



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

RICARDO ANTONIO FERREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DIFUSIVO DE NÍQUEL EM SOLOS
UTILIZADOS EM CAMADA DE BASE DE ATERRO SANITÁRIO NO SEMIÁRIDO
PARAIBANO**

CAMPINA GRANDE-PB

2020

RICARDO ANTONIO FERREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DIFUSIVO DE NÍQUEL EM SOLOS
UTILIZADOS EM CAMADA DE BASE DE ATERRO SANITÁRIO NO SEMIÁRIDO
PARAIBANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias de tratamento de água e resíduos

Orientador: Prof. Dr. William de Paiva

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

CAMPINA GRANDE-PB

2020

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586a Silva, Ricardo Antônio Ferreira da.
Avaliação do transporte difusivo de níquel em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário no semiárido paraibano [manuscrito] / Ricardo Antônio Ferreira da Silva. - 2020.
97 p. : il. colorido.
Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação : Prof. Dr. William de Paiva, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Níquel. 2. Argila bentonítica. 3. Adsorção. 4. Aterro sanitário. I. Título

21. ed. CDD 660.284 235

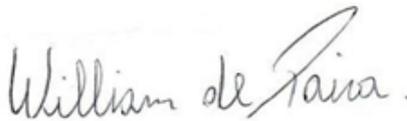
RICARDO ANTONIO FERREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DIFUSIVO DE NÍQUEL EM SOLOS
UTILIZADOS EM CAMADA DE BASE DE ATERRO SANITÁRIO NO SEMIÁRIDO
PARAIBANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 29 de Outubro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. William de Paiva

(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



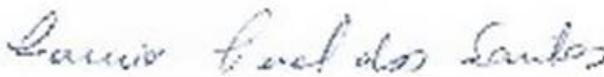
Prof.^a Dr.^a. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro

(Coorientadora – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Laércio Leal dos Santos

(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof.^a Dr.^a. Maria Eugenia Gimenez Boscov

(Examinadora Externa – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EP-USP)

Dedicatória

Á minha mãe, Maria Rosa Gomes da Silva (*in memoriam*), a meu pai, Brivaldo Ferreira da Silva (*in memoriam*) e minha esposa, Francisca Ângela de Lima Pinheiro, pelos incentivos e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de concluir mais uma etapa tão significativa para minha carreira profissional.

A família, em especial minha querida esposa, Francisca Ângela, pelo apoio, paciência e compreensão nos momentos difíceis durante esta caminhada.

Aos meus orientadores, William de Paiva e Veruschka Monteiro pelo o acolhimento e direcionamentos relacionados à pesquisa.

Aos integrantes do Grupo de Geotecnia Ambiental (GGA) e do Grupo de Pesquisa em Tecnologia Ambiental (GPTecA) pelas contribuições para o êxito dessa pesquisa, em especial, Andréia, Brendo, Carlos, Cláudio, Daniela, Danilo, Jéssica, Marcus, Naiara, Ozires, Petrov, Raphael, Renan, Salomão, Thiago e Wlysses.

Ao amigo Danilo pelo companheirismo que, mesmo diante de tantas atividades e obrigações, não mediu esforços para me ajudar nas realizações dos ensaios.

Ao professor Adailson Pereira da UFPB e a Mayara Ferreira do INSA pelos ensinamentos na operação do espectrofotômetro de absorção atômica.

Ao Alexandre Bakker por permitir a realização das análises químicas no INSA, sem esta ajuda, teria sido extremamente difícil à conclusão dessa pesquisa.

A UEPB, por me dar a oportunidade de crescer profissionalmente, e a todos os professores do PPGCTA/UEPB que contribuíram para a minha formação acadêmica no mestrado.

A toda a equipe que compõe a empresa ECOSOLO, em especial, o engenheiro civil João Azevedo, pelas informações sobre o aterro sanitário em Campina Grande-PB.

A professora Maria Eugenia Gimenez Boscov, por toda a atenção dada durante visita a (EP-USP), e pelas valiosas contribuições para essa pesquisa.

Ao técnico (Nildinho), do Laboratório Engenharia de Pavimentos (LEP/UFCG), pelo o auxílio na realização dos ensaios e fornecimento de equipamentos e materiais.

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização dessa pesquisa, sou muito grato, obrigado.

RESUMO

A contaminação do solo e águas subterrâneas em decorrência da migração de metais tóxicos, como o níquel, em camadas de base de aterros sanitários requer investigações dos materiais empregados na confecção dessas camadas, que devem apresentar baixas condutividades hidráulicas. Logo, são esperadas baixas velocidades advectivas de fluxo, tornando o mecanismo de transporte por difusão dominante. O objetivo desse trabalho foi avaliar o transporte difusivo de níquel em solos compactados utilizados em camada de base do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB. Realizou-se o transporte do níquel em camada compactada de solo local (SM) e composições de argila bentonítica (CL) adicionado ao solo local, pelo processo físico de difusão química. Esses ensaios seguiram um planejamento fatorial, para verificar a influência das variáveis, concentração de níquel e teor de argila bentonítica, na obtenção do coeficiente de difusão. Foi utilizada a solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE) com a finalidade de avaliar no tempo e no espaço o comportamento do níquel ao longo das amostras de solo utilizadas. A estimativa dos parâmetros adsorptivos desse contaminante foi obtida por meio do ensaio de equilíbrio em lote. Os resultados demonstraram que ocorreu o transporte difusivo de níquel nos solos estudados nessa pesquisa, sendo o percentual de argila bentonítica a variável determinante na retenção desse metal. Os coeficientes de difusão efetivos determinados por meio da solução CCE apresentaram-se dentro do intervalo encontrados na literatura, entre $2,02 \times 10^{-11}$ a $3,62 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Além disso, os solos individualmente e nas composições apresentaram um comportamento favorável à adsorção de níquel, apresentando melhor ajuste pelos critérios de R^2 , EQM e AIC ao modelo de isoterma de Freundlich.

Palavras-chave: Níquel. Argila bentonítica. Adsorção. Difusão; Aterro sanitário.

ABSTRACT

Soil and groundwater contamination resulted from heavy metal the migration in bottom layers of landfills requires investigations of the building materials used in these layers, which must have low hydraulic conductivities. Therefore, it is expected to find low flow losses, and the dominance of the diffusion mechanism is these layers. The objective of this thesis was to evaluate the diffusive transport of nickel in compacted soils used in the bottom layer of the Sanitary Landfill in Campina Grande-PB. Nickel was transported in a compacted layer of local soil (SM) and bentonite clay (CL) mixtures, by the physical process of chemical diffusion. These tests followed a factorial design, to verify the influence of the variables (nickel concentration and bentonite clay content in the mixture) in obtaining the diffusion coefficient. The Equivalent Contaminated Layer (CCE) solution was used with the time and space assessment of nickel behavior over the soil configurations used. The estimation of the adsorptive parameters of this contaminant was obtained through the batch balance test. The results demonstrated that nickel diffusive transport occurred in the soils studied in this research and the percentage of bentonite clay was the determining variable in the retention of this metal. The effective displacement coefficients determined using the CCE solution were obtained in the literature review and ranged between 2.02×10^{-11} to $3.62 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Besides, the individual soils and general compositions behave in a favorable way to nickel adsorption, better adjusted by the criteria of R^2 , MSE, and AIC to the Freundlich isotherm model.

Keywords: Nickel. Bentonite clay. Adsorption. diffusion. Landfill.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficiente de difusão em solução aquosa.....	25
Tabela 2 - Métodos utilizados para os ensaios dos solos (local e argila bentonítica) isoladamente e nas composições envolvendo esses solos.	46
Tabela 3 - Quantidade do reagente utilizada nas concentrações iniciais de níquel no ensaio de equilíbrio em lote.....	47
Tabela 4 - Configurações do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.	49
Tabela 5 - Níveis e pontos centrais das variáveis independentes.	51
Tabela 6 - Matriz de ensaios envolvendo concentração de níquel e teor de argila bentonítica.	51
Tabela 7 - Quantidade do reagente utilizado nas concentrações iniciais de níquel no ensaio de difusão.	52
Tabela 8 - Caracterização geotécnica dos solos individualmente e nas respectivas composições de solo local e argila bentonítica.....	59
Tabela 9 - Composição química do solo local e argila bentonítica.	64
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas dos solos individualmente e composições de solo local e argila bentonítica.....	66
Tabela 11 - Cátions trocáveis do solo local e argila bentonítica.	67
Tabela 12 - Condutividade elétrica.....	68
Tabela 13 - Parâmetros de adsorção do níquel aos solos (local e argila bentonítica) e composições.....	70
Tabela 14 – Dados de moldagem dos corpos de prova submetidos à difusão.....	72
Tabela 15 - Condutividade elétrica e pH.	73
Tabela 16 - Concentração de níquel nos reservatórios das soluções nas células de difusão em função do tempo de monitoramento.	75
Tabela 17 - Resultados dos (D^*_p) obtidos por meio da solução da Camada Compactada Equivalente (CCE) utilizando os resultados do ensaio de difusão do níquel de acordo com o Delineamento Composto Central (DCC).....	76
Tabela 18 - Fator de retardamento (R) para a o solo local e composições, com respectivos valores do coeficiente de distribuição (K_d), massa específica (ρ) e porosidade (n).	77
Tabela 19 - Resultados dos coeficientes de difusão efetivo do níquel (D_e) para cada ensaio de difusão	78
Tabela 20 - p_{valor} de acordo com o modelo DCC com base no (D^*_p).....	80
Tabela 21 – Dados da diluição das após fatiamento do solo	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processos físicos, químicos e biológicos relacionados ao transporte de contaminantes no solo.	23
Figura 2 - variação da velocidade do fluido entre os poros.....	24
Figura 3 - Representação do balanço de massa sob fluxo difusivo unidimensional.	27
Figura 4 - Comportamento típico de algumas isotermas de adsorção.....	31
Figura 5 – Representação do reservatório único.	36
Figura 6 - Modelo representativo da equivalência do sistema do reservatório único ao da Camada Contaminada Equivalente.....	37
Figura 7 - Variação de concentração de contaminantes no instante inicial.....	38
Figura 8 - Representação do processo de um experimento.	40
Figura 9 – Exemplo de superfície de resposta.....	41
Figura 10 - Célula do aterro sanitário em Campina Grande-PB (Nov/2019).....	42
Figura 11 - Municípios que depositam os RSU no Aterro Sanitário em Campina Grande-PB.	43
Figura 12 – Execução da nova camada de base no ASCG (Nov/2019).	44
Figura 13 – Organograma do trabalho para a determinação dos coeficientes de difusão do níquel no solo local isoladamente e nas composições com argila bentonítica.	45
Figura 14 - Sequência do ensaio de equilíbrio em lote: (a) preparação das soluções sintéticas de níquel; (b) suspensões solo-solução; (c) agitação das suspensões; (d) centrifugação; (e) conservação das amostras; (f) Utilização do EAA para quantificação de níquel das amostras.	48
Figura 15 – Célula de difusão.....	53
Figura 16 - Célula de difusão acoplada à base de alumínio.	54
Figura 17 - Saturação da amostra de solo.....	55
Figura 18 - Montagem do ensaio de difusão.	55
Figura 19 - Coleta de solução contaminante durante o ensaio de difusão.....	56
Figura 20 - Extração da amostra de solo.	57
Figura 21 – Curvas de distribuição granulométricas dos solos individualmente e composições de solo local e argila bentonítica.	60
Figura 22 – Curva de compactação para o solo local.....	62
Figura 23 - Curva de compactação para a composição com 10% de argila bentonítica.	62
Figura 24 - Curva de compactação para a composição com 20% de argila bentonítica.	63
Figura 25 - Ensaio de DRX para o solo local.....	65
Figura 26 - Ensaio de DRX para a argila bentonítica.....	65
Figura 27 - Isotermas de adsorção do níquel, representando a concentração do metal adsorvido (S) em função da concentração de equilíbrio na solução (C_e) aos solos estudados: (a) solo local; (b) argila bentonítica; (c) composição com 10% de argila bentonítica (d) composição com 20% de argila bentonítica.	69
Figura 28 – Fissuras na amostra de solo.....	74
Figura 29 - Perfis de concentração do níquel nos reservatórios das soluções nas células de difusão em função do tempo de monitoramento.	75
Figura 30 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCC com base no (D^*_p)... 79	79
Figura 31 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o (D^*_p).	80
Figura 32 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCC com base no (D_e).	81
Figura 33 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o (D_e) 82	82

Figura 34 – Teor de umidade com base na profundidade do solo.....	84
Figura 35 – Concentração de níquel considerando com a profundidade do solo.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AIC	<i>Akaike Information Criterion</i>
ASCG	Aterro Sanitário em Campina Grande
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BOD	<i>Biochemical Oxygen Demand</i>
CCE	Camada Contaminada Equivalente
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DCC	Delineamento Composto Central
EAA	Epectofotômetro de Absorção Atômica
ECOSOLO	Gestão Ambiental de Resíduos LTDA
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INSA	Instituto Nacional do Semiárido
EQM	Erro Quadrático Médio
Ni	Níquel
NiPERA	<i>Nickel Producers Environmental Research Association</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
R ²	Coefficiente de Determinação
RPM	Rotação Por Minuto
SRC	Sistema de Referências de Coordenadas
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Aterros sanitários.....	18
3.2 Metais pesados no solo.....	19
3.3 Níquel.....	20
3.4 Processos que controlam o transporte de contaminantes em solos.....	21
3.4.1 Processos físicos.....	23
3.4.1.1 Advecção.....	23
3.4.1.2 Dispersão hidrodinâmica.....	23
3.4.1.3 Dispersão Mecânica.....	24
3.4.1.4 Difusão.....	25
3.4.2 Processos bio-físico-químicos.....	29
3.5 Ensaio de equilíbrio em lote (<i>Batch test</i>).....	30
3.6 Ensaio de difusão pura em solos.....	34
3.7 Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE).....	37
3.8 Planejamento fatorial.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Material de estudo.....	42
4.2 Metodologia de trabalho.....	44
4.3. Caracterização dos solos.....	45
4.3.1 Composição química.....	46
4.3.2 Composição mineralógica.....	46

4.4. Ensaio de equilíbrio em lote (<i>Batch test</i>).	46
4.4.1 Isotermas de adsorção.....	49
4.5 Ensaio de difusão pura.....	50
4.5.1 Planejamento fatorial.....	50
4.5.2 Células de Difusão.....	52
4.5.3 Montagem do ensaio de difusão.	54
4.5.4 Realização do ensaio de difusão.....	56
4.5.5 Determinação do coeficiente de difusão do níquel.....	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 Caracterização geotécnica dos solos.	59
5.1.1 Composição química.	63
5.1.2 Composição mineralógica.	64
5.1.3 Propriedades físico-químicas dos solos individualmente e composições com adições de 10 e 20% de argila bentonítica ao solo local.	65
5.2 Ensaio de equilíbrio em lote (<i>batch test</i>).....	68
5.2.1 Condutividade elétrica (CE) e pH.	68
5.3 Ensaio de difusão.....	71
5.3.1 Condutividade elétrica (CE) e pH.	72
5.3.2 Concentração de níquel no reservatório da solução em função do tempo transcorrido do ensaio de difusão pura.	73
5.3.3 Resultados do coeficiente de difusão da pluma de contaminação do níquel utilizando a solução da CCE.....	76
5.3.4 Respostas do planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central (DCC) para os resultados dos coeficientes de difusão na pluma de contaminação (D^*_P).	79
5.3.5 Respostas do planejamento com Delineamento Composto Central (DCC) para os resultados dos coeficientes de difusão efetivos do níquel (D_e).	81

5.3.6 Concentração de níquel presente na água intersticial das camadas de solo extraídas do compartimento do solo considerando a profundidade.....	82
6 CONCLUSÕES.....	86
6.1 Sugestões para pesquisas futuras.....	86
7 REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e dos recursos hídricos proveniente de atividades industriais, agrícolas e da disposição inadequada de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) tem estimulado a realização de pesquisas científicas para minimizar estes impactos ambientais negativos. Esses estudos têm como objetivo desenvolver previsões confiáveis do transporte de contaminantes nos sistemas de fluxo (SOUZA *et al.*, 2017; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

O desenvolvimento dos conhecimentos a respeito dos transportes de contaminantes em solos e a busca no aperfeiçoamento de projetos de aterros sanitários mostra a necessidade de investigar o avanço da migração dos contaminantes, considerando os mecanismos de transporte e as interações entre as propriedades químicas dos contaminantes e das camadas de base em aterros sanitários (BOSCOV, 2008; SHACKELFORD, 2014).

Os solos usualmente empregados em camadas de base de aterros sanitários para mitigar a contaminação das águas superficiais, subterrâneas e do próprio subsolo são compostos por argilas compactadas, pela combinação dessas camadas com geossintéticos ou outras misturas de diferentes compostos, considerando os critérios mínimos de impermeabilização da engenharia geotécnica. Devido à baixa condutividade hidráulica típica das camadas de impermeabilização nos solos de base de aterro sanitário, os processos físicos de advecção ou dispersão mecânica são insignificantes, tornando o mecanismo de transporte por difusão química um importante método de avaliação de migração dos contaminantes (LI e CLEALL, 2010; SHACKELFORD, 2014; NONES, *et al.*, 2015; LOCASTRO e DE ANGELIS, 2016; GARG *et al.*, 2020). Alguns estudos avaliaram apenas o transporte difusivo em argilas naturais (BARONE *et al.*, 1989; MYRAND *et al.*, 1992; SAWATSKY; FENG ; DUDAS, 1997; BOSCOV, 1999; ITAKURA; AIREY; LEO, 2003; JAKOB; PFINGSTEN; VAN LOON, 2009).

Os metais pesados representam um dos principais compostos tóxicos e não biodegradáveis presentes no lixiviado de aterros sanitários (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Estes elementos precisam ser retidos na base dos aterros, uma vez que causam diversos impactos ambientais negativos. Portanto, estudar o transporte de metais pesados em meios porosos é fundamental como medida de proteção ambiental, porém, devido à variabilidade das composições no lixiviado e o solo ser um sistema dinâmico, torna-se complexo avaliar o

transporte destes metais no próprio solo (RIBEIRO *et al.*, 2001; DENG e ENGLEHARDT, 2007).

Diante da complexidade do estudo do transporte de contaminantes em solos de base de aterros sanitários e ainda do próprio lixiviado, resultante da decomposição da matéria orgânica, que possui uma heterogeneidade dos resíduos nos aterros, diversos estudos tem sido realizados utilizando soluções contaminantes sintéticas, empregando apenas metais pesados como o chumbo, zinco e níquel (ROEHL e CZURDA, 1998; PAULA; ALMEIDA; BARBOSA, 1999; JESUS, 2004; NASCENTES, 2006; EBEREMU; AMADI; EDEH, 2013; SILVEIRA; 2014).

O metal pesado escolhido para este estudo foi o níquel, tendo em vista possuir elevado potencial de contaminação e toxicidade em aterros sanitários, e, além disso, apresentar concentrações acima do permitido para testes de lixiviação com RSU (ROBINSON, 2009; SILVA *et al.*, 2015). Este metal é comumente encontrado na composição dos resíduos eletroeletrônicos, o que justifica a sua abundância em lixiviado de aterros sanitários (FORTI *et al.*, 2020).

Destaca-se ainda que o níquel possui maior mobilidade em condições ácidas, podendo superar as concentrações de outros metais presentes em RSU nos solos de aterro sanitário (ABDELWAHEB *et al.*, 2019). Portanto, é imprescindível evitar que esse metal migre através da camada de base de aterros sanitários. Além disso, o níquel é bioacumulativo ao longo das cadeias tróficas, podendo causar riscos à saúde humana (ATSDR, 2005; HAQUE, 2017; ROCHA e AZEVEDO, 2017).

Com o reconhecimento da importância da difusão no transporte de contaminantes, ensaios em laboratório e de campo foram desenvolvidos para determinar o coeficiente de difusão, uma vez que ele representa a transferência de massa por difusão. O reservatório único representa um método comumente utilizado em laboratório para determinação deste coeficiente, pois, dentre os métodos existentes, destaca-se pela simplicidade na realização do ensaio e eficiência na obtenção dos resultados (SHACKELFORD, 2014).

Para determinar o coeficiente de difusão, é necessária a utilização de modelagens matemáticas que avaliem a migração do contaminante ao longo do tempo e espaço. Dentre as soluções existentes na literatura, destaca-se a modelagem da solução da Camada

Contaminante Equivalente (CCE) proposta por Paz (2015), pois essa solução representa mais fielmente as condições iniciais e de contorno estabelecidas no ensaio de difusão pura.

Outro ensaio utilizado nesta pesquisa é o de equilíbrio em lote (*batch test*) que, além de fornecer os parâmetros de adsorção do níquel aos solos estudados, será utilizado para calcular o fator de retardamento, que representa o parâmetro de mobilidade do contaminante no solo. Este parâmetro é necessário para estabelecer uma comparação entre os coeficientes de difusão determinados nos ensaios de difusão com os valores comumente encontrados na literatura técnica (FONSECA; RITTER; CAVALCANTE, 2019).

Neste contexto, esse trabalho visa analisar o transporte difusivo do níquel nos solos utilizados em camada de base de aterro sanitário por meio dos coeficientes de difusão, no intuito de verificar a influência das variáveis, concentração de níquel e teor de argila bentonítica neste importante mecanismo de transporte de contaminantes no solo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o transporte difusivo de níquel em solos utilizados em camada de base do aterro sanitário em Campina Grande-PB.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter os coeficientes de difusão de níquel em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário;
- Verificar a influência de parâmetros geotécnicos, químicos e mineralógicos dos solos nos ensaios de equilíbrio em lote (*Batch test*);
- Estimar os parâmetros de adsorção do níquel aos solos estudados por meio do ensaio de equilíbrio em lote;
- Aplicar a modelagem da Camada Contaminante Equivalente (CCE) nos resultados obtidos nos ensaios de difusão pura utilizando o método do reservatório único;
- Quantificar a concentração do níquel, de acordo com a profundidade do solo no reservatório único nos ensaios de difusão pura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Aterros sanitários

Os RSU são gerados por diversas atividades humanas. No Brasil, a geração *per capita* de RSU é em média de 0,96 kg.habitante⁻¹. dia⁻¹. De acordo com os dados da ABRELPE, a geração total de RSU no Brasil em 2018/2019 foi de aproximadamente 79 milhões de toneladas. Diante dessa condição, cresce a demanda por áreas ambientalmente adequadas para a disposição final desses resíduos (ABRELPE, 2018 e 2019; BRASIL, 2018; NAVES, 2019).

O aterro sanitário é a forma de reinserção ao meio natural dos rejeitos, ou seja, dos RSU, sem valor agregado, nas melhores condições possíveis, promovendo sua disposição final ambientalmente adequada. Funciona como uma espécie de depósito para os detritos, mas, diferentemente do que ocorre com os lixões, existe a preocupação em mitigar os impactos ambientais negativos no solo, nas águas superficiais e subterrâneas e no ar atmosférico. A biodegradação destes resíduos geram subprodutos que são basicamente, biogás e lixiviado (KAWAI *et al.*, 2012).

Torna-se necessário salientar que, desde 02 de agosto de 2010, após aprovada a Lei 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010) e dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, e definindo regras para a criação de aterros sanitários, esta alternativa pode ser estendida para outros usos além dos aterros convencionais, como por exemplo, resíduos perigosos e da construção civil, sendo também útil aos RSU provenientes de pequenos e médios municípios. Para que as metas do (PNRS) sejam alcançadas, é preciso avançar, por exemplo, na capacitação técnica de profissionais da área e sensibilizar a sociedade como um todo por meio da Educação Ambiental (COSTA; DIZ; OLIVEIRA, 2018).

A Logística Reversa, que compreende a gestão integrada de resíduos sólidos é definida como sendo:

“Instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (Art. 3º, inciso XII da PNRS)”.

Portanto, a logística reversa retorna os resíduos gerados ao processo produtivo como matéria-prima na cadeia de suprimento em vez de sobrecarregar os aterros sanitários, contribuindo para a redução da disposição de resíduos no meio ambiente. Desta forma, os produtos de pós-consumo que apresentem substâncias potencialmente contaminantes como cádmio, cromo, níquel e zinco tenham uma destinação de resíduos ambientalmente adequada. Os resíduos eletroeletrônicos, por exemplo, se descartados de forma inadequada, pode causar diversos impactos ambientais negativos, pois possuem metais pesados em sua composição. Esse tipo de resíduo só deve ter sua disposição final quando os componentes ou materiais não tiverem potenciais de reuso e/ou reciclagem (XAVIER e CORRÊA, 2013).

