

BARREIRAS NATURAIS DE SOLOS ARGILOSOS E SUA APLICABILIDADE NA CONTENÇÃO DE METAIS TÓXICOS LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Vinicius Luiz Pacheco

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de
Passo Fundo
email: vinimanfroipacheco@gmail.com

Igor Decol

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de
Passo Fundo
email: igor2311@gmail.com

Márcio Felipe Floss

Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de
Passo Fundo
email: marciofloss@upf.br

Resumo. *As barreiras naturais de solos argilosos são comumente utilizadas como barreiras impermeabilizantes em aterros sanitários, devido a sua baixa permeabilidade e especificamente quanto a sua interação com solutos de origem inorgânica, tais quais os metais tóxicos. Os aterros sanitários originam tipificações difusas de contaminantes inorgânicos, dá-se ênfase nesse trabalho quanto aos solutos inorgânicos lixiviados e a interação com argilominerais diversos. A atividade das argilas quanto a adsorção e comportamento mecânico alterna de acordo com o contaminante percolado na mesma, devido a isso, estudos específicos e variadas combinações entre argilominerais e metais tóxicos são abordadas. Parâmetros experimentais são essenciais para o dimensionamento de barreiras de argilas compactadas (CCL), para tal, o presente artigo demonstra parâmetros de adsorção (mg.g^{-1}) e coeficientes de difusão (cm^2/s) encontrados experimentalmente por ensaios de coluna e “batch test”. Ainda, diante da pesquisa realizada, evidencia-se a eficácia dos argilominerais quanto a utilização proposta, os mesmos se habilitam como materiais com ótimo custo-benefício e*

flexibilidade quanto ao emprego em barreiras compostas com materiais geossintéticos. Conclui-se também que a vasta gama de argilominerais refletem em diferentes comportamentos quanto a adsorção e troca catiônica de solutos inorgânicos, logo a experimentação é necessária. Ainda, as espessuras das barreiras variam bruscamente de acordo com o argilomineral e o soluto, logo aprimorações nas normativas -brasileira e estrangeira- são necessárias.

Palavras-chave: *Barreiras naturais. Aterro Sanitário. Metais Tóxicos.*

1. INTRODUÇÃO

Os solos naturais argilosos possuem características físico-químicas e mineralógicas que os promovem a vastas aplicações dentro da engenharia e da agricultura. Especificamente devido a sua mineralogia e capacidade adsorvente de íons metálicos em meios aquosos, os argilominerais como a Montmorilonita, Ilita, Bentonita e Caulinita são frequentemente utilizados na Geotecnia Ambiental, sob forma de barreiras naturais atenuantes de contaminantes. Sua

aplicabilidade em relação a formação de barreiras, especialmente para conter lixiviados de lixões, pode vir acompanhada de uma mescla de técnicas, como o emprego do GCL (do inglês: Geosynthetic Clay Liners) (LIU *et al.*, 2015) ou única e exclusivamente através da aplicação de barreiras naturais de argilas compactadas, também conhecido como CCL (do inglês: Compacted Clay Liners) (MUKUNOKI *et al.*, 2014).

Ao passo que essas barreiras usualmente são utilizadas na retenção de lixiviados de aterros sanitários de resíduos urbanos, estes têm presença demográfica usual, no atual modelo de sociedade, devido a expansão da mesma, sobretudo após a Revolução Industrial (GHOSH *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2011). Outrossim, aterros esses que lixiviam sobretudo metais, tóxicos à saúde humana e devido a sua toxicidade prejudiciais a todo o ecossistema. Logo, o estudo detalhado de barreiras atenuantes que evitem a migração dos contaminantes lixiviados dos aterros até atingirem corpos hídricos é essencial, sabendo que propriedades dos argilominerais variam de acordo com o soluto lixiviado, especificamente nesse caso, os metais; devido a uma maior ou menor capacidade de adsorção pela estrutura dos argilominerais.

O presente artigo demonstra uma revisão da aplicabilidade das barreiras naturais de argilas compactadas quanto a sua empregabilidade na retenção de metais tóxicos oriundos de lixiviados de aterros sanitários. O trabalho conta com estudos recentes, sob diferentes perspectivas, materiais utilizados e especificidades de cada trabalho, buscando um panorama global sobre a aplicabilidade da técnica isolada, ou seja, a retenção dos lixiviados apenas pelas barreiras naturais, não considerando composições futuras que possam vir a ser efetuados, com o acréscimo de GCL e Geossintéticos, por exemplo.

Destaca-se também diante da revisão do estado da arte realizado a peculiaridade quanto a cada argilomineral utilizado e suas diferentes seletividades em relação a metais tóxicos lixiviados de aterros sanitários. Logo, dados específicos como coeficientes de difusão, adsorção e espessura são abordados nos diferentes casos, de acordo com as excentricidades experimentais.

