

**PROJETO FINAL DE GRADUAÇÃO**

**ESTUDO SOBRE ADSORÇÃO NÃO LINEAR EM  
SOLOS LATÉRITICOS**

**DHARA VIEIRA ALCÂNTARA**

*Brasília, 11 de Julho de 2018*

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

# **ESTUDO SOBRE ADSORÇÃO NÃO LINEAR EM SOLOS LATERÍTICOS**

**DHARA VIEIRA ALCÂNTARA**

**ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE**

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL 2**

BRASÍLIA – DF, 11 DE JULHO DE 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ESTUDO SOBRE ADSORÇÃO NÃO LINEAR EM SOLOS  
LATERÍTICOS

DHARA VIEIRA ALCÂNTARA

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL II SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA CIVIL.

**APROVADA POR:**

---

Prof. André Luís Brasil Cavalcante, PhD (UnB)  
(Orientador)

---

Prof. Luis Fernando Martins Ribeiro, PhD (UnB)  
(Examinador interno)

---

Prof. Renata Conciani Nunes, Dsc (UFMT)  
(Examinadora externa)

BRASÍLIA/DF, 11 DE JULHO DE 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

ALCÂNTARA, DHARA VIEIRA

Estudo Sobre Adsorção Não Linear em Solos Lateríticos [Distrito Federal] 2018.  
xii, 64 p., 210 x 279 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Civil, 2018)

Monografia de Projeto Final. Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Contaminação residual

3. Modelo cinético de Langmuir

2. Adsorção

4. Tempo de equilíbrio

I ENC/FT/UnB

II Título (Bacharel)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALCÂNTARA, D.V. (2018). Estudo Sobre Adsorção Não Linear em Solos Lateríticos. Publicação G.PF-001/18, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 64 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Dhara Vieira Alcântara

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Estudo Sobre Adsorção Não Linear em Solos Lateríticos

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Civil / 2018

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta monografia de Projeto Final e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de Projeto Final pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

Dhara Vieira Alcântara  
SCRN 716 Bloco F entrada 26 ap 302  
70.770-660 - Brasília/DF - Brasil  
dharavieira@gmail.com

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Luz Vieira e Aloysio Alcântara, por todo amor, apoio e por sempre me incentivarem a alcançar todos os meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. André Luís Brasil Cavalcante, pela orientação e pela amizade.

Aos meus amigos mais próximos, Helena, Gesse, Kandice, Carolina, Luísa, Nicholas e Davi, pelo carinho, conversas e aprendizado constante.

Aos colegas do grupo GEOFLUXO, em especial, Manuelle, Katherin e Mateus, pela ajuda e apoio em diferentes momentos.

Aos professores, pelos ensinamentos não só no que diz respeito à engenharia civil.

Aos colegas de curso, por compartilhar esses anos e torná-los mais agradáveis.

**MUITO OBRIGADA.**

## Resumo

### *Estudo sobre Adsorção Não-Linear em Solos Lateríticos*

Diversos processos humanos têm como uma consequência negativa a geração de resíduos. Estes são, frequentemente, dispostos sobre o solo, contaminando sua estrutura e até mesmo as águas subterrâneas. Com o aumento populacional e o crescimento dos centros urbanos, a contaminação dos solos torna-se um problema ainda maior e a compreensão dos mecanismos envolvidos neste processo uma necessidade. Neste contexto, tem-se que diferentes mecanismos ocorrem simultaneamente no solo. Em especial, alguns mecanismos têm como consequência um acúmulo de contaminante na matriz sólida do solo, gerando uma contaminação residual, ou seja, o contaminante fica retido nas partículas de solo mesmo com o fim do fenômeno que gera a contaminação. Nesse contexto, este trabalho busca analisar formas de quantificar os processos de adsorção de forma mais adequada, o que é feito por meio de um modelo cinético de Langmuir. Para tal, serão estudados os diferentes parâmetros envolvidos no fenômeno e o quanto estes interferem no processo como um todo. Além disso, os diferentes modelos de adsorção serão utilizados para retroanalisar resultados de outros trabalhos por meio do programa Wolfram Mathematica e parâmetros como tempo de equilíbrio e fator de retardo serão estimados para o modelo cinético.

**Palavras-chave:** Contaminação residual, adsorção, modelo cinético de Langmuir, tempo de equilíbrio.

## **Abstract**

### ***Study on Non-Linear Adsorption in Lateritic Soils***

A number of human processes have a negative effect on the generation of waste. Waste is often laid on the ground, contaminating its structure and even groundwater. With increasing population and urban centers' growth, soil contamination becomes an even bigger problem and the understanding of the mechanisms involved in this process is a necessity. In this context, there are different mechanisms that occur simultaneously in the soil. In particular, some mechanisms have as a result an accumulation of contaminant on the soil surface, generating a residual contamination. This means that the contaminant remains in the soil particles even with the end of the phenomenon that generated the contamination. In this context, this work seeks to analyze ways of quantifying adsorption processes more adequately, which is done by means of Langmuir kinetic model. For this, we will study different parameters involved in the phenomenon as well as the way in which they interfere in the process as a whole. In addition, we will use the different adsorption models to analyze the results of previous works through Wolfram Mathematica and estimate parameters as equilibrium time and delay factor for the kinetic model.

**Key words:** Residual contamination, adsorption, Langmuir kinetic model, equilibrium time.

### ***Lista de Figuras***

<b>Figura 2.1</b> – Representação do fluxo advectivo no VER .....	18
<b>Figura 3.1</b> – Latossolo Roxo. Fonte: Vega (2016) .....	28
<b>Figura 3.2</b> – Denominação utilizada para os resultados experimentais.....	30
<b>Figura 4.1</b> - Esquema representativo da conservação de massa. ....	32
<b>Figura 4.2</b> – Representação gráfica de $c_s$ x t. ....	37
<b>Figura 4.3</b> – Representação gráfica de $c_w$ x t.....	38
<b>Figura 4.4</b> - Representação gráfica de $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ . ....	40
<b>Figura 4.5</b> – $c_s$ (t) x t para diferentes valores de $k_a$ .....	42
<b>Figura 4.6</b> – $c_w$ (t) x t para diferentes valores de $k_a$ .....	43
<b>Figura 4.7</b> – $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ para diferentes valores de $k_a$ .....	45
<b>Figura 4.8</b> – $c_s$ (t) x t para diferentes valores de $k_d$ .....	48
<b>Figura 4.9</b> – $c_w$ (t) x t para diferentes valores de $k_d$ .....	49
<b>Figura 4.10</b> – $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ para diferentes valores de $k_d$ .....	51
<b>Figura 4.11</b> – $c_s$ (t) x t para diferentes valores de $c_{s,máx}$ .....	54
<b>Figura 4.12</b> – $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ para diferentes valores de $c_{s,máx}$ .....	55
<b>Figura 4.13</b> – $c_s$ (t) x t para diferentes valores de $c_{w,i}$ .....	58
<b>Figura 4.14</b> – $c_w$ (t) x t para diferentes valores de $c_{w,i}$ .....	59
<b>Figura 4.15</b> – $c_s$ (t) x t para diferentes valores de $R_{mv}$ . ....	61
<b>Figura 4.16</b> – $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ para diferentes valores de $R_{mv}$ .....	63
<b>Figura 4.17</b> – Ajuste para o ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	66
<b>Figura 4.18</b> – Ajuste para o ensaio 2 – Cd ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	66
<b>Figura 4.19</b> – Ajuste para o ensaio 3 – Pb ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	67
<b>Figura 4.20</b> – Ajuste para o ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	67

### ***Lista de Tabelas***

<b>Tabela 4.1</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_a$ para $c_s$ (t) x t. ....	41
<b>Tabela 4.2</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_a$ para $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ . ....	44
<b>Tabela 4.3</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_d$ para $c_s$ (t) x t. ....	47
<b>Tabela 4.4</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_d$ para $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ . ....	50
<b>Tabela 4.5</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $c_{s,máx}$ para $c_s$ (t) x t. ....	53
<b>Tabela 4.6</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_d$ para $c_s$ (t) x t. ....	55
<b>Tabela 4.7</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $c_{w,i}$ para $c_s$ (t) x t. ....	58
<b>Tabela 4.8</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $c_{w,i}$ para $c_s$ (t) x t. ....	61
<b>Tabela 4.9</b> – Valores utilizados na análise paramétrica de $R_{mv}$ para $c_{s,e}$ X $c_{w,i}$ . ....	63
<b>Tabela A.1</b> – Valores do ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	73
<b>Tabela A.2</b> – Valores do ensaio 2 – Cd ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	74
<b>Tabela A.3</b> – Valores do ensaio 3 – Pb ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	75
<b>Tabela A.4</b> – Valores do ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	76
<b>Tabela B.1</b> – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	78
<b>Tabela B.2</b> – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 2 – Cd ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	78
<b>Tabela B.3</b> – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 3 – Pb ( $c_{w,i} = 200$ mg/L). ....	79
<b>Tabela B.4</b> – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$ mg/L). ....	79

### ***Lista de Quadros***

<b>Quadro 4.1</b> – Síntese da análise paramétrica. ....	65
<b>Quadro 4.2</b> – Síntese da retroanálise. ....	68

## ***Lista de Símbolos***

### **Símbolos latinos:**

$a$  – Porcentagem da concentração inicial utilizada como referência para estabelecer o equilíbrio ao comparar duas medições com 24 horas de intervalo

$A$  – Área da seção transversal ao fluxo

$b$  – Constante relacionada à energia da adsorção

$c_a$  – Concentração de contaminante no ar

$c_s$  – Concentração de contaminante no solo

$c_{s,e}$  – Concentração de contaminante no solo no estado de equilíbrio

$c_{s,máx}$  – Capacidade máxima do solo para determinado contaminante em termos de concentração

$c_t$  – Concentração de contaminantes no solo

$c_w$  – Concentração de contaminante na água

$c_{w,e}$  – Concentração de contaminante em solução no estado de equilíbrio

$c_{w,i}^{mín}$  – Concentração inicial limite de contaminante em solução ( $c_{s,e} = p \cdot c_{s,máx}$ )

$C$  – Concentração de soluto em solução

$C_0$  – Concentração inicial de soluto na solução

$D^*$  – Coeficiente de difusão molecular no meio poroso

$D_H$  - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica

$D_m$  – Coeficiente de dispersão mecânica

$D_{pluma}$  – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica da pluma de contaminação

$g$  – Aceleração da gravidade

$i$  – Gradiente hidráulico

$J_A$  – Componente de fluxo advectivo

$J_D$  – Componente de fluxo de difusão molecular

$J_H$  – Componente de fluxo da dispersão hidrodinâmica

$J_M$  – Componente de fluxo de dispersão mecânica

$k$  – Coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica

$k_a$  – Constante de adsorção

$k_d$  – Constante de dessorção

$K$  – Permeabilidade intrínseca do solo

$K_d$  - Coeficiente de distribuição

$K_f$  – Coeficiente de partição de Freundlich  
 $m$  – Coeficiente exponencial de Freundlich  
 $M$  – Massa de solo utilizada no ensaio de adsorção  
 $n$  – Porosidade do solo  
 $p$  – fração de  $c_{s,máx}$  considerada igual à concentração de equilíbrio para se obter a concentração inicial limite  
 $Q$  – Vazão de água através da área considerada  
 $R$  – Fator de retardo  
 $R_{mv}$  – Relação massa-volume  
 $S_m$  – Quantidade máxima sorvida pelo solo  
 $t_e$  – Tempo em que se considera ter alcançado o equilíbrio  
 $v$  – Velocidade de Darcy  
 $v_a$  – Taxa de adsorção  
 $v_d$  – Taxa de dessorção  
 $v_p$  – Velocidade de percolação  
 $v_{pluma}$  – Velocidade da pluma de contaminação  
 $V$  – Volume de solução utilizada no ensaio de adsorção

**Símbolos gregos:**

$\alpha_L$  – Coeficiente de dispersividade longitudinal  
 $\beta$  – Constante experimental  
 $\theta$  – Cobertura relativa da superfície  
 $\theta_a$  – Porosidade preenchida por ar  
 $\theta_w$  – Teor de umidade volumétrico  
 $\mu$  – Viscosidade do fluido  
 $\rho_d$  – Massa específica seca do solo  
 $\rho_w$  – Massa específica do fluido  
 $\tau$  – Fator de tortuosidade aparente

**Outros símbolos:**

$\Delta h$  - Diferença de carga hidráulica  
 $\Delta L$  – Comprimento na direção do fluxo

## Sumário

FICHA CATALOGRÁFICA .....	iv
AGRADECIMENTOS .....	v
Resumo .....	vi
Abstract.....	vii
<i>Lista de Figuras</i> .....	viii
<i>Lista de Tabelas</i> .....	viii
<i>Lista de Quadros</i> .....	viii
<i>Lista de Símbolos</i> .....	ix
Sumário.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivo geral .....	14
1.2 Objetivos específicos .....	15
1.3 Justificativas.....	15
1.4 Organização do trabalho .....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 Lei de Darcy.....	16
2.2 Mecanismos de transporte de contaminantes no solo.....	17
2.2.1 Advecção .....	18
2.2.2 Difusão molecular.....	19
2.2.3 Dispersão mecânica .....	20
2.2.4 Dispersão hidrodinâmica .....	20
2.3 Processos de adsorção e dessorção .....	21
2.3.1 Isoterma linear .....	22
2.3.2 Isoterma não linear de Freundlich .....	22
2.3.3 Isoterma não linear de Langmuir.....	23
2.3.4 Modelo cinético não linear proposto por Azizian (2004).....	23
3. METODOLOGIA.....	26
3.1 Desenvolvimento e avaliação do modelo .....	26
3.2 Dados da dissertação de Vega (2016).....	27
3.2.1 Ensaio de adsorção .....	27
3.2.2 Materiais utilizados .....	28
3.3 Retroanálise .....	30
4. RESULTADOS .....	31
5.1 Desenvolvimento do modelo .....	31
5.1.1 Equações.....	31

5.1.2	Tempo de equilíbrio ( $t_e$ ).....	34
5.1.3	Fator de retardo (R) .....	35
5.2	Avaliação do modelo .....	36
5.2.1	Análise gráfica.....	37
5.2.2	Análise paramétrica .....	41
5.2.3	Síntese da análise paramétrica.....	65
5.3	Retroanálise .....	65
5.3.1	Cádmio (Cd) .....	66
5.3.2	Chumbo (Pb) .....	66
5.3.3	Síntese da retroanálise .....	68
5.	CONCLUSÃO.....	70
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72
	Anexo A – Resultados experimentais de Vega (2016).....	73
	Anexo B – Valores utilizados na retroanálise .....	78

# 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido crescente a preocupação com o meio ambiente e com os impactos gerados pela sociedade humana. Alguns impactos afetam diretamente o bem-estar dos seres vivos, como é o caso da contaminação dos mananciais. Tem-se que, geralmente, a contaminação do solo é a causadora da contaminação do lençol freático, uma vez que os contaminantes são transportados pela água que percola através do solo.

No Brasil, a preocupação com o impacto gerado por resíduos levou à criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que fornece instrumentos legais para o manejo destes resíduos. A proposta da PNRS é o consumo mais sustentável, estabelecendo formas para aumentar a reciclagem e a reutilização e destinações adequadas para os rejeitos, ou seja, o que não pôde ser reutilizado ou reciclado.

As principais fontes de poluição do solo são: disposição inadequada de resíduos sólidos (lixões, aterros mal dimensionados etc.), uso indiscriminado de defensivos agrícolas, disposição de resíduos do processo de mineração, gestão inadequada de cemitérios. Sendo assim, tem-se que diversas atividades humanas têm como consequência negativa a geração de resíduos. Neste contexto, é necessário desenvolver técnicas para reduzir o impacto gerado e para remediar as áreas já degradadas. Para tal, torna-se necessário compreender melhor o fenômeno de transporte de contaminantes no solo.

O transporte de contaminantes no solo se dá por meio de diferentes fenômenos, sendo alguns associados a um gradiente de velocidade e outros associados a um gradiente de concentração. O fenômeno dominante dependerá das condições do meio. Os principais fenômenos são advecção, dispersão mecânica, difusão molecular, interações entre solo e soluto e reações no próprio soluto. No contexto dos fenômenos de interação entre solo e soluto, pode-se destacar a adsorção. Esta gera um retardo na pluma de contaminação, uma vez que reduz a concentração de contaminante na solução.