3.2 Metais pesados no solo

Definir “metais pesados” considerando algumas propriedades dos elementos químicos não é o mais adequado. Propriedades como, peso específico, número atômico não representam uma definição exata sobre este termo. Comumente, considera-se como metais pesados, um grupo de elementos químicos que possuem massa atômica superior a 20, no entanto, é um critério inconsistente, pois não tem coerência científica (ALI e KHAN, 2018). Estão inclusos nesse grupo de metais o níquel, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio. O lixiviado gerado em aterros sanitários é uma preocupação ambiental devido à presença desses elementos em sua composição, pois podem ocasionar a contaminação do solo e dos recursos hídricos, além disso, em concentrações excessivas apresentam toxicidade para a saúde humana, no entanto, mesmo em baixas concentrações tem o agravante por serem bioacumulativos (RODRIGUES, 2017).

Assim, cresce a demanda por soluções eficientes e de baixo custo, como por exemplo, o uso de solos para mitigar a migração desses contaminantes por meio de camadas de base de aterros sanitários, funcionando como uma barreira selante na contenção de metais pesados.

Esses metais são íons carregados positivamente (cátions), que têm sua mobilidade reduzida no solo devido à troca ou sorção (retenção) destes íons nas superfícies das partículas minerais, no entanto a mobilidade de alguns desses metais pode ser aumentada em situações de competição iônica com outros cátions de melhor afinidade de adsorção pelo solo. A mobilidade desses contaminantes, em geral, é superior em solos arenosos e ácidos, com baixa

capacidade de troca catiônica (CTC) e que apresentem, na sua composição, baixos teores de matéria orgânica e argila (FETTER; BOVING; KREAMER, 2018; MEDINA *et al.*, 2018).

Os principais processos que controlam a retenção de metais pesados no solo são a adsorção e a precipitação, que representa o desprendimento de uma determinada substância inicialmente em solução, provocando mudança de solubilidade. Sendo nesses processos, o pH e o potencial redox, que representa o ganho ou perda de elétrons na valência dos elementos, as principais variáveis que determinam a distribuição dos metais, entre as fases sólida e dissolvida. Geralmente, o processo de adsorção pelos solos, faz com que os metais pesados tornem-se praticamente imóveis, mas o potencial adsorptivo tende a diminuir em meios mais ácidos, ou seja, em valores de pH baixos. Logo, o pH é uma variável determinante na mobilidade dos metais pesados sob condições oxidantes (eletroceptores), pois controla a adsorção e precipitação. Em condições reduzidas (eletrodoadores), grande parte dos metais pesados reduz sua mobilidade ainda mais, em decorrência da formação de compostos minerais de enxofre e metais (CAMARGO; SANTOS; ZONTA, 1999; PERK, 2007). Além desses processos, os metais podem ser retidos no solo por outras reações, como troca iônica, complexação, que consiste na ligação de um cátion metálico e um ânion ou molécula polar, e a dissolução, processo pelo qual substâncias precipitadas se ligam (SPARKS, 1999; CHANG; WANG; LIN, 2002).

3.3 Níquel

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, quando puro é caracterizado como um metal duro e dúctil, com coloração branco prateado, propriedades que o tornam desejável na combinação com outros metais na produção de ligas metálicas ou processos de galvanização. Esse mineral liga-se, principalmente, com ferro, cobre, cromo e zinco na fabricação, por exemplo, de moedas, joias e aço inoxidável. Além disso, compostos de níquel são utilizados para outras finalidades, como tingimento de cerâmicas e produção de baterias de níquel-cádmio (ATSDR, 2005; MARTINELLI, 2014).

Os efeitos adversos do níquel na saúde humana dependem das vias de exposição respiratória, cutânea ou digestiva. A inalação excessiva desse metal provoca doenças pulmonares e câncer respiratório, em contato prolongado com a pele pode causar dermatite alérgica, se ingerido em concentrações elevadas, seu potencial tóxico ocasiona danos ao

sistema nervoso, modificações genéticas e pode levar a morte (ATSDR, 2005; DAS; DAS; DHUNDASI, 2008; RAMACHANDRAN e D'SOUZA, 2013; NICKEL INSTITUTE, 2016, 2018). Reconhecendo este perigo do níquel ao corpo humano, foi criada a NIPERA (*Nickel Producers Environmental Research Association*) que tem como objetivo, apoiar pesquisas científicas, para contribuir na conscientização dos cuidados de segurança com relação a este metal, seja na produção, no uso ou no descarte.

Devido às baixas taxas de reciclagem no mundo, mais da metade do níquel utilizado na fabricação de baterias é depositado em aterros sanitários ou outros locais de descarte de resíduos, o que pode contribuir em concentrações de níquel que ultrapassem os limites permitidos para testes de lixiviação em RSU (OLIVEIRA, 2008; SILVA *et al.*, 2015).

Para conter o lixiviado em aterros sanitários, comumente utiliza-se barreiras impermeabilizantes, compostas de solos argilosos compactados, pelo fato de serem uma alternativa econômica e eficiente, sob os critérios rigorosos na engenharia geotécnica e ambiental. Além disso, os argilominerais contribuem na adsorção de íons metálicos, devido elevada quantidade de cargas negativas, decorrente da maior área superficial (BOSCOV, 2008; LOCASTRO e DE ANGELIS, 2016; HAQUE, 2017). O níquel destaca-se dentre outros metais, por apresentar maior mobilidade no solo, e sob condições ácidas tem sua mobilidade aumentada, podendo migrar em direção as águas subterrâneas (ABDELWAHEB *et al.*, 2019). Diante disso, as legislações ambientais têm estabelecido valores orientadores do níquel nos solos, águas superficiais e subterrâneas para o consumo humano (CONAMA, 2005, 2008, 2009).

3.4 Processos que controlam o transporte de contaminantes em solos

O transporte de contaminantes pode ser definido como um fenômeno caracterizado pelo movimento de determinado composto entre meios porosos. Áreas contaminadas no solo, decorrentes de atividades antrópicas, podem oferecer grave risco à saúde humana e ao meio ambiente, logo é essencial a prevenção da contaminação do solo visando manter a qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Os contaminantes são substâncias encontradas no meio ambiente e que apresentam níveis de concentração superior ao que ocorre naturalmente (THOMÉ e KNOP, 2006; CHAPMAN, 2007).

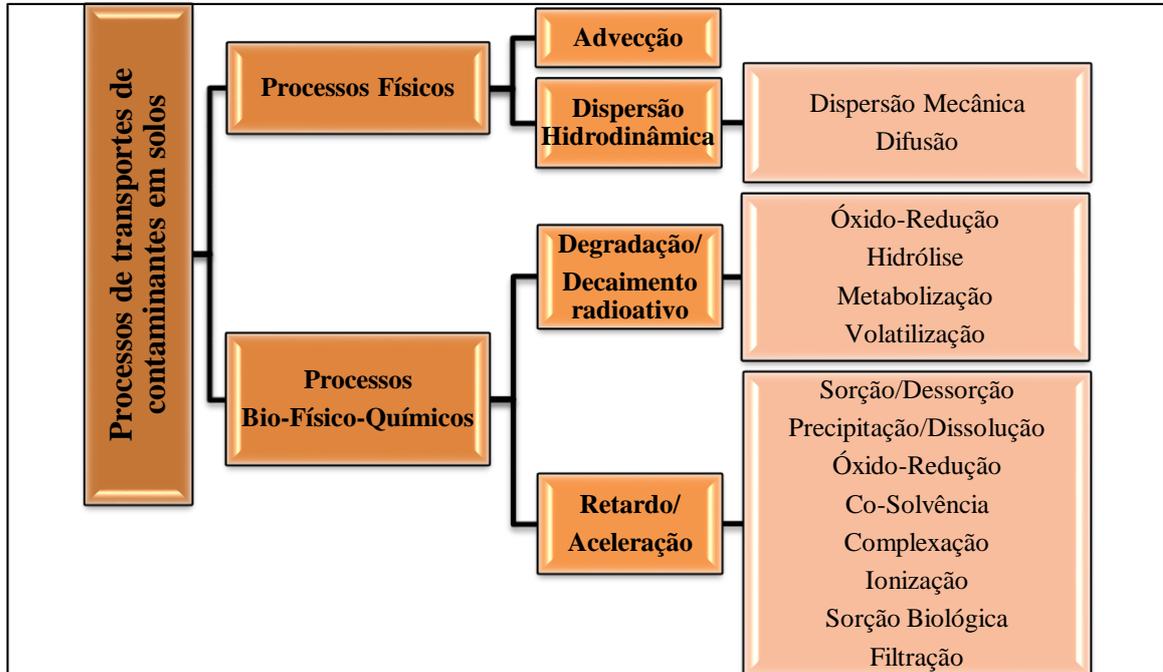
A minimização da condutividade hidráulica (constante de proporcionalidade na Lei de Darcy) é usualmente utilizada na engenharia geotécnica como principal critério na elaboração de projetos de barreiras impermeabilizantes em aterros sanitários, no intuito de mitigar o transporte de contaminantes através do solo para o meio ambiente. No entanto, o desenvolvimento do conhecimento no campo da geotecnia ambiental sobre os processos de transporte de contaminantes tem demonstrado a necessidade de considerar outros critérios como as propriedades químicas do contaminante e os processos físico-químicos e biológicos envolvidos na interação solo-contaminante (DYMINSKI, 2006; SHACKELFORD, 2014; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

Os processos físico-químicos e biológicos interagem com as substâncias dissolvidas na água, denominado de solutos, e o solo, ocasionando alteração na concentração dos contaminantes através dos processos de transferências dos solutos. Dentre os processos mais relevantes está a sorção, que produz a acumulação do contaminante no solo em decorrência da interação destas substâncias na superfície ou no interior da partícula do solo, contribuindo na redução na migração da contaminação (THOMÉ e KNOP, 2006; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

Além disso, a migração dos contaminantes depende das condições de saturação do solo (não saturado ou saturado). Na zona não saturada ocorre, de forma lenta devido os vazios do solo não estarem totalmente preenchidos por água ou outra forma líquida, no entanto, na zona saturada depende da característica de miscibilidade do soluto, podendo ser transportado de forma líquida (imiscíveis) ou em solução aquosa (miscíveis). Para compreender o processo de transporte de solutos em meios porosos, é preciso considerar o princípio da lei da conservação das massas no volume elementar que representa o solo, sem descartar possível perda ou ganho de soluto, devido a reações químicas que ocorrem no interior do volume de solo (FREEZE E CHERRY, 1979).

Os processos físicos, de controle do transporte de contaminantes, advecção, dispersão mecânica e a difusão, influenciam os fluxos de soluto que entram e que saem do volume do solo. Os processos bio-físico-químicos contribuem na perda ou ganho de soluto no volume elementar do solo. A Figura 1 ilustra detalhadamente estes processos físicos, químicos e biológicos relacionados ao transporte de contaminantes no solo (THOMÉ e KNOP, 2006; GOMEZ, 2016;).

Figura 1- Processos físicos, químicos e biológicos relacionados ao transporte de contaminantes no solo.



Fonte: Adaptado de Thomé e Knop (2006).

3.4.1 Processos físicos

3.4.1.1 Advecção

A advecção é o processo em que o soluto é transportado em solução ou suspensão pelo fluido (geralmente água), sem que haja alteração na concentração. O transporte ocorre devido à força gravitacional e seu retardo é provocado pela viscosidade do fluido e pelo atrito no contato entre os sedimentos e o fluido em movimento (PERK, 2007).

3.4.1.2 Dispersão hidrodinâmica

É o fenômeno que se caracteriza pelo espalhamento do soluto em direções e velocidades diferentes do sentido esperado, que seria de acordo com fluxo advectivo. Essa dispersão ocorre por causa de dois mecanismos que conduzem o transporte de contaminantes, a dispersão mecânica e a difusão (FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ser descrito conforme Equação 1.

$$D_h = D_m + D_e \quad (1)$$

Sendo:

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

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

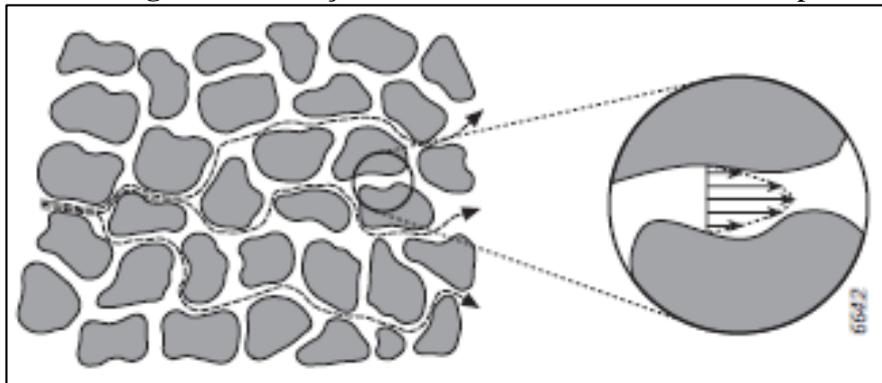
D_e = coeficiente de difusão efetiva [$L^2.T^{-1}$].

Para velocidades de fluxo baixas, como em argilas compactadas, a dispersão mecânica é desprezível, com relação à difusão, no entanto para velocidades de fluxos altas, como em solos granulares, a dispersão mecânica predomina (FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

3.4.1.3_Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica ocorre pelo movimento do fluido durante a advecção, para sua compreensão se faz necessário análise microscópica, dentro do volume de vazios. A dispersão é resultado da variação da velocidade do fluido entre os poros, como ilustra a Figura 2, variando tanto em intensidade como em direção. Essa dispersão, em relação à direção do fluxo, ocorre em virtude da área superficial, rugosidade, tortuosidade, ramificação e interpenetração de vazios. A dispersão mecânica acontece tanto na direção longitudinal quanto em direções perpendiculares ao fluxo médio (PERK, 2007; BOSCOV, 2008; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

Figura 2 - variação da velocidade do fluido entre os poros.



Fonte: Perk (2007).

3.4.1.4_Difusão

O transporte de contaminantes por difusão é o processo pelo qual constituintes iônicos são transportados em razão do gradiente de concentração, na direção da região de maior para a de menor concentração. Essa transferência ocorre na ausência de fluxo advectivo, e só finaliza quando as concentrações de ambas as regiões se igualarem. A primeira lei de Fick (1855) determinou que a transferência de massa por difusão está linearmente relacionada à área da seção transversal sobre a qual ocorre o gradiente de concentração (PERK, 2007; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

O fluxo difusivo em soluções livres é representado pela Primeira Lei de Fick na Equação 2:

$$J_D = -D_0 \frac{\partial C_w}{\partial x} \quad (2)$$

Sendo:

J_D = fluxo de massa por difusão [M.L⁻².T⁻¹];

D_0 = coeficiente de difusão em solução livre [L².T⁻¹];

$\frac{\partial C_w}{\partial x}$ = gradiente de concentração em solução aquosa na direção “x” [M.L⁻⁴].

Em geral, os valores de D_0 dos principais íons encontrados em águas subterrâneas estão no intervalo entre 7×10^{-10} a 2×10^{-9} m².s⁻¹. A temperatura da solução deve ser considerada nos valores do (D_0), pois é um fator de grande relevância no transporte difusivo. Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos coeficientes de difusão em solução aquosa de alguns cátions à 25°C.

Tabela 1 - Coeficiente de difusão em solução aquosa.

Cátions	D_0 (m ² .s ⁻¹) à 25 °C
Ni ²⁺	$6,79 \times 10^{-10}$
Pb ²⁺	$9,25 \times 10^{-10}$
Cu ²⁺	$7,13 \times 10^{-10}$
Cd ²⁺	$7,17 \times 10^{-10}$

Fonte: Adaptado de Li e Gregory (1974).

No processo difusivo em solos, o coeficiente de difusão deve ser menor do que os determinados para soluções livres, pois a presença das partículas de solo ocupa parte da seção transversal. O fluxo de contaminantes em meios porosos saturados, é apresentado pela Equação 3 (SHACKELFORD E DANIEL, 1991).

$$J_D = -nD^* \frac{\partial C_w}{\partial x} \quad (3)$$

Sendo:

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

n = porosidade do solo em que ocorre a difusão [adimensional];

D^* = coeficiente de difusão em meios porosos [$L^2.T^{-1}$];

$\frac{\partial C_w}{\partial x}$ = gradiente de concentração em solução aquosa na direção “x” [$M.L^{-4}$].

Além disso, o fator de tortuosidade geométrica (τ) do solo deve ser considerado, pois esse fator torna o fluxo difusivo dos solutos menor. Quando analisado microscopicamente, o solo apresenta uma trajetória de migração dos contaminantes maior, denominada de comprimento efetivo, em relação a uma trajetória reta. No entanto, podem existir outros fatores na redução desse fluxo, como por exemplo, a viscosidade da água próxima às superfícies de partículas de argila e a exclusão aniônica, que é o resultado da compactação de solo argiloso, promovendo ausência de ânions na superfície (SHACKELFORD, 2014).

Levanto em consideração todos esses fatores adicionais, foi definido um único fator, a tortuosidade aparente (τ_a), que pode variar entre 0 e 1. Logo o coeficiente de difusão em solos (D^*) deve ser calculado conforme Equação 4.

$$D^* = \tau_a \cdot D_0 \quad (4)$$

Sendo:

D^* = coeficiente de difusão em meios porosos [$L^2.T^{-1}$];

τ_a = tortuosidade aparente [adimensional];

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

A partir dessa análise, a Equação 4 pode ser representada conforme Equação 5.

$$J_D = -n \cdot \tau_a \cdot D_0 \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (5)$$

Sendo:

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

n = porosidade do solo em que ocorre a difusão [adimensional];

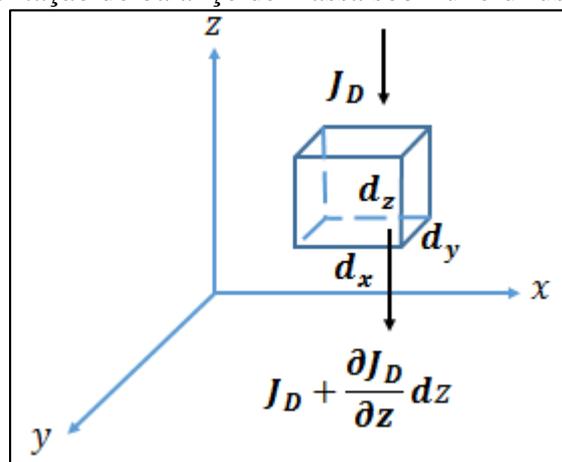
τ_a = tortuosidade aparente [adimensional];

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

$\frac{\partial c_w}{\partial x}$ = gradiente de concentração em solução aquosa na direção “x” [$M.L^{-4}$].

A dispersão ou espalhamento do soluto depende da velocidade média do fluxo e de sua variabilidade no espaço quanto no tempo. Esse espalhamento ocorre nas três dimensões, no entanto a intensidade pode ser diferente para as diferentes direções, ou seja, pode ser considerado um elemento anisotrópico. Como o fluxo difusivo para as águas subterrâneas ocorre em sua maioria devido à anisotropia da condutividade hidráulica, considera-se o fluxo difusivo de massa unidimensional não reativo, no intuito de descrever a variabilidade da concentração do contaminante no solo ao longo do tempo, respeitando a conservação de massa no elemento. A Figura 3 representa o fluxo de massa em um volume elementar representativo cúbico (PERK, 2007; PAZ, 2015).

Figura 3 - Representação do balanço de massa sob fluxo difusivo unidimensional.



Fonte: Adaptado de Freeze e Cherry, 1979.

A partir das considerações admitidas anteriormente, sobre o fluxo difusivo nas águas subterrâneas, a taxa de variação da massa de soluto, contida neste elemento, em um curto

intervalo de tempo, será igual à diferença do fluxo de soluto que entra e o que sai, conforme representado na Equação 6.

$$J_D dy dx - \left(J_D + \frac{\partial J_D}{\partial z} dz \right) dy dx = n \frac{\partial c_w}{\partial t} dx dy dz \quad (6)$$

Sendo:

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

dx = comprimento infinitesimal do elemento na direção “x” [L], conforme Figura 6;

dy = comprimento infinitesimal do elemento na direção “y” [L], conforme Figura 6;

dz = comprimento infinitesimal do elemento na direção “z” [L], conforme Figura 6;

$\frac{\partial c_w}{\partial t}$ = taxa de variação da concentração de soluto na fase líquida do solo com o tempo

[$M.T^{-1}.L^{-3}$];

n = porosidade do solo [adimensional].

Desenvolvendo a Equação 6 e simplificando-a, tem-se como resultado a Equação 7.

$$\frac{\partial J_D}{\partial z} = -n \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (7)$$

Sendo:

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

$\frac{\partial J_D}{\partial z}$ = variação do fluxo difusivo unidimensional (na direção “z”);

$\frac{\partial c_w}{\partial t}$ = taxa de variação da concentração de soluto na fase líquida do solo com o tempo

[$M.T^{-1}.L^{-3}$];

n = porosidade do solo em que ocorre a difusão [adimensional].

Sendo assim, a variação do fluxo difusivo unidimensional (na direção “z”) será a multiplicação da porosidade do solo pela taxa de variação de concentração de soluto. Desse modo, com utilização da equação da primeira Lei de Fick, aplicada em meios porosos na Equação 2, é possível chegar na equação diferencial que relaciona a concentração de um

contaminante não reativo transportado por difusão no tempo e espaço, apresentada na Equação 8 .

$$D^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (8)$$

Sendo:

D^* = coeficiente de difusão em meios porosos [$L^2.T^{-1}$];

$\frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2}$ = taxa de variação da concentração (na direção “z”);

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

No final da década de 1970, a difusão ficou reconhecida como sendo um transporte importante na avaliação da migração de contaminantes através de barreiras impermeabilizantes, utilizadas em aterros sanitários, pois, com a utilização de solos de granulometria fina, na impermeabilização da camada de base a dispersão mecânica se torna insignificante (ROWE, 1987; SHACKELFORD, 2014). Diante disso, vários estudos têm sido realizados com o uso de argilas utilizadas na confecção de barreiras de impermeabilização, no intuito de proteger a saúde e o meio ambiente, nos locais de disposição de RSU.

3.4.2 Processos bio-físico-químicos

Os processos bio-físico-químicos podem contribuir na aceleração ou retardamento do transporte de contaminantes em solos. No entanto, as interações entre esses processos são complexas, o que dificulta desenvolver uma solução analítica que englobe todos, e para casos específicos, pode ter mínima influência. Portanto, considera-se apenas a sorção como reação responsável pela remoção do soluto da fase líquida no solo. A sorção incluem os processos de adsorção, quimissorção, absorção e troca iônica (PAZ, 2015; FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

A retenção de metais pesados em solos pode ser determinada por meio do processo de adsorção, portanto, esse processo pode contribuir na avaliação do risco ambiental de contaminação por esses elementos (SELIM, 2015).

A adsorção é o processo pelo qual o soluto se acumula sobre uma superfície sólida em virtude das forças de atração, que pode ser física ou química. Na adsorção física a massa de soluto adsorvida concentra-se sobre a superfície externa da fase sólida. O soluto, que se acumula na superfície, é geralmente definido como adsorvato ou adsorbato, e a superfície que o adsorvato se agrega, de adsorvente ou adsorbente (FETTER; BOVING; KREAMER, 2018).

A quimissorção é um processo adsorptivo, porém a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é bem mais forte, pois ocorre a partir de uma reação química, e na adsorção física é atribuída as forças de Van der Waalls. A absorção ocorre quando o soluto é absorvido pra superfícies interiores da partícula porosa. A troca iônica é o resultado das atrações de cátions, que são os íons carregados positivamente, por exemplo, os metais pesados, e os ânions, que são carregados negativamente, como é o caso dos argilominerais (RUTHVEN, 1984; MELO, 2014).

3.5 Ensaio de equilíbrio em lote (*Batch test*)

O ensaio de equilíbrio em lote, também conhecido como ensaio de adsorção em batelada, normalmente é realizado em laboratório, para determinar a capacidade de adsorção de solutos por partículas de solos ou rochas. O procedimento consiste em agitar uma determinada quantidade de solo com soluções contaminantes em concentrações conhecidas. O ensaio deve ser realizado num tempo de contato suficiente para atingir o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato, e numa temperatura constante. Posteriormente, as fases líquidas são separadas para quantificação da concentração de equilíbrio, que é a concentração do soluto remanescente na solução contaminante (MELO, 2014; SELIM, 2015).

Por meio desse ensaio são obtidas informações importantes para outros experimentos, como por exemplo, ensaio em coluna ou escala piloto. As principais variáveis envolvidas neste ensaio são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação. São vários fatores que interferem no processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, natureza do solvente e o pH do meio (MELO, 2014; SELIM, 2015).