2. DESENVOLVIMENTO

Para tal proposta de estado da arte, o artigo é organizado nos seguintes itens do desenvolvimento: estrutura dos solos; barreiras naturais de solos argilosos; aterros sanitários; e, estudos de aplicação prática das barreiras.

2.1 Estrutura do solo-Argilominerais

Materiais usualmente utilizados em barreiras naturais são compostos predominantemente por argilominerais; os quais, são materiais com granulometria fina, com especificidades características como adsorção em meio aquoso de metais e vasta aplicabilidade para a retenção de tais contaminantes, bem como no uso para o rastreamento dos mesmos (UDDIN, 2017).

Em relação a classificação, nomeiam-se argilas àqueles solos com granulometrias em que o tamanho de partículas seja menor que 2 μ m e possuam características químicas e mineralógicas semelhantes. A formação dos solos argilosos se dá como produto de intemperismos químicos ou através da decomposição de rochas e minerais pré-existentes, especialmente em locais com climas quentes e subtropicais (IDAKWO; STATE, 2013).

Dadas tais características dos argilominerais, os mesmos vêm sendo explorados como material adsorvente na remoção de contaminantes inorgânicos em

meios aquosos (SRINIVASAN, 2011), bem como controladores de fluxo, devido a sua baixa permeabilidade (FINNO *et al.*, 1987; MALUSIS *et al.*, 2003).

Para a classificação estrutura dos argilominerais, fatores relevantes na determinação da aplicação industrial e ambiental devem ser considerados, como: a química dos cristais, mineralogia e as propriedades superficiais dos materiais (UDDIN, 2017). A estrutura básica dos mesmos consiste em folhas tetraédricas de SiO_4^{2-} conectadas em três extremidades formando uma rede hexagonal na mesma direção dando a característica das folhas tetraédricas (WEAVER; POLLARD, 1973). E, de forma complementar a folha tetraédrica de SiO_4^{2-} , folhas octaédricas consistindo em dois planos de íons de hidroxila com íons metálicos na parte central dos planos; ainda sendo arranjados de forma hexagonal dando origem a folha octaédrica (WEAVER; POLLARD, 1973).

De acordo com a estrutura dos argilominerais e das folhas tetraédricas e octaédricas que constituem os diferentes tipos de argilominerais, é feita uma distinção entre grupos: o grupo 1:1, com folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, de acordo com Grim (1962), e como principal exemplo tem-se a caulinita; e o grupo 2:1, constituídos de folhas tetraédricas com uma folha octaédrica

localizada no meio de ambas, com a particularidade de ter três camadas, de acordo com Grim (1962), e como principais exemplos temos a Mica, a Esmectita e a Montmorilonita. Sendo normalmente os argilominerais do grupo 1:1 não expansíveis e os do grupo 2:1 expansíveis.

Os argilominerais devido a suas estruturas e composições químicas permitem a adsorção de contaminantes metálicos em meio aquoso com uma eficiência considerável, dentro das características e peculiaridades de cada mineral, bem como de cada soluto inorgânico (UDDIN, 2017). O custo benefício e a disponibilidade, juntamente com a possibilidade de utilização de argilominerais em sua forma natural viabilizam que os mesmos se promovam entre as técnicas de remoção de metais, como sendo logisticamente e economicamente viáveis. Ainda, em ocasiões necessárias os argilominerais apresentam a flexibilidade de melhoramento artificial com adição de óxido de magnésio, aumentando consideravelmente suas capacidades adsorventes.

Logo, dada essa propriedade de adsorção em meio aquoso de metais tóxicos por diferentes tipos de argilominerais, a Tabela 1 compila resultados obtidos em relação a capacidade máxima de adsorção (mg/g) dos solos em estudo.

Tabela 1. Adsorção máxima de adsorção de metais tóxicos pelos Argilominerais

Argilomineral	Contaminante Metálico	Capacidade de Adsorção-qm (mg/g)	Ref.
Caulinita	Zinco II (Zn)	250,00	(UDDIN, 2017; YAVUZ, 2003)
Caulinita	Níquel II (Ni)	140,84	(UDDIN, 2017; YAVUZ, 2003)
Caulinita	Manganês II (Mn)	149,25	(UDDIN, 2017; YAVUZ, 2003)
Montmorilonita	Mercúrio II (Hg)	385,50	(SEN; BHATTACHARYYA, 2008; UDDIN, 2017)
Esmectita	Cádmio II (Cd)	971,00	(UDDIN, 2017)
Ilita	Chumbo II (Pb)	238,98	(OZDES <i>et al.</i> , 2011; UDDIN, 2017)

Solos são utilizados como partes de sistemas constituintes na remediação de lixiviados de aterros sanitários devido a propriedades específicas como baixa condutividade de fluídos; considerando ainda que diferentes tipos de solutos influenciam de formas variadas a condutividade hidráulica e o comportamento de solos argilosos afetando a performance das barreiras naturais ou compostas (FINNO *et al.*, 1987).

