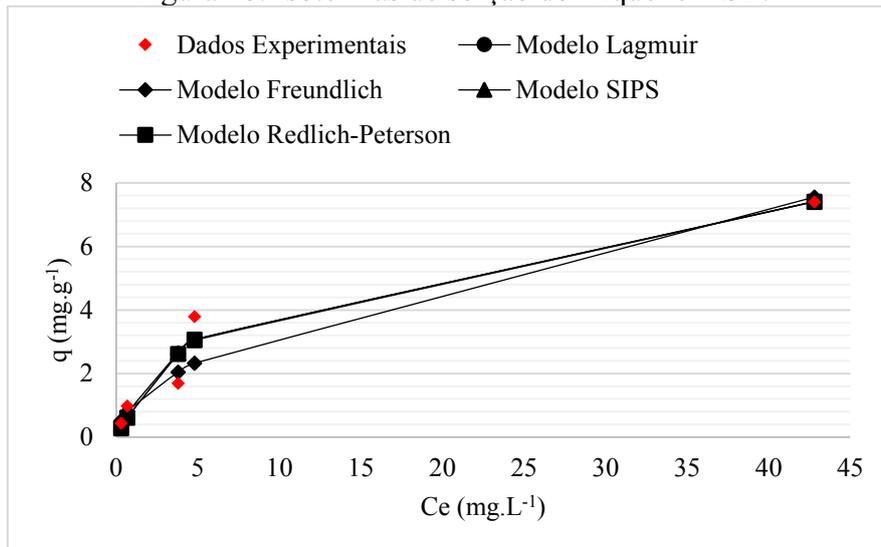
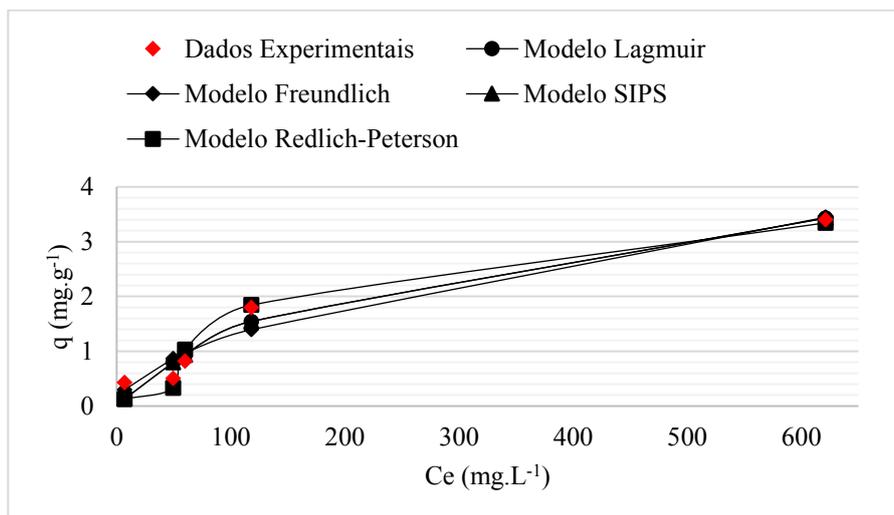


Figura 48: Isotermas de sorção do Níquel em SB.



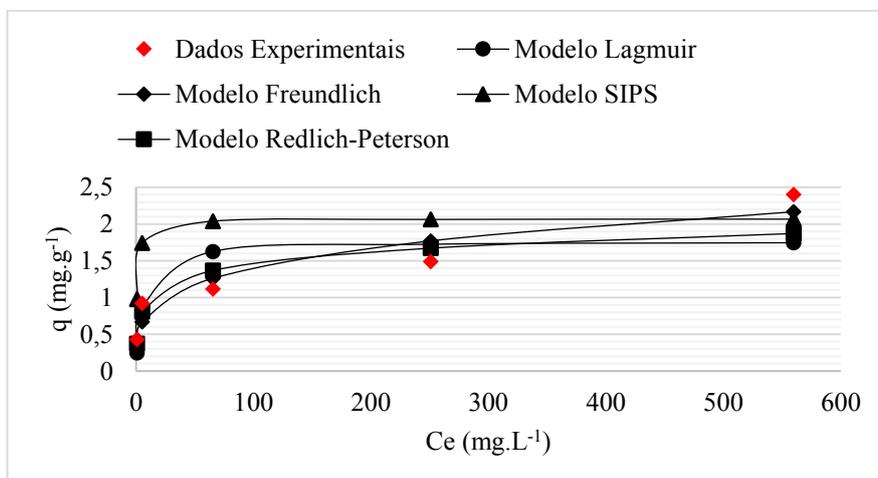
Fonte: Autor (2022).

Figura 49: Isotermas de sorção do Cromo em SNL.



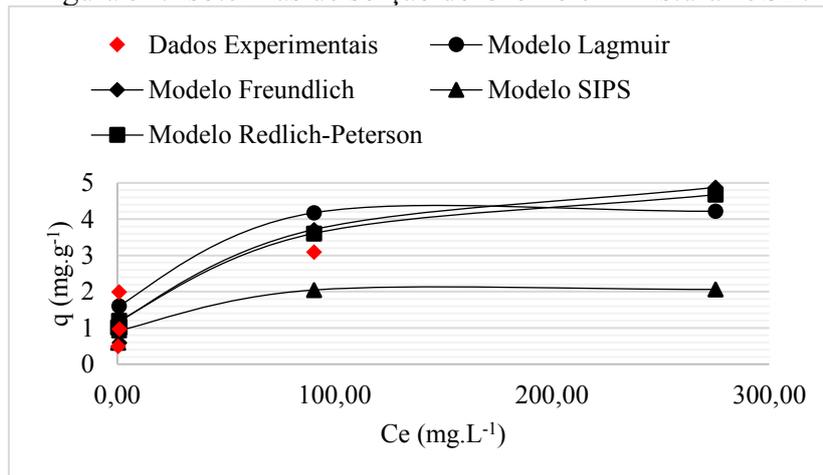
Fonte: Autor (2022).

Figura 50: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 5SB.



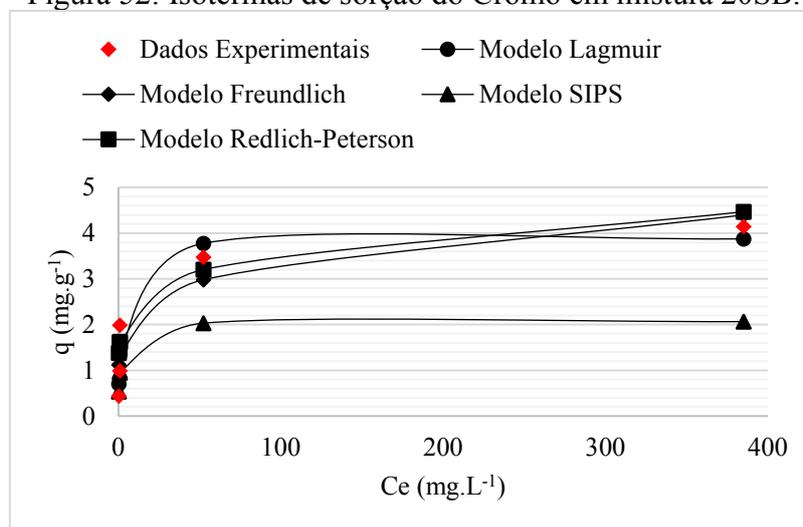
Fonte: Autor (2022).

Figura 51: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 15SB.



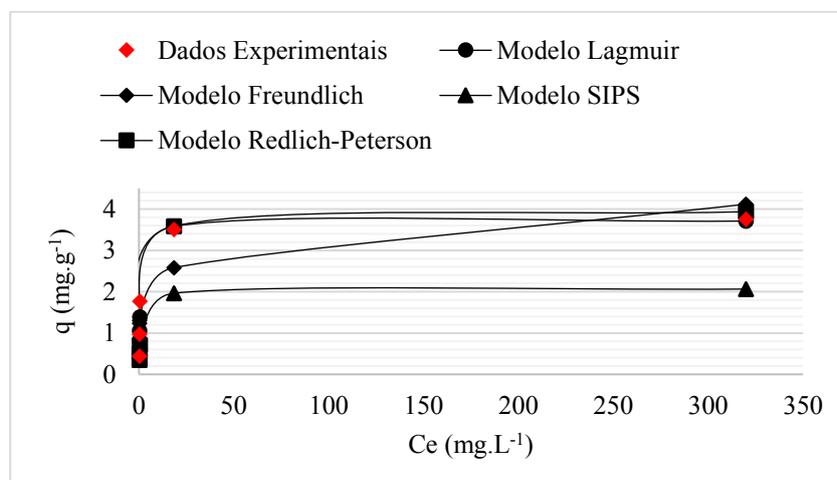
Fonte: Autor (2022).

Figura 52: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 20SB.



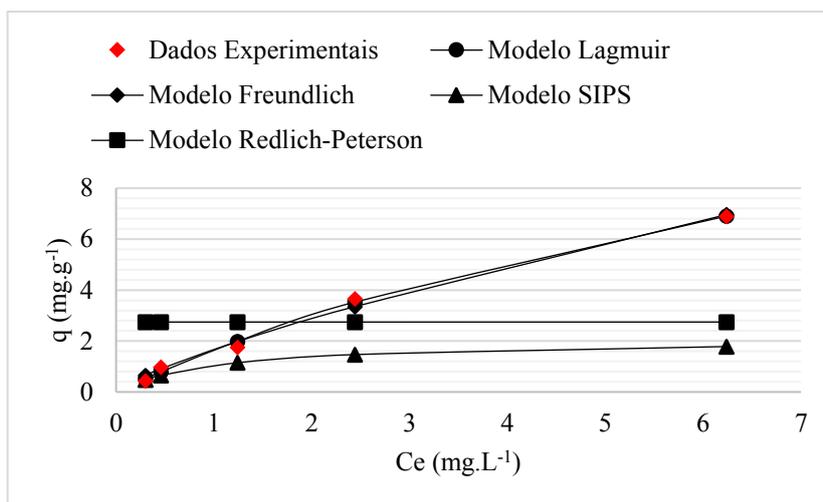
Fonte: Autor (2022).

Figura 53: Isotermas de sorção do Cromo em mistura 25SB.



Fonte: Autor (2022).

Figura 54: Isotermas de sorção do Cromo em SB.



Fonte: Autor (2022).

Segundo McCabe *et al.*, (1993), formatos convexos de isoterma sugerem que o processo de adsorção foi favorável, uma vez que é possível obter uma capacidade de remoção elevada mesmo em condições de baixa concentração do soluto.

Apesar de ser a uma classificação bastante difundida, McCabe *et al.*, (1993) não relacionam o formato das isoterma de sorção com as condições dos sítios ou características do adsorvato. Sendo assim, optou-se por utilizar a classificação de isoterma elaborada por Giles (1974) de modo a complementar a análise.

De acordo com Giles (1974), as isoterma são classificadas de acordo com uma classe (S, L, H e C) e um subgrupo (1, 2, 3 e 4). As classes definem condições dos sítios de sorção e o sub-grupo fornece informação acerca do adsorvato durante o processo adsorptivo.

Para ilustrar melhor essa análise, essas informações estão sintetizadas para as isoterma de sorção do Cobre, Níquel e Cromo nos Quadros 10,11 e 12, respectivamente.

Quadro 10: Classificação das isoterma de sorção (Cobre) de acordo com o formato.

Solo - metal	McCabe <i>et al.</i> (1993)	Giles (1974)	Condição dos sítios	Condição adsorvato
SNL - Cobre	Extremamente Favorável	L2	Redução da disponibilidade de sítios ativos.	Adsorvato tem preferência pelo solvente.

Fonte: Autor (2022).

Quadro 10: Classificação das isotermas de sorção (Cobre) de acordo com o formato (continuação)

5SB - Cobre	Extremamente Favorável	H2	Quantidade adsorvida inicial foi alta e o equilíbrio foi alcançado.	
15SB - Cobre	Extremamente Favorável	L4	Redução da disponibilidade de sítios ativos.	Formação de camadas múltiplas.
20SB - Cobre	Extremamente Favorável	L2	Redução da disponibilidade de sítios ativos.	Adsorvato tem preferência pelo solvente.
25SB - Cobre	Favorável	H2	Quantidade adsorvida inicial foi alta e o equilíbrio foi alcançado.	
SB - Cobre	Linear	C1	Número de sítios ativos é constante.	Sorção pelo adsorvato é crescente.

Fonte: Autor (2022).

Quadro 11: Classificação das isotermas de sorção (Níquel) de acordo com o formato.

Solo - metal	McCabe <i>et al.</i> (1993)	Giles (1974)	Condição dos sítios	Condição adsorvato
SNL - Níquel	Favorável	H2	Quantidade adsorvida inicial foi alta e o equilíbrio foi alcançado.	Adsorvato tem preferência pelo solvente.
5SB - Níquel	Extremamente Favorável	L2	Redução da disponibilidade de sítios ativos.	
15SB - Níquel	Extremamente Favorável	L1		Sorção pelo adsorvato é crescente.
20SB - Níquel	Extremamente Favorável	L2		Adsorvato tem preferência pelo solvente.
25SB - Níquel	Extremamente Favorável	L2		
SB - Níquel	Favorável	L1		Sorção pelo adsorvato é crescente.

Fonte: Autor (2022).

Quadro 12: Classificação das isotermas de sorção (Cromo) de acordo com o formato.

Solo – metal	McCabe <i>et al.</i> (1993)	Giles (1974)	Condição dos sítios	Condição adsorvato
SNL – Cromo	Favorável	L1	Redução da disponibilidade de sítios ativos.	Sorção pelo adsorvato é crescente.
5SB – Cromo	Favorável	L1		
15SB – Cromo	Favorável	L1		
20SB – Cromo	Extremamente Favorável	L1		
25SB – Cromo	Extremamente Favorável	L1		
SB – Cromo	Linear	C1	Número de sítios ativos é constante.	

Fonte: Autor (2022).

Nota-se que a sorção foi favorável/extremamente favorável para todos os solos e misturas. A isoterma classe L se assemelhou com boa parte das isotermas de sorção das misturas, indicando que a quantidade sorvida tendeu a se estabilizar, provavelmente em virtude da ocupação dos sítios ativos, o que era esperado, pois foram utilizadas concentrações iniciais de grande magnitude (50 a 800 mg.L⁻¹).

O subgrupo 2 esteve na classificação da maioria das isotermas de sorção do Cobre e Níquel. Já as isotermas do Cromo, tiveram uma maior semelhança com o subgrupo 1, o que indica uma maior capacidade de sorção do Cromo comparativamente aos demais metais analisados, já que o grupo 1 indica que a concentração sorvida não atingiu sua saturação.

As isotermas de sorção do cobre e do cromo pelo SB apresentaram formato linear, o que possibilita inferir que esse solo apresenta uma maior afinidade química por esses dois metais comparativamente ao níquel e, conseqüentemente, a medida que ocorre incremento de teores desse solo nas misturas, esse comportamento poderá ser observado para as misturas.

Por fim, vale salientar que as hipóteses inferidas a partir da observação das formas das isotermas são qualitativas. No entanto, podem ser corroboradas com o ajuste dos dados experimentais aos modelos físico-químicos de adsorção, que permitem quantificar parâmetros relevantes na análise da retenção dos cátions metálicos pelos solos e misturas, tais como a capacidade adsortiva máxima, o fator de separação e a energia de ligação.

4.3.1.2 Modelo de Langmuir

As isotermas de sorção experimentais apresentaram um comportamento bastante similar ao modelo de Langmuir linearizado, de acordo com os indicadores estatísticos estudados. Foram obtidos ajustes com $R^2 > 0,70$, SRQ numa faixa de 0,007 a 1,920, REQM variando de 0,017 a 0,250, conforme se observa na Tabelas 12.

Tabela 12: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir linearizado.

Solo - metal	q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R²	SQR	REQM
SNL - Cobre	0,86	0,0851	0,817	0,429	0,131
5SB - Cobre	1,21	0,5828	0,795	0,336	0,116
15SB - Cobre	1,07	1,0938	0,879	0,522	0,145
20SB - Cobre	3,39	0,2178	0,980	0,092	0,061
25SB - Cobre	6,98	0,0597	0,658	1,061	0,206
SB - Cobre	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
SNL - Níquel	0,78	0,0360	0,966	0,113	0,067
5SB - Níquel	1,27	0,8920	0,996	0,007	0,017
15SB - Níquel	1,47	1,0492	0,641	1,349	0,232
20SB - Níquel	1,69	0,7847	0,770	0,983	0,198
25SB - Níquel	2,44	0,7342	0,700	0,791	0,178
SB - Níquel	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
SNL - Cromo	0,88	0,1300	0,674	0,984	0,198
5SB - Cromo	1,46	0,4611	0,943	0,125	0,071
15SB - Cromo	4,30	0,7962	0,951	1,920	0,277
20SB - Cromo	6,76	0,2128	0,903	0,284	0,107
25SB - Cromo	8,59	0,6050	0,829	1,557	0,250
SB - Cromo	166,67	0,0095	0,947	0,160	0,080

Fonte: Autor (2022).

N.A.: o modelo não foi aplicado, por apresentar um comportamento muito destoante dos dados experimentais.

Em compartida, o modelo não-linearizado não explicou de forma satisfatória boa parte dos dados obtidos, e apresentou SRQ variando de 0,008 a 6,373; REQM de 0,041 a 0,722 (Tabela 13).

Tabela 13: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir não-linearizado.

Modelo Langmuir - Não Linear						
Solo - metal	q_{max}	k_L	R²	SQR	REQM	R
	(mg/g)	(L/mg)				
SNL - Cobre	1,075	0,035	0,361	0,477	0,138	0,601
5SB - Cobre	1,188	0,869	0,608	0,235	0,097	0,780
15SB - Cobre	2,960	0,016	0,689	1,610	0,254	0,830
20SB - Cobre	3,603	0,224	0,963	0,293	0,108	0,981
25SB - Cobre	5,258	0,088	0,913	1,535	0,248	0,956
SB - Cobre	7,312	0,218	0,896	6,373	0,505	0,947
SNL - Níquel	0,76	0,04	0,939	0,008	0,041	0,969
5SB - Níquel	1,28	0,8536	0,970	0,017	0,058	0,985
15SB - Níquel	2,74	0,7400	0,803	0,901	0,424	0,896
20SB - Níquel	2,54	0,32	0,930	0,322	0,254	0,96
25SB - Níquel	3,35	0,06	0,950	0,942	0,434	0,97
SB - Níquel	9,02	0,11	0,954	1,537	0,554	0,98
SNL - Cromo	1,82	0,079	0,165	5,216	0,457	0,406
5SB - Cromo	1,76	0,183	0,651	0,783	0,396	0,807
15SB - Cromo	4,24	0,744	0,819	2,605	0,722	0,905
20SB - Cromo	3,89	0,630	0,917	0,835	0,409	0,958
25SB - Cromo	3,72	1,427	0,967	0,304	0,247	0,983
SB - Cromo	0,10	17,964	0,996	0,111	0,149	0,998

Fonte: Autor (2022).

Considerando a forma não-linear do modelo de Langmuir (Tabela 13), a q_{max} apresentou valores bem distintos daqueles obtidos pelo modelo linear, variando de 1,07 a 7,31 mg/g, 0,76 a 9,02 mg/g e 0,08 a 17,96 mg/g para os metais Cobre, Níquel e Cromo, respectivamente.

Em decorrência dessa divergência de resultados obtidos, foram considerados os valores de capacidade adsorptiva máxima considerando menor erro (menor SQR e RQM), que constam na Tabela 14:

Tabela 14: Resumo das capacidades adsorptivas máximas adotadas.

Capacidade adsorptiva máxima			
Solo-metal	SQR	REQM	q_{max} (mg/g)
SNL - Cobre	0,429	0,131	0,86
5SB - Cobre	0,235	0,097	1,19
15SB - Cobre	0,522	0,145	1,07
20SB - Cobre	0,092	0,061	3,39
25SB - Cobre	1,061	0,206	6,98
SB - Cobre	6,373	0,505	7,31
SNL - Níquel	0,008	0,041	0,76
5SB - Níquel	0,007	0,017	1,27
15SB - Níquel	0,901	0,424	2,74
20SB - Níquel	0,322	0,254	2,54
2,44	0,791	0,178	2,44
SB - Níquel	1,537	0,554	9,02
SNL - Cromo	0,984	0,198	0,9
5SB - Cromo	0,125	0,071	1,5
15SB - Cromo	1,920	0,277	4,3
20SB - Cromo	0,284	0,107	6,8
25SB - Cromo	0,304	0,247	3,7
SB - Cromo	0,160	0,080	166,7

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que as misturas apresentaram valores mais elevados de capacidade adsorptiva do que o SNL, comportamento que também foi observado nos estudos acerca da adsorção de metais pesados em solos de Gonçalves *et al.* (2013), Linhares *et al.* (2010) e Otaviano *et al.* (2020). A capacidade adsorptiva máxima indica que houve uma maior afinidade química dos solos estudados de acordo com a seguinte sequência: Cromo > Cobre > Níquel.

A constante de Langmuir (k_L) representa a energia de ligação, e maiores valores para esse parâmetro demonstram que a maior parte dos sítios de adsorção é de alta afinidade pelo elemento, o que aumenta sua fixação no solo, reduz sua movimentação e disponibilização para o ambiente (LINHARES *et al.*, 2009). Sodr e *et al.* (2001) explicam que maiores valores de k_L podem indicar que o cobre foi fortemente retido atrav es de liga es de car ter covalente na estrutura cristalina das argilas do tipo 2:1.

De maneira an loga a determina o das capacidades adsorptivas m ximas, e considerado como crit rio a menor SQR e REQM, foram utilizados os valores de k_L para a determina o dos R_L . Os valores de R_L se mantiveram entre 0 e 1 (Tabela 15), indicando

que a sorção foi favorável para todos os solos estudados e que o adsorvato preferiu a fase sólida à líquida.

Tabela 15: Resultados obtidos para o fator de separação.

Determinação do Fator de Separação (R_L)		
Solo-metal	k_L adotado(L/mg)	Faixa do R_L (mín a máx)
SNL - Cobre	0,09	0,743 a 0,980
5SB - Cobre	0,87	9,26.10 ⁻² a 4,57.10 ⁻¹
15SB - Cobre	1,09	3,82.10 ⁻⁴ a 6,31.10 ⁻³
20SB - Cobre	0,22	4,45.10 ⁻³ a 6,91.10 ⁻²
25SB - Cobre	0,06	3,48.10 ⁻⁴ a 6,03.10 ⁻³
SB - Cobre	0,22	6,36.10 ⁻⁹ a 1,06.10 ⁻⁷
SNL – Níquel	0,04	1,59.10 ⁻² a 2,22.10 ⁻¹
5SB - Níquel	0,89	6,94.10 ⁻³ a 1,10.10 ⁻²
15SB - Níquel	0,74	1,72.10 ⁻³ a 2,94.10 ⁻²
20SB -Níquel	0,32	2,03.10 ⁻³ a 3,45.10 ⁻²
25SB -Níquel	0,73	8,96.10 ⁻⁴ a 1,55.10 ⁻²
SB - Níquel	0,04	1,26.10 ⁻² a 1,84.10 ⁻¹
SNL – Cromo	0,1	2,95.10 ⁻² a 3,49.10 ⁻¹
5SB - Cromo	0,50	1,50.10 ⁻³ a 2,57.10 ⁻²
15SB - Cromo	0,80	1,73.10 ⁻³ a 2,95.10 ⁻²
20SB -Cromo	0,20	4,00.10 ⁻³ a 6,61.10 ⁻²
25SB -Cromo	3,70	2,09.10 ⁻² a 2,73.10 ⁻¹
SB - Cromo	9,50.10 ⁻³	1,15.10 ⁻² a 1,70.10 ⁻¹

Fonte: Autor (2022).

De acordo com Mohan e Pittman Júnior (2006), valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R_L se mantiveram entre 6,36.10⁻⁹ e 0,980 para o Cobre, 8,96.10⁻⁴ a 2,22.10⁻¹ para o Níquel e 1,70.10⁻¹ a 4,00.10⁻³ para o Cromo, os quais foram encontrados para uma faixa de concentração inicial variando de 50 a 800 mg/L. Isso confirma que os solos e misturadas estudados apresentam uma capacidade bastante significativa de remoção desses cátions metálicos, e que o adsorvato preferiu a fase sólida à líquida.

4.4.1.3 Freundlich

Os ajustes dos dados experimentais ao modelo de Freundlich não-linearizado apresentou comportamento bastante similar para a maioria das isotermas experimentais, de acordo com os indicadores estatísticos estudados (Tabela 16).

Tabela 16: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Freundlich linearizado.

Modelo Freundlich - Linear					
Solo - metal	1/n	k_F mg^{1-(1/n)}(g⁻¹)L^{1/n}	R²	SQR	REQM
SNL - Cobre	0,206	0,574	0,471	0,104	0,065
5SB - Cobre	0,096	0,832	0,341	0,107	0,065
15SB - Cobre	0,134	0,790	0,866	0,204	0,090
20SB - Cobre	0,313	0,882	0,835	0,098	0,063
25SB - Cobre	0,415	0,834	0,814	0,144	0,076
SB - Cobre	2,230	1,044	0,852	0,429	0,131
SNL - Níquel	1,97	0,0055	0,983	0,071	0,053
5SB - Níquel	0,60	0,3264	0,508	0,498	0,141
15SB - Níquel	0,21	0,3770	0,543	0,549	0,148
20SB - Níquel	0,26	0,5325	0,832	0,041	0,041
25SB - Níquel	0,16	0,7386	0,369	0,246	0,099
SB - Níquel	0,56	1,0194	0,936	0,060	0,049
SNL - Cromo	0,286	0,507	0,856	0,043	0,042
5SB - Cromo	0,226	0,737	0,917	0,025	0,032
15SB - Cromo	0,200	1,200	0,863	0,249	0,100
20SB - Cromo	0,262	1,023	0,742	0,169	0,082
25SB - Cromo	0,236	1,103	0,713	0,177	0,084
SB - Cromo	0,869	0,183	0,976	0,021	0,029

Fonte: Autor (2022).