Os resultados desse ensaio permitem plotar as isotermas de adsorção, que são gráficos que mostram a variação da concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção (S), em uma determinada temperatura. Essa capacidade de adsorção é determinada pela diferença entre a concentração inicial utilizada no ensaio e a concentração do adsorbato no de equilíbrio na fase líquida, conforme a Equação 9. A Figura 4 apresenta as várias formas que os gráficos podem resultar de acordo com as isotermas de adsorção.

$$S = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

Sendo:

S = capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

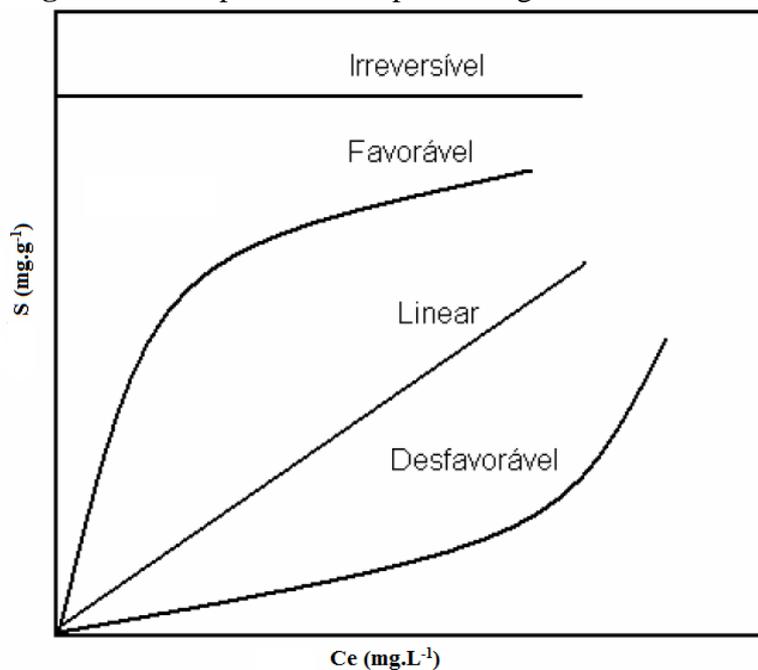
C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

Figura 4 - Comportamento típico de algumas isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

A partir do comportamento das isotermas, é possível obter informações importantes do processo de adsorção. A isoterma de adsorção irreversível, por exemplo, indica que a capacidade de adsorção, independe da concentração do adsorvato no equilíbrio na fase líquida, no entanto, a isoterma de adsorção linear, apresenta uma proporcionalidade. Já a isoterma de adsorção favorável, demonstra que a capacidade de adsorção é alta para valores baixos na concentração do adsorvato no equilíbrio na fase líquida e a isoterma desfavorável, revela que a capacidade de adsorção é baixa, mesmo para uma elevada concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MELO, 2014).

Os resultados experimentais desse ensaio devem ser ajustados aos modelos de equações de isotermas propostos com dois ou mais parâmetros. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são comumente utilizados para determinar os parâmetros de adsorção de metais pesados em solos (SPOSITO, 2008; SELIM, 2015; ELBANA *et al.*, 2018). Além destes dois modelos de isotermas, a isoterma linear é bastante utilizada para adsorção em solos (BOSCOV, 2008).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para estimar a capacidade adsortiva máxima do soluto no solo, pois sua aplicação extrapola os pontos experimentais realizados no ensaio. O K_L (coeficiente da isoterma de Langmuir) indica uma força de ligação das moléculas na superfície do solo (SELIM, 2015). A isoterma do modelo de Langmuir é definida pela Equação (10).

$$S = \frac{S_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (10)$$

Sendo:

S = Capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

S_m = capacidade adsortiva máxima (mg.g^{-1});

K_L = coeficiente da isoterma de Langmuir (L.g^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Porém, o modelo de Freundlich proposto é restrito à faixa dos resultados experimentais, e se caracteriza por ser um modelo empírico. A isoterma do modelo de Freundlich é descrita pela Equação 11.

$$S = K_f C_e^N \quad (11)$$

Sendo:

S = capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

K_f = coeficiente de partição de Freundlich (L.g^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

N = expoente da isoterma de Freundlich [adimensional].

O modelo de Freundlich pode ser simplificado ao modelo linear. Essa simplificação acontece quando o expoente N for igual a um, conforme apresentado na Equação 12. Isso demonstra que a isoterma de adsorção linear é um caso específico da isoterma de adsorção de Freundlich. O coeficiente angular da reta da isoterma do modelo linear é definido como K_d , também conhecido como coeficiente de distribuição (SELIM, 2015).

$$S = K_d C_e \quad (12)$$

Sendo:

S = capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

K_d = coeficiente de distribuição (L.g^{-1});

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A aplicação do modelo linear é melhor representada em situações em que ocorre um aumento proporcional da capacidade adsorvativa do solo com a concentração de equilíbrio do soluto, e para que isto ocorra, deve ser evitada a saturação dos sítios de troca disponíveis no solo. Portanto, estas situações ocorrem, principalmente, para concentrações baixas, como as observadas nos metais presentes em RSU (SILVA *et al.*, 2015).

Outro parâmetro importante no transporte de contaminantes no solo é o fator de retardamento (R), ele representa a mobilidade do soluto para solos saturados, e pode ser determinado indiretamente por meio da Equação 13, a qual relaciona a adsorção ao coeficiente de distribuição. Quanto maior o valor de R , menor será a mobilidade do fluxo do metal no solo (SELIM, 2015; FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D, 2018).

$$R = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad (13)$$

Sendo:

R = fator de retardamento [adimensional];

ρ = massa específica do solo (g.dm^{-3});

n = porosidade do solo;

K_d = coeficiente de distribuição (L.g^{-1}).

Os dados experimentais podem ser ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich em seu formato original ou linearizado. No entanto, este procedimento de linearização, comum em vários trabalhos científicos, provoca redução na variabilidade dos dados, o que resulta em elevados coeficientes de determinação (HARTER, 1984; LINHARES; OLIVEIRA; BELLIS, 2009).

3.6 Ensaio de difusão pura em solos

É um ensaio que simula a contaminação de solos compactados e saturados, através da migração de solutos dissolvidos no solo por difusão. É um importante método para avaliar o transporte de metais pesados em barreiras impermeabilizantes de aterros sanitários, pois os baixos valores de condutividade hidráulica nestas contenções tornam a difusão o mecanismo predominante quando comparados com os outros processos físicos, advecção ou dispersão mecânica (ROWE; CAERS; BARONE, 1988; SHACKELFORD, 2014).

Este ensaio permite determinar o coeficiente de difusão efetivo (D_e), no entanto, é necessária a realização prévia de ensaios geotécnicos para obter índices físicos, como porosidade (n), massa específica aparente seca (ρ_d) e o grau de saturação (S). Além destes índices físicos, é preciso estimar parâmetros de sorção, que são obtidos por meio da interação solo-contaminante, como por exemplo, o fator de retardamento (R), que pode ser determinado por meio do ensaio de equilíbrio em lote. Quando na difusão pura em solos, o valor do R é considerado, é obtido neste caso, o coeficiente de difusão da pluma de contaminação (D_p^*), determinado pela Equação 14.

$$D_P^* = \frac{D_e}{R} \quad (14)$$

Sendo:

D_P^* = coeficiente de difusão da pluma de contaminação;

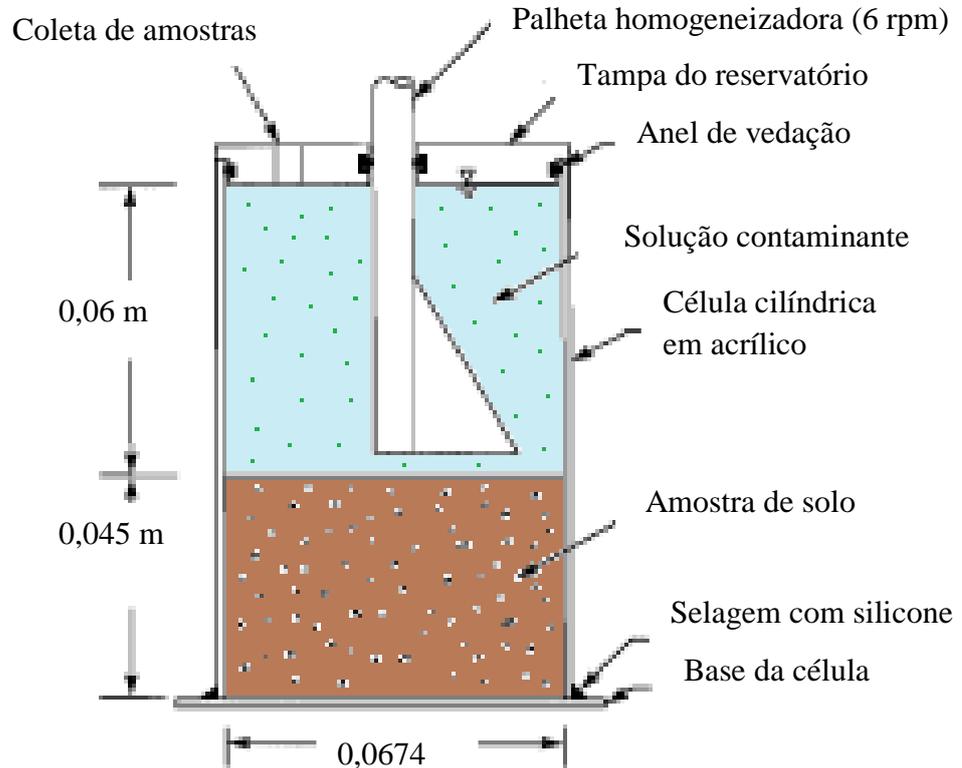
D_e = coeficiente de difusão efetivo;

R = fator de retardamento.

Dentre algumas metodologias existentes para determinação do coeficiente de difusão, o método do reservatório único apresenta uma abordagem mais conveniente para aplicação em solos argilosos compactados, devido simplicidade e eficácia (SHACKELFORD, 2014).

O método do reservatório único foi proposto por Barone *et al.*, (1988), e adaptado por Boscov (1997) para corpos de prova de solos compactados. No ensaio não é permitido fluxo advectivo, o mecanismo de transporte de contaminantes é puramente difusivo. Em síntese, o ensaio consiste na compactação do corpo de prova de solo dentro do reservatório de material inerte, e em seguida é preenchido com a solução contaminante de interesse. No método realizado por Barone *et al.*, (1989), foi incrementado uma palheta, que acoplada a um motor elétrico de 6 rpm, homogeneizava a solução contaminante durante a realização do experimento. O reservatório único utilizado nesse método está representado na Figura 5. A amostra de solo previamente saturada, fica em contato direto com a solução contaminante durante a realização do ensaio. É fundamental garantir que o fluxo no reservatório único seja unicamente difusivo, e para isso deve-se selar a base para evitar percolação da solução. Durante o ensaio, amostras de solução contaminante são coletadas em intervalos de tempo regulares para monitoramento das concentrações. Ao final do experimento, o reservatório é esvaziado, e a amostra de solo é seccionada, para determinar a concentração do contaminante nos interstícios das camadas do solo em função da profundidade.

Figura 5 – Representação do reservatório único.



Fonte: Adaptado de Barone *et al.*, (1989).

Para determinação do coeficiente de difusão da pluma de contaminação (D_p^*), a partir dos dados das concentrações da solução contaminante, tanto pelas amostras coletadas na parte superior da célula, como nas presentes nos interstícios das amostras seccionadas ao final do experimento, é preciso utilizar modelagens matemáticas propostas na literatura técnica que descrevam o transporte de contaminantes por difusão. Para isto, se faz necessário considerar os efeitos do retardo, promovido pela sorção, e as condições iniciais e de contorno estabelecidas no ensaio de difusão pura. As soluções mais aplicadas e conhecidas na literatura são a de Ogata e Banks (1961), Crank (1975) e do *software Pollute*.

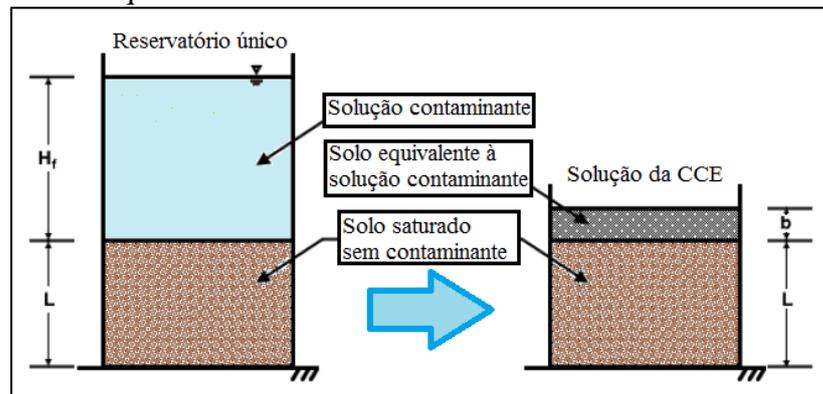
No entanto, foi proposta por Paz (2015) uma solução aplicável ao ensaio de difusão pura, em condições mais representativas. Trata-se da solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE), que teve sua aplicação validada a partir dos ajustes aos dados experimentais realizados por Boscov (1997), Gurjão (2005), Silveira (2014).

3.7 Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE)

A solução da CCE proposta por Paz (2015) é uma nova metodologia para determinar o coeficiente de difusão no solo (D^*) nos ensaios de difusão pura.

A principal diferença dessa solução em relação às outras existentes, é que ao invés de apenas considerar o solo saturado no tempo igual à zero na modelagem da difusão, admite-se um modelo em que a concentração aferida no reservatório durante o ensaio seja diretamente relacionada à concentração no solo, tendo em vista que o coeficiente de difusão em soluções aquosas livres possui valor superior ao coeficiente de difusão em meios porosos. A Figura 6 representa a equivalência do sistema do reservatório único ao da camada contaminada equivalente, onde a espessura “b” da solução da CCE deve possuir a mesma resistência à difusão que a solução contaminante, representada pela de altura H_f no reservatório único.

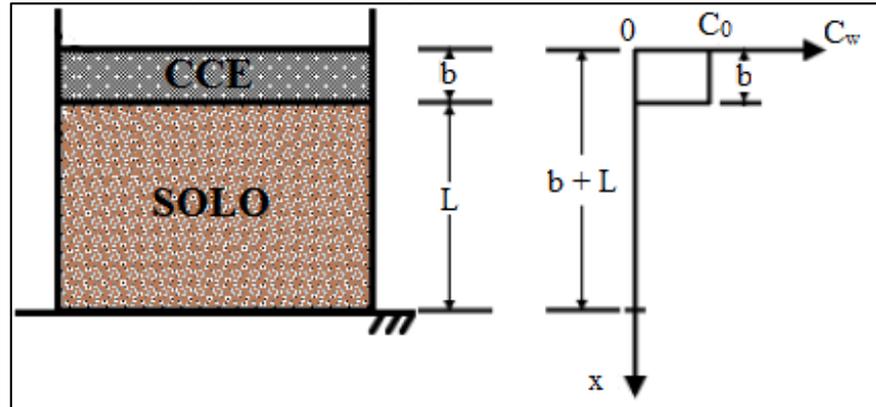
Figura 6 - Modelo representativo da equivalência do sistema do reservatório único ao da Camada Contaminada Equivalente.



Fonte: Adaptado de Paz (2015).

Esse artifício deu origem à denominação da nova solução proposta por Paz (2015), solução da CCE. A condição inicial, no instante $t = 0$ do ensaio, deve considerar que a concentração de contaminação no solo equivalente seja igual à concentração inicial na solução contaminante (C_0) no reservatório, e nula na amostra de solo submetida ao ensaio. A Figura 7 representa a variação da concentração de contaminantes de acordo com a profundidade.

Figura 7 - Variação de concentração de contaminantes no instante inicial.



Fonte: Adaptado de Paz, 2015.

Portanto, as condições iniciais são expressas nas Equações 15 e 16.

$$C_w(0 \leq x \leq b, t = 0) = C_0 \quad (15)$$

$$C_w(x > b, t = 0) = 0 \quad (16)$$

Sendo:

C_w = concentração do contaminante ($M.L^{-3}$);

C_0 = concentração inicial na solução contaminante ($M.L^{-3}$);

b = espessura de solo contaminado (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

No domínio no qual a posição “x” no espaço varia de 0 a $b + L$, e o tempo “t” vai de 0 a infinito, a variação da concentração deve ser exclusivamente por difusão, e ainda que o fluxo difusivo aconteça somente do solo contaminado equivalente para a mostra de solo saturado sem contaminantes, sem adição de solução contaminante no reservatório ou difusividade em outra direção. Logo, as condições de contorno da CCE são representadas nas Equações 17 e 18.

$$J_D = (x = L + b, t > 0) = 0 \rightarrow \partial_{c_w} \frac{(x = L + b, t > 0)}{\partial_x} = 0 \quad (17)$$

$$J_D = (x = 0, t > 0) = 0 \rightarrow \frac{\partial_{c_w}(x = 0, t > 0)}{\partial_x} = 0 \quad (18)$$

Sendo:

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

C_w = concentração do contaminante ($M.L^{-3}$);

b = espessura de solo contaminado (L);

L = espessura da amostra de solo [L];

t = tempo (T).

A partir dessas considerações, a Equação 19 demonstra a solução da CCE.

$$\frac{C_w(x, t)}{C_o} = \frac{b}{L + b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{1}{m'} \sin\left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L + b}\right) \cos\left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L + b}\right) \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L + b}\right)^2 \cdot t\right) \quad (19)$$

Sendo:

C_w = concentração do contaminante [$M.L^{-3}$];

C_o = concentração inicial na solução contaminante [$M.L^{-3}$];

b = espessura de solo contaminado equivalente à solução contaminante [L];

L = espessura da amostra de solo [L];

m' = número de termos da série da solução CCE;

x = profundidade do solo [L];

t = variável tempo à duração do fluxo [T];

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

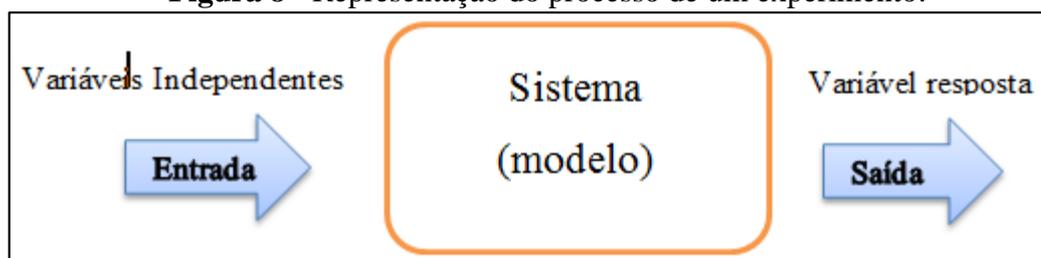
Concluiu-se que para valores de (m') quando utiliza a solução CCE para descrever a variação da concentração no reservatório com uma série de 100 e 1000 termos, as curvas geradas são idênticas. No entanto, para avaliar a concentração de acordo com a profundidade do solo, levando em conta um ensaio finalizado após 500 horas, os valores de (m') no intervalo de 5 a 1000, as curvas são satisfatoriamente semelhantes.

3.8 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que possibilita a realização de experimentos de maneira organizada, confiável e com uma quantidade mínima necessária de ensaios, reduzindo tempo e custos. Os fatores utilizados nesse tipo de planejamento representam as variáveis independentes, as quais devem possuir níveis inferior e superior de valores dessas variáveis, de acordo com a conveniência do pesquisador. Essa técnica permite analisar a influência simultânea de duas ou mais variáveis independentes sobre a variável dependente, ou resposta, e assim, determinar a de maior relevância no processo (CALADO e MONTGOMERY, 2003; SILVA, 2008).

Portanto, este método funciona como um sistema, em que ocorre à combinação das variáveis independentes (variáveis de entrada), gerando determinadas respostas (variáveis de saída). Essas combinações, entre os níveis das variáveis, na literatura especializada são denominadas de tratamento. A Figura 8 apresenta esquematicamente a representação do processo de um experimento (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Figura 8 - Representação do processo de um experimento.



Fonte: Adaptado de Costa e Almeida (2011).

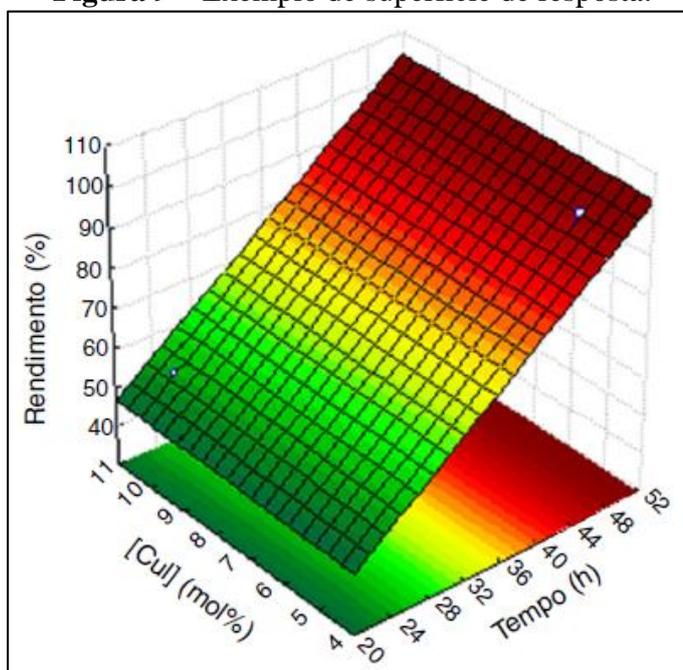
A utilização do planejamento de experimentos é indispensável na otimização de produtos e processos, por isso vários pesquisadores de diferentes formações estão aderindo a essas técnicas sistemáticas. No planejamento fatorial, a quantidade de experimentos é determinada pelo esquema fatorial, N^k , sendo N , o valor dos níveis das variáveis, e k o número de variáveis independentes ou fatores. No entanto, para inferir estatisticamente nos resultados, deve ser feito no mínimo três réplicas no ponto central do espaço experimental, viabilizando assim estimar o erro experimental global, e, conseqüentemente, avaliar a qualidade da reprodutibilidade do processo. A adição dos pontos centrais a este planejamento é denominado como Delineamento Composto Central (DCC). Na prática, elevados valores de

N e K, inviabiliza a utilização de esquemas fatoriais completos, pois demanda maiores recursos dos pesquisadores (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

Para simplificar a interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial, pode ser gerada a Superfície de Respostas (SR), que é a descrição gráfica do modelo ajustado, obtido de acordo com as relações entre as variáveis envolvidas no processo, com a projeção dos cortes do modelo sobre o plano dos fatores. Essas SR podem ser plotadas em softwares como o *Statística* ou *Minitab* (SILVEIRA; LOPES; ROSA, 2017; RODRIGUES e IEMMA, 2014).

O gráfico que representa uma SR é formado por um sistema tridimensional de coordenadas, conforme exemplo demonstrado na Figura 9, sendo os eixos x e y os valores dos fatores (concentração de catalizador CuI e tempo de reação), e o eixo z o valor das resposta (rendimento do processo) do sistema.

Figura 9 – Exemplo de superfície de resposta.



Fonte: Silveira *et al.*, (2017).

De acordo com a SR exemplificada, o rendimento do processo é maior para tempos de reação elevados, enquanto que a variação na concentração do catalizador não altera o rendimento do processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos ensaios realizados nesta pesquisa foram utilizados os laboratórios da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG): Laboratório de Geotecnia Ambiental (LGA) do Curso de Engenharia Civil, Laboratório de Caracterização dos Materiais (LCM) do curso de Engenharia de Materiais, do Laboratório de Irrigação e Salinidade (LIS) do curso de Engenharia Agrícola e a Central Analítica Celso Furtado (CENAL-CF / INSA).

4.1 Material de estudo

Os solos desta pesquisa são utilizados na composição da camada de base do aterro sanitário localizado no Distrito de Catolé de Boa Vista, no município de Campina Grande, interior do Estado da Paraíba (Brasil), sob as coordenadas geográficas $7^{\circ}16'44''\text{S}$ e $36^{\circ}00'44''\text{W}$. O Aterro Sanitário em Campina Grande-PB (ASCG) compreende uma área de 64 ha, sendo aproximadamente 40 ha destinados à disposição de RSU e recebe cerca de 600 toneladas/dia de RSU. O ASCG iniciou sua operação em julho de 2015 pela empresa ECOSOLO - GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS LTDA. Foi projetado para uma vida útil de 25 anos.

Uma Célula de RSU já foi formada, com dimensão 210 x 210 m e uma altura média de 40 m, conforme representado na Figura 10.