A maioria dos contaminantes é reativa, resultando em uma concentração residual no solo, mesmo após encerrada a atividade que gerou a poluição. O processo reponsável pela contaminação residual é conhecido como adsorção, que consiste na transferência de parte do contaminante presente na fase líquida para a matriz do solo. Sendo assim, é imprescindível entender o mecanismo da adsorção e quantificá-la para tratar de problemas

relativos a contaminação dos solos de forma mais eficiente, de modo a garantir a segurança dos projetos a longo prazo.

A quantificação da adsorção é feita por meio de isotermas, que consistem em relações entre a concentração de contaminante no solo e no líquido intersticial, geralmente obtidas para a situação de equilíbrio. As isotermas mais utilizadas na geotecnia são: Isoterma Linear, Isoterma Não-Linear de Langmuir e Isoterma Não-Linear de Freundlich. As isotermas não lineares apresentam valores mais próximos aos obtidos experimentalmente (Fetter, 1993) e, conseqüentemente, são mais próximas à realidade.

Pode acontecer das isotermas no equilíbrio não serem adequadas para a quantificação da adsorção, uma vez que o fenômeno avaliado pode ocorrer antes que o equilíbrio seja atingido. Nesses casos, torna-se necessário fazer uma análise por meio de modelos cinéticos de adsorção. Ou seja, para melhor compreender e prever o fenômeno, é importante estimar as taxas de adsorção e dessorção e não somente o equilíbrio.

A utilização de modelos que consideram o processo de adsorção como imediato e reversível tem sido aceitável para diferentes aplicações. Entretanto, tem-se observado que, para solos tropicais, pode-se obter melhores resultados a partir do estudo da cinética. Nesse contexto, este estudo se torna de grande importância para o cenário brasileiro, por se tratar de um país de clima tropical e úmido que apresenta solos lateríticos em grande parte de seu território (Vega, 2016).

Os solos lateríticos são caracterizados pela presença de argilominerais, principalmente do grupo da caulinita e óxidos e hidróxidos de ferro e/ou alumínio. Alguns destes solos, em seu estado natural, apresentam alto grau de porosidade, baixa resistência, baixa capacidade de erosão e baixa capacidade de suporte, podendo ser colapsíveis. Todavia, quando são compactados, os solos lateríticos podem apresentar resistências elevadas e baixa permeabilidade (Cociani, 2016).

### ***1.1 Objetivo geral***

Esta monografia tem como objetivo fazer uma adaptação do modelo proposto por Azizian (2004) ao contexto da geotecnia e validá-lo por meio de retroanálise com resultados de ensaios de adsorção em solo laterítico.

## ***1.2 Objetivos específicos***

Os objetivos específicos são:

- Analisar a influência dos parâmetros do modelo cinético de Azizian (2004) no próprio modelo;
- Obter a expressão do fator de retardo referente ao modelo cinético no equilíbrio;
- Obter uma expressão para o cálculo do tempo de equilíbrio referente ao ensaio de adsorção a partir dos parâmetros associados ao modelo;
- Ajustar o modelo desenvolvido para os casos analisados;
- Estimar os tempos de equilíbrio dos conjuntos solo-contaminante analisados.

## ***1.3 Justificativas***

A adsorção é o fenômeno responsável pela contaminação residual dos solos e pelo retardo da pluma de contaminação, uma vez que o solo atua como filtro para o contaminante. Sendo assim, é de grande importância quantificá-la com um modelo mais preciso e mais abrangente, como uma forma de prever o seu comportamento de forma mais eficiente.

## ***1.4 Organização do trabalho***

O capítulo 1 contém a introdução ao assunto abordado na monografia, assim como os seus objetivos, justificativas e uma relação dos capítulos subsequentes.

O capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica referente aos diferentes mecanismos de transporte de contaminantes no solo.

O capítulo 3 traz a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados apresentados no capítulo 4.

No capítulo 4, são apresentados os resultados do trabalho no que diz respeito tanto ao modelo desenvolvido quanto à retroanálise.

O capítulo 5 aborda a conclusão do trabalho bem como algumas sugestões de estudos futuros.

O capítulo 6 abrange as referências utilizadas para a confecção dessa monografia.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão apresentados os princípios da lei de Darcy e os diferentes mecanismos de transporte de contaminantes no solo. Os mecanismos apresentados são: advecção, difusão molecular, dispersão mecânica, dispersão hidrodinâmica, adsorção e dessorção.

### 2.1 Lei de Darcy

Segundo a Lei de Darcy, o volume de água que passa pelo solo em determinado intervalo de tempo é dado por:

$$Q = k \cdot \frac{\Delta h}{\Delta L} \cdot A \quad (2.1)$$

onde,

$Q$  – vazão de água através da área considerada [ $L^3 T^{-1}$ ];

$k$  – coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica [ $L T^{-1}$ ];

$\Delta h$  - diferença de carga hidráulica entre os pontos considerados [L];

$\Delta L$  – comprimento na direção do fluxo [L];

$A$  – área da seção transversal ao fluxo [ $L^2$ ].

A razão entre a diferença de carga hidráulica e o comprimento considerado é conhecida como gradiente hidráulico e representado por “ $i$ ”. Ou seja, tem-se:

$$i = \frac{\Delta h}{\Delta L} \quad (2.2)$$

A velocidade de Darcy pode ser descrita como a razão entre a vazão e a área transversal. Segue que:

$$v = k \cdot i \quad (2.3)$$

O coeficiente de permeabilidade apresentado por Darcy depende de fatores como a massa específica e a viscosidade do fluido percolante, a aceleração da gravidade e de propriedades do solo. As propriedades do solo são representadas pela permeabilidade específica “ $K$ ”. Sendo assim, temos que o coeficiente de permeabilidade é dado por:

$$k = K \cdot \frac{\rho_w \cdot g}{\mu} \quad (2.4)$$

em que,

$K$  – permeabilidade intrínseca do solo [ $L^2$ ];

$\rho_w$  – massa específica do fluido [ $ML^{-3}$ ];

$g$  – aceleração da gravidade [ $LT^{-2}$ ];

$\mu$  – viscosidade do fluido [ $ML^{-1}T^{-1}$ ].

A velocidade de Darcy considera toda a área transversal do volume de solo considerado, entretanto, o fluxo só ocorre de fato nos vazios do solo. Sendo assim, a velocidade real de percolação no solo é dada por:

$$v_p = \frac{v}{n} \quad (2.5)$$

em que  $n$  é a porosidade do solo [adimensional].

## 2.2 Mecanismos de transporte de contaminantes no solo

Ao considerar a contaminação no solo, tem-se que a concentração de contaminantes é dada por:

$$c_t = \rho_d \cdot c_s + \theta_w \cdot c_w + \theta_a \cdot c_a \quad (2.6)$$

em que,

$c_t$  – concentração de contaminantes no solo [ $ML^{-3}$ ];

$\rho_d$  – massa específica seca do solo [ $ML^{-3}$ ];

$c_s$  – concentração de contaminante nas partículas de solo [adimensional];

$\theta_w$  – teor de umidade volumétrico [adimensional];

$c_w$  – concentração de contaminante na água [ $ML^{-3}$ ];

$\theta_a$  – porosidade preenchida por ar [adimensional];

$c_a$  – concentração de contaminante no ar [ $ML^{-3}$ ].

Considerando uma condição de o solo saturado, tem-se que  $\theta_a = 0$  e  $\theta_w = n$ .

Segue que:

$$c_t = \rho_d \cdot c_s + n \cdot c_w \quad (2.7)$$

Ao considerar o fluxo de contaminantes pelo solo, tem-se três principais mecanismos físicos, conhecidos por advecção, dispersão mecânica e difusão molecular.

### 2.2.1 Advecção

A advecção consiste no processo em que há um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico, onde o soluto é carregado sem que haja alterações em sua concentração. Pode-se considerar então que, se o soluto não for reativo, a velocidade é a mesma que a do fluxo da água (Cavalcante, 2017). A formulação matemática da advecção é dada por:

$$J_A = v \cdot c_w \quad (2.8)$$

em que  $J_A$  é a componente de fluxo advectivo [ $ML^{-2} T^{-1}$ ].

Considerando-se um volume elementar representativo (VER) de dimensões infinitesimais, conforme apresentado na Figura 2.1, temos que a variação da concentração no tempo é equivalente à diferença entre a massa de contaminante que entra e a que sai do VER.

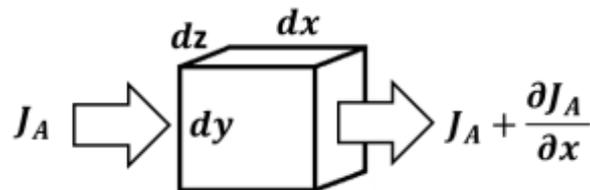


Figura 2.1 – Representação do fluxo advectivo no VER

Segue que:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} \quad (2.9)$$

Substituindo as Equações (2.7) e (2.8) na Equação (2.9) e considerando um modelo de adsorção, tem-se:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_{pluma} \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.10)$$

em que  $v_{pluma}$  é a velocidade da pluma de contaminação [ $LT^{-1}$ ].

Tem-se que a velocidade da pluma de contaminação é dada por:

$$v_{pluma} = \frac{v_p}{R} \quad (2.11)$$

onde “ $R$ ” é o fator de retardo [adimensional] e sua expressão depende do modelo de adsorção e dessorção adotado. Os modelos mais utilizados estão apresentados na sessão 2.3.

### 2.2.2 Difusão molecular

A difusão molecular consiste no transporte de massa devido a variações na concentração de soluto na solução. Sendo assim, este fenômeno ocorre mesmo na ausência de movimento hidráulico. O movimento ocorre na mesma direção do gradiente de concentração, mas com sentido oposto. A equação do fluxo difusivo devido ao fenômeno de difusão molecular é dada por:

$$J_D = -D^* \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.12)$$

em que,

$J_D$  – componente de fluxo de difusão molecular [ $ML^{-2} T^{-1}$ ];

$D^*$  – coeficiente de difusão molecular no meio poroso [ $L^2 T^{-1}$ ].

O coeficiente de difusão molecular no meio poroso é dado por:

$$D^* = \tau \cdot D_0 \quad (2.13)$$

onde,

$\tau$  – fator de tortuosidade aparente [adimensional];

$D_0$  – coeficiente de difusão molecular em solução aquosa [ $L^2 T^{-1}$ ].

Neste caso, a equação do balanço de concentração de componente é dada por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = - \frac{\partial J_D}{\partial x} \quad (2.14)$$

### 2.2.3 Dispersão mecânica

A dispersão mecânica é resultado de um processo no qual ocorrem desvios randômicos na posição das partículas de poluente com relação às suas trajetórias puramente advectivas, o que macroscopicamente implica em um espalhamento em relação à direção do fluxo médio. O fluxo difusivo relativo à dispersão mecânica é governado pela lei de Fick adaptada para meios porosos, dado pela seguinte equação:

$$J_M = -D_m \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.15)$$

onde,

$J_M$  – componente de fluxo de dispersão mecânica [ $\text{ML}^{-2} \text{T}^{-1}$ ];

$D_m$  – coeficiente de dispersão mecânica [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ].

O coeficiente de dispersão mecânica é dado por:

$$D_m = \alpha_L \cdot v_p \quad (2.16)$$

onde  $\alpha_L$  é o coeficiente de dispersividade longitudinal [L].

### 2.2.4 Dispersão hidrodinâmica

Em um nível macroscópico, torna-se difícil diferenciar os fenômenos de dispersão mecânica e difusão molecular. Sendo assim, considera-se que a dispersão hidrodinâmica é o fenômeno que representa o espalhamento do soluto para fora do caminho esperado ao considerar apenas o fenômeno de advecção. Tem-se ainda que, quando a velocidade de percolação é alta, o fenômeno de dispersão mecânica é dominante e, quando a velocidade de percolação é baixa, predomina o fenômeno de difusão molecular. A equação do fluxo difusivo devido ao processo de dispersão hidrodinâmica é dada por:

$$J_H = -D_H \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.17)$$

em que,

$J_H$  – componente de fluxo da dispersão hidrodinâmica [ $\text{ML}^{-2} \text{T}^{-1}$ ];

$D_H$  - coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ].

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado por:

$$D_H = D^* + D_m \quad (2.18)$$

Segue, então, que o fenômeno de dispersão hidrodinâmica é representado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -D_{pluma} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

onde  $D_{pluma}$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da pluma de contaminação, que possui dimensão  $[L^2T^{-1}]$ .

Tem-se que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da pluma é dado por:

$$D_{pluma} = \frac{D_H}{R} \quad (2.20)$$

### **2.3 Processos de adsorção e dessorção**

A adsorção consiste em um processo físico-químico no qual ocorre o acúmulo de parte da massa do contaminante nos grãos de solo. O processo causa a redução da concentração de contaminante no fluido percolante e, conseqüentemente, um retardo da pluma de contaminação. Considera-se que a adsorção pode ser de dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é resultado de uma ligação entre contaminante e solo comandada por forças eletrostáticas, interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e pontes de hidrogênio, sendo mais fraca e mais facilmente reversível quando comparada às forças associadas à adsorção química. Por outro lado, a adsorção química consiste em um processo geralmente irreversível, onde as ligações entre contaminante e solo são do tipo covalente e há a formação de novos compostos (Boscoy, 2008).

Nos casos em que o processo de adsorção é reversível, também pode ocorrer o processo de dessorção, que consiste no inverso do processo de sorção. Ou seja, o processo de dessorção consiste na liberação de moléculas de contaminante anteriormente adsorvidas pelos grãos de solo. O contaminante dessorvido do solo volta a fazer parte do fluido percolante. A dessorção é o processo dominante quando há diminuição da concentração de contaminante no fluido percolante na fonte ou quando há competição com outra substância

mais fortemente sorvida, o que resulta no deslocamento das espécies químicas aderidas ao solo.

A quantificação da adsorção é feita por meio de isotermas de adsorção, que são expressões matemáticas nas quais a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa do solo é dada como uma função da concentração de contaminante remanescente na solução em equilíbrio para dada temperatura. As isotermas mais utilizadas são isoterma linear, isoterma não linear de Freundlich e isoterma não linear de Langmuir.

### **2.3.1 Isoterma linear**

A isoterma linear consiste em um modelo matemático de ajuste, onde considera-se que a relação entre a concentração de contaminante no solo e a concentração remanescente na solução é linear. O modelo pode ser considerado como uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes (Rowe, 1995). A isoterma linear é dada pela expressão:

$$c_s = K_d \cdot c_w \quad (2.21)$$

em que,

$c_s$  - massa de soluto adsorvida por unidade de massa de solo [ $MM^{-1}$ ];

$K_d$  - coeficiente de distribuição [adimensional];

$c_w$  - concentração de soluto na fase líquida [ $ML^{-3}$ ].

Esta é a isoterma mais utilizada, em especial para soluções analíticas, uma vez que possibilita calcular de forma mais simples. Consequentemente, pode-se encontrar o coeficiente  $K_d$  para diversos poluentes e solos na literatura. Entretanto, como os valores obtidos resultam da linearização de uma curva não linear, deve-se especificar a faixa de valores na qual tais valores são válidos.

### **2.3.2 Isoterma não linear de Freundlich**

A isoterma não linear de Freundlich é considerada ideal para casos de baixa concentração de contaminante e baixo potencial de adsorção do solo. O modelo é representado pela expressão:

$$c_s = K_f \cdot c_w^m \quad (2.22)$$

em que,

$K_f$  – coeficiente de partição de Freundlich [ $M^{-1}L^3$ ];

$m$  – coeficiente exponencial de Langmuir [adimensional].

### 2.3.3 *Isoterma não linear de Langmuir*

A isoterma não linear de Langmuir é utilizada para casos em que a concentração do contaminante é alta. A expressão da isoterma é dada por:

$$c_s = \frac{b \cdot c_{s,máx} \cdot c_w}{1 + b \cdot c_w} \quad (2.23)$$

em que,

$b$  – constante relacionada à energia da adsorção [ $M^{-1}L^3$ ];

$c_{s,máx}$  – quantidade máxima de contaminante adsorvida por unidade de massa de solo [M/M].