O modelo linearizado forneceu ajustes com $R^2 > 0,70$, SRQ numa faixa de 0,098 a 1,044, REQM variando de 0,063 a 0,131. De maneira similar, o modelo não-linearizado explicou de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais das misturas, SRQ variando de 0,025 a 5,622; REQM variando de 0,061 a 1,060; $R^2 > 0,70$ (Tabela 18).

Deve-se destacar que, a análise dos resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich utilizou o mesmo processo feito por Silveira e Alleoni (2003) e Nascimento e Fontes (2004) que usaram a linearização dos dados e, posteriormente, ajuste ao modelo não-linear. Os resultados obtidos apresentaram resultados semelhantes aos

estudos anteriormente citados, indicando que estes modelos se ajustam de forma satisfatória pela forma não linear das isotermas.

Os parâmetros do modelo de Freundlich n e K_F não tem sentido físico, no entanto, foram realizados estudos empíricos e foi possível extrair algumas relações dessas variáveis com o processo adsorção.

Tabela 17: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Freundlich não-linearizado.

Modelo Freundlich – Não- Linear					
Solo - metal	1/n	k_F	R^2	SQR	REQM
		$mg^{1-(1/n)}(g^{-1})L^{1/n}$			
SNL - Cobre	0,16	0,3803	0,264	0,550	0,332
5SB - Cobre	0,06	0,7772	0,243	0,451	0,300
15SB - Cobre	0,39	0,2678	0,782	1,610	0,254
20SB - Cobre	0,23	1,0519	0,891	0,293	0,108
25SB - Cobre	0,34	0,8873	0,957	0,734	0,383
SB - Cobre	0,82	1,0677	0,957	1,436	0,536
SNL – Níquel	0,20	0,2195	0,863	0,019	0,061
5SB - Níquel	0,10	0,7234	0,702	0,163	0,181
15SB - Níquel	0,17	1,0496	0,811	0,858	0,414
20SB -Níquel	0,19	0,9040	0,949	0,207	0,203
25SB -Níquel	0,22	0,8951	0,962	0,226	0,212
SB - Níquel	0,54	1,0000	0,934	2,423	0,696
SNL – Cromo	0,20	0,2195	0,863	0,019	0,061
5SB - Cromo	0,16	0,7032	0,098	5,622	1,060
15SB - Cromo	0,44	0,2518	0,932	0,218	0,209
20SB -Cromo	0,38	0,4484	0,914	3,604	0,849
25SB -Cromo	0,20	1,3767	0,868	1,346	0,519
SB - Cromo	0,16	1,6041	0,793	1,346	0,519

Fonte: Autor (2022).

De acordo com as pesquisas de Sposito (1980), quando $n = 1$, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando $n \neq 1$, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Os valores de n obtidos para os dados dessa pesquisa foram majoritariamente $\neq 1$, sendo encontrado um $n > 1$, apenas para o SB. De acordo com Inskeep e Baham (1983), esse comportamento indica que o SB apresenta sítios de adsorção altamente energéticos, o que corrobora com o valor elevado encontrado para o potencial da dupla camada elétrica (Ψ_0) comparativamente ao SNL.

A constante (K_F) pode fornecer uma avaliação da quantidade de metal adsorvido em mg.kg^{-1} a uma concentração de solução em mg L^{-1} , segundo Welp e Brümmer (1999). Valores de K_F baixos indicam baixa capacidade de adsorção e *vice versa* (Karim, 2020). Desta forma, é notório que houve um incremento nos valores K_F à medida que maiores quantidades de SB foram incorporadas às misturas.

Os maiores valores de K_F encontrados foram para o Cromo, sendo igual a 1,6041 mg/L para o SB. Já o Níquel apresentou menores K_F (1,00 mg.L^{-1} para o SB), indicando que o Níquel teve uma maior mobilidade nos solos estudados. Os valores de K_F e n são similares com os ajustes observados por Linhares *et al.* (2010), Elbana e Selim (2019).

Desta forma, considerando os ajustes ao modelo de Freundlich, obteve-se a mesma sequência de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (Cromo > Cobre > Níquel).

4.4.1.4 Modelo de Sips

As isotermas de sorção experimentais apresentaram um comportamento similar ao modelo de Sips, exceto para o SNL – Cobre, de acordo com os indicadores estatísticos analisados. Foram obtidos ajustes com $R^2 > 0,70$, SRQ numa faixa de 0,008 a 1,537, REQM variando de 0,018 a 0,554 (Tabela 18).

Conforme se observa na Tabela 18, os valores de capacidade adsortiva máxima (Q_{\max}) do modelo Sips apresentaram um aumento proporcional ao incremento de SB para o Cromo. Para os demais metais (Ni^{+2} e Cu^{+2}), a capacidade adsortiva máxima não foi diretamente proporcional ao incremento de SB. Isso pode indicar a ocorrência de dessorção dos cátions metálicos de Cu^{+2} e Ni^{+2} durante o ensaio de equilíbrio em lote.

Vale ressaltar que o modelo de Sips utilizou um ajuste não-linear, diferentemente dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os ajustes não-lineares fornecem um método mais complexo, embora matematicamente rigoroso, para determinar os valores dos parâmetros das isotermas (Seidel e Gelbin, 1988; Seidel-Morgenstern e Guiochon, 1993; Malek e Farooq, 1996; Khan *et al.*, 1997), mas ainda requerem uma avaliação da função de erro, a fim de avaliar o ajuste das isotermas aos resultados experimentais.

Tabela 18: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Sips.

Modelo Sips						
Solo - metal	Q_{max}	K_{RP}	N_s	R²	SQR	REQM
	L.mg ⁻¹	(L.mg ⁻¹) ^{N_s}				
SNL - Cobre	1,083	2,72E+01	0,130	0,456	0,649	0,161
5SB - Cobre	1,188	8,69E-01	1,000	0,608	0,235	0,097
15SB - Cobre	17,260	5,31E-05	0,435	0,774	1,095	0,209
20SB - Cobre	3,635	1,86E-01	0,846	0,964	0,302	0,110
25SB - Cobre	3,488	8,61E-01	0,873	0,878	8,340	0,161
SB - Cobre	2,000	1,01E+00	0,255	0,958	1,496	0,245
SNL - Níquel	0,764	0,041	0,951	0,939	0,008	0,018
5SB - Níquel	1,271	0,933	1,000	0,970	0,017	0,026
15SB - Níquel	2,686	0,867	1,000	0,809	0,927	0,193
20SB - Níquel	2,315	0,920	1,000	0,870	0,604	0,155
25SB - Níquel	2,646	0,937	0,970	0,760	1,463	0,242
SB - Níquel	0,971	0,108	1,000	0,954	1,537	0,554
SNL - Cromo	0,764	0,041	0,951	0,939	0,008	0,018
5SB - Cromo	1,279	0,854	0,998	0,970	0,017	0,026
15SB - Cromo	2,741	0,740	1,000	0,803	0,901	0,190
20SB - Cromo	3,190	0,097	0,483	0,993	0,026	0,032
25SB - Cromo	7,174	0,002	0,314	0,968	0,192	0,088
SB - Cromo	10,026	0,079	0,853	0,954	1,500	0,245

Fonte: Autor (2022).

Por fim, de acordo com a Q_{\max} dos solos estudados obtidas por meio do ajuste ao modelo Sips, têm-se que houve a seguinte preferência na adsorção: Cobre > Cromo > Níquel. De acordo com N_{sp} , não houve uma relação direta da heterogeneidade dos sítios ativos com o incremento de SB, no entanto, pode se constatar que essa heterogeneidade está de acordo com a seguinte ordem: Níquel > Cromo > Cobre.

4.3.1.5 Modelo de Redlich-Peterson (R-P)

Segundo Nascimento *et al.* (2019), isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e, devido a essa versatilidade, pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Segundo Ho *et al.* (2001), as isotermas de Sips e R-P são comumente conhecidas como equações de três parâmetros, onde R-P foi uma modificação da isoterma de três parâmetros proposta pela primeira vez por Redlich e Peterson (1959) para incorporar

características das equações de Langmuir e de Freundlich (Jossens *et al.*, 1978). Sendo assim, por serem bastante semelhante, geralmente é esperado que apresentem uma adequação aos dados experimentais bastante similar.

As isotermas de sorção experimentais apresentaram um comportamento similar ao modelo de R-P, exceto para o SNL – Cobre, 5SB – Cobre e SB-Cromo, de acordo com os indicadores estatísticos analisados, com $R^2 > 0,70$, SRQ numa faixa de 0,019 a 27,450 e REQM variando de 0,097 a 2,343 (Tabela 19).

Tabela 19: Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de R-P.

Modelo R-P						
Solo - metal	K_{RP}	a_{rp}	β	R²	SQR	REQM
	L/mg	(L/mg) ^β				
SNL - Cobre	0,056	0,054	1,000	0,420	0,437	0,132
5SB - Cobre	1,033	0,869	1,000	0,608	0,235	0,097
15SB - Cobre	0,317	1,000	0,636	0,774	1,132	0,213
20SB - Cobre	0,977	0,372	0,939	0,971	0,230	0,096
25SB - Cobre	1,220	0,813	0,757	0,967	0,557	0,149
SB - Cobre	64,112	0,013	1,000	0,960	1,726	0,263
SNL – Níquel	13,059	59,365	0,805	0,863	0,019	0,929
5SB - Níquel	0,156	0,109	1,000	0,837	0,491	0,915
15SB - Níquel	0,017	0,003	1,000	0,806	4,339	0,898
20SB -Níquel	0,006	0,000	1,000	0,601	6,473	0,775
25SB -Níquel	0,011	0,001	1,000	0,734	6,205	0,857
SB - Níquel	10,026	0,079	0,853	0,953	1,506	0,245
SNL – Cromo	0,379	1,029	0,708	0,488	3,289	0,811
5SB - Cromo	0,795	0,997	0,865	0,831	0,394	0,281
15SB - Cromo	1,52	0,991	0,767	0,900	1,482	0,544
20SB -Cromo	1,88	0,620	0,833	0,877	1,628	0,571
25SB -Cromo	2,065	0,521	1,000	0,936	1,375	0,524
SB - Cromo	13,33	0,010	1,000	0,645	27,450	2,343

Fonte: Autor (2022).

A capacidade adsorptiva máxima (K_{RP}) apresentou a seguinte sequência: $Cr^{+3} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$ e, assim como ocorreu com o modelo Sips, não houve uma proporcionalidade direta entre esse parâmetro e o incremento de SB para os metais estudados.

O grau de heterogeneidade (N_{RP}) apresentou valores próximos ou iguais a 1,0, tais como se observou no modelo Sips, corroborando para o fato de haver sítios de adsorção

bastante heterogêneos. No entanto, esse fato não está diretamente associado com o incremento de SB e, conseqüentemente, com a elevação da CTC.

4.4.1.6 Fatores que interferem na preferência seqüência da adsorção

A seqüência obtida para a adsorção de acordo com o modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foi $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$. O comportamento distinto na adsorção entre os cátions metálicos pode se dar em função da massa atômica, raio iônico, eletronegatividade, conforme relatado por Chiban *et al.* (2011) (Quadro 13).

Quadro 13: Propriedades dos elementos estudados (Cr^{+3} , Cu^{+2} e Ni^{+2}).

Íon	Massa atômica (g/mol)	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade (elétron-Volts)
Cobre	63,55	1,57	1,90
Níquel	58,69	1,62	1,91
Cromo	52,00	1,85	1,66
Seqüência	$\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$	$\text{Cr}^{+3} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$	$\text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$

Fonte: Autor (2022).

Dentre essas propriedades, a eletronegatividade é a mais relevante, pois quanto maior a eletronegatividade, mais força haverá na atração dos metais para a superfície dos coloides do solo. Observa-se no Quadro 13 que a eletronegatividade apresentou uma seqüência ($\text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$), no entanto, Deve-se destacar que, a eletronegatividade dos elementos Cu^{+2} e Ni^{+2} são muito semelhantes.

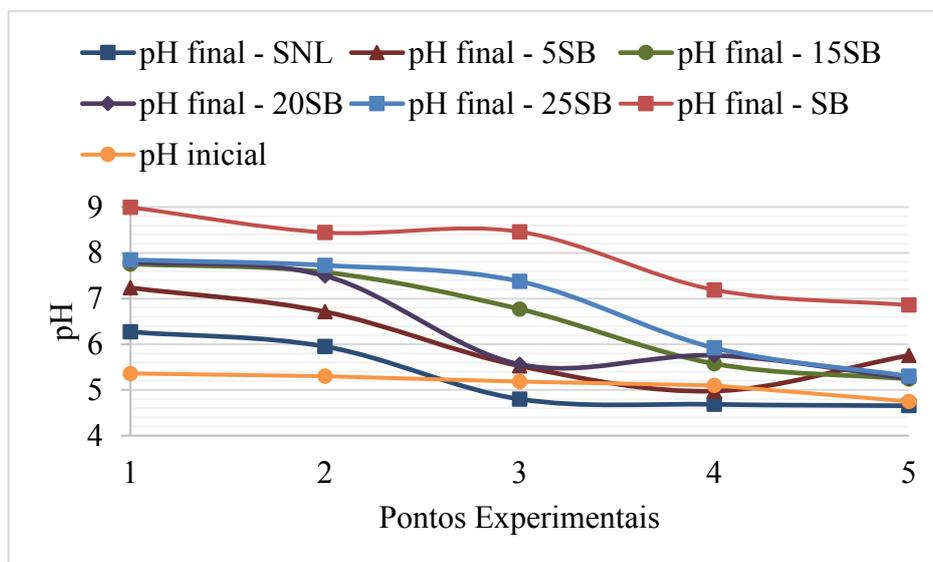
A seqüência obtida por meio da relação da eletronegatividade foi oposta da preferência na adsorção obtida com a determinação da q_{max} e k_L , o que pode sugerir que as condições físico-químicas no meio, tais como o pH, afetaram adsorção mais que as propriedades dos metais pesados.

Durante o ensaio de equilíbrio em lote em sistema monocomponente, foram aferidos o pH e a condutividade elétrica das soluções nas condições inicial e final. Sendo assim, observa-se que o pH do soluto contendo Cobre apresentou valores de pH variando de 4,7 a 6,2 para o SNL e de 6,9 a 9,0 para o SB (Figura 56). Com isso, observa-se que o pH do meio foi fortemente alterado pela adição de SB, apresentando valores acima de 7,0

para todas as misturas 15SB, 20SB e 25SB e principalmente, para as concentrações menores.

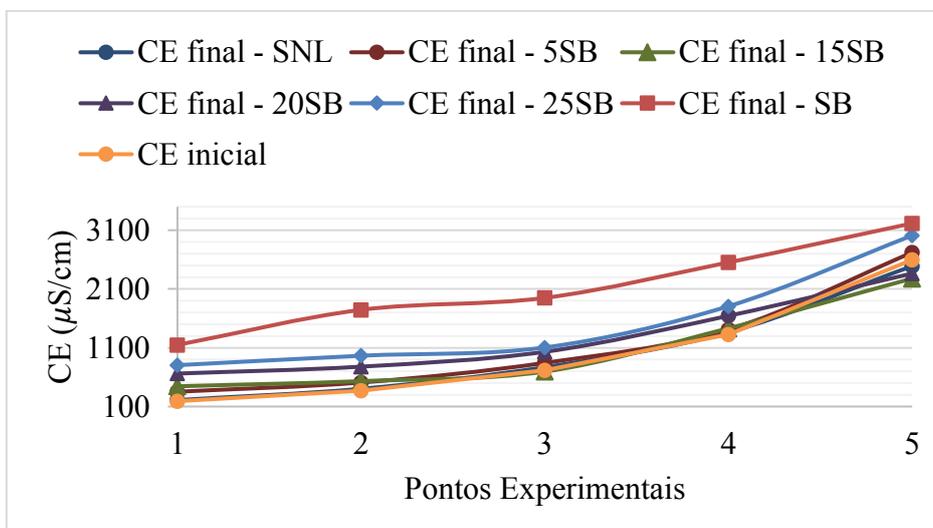
O SNL e o SB apresentaram Condutividade Elétrica (CE) variando de 210 a 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1150 a 3200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Desta forma, além do aumento da basicidade, houve um incremento substancial na condutividade elétrica com o acréscimo de SB (Figura 56), sugerindo que houve dessorção de íons, concomitantemente à redução da concentração de H^+ .

Figura 55: Variação do pH no ensaio de adsorção (Cu^{+2}) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

Figura 56: Variação da CE no ensaio de adsorção para os solos e misturas estudados.



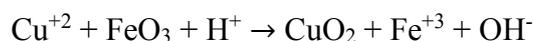
Fonte: Autor (2022).

Harter (1983) analisou a mobilidade do níquel, chumbo, cobre e zinco em diversos valores de pH e constatou que para os quatro metais estudados, não houve uma retenção significativa pelo solo para $\text{pH} > 7,0$.

Msaky e Calvet (1990) sugerem que uma outra forma de interpretar é considerar o efeito do pH na afinidade química da superfície das partículas de solo, que é função da composição granulométrica, mineralógica e presença de óxidos. Para o cobre, em solos ácidos (tais como o SNL) a adsorção acontece majoritariamente pelos óxidos de ferro, e essa retenção ocorre mais fortemente do que acontece nos argilominerais e óxidos de alumínio.

De acordo com Xu, Zhou e Wang (2008), em solos menos ácidos que contenham montmorilonita, tais como as misturas estudadas nessa pesquisa observaram que a adsorção do cobre aumentou com acréscimo do pH da solução de equilíbrio. Quando solução o pH atingiu 6,5, adsorção do cobre pela montmorilonita foi maximizada.

Sendo assim, além da retenção pelos argilominerais, pode ter havido um processo de troca iônica de íons de Cobre com os óxidos de ferro, resultando na produção de hidroxilas, óxido de cobre e, conseqüentemente, redução do pH (Equação 35).

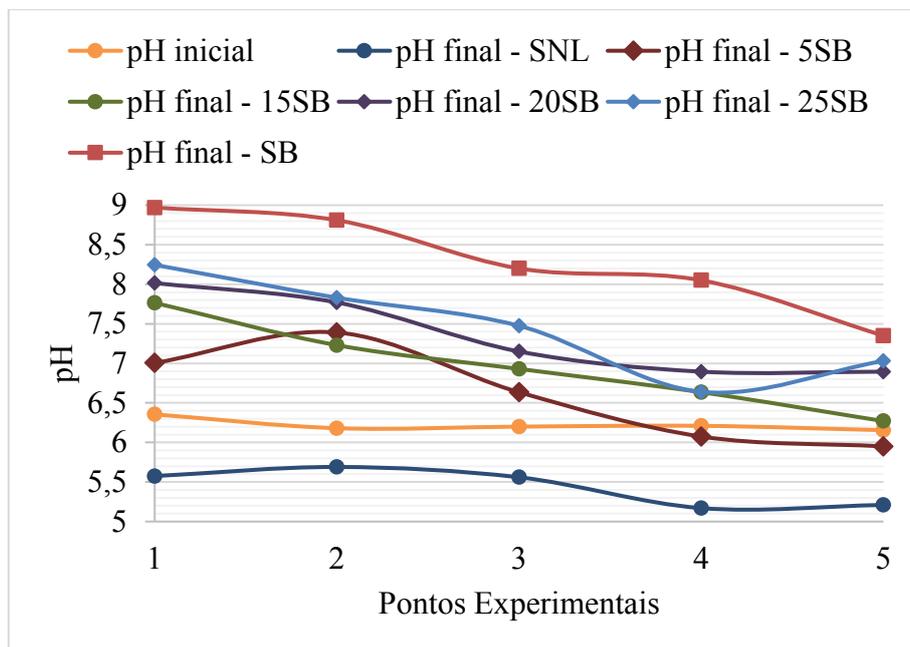


(Equação 35)

Ademais, como principal consequência da adsorção do cobre, têm-se o aumento da concentração de íons na solução (Fe^{+3} e OH^-) após o contato com os solos, o que explica o incremento da condutividade elétrica.

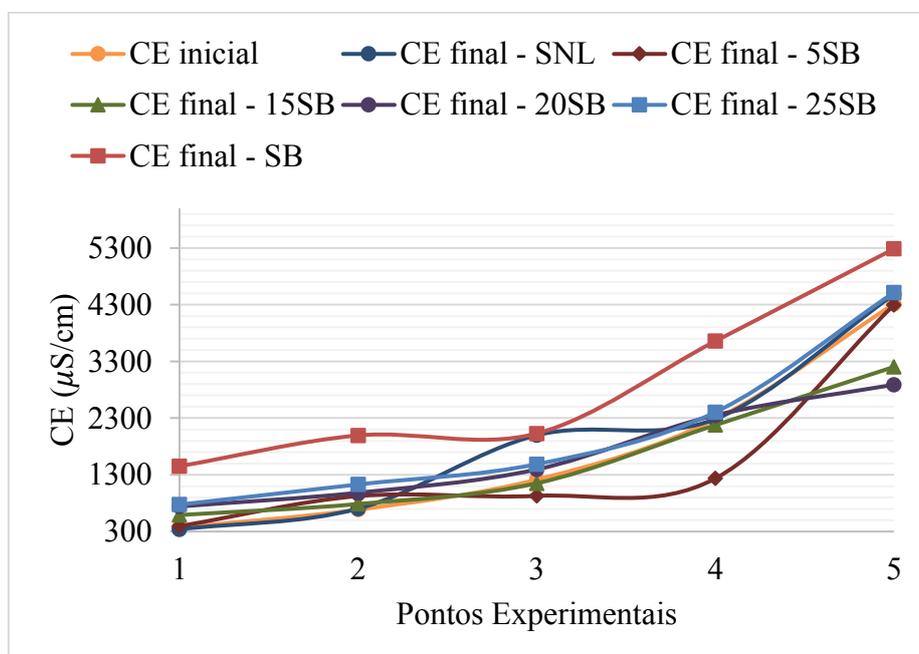
O pH do soluto contendo Níquel apresentou valores de pH variando de 5,7 a 5,2 para o SNL e de 7,3 a 8,9 para o SB (Figura 57). O soluto contendo níquel apresentou condutividades elétricas variando de 234 a 2650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o SNL e 1360 a 3861 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o SB (Figura 58).

Figura 57: Variação do pH no ensaio de adsorção (Ni^{+2}) para os solos e misturas estudados.



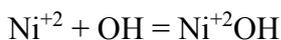
Fonte: Autor (2022).

Figura 58: Variação da CE no ensaio de adsorção (Ni^{+2}) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

Hater (1983) explica que em valores de pH acima de 8,0 a retenção do níquel é explicada pela seguinte reação:



(Equação 36)

Para pH próximo a 7,0, Wang *et al.* (2008) explicam que praticamente todo Ni^{+2} adicionado é adsorvido, o que foi observado pelos resultados obtidos por diversos autores que notaram um aumento drástico na adsorção do metal quando o pH do solo foi elevado acima de 7,0 (Harter, 1979; Barrow *et al.*, 1989; McBride, 1989; Schulthess e Huang, 1990; Scheidegger *et al.*, 1996; Mellis e Casagrande, 2001).

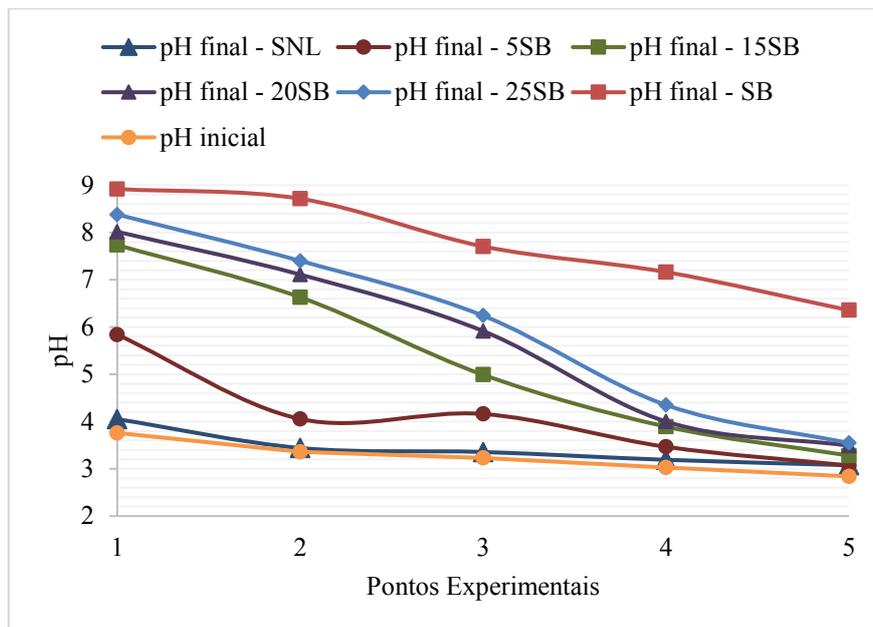
Mesmo para pH em torno de 7,0 e 7,5, todos os Ni^{+2} tendem a desaparecer da solução como resultado da adsorção, porque o pKa do Ni^{+2} (constante de dissociação ácida) desse elemento está perto de 7,0, enquanto que o valor de pKa encontrado para metais como Cu^{+2} são superiores a 9,0 (Rodela *et al.*, 2002).

Portanto, em pH próximo a 8,0, possivelmente houve produção de NiOH^+ , no entanto, em função da grande quantidade de cátions metálicos e para $7,0 < \text{pH} < 7,5$, o Ni^{+2} pode ter sido adsorvido pelos sítios ativos dos colóides do solo. Vale salientar que essa adsorção é bastante dependente da CTC, que é dada pelas cargas permanentes e temporárias no soluto e essa dependência pode ter limitado a adsorção do níquel. Deve-se destacar que o cobre pode ser também pelo óxido de ferro em condições ácidas e por argilominerais 2:1 em pH próximo a 6,5.

Analogamente às soluções de equilíbrio do cobre e níquel, o acréscimo de SB bentonítico acarretou no aumento do pH e da condutividade elétrica. Ademais, o aumento das concentrações iniciais causou decréscimo do pH e aumento da condutividade elétrica.

O pH do soluto contendo Cromo apresentou valores de pH variando de 3,07 a 4,05 para o SNL e de 6,3 a 6,9 para o SB (Figura 59). O soluto contendo Cromo apresentou condutividades elétricas variando de 210 a 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o SNL e 1149 a 3216 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o SB (Figura 60).