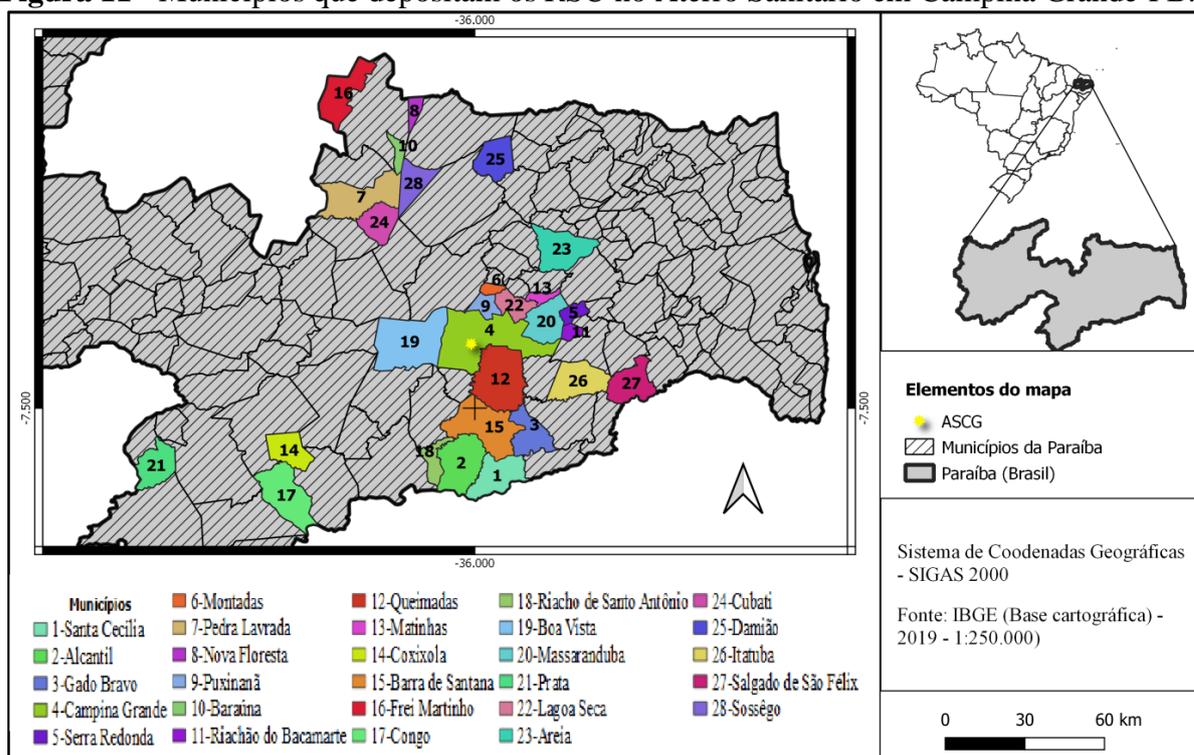
Figura 10 - Célula do aterro sanitário em Campina Grande-PB (Nov/2019).



Fonte: GGA/UFCG (2020).

Atualmente neste aterro, as disposições dos RSU são provenientes de Campina Grande e mais 27 municípios: Alcantil, Areia, Baraúna, Barra de Santana, Boa Vista, Congo, Coxixola, Cubati, Damião, Frei Martinho, Gado do Bravo, Itatuba, Lagoa Seca, Massaranduba, Matinhas, Montadas, Nova Palmeira, Pedra Lavrada, Prata, Puxinanã, Queimadas, Riacho de Santo Antônio, Riachão do Bacamarte, Salgado de São Félix, Santa Cecília, Serra Redonda e Sossego. A Figura 11 apresenta detalhadamente estes municípios e a localização do aterro sanitário em Campina Grande – PB.

Figura 11 - Municípios que depositam os RSU no Aterro Sanitário em Campina Grande-PB.



Fonte: O autor.

A camada de base do ASCG, responsável pela impermeabilização, é constituída por uma composição entre dois solos, solo local e uma argila proveniente de jazida no município de Boa vista-PB, que é popularmente conhecida como argila bentonítica. A proporção utilizada na execução é de 80% de solo local, e 20% de argila bentonítica, em massa. O solo local é proveniente de jazida localizada no próprio ASCG. A Figura 12 apresenta a execução da nova camada de base do ASCG.

Figura 12 – Execução da nova camada de base no ASCG (Nov/2019).

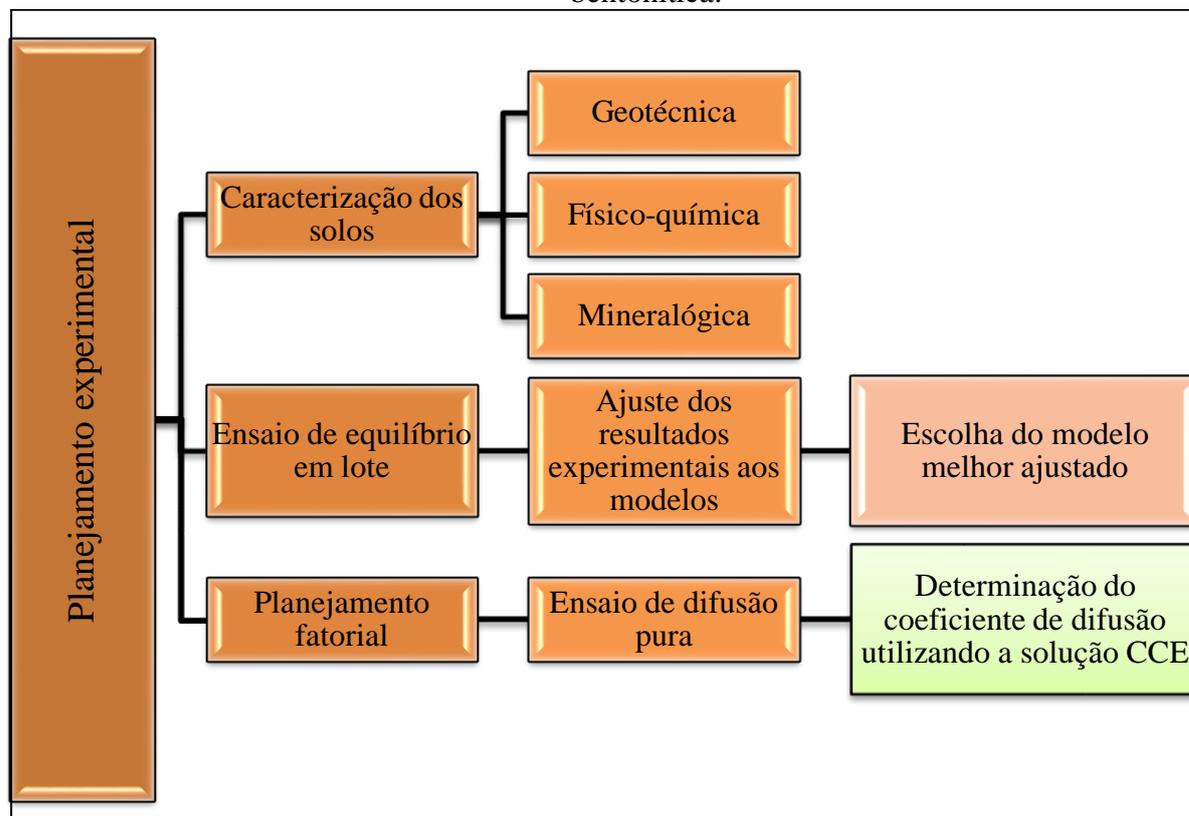


Fonte: GGA/UFCG (2020).

4.2 Metodologia de trabalho

Para determinar os coeficientes de difusão do níquel (Ni) em camada compactada de solos utilizados como camada de base do referido aterro sanitário, foi utilizada a metodologia de trabalho apresentada na Figura 13. Ressalta-se que os ensaios de difusão pura, utilizando o método do reservatório único, seguiram um planejamento fatorial, considerando como variáveis independentes, teor de argila bentonítica e concentração de níquel, conforme matriz de ensaios, apresentada na Tabela 6. Os teores de 10 e 20% de argila bentonítica adicionados ao solo local, utilizados nas caracterizações dos solos e no ensaio de equilíbrio em lote foram escolhidos em condições estabelecidas nesse planejamento fatorial. As concentrações de níquel utilizadas no ensaio de equilíbrio em lote, não seguiram o planejamento fatorial, pois, foi necessário estimar a capacidade adsortiva do níquel em uma ampla faixa de concentrações.

Figura 13 – Organograma do trabalho para a determinação dos coeficientes de difusão do níquel no solo local isoladamente e nas composições com argila bentonítica.



Fonte: O autor.

4.3. Caracterização dos solos

As amostras de solos foram coletadas, armazenadas em sacos plásticos e transportadas ao LGA da UFCG para determinação das propriedades geotécnicas, físico-químicas e mineralógicas, utilizando os métodos descritos na Tabela 2. Estas propriedades foram obtidas tanto para as amostras de solo local e argila bentonítica isoladamente quanto para as composições de solos na proporção de 10 e 20% de argila bentonítica adicionado ao solo local. A adição de argila bentonítica de 20% ao solo local, em massa, refere-se à proporção praticada na composição da camada de base, conforme mencionado anteriormente, já à proporção de 10% foi adotada com base no planejamento fatorial utilizado nos ensaios de difusão pura.

Tabela 2 - Métodos utilizados para os ensaios dos solos (local e argila bentonítica) isoladamente e nas composições envolvendo esses solos.

ENSAIO	METODOLOGIA
Preparação de amostras	NBR 6457/16
Massa específica dos grãos	NBR 6458/16
Granulometria	NBR 7181/16
Limite de Liquidez	NBR 6459/16
Limite de Plasticidade	NBR 7180/16
Compactação	NBR 7182/16
Condutividade hidráulica (carga variável - vertical)	NBR 14545/00
Composição química	Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (EDX)
Mineralogia	Difração de Raios-X (DRX)
Capacidade de troca catiônica (CTC)	Embrapa (2017)
Matéria orgânica	
pH em H ₂ O	
pH em KCl	
PCZ (Potencial de Carga Zero) PCZ	

Fonte: O autor.

4.3.1 Composição química

Para identificar os principais óxidos presentes no solo local e na argila bentonítica, foi utilizada a espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de 10 mm no equipamento do fabricante *Shimadzu*, modelo EDX-720, pertencente ao LCM.

4.3.2 Composição mineralógica

Para verificar a presença dos principais argilominerais no solo local e na argila bentonítica, utilizou-se a difração de raios-X, por meio do aparelho pertencente ao LCM, da marca *Shimadzu* modelo XRD-7000, na condição de medição com radiação *Cuka*, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

4.4. Ensaio de equilíbrio em lote (*Batch test*)

O procedimento para determinar os parâmetros de adsorção do níquel nos solos e composições, foi o ensaio de equilíbrio em lote, seguindo as diretrizes da Norma D4646

(ASTM, 2016). Antes de iniciar o experimento, as amostras de solo local e da argila bentonítica, foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas na peneira nº 10, que corresponde a 2,0 mm de malha de abertura, conforme preconiza a referida norma.

As soluções sintéticas de níquel foram preparadas utilizando o reagente o nitrato de níquel II hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), diluindo-as em água destilada, nas seguintes concentrações iniciais: 45, 90, 180, 360, 720 e 1440 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para determinar as concentrações de níquel, a partir do reagente utilizado, foram realizados cálculos por meio de regra de três simples, relacionando à massa molar do nitrato de níquel hexahidratado com a concentração molar do níquel, obtendo desta forma a quantidade necessária do reagente para cada concentração de níquel desejada em água destilada, conforme apresentado na Tabela 3. Em seguida, para controle das soluções, foram realizadas leituras de pH com o medidor mPA210 da marca MS *Tecnopon* e condutividade elétrica com um condutivímetro de bancada modelo Q795A2 da marca *Quimis*.

Tabela 3 - Quantidade do reagente utilizada nas concentrações iniciais de níquel no ensaio de equilíbrio em lote.

Elemento	Níquel (Ni)	Massa molar do níquel ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	58,69
Reagente	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Massa molar do reagente ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	290,79
Concentração inicial de níquel ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Ni(NO_3) ₂ .6H ₂ O (g)	
45		0,2230	
90		0,4459	
180		0,8918	
360		1,7837	
720		3,5674	
1440		7,1347	

Fonte: O autor.

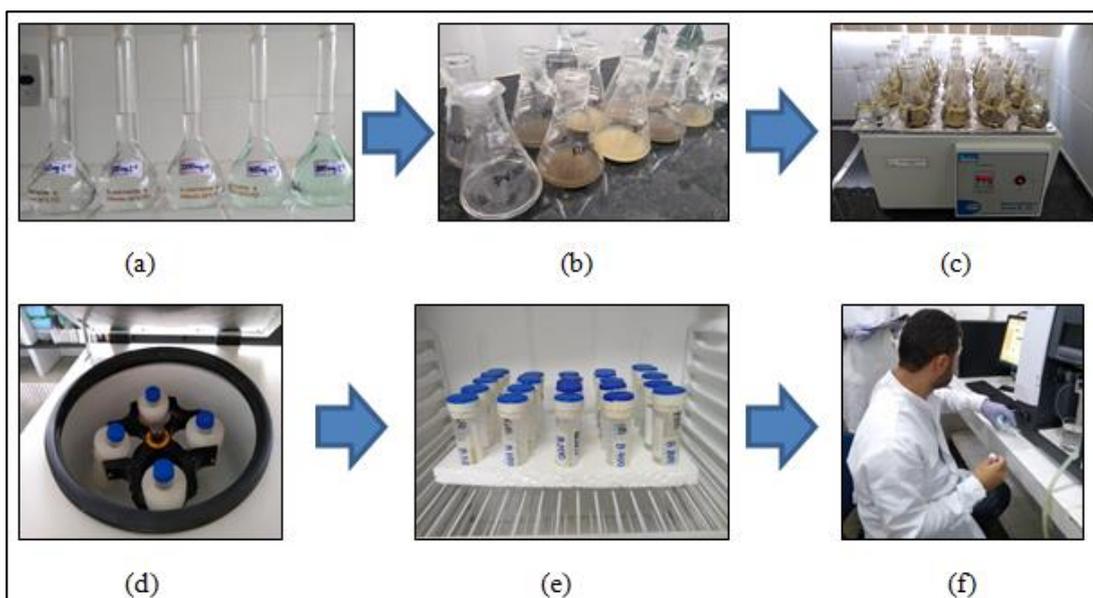
O ensaio foi realizado utilizando soluções com proporção solo-solução 1:25 (1g de solo seco para 25 mL de solução sintética de níquel), razão semelhante a adotada por Nascentes (2006).

As suspensões foram inseridas em *Erlenmeyers* com capacidade de 125 mL, cada frasco foi devidamente vedado para evitar perdas de material, em seguida foram submetidas a agitação no equipamento da fabricante Orbital, modelo SL 180 da *Solab*, durante 24 horas

(tempo necessário para atingir a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida) a 100 rpm, rotação igual a adotada por Silva (2018), em uma temperatura ambiente controlada em $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a agitação, foi verificado novamente o valor de pH para cada suspensão, conforme sugerido pela norma do ensaio.

Na sequência, as suspensões foram transferidas para tubos *Falcon* com capacidade de 50 mL, e submetidas à centrifugação em um raio de 9,5 cm, na centrífuga modelo NT 815 da Novatecnica, a 3000 rpm, durante 15 minutos, com o objetivo de separar as fases sólida e líquida. Em seguida o sobrenadante foi filtrado em papel filtro da marca *Qualy*, com abertura de poros de $14 \mu\text{m}$ e espessura de $205 \mu\text{m}$, e recolhido em tubos *Falcon* esterilizados e mantidos numa estufa incubadora do tipo BOD da marca Adamo numa temperatura de 5°C para conservação das amostras. Posteriormente, a quantificação da concentração de níquel foi aferida pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) por chama da fabricante *Agilent Technologies*, modelo AA 240FS. A sequência do processo para realização do ensaio de equilíbrio em lote está ilustrada na Figura 14.

Figura 14 - Sequência do ensaio de equilíbrio em lote: (a) preparação das soluções sintéticas de níquel; (b) suspensões solo-solução; (c) agitação das suspensões; (d) centrifugação; (e) conservação das amostras; (f) Utilização do EAA para quantificação de níquel das amostras.



Fonte: O autor.

A configuração de quantificação no EAA utilizado nesta pesquisa foi ajustada para analisar cada amostra dos ensaios em triplicada. Outras configurações importantes utilizadas para melhor precisão na análise do metal níquel no EAA, considerando o método analítico estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Configurações do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Configurações do instrumento	
Comprimento de onda	232,0 nm
Largura da fenda	0,2 nm
Corrente da lâmpada de catodo oco	4,0 mA
<i>Background Correction</i>	Off
Configurações da chama	
Tipo de chama	Ar/acetileno
Fluxo de ar	10 L.min ⁻¹
Fluxo de acetileno	2 L. min ⁻¹

Fonte: O autor.

4.4.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram plotadas considerando a quantidade de soluto (níquel) adsorvido pelos solos com as respectivas concentrações de equilíbrio das suspensões.

Com o auxílio do *software STATISTICA* versão 12.0, foram ajustados os resultados das isotermas de adsorção experimentais aos modelos de isotermas, linear, Freundlich e Langmuir, utilizando o método dos mínimos quadrados e o critério de estimação Gauss-Newton. Foram efetuadas 100 iterações com um critério de convergência de 10^{-6} . Para avaliar o modelo de melhor ajuste de acordo com os dados experimentais, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o Erro Quadrático Médio (EQM) e o Critério de Informação de Akaike (AIC).

O valor de R^2 varia entre 0 e 1, e quanto mais próximo a 1, demonstra melhor ajuste do modelo, enquanto o EQM e AIC indicam melhor ajuste do modelo, quanto menor o valor obtido (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). O parâmetro para analisar a qualidade dos modelos ajustados foi o p_{valor} , com nível de significância de 5%.

4.5 Ensaio de difusão pura

Utilizou-se o método do reservatório único para a realização dos ensaios de difusão pura. As soluções sintéticas de níquel em diferentes concentrações foram difundidas no solo local e nas composições (argila bentonítica e solo local), conforme planejamento fatorial.

4.5.1 Planejamento fatorial

A utilização do planejamento fatorial permitiu a otimização na realização dos experimentos e definiu a quantidade mínima de ensaios de difusão necessária entre as variáveis independentes analisadas, teor de argila bentonítica e concentração de níquel, com a finalidade de avaliar qual destas variáveis é a mais relevante na determinação do coeficiente de difusão no ensaio de difusão pura.

Os teores de argila bentonítica para serem utilizados no ensaio de difusão pura foram definidos em 20%, percentual praticado atualmente na composição da camada de base no aterro sanitário, em 10%, de modo a analisar a retenção do contaminante níquel em um percentual abaixo do praticado no aterro, simulando assim uma possível falha na mistura dos solos durante a confecção da camada de base, e com 0%, ou seja, sem adição de argila bentonítica, no intuito de investigar os efeitos que as adições de argila promoveram no fluxo difusivo do níquel. Portanto, o teor de argila bentonítica representa uma variação de 20% entre o nível mínimo e máximo, tendo como composição central o valor de 10% na adição de argila.

Para as concentrações de níquel, considerou-se por um nível mínimo de 100 mg.L⁻¹, enquanto que o nível máximo de concentração foi definido em 400 mg.L⁻¹, admitindo dessa forma um ponto médio ou central na concentração de 250 mg.L⁻¹. Ressalta-se que esses valores estão dentro do intervalo das concentrações utilizadas no ensaio de equilíbrio em lote, o que pode contribuir no comparativo difusivo do níquel, considerando os parâmetros de adsorção do níquel.

Assim, as variáveis independentes analisadas tiveram níveis de valores mínimos, máximos e pontos centrais conforme demonstrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Níveis e pontos centrais das variáveis independentes.

Variáveis independentes	Nível mínimo	Ponto central	Nível máximo
Concentração de níquel (mg.L ⁻¹)	100	250	400
Teor de argila bentonítica (%)	0	10	20

Fonte: O autor.

Considerando o Delineamento Composto Central (DCC), a quantidade mínima de ensaios foi definida pela Equação 20, resultando em uma matriz de 7 ensaios, conforme Tabela 6, considerando as variáveis independentes propostas e as três réplicas no ponto central, reprodutibilidade mínima necessária na estimativa do erro experimental total.

$$n = 2^k + P_c \quad (20)$$

Sendo:

 n = número de ensaios para o DCC k = número de variáveis independentes P_c = número de pontos centrais**Tabela 6** - Matriz de ensaios envolvendo concentração de níquel e teor de argila bentonítica.

Sequência dos Ensaios	Concentração de níquel (mg.L ⁻¹)	Teor de argila bentonítica (%)
1	100	0
2	100	20
3	400	0
4	400	20
5(C)	250	10
6(C)	250	10
7(C)	250	10

Fonte: O autor.

A Tabela 7 mostra quantidade necessária do reagente ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para cada concentração de níquel desejada.

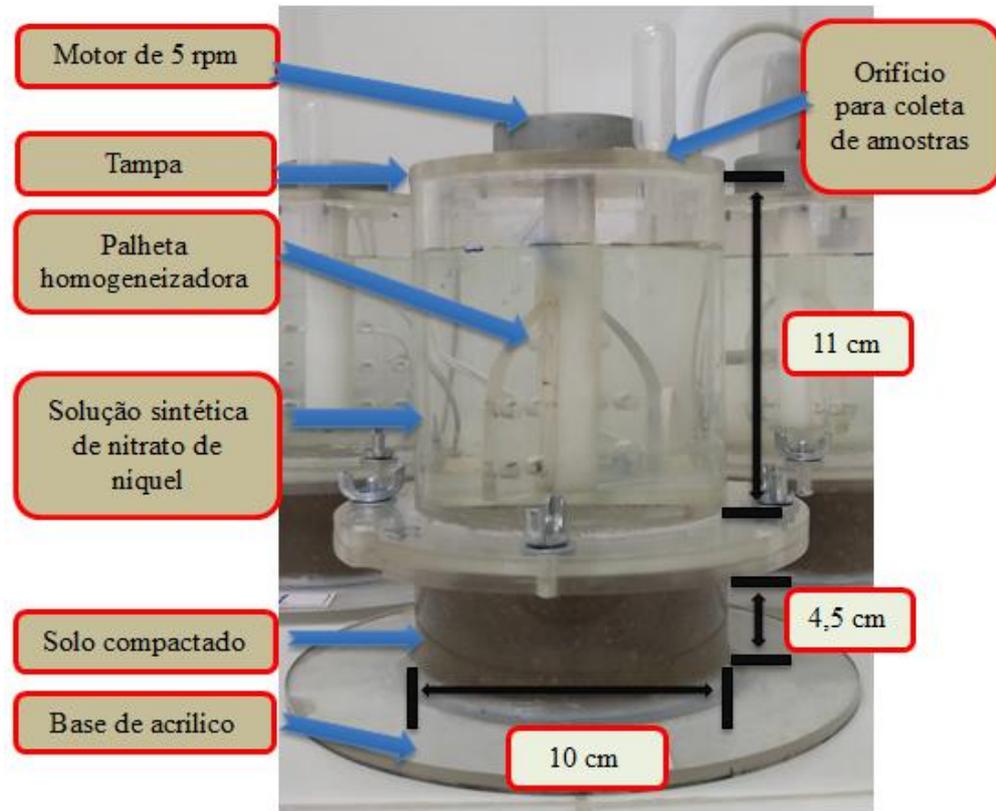
Tabela 7- Quantidade do reagente utilizado nas concentrações iniciais de níquel no ensaio de difusão.

Elemento	Níquel (Ni)	Massa molar do níquel ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	58,69
Reagente	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Massa molar do reagente ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	290,79
Concentração inicial de níquel ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Ni(NO_3) ₂ ·6H ₂ O (g)	
100		0,4955	
250		1,2387	
400		1,9812	

Fonte: O autor.

4.5.2 Células de Difusão

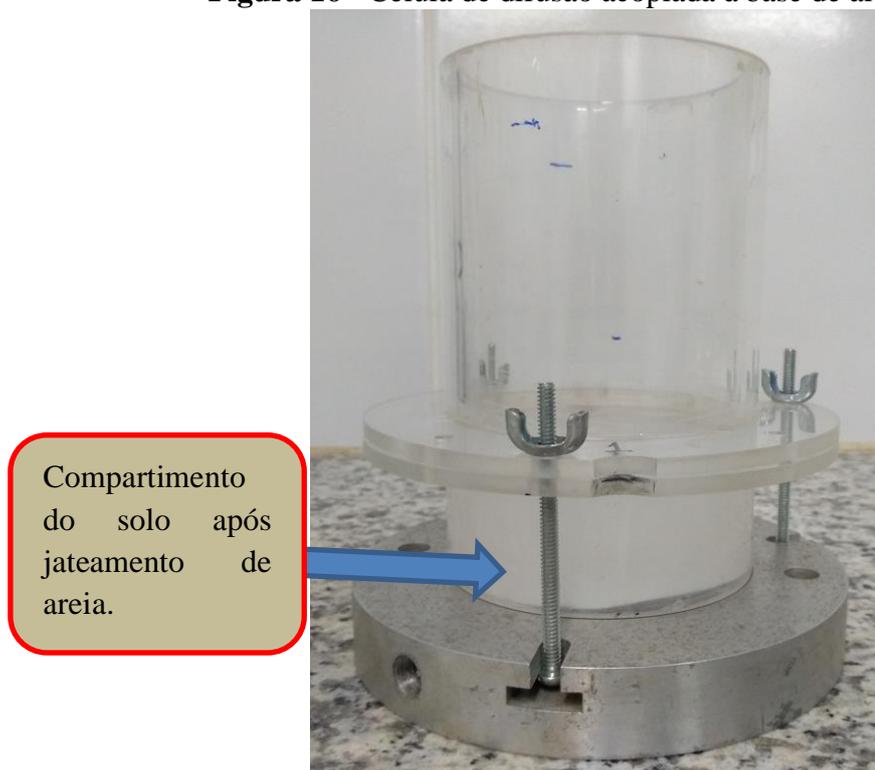
Para realização dos ensaios de difusão, foram confeccionadas quatro células cilíndricas de acrílico, podendo assim, realizar ensaios simultâneos e conseqüentemente garantir um tempo hábil mais curto na duração dos ensaios de difusão pura. Cada célula possui 0,155 m de altura total e 0,10 m de diâmetro externo, sendo composta por: base redonda; compartimento do solo; reservatório da solução; palheta homogeneizadora acoplada a um motor elétrico de 6 rpm (220 V - 4 Watts) e tampa, conforme representado na Figura 15.