### 2.3.4 *Modelo cinético não linear proposto por Azizian (2004)*

A utilização de modelos que consideram o processo de adsorção como imediato e reversível tem sido aceitável para diferentes aplicações. Entretanto, tem-se observado que, para solos tropicais, pode-se obter melhores resultados a partir do estudo da cinética. Nesse contexto, o estudo da cinética de adsorção está associado às taxas em que ocorrem tanto o fenômeno da adsorção quanto o da dessorção.

Primeiramente, é importante definir a cobertura relativa da superfície “ $\theta$ ”, que consiste em quanto um grão de solo está coberto por soluto adsorvido. Desta forma, quando a cobertura relativa da superfície é nula, não há soluto adsorvido no solo e, quando é igual à unidade, o solo está no máximo de sua capacidade de adsorção. Ou seja, tem-se que:

$$\theta(t) = \frac{c_s(t)}{c_{s,máx}} \quad (2.24)$$

onde,

$\theta(t)$  – cobertura relativa da superfície no tempo [adimensional].

Segue que as taxas de adsorção e dessorção são definidas, respectivamente, por:

$$v_a = k_a \cdot c_w \cdot (1 - \theta) \quad (2.25)$$

$$v_d = k_d \cdot \theta \quad (2.26)$$

onde,

$v_a$  – taxa de adsorção [ $T^{-1}$ ];

$k_a$  – constante de adsorção [ $M^{-1}L^3T^{-1}$ ];

$c_w$  – concentração de soluto em solução [ $ML^{-3}$ ];

$v_d$  – taxa de dessorção [ $T^{-1}$ ];

$k_d$  – constante de dessorção [ $T^{-1}$ ].

Considerando que a variação da cobertura relativa da superfície ao longo do tempo é dada pela diferença entre as taxas de adsorção e dessorção, pode-se escrever:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot c_w \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (2.27)$$

Para levar em conta a diminuição da concentração de soluto na solução devido ao processo de adsorção, tem-se ainda que esta concentração em um dado tempo pode ser reescrita na forma:

$$c_w(t) = c_{w,i} - \beta \cdot \theta(t) \quad (2.28)$$

em que,

$\beta$  – constante experimental [ $ML^{-3}$ ].

Substituindo a Eq. (2.28) na Eq. (2.27), tem-se:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot (c_{w,i} - \beta \cdot \theta) \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (2.29)$$

Integrando a expressão acima por separação de variáveis, tem-se:

$$\theta(t) = \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot \beta + A \cdot \text{Coth}\left(\frac{t \cdot A}{2}\right)} \quad (2.30)$$

onde,

$$A = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - k_a \cdot \beta) + (k_d + k_a \cdot \beta)^2} \quad (2.31)$$

### 3. METODOLOGIA

Nesta seção foram definidos os procedimentos utilizados neste trabalho. Pode-se dividir a metodologia em desenvolvimento e avaliação do modelo, dados utilizados e retroanálise. O desenvolvimento do modelo, bem como sua avaliação e a retroanálise foram realizados com auxílio do programa Wolfram Mathematica.

#### *3.1 Desenvolvimento e avaliação do modelo*

Primeiramente, o modelo desenvolvido por Azizian (2004) foi utilizado para obter as isotermas transiente e no equilíbrio. Então, o modelo de Azizian foi comparado com o modelo de Langmuir, obtendo um significado físico para a constante “*b*”. Foram obtidos também os modelos transiente e no equilíbrio associados à concentração de contaminante em solução.

A partir do desenvolvimento das equações que caracterizam o modelo, foi obtido um modelo para o cálculo do tempo de equilíbrio (tempo decorrido do estado inicial até que seja atingido o equilíbrio) de forma indireta. O modelo considera que o equilíbrio é atingido quando a concentração está próxima o suficiente da concentração de equilíbrio, também obtida a partir do modelo.

Considerando-se a ocorrência simultânea dos fenômenos de difusão molecular e adsorção foi obtida uma expressão para o cálculo do fator de retardo associado ao modelo proposto por Azizian. Com o intuito de simplificar os cálculos, o modelo obtido considera que ocorre difusão apenas em uma direção.

O modelo foi avaliado por meio de representações gráficas das equações que representam as concentrações de contaminante em solução e adsorvido no solo, considerando-se seu comportamento cinético e em equilíbrio. Neste contexto, foram discutidas as relações entre o modelo e o tempo de equilíbrio e entre o modelo e as concentrações de equilíbrio.

Objetivando uma melhor compreensão da influência dos parâmetros associados ao modelo, foram analisados os gráficos das equações associadas para diferentes valores dos parâmetros (mantendo os demais parâmetros constantes). Desta forma, foi possível isolar a

influência de cada parâmetro em fatores como o tempo de equilíbrio e a concentração de equilíbrio tanto do soluto quanto da matriz sólida.

### **3.2 Dados da dissertação de Vega (2016)**

Nesta seção são apresentados os dados que foram utilizados da dissertação de Vega (2016). Primeiramente, é apresentada a metodologia adotada pelo autor para o ensaio de adsorção. Então, é feita uma caracterização do solo e dos contaminantes utilizados no procedimento.

#### **3.2.1 Ensaio de adsorção**

Também conhecido como ensaio em batelada ou *batch tests*, o ensaio é utilizado para determinar os parâmetros de adsorção de determinado solo quando em contato com um contaminante.

O ensaio consiste em misturar uma massa de solo a uma solução aquosa, de volume e concentração conhecidos durante certo tempo, até que haja o equilíbrio químico. O equilíbrio corresponde ao estado em que as concentrações de contaminante sorvido no solo e presente na solução permanecem constantes ao longo do tempo. Embora a adsorção seja considerada como ocorrendo de forma imediata, ao analisar os resultados dos ensaios nos momentos iniciais, é possível notar que a concentração de contaminante na solução decresce na medida que a concentração de contaminante adsorvido pelo solo aumenta. Desta forma, para fins experimentais, considera-se que houve o equilíbrio quando a diferença de concentração na fase líquida é igual ou inferior a 5 % em um período de 24 horas (USEPA, 1992).

Para a determinação das concentrações, a solução é separada do solo por meio de centrifugação e filtração e é feita uma análise química para determinar a concentração na solução. Desta forma, entende-se que a massa de contaminante adsorvido pela massa de solo corresponde ao produto da diferença de concentração de contaminante na solução pelo volume da solução. Consequentemente, a concentração de contaminante adsorvido pelo solo é a razão entre as massas de contaminante adsorvido e de solo.

Costuma-se usar três amostras para cada valor de concentração inicial. Adicionalmente, é utilizado um frasco "branco", onde não é colocada uma amostra de solo com a solução. Um dos critérios utilizados para se considerar a validade do ensaio é que a

diferença de concentração de contaminante no frasco “branco” seja nula. Caso contrário, considera-se que o frasco utilizado para o ensaio foi inadequado. Ou seja, é possível que parte do contaminante tenha sido adsorvido pelo próprio frasco ou este liberou alguma espécie química na solução. Uma outra possibilidade é que tenha ocorrido alguma inadequação do procedimento experimental (Zanon, 2014).

### **3.2.2 Materiais utilizados**

Na dissertação de Vega (2016), intitulada “*Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico*” são tratados aspectos teóricos da cinética de adsorção, bem como modelos para determinar os mecanismos que controlam a cinética de adsorção e modelos de adsorção. Além disso, a adsorção de cádmio e chumbo foram analisadas experimentalmente em um Latossolo roxo por meio de ensaios de adsorção em batelada (*Batch tests*). As concentrações iniciais das soluções utilizadas nos ensaios realizados por Vega (2016) variaram de 2 mg/L a 2000 mg/L e os tempos de contato variaram de 5 minutos a 6 meses. A seguir, estão caracterizados os materiais utilizados nos ensaios.

#### **3.2.2.1 Solo**

Foi utilizado nos ensaios um Latossolo Roxo, coletado em Campinas, no estado de São Paulo. Conforme mostrado na Figura 3.1, o solo possui cor avermelhada, o que é devido à presença de óxidos de ferro e alumínio, que são características de solos laterizados. No que diz respeito às condições climatológicas da região, tem-se clima tropical com precipitação média anual de 1400 mm e temperatura média de 21 °C.



**Figura 3.1** – *Latossolo Roxo.*  
Fonte: Vega (2016)

### 3.2.2.2 Contaminantes

Para o trabalho de Vega (2016), foram analisados os metais pesados cádmio e chumbo, que são tóxicos para o ser humano independente da concentração. No ensaio, foram utilizados nitratos de cádmio e chumbo nas concentrações 2 mg/L, 200 mg/L e 2000 mg/L. As massas molares dos nitratos de cádmio e chumbo são, respectivamente, 308,4 g/mol e 331,2 g/mol.

### 3.2.2.3 Ensaio

Neste trabalho foram analisados alguns dos resultados de ensaios de adsorção realizados por Vega (2016). Os resultados dos ensaios consistem de valores de concentração de contaminante em solução para diferentes tempos de contato –  $c_w(t)$ . Para cada valor de tempo, foram consideradas, para este trabalho, amostras com 2 valores de concentração inicial. Os resultados dos ensaios utilizados estão apresentados no Anexo A.

Primeiramente, foi obtido o valor de concentração de contaminante adsorvido pelo solo para cada valor de tempo analisado –  $c_s(t)$ . Isto foi feito utilizando-se a isoterma de adsorção não linear transiente desenvolvida a partir do modelo proposto por Azizian (2004). O desenvolvimento desta equação está apresentado na seção 4.1.1. Então foi feita uma média entre os três valores obtidos para cada tempo de contato. As tabelas com os valores utilizados no ajuste do modelo estão apresentados no Anexo B.

Foram considerados 2 ensaios de adsorção em que foram utilizados nitratos de cádmio e chumbo, com concentrações iniciais em solução de 200 mg/L e 2000 mg/L para cada um dos contaminantes. Para todos os ensaios foi utilizada uma mesma massa para a amostra de solo “ $M$ ” e um mesmo volume “ $V$ ” para a solução contaminante. Sendo assim, a relação massa-volume é a mesma e está apresentada abaixo:

$$M = 20 \text{ g}$$

$$V = 0,08 \text{ L}$$

$$R_{mv} = \frac{M}{V} \rightarrow R_{mv} = 250 \text{ g / L}$$

Como uma forma de simplificar a análise, o esquema apresentado na Figura 3.2 representa a forma que foram separados os resultados experimentais analisados neste trabalho.

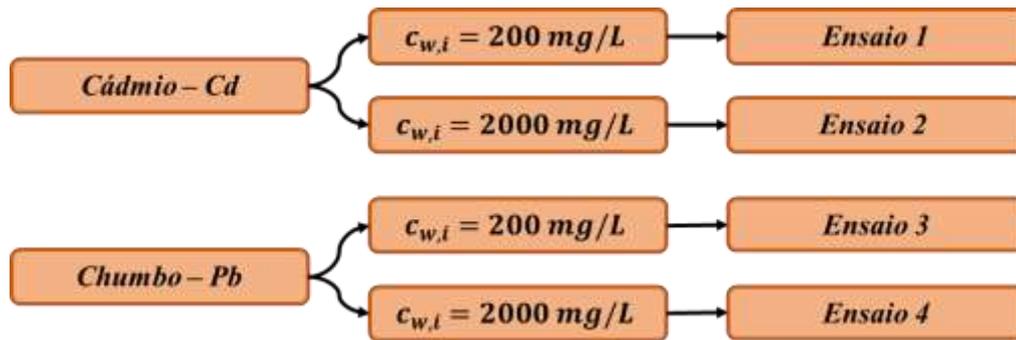


Figura 3.2 – Denominação utilizada para os resultados experimentais.

### 3.3 Retroanálise

A retroanálise consistiu em encontrar valores para os parâmetros do modelo de forma que este represente de forma satisfatória os resultados experimentais obtidos por Vega (2016). O procedimento adotado foi utilizado para ambos os contaminantes estudados pelo autor. Além disso, foi calculado o tempo de equilíbrio a partir dos parâmetros obtidos utilizando-se o modelo desenvolvido neste trabalho.

O ajuste do modelo foi feito utilizando os dados experimentais para obter os parâmetros “ $k_a$ ”, “ $k_d$ ” e “ $c_{s,máx}$ ”. Para otimizar o ajuste, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, conforme apresentado em (3.1).

$$Erro = \sum_{i=1}^n (c_{s,exp}(t_i) - c_s(t_i))^2 \quad (3.1)$$

$c_{s,exp}(t_i)$  – concentração de contaminante adsorvido pelo solo no tempo  $t_i$  obtido experimentalmente [M/M];

$c_s(t_i)$  – concentração de contaminante adsorvido pelo solo no tempo  $t_i$  obtido a partir do modelo [M/M];

$t_i$  – tempo referente ao  $i$ -ésimo registro experimental;

$n$  – número de dados experimentais;

## 4. RESULTADOS

Nesta seção, são apresentados os resultados do trabalho. Estes foram divididos em desenvolvimento do modelo, avaliação do modelo e retroanálise. O desenvolvimento do modelo consistiu em obter as equações que o caracterizem a partir do que foi apresentado na revisão bibliográfica (seção 2.3.4), bem como obter uma expressão para o cálculo do tempo de equilíbrio e uma expressão para o fator de retardo. A avaliação do modelo foi dividida em análise gráfica e análise paramétrica, onde o modelo foi avaliado de forma geral e quanto aos seus parâmetros, respectivamente. Por fim, a retroanálise consistiu em ajustar o modelo aos dados experimentais analisados e calcular o tempo de equilíbrio associado.

### *4.1 Desenvolvimento do modelo*

#### *4.1.1 Equações*

Diferentemente dos modelos apresentados nas Eqs. (2.21) a (2.23), o modelo proposto por Azizian (2004) é um modelo cinético e, desta forma, considera o fenômeno no tempo e não apenas no equilíbrio. O modelo considera que uma determinada massa de solo “ $M$ ” é misturada com uma solução de contaminante de volume conhecido “ $V$ ”. A concentração de contaminante em solução é medida no tempo até que se estabeleça um equilíbrio.

Inicialmente tem-se que o solo não está contaminado e a solução tem uma concentração inicial conhecida. Após a mistura, considerando o estado da mistura em um tempo “ $t$ ” qualquer, tem-se que parte do contaminante previamente presente na fase líquida (solução) ficará retido nas partículas da fase sólida (solo). Pode-se estabelecer a relação de conservação de massa apresentada na Eq. (4.1). e representada graficamente na Figura 4.1.

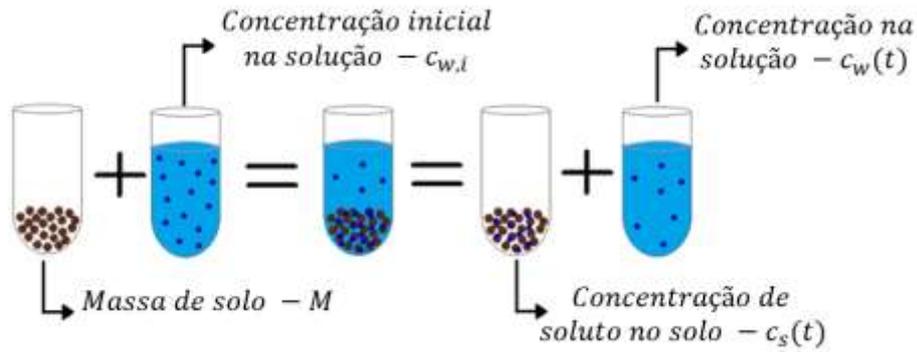


Figura 4.1 - Esquema representativo da conservação de massa.

Tem-se que a massa de contaminante inicial (produto entre a concentração do contaminante em solução por seu volume) e a massa de contaminante no tempo (soma dos produtos entre as concentrações de soluto nas fases líquida e sólida por seus respectivos volume e massa) são iguais. Segue que:

$$c_{w,i} \cdot V = c_s(t) \cdot M + c_w(t) \cdot V \quad (4.1)$$

onde,

$M$  – massa de solo utilizada no ensaio de adsorção [M];

$V$  – volume de solução utilizada no ensaio de adsorção [ $L^3$ ];

$c_{w,i}$  – concentração inicial de soluto na solução [ $ML^{-3}$ ];

$c_w(t)$  – concentração de soluto em solução no tempo [ $ML^{-3}$ ];

$c_s(t)$  – concentração de soluto no solo no tempo [M/M].