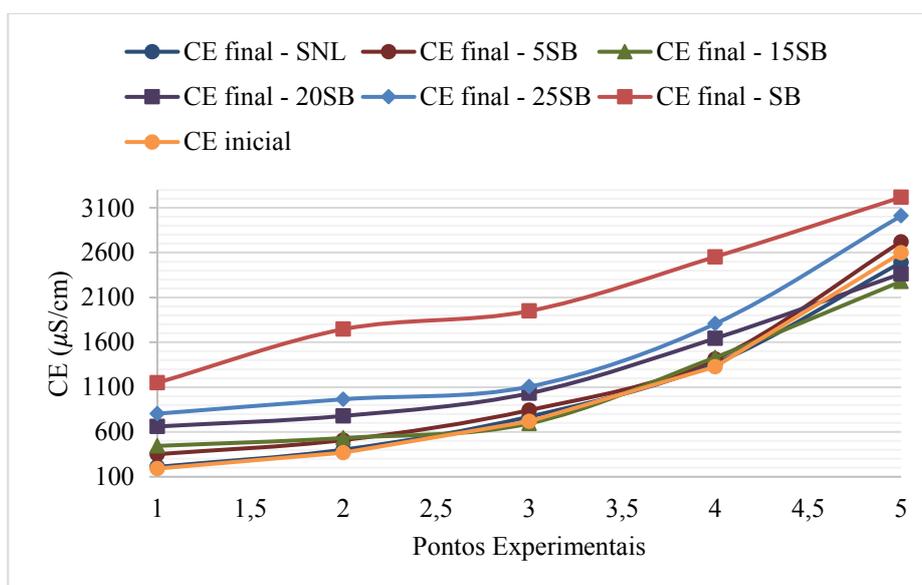
Figura 59: Variação do pH no ensaio de adsorção (Cr^{+3}) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

Nota-se que a solução de equilíbrio do níquel apresenta valores de condutividade elétrica bastante superiores aos valores obtidos para o cobre e cromo, indicando que a concentração de íons foi maior para o níquel. Conforme falado anteriormente, esses íons podem ser produtos de reações de troca iônica, hidrólise ou substituições isomórficas, que estão fortemente dependentes do pH do meio.

Figura 60: Variação da CE no ensaio de adsorção (Cr^{+3}) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos por Xu *et al.* (2020) mostraram que em solo ácido, o Cromo se apresenta na forma trocável e, conseqüentemente, haverá maior solubilidade dos metais no meio. Esse fato aponta para a fácil mobilidade do Cr^{+3} em solos ácidos, com formação de Cr^{+3} e menor toxicidade. Em contrapartida, em pH acima de 8,0 haverá formação espontânea de Cr^{+6} .

Conforme se observa na Figura 63, para baixas concentrações de Cromo nas soluções metálicas, o pH foi superior a 8,0 para o SB e para as misturas 20SB e 25SB, o que pode tornar o meio propício para a oxidação do Cr^{+3} , que dá origem ao Cr^{+6} . A conversão de Cr^{+3} em Cr^{+6} é indesejável e perigosa de uma perspectiva ambiental porque Cr^{+6} é conhecido como cancerígeno (Hausladen e Fendorf, 2017).

Vale salientar que o pH do lixiviado em aterros sanitários está intimamente ligado com as fases de biodegração dos resíduos e, portanto, a capacidade de retenção de metais pesados da camada de base com SB poderá oscilar ao longo de vida útil da célula.

De maneira geral, a partir da análise dos dados apresentados nesta seção, pode-se inferir que contaminantes contendo concentrações baixas de cátions metálicos, tais como ocorre no lixiviado, e altos teores de SB na camada de base poderão acarretar no aumento do pH do meio, o que, possivelmente, reduz a solubilidade dos metais e diminui a adsorção, além de favorecer a formação de compostos extremamente tóxicos, como o Cr^{+6} .

4.4.2 Sistemas multicomponentes

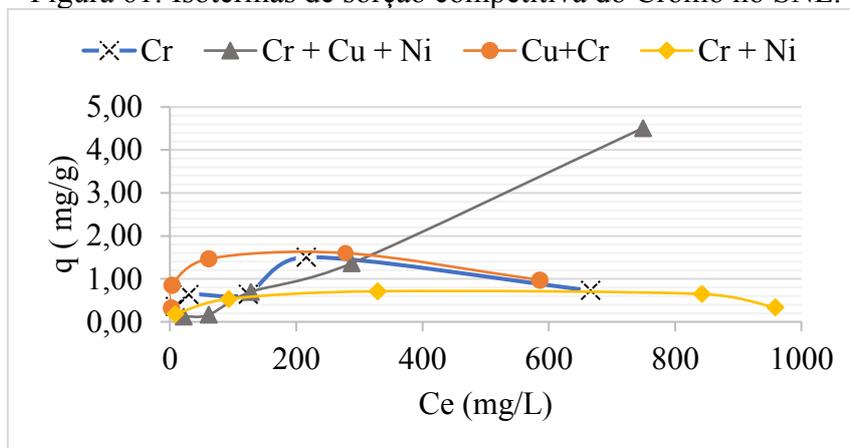
4.4.2.1 Isotermas de sorção

Após a obtenção da sequência de preferência metálica, obtida por meio da análise das isotermas de sorção e ajuste dos dados aos modelos, foi possível observar que houve uma maior sorção do Cr^{+3} em relação aos elementos Ni^{+2} e Cu^{+2} . De modo a simplificar a análise dos resultados nas soluções multicomponentes, durante a análises sistemas multicomponentes se escolheu focar a sorção do Cr^{+3} nos sistemas binários (Cr^{+3} + Ni^{+2}) e (Cr^{+3} + Cu^{+2}) e no sistema ternário (Cr^{+3} + Ni^{+2} + Cu^{+2}). Desse modo, pôde-se comparar o comportamento adsorptivo desse elemento de forma mais detalhada, considerando a presença de outros cátions metálicos.

Sendo assim, nas Figura 61 a 66 estão apresentadas as isotermas de sorção experimentais do Cr^{+3} para os sistemas ternário (Cr^{+3} + Ni^{+2} + Cu^{+2}) e binários (Cr^{+3} +

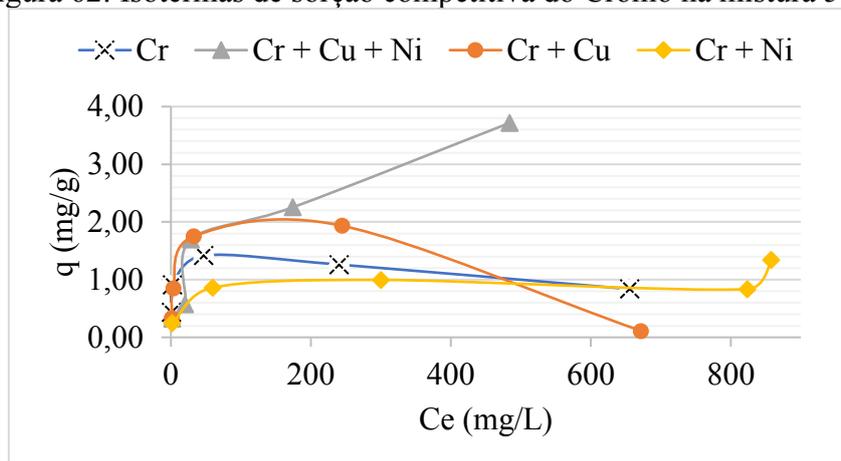
Cu^{+2} e $\text{Cr}^{+3} + \text{Ni}^{+2}$). Conforme falado anteriormente, a sorção do Cr^{+3} em soluções multi-espécie e mono-espécie foram comparadas para todos os solos e misturas analisados.

Figura 61: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no SNL.



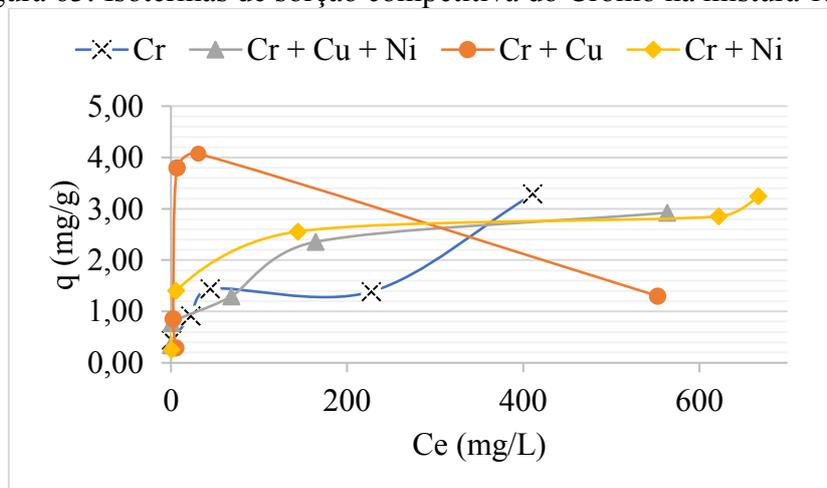
Fonte: Autor (2022).

Figura 62: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 5SB.



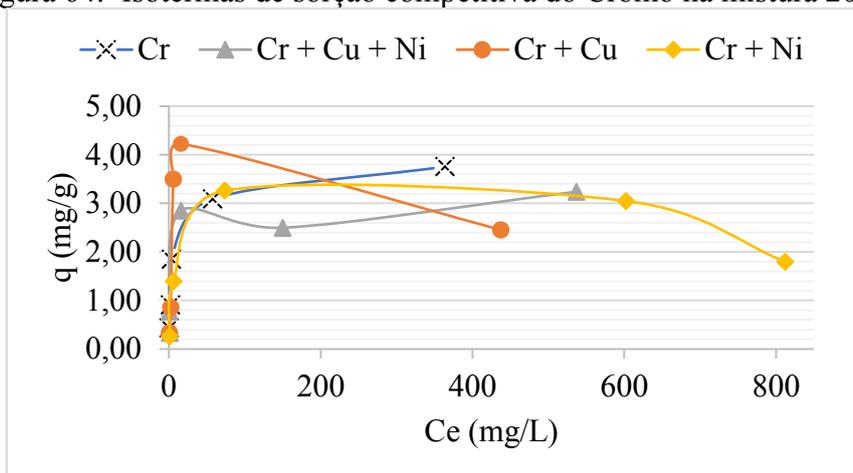
Fonte: Autor (2022).

Figura 63: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 15SB.



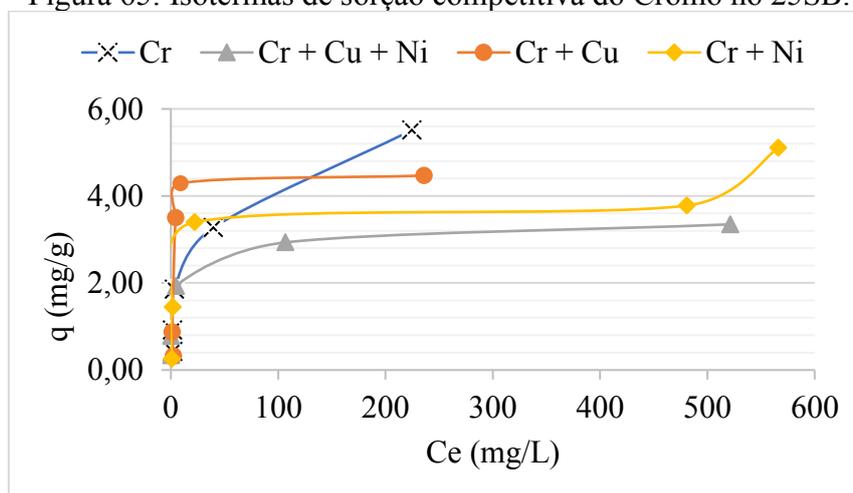
Fonte: Autor (2022).

Figura 64: Isotermas de sorção competitiva do Cromo na mistura 20SB.



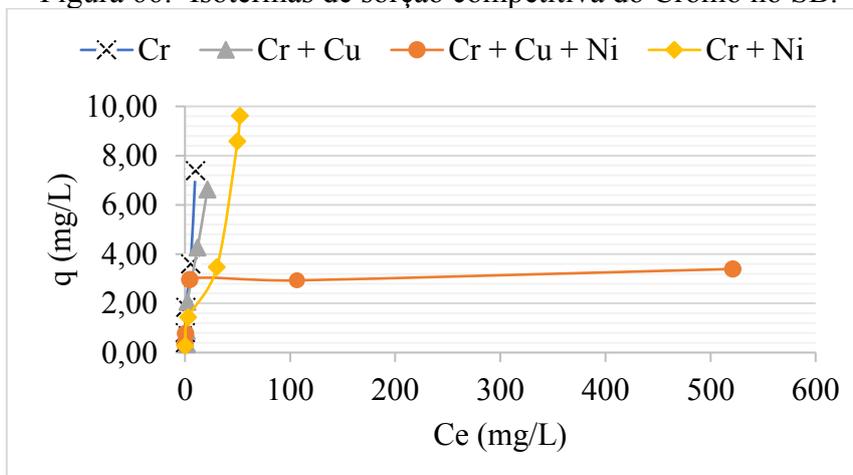
Fonte: Autor (2022).

Figura 65: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no 25SB.



Fonte: Autor (2022).

Figura 66: Isotermas de sorção competitiva do Cromo no SB.



Fonte: Autor (2022).

Torrik e Soleimani (2019) e Abdulaziz e Musayev (2017) afirmam que a análise da sorção em sistemas multicomponentes é complexa, devido à competição ocorrida no soluto e as interações entre o soluto e a superfície do material adsorvente. As interações entre os íons ocorrem nos sítios de adsorção ativos, até que possa ocorrer um equilíbrio entre as fases sólido-líquido. Isso resulta em quantidades sorvidas distintas para íons metálicos, quando em solução mono-espécie, comparativamente aos sistemas multicomponentes.

Desse modo, conforme observado nas Figuras 61 a 66, a presença de outros íons na solução modificou drasticamente o formato das isotermas de sorção e as concentrações sorvidas alcançadas para todos os solos e misturadas estudados. Esse fato também observado por diversos autores (CHATTERJEE E SIVAREDDY, 2017; MOLINA, MANQUIAN-CERDA e ESCUDEY, 2010; BOUHAMED *et al.*, 2016). A interpretação dos sistemas multicomponentes pode ser uma função de um ou de todos os seguintes parâmetros: raios iônico, eletronegatividade, pH e a disponibilidade dos sítios ativos no adsorvente.

Para o sistema ternário, a sorção máxima alcançada entre os materiais analisados variou de 2,5 mg.L⁻¹ a 4,5 mg.L⁻¹ para as mesmas concentrações molares iniciais. O SNL apresentou maiores valores de sorção máxima, indicando que na presença nos metais Cr⁺³, Cu⁺² e Ni⁺², a adsorção ocorrida pelos óxidos de Fe e Mn pode sido favorecida e, conseqüentemente, amenizado o efeito da competição química.

Chen *et al.* (2010) relatam que a adsorção em argilas é dividida em duas categorias: adsorção seletiva e adsorção não-seletiva. Adsorção não-seletiva se refere ao processo de sorção dado em virtude do efeito de forças eletrostáticas, e ocorre sem afetar os argilominerais. Em contrapartida, a adsorção seletiva pertence à adsorção química, na qual os íons metálicos dependem da adição dos sítios de adsorção na bentonita.

O Cu⁺² pode ser adsorvido especificamente em matéria orgânica, argilas e óxidos de Fe (Atanassova, 1999; Agbenin e Olojo, 2004). Esses íons são predominantemente adsorvidos através de mecanismos específicos em sítios ativos do solo, e existe uma possível predominância da influência de formação de complexos de esfera externa (interações eletrostáticas) especialmente em maior concentração.

Já o Ni⁺² reage com partículas do solo através de quimissorção e troca iônica com componentes do solo como argila, óxidos e matéria orgânica. No entanto, é válido

salientar que as interações eletrostáticas são dominadas por ligações mais fracas e de baixa energia (TILLER, NAYYAR e CLAYTON, 1979; BASTA e TABATABAI, 1992; ADHIKARI e SINGH, 2003).

As isotermas de sorção obtidas pelos experimentos em sistemas binários apresentaram uma semelhança com as isotermas em solução mono-espécie para o SNL e 5B, no entanto, para esses mesmos materiais, as isotermas de sorção em sistema ternário apresentaram maiores quantidade sorvidas de cátions metálicos. Isso pode indicar que houve predominância da adsorção não-seletiva nesses materiais, a qual não depende dos sítios ativos dos argilominerais, principalmente para os íons de Cu^{+2} . Isso corrobora com o fato do formato das isotermas de sorção para o sistema binário $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$ indicarem um processo desfavorável à medida que se acrescia mais SB.

Posto isto, a partir das análises dos resultados apresentados nesta seção, pode-se inferir que o aumento de solo bentonítico e consequente aumento no número de sítios ativos dos argilominerais, as interações eletrostáticas foram suplantadas pelas reações de maiores energias de ligações, tais como, os mecanismos de esfera interna.

4.4.2.2 Modelo de Langmuir Estendido

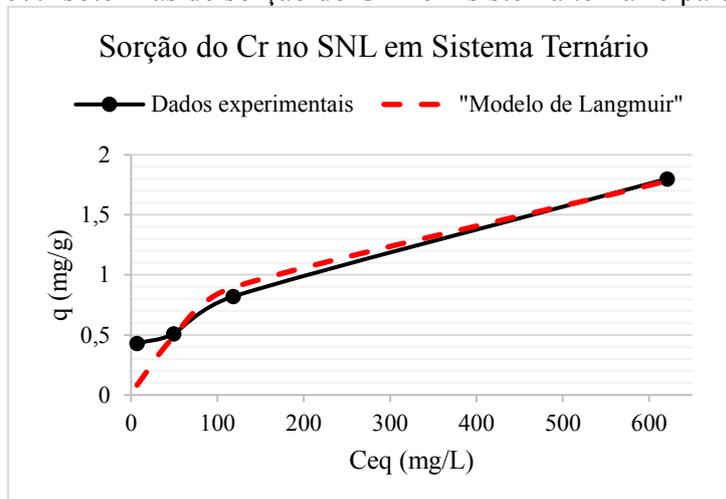
As isotermas de sorção experimentais do Cr^{+3} em sistema ternário foram inicialmente ajustadas aos seguintes modelos: Langmuir Não-Modificado, Langmuir Estendido, Langmuir Modificado, Sips Modificado e Redlich-Peterson Estendido. No entanto, considerando os indicadores estatísticos $R^2 > 0,70$ e menores valores de erro (SQR e REQM), apenas o modelo Langmuir Estendido apresentou um comportamento semelhante aos dados.

Deve-se destacar que, o modelo de Lagmuir Estendido é o único dentre os modelos analisados que considera que há uma capacidade adsortiva máxima distinta quando há competição química, enquanto os outros modelos fazem uso da consideração que os parâmetros de ajustes das equações são os mesmos da solução monoespécie, o que pode ter sido a causa da não-adequação dos demais modelos aos dados experimentais

Desse modo, o ajuste aos modelos que não apresentaram bom ajuste às isotermas de sorção experimentais do Cr^{+3} estão dispostos no Apêndice A para conferência. Por

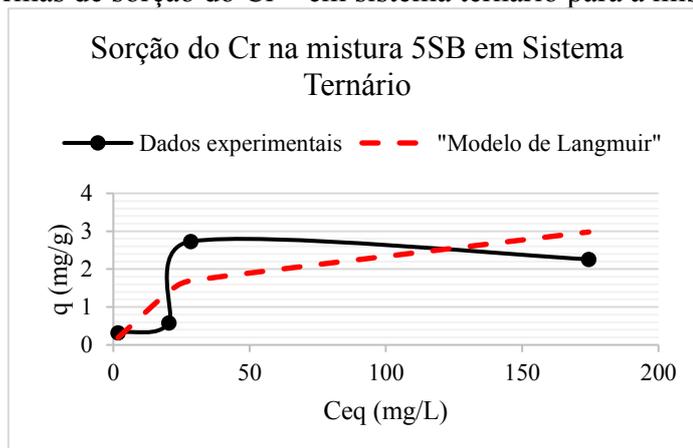
consequente, nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir do ajuste modelo de Langmuir Estendido (Figura 67 a 72 e Tabela 20).

Figura 67: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para o SNL.



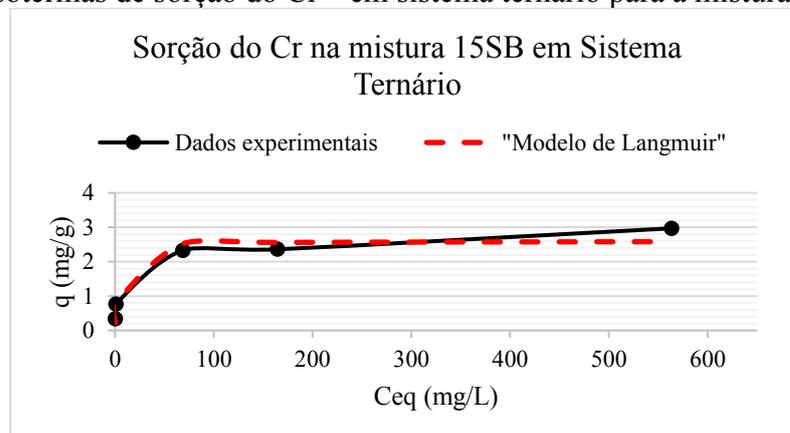
Fonte: Autor (2022).

Figura 68: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 5SB.

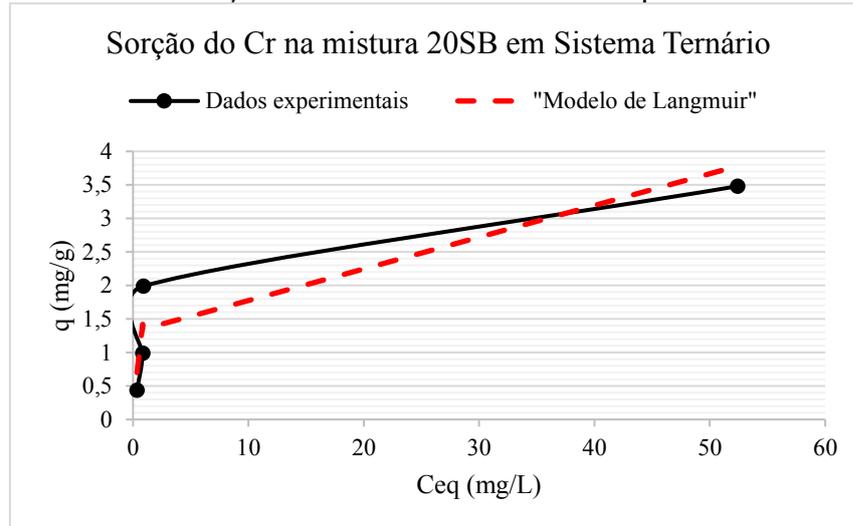


Fonte: Autor (2022).

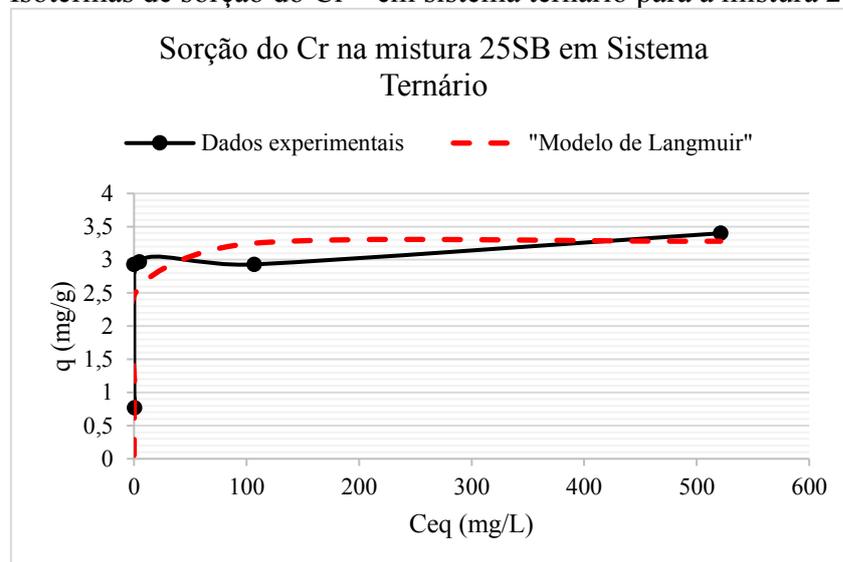
Figura 69: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 15SB.



Fonte: Autor (2022).

Figura 70: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 20SB.

Fonte: Autor (2022).

Figura 71: Isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário para a mistura 25SB.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 20: Dados do ajuste das isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário.

Solo - Elementos	Q_{mix} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	SQR	REQM
SNL - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	2,320	0,005	0,950	0,129	0,072
5SB - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	3,500	0,033	0,704	2,53	0,71
15SB - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	2,592	0,536	0,953	0,244	0,221
20SB - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	3,891	0,63	0,917	0,835	0,409
25SB - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	3,291	0,795	0,950	0,421	0,290
SB - $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$	6,309	2,020	0,919	19,205	1,960

Fonte: Autor (2022).

Considerando os maiores valores de R^2 , as isotermas das misturas e do SB se ajustaram bem ao modelo de Langmuir Estendido. De acordo com menores valores de SQR e REQM, as isotermas experimentais do SNL e das misturas 15SB, 20SB e 25SB apresentaram um menor erro em relação ao modelo.

O melhor ajuste dos pontos experimentais aos modelos de Lagmuir indicam que a adsorção dos metais pesados pelos solos analisados foi crescente até uma determinada concentração de equilíbrio, mas que tendeu a se estabilizar em um valor máximo, o que permite inferir que o solo se aproximou de sua capacidade máxima em adsorver os metais.

Os materiais que apresentaram maiores valores de adsorção máxima do Cr^{+3} foram 25SB ($Q_{\text{mix}} = 3,3 \text{ mg/g}$). e SB ($Q_{\text{mix}} = 6,3 \text{ mg/g}$). Já as menores capacidades adsortivas máximas determinadas foram para o SNL ($Q_{\text{mix}} = 2,3 \text{ mg/g}$). Esses fatos corroboram com o aumento de sítios ativos em virtude do acréscimo de SB.