As barreiras naturais de solos são utilizadas usualmente com graus de compactação diversos buscando o aperfeiçoamento de propriedades hidráulicas. Dar-se-á finalidade para tal barreiras na aplicação de camadas de base para aterros sanitários, aonde a baixa permeabilidade do material vai atuar na retenção de contaminantes lixiviados dos aterros. Para tal, os sistemas de barreiras devem promover parâmetros como a estanqueidade, durabilidade, resistência mecânica, bem como proteção contra as intempéries e a compatibilidade com os resíduos lixiviados, especialmente, há essa relação entre argilominerais e metais tóxicos (CONCIANI, 2011; UDDIN, 2017).

De acordo com Conciani (2011) as barreiras formam camadas de baixa permeabilidade que são utilizadas, com propriedades específicas que reduzem a percolação dos contaminantes de acordo com a pluma de contaminação dos mesmos, impedindo então a propagação do lixiviado para camadas subjacentes do solo e a consequente contaminação do lençol freático, possuindo espessuras mínimas usuais de 1,00m de acordo com legislação brasileira, ou espessuras de 60cm, esta última comumente adotada nos Estados Unidos.

A nomenclatura das barreiras adotada internacionalmente é CCL (do inglês: Compacted Clay Liners), aonde as mesmas são estudadas separadamente ou em conjunto com outros tipos de materiais, como o GCL

(do inglês: Geosynthetic Clay Liners) (LIU *et al.*, 2015). Ao passo que a condutividade hidráulica deve estar na faixa de 10^{-8} a 10^{-9} m/s, parâmetro fundamental para o desempenho adequado das barreiras de solos compactados, juntamente com a espessura determinada em projeto (CONCIANI, 2011).

Outrossim, para o correto funcionamento e desempenho das barreiras naturais, as mesmas devem seguir uma série de especificações, propostas por Rowe *et al.* (1995), entre elas: a condutividade hidráulica deve ser igual ou menor a 10^{-9} m/s; 14 a 20% do solo possuindo granulometria menor que $2\mu\text{m}$, índice de plasticidade maior que 7% e ainda um mínimo de 10meq de CTC para 100g do solo; compatibilidade da barreira com o lixiviado (Tabela 1); espessuras mínimas de acordo com legislações de cada país, usualmente entre 0,6 a 1m; umidade de compactação um pouco acima da ótima para que a perda de umidade seja evitada e a barreira se comporte adequadamente quando submetida aos carregamentos. Ainda, usualmente a condutividade da barreira é determinada via ensaios triaxiais, permeabilidade em amostras indeformadas ensaios de infiltração, sendo os ensaios laboratoriais ou de campo.

Outrossim, argilas que possuem a capacidade de restringir a passagem de solutos, são denominadas membranas; fenômeno esse que ocorre pelo movimento de íons dos solutos atribuídos a repulsão eletrostática associada a camada dupla dos argilominerais (SHACKELFORD *et al.*, 2001). De acordo com a finalidade da barreira natural, as mesmas são utilizadas na contenção de solutos aquosos oriundos de aterros, por exemplo, e a função de membrana realizada pelos argilominerais restringe esse movimento da pluma de contaminação, trazendo benefícios na utilização de barreiras naturais de argilominerais e gerando reação químico-

osmose entre os argilominerais e os solutos inorgânicos (SHACKELFORD *et al.*, 2001).

Importante salientar também que o transporte químico de contaminantes no solo depende basicamente de três fatores: advecção-difusão e da sorção química dos solos (CHALERMYANONT *et al.*, 2009). Ao passo que, de acordo com Conciani (2011), o perfeito funcionamento das barreiras naturais de argila compactadas, realiza o transporte de contaminantes através do fenômeno “difusão”; pela peculiaridade do processo em que baixas velocidades de solutos inorgânicos regem o processo em fundos de aterros sanitários, considerando os parâmetros construtivos propostos por Rowe *et al.*, (1995).