Isolando-se a concentração de soluto em solução, segue:

$$c_w(t) = c_{w,i} - \frac{M}{V} c_s(t) \quad (4.2)$$

Consideramos que a relação massa-volume (razão entre massa da amostra de solo e volume de solução contaminada) é dada por:

$$R_{mv} = \frac{M}{V} \quad (4.3)$$

Utilizando a relação expressa na Eq. (2.24), pode-se reescrever a Eq. (4.2):

$$c_w(t) = c_{w,i} - \frac{M \cdot c_{s,máx}}{V} \theta(t) \quad (4.4)$$

Ao comparar a Eq. (4.4) com a Eq. (2.28), tem-se que a constante experimental  $\beta$  é dada por:

$$\beta = \frac{M \cdot c_{s,máx}}{V} \quad (4.5)$$

Considerando-se a relação massa volume pode-se escrever a constante anterior como:

$$\beta = R_{mv} \cdot c_{s,máx} \quad (4.6)$$

Sendo assim, o termo “ $A$ ”, apresentado em (2.31), pode ser reescrito na forma:

$$A' = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx}) + (k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx})^2} \quad (4.7)$$

Ao multiplicar a Eq. (2.30), que representa a cobertura relativa da superfície dos grãos de solo em função do tempo, pela quantidade máxima que o solo é capaz de adsorver ( $c_{s,máx}$ ) e fazer a substituição proposta em (4.6) é possível obter a concentração de soluto adsorvido no solo em função do tempo, também conhecida como a isoterma de adsorção não linear transiente referente ao modelo proposto por Azizian. Esta é dada por:

$$c_s(t) = \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx} + A' \cdot \text{Coth}\left(\frac{t \cdot A'}{2}\right)} c_{s,máx} \quad (4.8)$$

A partir da equação acima, aplicando-se o limite com “ $t$ ” tendendo a infinito, tem-se a isoterma do modelo cinético.

$$c_{s,e} = \frac{2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a \cdot c_{s,máx}}{c_{w,i} \cdot k_a + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx} + A'} \quad (4.9)$$

Ainda considerando o estado de equilíbrio e fazendo-se  $\beta = 0$  na Eq. (2.28) temos que a concentração de contaminante em solução no equilíbrio é a mesma que a inicial. Ou seja, consiste em uma simplificação que não considera variações na concentração de contaminante em solução. Tem-se que:

$$c_{w,e} = c_{w,i} \quad (4.10)$$

Tem-se então que, para  $\beta = 0$ , a isoterma do modelo cinético se iguala à isoterma de Langmuir, isto é:

$$c_{s,e} = \frac{c_{w,e} \cdot \frac{k_a}{k_d} \cdot c_{s,máx}}{c_{w,e} \cdot \frac{k_a}{k_d} + 1} \quad (4.11)$$

Pode-se notar então que o significado físico da constante “ $b$ ” da isoterma de Langmuir consiste na relação entre as constantes de adsorção e dessorção.

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (4.12)$$

Substituindo-se (4.8) em (4.2) e considerando-se a relação (4.3), tem-se a equação que determina a concentração de contaminante em solução em função do tempo. Segue que:

$$c_w(t) = c_{w,i} - \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i} \cdot R_{mv}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx} + A' \cdot \text{Coth}\left(\frac{t \cdot A'}{2}\right)} c_{s,máx} \quad (4.13)$$

Fazendo-se “ $t$ ” tender a infinito na Eq. (4.13) e reorganizando de forma que a constante “ $b$ ”, definida em (4.12), possa ser utilizada, tem-se a concentração de contaminante em solução no equilíbrio:

$$c_{w,e} = c_{w,i} - \frac{c_{w,i} \cdot b \cdot R_{mv}}{c_{w,i} \cdot b + 1} c_{s,máx} \quad (4.14)$$

#### 4.1.2 Tempo de equilíbrio ( $t_e$ )

Considera-se que houve o equilíbrio quando a diferença de concentração na fase líquida é igual ou inferior a “ $a$  %” em um período de 24 horas. Sendo assim, podemos estabelecer a relação expressa pela equação a seguir.

$$c_w(t_e - 24h) - c_w(t_e) \leq \frac{a \cdot c_{w,i}}{100} \quad (4.15)$$

em que “a” é a porcentagem da concentração inicial utilizada como referência para estabelecer o equilíbrio ao comparar duas medições com 24 horas de intervalo.

Substituindo-se a Eq. (4.13) na Eq. (4.15) e simplificando, temos a seguinte relação:

$$\frac{1}{C + D \cdot \text{Coth}\left(\frac{t_e}{2} \cdot D\right)} - \frac{1}{C + D \cdot \text{Coth}\left(\frac{(t_e - 1440)}{2} \cdot D\right)} = \frac{a}{200 \cdot c_{s,máx} \cdot k_a \cdot R_{mv}} \quad (4.16)$$

onde,

$$C = c_{w,i} \cdot k_a + k_d + c_{s,máx} \cdot k_a \cdot R_{mv}; \quad (4.17)$$

$$D = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - c_{s,máx} \cdot k_a \cdot R_{mv}) + (k_d + c_{s,máx} \cdot k_a \cdot R_{mv})^2}. \quad (4.18)$$

Embora a solução analítica para se obter “ $t_e$ ” de forma direta não tenha sido obtida, é possível obter “ $t_e$ ” de forma indireta a partir da expressão apresentada em (4.16).

De acordo com as orientação de como proceder ao experimento, considera-se que houve o equilíbrio quando a diferença de concentração na fase líquida é igual ou inferior a 5 % em um período de 24 horas. Para obedecer a este critério utilizando a Eq. (4.16), basta substituir o termo “a” por “5 %”.

#### 4.1.3 Fator de retardo (R)

Para obter o fator de retardo consideramos o modelo acoplado de difusão molecular e adsorção. De forma semelhante ao apresentado na Eq. (2.9), temos, para a difusão molecular, que:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = - \frac{\partial J_H}{\partial x} \quad (4.19)$$

Substituindo (2.7) e (2.17) em (4.19) e organizando os termos, temos:

$$\rho_d \frac{\partial c_s(x,t)}{\partial t} + n \frac{\partial c_w(x,t)}{\partial t} = D_H \cdot n \frac{\partial^2 c_w(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.20)$$

Substituindo o termo “ $c_s$ ” em (4.20) pela isoterma expressa em (4.9), considerando que  $c_{w,e} = c_w(x,t)$  e  $c_{s,e} = c_s(x,t)$  e simplificando, segue que:

$$2 \cdot k_a \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \rho_d \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{c_w(x,t)}{c_w(x,t) \cdot k_a + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + A'} \right) + n \frac{\partial c_w(x,t)}{\partial t} = D_H \cdot n \frac{\partial^2 c_w(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.21)$$

Fazendo-se as derivadas parciais e reorganizando, temos:

$$\frac{\partial c_w(x,t)}{\partial t} = \frac{D_H}{1 - \frac{2 \cdot b^2 \cdot c_{s,m\acute{a}x} (1 - b \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + b \cdot c_w(x,t) + B) \rho_d}{B(1 + b(R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + c_w(x,t)) + B)^2}} \frac{\partial^2 c_w(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.22)$$

onde,

$$B = \sqrt{(1 + b \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x})^2 + b \cdot c_w(x,t) (2 - 2 \cdot b \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + b \cdot c_w(x,t))} \quad (4.23)$$

Sendo assim, temos que o fator é dado por:

$$R = 1 - \frac{2 \cdot b^2 \cdot c_{s,m\acute{a}x} (1 - b \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + b \cdot c_w(x,t) + B) \rho_d}{B(1 + b(R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + c_w(x,t)) + B)^2} \cdot n \quad (4.24)$$

Segue que o coeficiente de distribuição é dado por

$$K_d = \frac{2 \cdot b^2 \cdot c_{s,m\acute{a}x} (1 - b \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + b \cdot c_w(x,t) + B)}{B(1 + b(R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + c_w(x,t)) + B)^2} \quad (4.25)$$

## 4.2 Avaliação do modelo

Nesta seção, o modelo será avaliado quanto a seus parâmetros e seu comportamento geral. A avaliação será feita utilizando as equações que definem o modelo de modo a compreender melhor o seu comportamento e a influência dos diferentes parâmetros envolvidos.

### 4.2.1 Análise gráfica

A análise gráfica consiste de uma avaliação inicial que busca caracterizar o comportamento das principais equações que definem o modelo. Isto foi feito a partir da visualização de suas representações gráficas e determinação de parâmetros chave na compreensão do sistema.

#### 4.2.1.1 Isoterma de adsorção não-linear transiente de Azizian – $c_s(t) \times t$

A isoterma de adsorção não-linear de Azizian, expressa pela Eq. (4.8), representa a concentração de contaminante na matriz sólida com relação ao tempo. O fenômeno varia em função das características do conjunto solo-contaminante (representadas pelos parâmetros  $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ) e das características do experimento (parâmetros  $R_{mv}$ ,  $c_{w,i}$ ). A Figura 4.2 consiste na sua representação gráfica, considerando valores hipotéticos para os parâmetros. É possível observar que, ao longo do tempo, há um aumento da concentração de contaminante na matriz sólida. Este aumento diminui gradativamente até que se torna quase imperceptível. Neste momento, pode-se admitir que o equilíbrio foi alcançado. Sendo assim, pode-se dizer que a concentração de contaminante na matriz sólida aumenta, a uma taxa decrescente, até atingir uma concentração de equilíbrio.

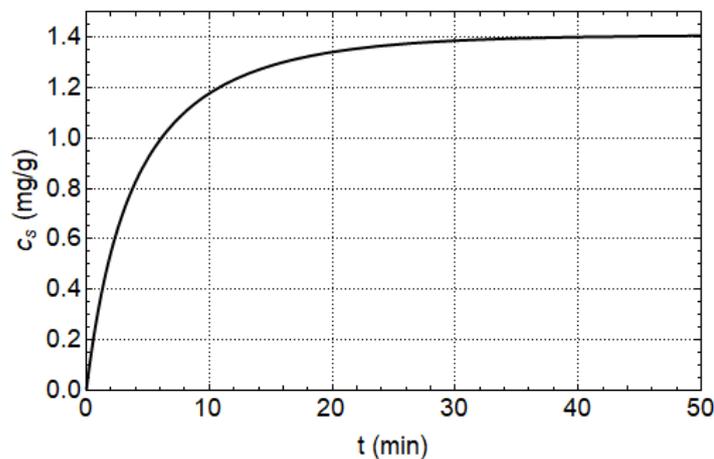


Figura 4.2 – Representação gráfica de  $c_s \times t$ .

As informações relacionadas à Figura 4.2 estão esquematizadas a seguir.

➤ Condição inicial ( $t = 0$ ):

$$c_s(0) = 0$$

➤ Condição de equilíbrio:

$$c_{s,e} = 1,41 \text{ mg / g}$$

$$c_{s,e} - c_s(t_e) = 0,01 \cdot c_{s,e} \rightarrow t_e = 33,91 \text{ min}$$

$$c_s(t_e) = 1,40 \text{ mg/ g}$$

#### 4.2.1.2 Concentração de contaminante em solução – $c_w(t) \times t$

A concentração de contaminante em solução em função do tempo é expressa pela Eq. (4.13) e, de forma análoga à isoterma de adsorção, varia em função das características do conjunto solo-contaminante (representadas pelos parâmetros  $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ) e das características do experimento (parâmetros  $R_{mv}$ ,  $c_{w,i}$ ). A Figura 4.3 consiste na sua representação gráfica, considerando valores reais para os parâmetros. Pode-se observar que a concentração de contaminante em solução varia na medida em que o processo de adsorção ocorre e parte do contaminante passa para o solo. Ou seja, a concentração de contaminante na solução tem um valor fixo inicialmente e decresce, gradativamente, com o passar do tempo até atingir um valor de equilíbrio. Considera-se que o equilíbrio é alcançado quando a diminuição na concentração medida se torna quase imperceptível. Sendo assim, pode-se dizer que a concentração de contaminante em solução diminui, a uma taxa decrescente, até atingir uma concentração de equilíbrio.

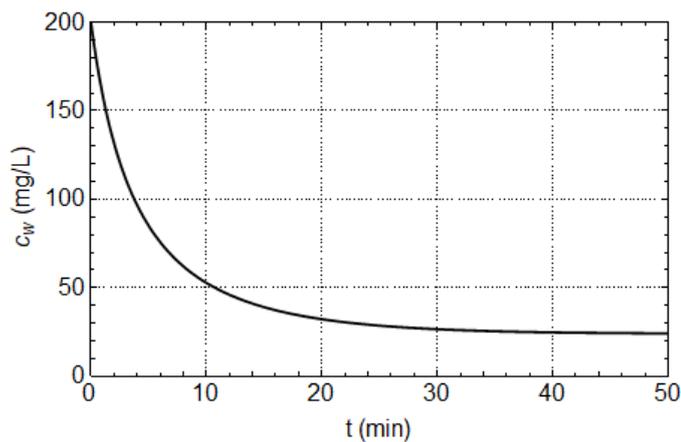


Figura 4.3 – Representação gráfica de  $c_w \times t$ .

As informações relacionadas à Figura 4.3 estão esquematizadas a seguir.

➤ Condição inicial (  $t = 0$  ):

$$c_w(0) = 200 \text{ mg / L}$$

➤ Condição de equilíbrio:

$$c_{w,e} = 23,85 \text{ mg / L}$$

$$c_{w,e} - c_w(t_e) = 0,01 \cdot c_{w,e} \rightarrow t_e = 52,35 \text{ min}$$

$$c_w(t_e) = 24,09 \text{ mg / L}$$

Os valores de parâmetros utilizados tanto na Figura 4.2 quanto na Figura 4.3 são os mesmos. No entanto, pode-se observar que os valores encontrados para o tempo de equilíbrio foram distintos. Isto pode ser explicado pelo fato de que considerou-se que houve o equilíbrio quando a diferença entre o valor de equilíbrio e o valor de concentração no tempo fosse de 1% das concentrações de equilíbrio. No entanto, para a equação da isoterma foi considerada a concentração de equilíbrio no solo e para a equação desta seção a concentração de equilíbrio em solução.

#### **4.2.1.3 Concentração de contaminante no solo no estado de equilíbrio – $c_{s,e}$ x $c_{w,i}$**

A concentração de equilíbrio de um solo é expressa pela Eq. (4.9) e varia em função das características do solo ( $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ) e das condições escolhidas para a realização do experimento ( $c_{w,i}$  e  $R_{mv}$ ). Para avaliar o comportamento do modelo no que diz respeito à concentração de equilíbrio, foi escolhida a curva que estabelece uma relação entre esta e a concentração inicial de contaminante em solução. Como pode ser observado na Figura 4.4, a relação entre as concentrações inicial em solução e de equilíbrio do solo é praticamente linear para valores baixos de concentração inicial. Para valores maiores, a concentração de equilíbrio se aproxima da concentração que corresponde à capacidade máxima do solo para o contaminante analisado, ficando cada vez mais próxima desta.

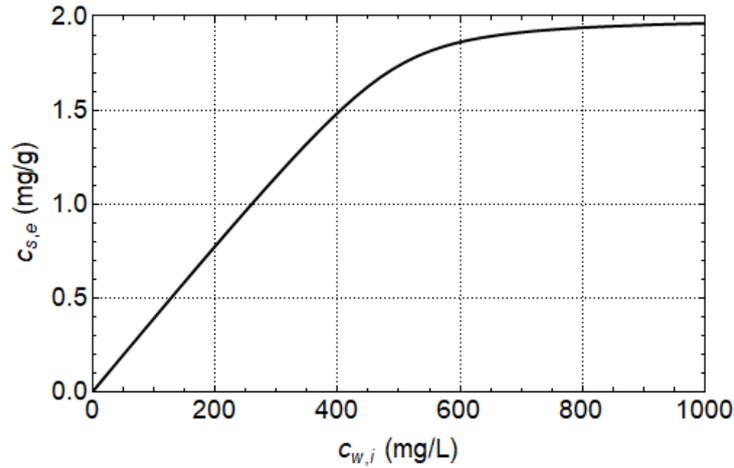


Figura 4.4 - Representação gráfica de  $c_{s,e}$  x  $c_{w,i}$ .