O SNL e a mistura 5SB apresentaram as menores constantes de equilíbrio para o Cr^{+3} ($K_L = 0,005 \text{ L/mg}$ e $K_L = 0,033 \text{ L/mg}$). Já as maiores constantes de equilíbrio foram determinadas para os a mistura 25SB e SB ($K_L = 0,795 \text{ L/mg}$ e $K_L = 2,02 \text{ L/mg}$). Desse modo, percebe-se que os menores valores de constantes de equilíbrio foram determinados para os metais que apresentaram maior capacidade de adsorção máxima. Silva (2013) também observou esse fato nos ajustes ao modelo de Lagmuir.

Em suma, notou-se que as capacidades adsortivas máximas dos solos são relativamente similares aos valores encontrados por Pierangeli *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2013), o que possibilita inferir que o acréscimo de SB melhora o desempenho da camada de base quanto a imobilização de metais pesados.

4.4.2.3 Efeito da competição química nos sistemas binários

Neste tópico, serão apresentados os resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Estendido para os sistemas binários, tendo como foco a sorção do elemento Cr^{+3} . Sendo assim, foi possível determinar a capacidade adsortiva máxima do elemento analisado, considerando um sistema multi-componente (Q_{mix}), bem como relacionar com a capacidade adsortiva máxima em sistema mono-componente (Q_0), determinadas na seção 4.3.1.2 desta tese.

Os valores de Q_{mix}/Q_0 para o Cr^{+3} nos sistemas binários $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$ e $\text{Cr}^{+3} + \text{Ni}^{+2}$ variaram de 0,09 a 1,59 e 0,76 a 1,82, respectivamente (Tabela 21).

Tabela 21: Resultados do ajuste das isotermas ao Modelo de Langmuir Estendido.

Solo - Elementos	Q_{mix} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	SQR	REQM	Q_0 (mg/g)	Q_{mix}/Q_0
SNL - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	1,40	0,30	0,756	0,262	0,102	0,88	1,59
5SB - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	1,46	0,46	0,512	2,959	0,769	1,46	1,00
15SB - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	2,55	0,228	0,261	6,381	1,130	4,30	0,59
20SB - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	3,34	0,284	0,654	3,335	0,819	6,76	0,49
25SB - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	4,94	0,178	0,810	2,959	0,769	8,59	0,58
SB - $Cr^{+3} + Cu^{+2}$	15,01	0,036	0,956	1,206	0,491	166,67	0,09
SNL - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	0,58	0,068	0,812	0,085	0,058	0,76	0,76
5SB - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	1,20	0,048	0,928	0,066	0,115	1,27	0,94
15SB - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	2,97	0,138	0,969	0,188	0,194	2,74	1,08
20SB - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	3,74	0,092	0,999	0,008	0,004	2,54	1,47
25SB - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	4,43	0,193	0,929	1,065	0,461	2,44	1,82
SB - $Cr^{+3} + Ni^{+2}$	8,98	0,110	0,954	1,526	0,553	9,02	1,00

Fonte: Autor (2022).

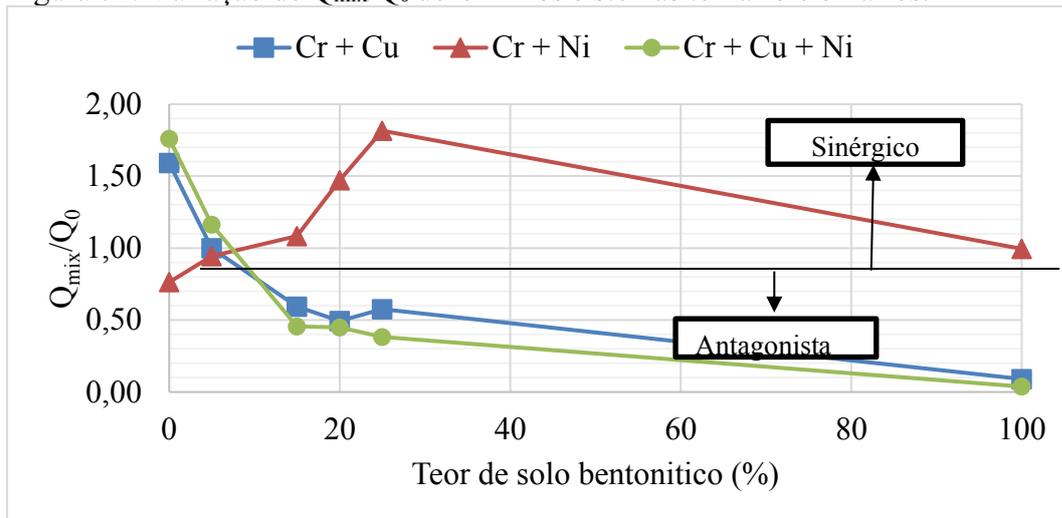
Observa-se que as isotermas de sorção do Cr^{+3} no sistema binário $Cr^{+3} + Ni^{+2}$ apresentaram comportamento similar ao modelo de Langmuir Estendido, considerando $R^2 > 0,70$. Já para o binário $Cr^{+3} + Cu^{+2}$, o modelo explicou bem o comportamento das isotermas de sorção do Cr^{+3} apenas para o SNL, 25 SB e SB.

O Cr^{+3} apresentou $Q_{mix}/Q_0 > 1,0$ no sistema $Cr^{+3} + Cu^{+2}$ para todos os materiais analisados, exceto para o SNL, apontando para o comportamento antagonista desses cátions metálicos com a adição de SB. Para a solução contendo $Cr^{+3} + Ni^{+2}$, foi possível verificar um comportamento distinto, pois nas misturas 20SB e 25SB, esses cátions apresentaram uma interação sinérgica e para os demais materiais analisados, foi possível verificar uma interação antagonista.

Observando a Figura 72, é possível analisar de forma mais clara a influência da adição do teor de SB na interação entre os cátions metálicos nos sistemas ternário e binários $Cr^{+3} + Cu^{+2}$ e $Cr^{+3} + Ni^{+2}$.

Considerando os valores de Q_{mix}/Q_0 , a competição química afetou de forma mais substancial o sistema $Cr^{+3} + Cu^{+2}$ comparativamente ao sistema $Cr^{+3} + Ni^{+2}$. Ademais, a adição de SB foi diretamente proporcional ao antagonismo dos cátions no sistema $Cr^{+3} + Cu^{+2}$. Esse comportamento pode ser justificado pela predominância de processos de adsorção não-seletiva, comumente ocorridos para o Cu^{+2} . Esse fato foi elucidado anteriormente na seção 4.4.2.1 desta tese, e, portanto, corrobora com o comportamento das isotermas experimentais obtidas.

Figura 72: Variação de Q_{mix}/Q_0 do Cr^{+3} nos sistemas ternário e binários.



Fonte: Autor (2022).

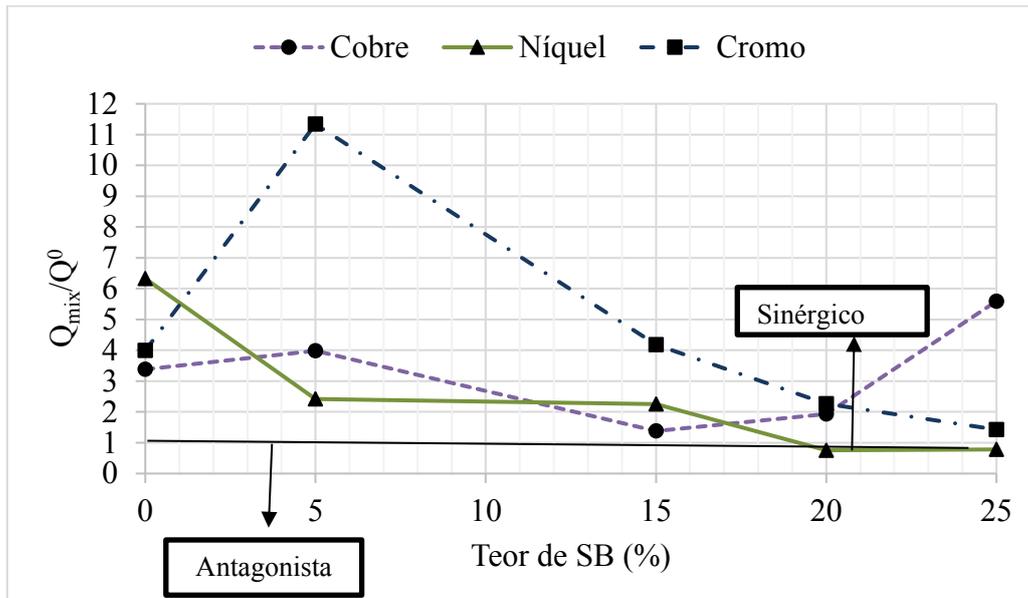
4.4.2.4 Efeito da competição química no sistema ternário

A relação entre as capacidades adsorptivas máximas em sistemas mono-componentes e multicomponente é um indicativo claro do efeito da competição química entre os íons (Bouhamed *et al.*, 2015). Os efeitos de interferência mútua de íons metálicos na adsorção foram investigados usando razões Q_{mix}/Q_0 , onde Q_{mix} e Q_0 , indicam a capacidade de adsorção máxima em equilíbrio em sistemas simples e ternários, respectivamente.

O valor de Q_{mix}/Q_0 indicará se o efeito da mistura de metais em uma solução é sinérgico ($Q_{\text{mix}}/Q_0 > 1$), sem rede de interação ($Q_{\text{mix}}/Q_0 = 1$) ou antagonista ($Q_{\text{mix}}/Q_0 < 1$) (Mahamadi e Nharingo 2010).

Os valores Q_{mix}/Q_0 de Cobre e Cromo no sistema ternário variaram de 1,38 a 5,59 e 1,43 a 11,34, respectivamente (Figura 73). Já o Níquel, apresentou valores de valores Q_{mix}/Q_0 de 6,33 a 1,38 para o SNL e para 5SB, 15SB. As misturas 20SB e 25SB apresentaram uma Q_{mix}/Q_0 de 0,90. Desta forma, todos os valores foram maiores que 1, o que implica que a adsorção de íons metálicos foi intensificada pela presença de outros metais na solução, exceto para as misturas 20SB e 25SB para o Níquel.

Figura 73: Variação de Q_{mix}/Q_0 em sistema ternário para os solos e metais estudados.



Fonte: Autor (2022).

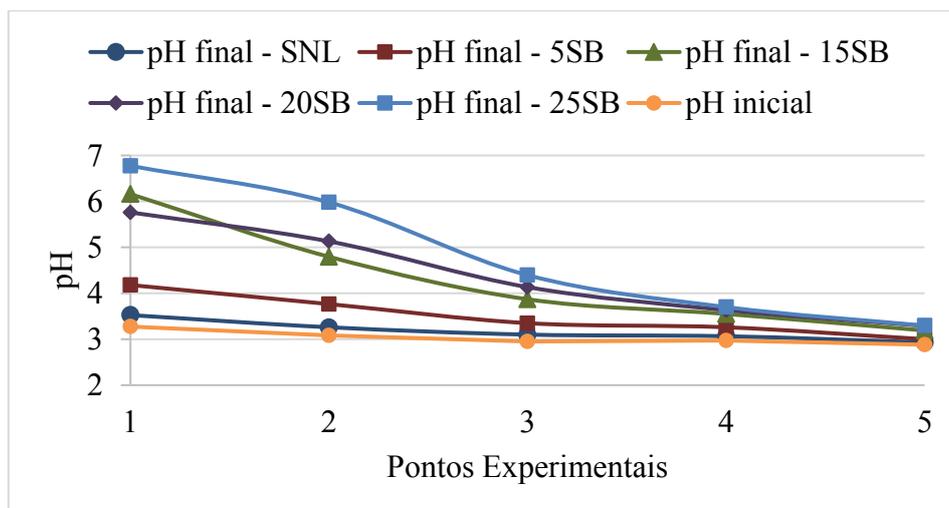
Considerando os valores de Q_{mix}/Q_0 a adsorção em sistema multicomponente apresentou a seguinte sequência de preferência: Cromo > Cobre > Níquel. Com isso, a competição dos íons não afetou na preferência pelo Cromo, pois foi obtida a mesma sequência de adsorção obtida no sistema mono-componente.

4.4.2.5 Fatores interferentes na sorção competitiva

Uma das possíveis causas para o acréscimo das capacidades adsorptivas máximas no sistema multicomponente foi a faixa do pH da solução de equilíbrio que se manteve abaixo de 7,0 para todos os solos estudados (Figura 74), acarretando em maximização da solubilidade dos cátions metálicos e maior disponibilização destes no meio.

No sistema ternário, o acréscimo de SB bentonítico culminou no aumento do pH e da condutividade elétrica da solução de equilíbrio do cobre, níquel e cromo, tal como ocorreu no sistema monocomponente. Também de modo análogo ao comportamento da solução de equilíbrio monocomponente, para as concentrações iniciais de 0,79 a 12,62 mol/L, houve uma relação diretamente proporcional entre as concentrações e o aumento da acidez.

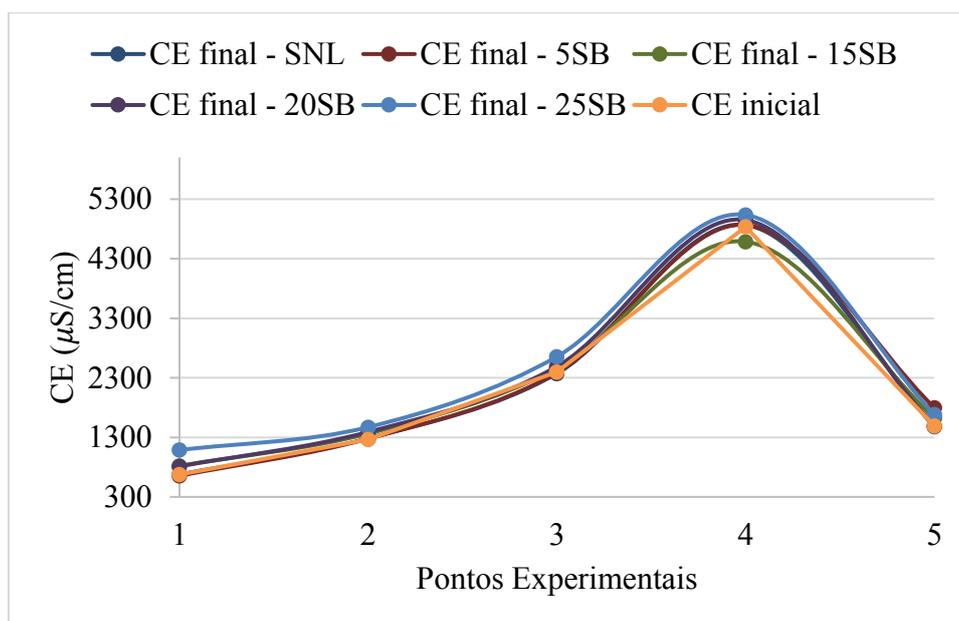
Figura 74: Variação do pH no ensaio de adsorção ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

No entanto, a condutividade elétrica da solução de equilíbrio do sistema ternário apresentou um comportamento distinto da solução ternária, pois a partir da concentração inicial de 400 mg.L^{-1} , condutividade elétrica passou a reduzir, variando de 5035 para $1683 \mu\text{S/cm}$ (Figura 75). Esse comportamento indica a menor concentração de íons na solução de equilíbrio, o que pode ter sido causado pelo incremento da competição química, causando redução das reações de troca iônica e substituições isomórficas.

Figura 75: Variação da CE no ensaio de adsorção ($\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) para os solos e misturas estudados.



Fonte: Autor (2022).

De forma geral, têm-se que em concentrações baixas de contaminantes contendo cátions metálicos em competição química, o uso de solos ácidos ($\text{pH} > 7,0$) intensifica a adsorção, pois aumenta solubilidade destes no meio e torna o meio propício para a adsorção pelos óxidos.

Para teores altos de SB (acima de 20%), a basicidade da mistura poderá causar uma redução da adsorção dos cátions metálicos, o que pode prejudicar o processo de retenção de contaminantes da camada de base.

Os resultados obtidos indicam que adsorção foi promovida no sistema ternário (Cobre + Cromo + Níquel), e esses cátions metálicos apresentaram uma interação sinérgica em misturas contendo até 20% de SB. Desta forma, a competição química possivelmente não afetará o desempenho da camada de base em aterros sanitários quanto à retenção de metais potencialmente tóxicos, desde que sejam utilizadas misturas que contenham teores de SB inferiores a 25%.

4.5 ENSAIOS DE DIFUSÃO

4.5.1 Análise Geral dos Experimentos

Na Tabela 22 constam as características geotécnicas obtidas após a moldagem dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de difusão.

Tabela 22: Características geotécnicas dos corpos-de-provas no ensaio de difusão.

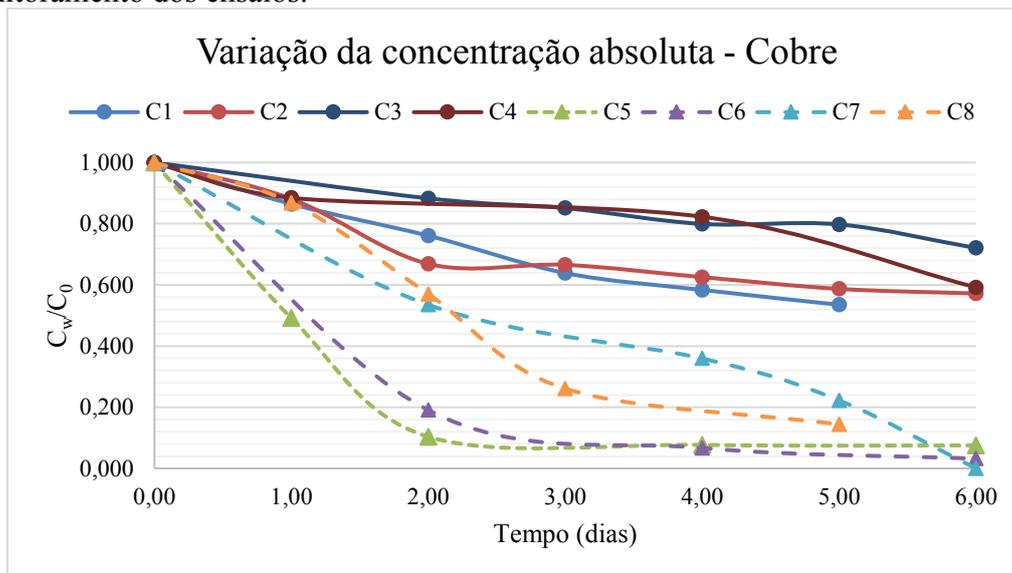
Ensaio	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
γ (kN/m ³)	1,75	1,36	1,75	1,67	1,67	1,75	1,67	1,75
w (%)	25,00	5,20	22,00	0,80	5,00	24,50	22,10	1,00
γ_d (kN/m ³)	14,0	12,9	14,3	16,6	15,9	14,1	13,7	17,3
γ_s (kN/m ³)	24,0	24,0	26,5	26,5	24,0	24,0	26,5	26,5
e	0,71	0,86	0,85	0,60	0,51	0,71	0,94	0,53
n	0,42	0,46	0,46	0,37	0,34	0,41	0,48	0,35
$\gamma_{d,max}$ (kN/m ³)	17,5	17,5	18,9	18,9	17,5	17,5	18,9	18,9
w _{ot} (%)	14,90	14,90	10,50	10,50	14,90	14,90	10,50	10,50
GC (%)	77,0	84,0	76,0	88,0	72,0	88,0	71,0	86,0
Δw (%)	10,10	-9,70	11,50	-9,70	-9,90	9,60	11,60	-9,50

Fonte: Autor (2022).

γ_d : peso específico aparente seco; w: umidade; G.C.: grau de compactação; e: índice de vazios; n: porosidade; Δw : variação da umidade. C1 a C8 são os ensaios realizados, detalhados na metodologia.

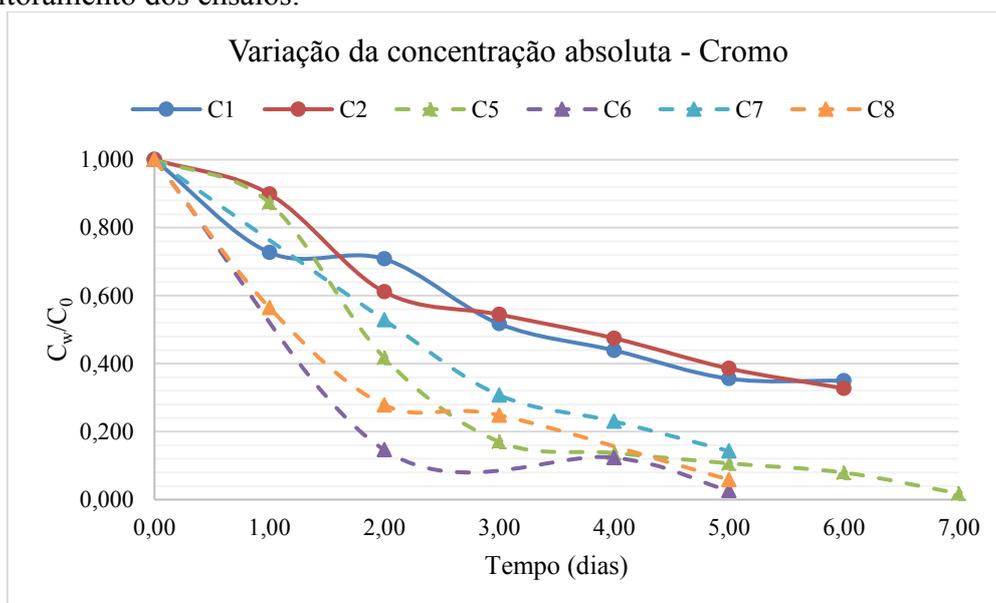
A variação da concentração absoluta (C_w/C_0) dos elementos Cu^{+2} , Cr^{+3} e Ni^{+2} no reservatório ao longo do tempo encontram-se apresentadas nas Figuras 76, 77 e 78. Note-se que as linhas tracejadas e cheias se referem, aos ensaios com concentrações 12,62 mol/L e 0,79 mol/L, respectivamente.

Figura 76: Concentrações de cobre no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.



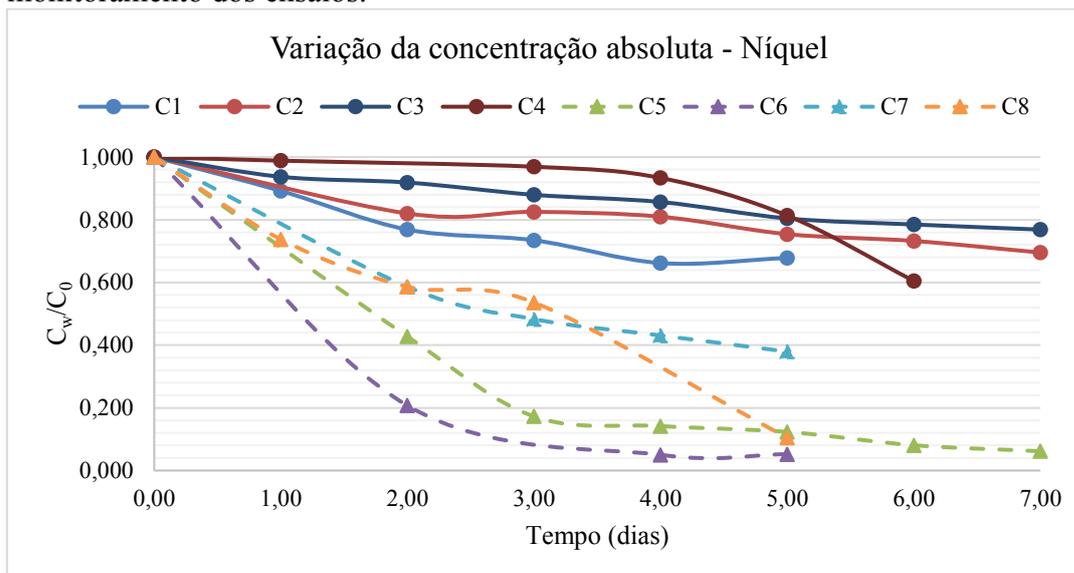
Fonte: Autor (2022).

Figura 77: Concentrações de Cromo no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.



Fonte: Autor (2022).

Figura 78: Concentrações de Níquel no reservatório em função do tempo de monitoramento dos ensaios.



Fonte: Autor (2022).

Observa-se que os ensaios realizados com maiores concentrações molares (C4 a C8) tiveram uma redução mais rápida, bem como, alcançaram menores concentrações absolutas (C_w/C_0). As misturas estudadas apresentaram menores valores de C_w/C_0 de acordo com a sequência: $Cr^{+3} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$, indicando que o Cr^{+3} teve uma maior atenuação em relação aos demais metais presentes no sistema ternário. Tal fato corrobora com os resultados obtidos com os ensaios de adsorção no item 4.4.1.6, os quais apontaram para a mesma sequência de preferência ($Cr^{+3} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$). Deve-se destacar que, ensaios C3 e C4 não tiveram seus resultados apresentados para o Cr^{+3} em virtude da ocorrência de dessorção.

Para todos os ensaios, foi possível notar que até as 48 horas ocorreu uma redução significativa da concentração inicial dos elementos na solução e, posteriormente, as concentrações absolutas tenderem a uma estabilização.

A remoção do Cu^{+2} apresentou uma oscilação de dados dentro de uma faixa de 0,17 a 80,94%. O Ni^{+2} apresentou uma amplitude em sua remoção semelhante, com uma faixa de variação de 1,84% a 79,23%. Deve-se destacar que, os limites mínimo e máximo foram obtidos nos ensaios C6 e C3, respectivamente.

Por fim, o Cr^{+3} teve uma atenuação levemente superior comparativamente aos demais metais analisados, com concentrações absolutas variando de 0,01 a 0,35, e remoções mínima e máxima de 0,61% e 85,37%, respectivamente.