O transporte depende concentração química (C), velocidade de infiltração (V_s), condutividade hidráulica (k), porosidade do solo (n), fator de retardamento (R), tempo de transporte (t), direção do transporte (z) e do coeficiente de dispersão (D), e pode ser representada pela Eq. (1) CHALERMYANONT *et al.*, 2009):

$$\frac{jC}{jt} = \frac{D}{R} * \frac{j^2}{jz^2} - \frac{V_s}{R} * \frac{jC}{jz} \quad (1)$$

Devido ao fenômeno de transporte e suas peculiaridades que os estudos experimentais visam trabalhar com esses parâmetros como incógnitas em suas análises, como a capacidade de adsorção dos argilominerais em relação aos metais tóxicos em meio aquosos (UDDIN, 2017), bem como aplicação desses conceitos em barreiras naturais de argilas compactadas (item 2.3) (EBEREMU *et al.*, 2013; GHOSH *et al.*, 2014; ZAKI *et al.*, 2016).

2.2 Aterros Sanitários

Os aterros sanitários vêm sendo utilizados com certa relevância em países em desenvolvimento, para suprir a demanda para

destinação dos resíduos sólidos urbanos. Conforme proposto pelo Ministério do Meio Ambiente, os aterros consistem em áreas, nas quais o solo é tratado, seja com barreiras de solo compactado ou com barreiras de solo compactado reforçado com geossintético, para conter a infiltração do lixiviado proveniente da decomposição dos resíduos sólidos que serão depositados nesta área.

A deposição de resíduos dá origem a lixiviados com composição variada, dependendo diretamente dos resíduos que são depositados nestes aterros. Os principais poluentes encontrados em lixiviados podem ser classificados em 3 grupos, sendo eles: matéria orgânica, metais pesados e poluentes orgânicos persistentes (POPs) (SHU *et al.*, 2017).

Os metais pesados, principalmente, são absorvidos por plantas, entrando assim no organismo dos animais e seres humanos através da cadeia alimentar, afetando negativamente a saúde e atividades vitais (BURAKOV *et al.*, 2018). Por exemplo, na Tabela 2, têm-se um resumo dos principais metais pesados presentes no lixiviado, suas origens e os danos causados a saúde.

2.3 Estudos de aplicação prática das barreiras

Essa seção do artigo é destinada a aplicação prática de barreiras naturais de solos argilosos ou CCL quanto a estudos realizados com solutos inorgânicos provenientes de aterros sanitários ou casos isolados de metais tóxicos e o comportamento e interrelação com os solos argilosos.

Os subitens seguintes tratam de estudos realizados sobre a problemática, principais características e resultados encontrados pelos autores.

Tabela 2. Metais Tóxicos, fontes e efeitos

Metal	Fonte de contaminação	Efeitos sobre a saúde	Ref.
Arsênio	Fenômenos naturais como vulcões, erosão do solo e atividade antropogênica.	Problemas cardiovasculares, cancerígeno, diabetes, perda de cabelos, leucemia.	(TCHOUNWOU <i>et al.</i> , 2014)
Cádmio	Cigarros, materiais odontológicos, indústria de aço, fertilizantes, pesticidas, efluentes gasosos industriais	Cancerígeno, elevação de pressão arterial, anemia, perda de olfato, doenças pulmonares.	(CONCIANI, 2011; TCHOUNWOU <i>et al.</i> , 2014)
Chumbo	Baterias de automóveis, tintas, alimentos enlatados, fertilizantes, queima de combustíveis fósseis.	Diminuição de inteligência, decréscimo de esperma, doenças renais, anemia, osteoporose.	(CONCIANI, 2011; TCHOUNWOU <i>et al.</i> , 2014)
Cromo	Cr ³⁺ aparece na natureza, atividade de setores industriais, ligado a atividade antropogênica (Cr ⁶⁺).	Cr ³⁺ elemento essencial aos organismos, porém o Cr ⁶⁺ pode causar diminuição da inteligência, anemia, problemas no sistema reprodutor, câncer de pulmão, úlcera.	(TCHOUNWOU <i>et al.</i> , 2014; VELMA <i>et al.</i> , 2010; ZINJARDE <i>et al.</i> , 2014)
Níquel	Utensílios de cozinha, joias, soldas.	Cancerígeno, osteoporose, fadiga crônica.	(CONCIANI, 2011)
Zinco	Metalurgia, indústrias, recicladores de chumbo.	Tosse, fraqueza, dor generalizada.	(CONCIANI, 2011)

2.3.1 Caracterização de sorção de solo siltoso/argiloso como barreira retardante de metais tóxicos

O presente estudo foi realizado por Zaki *et al.* (2016) aonde a capacidade de adsorção de um solo siltoso/argiloso, ou LSC (do inglês: Landfill Silty Clay Soil) e sua consequente utilização como barreira retardadora de lixiviados oriundos do aterro sanitário “Al-Hammam”, localizado no Egito. O solo foi analisado em profundidades que variaram de 0-50cm, e a caracterização do mesmo identificou a composição majoritária do mesmo de Caulinita, Quartzo e Calcita.