Pode-se observar que a partir de determinado valor de " $c_{w,i}$ " a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio permanece praticamente constante e é aproximadamente igual à concentração máxima ( $c_{s,máx}$ ). Ao considerar que  $c_{s,e} \rightarrow c_{s,máx}$ , obtemos que  $c_{w,i} \rightarrow \infty$ . Sendo assim, pode-se igualar a expressão da Eq. (4.9) a uma determinada fração de  $c_{s,máx}$ . Ou seja, temos:

$$\frac{2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a \cdot c_{s,máx}}{c_{w,i} \cdot k_a + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx} + A'} = p \cdot c_{s,máx} \quad (4.26)$$

onde,

$p$  – fração de  $c_{s,máx}$  considerada [adimensional];

Isolando-se  $c_{w,i}$ , segue:

$$c_{w,i}^{mín} = \left( \frac{k_d}{k_a(1-p)} + R_{mv} \cdot c_{s,máx} \right) \cdot p \quad (4.27)$$

onde

$c_{w,i}^{mín}$  – concentração inicial de contaminante em solução para que  $c_{s,e} = p \cdot c_{s,máx}$  [mg/L];

$p < 1$ .

## 4.2.2 Análise paramétrica

Nesta sessão, cada parâmetro foi analisado separadamente a partir das diferentes equações do modelo, objetivando uma maior compreensão de seu comportamento. A análise paramétrica foi realizada a partir das representações gráficas das equações referentes ao modelo. As equações utilizadas para esta análise foram a isoterma de adsorção não linear transiente de Langmuir (Eq. (4.8)), a isoterma de adsorção não linear de Langmuir na condição de equilíbrio (Eq. (4.9)), a equação que representa a variação da concentração de contaminante em solução no tempo (Eq. (4.13)) e a equação que representa a concentração de contaminante em solução no estado de equilíbrio em função da concentração inicial em solução (Eq. (4.14)).

### 4.2.2.1 Influência de $k_a$

#### i. Análise gráfica

##### a) $c_s(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto no solo para diferentes valores de constante de adsorção. Ou seja, avalia-se a influência da reatividade entre solo e contaminante no comportamento do fenômeno. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $k_a$ . Na Tabela 4.1 estão relacionados os valores utilizados na análise.

*Tabela 4.1 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_a$  para  $c_s(t) \times t$ .*

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg/L)	$R_{mv}$ (mg/L)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,00001	0,01	200	125	2
2	0,00010	0,01	200	125	2
3	0,00100	0,01	200	125	2
4	0,00300	0,01	200	125	2
5	0,01000	0,01	200	125	2

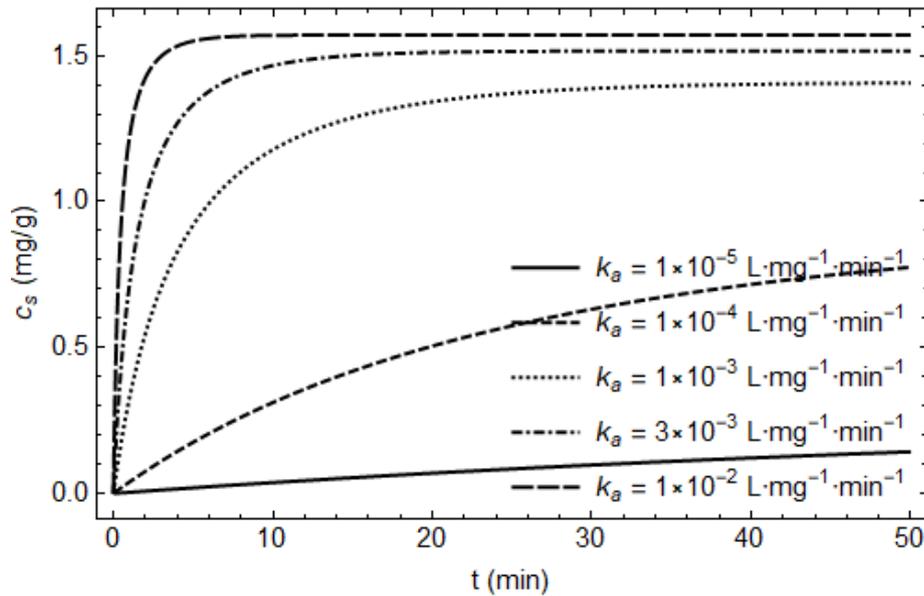


Figura 4.5 –  $c_s(t) \times t$  para diferentes valores de  $k_a$ .

O gráfico apresentado na Figura 4.5 representa a influência do parâmetro  $k_a$  (constante de adsorção) no comportamento do modelo. Com o intuito de facilitar a análise foram esquematizadas algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_a$  e, então, consideram-se as características do estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 10 minutos:

- ❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow c_s(10) \approx 0,04 \text{ mg/g}$
- ❖  $k_a = 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow c_s(10) \approx 0,31 \text{ mg/g}$

➤ 40 minutos:

- ❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow c_s(40) \approx 0,12 \text{ mg/g}$
- ❖  $k_a = 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \rightarrow c_s(40) \approx 0,72 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $k_a = 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ :

- ❖  $t_e \approx 5 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 1,57 \text{ mg/g}$

➤  $k_a = 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ :

- ❖  $t_e \approx 34 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 1,41 \text{ mg/g}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são maiores para os casos em que a constante de adsorção é maior e que, para valores mais

altos de  $k_a$ , a concentração de equilíbrio assume valores maiores em tempos menores. Sendo assim, pode-se concluir que a constante de adsorção de combinações solo-contaminante é diretamente proporcional à concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio e inversamente proporcional ao tempo de equilíbrio.

b)  $c_w(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto em solução para diferentes constantes de adsorção. Ou seja, avalia-se a influência da reatividade entre solo e contaminante no comportamento do fenômeno. Os valores utilizados na análise são os mesmo do item anterior e estão apresentados na Tabela 4.1.

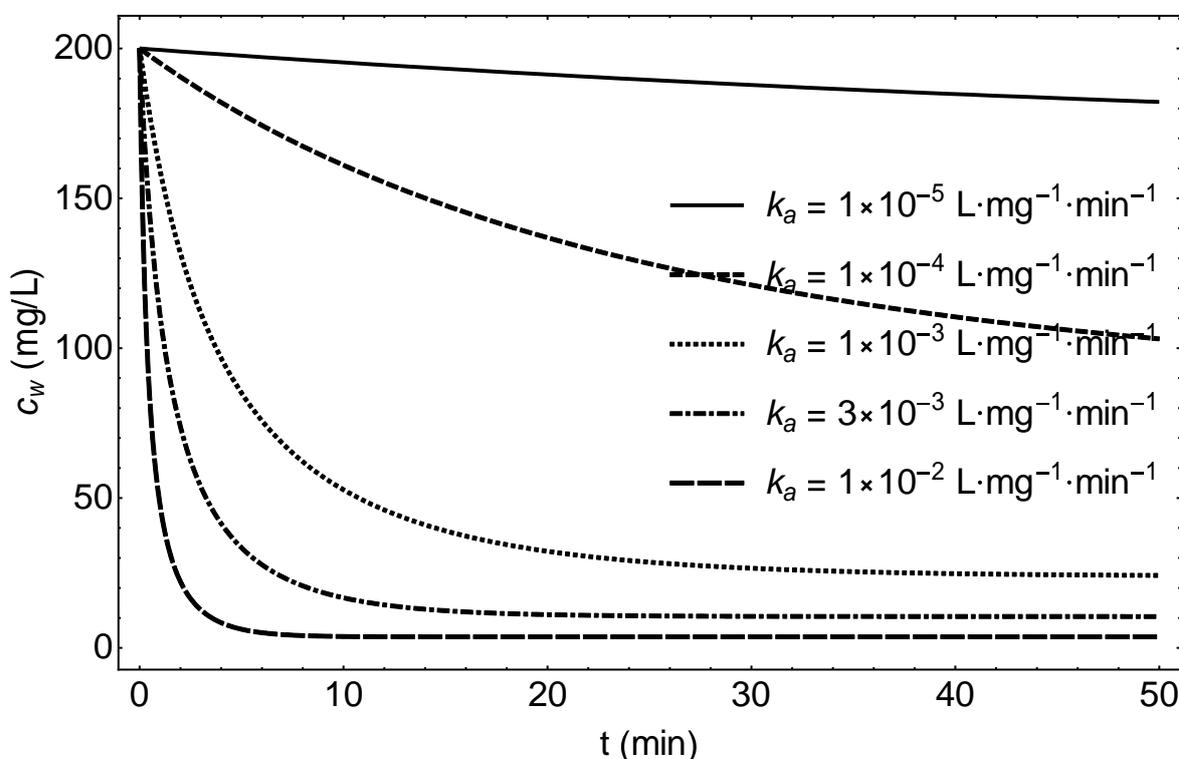


Figura 4.6 –  $c_w(t) \times t$  para diferentes valores de  $k_a$ .

O gráfico apresentado na Figura 4.6 representa a influência do parâmetro  $k_a$  (constante de adsorção) no comportamento do modelo. Com o intuito de facilitar a análise foram esquematizadas algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_a$  e, então, consideram-se as características do estado de equilíbrio.

✓ Comportamento geral

➤ 10 minutos:

❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_w(10) \approx 195 \text{ mg/L}$

- ❖  $k_a = 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_w(10) \approx 161 \text{ mg/L}$
- 40 minutos:
  - ❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_w(40) \approx 185 \text{ mg/L}$
  - ❖  $k_a = 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_w(40) \approx 110 \text{ mg/L}$
- ✓ Análise do estado de equilíbrio
  - $k_a = 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ :
    - ❖  $t_e \approx 12 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 4 \text{ mg/L}$
  - $k_a = 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ :
    - ❖  $t_e \approx 52 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 24 \text{ mg/L}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante em solução são menores para os casos em que a constante de adsorção é maior e que, para valores mais altos de  $k_a$ , a concentração de equilíbrio assume valores menores em tempos menores. Sendo assim, pode-se concluir que a constante de adsorção de combinações solo-contaminante é inversamente proporcional tanto à concentração de contaminante em solução no equilíbrio quanto ao tempo de equilíbrio.

c)  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a relação entre a concentração de soluto adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio e a concentração inicial de contaminante em solução para diferentes constantes de adsorção. Ou seja, avalia-se a influência da reatividade entre solo e contaminante no comportamento do fenômeno. Os valores utilizados na análise estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_a$  para  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ .

Caso	$k_a$ ( $\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$k_d$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_{mv}$ ( $\text{mg/L}$ )	$c_{s,máx}$ ( $\text{mg/g}$ )
1	$10^{-6}$	0,01	125	2
2	$10^{-5}$	0,01	125	2
3	$10^{-4}$	0,01	125	2
4	$10^{-3}$	0,01	125	2
5	$10^{-2}$	0,01	125	2

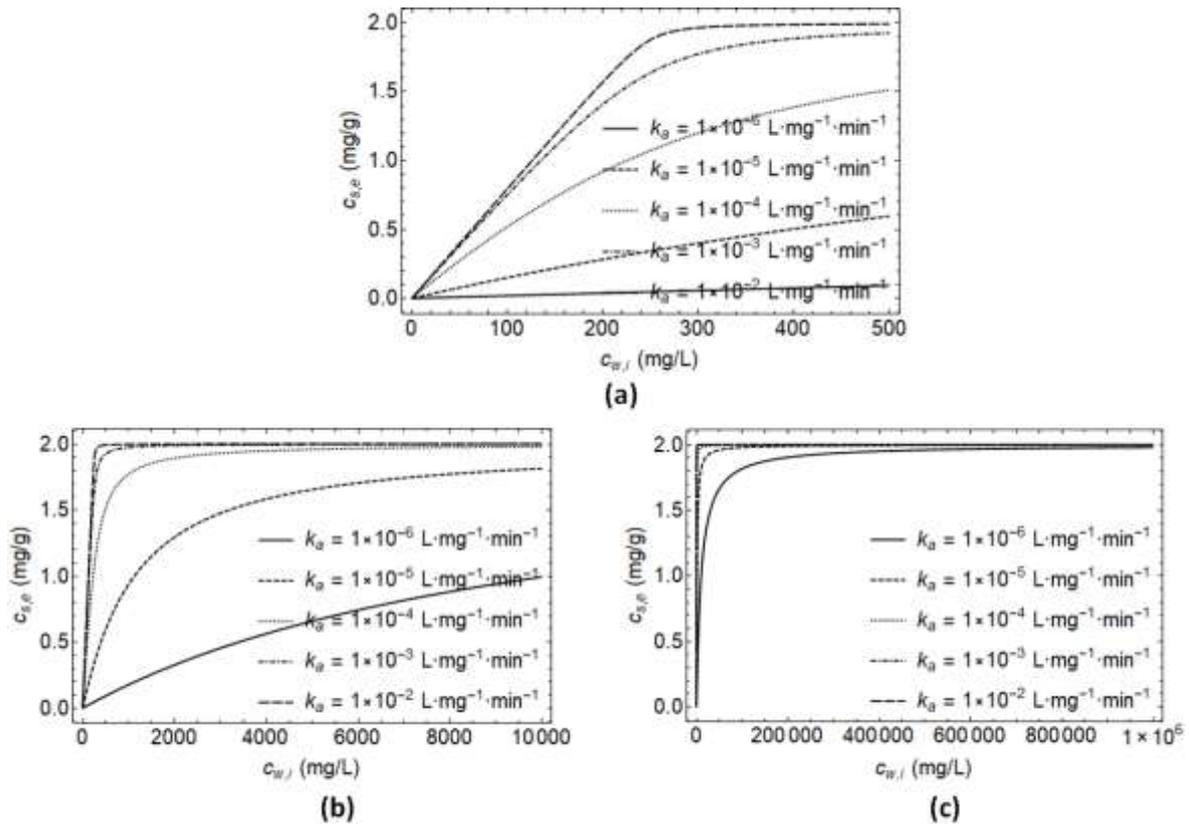


Figura 4.7 –  $c_{s,e}$  x  $c_{w,i}$  para diferentes valores de  $k_a$ .

O gráfico apresentado na Figura 4.7 representa a influência do parâmetro  $k_a$  (constante de adsorção) no comportamento do modelo. Com o intuito de facilitar a análise foram esquematizadas algumas informações obtidas a partir da Figura 4.7. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_a$  e, então, consideram-se as características do estado de equilíbrio.

O estado de equilíbrio, neste caso, não diz respeito ao tempo decorrido até que ocorra o equilíbrio, mas à concentração inicial a partir da qual não há variações significativas na concentração de equilíbrio. Ou seja, a menor concentração inicial para a qual pode-se considerar que a concentração de equilíbrio corresponde à concentração máxima possível para o conjunto solo-contaminante analisado.

✓ Comportamento geral – Equação (4.9)

➤  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :

❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 0,15 \text{ mg/g}$

❖  $k_a = 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 0,52 \text{ mg/g}$

➤  $c_{w,i} = 2000 \text{ mg/L}$ :

❖  $k_a = 10^{-5} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(2000) \approx 1,30 \text{ mg/g}$

$$\diamond k_a = 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(2000) \approx 1,89 \text{ mg/g}$$

✓ Análise do estado de equilíbrio

➤  $k_a = 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ :

    ◇  $c_{w,i} \approx 1238 \text{ mg/L}$

➤  $k_a = 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ :

    ◇  $c_{w,i} \approx 347 \text{ mg/L}$

Primeiramente, é possível observar que, para constantes de adsorção maiores, as concentrações de contaminante adsorvidos pelo solo no equilíbrio também são maiores. Além disso, pode-se afirmar que, quanto maior for a constante de adsorção, menor será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio possa ser considerada equivalente à concentração máxima de soluto adsorvido pelo solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Tem-se que a constante de adsorção é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio no solo para qualquer valor de concentração inicial.

Ao considerar valores mais baixos de concentração inicial, como representado pela Figura 4.7 (a), pode-se notar que a concentração de equilíbrio para casos em que a constante de adsorção assume valores baixos também é baixa. No entanto, a partir da Figura 4.7 (b), é possível observar que, mesmo para casos em que a constante de adsorção é baixa, a concentração de equilíbrio para concentrações iniciais mais altas se aproxima da capacidade máxima da matriz sólida. Finalmente, tem-se que analisando a Figura 4.7 (c) pode-se perceber que, para concentrações iniciais acima de determinado valor, a concentração de equilíbrio será equivalente à capacidade máxima do solo para qualquer um dos valores de “ $k_a$ ” analisados.