4.5.2 Coeficientes de Difusão e Tortuosidade Aparente

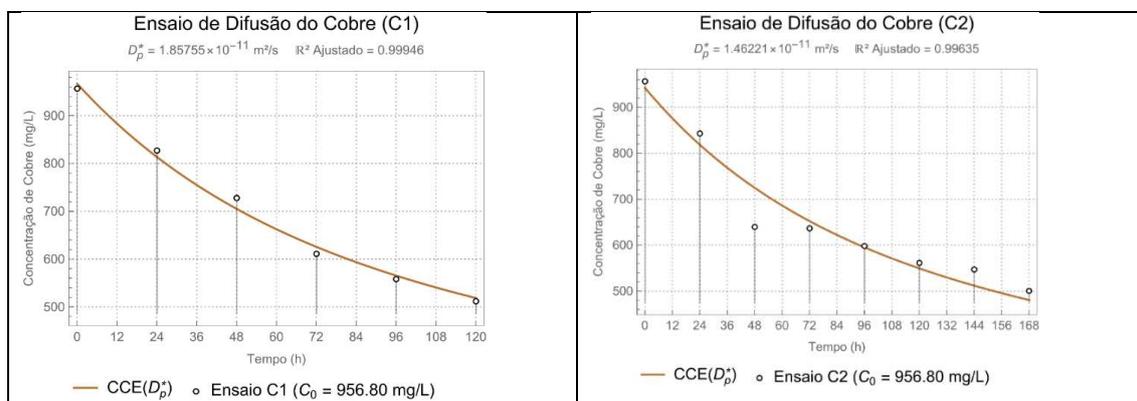
Valores de D_0 dos principais íons presentes em águas subterrâneas encontram-se no intervalo de 7×10^{-10} a 2×10^{-9} m²/s a 25°C (SHACKELFORD, 2014). Sendo assim, associando os valores de tortuosidade com os de coeficiente de difusão dos principais íons em solução aquosa, é de se esperar que valores de coeficiente de difusão em meios porosos (D_p^*) variem de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s a 25°C, podendo atingir, para bentonitas compactadas, valores ainda menores segundo Shackelford (2014).

Os resultados obtidos para D_p^* e tortuosidade (τ_a) para os elementos Cu^{+2} , Cr^{+3} e Ni^{+2} foram determinados a partir do ajuste dos dados experimentais à solução semi-analítica da CCE, e estão detalhados nos próximos itens.

4.5.2.1 Cobre

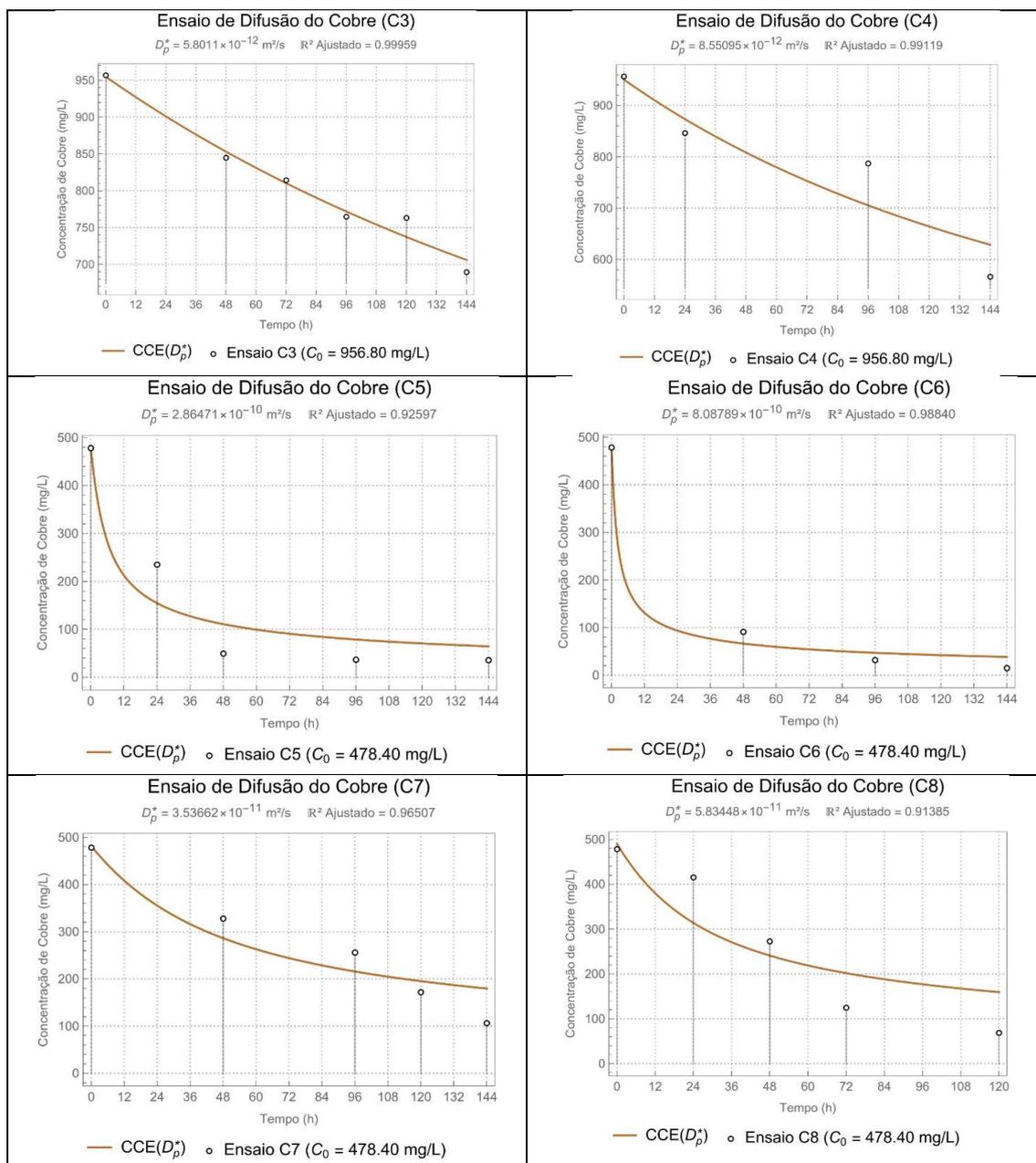
Os resultados do D_p^* para o Cu^{+2} variaram de $5,80 \cdot 10^{-12}$ a $8,09 \cdot 10^{-10}$ m²/s, conforme observado na Figura 79 e na Tabela 24. O R^2 determinado por meio dos ajustes dos dados experimentais à solução semi-analítica variou de 0,914 a 0,999. Logo, pode-se inferir o comportamento dos resultados experimentais obtidos foi bastante semelhante à equação da CCE.

Figura 79: Resultados experimentais da concentração de Cu^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.



Fonte: Autor (2022).

Figura 80: Resultados experimentais da concentração de Cu^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE (continuação).



Fonte: Autor (2022).

Nota-se que para as mesmas concentrações iniciais, os resultados foram similares, fato que era esperado e relatado por Gurjão (2005). Os menores coeficientes de difusão determinados foram obtidos para os ensaios C3 e C4, que saíram da faixa relatada por Shackelford (2014), que é de 10^{-11} a 10^{-9} m^2/s . Possivelmente, esse comportamento deveu-se a influência de outros mecanismos e/ou reações, tais como, a redução do pH.

Anteriormente, no item 4.3.1.4 desta tese, foi apresentada a variação do pH da solução ternária após o ensaio de equilíbrio em lote para os solos e misturadas analisados. Sendo assim, foi possível constatar que, para a mistura 5SB e concentração molar do

soluto de 800 mol/L para cada íon metálico, o pH chegou a 3,2, o que pode ter sido promovida outros mecanismos químicos que predominaram sobre a difusão, tais como, a reação com óxido de ferro presente no solo e oxidação do Cobre, tal como relatado na Equação 35 desta tese.

Tabela 24: Valores de D_p^* , τ_a , R^2 obtidos a partir do ajuste à solução da CCE para o Cu^{+2} .

Ensaio	Teor de Bentonita (%)	Umidade de moldagem	C_0 (mol/L)	D_p^* (m^2/s)	τ_a	R^2
C1	25	$w_{ot}-10\%$	956,8	$1,88 \cdot 10^{-11}$	0,0256	0,999
C2	25	$w_{ot}+10\%$	956,8	$1,46 \cdot 10^{-11}$	0,0199	0,993
C3	5	$w_{ot}-10\%$	956,8	$5,80 \cdot 10^{-12}$	0,0079	0,999
C4	5	$w_{ot}+10\%$	956,8	$8,55 \cdot 10^{-12}$	0,0117	0,992
C5	25	$w_{ot}-10\%$	478,4	$2,86 \cdot 10^{-10}$	0,3902	0,926
C6	25	$w_{ot}+10\%$	478,4	$8,09 \cdot 10^{-10}$	1,1037	0,988
C7	5	$w_{ot}-10\%$	478,4	$3,54 \cdot 10^{-11}$	0,0483	0,965
C8	5	$w_{ot}+10\%$	478,4	$5,83 \cdot 10^{-11}$	0,0795	0,914

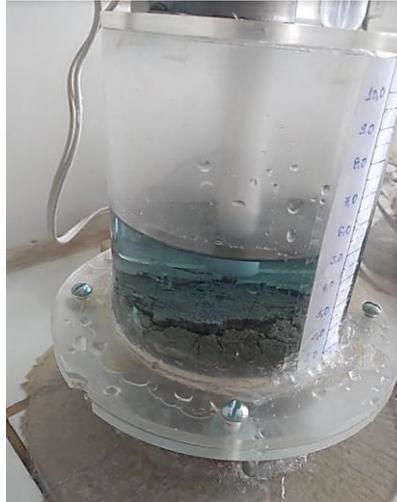
Fonte: Autor (2022).

De modo geral, observa-se que a umidade de compactação não afetou substancialmente no coeficiente de difusão do Cu^{+2} . Esse comportamento foi semelhante ao obtido nos estudos de Boscov (1997), que analisou a influência do grau de compactação nos mecanismos de transporte de contaminantes, tais como, a difusão.

Os coeficientes de tortuosidade explicam a relação entre coeficientes de difusão do contaminante em água (D_0) e do contaminante em meio poroso (D^*). Desse modo, segundo Freeze e Cherry (1979), o fator de tortuosidade aparente pode variar no intervalo $0 < \tau_a \leq 1,0$, sendo o limite superior encontrado em caso do coeficiente de difusão em meio poroso ser igual ao coeficiente de difusão em solução livre. Logo, observa-se que os valores obtidos para τ_a estiveram dentro da faixa esperada, variando de 0,0079 a 0,3902, exceto para o ensaio C6.

O ensaio C6 (25% de SB; $C_0 = 478,4$ mg/L; $w_{ot} + 10\%$) apresentou uma $\tau_a = 1,11$ (acima de 1,0), o que pode ter se dado pela ocorrência de fissuras e trincas a partir do 2º dia de monitoramento (Figura 80), as quais podem ter formado um caminho preferencial para a passagem do contaminante.

Figura 81: Ocorrência de fissuras no ensaio C6 (25% de SB; $C_0 = 478,4 \text{ mg/L}$; $w_{ot} + 10\%$).



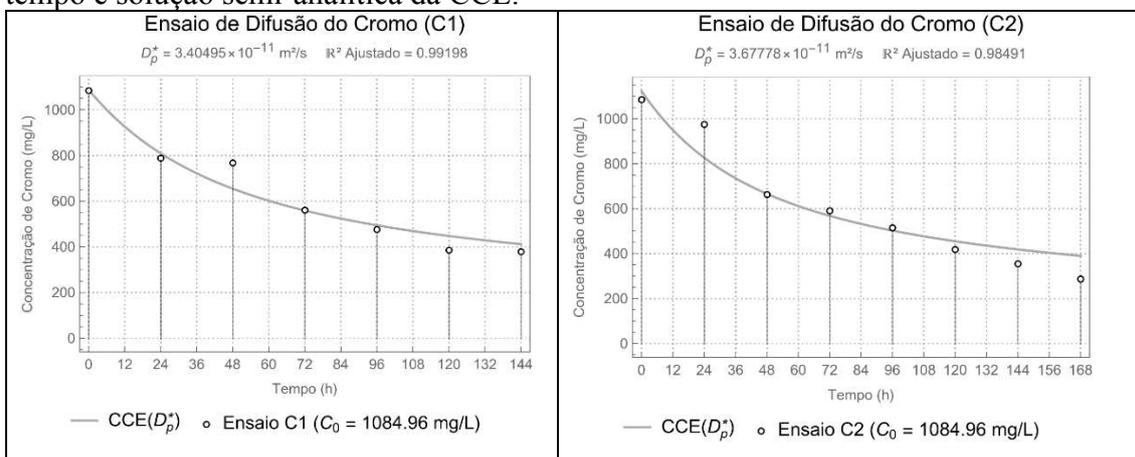
Fonte: Autor (2022).

Esse mesmo comportamento foi observado nos estudos de Santos (2020) e Costa (2021), que explicaram que as fissuras facilitam o fluxo dos metais pelo transporte difusivo, uma vez que promove um maior distanciamento dos grãos de solo e, conseqüentemente, alteram a tortuosidade do meio poroso.

4.5.2.2 Cromo

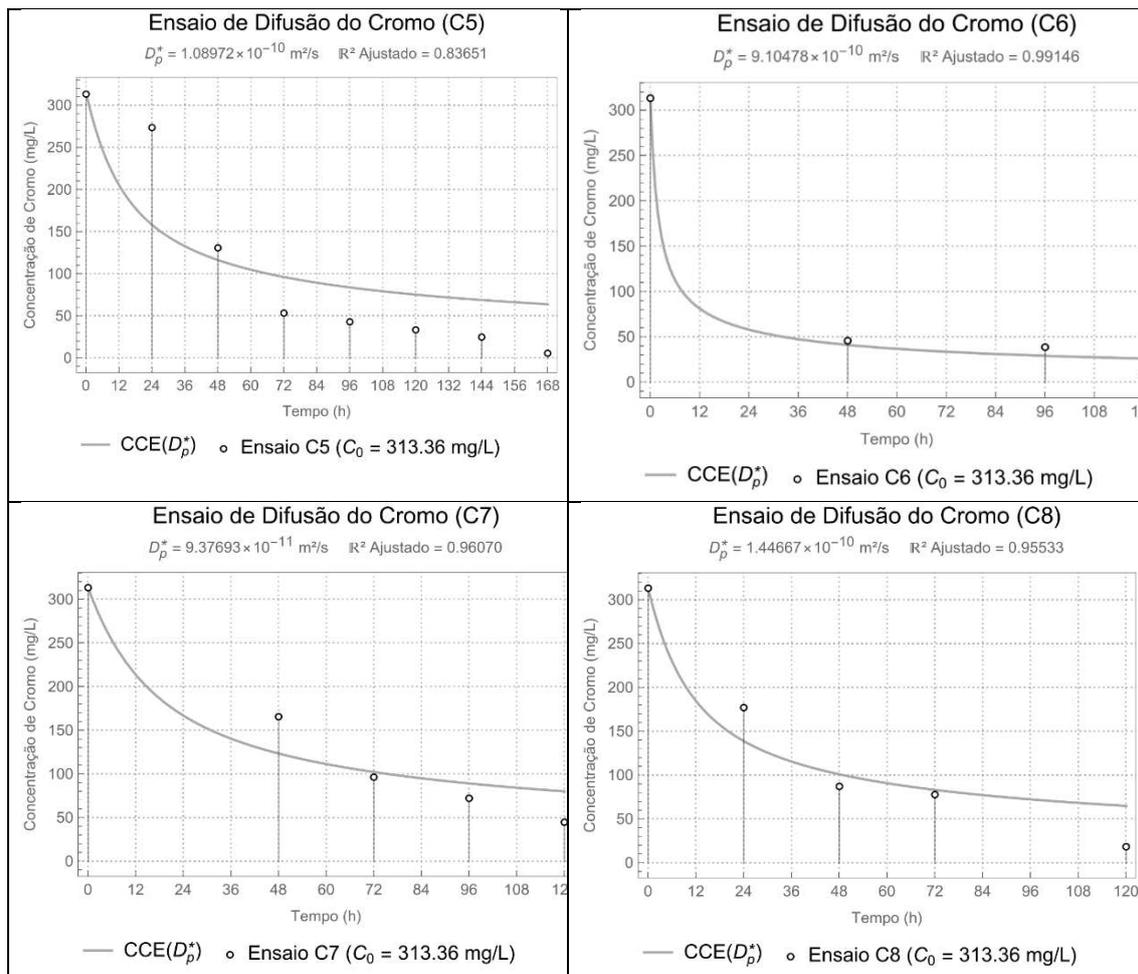
Os resultados do D_p^* para o Cr^{+3} variaram de $3,40 \cdot 10^{-11}$ a $9,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, conforme observado na Figura 81 e na Tabela 25.

Figura 82: Resultados experimentais da concentração de Cr^{+3} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.



Fonte: Autor (2022).

Figura 83: Resultados experimentais da concentração de Cr^{+3} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE (continuação).



Fonte: Autor (2022).

Tabela 25: Valores de D_p^* , τ_a , R^2 obtidos a partir do ajuste à solução da CCE para o Cr^{+3} .

Ensaio	Teor de Bentonita (%)	Umidade de moldagem	C_0 (mol/L)	D_p^* (m^2/s)	τ_a	R^2
1	25	$w_{ot-10\%}$	1084,96	$3,40 \cdot 10^{-11}$	0,0572	0,992
2	25	$w_{ot+10\%}$	1084,96	$3,68 \cdot 10^{-11}$	0,0620	0,985
5	25	$w_{ot-10\%}$	313,36	$1,09 \cdot 10^{-10}$	0,0620	0,985
6	25	$w_{ot+10\%}$	313,36	$9,10 \cdot 10^{-10}$	1,5320	0,991
7	5	$w_{ot-10\%}$	313,36	$9,38 \cdot 10^{-11}$	0,1579	0,961
8	5	$w_{ot+10\%}$	313,36	$1,45 \cdot 10^{-10}$	0,2441	0,955

Fonte: Autor (2022).

O R^2 determinado por meio dos ajustes dos dados experimentais à solução semi-analítica variou de 0,955 a 0,999. Logo, pode-se inferir o comportamento dos resultados

experimentais obtidos foi bastante semelhante à equação da CCE, tal como também ocorreu com o elemento Cu^{+2} .

Cabe salientar que, os ensaios C3 (5% de SB; $C_0 = 1084,96 \text{ mg/L}$ e $w_{ot} + 10\%$) e C4 (5% de SB; $C_0 = 1084,96 \text{ mg/L}$ e $w_{ot} -10\%$) e não tiveram seus resultados apresentados, pois tiveram concentrações finais superiores à concentração inicial e, portanto, ocorreu dessorção.

Um dos possíveis motivos para a ocorrência da dessorção nos ensaios C3 e C4 pode ter sido a competição dos íons H^+ com os cátions Cr^{+3} , pois, de acordo com Drever (1997), para baixo valor de pH do meio, a adsorção dos cátions metálicos é mínima. Ainda, segundo Elyahyaoui *et al.* (2017), o Cr^{+3} tem sua adsorção maximizada apenas em pH próximo a 6,0, fato que não foi observado na solução ternária quando em contato com a mistura 5SB e em alta concentração inicial de soluto (Figura 63).

O intervalo obtido para os valores de D_p^* para o Cr^{+3} teve uma maior semelhança com a faixa trazida na literatura científica quando se compara com os resultados obtidos para o Cu^{+2} . Sendo assim, possivelmente outras reações interferiram menos na difusão do Cr^{+3} , e favoreceram o fluxo de massa do íon metálico para o líquido intersticial presente do corpo-de-prova. Costa (2021) cita que além da difusão, esses ensaios sofrem efeitos da sorção da tortuosidade do solo, embora a solução da CCE apresenta uma boa aplicabilidade aos dados.

Ademais, a difusão do Cr^{+3} pode ter sido promovida em virtude da maior afinidade química desse elemento com as misturas analisadas, conforme comprovado anteriormente na determinação das capacidades adsorptivas máximas de cada elemento em sistema ternário (Figura 64).

Por fim, têm-se que a τ_a apresentou resultados dentro da faixa esperada, variando de 0,0572 a 0,2441, exceto para o ensaio C6 (25% de SB; $C_0 = 478,4 \text{ mg/L}$; $w_{ot} + 10\%$), que apresentou uma tortuosidade aparente superior a 1,0 ($\tau_a = 1,5320$), fato também foi observado para o elemento Cu^{+2} e, portanto, pode ser justificado pela formação de fissuras no corpo-de-prova no referido ensaio.

4.5.2.3 Níquel

O Ni^{+2} apresentou valores de D_p^* variando entre $4,20 \cdot 10^{-12}$ a $7,50 \cdot 10^{-10}$ m^2/s (Figura 82 e Tabela 26), estando todos esses valores abaixo do coeficiente de difusão do Ni^{+2} em solução livre (D_0), que é de $6,79 \cdot 10^{-10}$ m^2/s (Li e Gregory, 1974). Nota-se que os intervalos de variação para o coeficiente de difusão efetivo do solo para os elementos Cu^{+2} e Ni^{+2} foram bastante semelhantes e, diferentemente do Cr^{+3} , não ocorreu dessorção em nenhum dos ensaios realizados.

Figura 84: Resultados experimentais da concentração de Ni^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE.

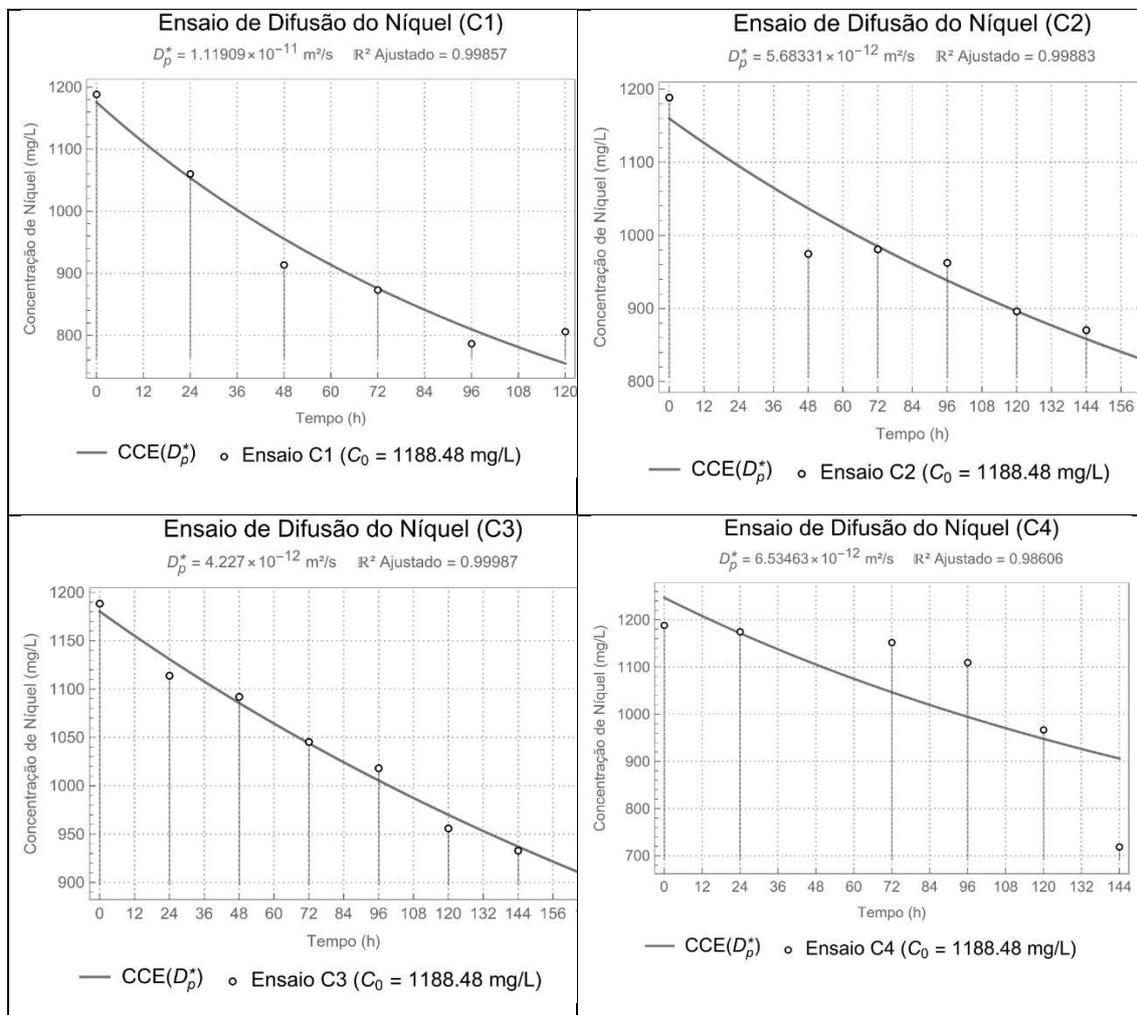
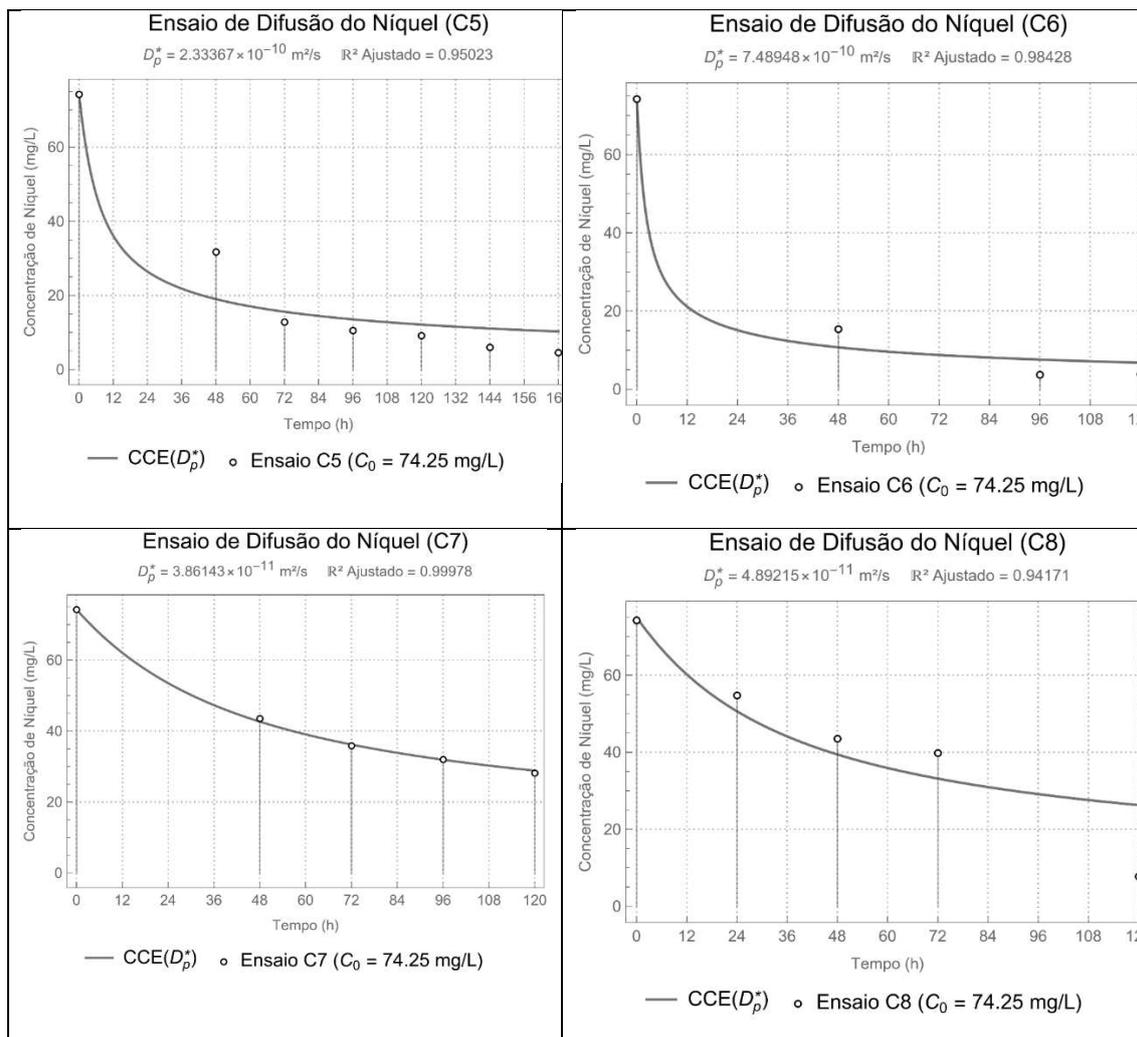


Figura 85: Resultados experimentais da concentração de Ni^{+2} no reservatório ao longo do tempo e solução semi-analítica da CCE (continuação).