Figura 15 – Célula de difusão.

Fonte: O autor.

Na vedação entre os compartimentos da solução sintética de níquel e o solo compactado, utilizou-se um anel de borracha (*o-ring* 2043) entre os flanges, unidos com parafusos de 3/16" x 3/4" e porcas 3/16" tipo borboletas. A compactação dos solos foi realizada na umidade ótima e energia Proctor Normal, no próprio compartimento de acrílico destinado ao solo, porém, foi necessário confeccionar uma base de alumínio (Figura 16), para suportar a os impactos do soquete de 2,5 kg utilizado na compactação. Para evitar caminhos preferenciais da solução contaminante nas paredes internas da célula de difusão, foi necessário realizar um jateamento de areia para melhorar a aderência do solo a célula de difusão, tendo em vista que antes do jateamento, o solo compactado deslizava facilmente no compartimento destinado ao solo.

Figura 16 - Célula de difusão acoplada à base de alumínio.



Fonte: O autor.

4.5.3 Montagem do ensaio de difusão

Durante a compactação na célula de difusão, as camadas intermediárias foram escarificadas, com o objetivo de garantir melhor aderência entre elas. Após a compactação, foi determinada a massa do solo compactado numa balança com precisão de 0,01g (Figura 17 A). Na sequência, o corpo de prova foi submetido à saturação, seguindo metodologia semelhante ao utilizado por Santos (2008), testou-se a saturação por capilaridade, mas observou-se uma expansão considerável na amostra de solo, em decorrência do longo período necessário para saturação, o que poderia comprometer o ensaio de difusão.

O procedimento foi realizado dentro de um dessecador de vidro (Figura 17 B). Para evitar carreamento de solo durante a saturação, foram colocados papéis filtros e pedras porosas nas faces do molde. A seguir foi aplicada durante 30 minutos uma pressão de vácuo de aproximadamente 90 KPa, ao corpo de prova, para retirar o ar dos vazios da amostra de solo compactado. Após 30 minutos fechou-se o registro e a bomba de vácuo foi desligada. Utilizando a pressão negativa existente dentro do dessecador, foi preenchido este

equipamento com água destilada, até uma altura que não cobrisse a amostra de solo por completo, deixando a superfície superior livre para finalizar a saturação por capilaridade durante o tempo de 30 min (Figura 17 C). Finalizada a saturação, retirou-se o excesso de água para verificar a massa de solo compactado, e calcular o ganho de água, conseqüentemente, o grau de saturação.

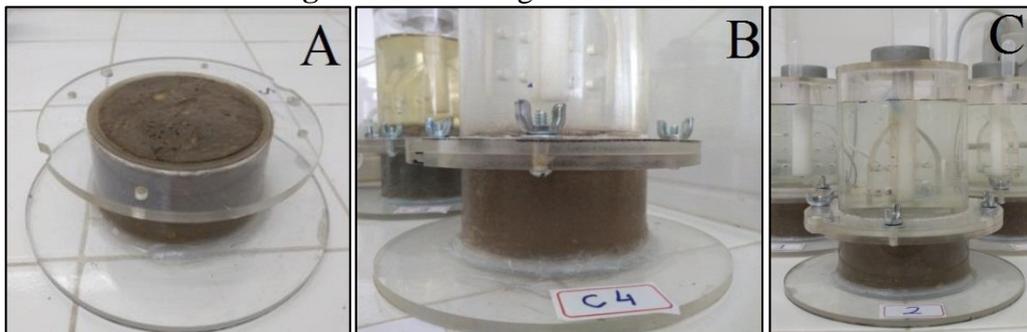
Figura 17 - Saturação da amostra de solo.



Fonte: O autor.

Após etapa de saturação do solo, a base redonda foi acoplada ao compartimento do solo com uma vedação de silicone (Figura 18A), em seguida o reservatório da solução foi fixado, garantindo uma boa vedação com o anel de borracha (Figura 18B). Após secagem do silicone, aproximadamente 10 minutos, verteu-se a solução sintética de nitrato de níquel na célula de difusão, em seguida acoplou-se a palheta homogeneizadora com a tampa e imediatamente ligou-se o motor, dando início à difusão do níquel (Figura 18C).

Figura 18 - Montagem do ensaio de difusão.



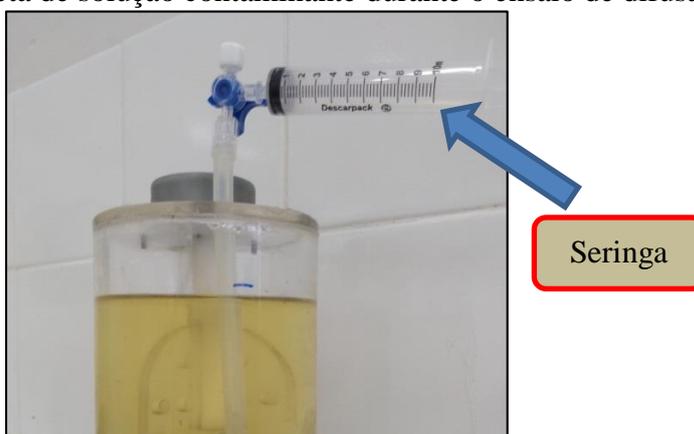
Fonte: O autor.

4.5.4 Realização do ensaio de difusão

Durante os ensaios de difusão, a temperatura ambiente foi controlada em 25°C, e a solução contaminante foi agitada continuamente por meio da palheta homogeneizadora.

Os sete ensaios determinados no planejamento fatorial tiveram uma duração total de 17 dias cada um. A retirada das 11 amostras de solução para o monitoramento da concentração da solução no reservatório ocorreu em intervalos de 24hs nas três primeiras coletas, pois no início, devido à concentração ser mais elevada à difusão tende a ser maior em razão da energia termo cinética (BOSCOV, 2008), e de 48hs nas demais. O reservatório foi preenchido cuidadosamente com 500 mL de solução sintética de níquel, e em cada coleta retirado 5 mL, por meio de uma seringa, conforme ilustrado na Figura 19. Ressalta-se que, as coletas foram realizadas sempre na mesma profundidade no reservatório da solução, tendo em vista ter sido constatado por meio de testes, concentrações de níquel semelhantes, independentes da profundidade. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em tubos *falcon* e acondicionadas em uma incubadora tipo BOD numa temperatura de 5°C para conservação das amostras, até a quantificação da concentração de níquel no espectrofotômetro de absorção atômica. Após esta última etapa foi possível fazer um comparativo da variação da concentração da solução no reservatório com o tempo.

Figura 19 - Coleta de solução contaminante durante o ensaio de difusão.



Fonte: O autor.

Finalizado cada ensaio, esvaziou-se o reservatório, retirando o excesso da solução da superfície superior do solo compactado, parte em contato direto com a solução. Em seguida, o corpo de prova era extraído do compartimento do solo, como demonstrado na Figura 20, e

fatiado em 3 camadas de 1,5 cm de espessura com o auxílio de uma linha de *nylon*, em seguida, colocadas em saco plástico, do tipo *ziplock* 17 x 24 cm, e acondicionadas numa incubadora tipo BOD com temperatura de 5° C, pra evitar perda de umidade, até a realização do ensaio para determinar as concentrações de níquel na distribuição vertical do solo por meio do espectrofotômetro de absorção atômica.

Figura 20 - Extração da amostra de solo.



Fonte: O autor.

O método utilizado para extração da solução contaminante nos interstícios das fatias da amostra de solo do ensaio de difusão foi realizado por meio de diluições em tubos *Falcon* (capacidade 50 ml), considerando proporção solo-solução de 1:2 (15g de solo seco para 30 ml de água destilada), metodologia semelhante à utilizada por Jesus (2004), na extração de zinco. Em seguida, foram agitadas na frequência de 100 rpm em agitador Orbital, modelo SL 180 da Solab, durante 16hs, em temperatura ambiente. Após agitação, foi necessário separar as fases sólidas e líquida das suspensões, submetendo-as a centrifugação na frequência de 3000 rpm (raio de 0,095m) durante 15 minutos. Na sequência, o sobrenadante foi filtrado por um filtro da marca Qualy, com abertura de poro de 14 μm e espessura de 205 μm , coletado em tubos *Falcon* e armazenados em incubadora BOD da marca Adamo a 5 ° C. Posteriormente, as concentrações foram quantificadas utilizando o equipamento de espectrometria de absorção

atômica da *Agilent*, modelo AA 240FS. Ressalta-se que foi utilizado como solução extratora do níquel apenas água destilada, pois o objetivo foi determinar a concentração de níquel facilmente disponível nos interstícios das fatias de solo, ou seja, considerou-se apenas a concentração de níquel adsorvida pelo solo. Nessa quantificação do metal níquel, admitiu-se um fator de diluição para corrigir as concentrações conforme Equação 21.

$$C = C_m \left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right) \quad (21)$$

Sendo:

C = Concentração real de níquel extraída nos interstícios do solo ($M.L^{-3}$);

C_m = Concentração de níquel quantificada ($M.L^{-3}$);

V_{sol} = Volume de água destilada adicionada (L^3);

V_w = Volume de água presente na porção de solo (L^3);

$\left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right)$ = Fator de diluição.

4.5.5 Determinação do coeficiente de difusão do níquel

O coeficiente de difusão foi determinado considerando a variação de concentração de níquel no reservatório em função do tempo transcorrido, com o auxílio do *software Wolfram Mathematica*® 10.2 e utilizando a solução proposta por Paz (2015), demonstrada na Equação 19.

Para aplicação da solução (CCE) foi respeitada as condições inicial e de contorno para o ensaio de difusão pura. Como condição inicial, a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente foi considerada igual à concentração inicial na solução contaminante, e nula na amostra de solo ensaiada. Para a condição de contorno, a variação da concentração ocorreu sem fluxo por meio da base da amostra, e o fluxo difusivo aconteceu apenas do solo contaminado equivalente para a amostra de solo não contaminada, sem qualquer inserção de contaminante adicional ou mesmo difusão em outra direção.

Ressalta-se que a solução da CCE determina o coeficiente de difusão na pluma de contaminação (D_p^*), ou seja, considera o fator de retardamento (R). No entanto, foi necessário calcular o coeficiente de difusão efetivo (D_e), que não considera o R, para poder comparar com os intervalos do (D_e) encontrados na literatura. Para esse cálculo, faz-se necessário o fator de retardamento (R), o qual foi obtido por meio do coeficiente de distribuição (K_d) no ensaio de equilíbrio em lote dessa pesquisa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização geotécnica dos solos

Os resultados da caracterização geotécnica correspondente aos solos, local e argila bentonítica isoladamente e nas composições utilizadas nesta pesquisa estão apresentados na Tabela 8. As composições são adições de 10 e 20 % de argila bentonítica ao solo local.

Tabela 8 - Caracterização geotécnica dos solos individualmente e nas respectivas composições de solo local e argila bentonítica.

Caracterização geotécnica		Solo local	Argila bentonítica	Composição com 10% de argila bentonítica	Composição com 20% de argila bentonítica
Granulometria	Pedregulho (%)	4	-	3	2
	Areia (%)	68	43	58	54
	Silte (%)	10	21	12	17
	Argila (%)	18	36	27	27
Peso específico dos grãos (kN.m^{-3})		26,60	27,74	26,80	27,38
Limite de Liquidez (LL) (%)		-	82	22	24
Limite de Plasticidade (LP) (%)		-	38	17	18
Índice de Plasticidade (IP) (%)		-	44	5	6
Índice de atividade		-	1,22	0,18	0,22
Classificação SUCS		SM	CL	SM	SM
Teor de umidade ótimo (%)		13	-	14	17
Massa específica aparente seca máxima (KN.m^{-3})		18,80	-	18,20	17,56
Condutividade hidráulica (m.s^{-1})		10^{-6}	-	10^{-7}	10^{-8}
Umidade higroscópica (%)		1,5	8,2	2,2	2,5

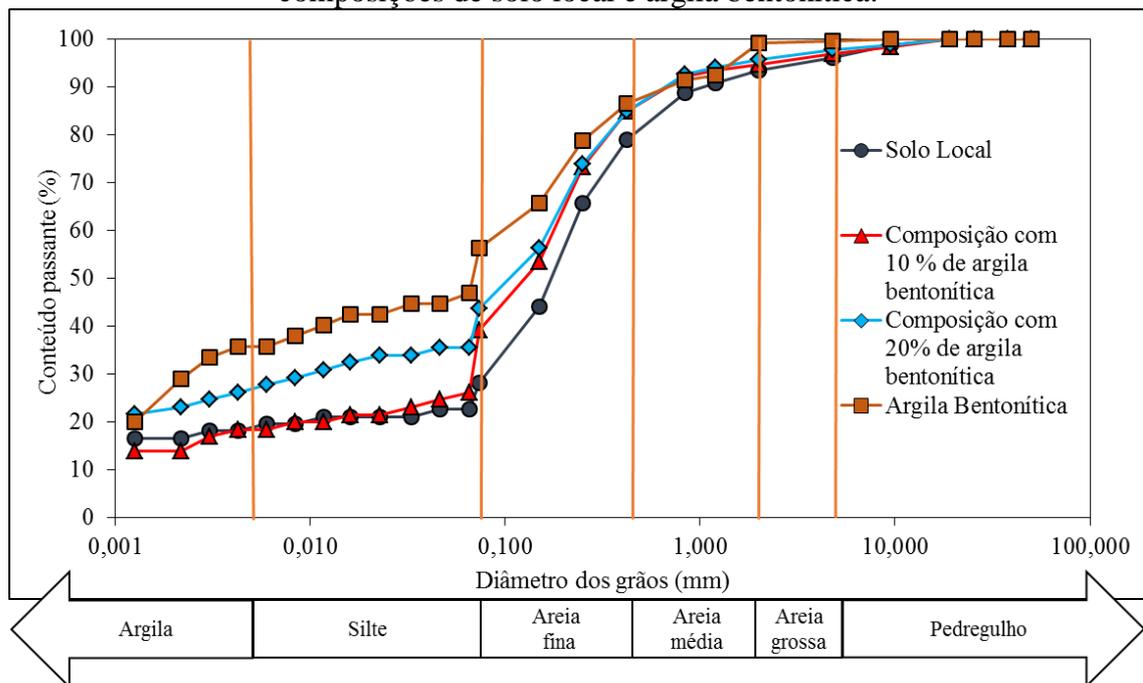
Fonte: O autor.

As umidades higroscópicas dos solos estudados apresentaram valores médios de 1,5%, para o solo local, 2,2 e 2,5% para as composições com adições de 10 e 20% de argila

bentonítica ao solo local, respectivamente. A argila bentonítica pura apresentou um valor médio de 8,2%, um elevado teor de umidade higroscópica em relação aos demais solos, o que era previsto, tendo em vista ser um solo argiloso, que possui maior capacidade de retenção de água por ser um solo melhor estruturado, e por apresentar características de atração das moléculas de água pela superfície das partículas (PINTO, 2006).

Na análise granulométrica, o percentual de areia no solo local de 68% determinado, justifica a baixa retenção de água verificada na umidade higroscópica no solo local, quando comparado com a argila bentonítica. De acordo com Silva (2017), a composição de um solo predominantemente arenoso com um material fino como argila pode ser ideal na impermeabilização em camada de base de aterros sanitários. Verificou-se também a ausência de limites de consistência no solo local, não sendo possível obter os limites de liquidez e plasticidade e conseqüentemente o índice de plasticidade. A partir das curvas granulométricas apresentadas na Figura 21, foi possível classificar os solos individualmente e nas proporções com adições de argila bentonítica em 10 e 20% ao solo local pelo Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS).

Figura 21 – Curvas de distribuição granulométricas dos solos individualmente e composições de solo local e argila bentonítica.



Fonte: O autor.

Ambas as composições, que são adições de 10% e 20% de argila bentonítica ao solo local, conservaram a mesma classificação do solo local, classificadas como SM (areia siltosa), e a argila bentonítica foi classificada como CL (argila de baixa compressibilidade).

A condutividade hidráulica da composição com 20% de argila bentonítica, percentual utilizado na confecção da camada de base do aterro sanitário, apresentou um valor de 10^{-8} m.s^{-1} , e de acordo com a NBR 13896 (1997) é um valor admissível para impermeabilização de aterros sanitários. Porém, a CETESB (1993) e USEPA (1993) são mais rigorosas nesse critério, exigindo valores menores que 10^{-9} m.s^{-1} . Para a composição com 10% de argila bentonítica e solo local, os resultados foram de 10^{-7} e 10^{-6} m.s^{-1} , nesta ordem, o que indica melhor comportamento impermeabilizante do solo, quando adicionado à argila bentonítica, no entanto, não atende o critério da norma brasileira nem os órgãos ambientais citados.

Ressalta-se que não foi possível realizar o ensaio de compactação manual da argila bentonítica isoladamente, não sendo assim possível determinar sua condutividade hidráulica.

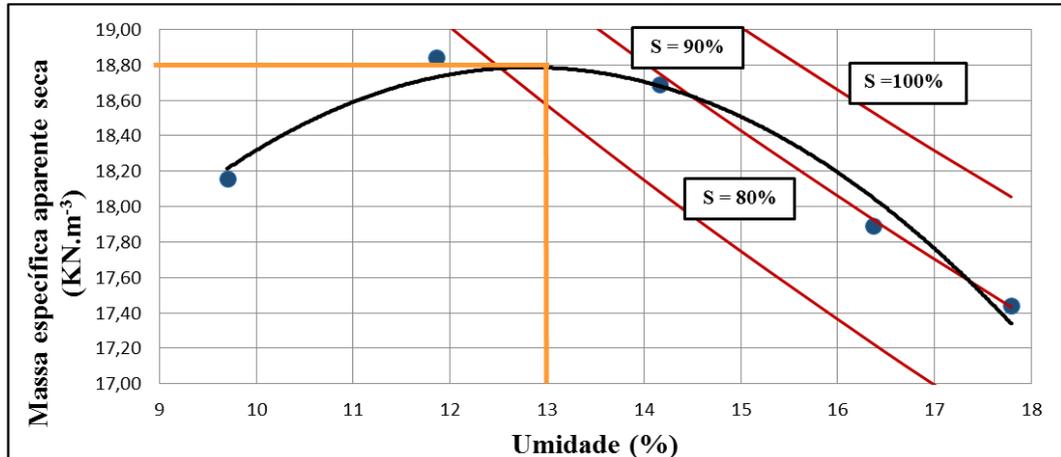
Na determinação do peso específico dos grãos dos solos e composições, foram realizados ensaios em triplicata. O solo local apresentou um valor médio de $26,6 \text{ kN.m}^{-3}$, próximo do valor citado por Pinto (2006), de $26,5 \text{ kN.m}^{-3}$, para solos arenosos. Em geral, as argilas apresentam valores de até 30 kN.m^{-3} devido a deposição de sais de ferro, corroborando com o valor médio determinado na argila bentonítica pura utilizado nesta pesquisa, que foi de $27,74 \text{ kN.m}^{-3}$, e nas composições 10 e 20% os valores médios foram de $26,80 \text{ kN.m}^{-3}$ e $27,38 \text{ kN.m}^{-3}$, respectivamente (PINTO, 2006).

O índice de atividade foi calculado pela razão entre o IP e o percentual da fração argila ($\% < 2\mu\text{m}$) constituinte das amostras de solos analisadas. Para a argila bentonítica pura o valor do índice de atividade foi de 1,22, desempenhando uma atividade normal de acordo com o teor de argila, enquanto que nas composições de 10 e 20% de argila bentonítica foram de 0,18 e 0,22, nesta ordem, representando, com esses valores, um teor de argilomineral inativo (LUCIANO *et al.*, 2012).

Para o solo local, o valor da umidade ótima e da massa específica aparente seca obtida foi respectivamente de, 13,0% e $18,80 \text{ KN.m}^{-3}$, conforme pode-se observar na Figura 22, que representa a curva resultante do ensaio de compactação. Esses resultados são similares aos encontrados por Costa (2019), que utilizou amostras de solo da mesma jazida na sua

pesquisa, tendo obtido valores de 10,25% para a umidade ótima e 18,40 KN.m^{-3} para a massa específica aparente seca.

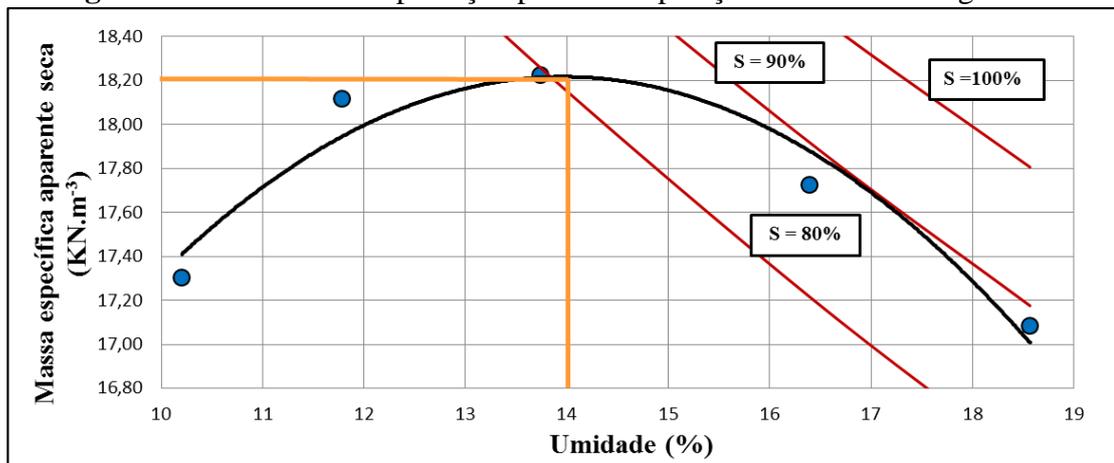
Figura 22 – Curva de compactação para o solo local



Fonte: O autor

Para a composição com 10% de argila bentonítica a curva resultante do ensaio de compactação é ilustrada na Figura 23, com umidade ótima determinada de 14% e massa específica aparente seca de 18,20 KN.m^{-3} .

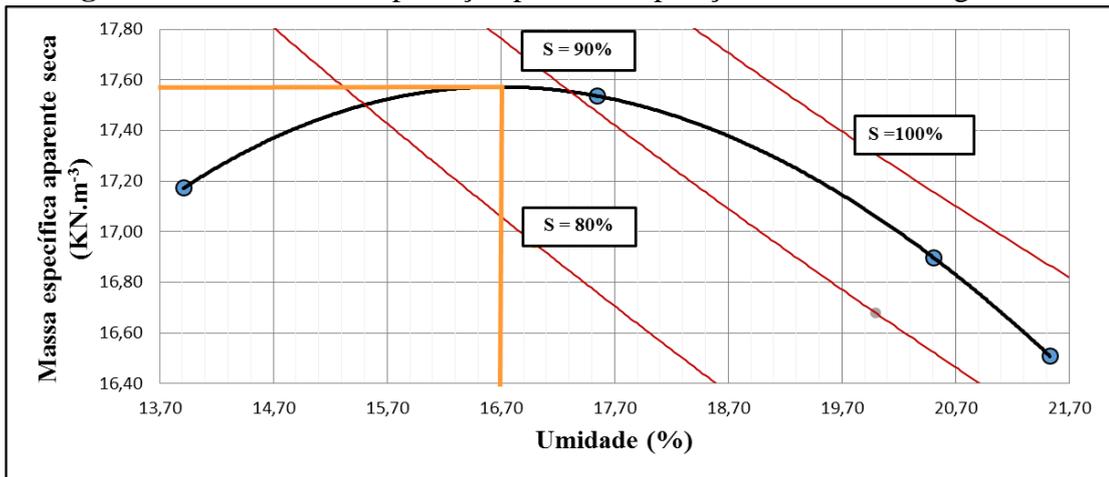
Figura 23 - Curva de compactação para a composição com 10% de argila bentonítica.