Pode-se observar no gráfico da Figura 4.7 (c) que o aumento de “ $c_{s,e}$ ” tem um limite superior, que consiste na capacidade máxima do solo para o contaminante analisado. Ou seja, com o aumento da concentração inicial de contaminante em solução há um aumento na concentração de contaminante adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio até que esta se iguale à concentração máxima de soluto adsorvido pelo solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Neste contexto, tem-se que a constante de adsorção é inversamente proporcional à concentração inicial correspondente a equivalência entre a

concentração de equilíbrio e a concentração máxima possível do conjunto solo-contaminante.

ii. Características da Constante de Adsorção –  $k_a$

A constante de adsorção é um parâmetro associado à interação entre solo e contaminante no que diz respeito à tendência do contaminante ser adsorvido pela matriz sólida do solo. Esta constante também pode ser compreendida como a reatividade do contaminante quando em contato com determinado solo. Sendo assim, quanto maior for o valor de  $k_a$  para uma combinação do tipo solo-contaminante, mais reativo será o contaminante para aquele solo e mais rápido ocorrerá o processo de adsorção.

Quanto ao equilíbrio, pode-se afirmar que valores maiores de  $k_a$  resultam em uma maior concentração de equilíbrio no solo ( $c_{s,e}$ ), sendo a concentração máxima possível na matriz sólida do solo ( $c_{s,máx}$ ) um limite superior. Ademais, quanto maior for a constante de adsorção, menor será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio seja equivalente à máxima ( $c_{s,e} = c_{s,máx}$ ).

**4.2.2.2 Influência de  $k_d$**

i. Análise gráfica

a)  $c_s(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto no solo para diferentes constantes de dessorção. Ou seja, avalia-se a influência da facilidade do solo em liberar o contaminante adsorvido no comportamento do fenômeno. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $k_d$ . Na Tabela 4.3 estão relacionados os valores utilizados na análise.

*Tabela 4.3 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_d$  para  $c_s(t) \times t$ .*

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg/L)	$R_{mv}$ (mg/L)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,001	0,001	200	125	2
2	0,001	0,050	200	125	2
3	0,001	0,100	200	125	2
4	0,001	0,500	200	125	2
5	0,001	1,000	200	125	2

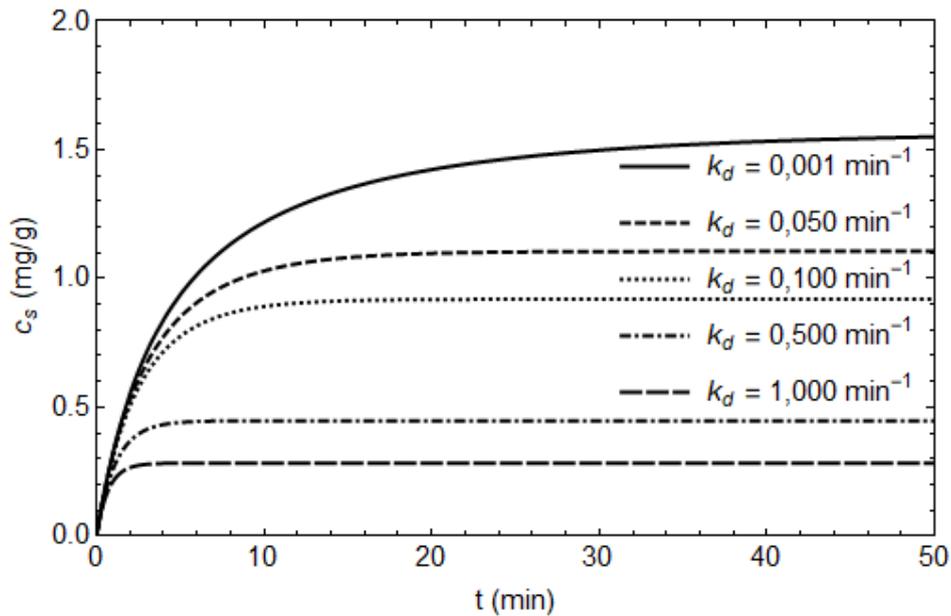


Figura 4.8 –  $c_s(t) \times t$  para diferentes valores de  $k_d$ .

O gráfico apresentado na Figura 4.8 representa a influência do parâmetro  $k_d$  (constante de dessorção) no comportamento do modelo. Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_d$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 5 minutos:

- ❖  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_s(5) \approx 0,94 \text{ mg/g}$
- ❖  $k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_s(5) \approx 0,78 \text{ mg/g}$

➤ 20 minutos:

- ❖  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_s(20) \approx 1,42 \text{ mg/g}$
- ❖  $k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_s(20) \approx 0,92 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $k_d = 0,050 \text{ min}^{-1}$ :

- ❖  $t_e \approx 18 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 1,11 \text{ mg/g}$

➤  $k_d = 0,500 \text{ min}^{-1}$ :

- ❖  $t_e \approx 5 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 0,45 \text{ mg/g}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são menores para os casos em que a constante de dessorção é maior e que, para valores mais altos de  $k_d$ , a concentração de equilíbrio assume valores menores em tempos menores. Sendo assim, pode-se concluir que a constante de dessorção de combinações solo-contaminante é inversamente proporcional tanto à concentração de equilíbrio quanto ao tempo de equilíbrio.

b)  $c_w(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto na fase líquida para diferentes constantes de dessorção. Ou seja, avalia-se a influência da facilidade do solo em liberar o contaminante adsorvido no comportamento do fenômeno. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $k_d$ . Os valores utilizados na análise são os mesmo do item anterior e estão apresentados na Tabela 4.3.

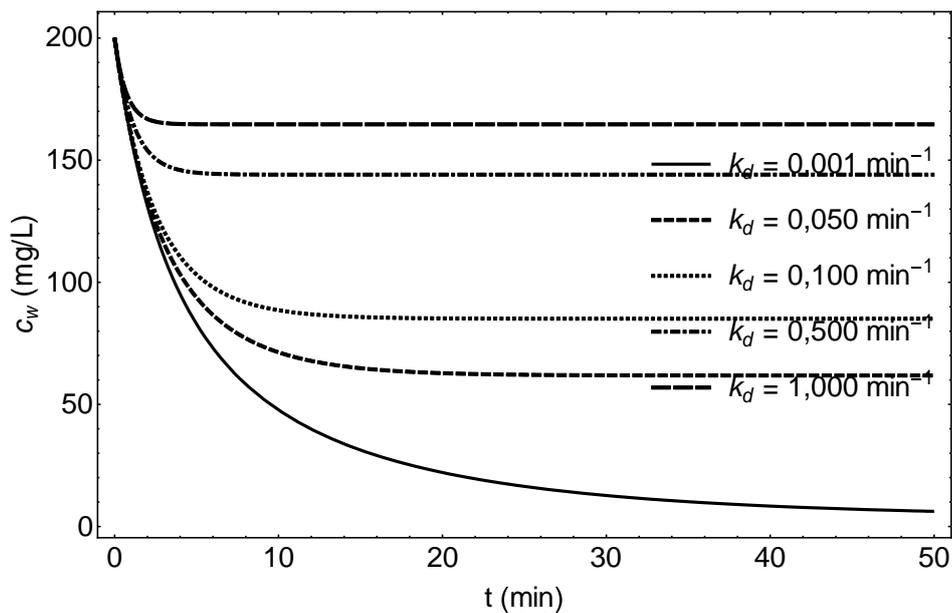


Figura 4.9 –  $c_w(t) \times t$  para diferentes valores de  $k_d$ .

Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico apresentado na Figura 4.9. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_d$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 10 minutos:

❖  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_w(10) \approx 48 \text{ mg/L}$

$$\diamond k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_w(10) \approx 89 \text{ mg/L}$$

➤ 40 minutos:

$$\diamond k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_w(20) \approx 8 \text{ mg/L}$$

$$\diamond k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_w(20) \approx 85 \text{ mg/L}$$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $k_d = 0,050 \text{ min}^{-1}$ :

$$\diamond t_e \approx 22 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 62 \text{ mg/L}$$

➤  $k_d = 0,500 \text{ min}^{-1}$ :

$$\diamond t_e \approx 4 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 144 \text{ mg/L}$$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são menores para os casos em que a constante de dessorção é maior e que, para valores mais altos de  $k_d$ , a concentração de equilíbrio em solução é maior em um tempo menor. Sendo assim, pode-se concluir que a constante de dessorção de combinações solo-contaminante é diretamente proporcional à concentração de contaminante em solução no estado de equilíbrio e inversamente proporcional ao tempo de equilíbrio.

c)  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a relação entre a concentração de soluto adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio e a concentração inicial de contaminante em solução para diferentes constantes de dessorção. Ou seja, avalia-se a influência da facilidade que o solo tem em liberar as partículas de contaminantes de sua estrutura no comportamento do fenômeno. Os valores utilizados na análise estão apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_d$  para  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ .

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg/L)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,001	0,001	125	2
2	0,001	0,050	125	2
3	0,001	0,100	125	2
4	0,001	0,500	125	2
5	0,001	1,000	125	2

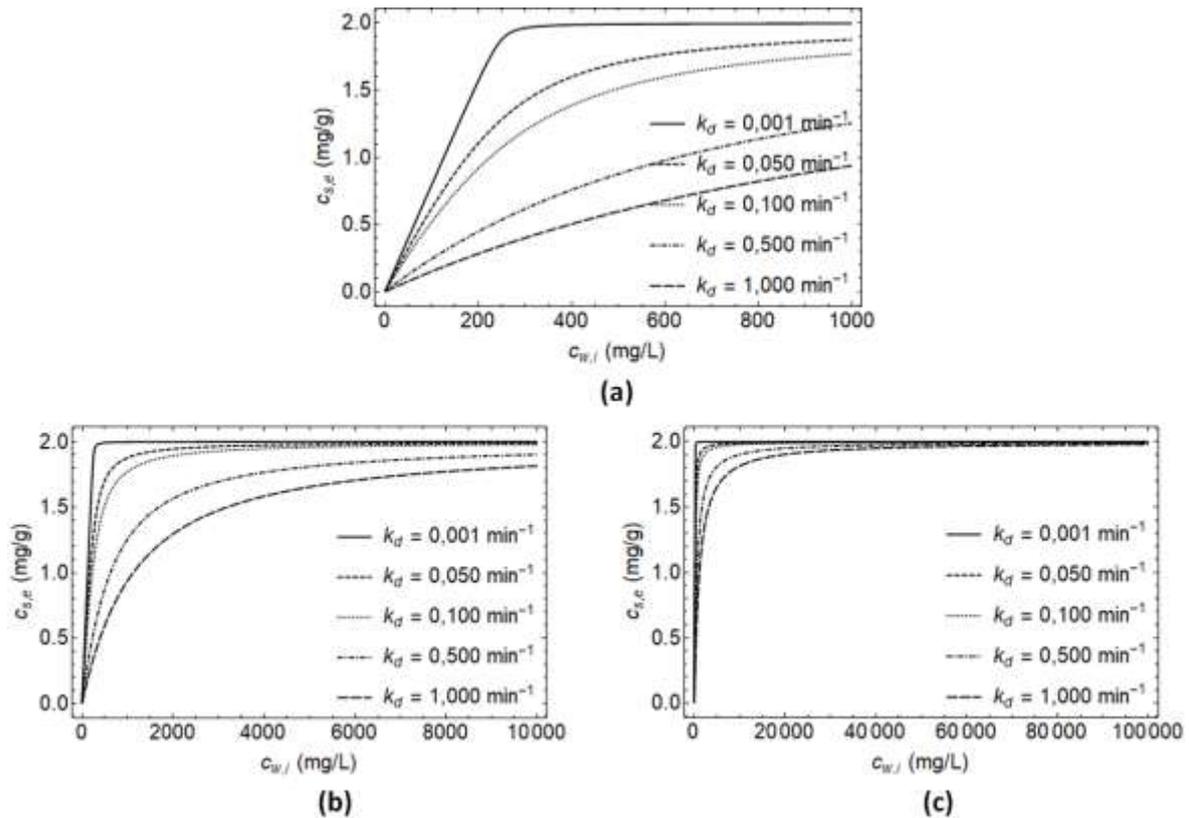


Figura 4.10 –  $c_{s,e}$  x  $c_{w,i}$  para diferentes valores de  $k_d$

O gráfico apresentado na Figura 4.10 representa a influência do parâmetro  $k_d$  (constante de dessorção) no comportamento do modelo. Com o intuito de facilitar a análise foram esquematizadas algumas informações obtidas a partir da Figura 4.10. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $k_d$  e, então, consideram-se as características do estado de equilíbrio.

É importante ressaltar que o estado de equilíbrio, neste caso, não está relacionado ao tempo decorrido até que ocorra o equilíbrio, mas à concentração inicial a partir da qual não há variações significativas na concentração de equilíbrio. Ou seja, a menor concentração inicial para a qual pode-se considerar que a concentração de equilíbrio corresponde à concentração máxima possível para o conjunto solo-contaminante analisado.

✓ **Comportamento geral – Equação (4.9)**

- $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 0,79 \text{ mg/g}$
  - ❖  $k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 0,52 \text{ mg/g}$
- $c_{w,i} = 2000 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_{s,e}(2000) \approx 2,00 \text{ mg/g}$

$$\diamond k_d = 0,100 \text{ min}^{-1} \rightarrow c_{s,e} (2000) \approx 1,89 \text{ mg/g}$$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $k_d = 0,001 \text{ min}^{-1}$ :

$$\diamond c_{w,i} \approx 347 \text{ mg/L}$$

➤  $k_d = 0,100 \text{ min}^{-1}$ :

$$\diamond c_{w,i} \approx 10148 \text{ mg/L}$$

Primeiramente, é possível observar que, quando a constante de dessorção assume valores maiores, as concentrações de contaminante adsorvidos pelo solo no equilíbrio são menores. Além disso, pode-se afirmar que, quanto maior for a constante de dessorção, maior será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio possa ser considerada equivalente à concentração máxima de soluto adsorvido pelo solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Tem-se que a constante de dessorção é inversamente proporcional à concentração de equilíbrio no solo para qualquer valor de concentração inicial.

Ao considerar valores mais baixos de concentração inicial, como representado pela Figura 4.10 (a), pode-se notar que a concentração de equilíbrio para casos em que a constante de dessorção assume valores mais altos é baixa. No entanto, a partir da Figura 4.10 (b), é possível observar que, mesmo para casos em que a constante de dessorção é baixa, a concentração de equilíbrio para concentrações iniciais mais altas se aproxima da capacidade máxima da matriz sólida. Finalmente, tem-se que analisando a Figura 4.10 (c) pode-se perceber que, para concentrações iniciais acima de determinado valor, a concentração de equilíbrio será equivalente à capacidade máxima do solo para qualquer um dos valores de “ $k_d$ ” analisados.

Pode-se observar no gráfico da Figura 4.10 (c) que o aumento de “ $c_{s,e}$ ” tem um limite superior. Este consiste na capacidade máxima do solo para o contaminante analisado. Ou seja, com o aumento da concentração inicial de contaminante em solução há um aumento na concentração de contaminante adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio até que esta se iguale à concentração máxima de soluto adsorvido pelo solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Neste contexto, tem-se que a constante de dessorção é diretamente proporcional à concentração inicial correspondente à equivalência entre a

concentração de equilíbrio e a concentração máxima possível do conjunto solo-contaminante.

ii. Características da Constante de Dessorção –  $k_d$

Assim como a constante de adsorção, a constante de desorção está associada à características da interação solo-contaminante. Esta se refere à facilidade que o contaminante tem de se desagregar dos grãos do solo analisado, passando para a fase líquida do solo. Nesse contexto, valores mais altos obtidos para a constante de desorção são representativos de uma ligação mais fraca entre solo e contaminante, uma vez que este desagrega mais rapidamente do solo.

Quanto ao equilíbrio, pode-se afirmar que valores menores de  $k_d$  resultam em uma maior concentração de equilíbrio no solo ( $c_{s,e}$ ), sendo a concentração máxima possível na matriz sólida do solo ( $c_{s,máx}$ ) um limite superior. Ademais, quanto maior for a constante de adsorção, maior será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio seja equivalente à máxima ( $c_{s,e} = c_{s,máx}$ ).