Fonte: Autor (2022).

Tabela 26: Valores de D_p^* , τ_a , R^2 obtidos a partir do ajuste à solução da CCE para o Ni^{+2} .

Ensaio	Teor de Bentonita (%)	Umidade de moldagem	C_0 (mg/L)	D_p^* (m^2/s)	τ_a	R^2
1	25	$w_{ot}-10\%$	1188,48	$1,12 \cdot 10^{-11}$	0,0165	0,9986
2	25	$w_{ot}+10\%$	1188,48	$5,68 \cdot 10^{-12}$	0,0084	0,9988
3	5	$w_{ot}-10\%$	1188,48	$4,30 \cdot 10^{-12}$	0,0096	0,9999
4	5	$w_{ot}+10\%$	1188,48	$6,53 \cdot 10^{-12}$	0,9617	0,9861
5	25	$w_{ot}-10\%$	74,25	$7,50 \cdot 10^{-10}$	0,3432	0,9502
6	25	$w_{ot}+10\%$	74,25	$3,67 \cdot 10^{-10}$	0,5405	0,9843
7	5	$w_{ot}-10\%$	74,25	$3,86 \cdot 10^{-11}$	0,0541	0,8776
8	5	$w_{ot}+10\%$	74,25	$4,89 \cdot 10^{-11}$	0,0720	0,9417

Fonte: Autor (2022).

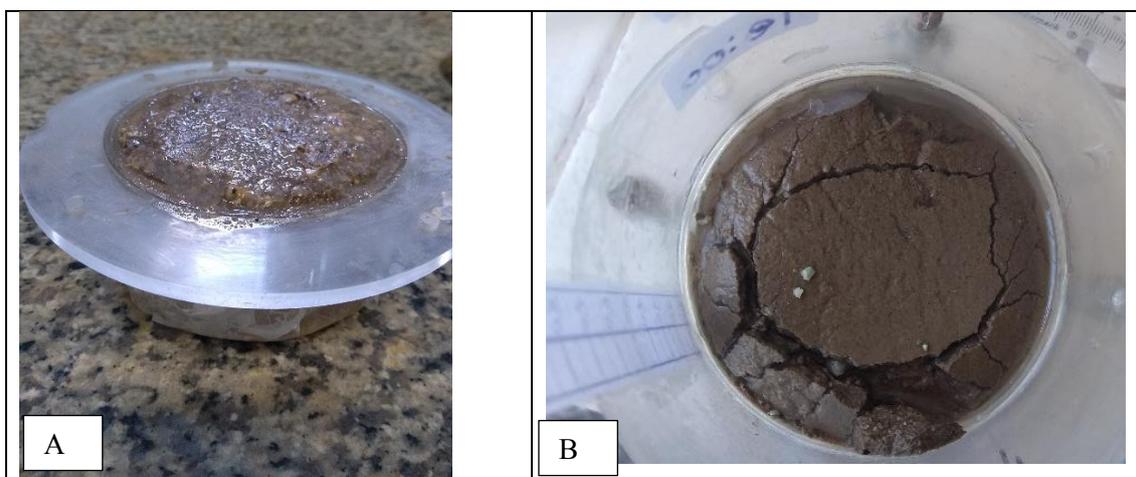
Percebe-se que a concentração inicial do Ni^{+2} foi o fator que interferiu mais significativamente no coeficiente de difusão efetivo do solo, conforme se observa na Tabela 27. Basicamente, a maior concentração inicial resultou em menores valores de D_p^* e *vice e versa*. Isso significa que o fluxo de massa do Ni^{+2} da solução contaminante para o líquido intersticial do corpo-de-prova foi mais lento para a maior concentração inicial utilizada. Desse modo, para a concentração inicial maior há um maior gradiente químico e, conseqüentemente, é necessário um maior tempo para estabelecimento do equilíbrio entre os dois meios.

O R^2 variou numa faixa que vai de 0,877 a 0,999, o que permite afirmar que a solução semi-analítica da CCE e os dados experimentais obtidos a partir dos ensaios tiveram comportamentos semelhantes para o Ni^{+2} e os demais metais analisados, o que reforça a aplicabilidade da solução supracitada para estudos semelhantes.

Por fim, nota-se que o fator de tortuosidade aparente variou no intervalo $0 < \tau_a \leq 1,0$, no entanto, para C4 (5% de SB; $C_0 = 1188,48 \text{ mg/L}$; $w_{ot} + 10\%$), o valor de τ_a foi muito próximo de 1,0.

No referido ensaio, se observou a expansão do corpo-de-prova logo após a moldagem (Figura 84-A) e, posteriormente à finalização do ensaio de difusão, notou a formação de trincas e fissuras (Figura 84-B). Desse modo, a expansão e formação de trincas/ fissuras podem-se ter interferido na tortuosidade do meio poroso e, conseqüentemente, no transporte difusivo.

Figura 86: Detalhes do ensaio C4. A) Detalhes da expansão no ensaio C4; B) Ocorrência de fissuras e trincas após o ensaio de difusão.



Fonte: Autor (2022).

A ocorrência de fissuras e trincas nos corpos-de-provas também foram relatados nos estudos de Santos (2020) e Costa (2021) que realizaram ensaios de difusão com misturas de SB e SNL, assim como nessa pesquisa.

Costa (2019) também observou a formação de trincas durante a realização de ensaios de permeabilidade a lixiviado com misturas dos mesmos solos analisados nesse estudo. 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.

Fang e Daniels (2017) 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.

Costa (2019) destaca que a utilização de uma camada de solo com adição excessiva de um material altamente expansivo, a, pode acarretar o surgimento de fissuras ao longo da camada, fazendo com que essa camada perca a sua funcionalidade e gere caminhos preferenciais de percolação favorecendo o avanço da contaminação.

Não foi constatado haver influência direta da umidade de compactação na difusão dos elementos Cr^{+3} , Ni^{+2} e Cu^{+2} . Dentre as variáveis analisadas, a concentração inicial contida no reservatório foi o fator que interferiu de maneira mais notória no transporte difusivo, de modo que maiores concentrações molares acarretaram um transporte de massa mais rápido.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

- Verificou-se que a adição de SB ao SNL proporciona um aumento na presença de finos, plasticidade, CTC, redução da permeabilidade à água, sem haver expansão excessiva.
- A composição química indicou que os solos analisados tiveram uma quantidade significativa de óxidos de ferro e manganês, o que favorece a imobilização dos metais em virtude do aumento da CTC. O SNL é composto majoritariamente por quartzo e o SB tem em sua mineralogia os argilo-minerais montmorilonita e caulinita, o que justifica seu uso em misturas de solos utilizadas em camada de base em aterros sanitários.
- Os atributos químicos indicaram que o SB tem pH básico, embora apresente um significativo saldo de cargas negativo nas superfícies dos colóides do solo.
- As características geotécnicas LL, LP, IP, permeabilidade a água e expansão apresentaram uma relação direta com o acréscimo de SB bentonítico. A partir disso, foi possível obter um bom ajuste às equações empíricas que relacionam essas variáveis existentes na literatura, bem como, propor correlações que se adaptam melhor a misturas de solos que apresentem características geotécnicas e mineralogia semelhantes aos solos dessa pesquisa.
- Em sistema mono-componente, os solos analisados demonstraram uma maior retenção do Cr^{+3} em relação aos demais elementos. Considerando os resultados obtidos a partir do ajuste dos dados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, a sequência de adsorção foi $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$;
- Nos sistemas binários $\text{Cr}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$ e $\text{Cr}^{+3} + \text{Ni}^{+2}$, a interação entre os cátions foi antagonista e, portanto, a competição química reduziu a capacidade adsorptiva máxima do Cr^{+3} . Ademais, o antagonismo foi diretamente proporcional ao incremento de SB. Já no sistema ternário, a interação foi sinérgica para os todos os elementos nas misturas contendo até 20% de SB.
- Um dos possíveis fatores para não ter havido uma relação direta entre as variáveis teor de solo bentonítico, umidade e compactação, concentração inicial e coeficiente de difusão efetivo, pode ter sido a formação de trincas, fissuras e expansão dos corpos-de-prova. Esses fatos modificaram a tortuosidade do meio poroso, e conseqüentemente, afetou na difusão dos elementos analisados.

- O pH mostrou ser um fator determinante na adsorção e difusão dos metais pesados nas misturas de solos, atuando de forma direta na solubilidade dos cátions metálicos e, conseqüentemente, na retenção desses contaminantes. Esses fatores se sobressaíram quando comparados as propriedades dos elementos, tais como, raio iônico e eletronegatividade.
- Sugere-se que as misturas podem ser usadas em camada de base em aterros sanitários, auxiliando na imobilização de metais pesados, desde que utilizadas em proporções inferiores a 25% de SB. Caso sejam utilizados teores superiores a este, deve ser analisada a viabilidade da utilização de técnicas de redução do pH do SB, de modo a evitar a precipitação dos metais no meio.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar o efeito da competição química em lixiviado de diferentes idades de biodegradação;

- Avaliar possíveis fatores causadores das trincas e fissuras nas misturas;
- Realizar ensaios de microscopia eletrônica para os corpos-de-prova após o ensaio de difusão, de modo a analisar a modificação na estrutura do solo;
- Aplicar os modelos físico-químicos de adsorção multicomponentes para outros metais;
- Avaliar variação da permeabilidade do efluente/lixiviado com tempo e comparar com a permeabilidade à água;
- Realizar ensaios em coluna para consideração do mecanismo de dispersão no transporte do contaminante pela camada de base de solo compactado.

REFERÊNCIAS

- _____. **D2487**: Test Method for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). Philadelphia, 2017.
- _____. **D4546**: Standard test methods for one-dimensional swell or collapse of soils. Philadelphia, 2014.
- _____. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004
- _____. **NBR 14.545**: Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável. Rio de Janeiro, 2000.
- _____. **NBR 6.457**: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016a.
- _____. **NBR 6.459**: Solo – Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016b.
- _____. **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, 2016c.
- _____. **NBR 7.180**: Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016d.
- _____. **NBR 7.181**: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016e.
- _____. **NBR 7.182**: Solo – Ensaio de compactação. Rio de Janeiro, 2016f.
- _____. **NBR 13969**: Tanques sépticos-Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos-Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.
- ABD-ELFATTAH, A., WADA, K., 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cationexchange materials. **J. Soil Sci.** 32, 271–283.
- ABDULAZIZ, Mohammed; MUSAYEV, Sardorbek. Multicomponent biosorption of heavy metals from aqueous solutions: A review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 4, p. 1433-1441, 2017.
- ADHAMI, E. *et al.* Ni²⁺ckel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. **Soil & Sediment Contamination**, v. 17, n. 6, p. 643-653, 2008.
- ADHIKARI, Tapan; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v. 114, n. 1-2, p. 81-92, 2003.
- AFROZE, S.; SEN, T. K.. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 7, p. 225, 2018.
- AGBENIN, John O.; OLOJO, Latifatu A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, v. 119, n. 1-2, p. 85-95, 2004.
- AJMAL, M.; NOMANI, A. A.; AHMAD, A. Acute toxicity of chrome electroplating wastes to microorganisms: adsorption of chromate and chromium (VI) on a mixture of clay and sand. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 23, n. 2, p. 119-127, 1984.

AL-ASHEH, S. *et al.* Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, v. 41, n. 5, p. 659-665, 2000.

ALEXANDER, Jock Asanja *et al.* Isotherm studies of lead (II), manganese (II), and cadmium (II) adsorption by Ni⁺²gerian bentonite clay in single and multimetal solutions. **Particulate Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 403-413, 2019.

ALLEONI, L.R. F. *et al.* Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALTHER, George. Some practical observations on the use of bentonite. **Environmental & Engineering Geoscience**, v. 10, n. 4, p. 347-359, 2004.

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H. Ö.; DOĞU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. **Journal of colloid and interface science**, v. 198, n. 1, p. 130-140, 1998.

ALTIN, Orhan; ÖZBELGE, H. Önder; DOĞU, Timur. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. **Journal of colloid and interface science**, v. 198, n. 1, p. 130-140, 1998.

ALZAYDIEN, A. S., MANASREH, W. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. **International journal of physical sciences**, v. 4, n. 4, p. 172-181, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Designation D4646**: standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments: Philadelphia, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Designation D4646**: standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments: Philadelphia, 2016.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, Thomas Højlund. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni⁺², and Zn in soils. **Journal of soil science**, v. 39, n. 1, p. 15-22, 1988.

ARAUJO, P. S. **Análise do desempenho de um solo compactado utilizado na camada de cobertura de um aterro sanitário. 2017. 139 fls.** Dissertação (Mestrado em Geotecnia)–Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2017

ARIAS, M. *et al.* Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. **Geoderma**, v. 133, n. 3-4, p. 151-159, 2006.

ARIAS, M. *et al.* Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 1, p. 21-29, 2005.

ARIAS, M.; BARRAL, M. T.; MEJUTO, J. C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1081-1088, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil 2019**. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>>. Acesso em: 19 de abril de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil 2019**. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>>. Acesso em: 19 de abril de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13.896**: aterros de resíduos não perigosos-critérios para projeto, implantação e operação. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13.896**: aterros de resíduos não perigosos-critérios para projeto, implantação e operação. 1997.

ATANASSOVA, Irena. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 113, n. 1, p. 115-125, 1999.

AVUDAINAYAGAM, S. *et al.* Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, p. 53-91, 2003.

AYOUB, G. M.; MEHAWAJ, M. Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder. **Journal of hazardous materials**, v. 148, n. 1-2, p. 259-266, 2007.

BABULA, Petr *et al.* Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. **Organic farming, pest control and remediation of soil pollutants**, p. 275-317, 2009.

BAER, J. Dynamics of fluids in porous media. **America Elsevier Publishing Company**, 1972, 800p.

BAGHENEJAD, Majid; JAVAHERI, Fatemeh; MOOSAVI, Ali Akbar. Adsorption isotherms of some heavy metals under conditions of their competitive adsorption onto highly calcareous soils of southern Iran. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 62, n. 10, p. 1462-1473, 2016

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. Mara Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2.ed. 622 p. Porto Alegre: Bookeman, 2002..

BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P.; HENDERSON, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. **Chemosphere**, v. 62, n. 2, p. 255-264, 2006.

BARBETTA, P.A.; REIS, M.M.; BORNIA, A.C. **Estatística para cursos de engenharia e informática** 2.ed. São Paulo: Atlas, 2004. 410p.

BARONE, F. S. *et al.* 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.

BARONE, F. S.; ROWE, R. K.; QUIGLEY, ROBERT M. A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil. **Journal of contaminant hydrology**, v. 10, n. 3, p. 225-250, 1992.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: EDUNICAMP, 2007, 411 p.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 299 p.

BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soil. **Soil Research**, v. 27, n. 3, p. 475-492, 1989.

BASSO, J. B. **Transporte e retenção de K^+ , Cu^{+2} e Cl^- em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas**. 2003. 215 fls. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos/ Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2003.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. **Soil Science**, v. 153, n. 3, p. 195-204, 1992.

BATU, V. **Applied flow and solute transport modeling in aquifers: fundamental principles and analytical and numerical methods**. CRC Press, 2005, 696 p.

BAUN, D. L.; CHRISTENSEN, T.H. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. **Waste Management & Research**, v. 22, n. 1, 2004, p. 3-23.

BENHAMMOU, A. *et al.* Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 2, p. 320-326, 2005.

BENOIT, D. A. Toxic effects of hexavalent chromium on brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). **Water Research**, v. 10, n. 6, p. 497-500, 1976.

BENSON, Cr⁺³aig H.; TRAST, John M. Hydraulic conductivity of thirteen compacted clays. **Clays and clay minerals**, v. 43, n. 6, p. 669-681, 1995.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 737-744, 1999.

BEUKES, J. P.; GIESEKKE, E. W.; ELLIOTT, W. Ni⁺² retention by goethite and hematite. **Minerals engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1573-1579, 2000.

BITTEL, J.E., MILLER, R.J., 1974. Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on montmorillonite, illite, and kaolinite. **J. Environ. Qual.** 3, 250–253

BONAPARTE, R. Hazardous Waste, Soil Interactions. Preliminary Report. **Unpublished. Woodward–Clyde Consultants. Professional Development Program Report**, 1982.

BONIOLO, M. R., YAMAURA, M., & MONTEIRO, R. A. Residual biomass for removal of uranyl ions. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

BORGES JÚNIOR, João CF *et al.* Métodos de estimativa da evapotranspiração de referência diária para a microrregião de Garanhuns, PE. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, p. 380-390, 2012.

BOSCOV, M. E. G.; **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Geotécnica) – Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1997.

- BOSCOV, M. E.G.. **Geotecnia ambiental**. Oficina de textos, 2008.
- BOUHAMED, F. *et al.* Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 15801-15806, 2016.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of colloid and interface science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, 2004.
- BRASIL; MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria no. 2.914 de 12 de dezembro de 2011: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, 2011.
- BRUMMER, G.W., GERTH, J., TILLER, K.G., 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39, 37–52.
- BUNCHAFT, G.; KELLNER, S.R. de O. **Estatística sem mistérios** 4.ed. Petrópolis: Vozes, 2002. v.2, 303p.
- CALDAS, Renan César Silva; DE SOUZA CORREIA, Natália. Estudo de propriedades geotécnicas de Areia RCD-Bentonita como material alternativo para camada de cobertura de aterros sanitários. 2018
- CALDASSO, A. S. **Geologia da Jazida de Argila da Boa Vista (Paraíba)**. SUDENE-DRN, 1965.
- CALLEGARO, Renata *et al.* Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira. 2017.
- CANADIAN GOVERNMENT REPORT, MANITOBA (CGRM), Technical Reference Document for Liquid Manure Storage Structures, “Compacted Clay Liners”, February, 2007.
- CARGNELUTTI FILHO, Alberto *et al.* Tamanho de amostra para estimação do coeficiente de correlação linear de Pearson entre caracteres de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, p. 1363-1371, 2010.
- CASAGRANDE, J. C. *et al.* Adsorption//Dessorption of Ni⁺²ckel in an Oxisol in function of the pH, time of incubation and ionic strength. In: **Proceedings of the IX International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements**. 2001.
- CASTILHOS Jr. A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS Jr. A. B. (Org.) **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequenos portes**, ABES, RIMA, Rio de Janeiro, 2003, p. 19-50.
- CAVALLARO, N., MCBRIDE, M.B., 1978. Copper and cadmium sorption characteristics of selected acid and calcareous soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 42, 550–556.
- CHATTERJEE, Somak; SIVAREDDY, Isuka; DE, Sirshendu. Adsorptive removal of potentially toxic metals (cadmium, copper, nickel and zinc) by chemically treated laterite: Single and multicomponent batch and column study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3273-3289, 2017.

CHAVES, L.H. G. *et al.* Adsorção de metais pesados em luvisolos e cambissolos do estado da Paraíba. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 6, n. 2, p. 150-162, 2009.

CHEN, Suhong *et al.* Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 149-156, 2010.

CHIBAN, Mohamed *et al.* Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, n. 2, p. 267-276, 2011.

CHOPPALA *et al.* Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate. **Chemosphere**, v. 144, p. 374-381, 2016.

CHRISTENSEN, T.H., 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations, II: reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water, Air and Soil Pollution* 21, 115–125.

CLEM, A. G.; DOEHLER, R. W. Proc. of the Tenth National Conference on Clays and Clay Minerals. 1961.

CONAMA (2009). Resolução nº 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 p.

CORTES, G. *et al.* Bentonitas do Brasil, características e uso. In: **Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2018.

COSTA, P. **Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe, BA. 2002. 188 fls.** Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2002.

COSTA, W. W. M. L. **Estudo da permeabilidade em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário no semiárido Paraibano**. 2019. 85 fls. Dissertação (Mestrado)–Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2019.

COWLAND, J. W.; LEUNG, B. N. A field trial of a bentonite landfill liner. **Waste management & research**, v. 9, n. 4, p. 277-291, 1991.

CRANK, J.; GUPTA, R. S. Isotherm migration method in two dimensions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 18, n. 9, p. 1101-1107, 1975.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Sorption processes and pollution. **PUFC, Besançon**, v. 489, 2010, 495p.

DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. **Critical reviews in oncology/hematology**, v. 42, n. 1, p. 35-56, 2002.

DIXON, Joe Boris *et al.* **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America Inc.(SSSA)., 1989.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. John Wiley & Sons, 1998.

ECHEVERRIA, J. *et al.* Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni²⁺ on illite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 218, n. 1-3, p. 175-187, 2003.

ELBANA *et al.* Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. **Geoderma**, v. 324, p. 80-88, 2018.

ELBANA, T. A.; SELIM, H. M. Modeling of cadmium and nickel release from different soils. **Geoderma**, v. 338, p. 78-87, 2019.

ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils 1. **Journal of Environmental Quality**, v. 15, n. 3, p. 214-219, 1986.

ELYAHYAOUI, Ahmed *et al.* Adsorption of chromium (VI) on calcium phosphate: mechanisms and stability constants of surface complexes. **Applied Sciences**, v. 7, n. 3, p. 222, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 2011.

EPA. United States Environmental Protection Agency. 1992. **Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**, in Technical Resource Document.

ET, AI; SHAHMOHAMMADI-KALALAGH, Sh. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu²⁺ by kaolinite. **Caspian Journal of Environmental Sciences**, v. 9, n. 2, p. 243-255, 2011.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, no. 3, p. 494-506, 2009.

FANG, Hsai-Yang; DANIELS, John L. **Introductory geotechnical engineering**. CRC Press, 2017.

FEBRIANTO, Jonathan *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, D.F. **Estatística básica** 2.ed. Lavras: UFLA, 2009. 664p.

FERREIRA, H. S. *et al.* Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**, v. 59, p. 277-284, 2013.

FERREIRA, J. M. *et al.* Estudo do equilíbrio e cinética da bioadsorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**, MacMilan Publ. Co., New York, 1993., 497 p.

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.

FONTES, Maurício Paulo F.; CAMARGO, Otávio Antônio de; SPOSITO, Garrison. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 627-646, 2001..

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

Forbes, E.A., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu^{+2} , Pb, and Zn on goethite. *J. Soil Sci.* 27, 154–166

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

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater.** 1979. 604p.

FREMPONG, E. M. AND YANFUL, E. K. “Compatibility of three tropical clayey soils with MSW landfill leachate.” **Submitted to 57th Canadian Geotechnical Conference**, Quebec City, Canada, Oct. 24-27, 2004.

GAIKWAD, Mahendra S.; BALOMAJUMDER, Chandrajit. Simultaneous electrosorptive removal of chromium (VI) and fluoride ions by capacitive deionization (CDI): Multicomponent isotherm modeling and kinetic study. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 272-281, 2017.

GAMA, A. J. A. *et al.* Influência das variáveis de processo do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas. **Cerâmica**, v. 63, p. 336-342, 2017.

GAO, S., WALKER, W.J., DAHLGREN, R.A., BOLD, J., 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn, Pb and Cr^{+3} on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water Air Soil Pollut.** 93, 331–345.

GE, Y.; MURRAY, P.; HENDERSHOT, W. H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. **Environmental pollution**, v. 107, n. 1, p. 137-144, 2000.

GHORBEL-ABID, I. *et al.* Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay. **Desalination**, v. 246, n. 1-3, p. 595-604, 2009.

GHOSH, P.; GUPTA, A.; THAKUR, I. S. Combined chemical and toxicological evaluation of leachate from municipal solid waste landfill sites of Delhi, Índia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 12, p. 9148-9158, 2015

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.

GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

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

GLATSTEIN, Daniel A.; FRANCISCA, Franco M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu^{+2} and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 61-67, 2015.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Natal-RN, 2011.