Fonte: O autor.

Já para a composição com 20% de argila bentonítica os resultados da umidade ótima e da massa específica aparente seca foram de 16,70% e 17,56 KN.m^{-3} , respectivamente, como ilustrado na curva de compactação na Figura 24.

Figura 24 - Curva de compactação para a composição com 20% de argila bentonítica.



Fonte: O autor.

Percebe-se que o solo local, caracterizado como uma areia siltosa (SM) apresentou um leve aumento no valor de massa específica aparente seca, quando comparado com as composições de 10 e 20% de argila bentonítica adicionada ao solo local, e menor valor de umidade ótima. Esses comportamentos nas curvas de compactação estão coerentes, tendo em vista que solos finos apresentam umidades ótimas elevadas e valores de massa específica aparente seca baixa, e o inverso ocorre para solos granulares (PINTO, 2006).

5.1.1 Composição química

A composição química dos solos local (SM) e da argila bentonítica (CL) foi obtida por meio do ensaio de fluorescência de raios-x (EDX). Os principais óxidos presentes nos solos podem ser vistos na Tabela 9. Apesar de serem solos diferentes, há predominância dos óxidos de sílica (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) em ambos. Em geral, a composição das argilas bentoníticas pode variar devido às diversas substituições isomórficas nas esmectitas, que representa a troca de um elemento químico por outro, e pela presença de impurezas (LEITE; RAPOSO; SILVA, 208; SILVA e FERREIRA, 2008).

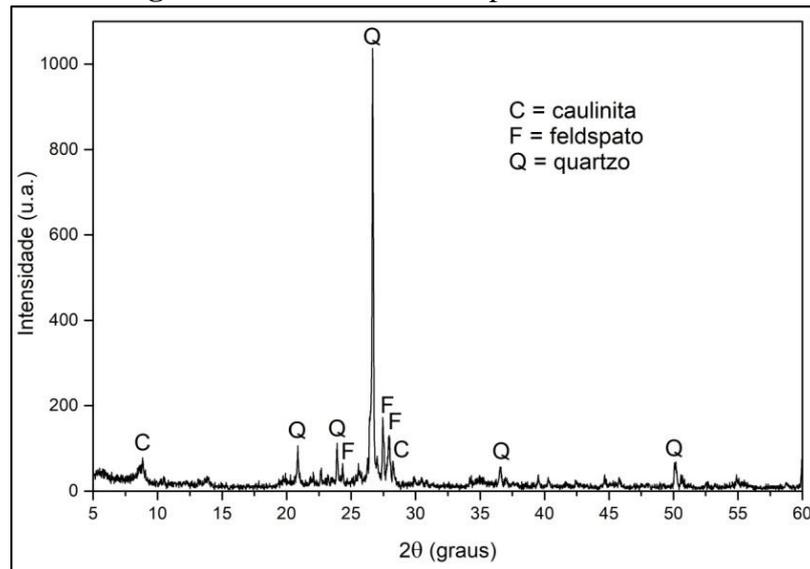
Tabela 9 - Composição química do solo local e argila bentonítica.

Solo local (SM)		Argila bentonítica (CL)	
Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)
SiO ₂	61.15	SiO ₂	62.30
Al ₂ O ₃	19.60	Al ₂ O ₃	21.24
Fe ₂ O ₃	8.01	Fe ₂ O ₃	6.72
K ₂ O	4.30	MgO	2.44
CaO	2.38	CaO	2.40
MgO	2.35	K ₂ O	1.93
TiO ₂	1.20	Na ₂ O	1.40
P ₂ O ₅	0.35	TiO ₂	1.00
Outros	0,66	Outros	0,57

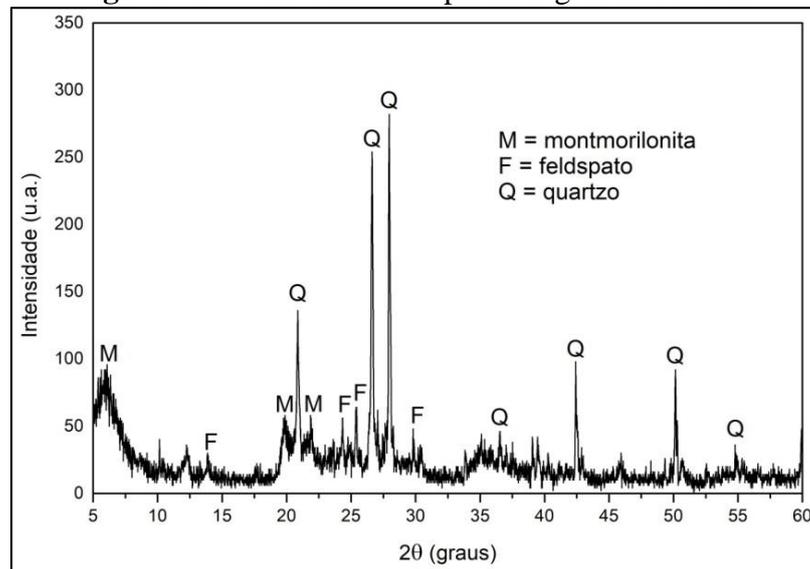
Fonte: O autor.

5.1.2 Composição mineralógica

No solo local destacam-se o quartzo, feldspato e caulinita, conforme resultado ilustrado na Figura 25, a expressiva quantidade de quartzo, é típico de areias, enquanto que na argila bentonítica, quartzo, feldspato e montmorilonita, como mostra a Figura 26. Segundo Ferreira *et al.*, (2017), o tipo de mineral argílico que constitui a argila pode promover variação volumétrica do solo, seja por expansão ou contração, sendo que a instabilidade é mais acentuada nas montmorilonita. Dessa forma, a presença da montmorilonita verificada na argila bentonítica pode melhorar o desempenho impermeabilizante em camadas de base de aterros sanitários, pois esse mineral se expande ao acumular água no interior de sua camada, mitigando a percolação dos fluidos devido à baixa condutividade hidráulica, no entanto, o excesso na absorção de água pela argila, que possui na sua composição mineralógica a montmorilonita, pode gerar fissuras devido à expansão (SILVA e FERREIRA, 2008; MASSAD, 2016; PETERSON, 2018).

Figura 25 - Ensaio de DRX para o solo local.

Fonte: O autor.

Figura 26 - Ensaio de DRX para a argila bentonítica

Fonte: O autor.

5.1.3 Propriedades físico-químicas dos solos individualmente e composições com adições de 10 e 20% de argila bentonítica ao solo local

Nas propriedades físico-químicas dos solos (local e argila bentonítica) e composições com adições de 10 e 20% de argila bentonítica ao solo local, apresentados na Tabela 10, verifica-se uma capacidade de troca catiônica (CTC total) da argila bentonítica de 35,91

$\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, bem superior ao do solo local e composições de 10 e 20% de argila bentonítica, que apresentou um intervalo foi de 12,28 a 14,82 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, indicando uma maior capacidade de troca de cátions com a adição da argila. Segundo Souza *et al.*, (2006) os valores de CTC habitualmente encontrados nos solos do estado da Paraíba ficam entre 3,97-19,84 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, com pH no intervalo de 4,43 a 7,33. Porém, o valor obtido de 35,91 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ para a argila bentonítica, foi baixo em comparação ao resultado das amostras investigadas por Peterson *et al.*,(2018), que foram de 83,00 e 54,77 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$. Esse valor baixo pode ser explicado devido às amostras utilizadas nessa pesquisa estarem dispostas ao céu aberto após serem transportadas do município de Boa Vista-PB para o ASCG, o que pode ter ocasionado a mistura com outros solos do entorno pela ação do vento.

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas dos solos individualmente e composições de solo local e argila bentonítica.

Propriedades físico-químicas	Solo local	Argila bentonítica.	Composição com 10% de argila bentonítica	Composição com 20% de argila bentonítica
CTC Total ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	12,28	35,91	13,51	14,82
Matéria orgânica ($\text{g}.\text{kg}^{-1}$)	11,00	3,99	10,82	9,03
Carbono orgânico ($\text{g}.\text{kg}^{-1}$)	6,38	2,31	6,28	5,24
pH H ₂ O (1:2,5)	5,63	9,24	7,40	8,30
pH KCl (1:2,5)	4,71	7,68	6,27	6,63
PCZ (Potencial de Carga Zero)	3,79	6,12	5,14	4,96

Fonte: O autor.

A quantidade de matéria orgânica apresentado na Tabela 10 foi maior no solo local comparado a argila bentonítica, como era previsto. As composições com 10 e 20% de argila bentonítica, apresentaram valores de matéria orgânica próxima ao do solo local, evidenciando que quanto maior o percentual da areia siltosa (SM), maior será a quantidade de matéria orgânica. O carbono orgânico, do solo local no valor de 6,38 $\text{g}.\text{kg}^{-1}$, está dentro do intervalo da quantidade de carbono orgânico nos solos paraibanos, que de acordo com Souza *et al.*,(2006), variam entre 3,40 a 10,7 $\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Ressalta-se que são valores baixos de carbono orgânico quando comparado com o solo laterítico utilizado por Silveira (2014) nos ensaios de difusão, que apresentou uma quantidade de matéria orgânica de 11,5 $\text{g}.\text{kg}^{-1}$.

A superfície das partículas de solo, podem se tornar negativa ou positivamente carregada em função do pH, no entanto, é preciso avaliar o valor do PCZ, que de acordo com

os resultados obtidos, 3,79 para o solo local, 6,12 para a argila bentonítica e de 5,14 e 4,96 nas composições com 10 e 20% adicionados ao solo local, respectivamente, foram inferiores aos valores de pH nos solos e proporções de solo local e argila bentonítica, caracterizando a carga superficial desses solos como negativa, favorecendo a adsorção de cátions, mais especificamente dos metais (APEEL; MA; RHUEL, 2003; MELO, 2014).

O valor obtido de 5,63 do pH do solo local, proporciona maior concentração de prótons H^+ , o que não favorece a adsorção de metais no solo (PINCOVSCHI; NEACSU; MODROGAN, 2017). No entanto, o valor do pH, obtido para argila bentonítica de 9,24 contribui para diminuir a mobilidade dos metais, pois, com o acréscimo de hidroxilas (OH^-), a adsorção é beneficiada, fato que aconteceu também nas proporções solo-bentonita com as adições argila bentonítica ao solo local.

Na Tabela 11 apresentam-se os resultados encontrados dos cátions trocáveis das amostras de solos analisadas, o somatório desses cátions permitiu calcular a CTC total de cada solo individualmente. A quantificação dessa propriedade é importante para avaliar a retenção de metais pesados em solos. Constatou-se que na argila os cátions trocáveis do Na^{2+} são superiores ao do Ca^{2+} , o que indica que a argila utilizada é do tipo sódica, promovendo maior adsorção de água quando comparado a do tipo cálcica, podendo expandir o seu volume várias vezes no contato com a água (SILVA e FERREIRA, 2008; NONES, *et al.*, 2015).

Tabela 11 - Cátions trocáveis do solo local e argila bentonítica.

Complexo sortivo	Solo local ($cmol_c.kg^{-1}$)	Argila bentonítica ($cmol_c.kg^{-1}$)
Ca^{2+}	4,58	6,75
Mg^{2+}	5,38	4,80
Na^{2+}	0,74	24,17
K^+	0,43	0,19
H^+	1,10	0
Al^{3+}	0,05	0

Fonte: O autor.

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

5.2.1 Condutividade elétrica (CE) e pH

A CE aumentou proporcionalmente as concentrações iniciais de níquel, que foram no intervalo de 45 a 1440 mg.L⁻¹, conforme demonstrada na Tabela 12. Este resultado era esperado devido o aumento na quantidade de íons de níquel nas soluções. A CE variou de 212 a 5316 μS.cm⁻¹. Os valores de pH nas soluções sintéticas de níquel ficaram na faixa de 4,8 a 5,3, medidos numa temperatura ambiente em torno de 22°C. Após o tempo de 24h de agitação, o pH das suspensões foram aferidos e os valores obtidos ficaram no intervalo de 6,36 a 6,84, com a temperatura nas medições em torno de 22°C, faixa de pH que pode ocorrer em lixiviados (RENOU *et al.*, 2008).

Tabela 12 - Condutividade elétrica.

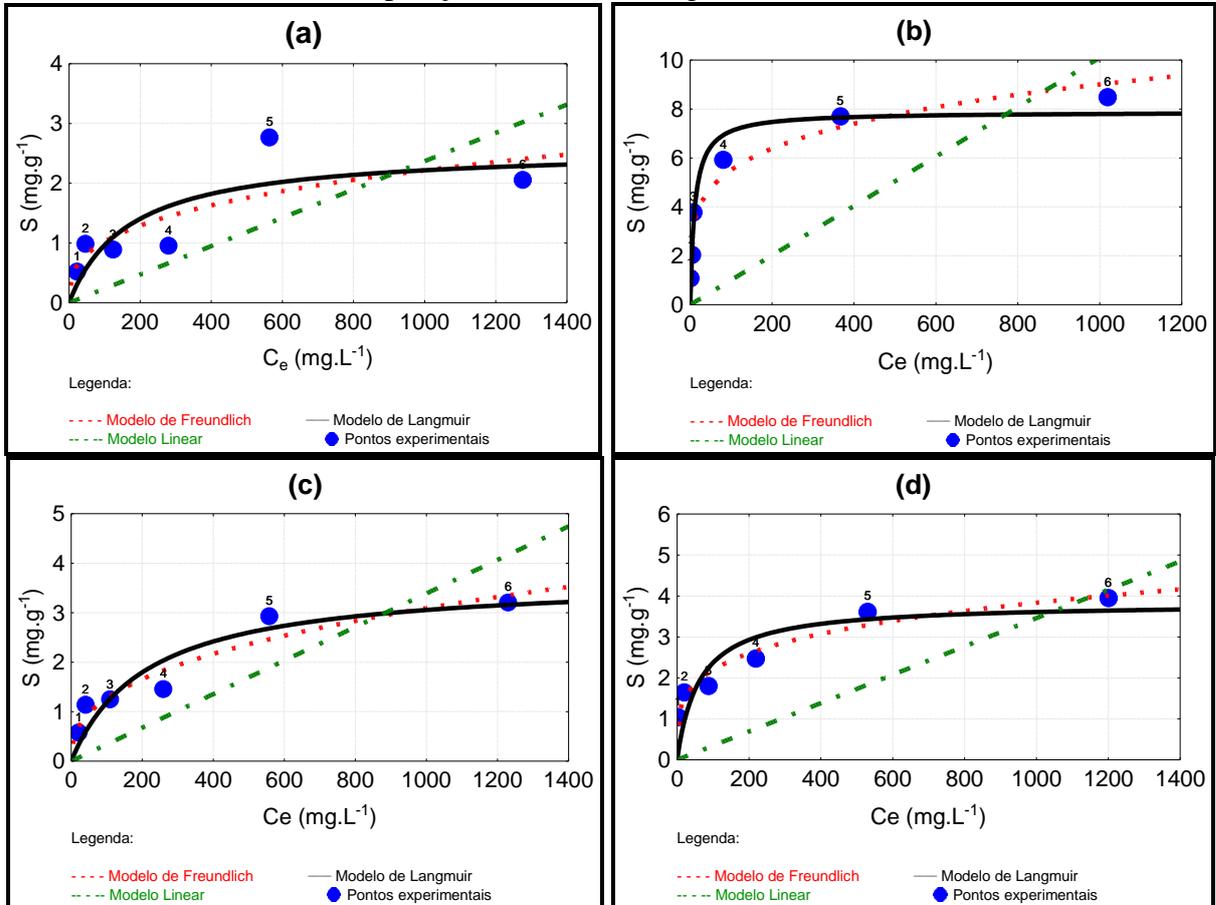
Elemento	Ni					
Concentração de Níquel Inicial (mg.L ⁻¹)	45	90	180	360	720	1440
Condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹)	212	404	768	1469	2790	5316

Fonte: O autor.

5.2.2 Isotermas de adsorção aos solos estudados

As isotermas de adsorção obtidas no ensaio de equilíbrio em lote nos solos estudados individualmente e composições foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e linear e estão plotadas na Figura 27.

Figura 27 - Isotermas de adsorção do níquel, representando a concentração do metal adsorvido (S) em função da concentração de equilíbrio na solução (C_e) aos solos estudados: (a) solo local; (b) argila bentonítica; (c) composição com 10% de argila bentonítica (d) composição com 20% de argila bentonítica.



Fonte: O autor.

Os parâmetros de adsorção relacionados a cada modelo foram estimados, e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de adsorção do níquel aos solos (local e argila bentonítica) e composições.

Solos	Modelo/ Parâmetros	Valor estimado	R ²	EQM	AIC	p _{valor}
Solo local	Linear	K _d ¹ 2,3.10 ⁻³	0	3,8.10 ⁻⁴	-79,537	2,1.10 ⁻²
	Freundlich	K _f ¹ 0.219	0,636	0,193	-4,987	8,2.10 ⁻³
		N 0.335				
Langmuir	K _L ² 0.006	0,631	0,194	-4,904	8,4.10 ⁻³	
	S _m ³ 2.611					
Argila bentonítica	Linear	K _d ¹ 1,0.10 ⁻²	0	1,2.10 ⁻³	-65,269	2,1.10 ⁻²
	Freundlich	K _f 2.058	0,948	0,256	-1,572	1,6.10 ⁻⁴
		N 0.214				
Langmuir	K _L 0.090	0,944	0,265	-1,160	1,9.10 ⁻⁴	
	S _m 7.885					
Composição 10% de argila bentonítica	Linear	K _d ¹ 3,2.10 ⁻³	0,15	9,9.10 ⁻⁴	-78,916	8,0.10 ⁻³
	Freundlich	K _f 0.213	0,918	0,112	-11,443	3,6.10 ⁻⁴
		N 0.387				
Langmuir	K _L 0.005	0,864	0,145	-8,403	1,0.10 ⁻³	
	S _m 3.706					
Composição 20% de argila bentonítica	Linear	K _d ¹ 3,6.10 ⁻³	0	1,3.10 ⁻³	-75,127	2,5.10 ⁻²
	Freundlich	K _f 0.722	0,956	0,089	-14,227	4,8.10 ⁻⁵
		N 0.242				
Langmuir	K _L 0.016	0,717	0,228	-2,976	2,0.10 ⁻³	
	S _m 3.831					

¹ (L.g⁻¹); ² (L.g⁻¹); ³ (mg.g⁻¹)

Fonte: O autor.

De acordo com os critérios de ajustes utilizados R², EQM e AIC o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste comparado ao de Langmuir e o linear. Os valores obtidos para o p_{valor} de todos os modelos ajustados foram inferiores ao nível de significância estabelecido, 5%, logo pode-se afirmar que a qualidade de ajuste desses modelos foi significativa. Observou-se que o modelo de Langmuir obteve melhor ajuste para a argila bentonítica, que pode ser explicado por ser um solo com capacidade adsorptiva elevada em relação aos demais. O modelo de Freundlich baseia-se na adsorção de metais em superfícies heterogêneas, o que é característico em solos, enquanto que o de modelo de Langmuir prevê que a adsorção ocorre numa superfície homogênea em monocamada (JIANG *et al.*, 2010).

Outros estudos também apontaram o melhor ajuste ao modelo de Freundlich para a adsorção de níquel em solos (ELKHATIB; MAHDY; ELMANEAH, 2013; MERRIKHPOUR e JALALI, 2013; MA, X. *et al.*, 2019).

A adsorção máxima dos solos ao níquel estimada por meio do modelo de Langmuir apresentou maior capacidade adsortiva na argila bentonítica, com $7,884 \text{ mg.g}^{-1}$ e menor para o solo local (areia siltosa), de $2,611 \text{ mg.g}^{-1}$, e foi reduzindo conforme ocorria uma diminuição nos teores de argila bentonítica. Abdelwaheb *et al.*, (2019), que também estudaram a adsorção de níquel em composições de solos arenosos e argilosos com CTC de 3,5 e $25 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, respectivamente, obtiveram valores de capacidade máxima adsortiva (S_m) no intervalo de 0,19 a $0,58 \text{ mg.g}^{-1}$ em uma temperatura de $19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e faixa de pH de 7 a 7,8. Apesar do pH alcalino, a CTC dos solos pode ter contribuído para os baixos valores de S_m , quando comparados aos resultados obtidos para os solos do ASCG ($\text{CTC} > 12 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$).

Utilizando-se a isoterma de Freundlich, obteve-se o valor de N (expoente da isoterma de Freundlich, que reflete o grau de heterogeneidade da superfície adsorvente. Os resultados de N obtidos por Elbana *et al.*, (2018) foram valores no intervalo de 0,54 a 0,90 para o níquel em dez tipos de solos, utilizando concentrações iniciais máximas de 150 mg.L^{-1} . Nesta pesquisa de adsorção com os solos utilizados na execução do ASCG, o N estava no intervalo de 0,21 e 0,39, possivelmente devido a utilização de altas concentrações, que foram de até 1440 mg.L^{-1} . Elevadas concentrações de íons metálicos em solução podem diminuir a disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do solo devido a saturação, distanciando-se de um comportamento linear (SOUSA NETO *et al.*, 2012).

5.3 Ensaio de difusão

As células submetidas à difusão pura utilizando soluções sintéticas de níquel foram denominadas de C1 a C7, considerando a sequência dos ensaios estabelecidos no planejamento fatorial. Os resultados referentes aos dados de moldagem dos corpos de prova dessas células estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados de moldagem dos corpos de prova submetidos à difusão.

Corpos de prova/Teor de argila bentonítica	ρ (g.cm ⁻³)	e	n	GC (%)	S(%) Inicial	S (%) Final
C1-0%	1,82	0,46	0,31	97,02	85,07	97,86
C2-20%	1,68	0,58	0,37	95,36	77,59	90,05
C3-0%	1,83	0,45	0,31	97,50	76,52	96,16
C4-20%	1,69	0,57	0,36	96,18	78,86	88,14
C5(C) -10%	1,77	0,51	0,34	97,01	78,23	96,82
C6(C) -10%	1,70	0,57	0,36	93,20	71,45	89,73
C7(C) -10%	1,72	0,54	0,35	94,62	71,69	91,43

Legenda: (C) = ponto central; ρ = massa específica aparente seca; e = índice de vazios; n = porosidade; GC = grau de compactação; S = grau de saturação. Fonte: O autor.

Constatou-se que a adição de argila bentonítica foi inversamente proporcional aos valores de massa específica aparente seca e diretamente proporcional aos valores dos índices de vazios e porosidade do solo. Isso pode ser explicado em decorrência da capacidade típica das argilas bentoníticas em adsorver água em sua estrutura (MASSAD, 2016).

Observa-se que os valores de GC foram, em sua maioria, acima de 95%, conforme exigidos para camadas de base de aterros sanitários (PINTO, 2006), com exceção dos corpos de prova C6 e C7 que compõem a triplicata experimental. Com relação aos valores do grau de saturação obtidos, apesar de não ter atingido a completa saturação, contribuíram para elevar o teor de água nos corpos de provas e, conseqüentemente, facilitando o transporte difusivo no solo.

5.3.1 Condutividade elétrica (CE) e pH

A CE aumentou proporcionalmente as concentrações iniciais de níquel, que foram na faixa de 100 a 400 mg.L⁻¹, conforme apresentada na Tabela 15, com respectivos valores de pH, aferidos após o preparo das soluções sintéticas e depois de transcorrido 17 dias da realização do ensaio de difusão pura.

Tabela 15 - Condutividade elétrica e pH.

Elemento	Ni						
Corpos de prova/Teor de argila bentonítica	C1 / (0%)	C2 / (20%)	C3 / (0%)	C4 / (20%)	C5 / (10%)	C6 / (10%)	C7 / (10%)
Concentração inicial de Níquel (mg.L ⁻¹)	100	100	400	400	250	250	250
Condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹)	424	403	1430	1446	929	922	918
pH (antes da difusão)	5,46	5,15	5,32	4,89	5,26	5,28	5,35
Temperatura das soluções (°C)	26,1	25,7	24,6	25,7	24,7	25,1	25,2
pH (após ensaio de difusão)	6,92	7,52	7,06	7,86	7,18	6,97	7,04
Temperatura das soluções (°C)	25,7	24,2	24,7	25,3	25,3	25,1	25,2

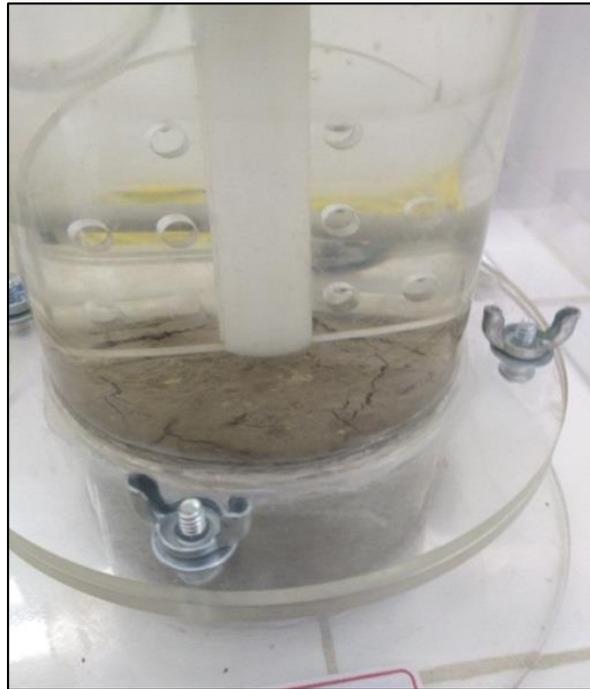
Fonte: O autor.