Em relação aos metais lixiviados, o estudo foi concentrado quanto a análise do Zn²⁺, Pb²⁺ e do Cd²⁺.

Os ensaios realizados buscaram atribuir a relação entre pH, temperatura, seletividade, coeficiente de difusão e número de Péclet dos metais em estudo, para isso foram realizados ensaios de batelada ou “batch tests”, ensaios de coluna e primeiramente a caracterização do solo e dos elementos através de ultrassom e Raio X de fluorescência (do inglês: X-ray Fluorescence).

Os resultados obtidos quanto a seletividade demonstrara a preferência da sorção na seguinte sequência: Zn²⁺>Pb²⁺>Cd²⁺ (C₀=100mg/L). Resultado esse oriundo de uma

série de fatores, como a constante de hidrólise, peso atômico, raio iônico, raio hidratado e o valor de Misono (SHAHEEN, 2009; ZAKI *et al.*, 2016). Outro resultado importante quanto a sorção dos elementos foi de que 60-70% dos íons metálicos foram sorvidos rapidamente nos primeiros 10min de contato e a saturação ocorreu entre 30-40min.

Quanto a experimentação também foi possível identificar o modelo cinético predominante para o solo em relação a sorção dos metais lixiviados estudados, que foi o modelo o Pseudo modelo de segunda ordem. Ainda, o coeficiente de difusão encontrado variou entre $(3,32-6,8) \cdot 10^{-17} \text{m}^2/\text{s}$ e proporcional ao aumento de temperatura dentro da faixa analisada experimentalmente (298K-333K); logo o aumento da temperatura da barreira é resultado de reações químicas e biológicas que levam ao maior fator de retardamento dos íons metálicos lixiviados, bem como na imobilização dos mesmos. Com a seletividade citada anteriormente, a troca catiônica ou CTC foi dominante na regulação da sorção dos íons metálicos estudados, ao passo que o número de Péclet encontrado (<32) indicou que o domínio do processo de dispersão no transporte de contaminantes.

2.3.2 Utilização de materiais sepiolíticos como camadas inferiores em aterros sanitários

A pesquisa desse item foi desenvolvida por Guney *et al.* (2014) no qual contou com a utilização de argilominerais oriundos da Turquia, com diferentes proporções de Sepiolite, Caulium e Zeolite, buscando uma alternativa com custo-benefício favorável para aplicação do material em camadas inferiores de aterros sanitários; ao passo que toda a caracterização dos materiais foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. O intuito da experimentação foi avaliar proporções adequadas dos argilominerais quanto a sorção de metais oriundos de aterros

sanitários (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} e Zn^{2+}), influência da variação do pH, condutividade hidráulica, resistência a compressão simples, considerando as concentrações iniciais de CuCl_2 de 200mg/L, de Zn Cl_2 de 200mg/L, de $\text{Cl}_3\text{Cr}6\text{H}_2\text{O}$ de 2000mg/L e de PbCl_2 de 1000mg/L.

Para tal intuito os corpos de prova foram moldados com diferentes percentuais de zeolite, 10, 30, 50 e 70% da mesma, preparados em espécimes de 10,16cm de diâmetro e 11,64cm de altura para os testes geomecânicos de resistência a compressão simples, para a condutividade hidráulica e ensaios de sorção dos metais; ainda houveram variações nas energias de compactação dos corpos de prova.

Os resultados geomecânicos indicaram que o aumento na energia de compactação é diretamente proporcional ao acréscimo de resistência, que também resulta positivamente no potencial de inchaço (termo em inglês: swelling potential), e no decréscimo da condutividade hidráulica.

Quanto aos resultados de condutividade hidráulica, os mesmos foram decrescidos com o aumento da porcentagem de Sepiolite, devido ao fato de a Sepiolite possuir uma vasta superfície de contato, por consequência absorvendo mais água, preenchendo os poros da estrutura do solo e diminuindo a condutividade hidráulica e a porosidade do solo (GUNEY *et al.*, 2014). Em relação ao pH, a porcentagem de Sepiolite não influenciou diretamente o pH da solução efluente, ao passo que a condutividade elétrica decresceu com o acréscimo da porcentagem de Sepiolite na composição do solo da barreira experimental.

A retenção dos metais estudados mostrou-se mais eficiente com o aumento da temperatura, devido ao processo de aumento das superfícies de contato que aumentam por consequência a capacidade de adsorção dos argilominerais, com picos de retenção para

Cu^{2+} e Pb^{2+} respectivamente nas temperaturas de 20°C e 35°C.