GONÇALVES JR, Affonso C. *et al.* The use of Cr⁺³ ambe abyssinica seeds as adsorbent in the removal of metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 306-311, 2013.

GRABARCZYK, M.; KOROLCZUK, M.; TYSZCZUK, K. Extraction and determination of hexavalent chromium in soil samples. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 386, n. 2, p. 357-362, 2006.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. 2 ed. McGraw-hill Book Company, 1968. 596p.

GUEDDOUDA, M. K. *et al.* Hydraulic conductivity and shear strength of dune sand-bentonite mixtures. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, v. 13, p. 1-15, 2008.

GUEDDOUDA, M. K. *et al.* Hydraulic conductivity and shear strength of dune sand-bentonite mixtures. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, v. 13, p. 1-15, 2008.

GUPT, Chandra Bhanu *et al.* A feasibility study of Indian fly ash-bentonite as an alternative adsorbent composite to sand-bentonite mixes in landfill liner. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114811, 2020.

GUPTA, S. S; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Ni⁺² (II) on clays. **Journal of colloid and interface science**, v. 295, n. 1, p. 21-32, 2006.

HARTER, R.D., 1992. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by a calcium-saturated soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 56, 444-449.

HARTER, Robert D. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several northeastern United States soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, n. 4, p. 679-683, 1979.

HARTER, Robert D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 1, p. 47-51, 1983.

HASHIM, M. A. *et al.* Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 2011.

HASSETT, J. J.; BANWART, W.L. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. **Reactions and movement of organic chemicals in soils**, v. 22, p. 31-44, 1989.

HAUSLADEN, Debra M.; FENDORF, Scott. Hexavalent chromium generation within naturally structured soils and sediments. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 4, p. 2058-2067, 2017.

HMEID, H. Ait *et al.* Clay mineralogy, chemical and geotechnical characterization of bentonite from Beni Bou Ifrouf Massif (the Eastern Rif, Morocco). **Geological Society, London, Special Publications**, v. 502, n. 1, p. 31-44, 2021.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, air, and soil pollution**, v. 141, n. 1, p. 1-33, 2002.

HOEKS, J. *et al.* Bentonite Liners for Isolation of Waste Disposal Sites. **Waste Management & Research**, 1987, n. 5, p. 93-105.

- HUANG, Danlian *et al.* Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, 2017.
- HUO, D.; LU, Y.; KINGSTON, H. M. Determination and correction of analytical biases and study on chemical mechanisms in the analysis of Cr^{+3} (VI) in soil samples using EPA protocols. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 21, p. 3418-3423, 1998.
- IGLESIAS, C. S. M.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. Efeito da natureza do eletrólito e da força iônica na energia livre da reação de adsorção de níquel em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 5, p. 897-903, 2007
- INDA JUNIOR, Alberto Vasconcellos. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. 2002.
- INSKEEP, William P.; BAHAM, John. Adsorption of Cd (II) and Cu^{+2} (II) by Namontmorillonite at low surface coverage. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 4, p. 660-665, 1983.
- INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS (ICZ). **O níquel e a indústria**. 2015. disponível em < www.icz.org.br/niquel-industria.php>. Acesso em: 06 de maio de 2020.
- JANSSEN, P. H. M.; HEUBERGER, P. S. C. Calibration of process-oriented models. **Ecological Modelling**, v. 83, n. 1-2, p. 55-66, 1995.
- JARDINE, P. M. *et al.* Influence of soil geochemical and physical properties on chromium (VI) sorption and bioaccessibility. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 19, p. 11241-11248, 2013.
- JEYASINGH, J.; PHILIP, L. Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, n. 1-3, p. 113-120, 2005.
- JIMÉNEZ VEGA, B. J. **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. 2016. 157 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2016.
- JOSENS, L. *et al.* Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 8, p. 1097-1106, 1978.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press, 2001, 548p.
- KABATA-PENDIAS, Alina. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. **Geoderma**, v. 122, n. 2-4, p. 143-149, 2004.
- KABATA-PENDIAS, Alina; MUKHERJEE, Arun B. **Trace elements from soil to human**. Springer Science & Business Media, 2007.
- KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource technology**, v. 76, n. 1, p. 63-65, 2001.
- KARATHANASIS, A. D.; JOHNSON, C. M. Metal removal potential by three aquatic plants in an acid mine drainage wetland. **Mine Water and the Environment**, v. 22, n. 1, p. 22-30, 2003.

KARIM, Kamal Hama. Copper adsorption Behavior in some Calcareous Soils using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich Models. **Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering**, v. 11, n. 1, p. 27-34, 2020.

KAZMIER, L.J. **Estatística aplicada à administração e economia** 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2007. 392p.

KENNEY, T. C. *et al.* Hydraulic conductivity of compacted bentonite–sand mixtures. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 29, n. 3, p. 364-374, 1992.

KENNEY, T.C. *et al.* Hydraulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtures. **Canadian Geotechnical Journal**, v.29, p.364-374, 1992.

KHAN, A. R.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. **Journal of colloid and interface science**, v. 194, n. 1, p. 154-165, 1997.

King, L.D., 1988. Retention of metals by several soils of the southeastern United States. **J. Environ. Qual.** 17, 239–246.

KJELDSEN, P. *et al.* Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KLAINÉ, S. J. *et al.* Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 27, n. 9, p. 1825-1851, 2008.

KUMAR, Sanjeev; YONG, Woi-Leong. Effect of bentonite on compacted clay landfill barriers. **Soil and sediment contamination**, v. 11, n. 1, p. 71-89, 2002.

KWIKIMA, M. M.; LEMA, M. W. Sorption Characteristics of Hexavalent Chromium in the Soil Based on Batch Experiment and Their Implications to the Environment. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 5, n. 3, p. 152-164, 2017.

LACERDA, C. V., Castro, J. A. D., Ritter, E., Pires, J. A. D. C., & Bonfim, A. M. Comparação da eficiência de três materiais na sorção e difusão dos íons metálicos através de ensaios experimentais e simulação computacional. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 64, p. 471-478, 2011.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J.C. **Hazardous waste management**. Waveland Press, 2010. 1232p.

LAMBE, T. William. The structure of compacted clays. **Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division**, v. 84, n. 2, p. 1654-1-1654-34, 1958.

LEGATES, David R.; WILLMOTT, Cort J. Mean seasonal and spatial variability in global surface air temperature. **Theoretical and applied climatology**, v. 41, n. 1, p. 11-21, 1990.

LEODOPOULOS, C. *et al.* Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. **Applied Clay Science**, v. 70, p. 84-90, 2012.

LERMAN, Abraham *et al.* **Geochemical processes. Water and sediment environments**. John Wiley and Sons, Inc., 1979. 481p.

LIAO, L.; SELIM, H. M. Competitive sorption of nickel and cadmium in different soils. **Soil science**, v. 174, n. 10, p. 549-555, 2009.

LIMA, F. A. L. V. **Transporte de contaminantes oriundos da água de produção da indústria petrolífera em solos areno-argilosos compactados**. 2018. 256 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2018.

LIMA, F. A. L. V. **Transporte de contaminantes oriundos da água de produção da indústria petrolífera em solos areno-argilosos compactados**. 2018. Tese de Doutorado. Ph. D. thesis, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

LIMA, L. C. C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. 2013. 80 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2013.

LIMONS, R. S. **Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia sp.* no tratamento de efluentes de fecularia**. 2008. 101 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR, 2008.

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

LINHARES, L. A. *et al.* Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, n. 1, p. 49-60, 2008..

LINHARES, Lucília Alves *et al.* Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos. Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303-315, 2010.

LOCASTRO, J. K.; ANGELIS, B. L. D. Barreiras de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 200-210, 2016.

LOPEZ, E. *et al.* Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water research**, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, 1998.

LUKIANCHUKI, J. A. **Influência do teor de bentonita na condutividade hidráulica e na resistência ao cisalhamento de um solo arenoso utilizado como barreira impermeabilizante**. 2007. 150 fls. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.

LYTLE, C. M. *et al.* Reduction of Cr⁺³ (VI) to Cr⁺³ (III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 20, p. 3087-3093, 1998.

MACHADO, S. L. **Avaliação de Técnicas de Oxidação Química Ativa para Remediação de Aquíferos Contaminados por Compostos Orgânicos através de Ensaio Laboratoriais em Colunas de Solo**. Relatório de Projeto de Pesquisa Acadêmica Convênio UFBA/CETRELLUMINA/FAPEX No 08011. 2010.

MACIEL, C. A. C. *et al.* Distribuição espacial de cobre, zinco e níquel em um Latossolo após quinze anos da aplicação de lodo de esgoto. **Bragantia**, v. 71, n. 4, p. 528-537, 2012.

MAHLER, C. F.; HUSE, K. Estudos da adição de bentonita ao solo de cobertura de aterros sanitários. In: VIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADO, 2015, Fortaleza. **Anais do VIII Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados**. CT/UFC, 2015. p. 339-344.

MALAVOLTA, Eurípedes. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3191-3201, 1996.

MARQUES, J. P. **Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante**. 2014. 82 fls. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia da Universidade de São Carlos/ USP, São Carlos-SP, 2014.

MATHUR, A. K.; CHANDRA, S.V.; TANDON, S. K. Comparative toxicity of trivalent and hexavalent chromium to rabbits II. Morphological changes in some organs. **Toxicology**, v. 8, n. 1, p. 53-61, 1977.

MATTIGOD, S. V.; GIBALI, A. S.; PAGE, A. L. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 6, p. 411-416, 1979.

MCBRIDE, M. B. Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, n. 6, p. 1466-1472, 1987.

MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: **Advances in soil science**. Springer, New York, NY, 1989. p. 1-56.

MCBRIDE, M.; SAUVE, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu⁺², Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 2, p. 337-346, 1997.

McCabe WL, Smith JC, Harriott P (1993) **Unit operations of chemical engineering, International** edn. McGraw-Hill Book Co., Singapore

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MCKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Soil Research**, v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.

MCLAREN, R. G.; WILLIAMS, J. G.; SWIFT, R. S. Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components. **Journal of Soil Science**, v. 34, n. 2, p. 325-331, 1983.

MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Ground water issue: behavior of metals in soils**. United States Environmental Protection Agency (EPA/540/S-92/018), Washington, 1992. 25p.

MELLIS, E. V; CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Ni⁺²ckel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. **Scientia Agricola**, v. 61, n. 2, p. 190-195, 2004.

MELLO, L. G.; BOSCOV, M. E. G. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. In: **Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG**. 1998. p. 195-214.

MELO, M. C. **Uma análise de recalques associada a biodegradação no aterro de resíduos sólidos da Muribeca**. 2003. 141 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE. 2003.

MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferraciú. **Química e mineralogia do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo., 2009.

MENEZES, R. R. *et al.* Argilas bentoníticas de Cu⁺²bati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163-169, 2009.

MERTZ, W. *et al.* Present knowledge of the role of chromium. In: **Federation proceedings**. 1974. p. 2275-2280.

Miller, W.P., McFee, W.W., Kelly, J.M., 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. **J. Environ. Qual.** 12, 579–584.

MITCHELL, J. K. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. **Geotechnique**, v. 41, n. 3, p. 299-340, 1991.

MITCHELL, J. K; SOGA, K. **Fundamentals of soil behavior**. New York: John Wiley & Sons, 2005. 552p.

MITRA, S. *et al.* Removal of Pb (II) and Cr⁺³ (VI) by laterite soil from synthetic waste water: single and bi-component adsorption approach. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 39, p. 18406-18416, 2016.

MITRA, Sayan *et al.* Removal of Pb (II) and Cr⁺³ (VI) by laterite soil from synthetic waste water: single and bi-component adsorption approach. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 39, p. 18406-18416, 2016.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2-3, p. 183-196, 2001.

MOHAN, Dinesh; CHANDER, Subhash. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1545-1553, 2006.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MOLINA, Mauricio; MANQUIAN-CERDA, Karen; ESCUDEY, Mauricio. Sorption and selectivity sequences of Cd, Cu⁺², Ni⁺², Pb, and Zn in single-and multi-component systems in a cultivated Chilean Mollisol. **Soil and Sediment Contamination**, v. 19, n. 4, p. 405-418, 2010.

MOLLINS, L.H.; STEWART, D.I.; COUSENS, T.W. Predicting the properties of bentonite-sand mixtures. **Mineralogical Society**, 31, p.243-252, 1996.

MONCADA, M.P.H. **Estudo em Laboratório de Características de Colapso e Transporte de Solutos Associados à Infiltração de Licor Cáustico em um Solo**

Laterítico. 2004. 214 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2004.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009. 656 p.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V.. **Estatística Aplicada E Probabilidade Para Engenheiros.** Grupo Gen-LTC, 2000.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Applied statistics and probability for engineers.** John Wiley & Sons, 2010.

MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 3, p. 301-307, 2010.

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

MUSSO, T. B. *et al.* Smectitic clays from North Patagonic region of Argentina as hydraulic barriers of landfills and heavy metals retention agents. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v. 33, n. 1, p. 141-152, 2017.

NASCENTES, C. L. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** 2006. 174 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 965-971, 2004.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258p.

NIEBOER, E.; JUSYS, A. A. Biologic chemistry of chromium. **Advances in environmental science and technology**, v. 20, p. 21-79, 1988.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.

NOROOZI, Babak; SORIAL, George A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013.

ODELL, Russell Turner; THORNBURN, Thomas Hampton; MCKENZIE, L. J. Relationships of Atterberg limits to some other properties of Illinois soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 24, n. 4, p. 297-300, 1960.

OGATA, A.; BANKS, R. B. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media, US Geol. **Survey Professional Paper**, p. 1-9, 1961.

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

OSINUBI, Kolawole J.; EBEREMU, Adrian O.; AMADI, Ahamefule A. Compacted lateritic soil treated with blast furnace slag as hydraulic barriers in waste containment

- systems. **International Journal of Risk Assessment and Management**, v. 13, n. 2, p. 171-189, 2009.
- OTAVIANO, Jonas Juliermerson Silva *et al.* Adsorção simultânea e competitividade de cádmio e cobre em solos naturais e antropizados da cidade de Cajapió, Baixada Maranhense. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 5, p. 510-518, 2020.
- PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-546, 2013.
- PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-546, 2013.
- PADMAVATHY, V. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3100-3109, 2008.
- PANDIAN, N. S.; NAGARAJ, T. S.; RAJU, PSR Narasimha. Permeability and compressibility behavior of bentonite-sand/soil mixes. **Geotechnical Testing Journal**, v. 18, n. 1, p. 86-93, 1995.
- PAPAGEORGIOU, S. K. *et al.* Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{+22+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1347-1354, 2009.
- PAPAGEORGIOU, S. Katsaros *et al.* Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{+2} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1347-1354, 2009.
- Pardo, M.T., 2000. Sorption of lead, cooper, zinc and cadmium by soils: effect of nitriloacetic acid on metal retention. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 31–40
- PAZ, Y. P. L. **Solução semi-analítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio de difusão pura**. 2015. 157 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2015.
- PERASSI, I.; BORGNINO, L. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO_3 –montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. **Geoderma**, v. 232, p. 600-608, 2014.
- PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: Edufscar, 2015. 88p.
- PEREIRA, J. M.; MUNIZ, J. A.; SILVA, Carlos Alberto. Nonlinear models to predict nitrogen mineralization in an Oxisol. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 4, p. 395-400, 2005.
- PETERSON, D. L.; REDLICH, O. Sorption of Normal Paraffins by Molecular Sieves Type 5A. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 7, n. 4, p. 570-574, 1962.
- PIERZYNSKI, G. M. *et al.* The use of poplar trees in remediating heavy metal contaminated sites. **Research Project Descriptions. Retrieved April**, v. 16, p. 2004, 2000.

POLCARO, Anna Maria *et al.* Competitive sorption of heavy metal ions by soils. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 6, p. 607-616, 2003.

POMBO, L. *et al.* Adsorção de níquel por dois solos: terra bruna estruturada similar e podzólico vermelho-amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 24, n. 5, p. 593-598, 1989.

PREETHA, B.; VIRUTHAGIRI, T. Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by *Rhizopus arrhizus*. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 126-133, 2007

PUTRO, Jindrayani Nyoo *et al.* Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose–bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166-177, 2017.

QASIM, Syed R.; CHIANG, Walter. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment**. Routledge, 2017.

REDDI, L.; INYANG, H. **Geoenvironmental engineering: principles and applications**. CRC Press, 2000. 512p.

RITTER, E. **Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em Um Solo Argiloso Saturado**. 1998. 229 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1998.

ROCCA, A.C.C. *et al.* **Resíduos sólidos industriais**. 2.ed. São Paulo. CETESB, 234p. 1993.

RODELA, Luciana Graci; TARIFA, José Roberto. The climate of Serra do Ibitipoca, southeast of Minas Gerais State. **GEOUSP Espaço e Tempo (Online)**, v. 6, n. 1, p. 101-113, 2002.

RONQUIM, Carlos César. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. **Embrapa Territorial-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2010.

ROSS, D. S.; SJOGREN, R. E.; BARTLETT, R. J. Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to microorganisms. **Journal of Environmental Quality**, v. 10, n. 2, p. 145-148, 1981.

ROVERS, H.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, n. 3, p. 217-220, 1983.

ROWE, K. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. E & FN Spon, 1995. 404p.

ROWE, R. K.; BOOKER, J. R. An efficient analysis of pollutant migration through soil. **Numerical Methods in Transient and Coupled Systems**, p. 13-42, 1987.

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.

- SAHA, U. K.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum-and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 1, p. 117-128, 2002.
- SALAMEH, Yousef *et al.* Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: charring optimization and batch studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 663-671, 2015.
- SAUVÉ, Sébastien; HENDERSHOT, William; ALLEN, Herbert E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000.
- SAVIAN, T. V.; MUNIZ, J. A. A study of in situ degradability: heterogeneity of variances and correlated errors. **Scientia Agricola**, v. 64, n. 5, p. 548-554, 2007.
- SCHEIDEGGER, Andre M.; SPARKS, Donald L.; FENDORF, Mark. Mechanisms of nickel sorption on pyrophyllite: Macroscopic and microscopic approaches. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 6, p. 1763-1772, 1996.
- SCHMITT, H.W., STICHER, H., 1986. Long-term trend analysis of heavy metal content and translocation in soils. *Geoderma* 38, 195–207.
- SCHNEIDER, Eduardo Luiz *et al.* **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008.
- SCHULTHESS, C. P.; HUANG, C. P. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, v. 54, n. 3, p. 679-688, 1990.
- SDIRI, A. Physicochemical characterization of natural dolomite for efficient removal of lead and cadmium in aqueous systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 6, p. 2034-2041, 2018.
- SDIRI, Ali *et al.* Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. **Journal of Environmental management**, v. 93, n. 1, p. 245-253, 2012.
- SEIDEL, A.; GELBIN, D. On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon. **Chemical engineering science**, v. 43, n. 1, p. 79-88, 1988.
- SEIDEL-MORGENSTERN, Andreas; GUIOCHON, Georges. Modelling of the competitive isotherms and the chromatographic separation of two enantiomers. **Chemical engineering science**, v. 48, n. 15, p. 2787-2797, 1993.
- SHACKELFORD, C. D. Contaminant Transport. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical Practice for waste Disposal**. London: Chapman & Hall, p. 33-65, 1993.
- SHACKELFORD, C. D. The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics 1. **Canadian Geotechnical Journal**, 51(11): 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.
- SHACKELFORD, C. D.; ROWE, R. Kerry. Contaminant transport modeling. In: **Environmental Geotechnics**. 1998. p. 939-956.

SHAKER, Abdullah A.; DAFALLA, Muawia. EFFECT OF STATE OF COMPACTION ON THE HYDRAULIC CONDUCTIVITY OF SAND-CLAY MIXTURES. **Journal of GeoEngineering**, v. 12, n. 1, p. 13-19, 2017.

SHANKER, Arun K. *et al.* Chromium toxicity in plants. **Environment international**, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005.

SHARMA, D. C.; PANT, R. C. Chromium uptake and its effects on certain plant nutrients in maize (*Zea mays* L. cv. Ganga 5). **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 29, n. 5, p. 941-948, 1994.

SHAW, D. J. **Introduction to surface and colloid chemistry**. Butterworth-Heinemann: London, 1992. 320p.

SILVA, A. S. *et al.* Avaliação do potencial tóxico dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande-PB. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 4, p. 840-851, 2015.

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

SILVA, E. M. da. **Ecotoxicidade de resíduos sólidos urbanos e de lixiviado gerado em aterro sanitário**. 2022. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2022.

SILVA, G. F. Recuperação ambiental das áreas de extração de bentonita na região de Boa Vista/PB. **Holos Environment**, v. 20, n. 1, 2020.

SILVA, J. B. P. Application of factorial design for the ab initio study of cis-and trans-1, 2 dihaloethylene stabilities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 3, p. 219-223, 2000.

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

SILVEIRA, Maria Lucia Azevedo; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, p. 529-536, 2003.

SIPS, Robert. On the structure of a catalyst surface. **The journal of chemical physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIT, V.; POULIN-COSTELLO, M.; BERGERUD, W. **Catalogue of curves for curve fitting**. Forest Science Research Branch, Ministry of Forests, 1994.

SIT, Vera; POULIN-COSTELLO, Melanie; BERGERUD, Wendy. **Catalogue of curves for curve fitting**. Forest Science Research Branch, Ministry of Forests, 1994.

SKEMPTON, A. W. The colloidal activity of clays. **Selected papers on soil mechanics**, p. 106-118, 1953.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Ni⁺²ckel adsorption by variable charge soils: effect of pH and ionic strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 207-220, 2011..

- SODRÉ, F. F., LENZI, e., & COSTA, A. C. S. D. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SODRÉ, F. F.; L., E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.
- SOUZA, E. M. *et al.* Modelagem não linear da extração de zinco de um solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 2, p. 193-199, 2010.
- SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não linear**. Brasília: Embrapa, 2007. 505 p
- SPARKS, D. L. Sorption phenomena on soils. **Environmental soil chemistry**, p. 99-115, 1995.
- SPARKS, Donald L. **Environmental soil chemistry**. Elsevier, 2003. 352p.
- SPOSITO, Garrison. Soil adsorption phenomena. In: **The chemistry of soils**. Oxford University Press, 1989.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 79-91, 2006.
- SRIVASTAVA, Vimal C. *et al.* Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects**, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.
- SRIVASTAVA, Vimal Chandra; MALL, Indra Deo; MISHRA, Indra Mani. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370-379, 2009.
- STEVENSON, W.J. **Estatística aplicada à administração** São Paulo: Harbra, 2001. 495p.
- STEWART, D.I.; STUDDS, P.G.; COUSENS, T.W. The factors controlling the engineering properties of bentonite-enhanced sand. **Applied Clay Science**, 23, p.97-110, 2003.
- STEWART, M. A. *et al.* Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium (III). **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 1, p. 129-137, 2003.
- STRUNZ, Hugo; NICKEL, Ernest. **Strunz mineralogical tables**. 2001.
- SUNDERMAN, F. W.; OSKARSSON, A. Metals and their compounds in the environment. In: **Merian E, Weinheim VCH** (eds). pp. 1101–1126, 1991.
- TAGLIAFERRO, G. V. *et al.* Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAN, C. S. *et al.* Integrated soil, crop and water management system to abate herbicide and nitrate contamination of the Great Lakes. **Water Science and Technology**, v. 28, n. 3-5, p. 497-507, 1993.

TANG, S. C.; e Lo, I. M. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. **Water research**, v. 47, n. 8, p. 2613-2632, 2013.

THAKUR, Yatesh; YADAV, R. K. Effect of bentonite clay on compaction, CBR and shear behavior of narmada sand. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 5, n. 3, p. 2087-2090, 2018.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Migração de contaminantes no solo. **II Simpósio Nacional de uso da água na agricultura**, v. 1, p. 1-14, 2006.

TILLER, K. G.; NAYYAR, V. K.; CLAYTON, P. M. Specific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium. **Soil Research**, v. 17, n. 1, p. 17-28, 1979.

TIONGSON, Jonathan M.; ADAJAR, Mary Ann Q. Compaction characteristics of a fine-grained soil potential for landfill liner application. **GEOMATE Journal**, v. 19, n. 71, p. 211-218, 2020.

TORRIK, Ebrahim; SOLEIMANI, Mansooreh; RAVANCHI, Maryam Takht. Application of kinetic models for heavy metal adsorption in the single and multicomponent adsorption system. **International Journal of Environmental Research**, v. 13, n. 5, p. 813-828, 2019.

TRIEGEL, E. K. **Attenuation by soils of selected potential contaminants from coal conversion facilities: a literature review**. Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1980.

Trivedi, P., Axe, L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. **Environ. Sci. Technol.** 34, 2215– 2223.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UEHARA, Goro; GILLMAN, Gavin Patrick. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 250-252, 1980.

UREN, N. C. Forms, reactions, and availability of nickel in soils. **In: Advances in agronomy**. Academic Press, 1992. p. 141-203.

VANAPALLI, Sai K. *et al.* Swelling characteristics of sand-bentonite mixtures. **In: Unsaturated soils: research and applications**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. p. 77-84.

VAN ELK, A. G. H. P.; BOSCOV, Maria Eugenia Gimenez. Desafios Geotécnicos Advindos da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA**. 2016.

VEGA, M.F. A.; COVELO, E. F.; COUCE, M. L. A. Applying Freundlich, Langmuir and Temkin models in Cu⁺² and Pb soil sorption experiments. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 1, n. 1, p. 20-37, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, n. 12, p. 1411-1419, 2006.

VOYUTSKY, S.; BROBOV, N. **Colloid chemistry**. Moscou: MIR. 1978. 560p.

WELP, G., BRUMMER, G.W., 1999. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. **J. Plant Nutr. Soil Sci.** 162, 155–161.

WELP, Gerhard; BRÜMMER, Gerhard W. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. **Journal of plant nutrition and soil science**, v. 162, n. 2, p. 155-161, 1999.

WU, J.; LAIRD, D. A.; THOMPSON, M. L. Sorption and desorption of copper on soil clay components. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, n. 1, p. 334-338, 1999.

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

XU, Di; ZHOU, Xiang; WANG, Xiangke. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. **Applied Clay Science**, v. 39, n. 3-4, p. 133-141, 2008.