Percebe-se que, o aumento da concentração de níquel refletia em valores de condutividade elétrica superiores, o que era esperado, devido as maiores concentrações de íons de níquel nas soluções, que melhora a condução elétrica na solução. Os valores de pH nas soluções antes do contato com os solos foram abaixo de 6, porém após os 17 dias de ensaio de difusão, apresentaram níveis de pH superiores, no intervalo de 6,92 a 7,86, o que pode contribuir para menores coeficientes de difusão de níquel, pois a sorção de níquel é beneficiada, porém deve-se evitar níveis de pH que não garantam a solubilidade do metal na solução (LAGREGA; BUCKINGHAM.; EVANS, 2001; PINCOVSCHI; NEACSU; MODROGAN, 2017).

5.3.2 Concentração de níquel no reservatório da solução em função do tempo transcorrido do ensaio de difusão pura

Observou-se que a partir da 5ª coleta, pequenas fissuras na superfície do solo de contato com a solução em todas as amostras com a adição de argila bentonítica, como demonstra a Figura 28.

Figura 28 – Fissuras na amostra de solo.



Fonte: O autor.

As fissuras ocorreram devido à capacidade de expansividade nesse tipo de argila, provocando um caminho preferencial para o avanço da contaminação. Além disso, o padrão de fissuras pode ser agravado em contato com solução contaminada, pois fatores como constante dielétrica e tensão superficial influenciam na interação solo-solução (FANG e DANIELS, 2006; PETERSON *et al.*, 2018). Ensaios para determinação da condutividade hidráulica realizados por Costa (2019) com adição de argila bentonítica provocaram fissuras no corpo de prova, o que corrobora que a adição excessiva desse material expansivo pode comprometer a retenção de contaminantes. De acordo com Rowe *et al.*, (1988), um fator que contribui para uma difusão mais lenta dos solutos é a tortuosidade do solo. Para tentar mitigar essas expansões causadas pela argila bentonítica, o GGA (Grupo de Geotecnia Ambiental) vem realizando pesquisas substituindo esse tipo de argila por resíduos do processo de corte e polimento do granito e mármore. Portanto, foram consideradas apenas as cinco primeiras coletas de níquel no reservatório da célula de difusão para o cálculo dos coeficientes de difusão. Essas concentrações de níquel medidas durante a realização dos ensaios de difusão estão apresentadas na Tabela 16.

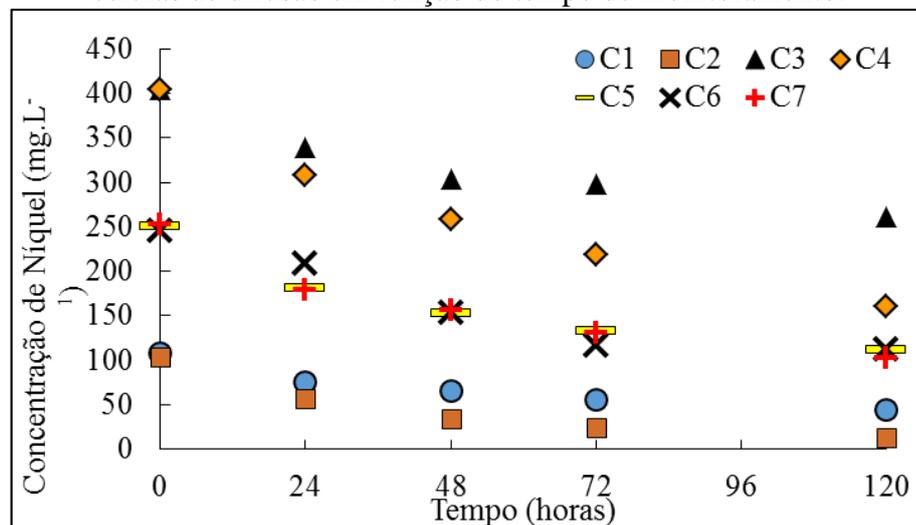
Tabela 16 - Concentração de níquel nos reservatórios das soluções nas células de difusão em função do tempo de monitoramento.

Tempo (horas)	Concentração de níquel (mg.L ⁻¹)						
	Células dos ensaios de difusão /Teor de argila bentonítica						
	C1-0%	C2-20%	C3-0%	C4-20%	C5(C) -10%	C6(C) - 10%	C7(C) - 10%
0	108,15	103,94	404,42	404,93	250,92	245,52	253,00
24	75,60	57,61	339,26	307,57	182,22	208,00	179,14
48	65,31	34,33	303,70	257,64	153,61	153,60	156,43
72	55,86	23,64	297,94	218,96	134,13	115,89	130,32
120	44,27	12,83	261,22	160,36	112,86	112,37	101,90

Legenda: (C) = ponto central. Fonte: O autor.

De modo geral, percebe-se por meio da Figura 29, que as concentrações de níquel reduziram de forma mais acentuada ao longo do tempo nas células submetidas à difusão no solo com adição de argila bentonítica quando comparado ao ensaio com apenas o solo local, que pode ter sido influenciado pela sorção do solo com características de melhor adsorvente. Logo, pode-se afirmar que a cinética da difusão do níquel foi ligeiramente mais rápida nas composições com teor de argila bentonítica. As células C5, C6 e C7, que correspondem à réplica no ponto central, apresentaram curvas de concentração de níquel semelhantes, evidenciando a reprodutibilidade do ensaio.

Figura 29 - Perfis de concentração do níquel nos reservatórios das soluções nas células de difusão em função do tempo de monitoramento.



Fonte: O autor.

5.3.3 Resultados do coeficiente de difusão da pluma de contaminação do níquel utilizando a solução da CCE

A partir dos dados referentes às coletas da solução no reservatório durante a realização do ensaio de difusão, foi determinado o coeficiente de difusão da pluma de contaminação (D^*_p) e o valor para o ajuste (b) para cada ensaio de difusão, os valores obtidos estão demonstrados na Tabela 17, tendo como critério de ajuste o coeficiente de determinação (R^2), que apresentou valores próximos a 1, indicando bom ajuste dos resultados obtidos por meio da solução CCE.

Tabela 17 - Resultados dos (D^*_p) obtidos por meio da solução da Camada Compactada Equivalente (CCE) utilizando os resultados do ensaio de difusão do níquel de acordo com o Delineamento Composto Central (DCC).

Ensaio	(D^*_p) ($m^2.s^{-1}$)	(b) (m)	R^2
C1	$2,19 \times 10^{-12}$	0,000708486	0.99
C2	$1,15 \times 10^{-12}$	0,000276583	0.97
C3	$2,41 \times 10^{-12}$	0,00116574	0.99
C4	$1,92 \times 10^{-12}$	0,000708488	0.99
C5	$1,96 \times 10^{-12}$	0,000708496	0.99
C6	$1,78 \times 10^{-12}$	0,000708443	0.99
C7	$2,14 \times 10^{-12}$	0,000708487	0.99

Legenda: (C) = ponto central. Fonte: O autor.

Observa-se que os coeficientes de difusão da pluma de contaminação (D^*_p) obtidos para os ensaios de difusão apresentaram-se na mesma ordem de grandeza, independente do teor de argila bentonítica e da concentração inicial de níquel. Paz (2015) ajustou os dados experimentais de níquel dos ensaios de difusão realizados por Silveira (2014), que utilizou um solo laterítico, na solução CCE, e o valor do (D^*_p) quando utilizou uma concentração inicial de níquel de 1146 mg.L^{-1} foi na mesma ordem de grandeza desta pesquisa, no valor de $1,57 \times 10^{-12} \text{ m}^2.s^{-1}$.

Ressalta-se também que foram determinados os resultados para os (D^*p) considerando as 11 amostras de níquel coletadas em cada ensaio, durante os 17 dias. Contudo, os valores obtidos foram maiores, situados no intervalo de $2,95 \times 10^{-12}$ a $1,12 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, o que pode corroborar com a influência das fissuras no solo, em decorrência das adições de argila bentonítica, na determinação desses coeficientes de difusão.

Os parâmetros de ajuste (b) apresentaram espessura máxima de 1,16mm, indicando coerência se comparado com o valor máximo de 1,7mm com o ajuste aos resultados de Silveira (2014), que utilizou concentrações iniciais de níquel mais elevadas, no intervalo de 1000 a 4000 mg.L^{-1} .

Para calcular os coeficientes de difusão efetivo (D_e) do níquel de acordo com os ensaios de difusão, foi necessário calcular do fator de retardamento (R), a partir da Equação 13, o R foi estimado a partir do coeficiente de distribuição (K_d), determinado por meio do ensaio de equilíbrio em lote, realizado nesta pesquisa. Tem sido observado por outros pesquisadores baixa sensibilidade do coeficiente de difusão em relação aos dados de compactação, como massa específica aparente seca e teor de umidade na moldagem (BOSCOV, 1997). Sendo assim, considerou-se a determinação do R a partir da média dos índices físicos (massa específica e porosidade) dos corpos de prova moldados com as mesmas proporções de solo. Apresenta-se na Tabela 18 os valores de K_d e o resultado do fator de retardamento.

Tabela 18 - Fator de retardamento (R) para a o solo local e composições, com respectivos valores do coeficiente de distribuição (K_d), massa específica (ρ) e porosidade (n).

Ensaio – (Teor de argila)	ρ (g.cm^{-3})	n	K_d (L.g^{-1})	R
C1/C3 - (0%)	1,82	0,31	$2,3.10^{-3}$	14,04
C2/C4 - (20%)	1,68	0,36	$3,6.10^{-3}$	17,50
C5/C6/C7 - (10%)	1,73	0,35	$3,2.10^{-3}$	16,92

Fonte: O autor.

Foi observado que os teores de argila bentonítica adicionado ao solo local influenciou para o aumento nos valores de K_d , ou seja, do coeficiente angular da isoterma linear, o que indica maior capacidade de adsorção. No entanto, esta adição da argila bentonítica provocou menores valores de massas específicas e maiores de porosidade nos corpos de prova, podendo

ser explicado pelo acréscimo do percentual de finos nas proporções de 10 e 20% de argila bentonítica (MASSAD, 2016).

Percebe-se que o valor do fator de retardamento elevou-se conforme a adição de argila bentonítica, solo que possui maiores valores de CTC, pH e percentual de finos (argila + silte) nas proporções de 10 e 20% em relação ao solo local. Essas características colaboram diretamente na retenção de metais pelas partículas do solo (COSTA *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA; TAVARES; BARBOSA *et al.*, 2018).

Na execução da camada de base do ASCG, a adição de argila bentonítica é de 20%, em massa, logo, levando em consideração esse resultado do R, indica um aumento de 24,6% em relação ao solo local isoladamente, e de 3,4% quando comparado com a proporção de 10%.

Portanto, apesar do fator de retardamento representar uma estimativa indireta da mobilidade do metal no solo, os resultados indicam melhor adsorção de níquel para a composição de 20%, na sequência a proporção de 10% e o solo local individualmente (SELIM, 2015).

Sendo assim, com os resultados do fator de retardamento determinados foi possível calcular os (D_e) do níquel para cada ensaio, conforme valores demonstrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados dos coeficientes de difusão efetivo do níquel (D_e) para cada ensaio de difusão

Ensaio	Concentração de níquel (mg.L^{-1})	Teor de argila bentonítica (%)	Coefficiente de difusão efetivo (D_e) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
C1	100	0	$3,08. 10^{-11}$
C2	100	20	$2,02. 10^{-11}$
C3	400	0	$3,39. 10^{-11}$
C4	400	20	$3,36. 10^{-11}$
C5	250	10	$3,33. 10^{-11}$
C6	250	10	$3,03. 10^{-11}$
C7	250	10	$3,62. 10^{-11}$

Legenda: (C) = ponto central

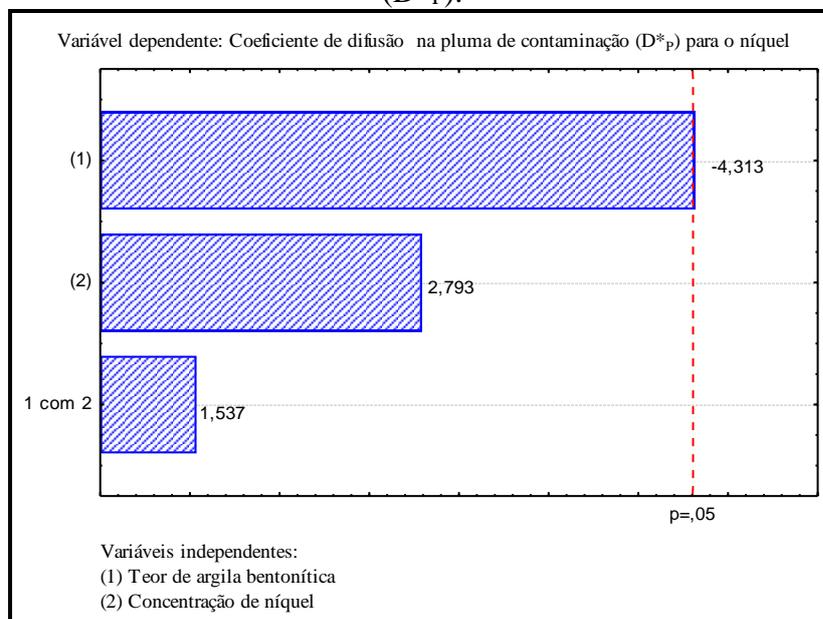
Os valores para os (D_e) do níquel apresentados na Tabela 19 variam de $2,02 \times 10^{-11}$ a $3,62 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, intervalo dentro do indicado na literatura para solos (SHACKELFORD, 2014). Nota-se que os valores do (D_e) são maiores em relação aos obtidos diretamente da solução CCE, pois nesse caso, o efeito de sorção do R de acordo com as características dos solos não é considerado.

De acordo Fonseca *et al.*, (2019), este procedimento utilizado para calcular o (D_e) é necessário para poder comparar os valores obtidos com os intervalos comumente encontrados na literatura. Portanto, devido à relevância do R, optou-se por avaliar os valores obtidos para (D^*_p) e (D_e) com base no planejamento fatorial realizado.

5.3.4 Respostas do planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central (DCC) para os resultados dos coeficientes de difusão na pluma de contaminação (D^*_p)

O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 30, apresenta a influência de cada variável independente na obtenção do (D^*_p) do níquel de acordo com o DCC. Constata-se a influência significativa do teor de argila bentonítica no processo, no entanto, a concentração de níquel apresentou efeito menos expressivo, assim como a interação de ambas variáveis independentes.

Figura 30 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCC com base no (D^*_p).



Fonte: O autor.

A Tabela 20 apresenta o p_{valor} , estimado por meio da análise de variância (Anova) para o DCC. O teor de argila bentonítica foi à única variável com p_{valor} menor que o nível de significância escolhido para o modelo ($p_{\text{valor}} < 0,05$), demonstrando que influencia no processo, diferentemente das demais. Esse delineamento utilizado nos ensaios para obtenção do (D^*_{p}) do níquel obteve um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9313 com nível de significância de 5%, apresentando um bom ajuste, indicando que 93,13% da variabilidade do processo pode ser explicado pelo modelo gerado.

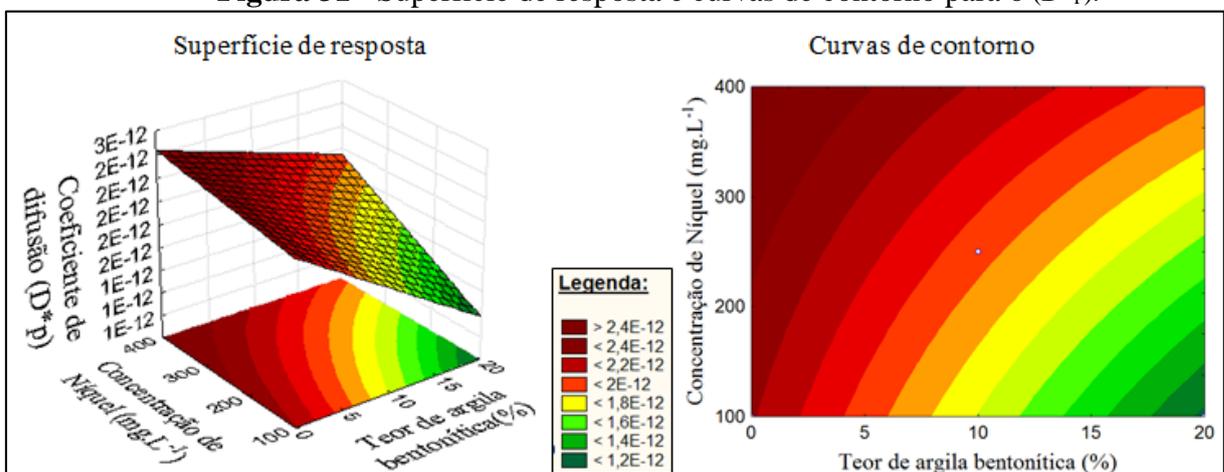
Tabela 20 - p_{valor} de acordo com o modelo DCC com base no (D^*_{p}).

Fonte de variação	Graus de liberdade (Gl)	p_{valor}
Concentração de níquel (mg.L^{-1})	1	0,107821
Teor de argila bentonítica (%)	1	0,049766
Interação da concentração de níquel com teor de argila bentonítica	1	0,264048

Fonte: O autor.

A Figura 31 apresenta a superfície de resposta e curvas de contorno obtidas para o modelo DCC, considerando as variáveis independentes, teor de argila bentonítica e concentração de níquel. A variável dependente (resposta) é o (D^*_{p}).

Figura 31 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o (D^*_{p}).



Fonte: O autor.

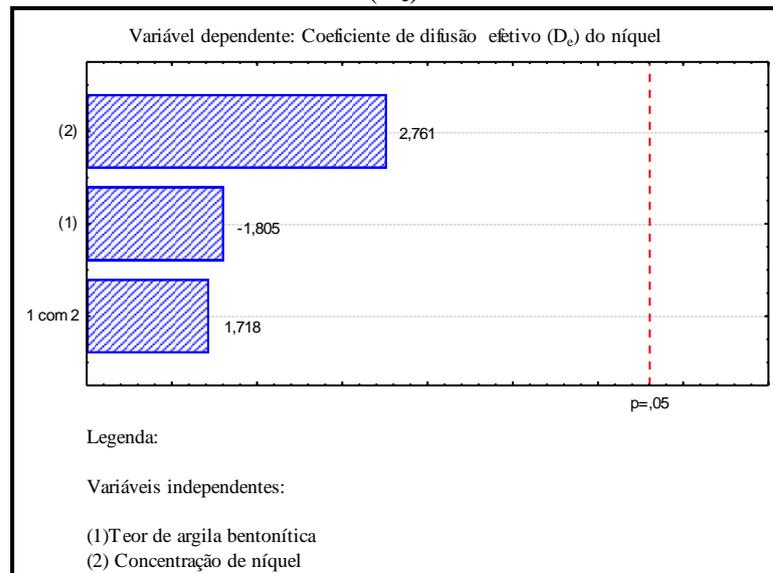
De acordo com a superfície resposta gerada, verifica-se que o aumento no teor de argila bentonítica reflete em um menor (D^*_p), corroborando que o incremento da argila bentonítica contribui para retenção deste metal.

5.3.5 Respostas do planejamento com Delineamento Composto Central (DCC) para os resultados dos coeficientes de difusão efetivos do níquel (D_e)

Com o objetivo de comparar as influências das variáveis independentes, mas desconsiderando o efeito do retardo, foi averiguado com a utilização do planejamento fatorial do tipo DCC, as informações do Diagrama de Pareto, análise de variância e superfície de resposta, referente aos ensaios de difusão de níquel pelo método do reservatório único, tendo como resposta o (D_e) aos solos estudados.

O Diagrama de Pareto, apresentado na Figura 32, demonstra que as variáveis independentes, teor de argila bentonítica e concentração de níquel, assim como a interação entre ambas variáveis na obtenção do (D_e) do níquel de acordo com o DCC, não atingiram o nível de significância escolhido para o modelo, ($p_{\text{valor}} < 0,05$).

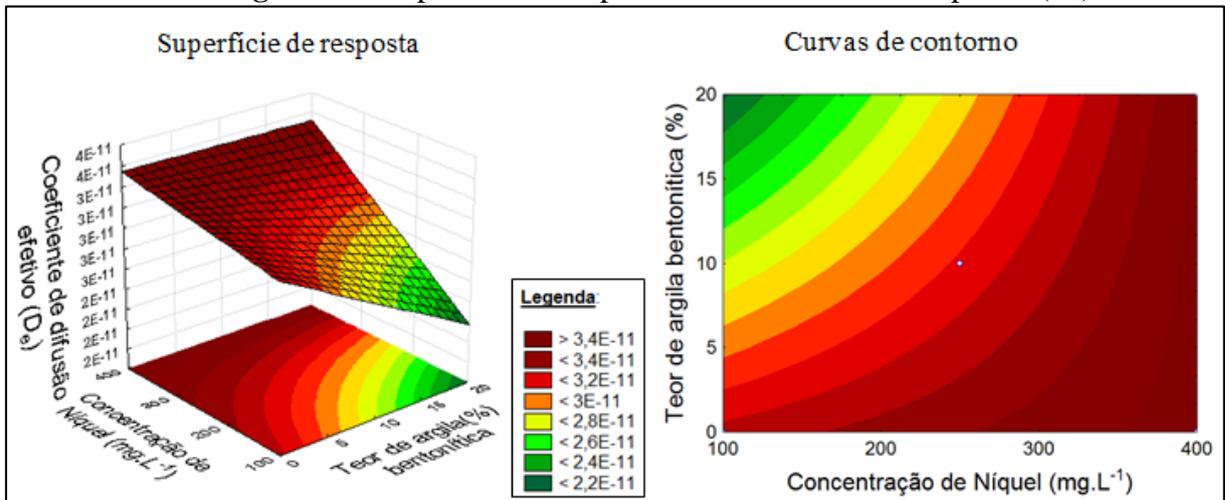
Figura 32 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o DCC com base no (D_e).



Fonte: O autor.

A Figura 33 apresenta a superfície de resposta e curvas de contorno obtidas para o modelo DCC, considerando as variáveis independentes, teor de argila bentonítica e concentração de níquel. A variável dependente (resposta) é o (D_e).

Figura 33 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o (D_e)



Fonte: O autor

Por meio da superfície resposta gerada no DCC, verifica-se que, embora as variáveis independentes não sejam significativas com base no modelo selecionado, o aumento no teor de argila bentonítica indica um menor (D_e), o que reforça que o incremento da argila bentonítica de fato é relevante para reter este metal.

5.3.6 Concentração de níquel presente na água intersticial das camadas de solo extraídas do compartimento do solo considerando a profundidade.

Com base no planejamento fatorial os ensaios 5, 6 e 7 correspondem aos pontos centrais, que se trata da réplica das variáveis para avaliar o modelo, no entanto para análise do perfil do solo de acordo com a profundidade, optou-se por analisar apenas uma das réplicas, tendo em vista a representatividade do modelo ao DCC.

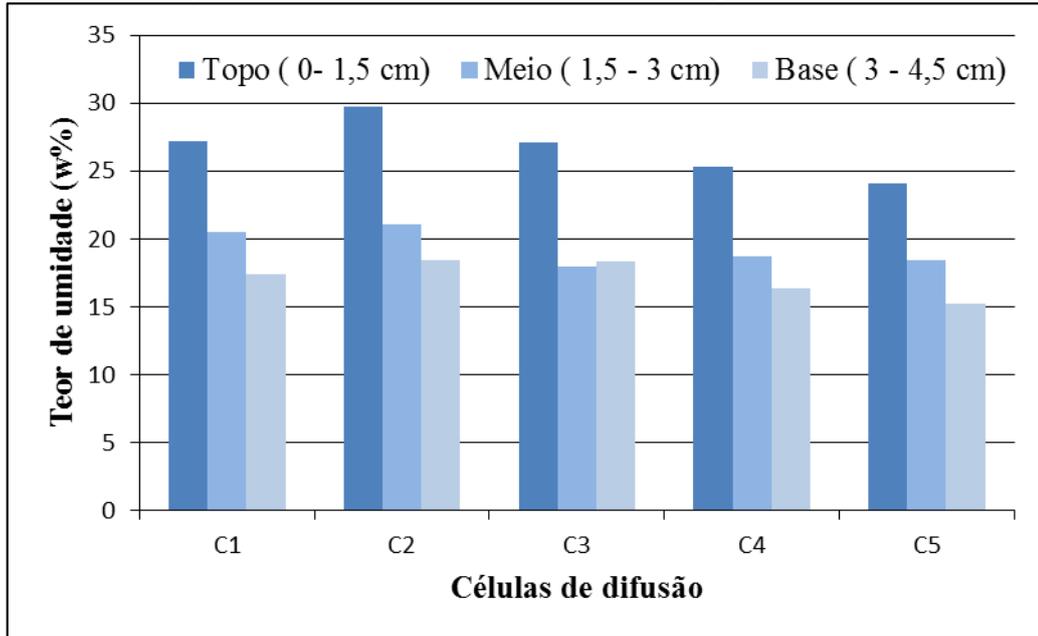
Para determinar a concentração de níquel nos interstícios de cada camada de solo foi adicionada água destilada conforme o fator de diluição adotado de 1:2, equivalente ao peso do solo seco, em massa, para duas vezes o volume de água destilada. Na Tabela 21 estão apresentados os dados referentes ao peso do solo úmido da porção retirada das fatias após

seccionamento do solo e o volume de água adicionado, de acordo com o teor de umidade das fatias de solo, conforme Figura 34, para estabelecer a proporção solo-solução.