Ainda, a pesquisa tinha por objetivo o cálculo de espessuras mínimas das camadas das barreiras (termo em inglês: liner thickness), sendo que para camadas com porcentagens totais de Sepiolite as respectivas espessuras encontradas para os solutos Pb, Cu, Zn e Cr, foram respectivamente: 0,32; 0,19; 0,35 e 0,05. Sendo todas inferiores quando comparadas com a espessura mínima de 0,60m segundo normativa internacional.

2.3.3 Performance de um solo argiloso utilizado como material de camada na atenuação de Cromo Hexavalente

A problemática de tal pesquisa foi desenvolvida por Ghosh *et al.*, (2014) aonde avaliou a capacidade de retenção de Cr^{6+} oriundo da indústria de curtume da Índia aonde este é um problema vigente, buscando para tal a utilização de solo argiloso na retenção e experimentalmente avaliando parâmetros para o desenvolvimento de um banco de dados eficiente para a consulta no projeto de barreiras de solos naturais.

Dentre os aspectos iniciais, a concentração inicial no lodo oriundo do curtume era de 14,212mg/L e da água descartada era de 7,5mg/L. As características básicas do solo através da caracterização demonstraram uma predominância em 62% de Silte, com uma condutividade hidráulica (k) de $2,70 \times 10^{-9}$ m/s (condutividade hidráulica maior do que a inicial utilizada em barreiras naturais, normalmente de 10^{-9} m/s).

O procedimento experimental contou com ensaios triaxiais, no qual avaliaram a variação das concentrações (C/C_0), atingindo um valor máximo de 0,36 com a pressão de 3,0KN/m² empregado na célula; isso demonstra que o maior confinamento e pressão impostos pelas células, aprimoram as ligações de “grão para grão” das partículas do solo e maior

coalescência é gerada. Os ensaios de batelada foram realizados buscando avaliar a adsorção do Cr^{6+} pelo solo, com concentração inicial de 7,5mg/L, e alta concentração de matéria orgânica foi encontrada nas amostragens iniciais; sobretudo a faixa de temperatura experimenta foi de 277-328K e maior desempenho na adsorção se deu com as temperaturas mais elevadas, com o pico máximo em 314K.

Ainda, análises sobre as reações cinéticas foram realizadas e deduziu-se que o equilíbrio da concentração seguiu uma Pseudo reação de Segunda Ordem; ainda a energia Livre de Gibbs (ΔG_0) encontrado foi negativo, indicando uma reação endotérmica, levando a correlação com o aumento da temperatura e a maior capacidade de adsorção de Cr^{6+} pelo solo.

Outra experimentação realizada no estudo foi a variação de espessuras da camada entre 15cm a 60cm, obtendo resultados que indicaram que a maior espessura da camada proporciona maior capacidade de adsorção do contaminante e retarda o processo de migração; outrossim, a espessura ideal a ser utilizada, de acordo com os experimentos foi de 47,5cm, porém a legislação do país prevê a utilização da espessura mínima de 60cm.

2.3.4 Remoção de Cu(II) lixiviado através de Zeolite natural como material de composição de camada de aterro

O presente artigo foi realizado por Turan e Ergun (2009) na Turquia, aonde avaliaram a capacidade de adsorção da Zeolite natural, juntamente com proporções de Bentonita (material usualmente utilizado devido a suas propriedades, como: tamanho de partículas, retenção de água e alta superfície de contato). Justifica-se o uso da Zeolite devido a problemas trazidos pela utilização de Bentonita como camada de barreiras naturais, problemas esses relacionados ao encolhimento

e rachadura por dessecação (SIVAPULLAIAH *et al.*, 2000).

Os ensaios foram realizados com corpos de prova de 20x25x50cm e quanto a adsorção, essa mostrou-se mais elevada em termos percentuais proporcionalmente ao aumento de Zeolite natural na composição do solo, atingindo patamar máximo na composição: 60% de Bentonita e 40% de Zeolite natural; e capacidade máxima de adsorção (q_e máx) de 1800mg.g⁻¹. Outro objetivo da pesquisa era a definição da ordem das reações, e para tal conceito experimental, a Pseudo reação de Segunda Ordem foi a mais adequada.

Em conclusão os autores definiram que a Zeolite natural pode ser utilizada como material para a formação de camadas de aterros, quando se trata da remoção de Cu (II) lixiviado. Ainda a Bentonita é um material mais caro e com capacidade de troca catiônica/CTC menor do que a Zeolite natural, desfavorecendo sua utilização exclusiva como elemento formador de barreiras naturais; ao passo que a adsorção de Cu (II) é proporcional ao aumento de Zeolite na composição da barreira e a Pseudo reação de Segunda Ordem descreve a cinética de funcionamento da adsorção de Cu (II) pela barreira natural composta de Bentonita e Zeolite natural.