4.2.2.3 Influência de  $c_{s,máx}$

i. Análise gráfica

a)  $c_s(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto no solo para diferentes valores de concentração máxima de soluto adsorvido. Ou seja, avalia-se o comportamento do fenômeno para conjuntos solo-contaminante com diferentes capacidades limite de adsorção. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $c_{s,máx}$ . Na Tabela 4.5 estão relacionados os valores utilizados na análise.

*Tabela 4.5 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $c_s(t) \times t$  para  $c_{s,máx}$*

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg/L)	$R_{mv}$ (mg/l)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,001	0,01	200	125	0,5
2	0,001	0,01	200	125	1,0
3	0,001	0,01	200	125	1,5
4	0,001	0,01	200	125	2,0
5	0,001	0,01	200	125	2,5

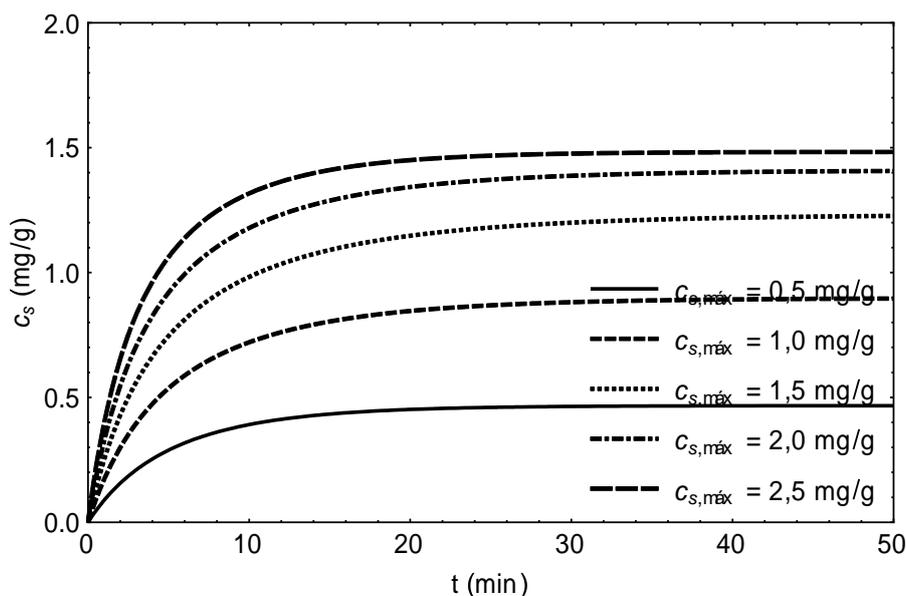


Figura 4.11 –  $c_s(t) \times t$  para diferentes valores de  $c_{s,máx}$ .

Na Figura 4.11, está representado o gráfico referente ao comportamento do modelo para diferentes capacidades máximas de adsorção do conjunto solo-contaminante (diferentes valores de  $c_{s,máx}$ ). Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $c_{s,máx}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 5 minutos:

❖  $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_s(5) \approx 0,29 \text{ mg/g}$

❖  $c_{s,máx} = 2,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_s(5) \approx 1,06 \text{ mg/g}$

➤ 10 minutos:

❖  $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_s(10) \approx 0,39 \text{ mg/g}$

❖  $c_{s,máx} = 2,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_s(10) \approx 1,32 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g}$ :

❖  $t_e \approx 28 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 0,47 \text{ mg/g}$

➤  $c_{s,máx} = 1,5 \text{ mg/g}$ :

❖  $t_e \approx 40 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 1,23 \text{ mg/g}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são maiores para os casos em que a máxima concentração possível do solo para aquele

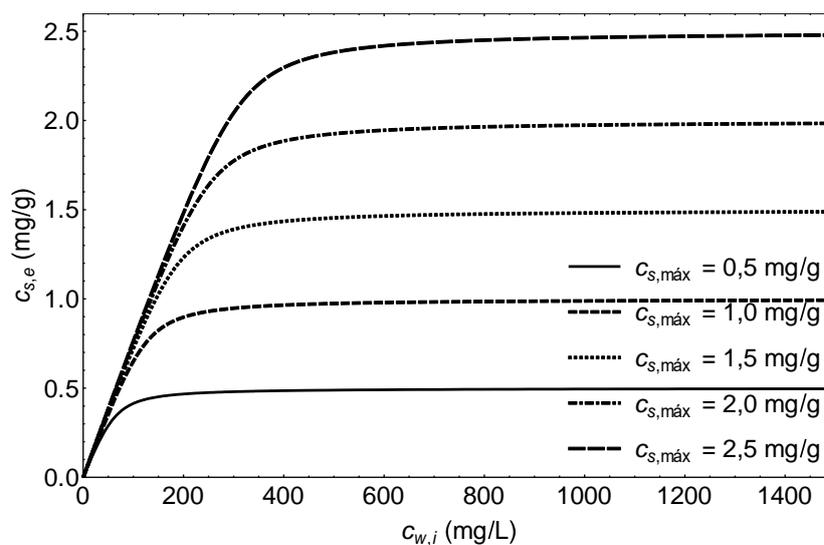
contaminante é maior e que, para valores mais altos de “ $c_{s,máx}$ ”, a concentração de equilíbrio assume valores maiores em tempos também maiores. Sendo assim, pode-se concluir que a capacidade máxima do conjunto solo-contaminante é diretamente proporcional tanto à concentração de equilíbrio quanto ao tempo de equilíbrio.

b)  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ :

Nesta sessão, analisa-se a relação entre a concentração de contaminante adsorvido no solo no estado de equilíbrio e a concentração inicial de contaminante em solução adotada no ensaio para diferentes valores de concentração máxima de soluto adsorvido. Ou seja, avalia-se o comportamento do fenômeno para conjuntos solo-contaminante com diferentes capacidades limite de adsorção. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $c_{s,máx}$ . Na Tabela 4.6 estão relacionados os valores utilizados na análise.

*Tabela 4.6 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_d$  para  $c_s(t) \times t$*

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg/l)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,001	0,01	125	0,5
2	0,001	0,01	125	1,0
3	0,001	0,01	125	1,5
4	0,001	0,01	125	2,0
5	0,001	0,01	125	2,5



*Figura 4.12 –  $c_{s,e} \times c_{w,i}$  para diferentes valores de  $c_{s,máx}$ .*

Na Figura 4.12, está representado o gráfico referente ao comportamento do modelo para diferentes capacidades máximas de adsorção do conjunto solo-contaminante (diferentes valores de  $c_{s,máx}$ ). Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $c_{s,máx}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral – Equação (4.9)**

- $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_{s,e} ( 100 ) \approx 0,41 \text{ mg/g}$
  - ❖  $c_{s,máx} = 2,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_{s,e} ( 100 ) \approx 0,76 \text{ mg/g}$
- $c_{w,i} = 400 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_{s,e} ( 400 ) \approx 0,49 \text{ mg/g}$
  - ❖  $c_{s,máx} = 2,5 \text{ mg/g} \rightarrow c_{s,e} ( 400 ) \approx 2,30 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

- $c_{s,máx} = 0,5 \text{ mg/g}$ :
  - ❖  $c_{w,i} \approx 1052 \text{ mg/L}$
- $c_{s,máx} = 2,5 \text{ mg/g}$ :
  - ❖  $c_{w,i} \approx 1299 \text{ mg/L}$

Primeiramente, é possível observar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são maiores para os casos em que a capacidade máxima do solo para determinado contaminante é maior. Além disso, pode-se afirmar que, quanto maior for esta capacidade, maior será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio possa ser considerada equivalente à capacidade máxima do solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Tem-se que a capacidade máxima do solo para determinado contaminante é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio no solo para qualquer valor de concentração inicial.

Pode-se observar no gráfico da Figura 4.12 que o aumento de “ $c_{s,e}$ ” tem um limite superior. Este consiste na capacidade máxima do solo para o contaminante analisado. Ou seja, com o aumento da concentração inicial de contaminante em solução há um aumento na concentração de contaminante adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio até que esta se iguale à concentração máxima de soluto adsorvido pelo solo para o conjunto solo-contaminante analisado. Neste contexto, tem-se que a capacidade máxima do solo é

diretamente proporcional à concentração inicial correspondente à equivalência entre a concentração de equilíbrio e a concentração máxima possível do conjunto solo-contaminante.

ii. Características da capacidade máxima do solo –  $c_{s,máx}$

A capacidade máxima do solo, dada em termos de concentração, consiste na concentração máxima de um dado contaminante que um determinado solo pode ter no estado de equilíbrio. Neste contexto, independente dos demais parâmetros, o solo não apresentará concentração superior a este valor. É importante ressaltar que este parâmetro está associado a características da interação entre solo e contaminante. Nesse contexto, um solo que apresente valores mais altos de capacidade máxima para determinado contaminante é um solo mais reativo quando em contato com o contaminante em questão.

Quanto ao equilíbrio, pode-se afirmar que valores maiores de  $c_{s,máx}$  resultam em uma maior concentração de equilíbrio no solo ( $c_{s,e}$ ), independente dos demais parâmetros. Vale ressaltar que a própria concentração máxima possível na matriz sólida do solo ( $c_{s,máx}$ ) é o limite superior para a concentração de equilíbrio. Ademais, quanto maior for a capacidade máxima, maior será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio seja equivalente à máxima ( $c_{s,e} = c_{s,máx}$ ).

#### 4.2.2.4 Influência de $c_{w,i}$

i. Análise gráfica

a)  $c_s(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto no solo para diferentes concentrações iniciais de soluto em solução. Ou seja, avalia-se o comportamento do fenômeno variando a concentração inicial da solução. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $c_{w,i}$ . Na Tabela 4.7 estão relacionados os valores utilizados na análise.

Tabela 4.7 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $c_{w,i}$  para  $c_s(t) \times t$ .

Caso	$k_a$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$k_d$ ( $min^{-1}$ )	$c_{w,i}$ ( $mg/L$ )	$R_{mv}$ ( $mg/l$ )	$c_{s,máx}$ ( $mg/g$ )
1	0,001	0,01	100	125	2,0
2	0,001	0,01	150	125	2,0
3	0,001	0,01	200	125	2,0
4	0,001	0,01	250	125	2,0
5	0,001	0,01	300	125	2,0

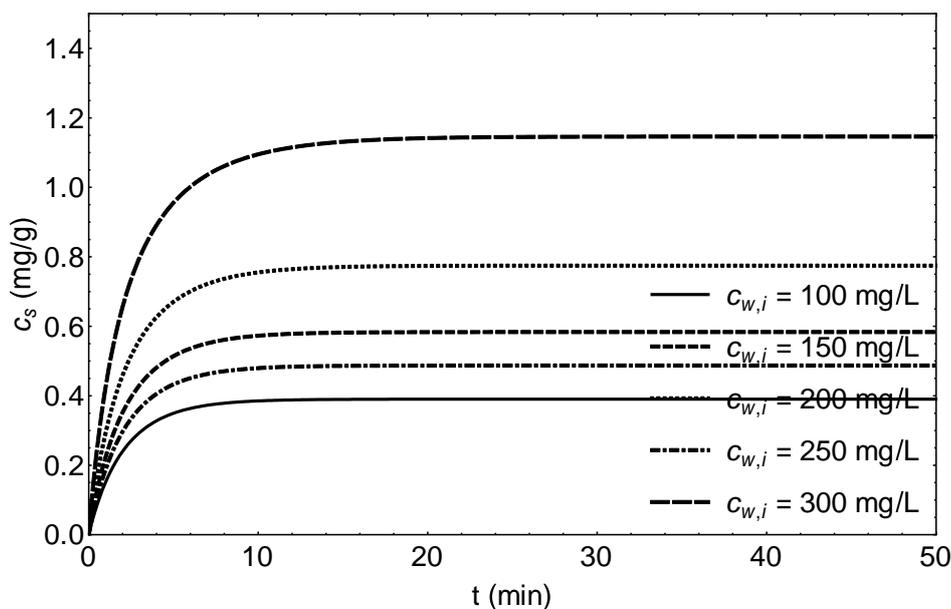


Figura 4.13 –  $c_s(t) \times t$  para diferentes valores de  $c_{w,i}$ .

A Figura 4.13 representa o gráfico que descreve o comportamento do fenômeno para diferentes valores de concentração inicial de contaminante em solução. Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $c_{w,i}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

#### ✓ **Comportamento geral**

##### ➤ 5 minutos:

❖  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(5) \approx 0,51 \text{ mg/g}$

❖  $c_{w,i} = 300 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(5) \approx 1,24 \text{ mg/g}$

##### ➤ 10 minutos:

❖  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(10) \approx 0,66 \text{ mg/g}$

❖  $c_{w,i} = 300 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(10) \approx 1,53 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

- $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $t_e \approx 24 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 0,75 \text{ mg/g}$
- $c_{w,i} = 300 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $t_e \approx 31 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 1,77 \text{ mg/g}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são maiores para os casos em que a concentração inicial de contaminante em solução é maior e que, para valores mais altos de  $c_{w,i}$ , a concentração de equilíbrio assume valores maiores em tempos maiores. Sendo assim, pode-se concluir que a concentração inicial em solução escolhida no ensaio é diretamente proporcional tanto à concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio quanto ao tempo de equilíbrio.

b)  $c_w(t) \times t$

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto na fase líquida para diferentes concentrações iniciais de contaminante em solução. Ou seja, avalia-se a influência de uma das condições iniciais do ensaio no comportamento do fenômeno. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo é analisado para diferentes valores de  $c_{w,i}$ . Os valores utilizados na análise são os mesmo do item anterior e estão apresentados na Tabela 4.7.

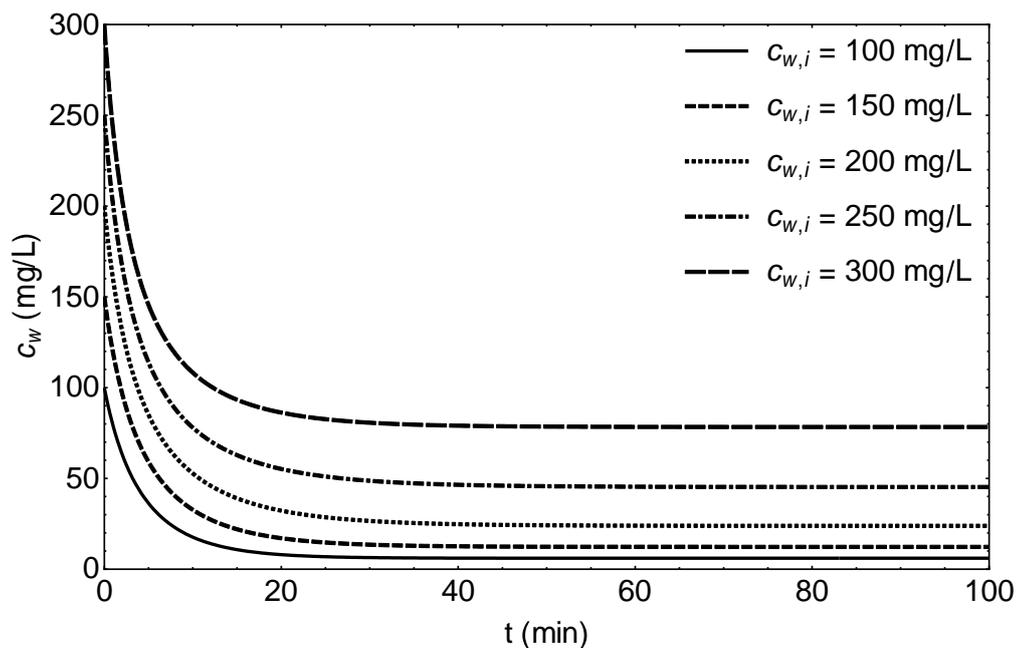


Figura 4.14 –  $c_w(t) \times t$  para diferentes valores de  $c_{w,i}$ .