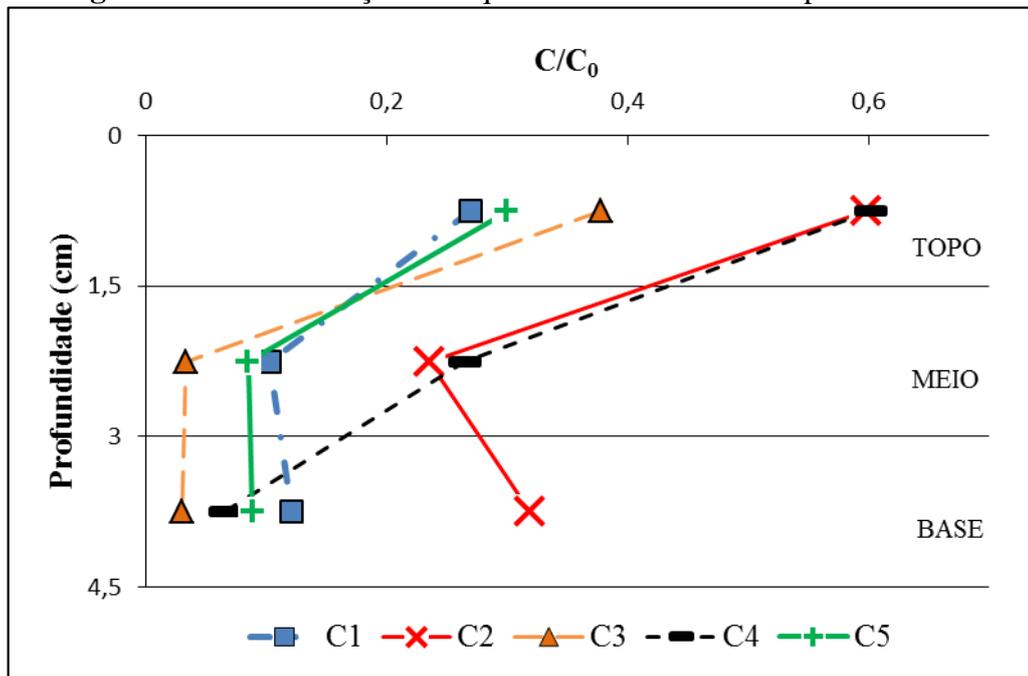
Tabela 21 – Dados da diluição das após fatiamento do solo

Sequência do ensaio	Teor de Argila bentonítica (%) / Concentração de níquel (mg.L^{-1})	Camada/ Localização	Peso do solo úmido (g)	Volume de água destilada adicionado (mL)
C1	0 - 100	1-Topo	18,79	26,21
		2- Meio	17,81	27,19
		3-Base	17,45	27,55
C2	20 - 100	1-Topo	20,12	24,88
		2- Meio	18,93	26,07
		3-Base	17,97	27,03
C3	0 – 400	1-Topo	18,61	26,39
		2- Meio	17,77	27,23
		3-Base	17,29	27,71
C4	20 – 400	1-Topo	19,75	25,25
		2- Meio	18,23	26,77
		3-Base	17,94	27,06
C5	10 - 250	1-Topo	19,06	25,94
		2- Meio	17,69	27,31
		3-Base	17,76	27,24

Fonte: O autor

Figura 34 – Teor de umidade com base na profundidade do solo

As concentrações de níquel obtidas em termos de concentração relativa C/C_0 (Concentração final/Concentração inicial) considerando a profundidade do solo no ensaio de difusão pura estão apresentadas na Figura 35. Para essa quantificação, as amostras de solo foram seccionadas depois de transcorrido os 17 dias da realização do ensaio de difusão pura.

Figura 35 – Concentração de níquel considerando com a profundidade do solo

Analisando as concentrações de níquel em função da profundidade do solo, percebe-se a diminuição nesses valores, ao longo do perfil vertical do solo, como era previsto. No entanto, o ensaio da C2 apresenta um pico na concentração. De acordo Silveira (2014), esses picos nas camadas inferiores do corpo de prova podem ocorrer na medida em que a camada anterior se aproxime da situação de equilíbrio químico. Outra observação importante é com relação aos ensaios com adição de 20% de argila bentonítica ao solo local, que corresponde as C2 e C4, que apresentaram maiores concentrações nas camadas, topo e meio principalmente, que pode ter sido propiciado pela maior CTC no solo quando comparado com as demais células.

Nota-se que independente da profundidade, as camadas de solo apresentaram concentrações de níquel elevadas. É possível afirmar que estas concentrações são provenientes apenas da solução sintética de níquel inserido no reservatório da célula de difusão, pois antes das realizações dos ensaios foi constatado concentrações mínimas de níquel nos solos utilizados, apresentando valores de 0,48 e 0,08 mg.L⁻¹, para o solo local e argila bentonítica, respectivamente. A presença de níquel em todas as camadas pode ser devido a relevante mobilidade do níquel em solos quando comparado com outros metais (ELBANA *et al.*, 2018; MOREIRA e ALLEONI 2010; CHALERMYANONT; ARRYKUL; CHAROENTHAISONG, 2009.) ou, ainda, os caminhos preferenciais causados pelas fissuras podem ter facilitado a migração do metal.

6 CONCLUSÕES

Diante dos estudos realizados, julgam-se com maior relevância as seguintes observações:

- Foi possível observar que ocorreu o transporte difusivo de níquel nos solos utilizados em camada de base de aterro sanitário;
- Os solos apresentaram um comportamento favorável à adsorção do níquel;
- A composição com 20% de argila bentonítica ao solo local apresentou melhor capacidade de adsorção do níquel, sendo indicada para a retenção deste metal em camadas de base de aterros sanitários;
- A solução CCE possibilitou determinar os coeficientes de difusão do níquel;
- A metodologia utilizada na extração da solução contaminante presente nos interstícios do solo permitiu quantificar concentrações de níquel, embora seja mais indicada a quantificação por meio da extração da solução intersticial por contrapressão no solo;
- O percentual de argila bentonítica adicionado ao solo local foi determinante para a retenção do níquel, afetando o transporte difusivo em camada de base aterro sanitário.

6.1 Sugestões para pesquisas futuras

- Realizar ensaios de difusão pura com níquel em soluções multiespécies, para verificar a influência da competitividade iônica;
- Promover no ensaio de difusão pura uma força de contra pressão no solo, simulando a pressão exercida pelos RSU, e dessa forma minimizar a expansividade de solos com esta característica, durante a realização deste ensaio;
- Utilizar métodos de saturação nos solos, que propicie que o corpo de prova seja saturado, podendo assim, melhorar a extração da solução contaminante nos interstícios das camadas de solos, de acordo com a profundidade do solo no ensaio de difusão pura.

7 REFERÊNCIAS

- ABDELWAHEB, M., JEBALI, K., DHAOUADI, H., DRIDI- DHAOUADI, S. (2019). Adsorption of nitrate, phosphate, nickel and lead on soils: Risk of groundwater contamination. **Ecotoxicology and environmental safety**, 179, 182-187.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13896**: Solo: Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro, 1997. 12p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14545**: Solo: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável. Rio de Janeiro, 2000. 12p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostra de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016. 8p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6458**: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2016. 10 p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 2016. 5p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180**: Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 2016. 3p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016. 12p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7182**: Compactação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2016. 9p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9604**: abertura de poço e trincheira de inspeção em solo, com retirada de amostras deformadas e indeformadas – procedimento. Rio de Janeiro, 2016. 9p.
- ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama Dos Resíduos Sólidos No Brasil 2018/2019**. São Paulo-SP, 2019.
- ALI, Hazrat; KHAN, Ezzat. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 6-19, 2018.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**,

113, 77-93, abr. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706102003166>. Acesso em: 7 ago. 2019.

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

ATSDR-Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Nickel. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service; 2005.

BARONE, F. S. 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.

BOSCOV, M. E. G. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4., 1999, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos: [s.n.], 1999. p. 323-330. Disponível em: <https://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/regeo99/1999-boscov-oliveira.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.

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

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos**. São Paulo: Universidade de São Paulo. Diss. Tese de Doutorado–Escola Politécnica. 259p, 1997.

BRAGA, R. M. Q. L. (2010). **A utilização de uma camada de solo compactado como revestimento impermeabilizante de fundo de bacias de disposição de lama vermelha produzida em Barcarena, PA**. Tese de Doutorado-Universidade Federal do Pará. 175p.

BRASIL, (2018). Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico do Manejo dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília: Ministério das Cidades. Disponível em: <www.snis.gov.br>. Acesso em: 26 abr. 2020.

BRASIL. Governo Federal. **Aterros sanitários protegem meio ambiente de contaminação**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2012/04/aterros-sanitarios-protegem-meio-ambiente-de-contaminacao>>. Acesso em: 16 mai. 2018.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Legislativo, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Seção 1, p. 3. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial [da] União**: seção 1, Brasília, DF, n. 190, supl., 3 de out. de 2017.

CALADO, V. ; MONTGOMERY D. C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira; SANTOS, Gabriel de Araújo; ZONTA, Everaldo. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 171-180, 1999.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1993. 233p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo. Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. São Paulo, Brasil, 2007. Disponível em:<http://www.outorga.com.br/pdf/Livro_2007_%20qualidade%20das%20%C3%A1guas%20SP.pdf>. Acesso em 10 de novembro de 2019..

CHALERMYANONT, Tanit; ARRYKUL, Surapon; CHAROENTHAISONG, Nanthanit. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 117-127, 2009.

CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C. 2002. Adsorption of copper in the different sorbent/water ratios of soil systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, 138: 199-209.

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

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

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

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

COSTA, Alyne Moraes; ALFAIA, Raquel Greice de Souza Marotta; CAMPOS, Juacyara Carbonelli. Landfill leachate treatment in Brazil—An overview. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 110-116, 2019.

COSTA, Beatriz Souza; DIZ, Jamile B. Mata; OLIVEIRA, Márcio Luís de. Cultura de consumismo e geração de resíduos. **Revista Brasileira de Estudos Políticos**, Belo Horizonte, n. 116, p. 159-183, jan./jun. 2018.

COSTA, J. J. G.; REIGOSA, M. J.; MATÍAS, J. M.; COVELO, E. F. (2017). Soil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn sorption and retention models using SVM: variable selection and competitive model. **Science of the Total Environment**, 593, 508-522.

COSTA, Maria Carolina Burgos; ALMEIDA, Cláudio Romero Rodrigues de. A importância do ensino da ferramenta de planejamento fatorial para estudantes de engenharia. In: **XXXIX Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, Blumenau, SC**. 2011.

COSTA, W. W. M. L. **Estudo da permeabilidade em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário no semiárido Paraibano**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado 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, 2019.

CRANK, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. **Clarendon Press**, Oxford, USA, 2nd ed., 1 vol., 414 p.

DAS, K. K.; DAS, S. N.; DHUNDASI, S. A. (2008). Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. **Indian journal of medical research**, 128(4), 412.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste management**, v. 27, n. 3, p. 380-388, 2007.

SANTOS, Leandro Victor. **Estudo da influência de uma bentonita em um solo residual para uso como camada selante**. 2008. Dissertação de mestrado. Universidade federal do Rio de Janeiro.

DYMINSKI, A. S. **Contaminação de solo e águas subterrâneas**. 2006. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/Contaminacao%20de%20solos.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2018.

EBEREMU, Adrian O.; AMADI, Agapitus A.; EDEH, Joseph E. Diffusion of municipal waste contaminants in compacted lateritic soil treated with bagasse ash. **Environmental earth sciences**, v. 70, n. 2, p. 789-797, 2013.

ELBANA, T. A.; SELIM, H. M.; AKRAMI, N.; NEWMAN, A.; SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J. (2018). Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. **Geoderma**, 324, 80-88.

ELKHATIB, E. A.; MAHDY, A. M.; ELMANEAH, M. M. (2013). Effects of drinking water treatment residuals on nickel retention in soils: a macroscopic and thermodynamic study. **Journal of Soils and Sediments**, 13(1), 94-105.

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

FANG, Hsai-Yang; DANIELS, John L. **Introductory geotechnical engineering: an environmental perspective**. CRC Press, 2006.

FERREIRA, Silvio Romero de Melo et al. Avaliação da expansão de um solo do município de Paulista-PE melhorado com cal. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. (2018). **Contaminant hydrogeology**. Waveland Press.

FONSECA, Marcelle Carneiro; RITTER, Elisabeth; CAVALCANTE, André Luís Brasil. Aplicação de solução semianalítica para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura com lixiviado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 5, p. 965-973, 2019.

FORTI, V.; BALDE, C. P.; KUEHR, R.; & BEL, G. (2020). **The Global E-waste Monitor 2020**: Quantities, flows and the circular economy potential.

FREEZE, R. Allen. J; A. CHERRY. 1979. **Ground Water**. Englewood Cliffs, New Jersey. Prentice Hall.

GARG, A.; REDDY, N. G.; HUANG, H.; BURAGOHAIN, P.; & KUSHVAHA, V. (2020). Modelling contaminant transport in fly ash–bentonite composite landfill liner: mechanism of different types of ions. **Scientific Reports**, 10(1), 1-8.

GOMEZ, M. L. Estimación de parámetros de transporte y mecanismos que gobiernan su respuesta frente a la contaminación: caso de estudio de un acuífero poroso clástico. **Boletín de la sociedad geológica mexicana**, México, v. 68, n. 2, p. 236-245, 2016.

GURJÃO, C. M. C., (2005). **Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais**. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, DF, 257 p.

HAQUE, M. Aminul. Effects of specimen size and mix ratio on the nickel migration behavior of landfill waste mixed mortar. **Journal of environmental management**, v. 190, p. 290-301, 2017.

HARTER, Robert D. Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 4, p. 749-752, 1984.

ITAKURA, T.; AIREY, D.W.; LEO, C.J. 2003. The diffusion and sorption of volatile organic compounds through kaolinitic clayey soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, 65(3-4):219-243

JAKOB, A.; PFINGSTEN, W.; VAN LOON, L. 2009. Effects of sorption competition on caesium diffusion through compacted argillaceous rock. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 73(9): 2441-2456.

JESUS, S. C. de. **Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaise**, 2004. 75f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2004.

JIANG, M.; JIN, X.; LU, X.; CHEN, Z. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v. 252, p. 33-39, 2010.

KAWAI, M. Biodegradability and methane productivity during anaerobic co-digestion of refractory leachate. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 72, p. 46-51, 2012.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste management and environmental resources management**. 2nd Edition, 1157p. 2001.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 303-308, 2008.

LI, Y.-C.; CLEALL, P. J. Analytical solutions for contaminant diffusion in double-layered porous media. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 136, n. 11, p. 1542–1554, 2010.

Li, Y-H., and Gregory, S. (1974). "**Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments.**" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(5), 703-714.

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

LOCASTRO, J. K.; DE ANGELIS, B. L. D. Barreira de impermeabilização: configurações aplicadas em aterros sanitários. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. V20, pag. 200-210, 2016.

LUCIANO, R. V.; ALBUQUERQUE, J. A.; COSTA, A. D.; BATISTELLA, B.; & WARMLING, M. T. (2012). Atributos físicos relacionados à compactação de solos sob vegetação nativa em região de altitude no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, p. 1733-1744.

LUPATINI, Giancarlo. **Desenvolvimento de um sistema de apoio à decisão em escolha de áreas para aterros sanitários**. 2002. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83310/188023.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 mai. 2019.

MA, X.; SUN, J.; REN, L.; GUO, M.; WANG, Y.; & HAN, X. (2019). Study on the nickel adsorption characteristics of lake sediments and soil. **Applied ecology and environmental research**, 17(6), 13239-13251.

MARTINELLI, A. C.; BARRADA, R. V.; FERREIRA, S. A. D.; FREITAS, M. B. J. G. D.; & LELIS, M. D. F. F. (2014). Avaliação da lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 465-472.

MASSAD, F. (2016). **Mecânica dos solos experimental**. Oficina de Textos.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill International Editions. 1993.

MEDINA, E. F.; PIRES, J. M. M.; OLIVEIRA, F. S. D.; & SILVA, B. E. C. (2018). Seleção de solos da região de viçosa para utilização como barreira química para metais pesados. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 3, p. 0349-0352.

MELO, D. de Q. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora UFC, 2014. p. 23-50.

MERRIKHPOUR, H.; JALALI, M. (2013). Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 15(2), 303-316.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

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

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383. Acesso em: 02 set. 2018.

MYRAND, D.; GILLHAM, R.W.; SUDICKY, E.A.; O'HANNESIN, S.F.; JOHNSON, R.L. 1992. Diffusion of volatile organic compounds in natural clay deposits: Laboratory tests. **Journal of Contaminant Hydrology**, 10(2): 159–177.

NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. 2006. 153 f. Diss. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

NAVES, Leandro Coelho. Influência da compactação do solo sobre a produção e o potencial poluidor de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 5, p. 949-958, 2019.

NICKEL INSTITUTE. Nickel & Nickel Compounds Carcinogenicity. **Nipera**, n. 2, p. 1-8, dec. 2018. Disponível em: <https://www.nickelinstitute.org/media/3834/human-health-fact-sheet-2-2018-dec-r.pdf/>. Acesso em: 01 mar. 2019.

NICKEL INSTITUTE.. Nickel allergic contact dermatites. **Nipera**, n. 1, p. 1-7, jun. 2016.
Disponível em:

<https://www.nickelinstitute.org/media/3724/20160615humanhealthfactsheet12016-juneashx.pdf/>. Acesso em: 01 mar. 2019.

NONES, J.; RIELLA, H. G.; TRENTIN, A. G.; NONES, J. (2015). Effects of bentonite on different cell types: A brief review. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 225-230.

OGATA, A. & BANKS, R.B. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion on porous media. **US Geological Survey Professional Paper**, 411-A, 7 p., 1961.

OLIVEIRA, M. T. G.; ROLIM, S. B. A.; de MELLO-FARIAS, P. C.; MENEGUZZI, Á.; LUTCKMEIER, C. (2008). Industrial pollution of environmental compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: geochemical–biogeochemical characterization and remote sensing. **Water, air, and soil pollution**, v. 192, n. 1-4, p. 183-198.

OLIVEIRA, S. A.; TAVARES, S. R. L.; BARBOSA, M. C. (2018). Pb Adsorption on Soil Typical to an Ammunition Destruction Site. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, 101(3), 365-371.p. 95-107.

PAULA, E. H.; ALMEIDA, M. S. S.; BARBOSA, M. C. Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4., 1999, São José dos Campos. **Anais [...]**. São José dos Campos: [s.n.], 1999. p. 351-360. Disponível em: <https://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/regeo99/1999-paula-almeida.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2018.

PAZ, Y. P. L. **Solução semi-analítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio de difusão pura**. 2015. 157f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

PERK, M. VAN DER. **Soil and Water Contamination: from molecular to catchment scale**. The Netherlands: Taylor & Francis e-Library, 2007.

PETERSON, M. Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 207–213, 2018.

PINCOVSCHI, I.; NEACSU, N.; MODROGAN, C. (2017). The Adsorbtion of Lead, Copper, Chrome and Nickel Ions from Waste Waters in Agricultural Argilaceous Soils. **Revista de Chimie**, 68(4), 635-638.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. 3. ed. São Paulo-SP: Oficina de Textos, 2006.

RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, S. F. (2013). Adsorption of nickel by Indian soils. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 13, n. 1, p. 165-173.

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

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURTI, N.; & SIMÃO, J. B. P. (2001). Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 25, n. 2, p. 495-507.

ROBINSON, Brett H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the total environment**, v. 408, n. 2, p. 183-191, 2009.

ROCHA, César Henrique Barra; AZEVEDO, Leonardo Pimenta. Avaliação da presença de metais pesados nas águas superficiais da Bacia do Córrego São Mateus, Juiz de Fora (MG), Brasil. **Revista Espinhaço**, UFVJM, p. 33-44, 2017.

RODRIGUES, M. I. & Iemma, A. F. (2014) **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3ª edição. Cárita. Campinas, SP.

RODRIGUES, P. F. A ação dos metais pesados originários de rejeitos de mineração sobre a saúde humana e seu impacto ao meio ambiente. **Semioses**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2017.

ROEHL, Karl Ernst; CZURDA, Kurt. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. **Applied Clay Science**, v. 12, n. 5, p. 387-402, 1998.

ROWE, R. K.. Pollutant transport through barriers. **ASCE**, n. esp. 13, p. 159-181, 1987.

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

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. SAADAT, S.; KARIMI-JASHNI, A.

SAWATSKY, N.; FENG, Y.; and DUDAS, M.J. 1997. Diffusion of 1-naphthol and naphthalene through clay materials: Measurement of apparent exclusion of solute from the pore space. **Journal of Contaminant Hydrology**, 27(1-2): 25-41.

SELIM, H. (2015). **Transport & Fate of Chemicals in Soils: Principles & Applications**. CRC Press.

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

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

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

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

SILVA, Daniela Lima Machado da. **Adsorção de metais tóxicos em liners de solo compactado em aterros sanitários**. 2018. 81f. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. D. L.; SILVA, F. L. H. D.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. D. (2008). Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1073-1077.

SILVA, R. A. F.; COSTA, D. B.; PAIVA, W.; MELO, M. C.; MONTEIRO, V. E. D. (2020). Correlações de propriedades físico-químicas com parâmetros de adsorção de níquel em solos utilizados em liners de aterro sanitário. **Águas Subterrâneas**, 34(3), 275-284.

SILVA, T. F. da. **Estudo de mistura de solos para impermeabilização eficiente de camada de base de aterros sanitários**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado 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, 2017.

SILVEIRA, L. R. D. (2014). **Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo de esgoto**. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, DF, 191 p.

SILVEIRA, Márcia Victória; LOPES, Toni Jefferson; ROSA, Gilber Ricardo. N-arilação do imidazol via CuI: um tutorial para otimização de um sistema catalítico através do planejamento experimental. **Educación química**, v. 28, n. 1, p. 44-50, 2017.

SOBTI, J.; SINGH, S. K. (2019). Sorption behaviour of heavy metals in sand-bentonite-coal ash mixes for use as a liner material in landfills. **International Journal of Geotechnical Engineering**, v. 13, n. 5, p. 411-424.

SOUSA NETO, V. O.; CARVALHO, T. V.; HONORATO S. B.; GOMES, C. L.; BARROS, F. C. F.; SILVA, M. A. A.; FREIRE, P. T. C.; NASCIMENTO, R. F. (2012). Coconut bagasse treated by thiourea/amonium solution for cadmium removal: Kinetic and adsorption equilibrium. **BioResources**, 7(2), 1504-1524.

SOUZA, L. C. D., BORGES, K. S. C., CAMPOS, M. L., MIQUELLUTI, D. J., SILVEIRA, C. B. D., RITA, V. A., & PEREIRA, J. P. (2017). Effect of pH at maximum capacity copper removal by natural zeolite. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2.

SOUZA, Ramara S.; CHAVES, Lúcia HG; FERNANDES, Josely D. Adsorção de zinco e sua relação com características de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2006.

SPARKS, Donald L. (1999). Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. **Soil physical chemistry**, v. 2, p. 136-191.

SPOSITO, G. (2008). **The chemistry of soils**. Oxford University Press.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de contaminantes no solo**. 2006. Disponível em: <http://cbhpf.upf.br/phocadownload/2seminario/contaminantesii.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2018.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Solid waste disposal facility criteria technical manual**. Office of solid waste and emergency response. EPA-530-R-93-017. Washington DC.: **USEPA**, 1993. 11p.

XAVIER, Lúcia Helena; CORRÊA, Henrique Luiz. **Sistemas de Logística Reversa: criando cadeias de suprimento sustentáveis**. São Paulo: Atlas, 2013.