2.3.5 Potencial uso de solo laterítico e argila marinha como barreiras de aterros para retenção de metais tóxicos

Essa pesquisa foi desenvolvida por Chalermyanont *et al.*, 2009 em que destaca o uso de solos da Tailândia (solo laterítico e argila marinha) como barreiras naturais para retardamento do lixiviado de aterros sanitários, especificamente metais de atividades industriais, tais quais: Cr³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺. Devido à falta de estudos para obtenção de parâmetros de transporte de contaminantes no solo, como o coeficiente de difusão, os autores basearam a sua respectiva

experimentação nesse contexto, obtendo parâmetros essenciais para o entendimento do retardamento proporcionado pelos solos experimentados, como a condutividade hidráulica e os coeficientes de difusão, além da capacidade de sorção dos solos.

A metodologia consistiu na retirada e caracterização dos solos de profundidades variando entre 1-2m (para ambos os solos), seguindo o teste de batelada ou “batch test” para quantificar e caracterizar a adsorção dos metais (Cr³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺) pelos solos em estudos, e também ensaios de coluna para determinação de parâmetros de transporte dos contaminantes no solo (C₀Cr: 52mg/l; C₀Pb: 207,26mg/L; C₀Cd: 112,42mg/L; C₀Zn: 65,39mg/L e C₀Ni: 58,69mg/L). Ainda, a caracterização identificou que o solo laterítico era ácido (pH 5,52) e o solo oriundo de argila marinha, neutro (pH 7,27) com predominância de Sílica (SiO₂) e Óxido de Alumínio (Al₂O₃) para ambos os solos.

Experimentalmente notou-se que o CTC/CEC da argila marinha era de 26,05 meq/100g, mais elevada que os 6,62meq/100g do solo laterítico, indicando a maior capacidade de adsorção pela primeira, devido a elevada carga negativa. Quanto a adsorção, obtida pelos testes de batelada ou “batch test”, a argila marinha obteve resultados mais elevados para todos os metais estudados.

Ao passo que a seletividade da adsorção dos metais para argila marinha foi de: Cr>Pb>Ni>Zn>Cd e para o solo laterítico foi de: Cr>Pb>Cd>Ni>Zn; sendo a condutividade hidráulica após a lixiviação dos contaminantes maior no solo laterítico. Outro resultado importante obtido foram os coeficientes de difusão dos solos, sendo a variação para a argila marinha de 3 a 9,14x10⁻⁷ cm²/s e para o solo laterítico de 1x10⁻⁵ a 7,5z10⁻⁶, ou seja, valor diminutos para a argila marinha.

Em suma, concluiu-se pela viabilidade na utilização de ambos os solos, com ênfase nos parâmetros encontrados para a argila marinha,

sendo mais eficiente e conseqüentemente com um custo-benefício mais adequado.

2.5 Autorizações/Reconhecimento

Os autores reconhecem a fidelidade autoral do conteúdo disposto no artigo científico, com fontes devidamente referenciadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As barreiras naturais de solos argilosos são importantes elementos na composição ou uso singular de camadas impermeabilizantes de aterros sanitários, devido a sua garantia de baixa permeabilidade. Com isso, atributos construtivos devem ser realizados segundo especificações e normativas vigentes respeitando espessuras mínimas, dentre outros aspectos construtivos, para que a barreira possa exercer sua função com excelência e garantindo o fenômeno de transporte de solutos inorgânicos por meio da difusão, ou seja, com baixo fluxo dos solutos.

Devido a vasta gama de argilominerais e seus diferentes comportamentos quanto adsorção e troca catiônica com solutos inorgânicos, faz-se necessário o estudo e experimentação individual de cada solo particular a ser utilizado como barreira natural; uma vez que a seletividade dos metais varia de acordo com concentrações e formações mineralógicas dos solos, sendo importante a experimentação dentro das concentrações passíveis de uso em projeto para uma melhor adequação dos modelos de adsorção.

Ainda, conclui-se que os aterros sanitários originam solutos inorgânicos variados, majoritariamente metais tóxicos oriundos de atividades antropogênicas, com isso deve-se avaliar a interação específica entre os argilominerais dispostos para a composição

das barreiras e seus conseqüentes solutos lixiviados dos aterros sanitários.

Por fim, em concordância com os estudos demonstrados no trabalho, as espessuras de barreiras variam bruscamente de acordo com o material e o soluto inorgânico a ser retido, por vezes sendo menor que a espessura especificada. Logo, propõe-se a adequação das normativas de acordo com os materiais e lixiviados em específicos a serem utilizados em projeto.