XU, Jingying *et al.* Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment International**, v. 74, p. 42-53, 2015.

XU, Teng *et al.* Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium (III). **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 195, p. 110459, 2020.

YANG, S., ZHAO, D., ZHANG, H., LU S., CHEN, L., YU, X., 2010, “Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite Suspensions.” **Journal of Hazardous Materials**, v. 183 pp. 632–640

YANG, Y. *et al.* Spatial distribution, ecological risk assessment, and potential sources of heavy metal (loid) s in surface sediments from the Huai River within the Bengbu section, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 12, p. 11360-11370, 2017.

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

YONG, R. N. *et al.* **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier Science Publishers, 1992. 328p.

YOUSRA, Munazza *et al.* Adsorption of lead, cadmium, and nickel on benchmark soils of Pakistan. **Eurasian Soil Science**, v. 52, n. 9, p. 1063-1074, 2019.

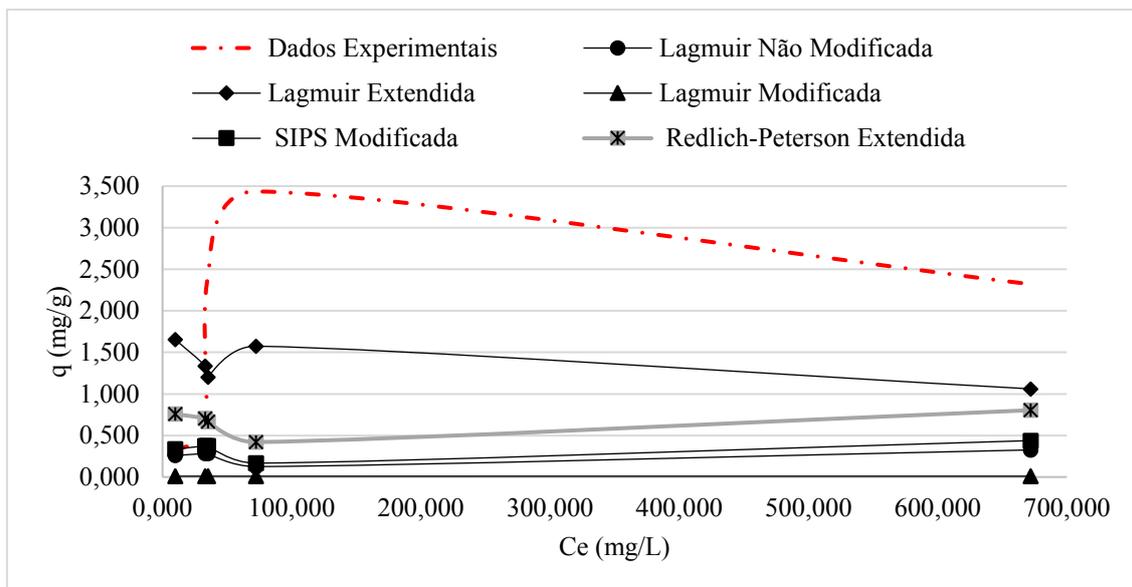
YUAN-HUI, L.; GREGORY, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 38, n. 5, p. 703-714, 1974.

ZHANG, Chang *et al.* Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment international**, v. 73, p. 270-281, 2014.

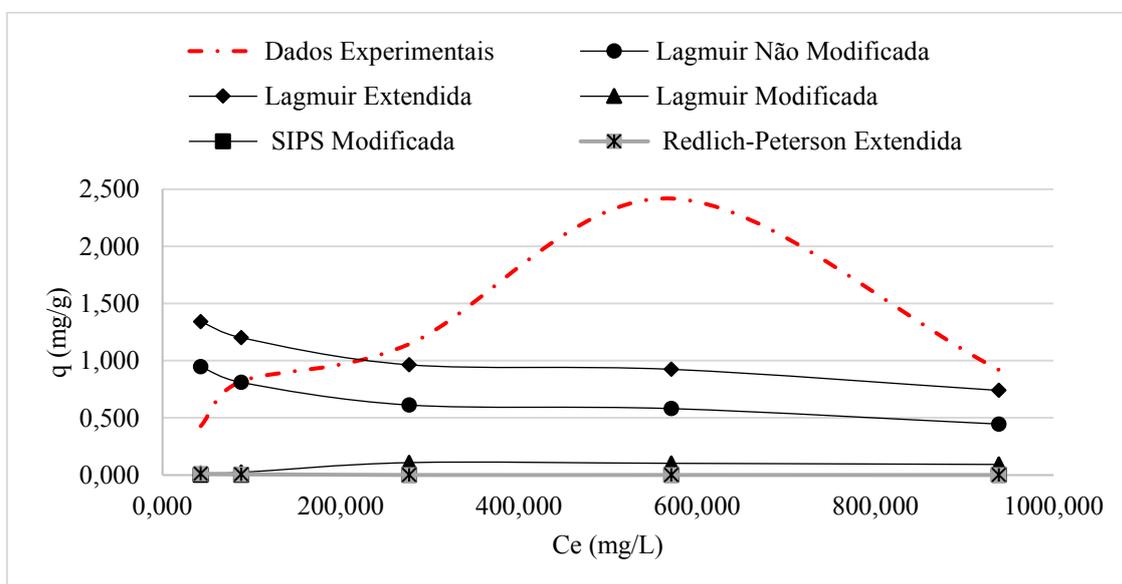
APÊNDICE A

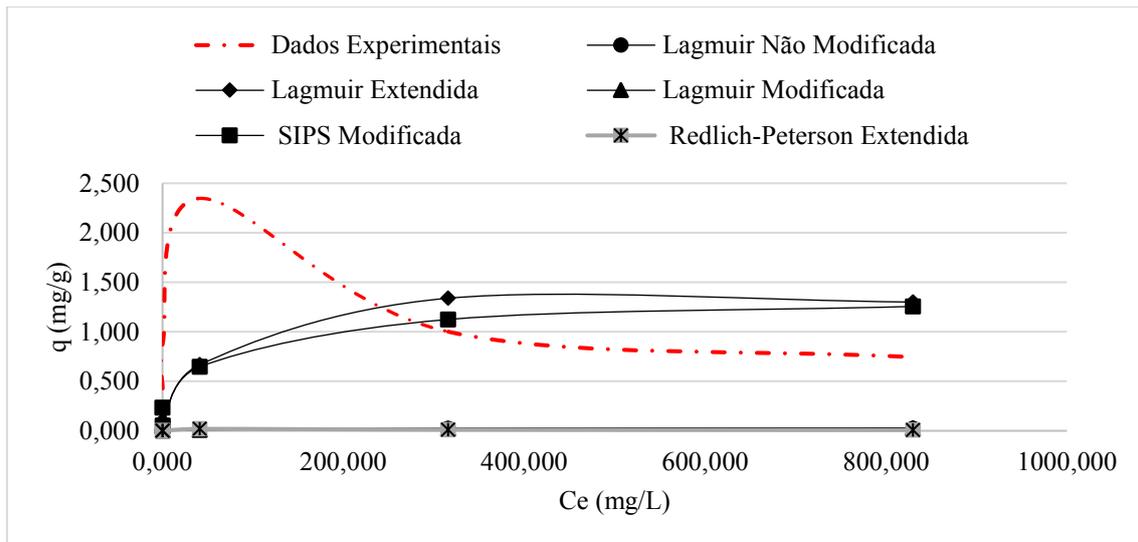
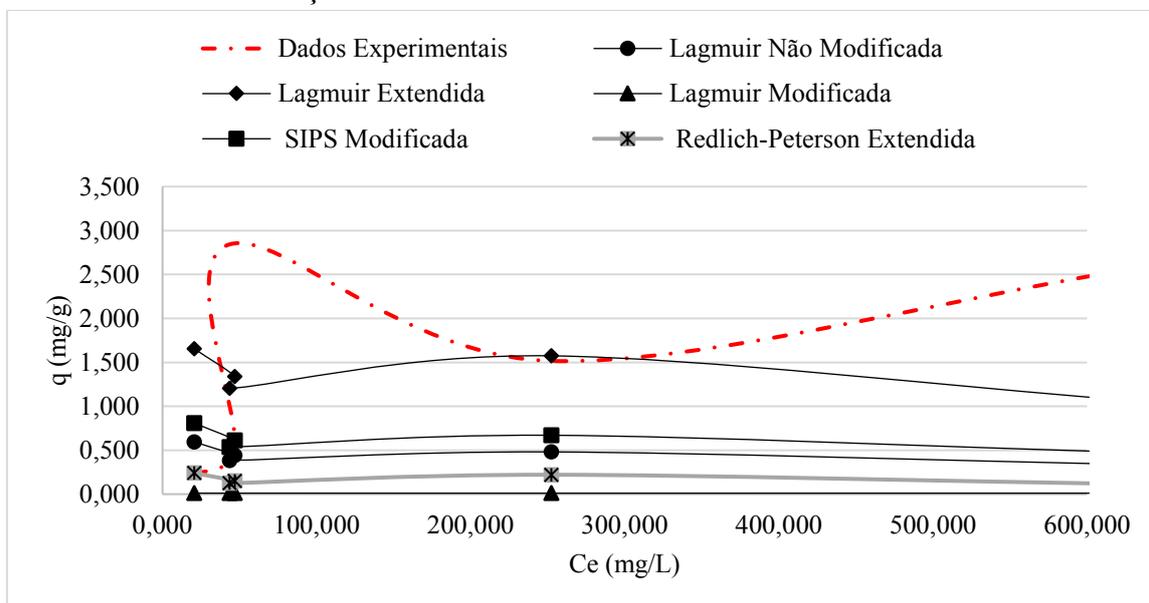
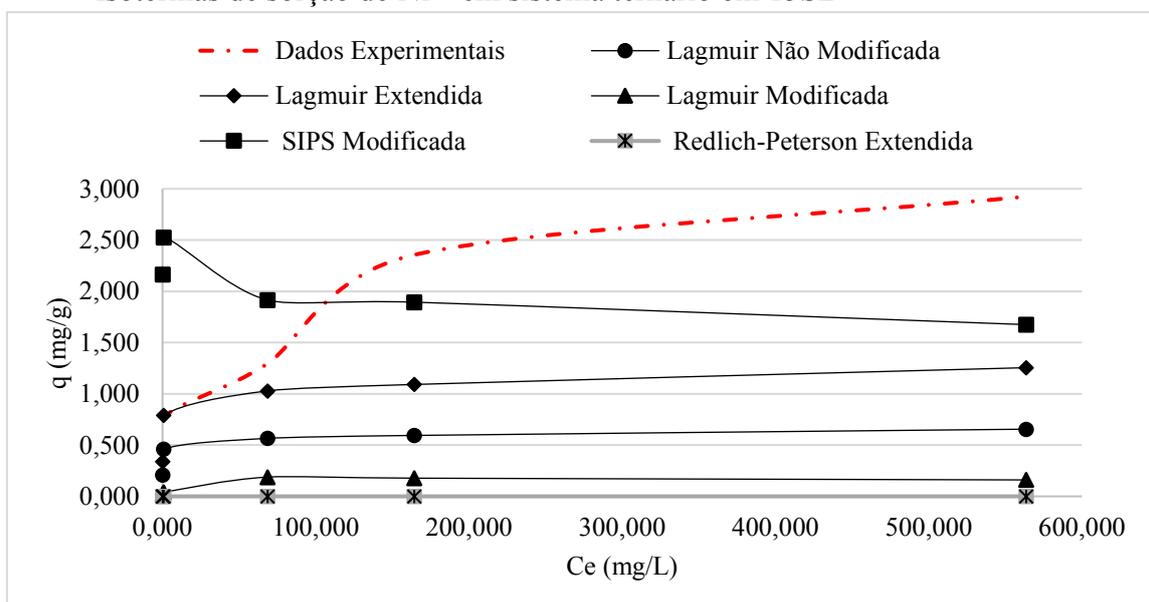
APÊNDICE A – Resultados dos ajustes das isotermas de sorção do Cr^{+3} em sistema ternário aos modelos Langmuir Não-Modificado, Langmuir Estendido, Langmuir Modificado, Sips Modificado e Redlich-Peterson Estendido

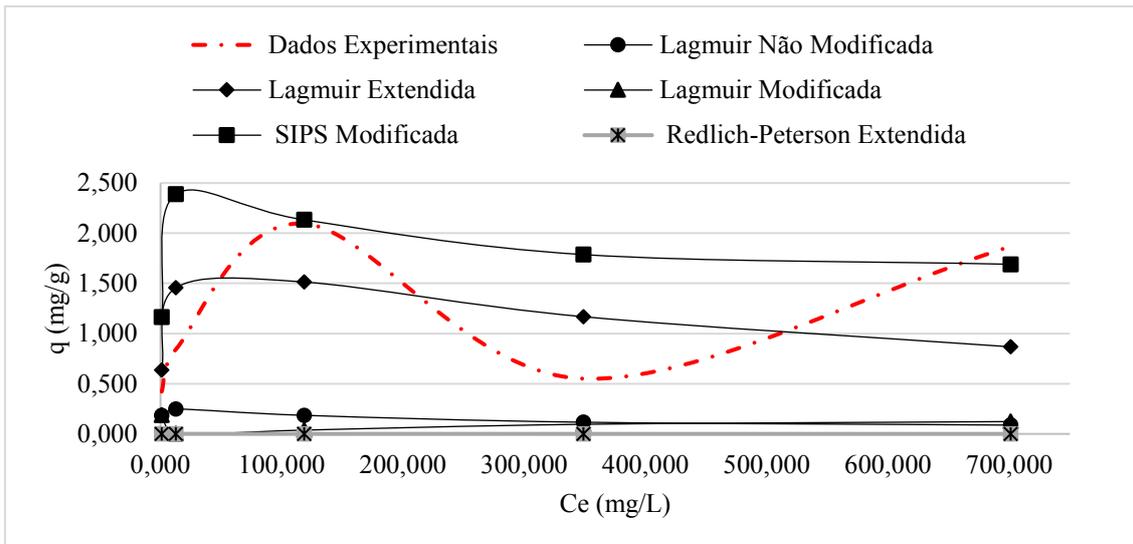
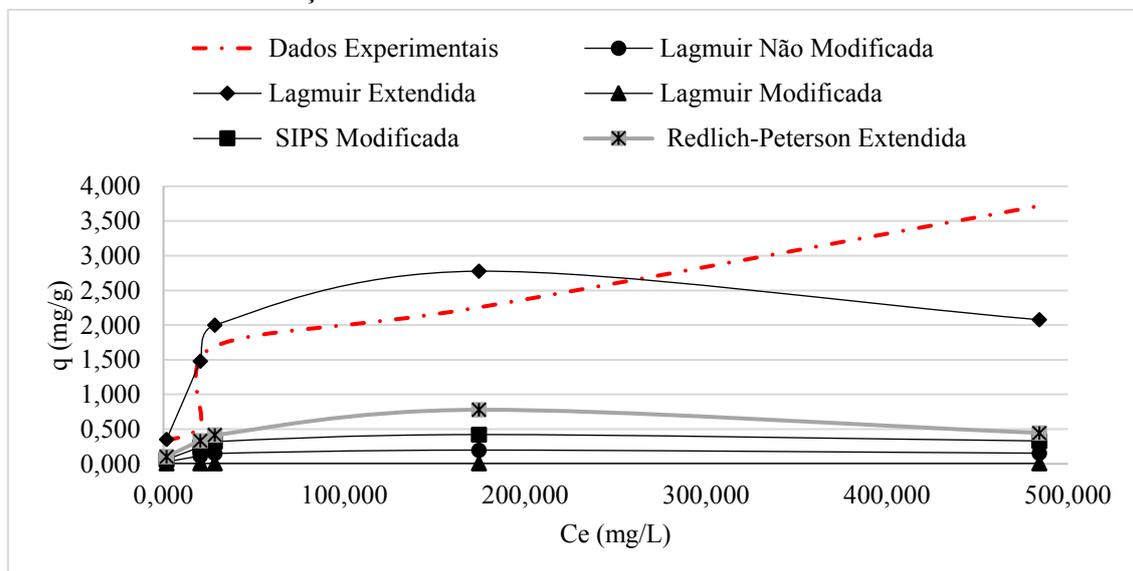
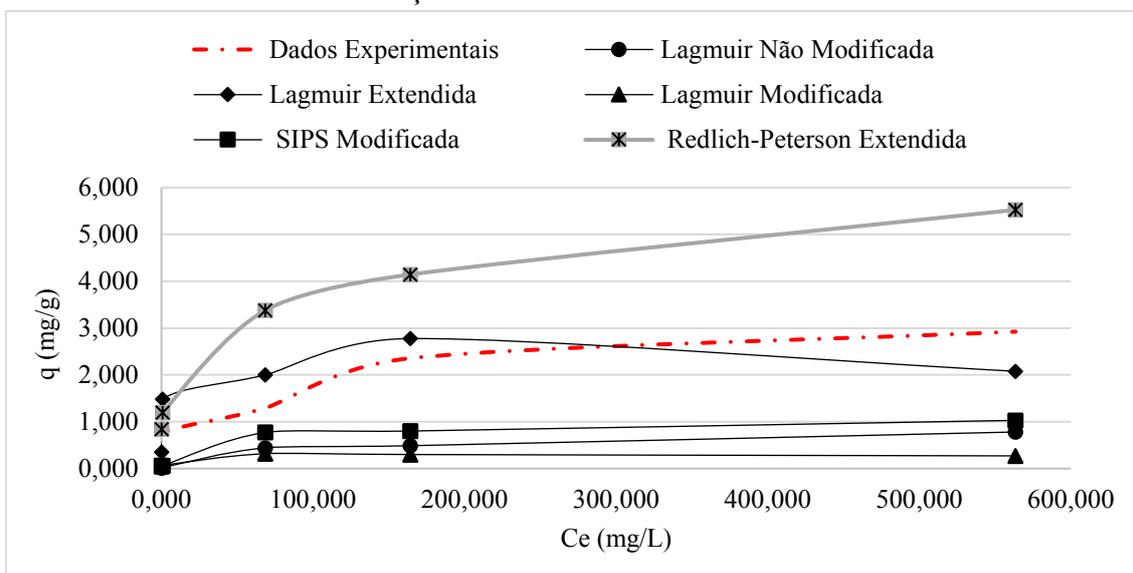
Isotermas de sorção de Cu^{+2} em sistema ternário em mistura 5SB.

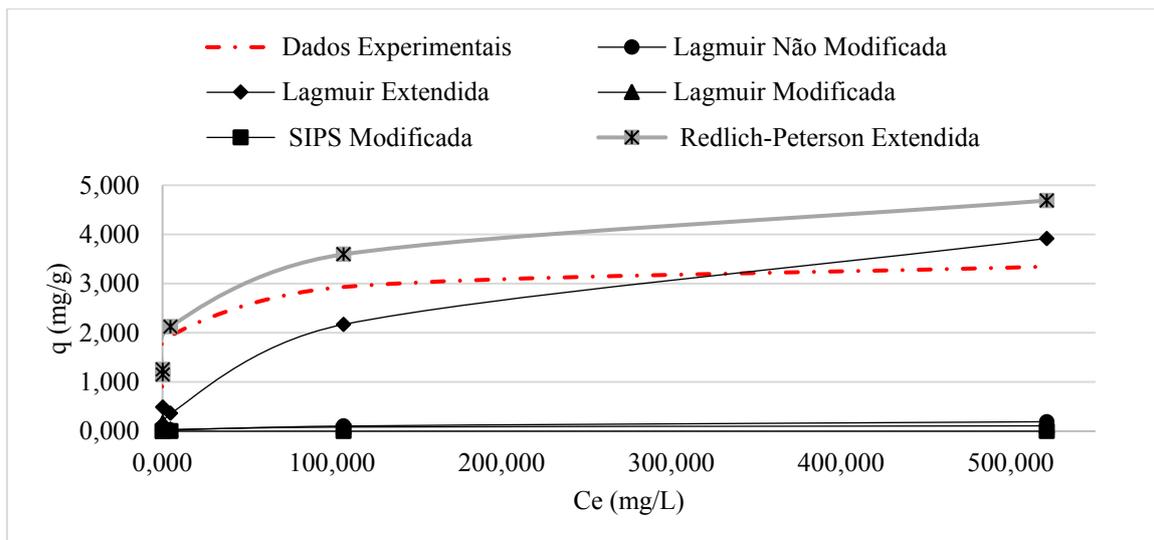


Isotermas de sorção de Cu^{+2} em sistema ternário em 15SB.



Isotermas de sorção de Cu^{+2} em sistema ternário em 25SB.Isotermas de sorção de Ni^{+2} em sistema ternário em 5SBIsotermas de sorção de Ni^{+2} em sistema ternário em 15SB

Isotermas de sorção de Ni^{+2} em sistema ternário em 25SBIsotermas de sorção de Cr^{+3} em sistema ternário em 5SBIsotermas de sorção de Cr^{+3} em sistema ternário em 15SB.

Isotermas de sorção de Cr^{+3} em sistema ternário em 25SB.

Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Não Modificado.

Modelo	Modelo Langmuir Não Modificado					
Parâmetros de ajuste	q_{\max}	kL	R^2	SQR	REQM	R
	(mg/g)	(L/mg)				
5% - Cu^{+2}	1,19	0,87	0,239	19,525	0,884	-0,488
15% - Cu^{+2}	1,07	1,09	0,262	4,154	0,408	-0,511
25% - Cu^{+2}	6,98	0,06	0,027	7,864	0,561	0,165
5% - Ni^{+2}	1,27	0,89	0,681	12,238	0,700	-0,825
15% - Ni^{+2}	2,74	0,74	0,539	1,504	0,245	0,734
25% - Ni^{+2}	2,445	0,734	0,055	7,417	0,545	-0,234
5% - Cr^{+3}	1,46	0,46	0,486	19,628	0,886	0,697
15% - Cr^{+3}	4,30	0,80	0,888	9,483	0,616	0,942
25% - Cr^{+3}	3,717	1,427	0,539	22,260	0,944	0,734

Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Estendido.

Modelo		Modelo Langmuir Estendido				
Parâmetros de ajuste	q_{\max}	kL	R^2	SQR	REQM	R
	(mg/g)	(L/mg)				
5% - Cu^{+2}	4,93	0,87	0,702	9,870	0,628	-0,335
15% - Cu^{+2}	1,49	1,09	0,709	3,279	0,362	-0,484
25% - Cu^{+2}	25,50	0,06	0,698	4,083	0,404	0,124
5% - Ni^{+2}	2,58	0,89	0,713	7,705	0,555	-0,750
15% - Ni^{+2}	4,39	0,74	0,602	0,515	0,144	0,776
25% - Ni^{+2}	1,64	0,734	0,125	2,140	0,293	0,354
5% - Cr^{+3}	12,76	0,46	0,706	3,876	0,394	0,698
15% - Cr^{+3}	14,13	0,80	0,711	0,991	0,199	0,945
25% - Cr^{+3}	5,18	1,427	0,703	3,805	0,390	0,857

Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Langmuir Modificado.

Modelo		Modelo Langmuir Modificada					
Parâmetros de ajuste	q_{\max}	kL	n	R^2	SQR	REQM	R
	(mg/g)	(L/mg)					
5% - Cu^{+2}	1,19	0,87	0,100	0,278	0,278	0,105	-0,527
15% - Cu^{+2}	1,07	1,09	4,200	0,357	0,345	0,117	0,587
25% - Cu^{+2}	6,98	0,06	0,100	0,330	0,330	0,115	-0,575
5% - Ni^{+2}	1,27	0,89	1,800	0,007	0,037	0,038	0,192
15% - Ni^{+2}	2,74	0,74	0,100	0,576	0,576	0,152	0,759
25% - Ni^{+2}	2,445	0,734	11,900	0,050	0,105	0,065	-0,323
5% - Cr^{+3}	1,46	0,46	1,800	0,012	0,000	0,000	0,000
15% - Cr^{+3}	4,30	0,80	0,100	0,264	0,586	0,153	0,766
25% - Cr^{+3}	3,717	1,427	0,040	0,264	0,586	0,153	0,766

Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Sips Modificado.

Modelo		Modelo SIPS Modificado					
Parâmetros de ajuste	Q_{max}	K_{RP}	n_{RP}	R^2	SQR	REQM	R
5% - Cu^{+2}	1,188	8,69E-01	1,000	0,205	18,381	0,857	-0,452
15% - Cu^{+2}	17,260	5,31E-05	0,435	0,372	8,856	0,595	-0,610
25% - Cu^{+2}	3,488	8,61E-01	0,873	0,723	3,890	0,394	0,093
5% - Ni^{+2}	1,271	0,933	1,000	0,680	10,775	0,657	-0,824
15% - Ni^{+2}	2,686	0,867	1,000	0,7001	9,334	0,611	-0,680
25% - Ni^{+2}	2,646	0,937	0,970	0,133	4,502	0,424	0,365
5% - Cr^{+3}	1,279	0,854	0,998	0,493	0,823	0,565	0,493
15% - Cr^{+3}	2,741	0,740	1,000	0,710	6,861	24,258	16,908
25% - Cr^{+3}	7,174	0,002	0,314	0,822	0,524	0,985	0,822

Resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Redlich-Peterson Estendido

Modelo		Modelo Redlich-Peterson Estendido					
Parâmetros de ajuste	K_{RP}	a_{rp}	β	R^2	SQR	REQM	R
5% - Cu^{+2}	1,033	0,869	1,000	0,419	14,623	0,765	-0,647
15% - Cu^{+2}	0,317	1,000	0,636	0,414	8,827	0,594	-0,643
25% - Cu^{+2}	1,220	0,813	0,757	0,795	7,895	0,562	0,892
5% - Ni^{+2}	0,156	0,109	1,000	0,499	15,213	0,780	-0,707
15% - Ni^{+2}	0,017	0,003	1,000	0,224	5,078	0,451	-0,473
25% - Ni^{+2}	0,011	0,001	1,000	0,025	9,068	0,602	0,158
5% - Cr^{+3}	0,795	0,997	0,865	0,34	14,63	0,76	0,59
15% - Cr^{+3}	4989,629	3956,361	0,767	0,94	14,74	0,77	0,97
25% - Cr^{+3}	2,065	0,521	1,000	0,94	3,16	0,36	0,97