3. REFERÊNCIAS

- BURAKOV, A. E., GALUNIN, E. V., BURAKOVA, I. V., Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, p. 702 – 712, 2018.
- CHALERMYANONT, T.; ARRYKUL, S.; CHAROENTHAISONG, N. 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.
- CONCIANI, R. Estudos de barreiras de solo compactado para retenção de contaminantes. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Universidade de Brasília, Brasília, p. 161. 2011.
- EBEREMU, A. O.; AMADI, A. A.; EDEH, J. 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.
- FINNO, B. R. J.; ASCE, M.; SCHUBERT, W. R.; ASCE, A. M. Clay Liner Compatibility in Waste. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 6, p. 1070–1084, 1987.

GHOSH, P.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, A. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, n. January, p. 259–270, 2017.

GHOSH, S.; PH, D.; MUKHERJEE, S.; PH, D.; PAL, S.; MONDAL, G. Performance of a Clayey Soil Used for Landfill Liner Material in a Tannery Sludge Disposal Site for Chromium Attenuation. **J. Hazard. Toxic Radioact. Waste**, v. 18, n. 4, p. 2–8, 2014.

GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy, McGraw Hill Press, 1962.

GUNEY, Y.; CETIN, B.; AYDILEK, A. H.; TANYU, B. F.; KOPARAL, S. Utilization of sepiolite materials as a bottom liner material in solid waste landfills. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 112–124, 2014.

IDAKWO, S.; STATE, K. Paleoclimate reconstruction during Mamu Formation (Cretaceous) based on clay mineral distributions Paleoclimate Reconstruction during Mamu Formation (Cretaceous) Based on Clay Mineral Distributions. n. November 2017, 2013.

LIU, L.; LI, W.; SONG, W.; GUO, M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 206–219, 2018.

LIU, Y.; BOUAZZA, A.; GATES, W. P.; ROWE, R. K. Hydraulic performance of geosynthetic clay liners to sulfuric acid solutions. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 43, n. 1, p. 14–23, 2015.

LU, H. J.; LUAN, M. T.; ZHANG, J. L. Study on transport of Cr(VI) through the landfill

liner composed of two-layer soils.

Desalination, v. 266, n. 1–3, p. 87–92, 2011. MALUSIS, M. A.; SHACKELFORD, C. D.; OLSEN, H. W. Flow and transport through clay membrane barriers. **Engineering Geology**, v. 70, n. 3–4, p. 235–248, 2003.

MUKUNOKI, T.; NAKANO, T.; OTANI, J.; GOURC, J. P. Applied Clay Science Study of cracking process of clay cap barrier in landfill using X-ray CT. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 558–566, 2014.

ROWE, R. K; QUIGLEY, R. M; BOOKER, J. R. Clayey Barrier Systems For Waste Disposal Facilities. E&FN Spon, London, UK, p. 390. 1995.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 12, p. 3082–3090, 2011.

SEN, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. v. 87, p. 46–58, 2008.

SHACKELFORD, C. D.; MALUSIS, M. A.; OLSEN, H. W. Clay membrane barriers for waste containment. **Geotechnical News**, v. 19, n. 2, 2001.

SHAHEEN, S. M. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma**, v. 153, n. 1–2, p. 61–68, 2009.

SHU, S., ZHU, W., WANG, S. Leachate breakthrough mechanism and key pollutant indicator of municipal solid waste landfill barrier systems:

Centrifuge and numerical modeling approach. **Science of the Total Environment**, p. 1123 – 1131, 2017.

SIVAPULLAIAH, P. V.; SRIDHARAN, A.; STALIN, V. K. Hydraulic conductivity of bentonite-sand mixtures. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 37, n. 2, p. 406–413, 2000.

SRINIVASAN, R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological , Organic , and Inorganic Contaminants. v. 2011, 2011.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metals Toxicity and the Environment. p. 1–30, 2014.

TURAN, N. G.; ERGUN, O. N. Removal of Cu (II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material. v. 167, p. 696–700, 2009.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.

VELMA, V.; VUTUKURU, S. S.; TCHOUNWOU, P. B. Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review. **Rev Environ Health**, v. 24, n. 2, p. 129–145, 2010.

YAVUZ, O. Removal of copper , nickel , cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. v. 37, p. 948–952, 2003.

ZAKI, A. A.; AHMAD, M. I.; EL-RAHMAN, K. M. A. Applied Clay Science Sorption characteristics of a land fi ll clay soil as a retardation barrier of some heavy metals.

Applied Clay Science, p. 18, 2016.

ZINJARDE, S.; APTE, M.; MOHITE, P.; KUMAR, A. R. Yarrowia lipolytica and pollutants: Interactions and applications. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 5, p. 920–933, 2014.

WEAVER, C. E.; POLLARD, L. D. **Developments in Sedimentology, The Chemistry of Clay Minerals**. Elsevier Scientific Publishing Company. v. 15, p. 1-213, 1973.