A Figura 4.14 representa o gráfico que descreve a variação da concentração de contaminante na fase líquida no tempo para diferentes valores de concentração inicial de contaminante em solução. Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $c_{w,i}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 5 minutos:

❖  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L} \rightarrow c_w(5) \approx 37 \text{ mg/L}$

❖  $c_{w,i} = 300 \text{ mg/L} \rightarrow c_w(5) \approx 147 \text{ mg/L}$

➤ 10 minutos:

❖  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L} \rightarrow c_w(10) \approx 18 \text{ mg/L}$

❖  $c_{w,i} = 300 \text{ mg/L} \rightarrow c_w(10) \approx 109 \text{ mg/L}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :

❖  $t_e \approx 25 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 5 \text{ mg/L}$

➤  $c_{w,i} = 200 \text{ mg/L}$ :

❖  $t_e \approx 35 \text{ minutos} \rightarrow c_{w,e} \approx 24 \text{ mg/L}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante em solução são maiores para os casos em que a concentração inicial de contaminante em solução é maior e que, para valores mais altos de  $c_{w,i}$ , a concentração de equilíbrio assume valores maiores em tempos maiores. Sendo assim, pode-se concluir que a concentração inicial em solução escolhida no ensaio é diretamente proporcional tanto à concentração de equilíbrio em solução quanto ao tempo de equilíbrio.

ii. Características da concentração inicial de soluto em solução –  $c_{w,i}$

A concentração inicial em solução consiste em um dos dados de entrada do modelo por se tratar da concentração escolhida para iniciar o ensaio. Sendo assim, o parâmetro está associado, unicamente, às características do ensaio. A escolha do valor de concentração inicial deve levar em consideração alguns aspectos para evitar ensaios não representativos.

Ao utilizar uma concentração muito baixa ou muito alta, é possível que não seja possível obter dados de qualidade para ajustar o modelo.

Quanto ao equilíbrio, pode-se afirmar que valores maiores de  $c_{w,i}$  resultam em uma maior concentração de equilíbrio no solo ( $c_{s,e}$ ), independente dos demais parâmetros. Ademais, a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio seja equivalente à máxima ( $c_{s,e} = c_{s,máx}$ ) independe do valor de  $c_{w,i}$ .

#### 4.2.2.5 Influência de $R_{mv}$

##### i. Análise gráfica

##### a) $c_s(t) \times t$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação temporal da concentração de soluto no solo para diferentes condições experimentais. Ou seja, é avaliada a influência que a relação entre massa de solo e volume de soluto utilizados no experimento têm no comportamento do modelo. Na Tabela 4.8 estão relacionados os valores utilizados na análise.

Tabela 4.8 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $c_{w,i}$  para  $c_s(t) \times t$ .

Caso	$k_a$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$k_d$ ( $min^{-1}$ )	$c_{w,i}$ ( $mg/L$ )	$R_{mv}$ ( $mg/l$ )	$c_{s,máx}$ ( $mg/g$ )
1	0,001	0,01	100	10	2,0
2	0,001	0,01	150	100	2,0
3	0,001	0,01	200	200	2,0
4	0,001	0,01	250	300	2,0
5	0,001	0,01	300	400	2,0

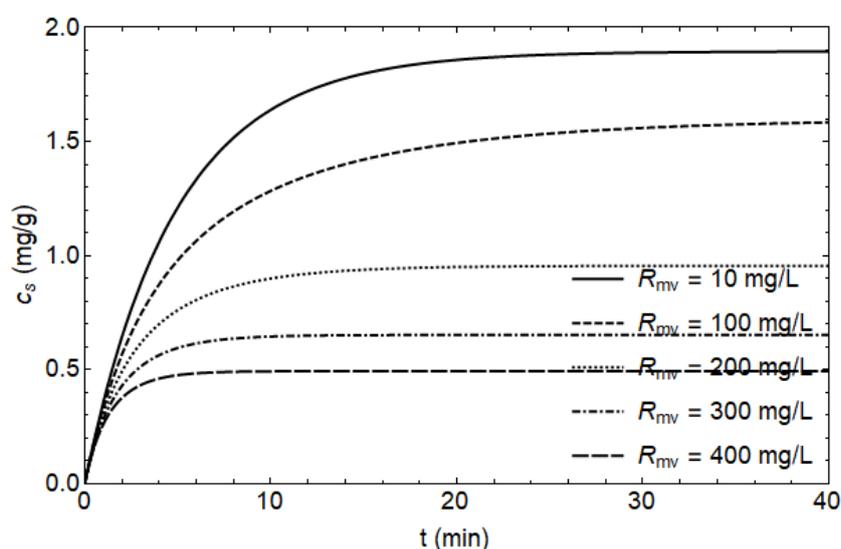


Figura 4.15 –  $c_s(t) \times t$  para diferentes valores de  $R_{mv}$ .

A Figura 4.15 representa o gráfico que descreve o comportamento do fenômeno para diferentes configurações experimentais (relação massa-volume). Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $R_{mv}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral**

➤ 5 minutos:

❖  $R_{mv} = 10 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(5) \approx 1,21 \text{ mg/g}$

❖  $R_{mv} = 400 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(5) \approx 0,47 \text{ mg/g}$

➤ 10 minutos:

❖  $R_{mv} = 10 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(8) \approx 1,64 \text{ mg/g}$

❖  $R_{mv} = 400 \text{ mg/L} \rightarrow c_s(8) \approx 0,49 \text{ mg/g}$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $R_{mv} = 200 \text{ mg/L}$ :

❖  $t_e \approx 18 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 0,95 \text{ mg/g}$

➤  $R_{mv} = 400 \text{ mg/L}$ :

❖  $t_e \approx 7 \text{ minutos} \rightarrow c_{s,e} \approx 0,49 \text{ mg/g}$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo são menores para os casos em que a relação massa-volume de contaminante em solução é maior. Tem-se ainda que uma forma de se obter concentrações de equilíbrio maiores é utilizando volumes maiores de soluto para uma amostra de solo de mesma massa. Sendo assim, pode-se concluir que a relação massa-volume adotada para o ensaio é inversamente proporcional tanto à concentração de equilíbrio quanto ao tempo de equilíbrio.

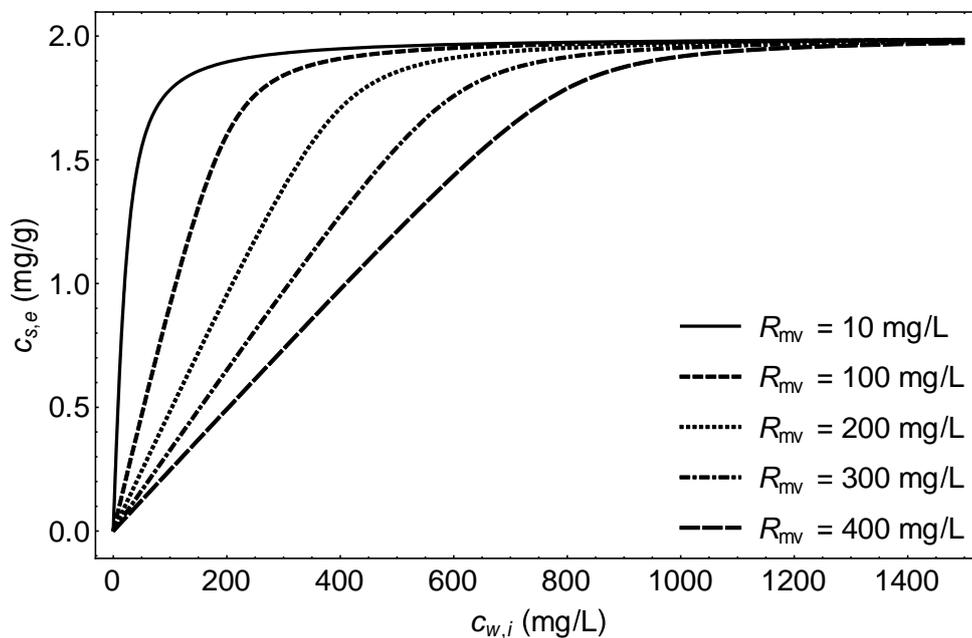
b)  $c_{s,e} \times c_{w,i}$ :

Nesta sessão, analisa-se como se dá a variação da concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio em função da concentração inicial para diferentes valores de relação massa-volume. Ou seja, avalia-se o comportamento do fenômeno para diferentes condições experimentais no que diz respeito à relação entre massa de solo e volume de solução utilizada. Para tal, são mantidos fixos os demais parâmetros e o modelo

é analisado para diferentes valores de  $R_{mv}$ . Na Tabela 4.9 estão relacionados os valores utilizados na análise.

*Tabela 4.9 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $R_{mv}$  para  $c_{s,e} \times c_{w,i}$*

Caso	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg/l)	$c_{s,máx}$ (mg/g)
1	0,001	0,01	10	2,0
2	0,001	0,01	100	2,0
3	0,001	0,01	200	2,0
4	0,001	0,01	300	2,0
5	0,001	0,01	400	2,0



*Figura 4.16 –  $c_{s,e} \times c_{w,i}$  para diferentes valores de  $R_{mv}$*

A Figura 4.16 representa o gráfico que descreve o comportamento do fenômeno para diferentes configurações experimentais (relação massa-volume). Os esquemas apresentados a seguir trazem algumas informações obtidas a partir do gráfico. Primeiramente é observado o comportamento geral do modelo ao variar o parâmetro  $R_{mv}$ , então, considera-se o estado de equilíbrio.

✓ **Comportamento geral – Equação (4.9)**

- $c_{w,i} = 100 \text{ mg/L}$ :
  - ❖  $R_{mv} = 10 \text{ mg/L} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 1,78 \text{ mg/g}$
  - ❖  $R_{mv} = 400 \text{ mg/L} \rightarrow c_{s,e}(100) \approx 0,25 \text{ mg/g}$
- $c_{w,i} = 400 \text{ mg/L}$ :

$$\diamond R_{mv} = 10 \text{ mg/L} \rightarrow c_{s,e} (400) \approx 1,95 \text{ mg/g}$$

$$\diamond R_{mv} = 400 \text{ mg/L} \rightarrow c_{s,e} (400) \approx 0,98 \text{ mg/g}$$

✓ **Análise do estado de equilíbrio**

➤  $R_{mv} = 10 \text{ mg/L}$ :

$$\diamond c_{w,i} \approx 1010 \text{ mg/L}$$

➤  $R_{mv} = 400 \text{ mg/L}$ :

$$\diamond c_{w,i} \approx 1782 \text{ mg/L}$$

Pode-se notar que as concentrações de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio são maiores para os casos em que a relação massa-volume de contaminante em solução é maior. Tem-se ainda que é necessário concentrações iniciais maiores para que a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no equilíbrio seja máxima quando se considera uma relação massa-volume maior. Sendo assim, pode-se concluir que a relação massa-volume adotada para o ensaio é diretamente proporcional tanto à concentração de equilíbrio quanto à concentração inicial em solução.

ii. Características da relação massa-volume –  $R_{mv}$

A relação massa-volume consiste na razão entre a massa da amostra de solo e o volume da solução de contaminante utilizados no ensaio de adsorção. Neste contexto, o valor de “ $R_{mv}$ ” é determinado pela escolha destas quantidades para a confecção do ensaio. Tem-se que uma relação massa-volume mais alta, ou seja, volume pequeno em relação à massa, implica em concentrações de contaminante adsorvido no solo e tempos de equilíbrio mais baixos.

Quanto ao equilíbrio, pode-se afirmar que valores maiores de  $R_{mv}$  resultam em uma menor concentração de equilíbrio no solo ( $c_{s,e}$ ), independente dos demais parâmetros. Além disso, quanto maior for a relação massa-volume, maior será a concentração inicial necessária para que a concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio seja equivalente à máxima ( $c_{s,e} = c_{s,máx}$ ).

O parâmetro “ $R_{mv}$ ”, juntamente com “ $c_{s,máx}$ ”, é um dos componentes do parâmetro “ $\beta$ ”. Este está associado tanto a características da combinação solo-contaminante quanto à configuração do ensaio de adsorção (*Batch test*). No que diz respeito à interação solo-contaminante, a constante é afetada pela capacidade máxima do solo considerando-se dado contaminante. Já no que diz respeito à configuração do ensaio,

representa a relação entre a massa da amostra de solo e o volume de solução utilizados no ensaio. O parâmetro  $\beta$  é definido como sendo o produto entre a relação massa-volume adotada para o experimento e a capacidade máxima do solo.

### 4.2.3 Síntese da análise paramétrica

Na análise paramétrica, os parâmetros do modelo foram analisados separadamente para uma melhor compreensão do significado físico de cada um. A partir do conjunto destes resultados foi feita uma síntese esquemática. O Quadro 4.1 resume a influência de cada parâmetro quando alterado isoladamente sobre os demais parâmetros do modelo.

Quadro 4.1 – Síntese da análise paramétrica.

		$c_s(t)$	$c_w(t)$	$c_{s,e}$	$c_{w,e}$	$t_e$	$c_{w,i} (c_{s,e} = c_{s,máx})$
$k_a$	↑	↑	↓	↑	↓	↓	↓
$k_d$	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑
$R_{mv}$	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑
$c_{s,máx}$	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↑
$c_{w,i}$	↑	↑	↑	↑	↑	<i>indeterm.</i>	<i>independe</i>

Para a construção do quadro, considerou-se um aumento em cada um dos parâmetros na coluna da esquerda, isoladamente, e avaliou-se a influência que tal aumento teve nos parâmetros apresentados na linha de cima. A seta para cima (↑) indica que houve um aumento, enquanto a seta para baixo (↓) indica que houve uma diminuição.

### 4.3 Retroanálise

Nesta seção, o modelo foi ajustado para os dois metais utilizados na dissertação de Vega (2016). Primeiramente, foram obtidos valores para os parâmetros de ajuste ( $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ) a partir da minimização do somatório do erro associado à diferença entre o modelo e os dados experimentais relativos aos dois ensaios de cada contaminante. Ou seja, foi obtido um modelo que se adequasse tanto ao caso em que a concentração inicial foi de 200 mg/L quanto para o caso em que esta foi de 2000 mg/L. Então, por meio dos parâmetros obtidos no ajuste, foi calculado o tempo de equilíbrio e a concentração de contaminante adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio referentes à combinação solo-contaminante analisada. Além disso, foi calculado o erro, por meio do método dos mínimos quadrados, para cada um dos ensaios analisados. Todos estes resultados obtidos estão sintetizados no Quadro 4.2.

### 4.3.1 Cádmiu (*Cd*)

Os dois ensaios de adsorção de nitrato de cádmio considerados para este trabalho foram ajustados para um único modelo. As representações gráficas dos ajustes para as concentrações iniciais em solução de 200 mg/L e de 2000 mg/L estão apresentadas na Figura 4.17 e na Figura 4.18, respectivamente.

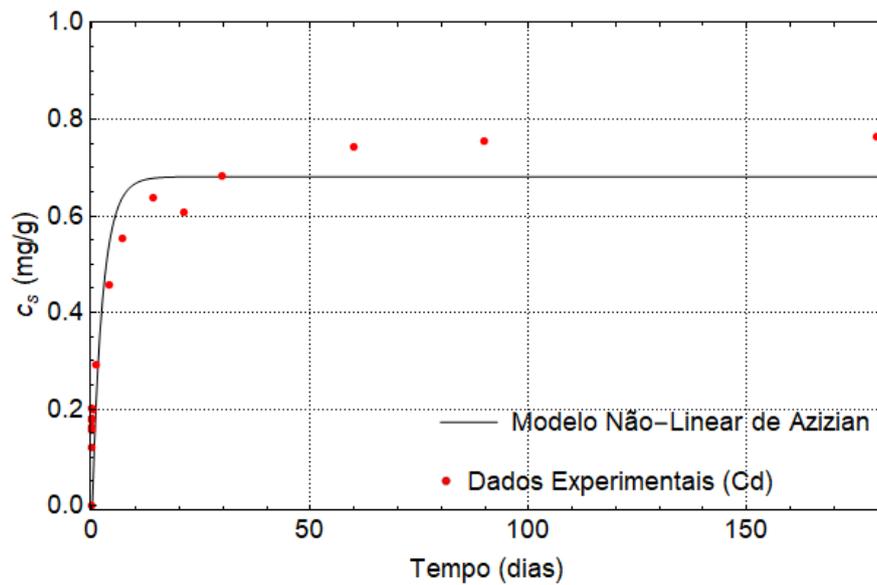


Figura 4.17 – Ajuste para o ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$  mg/L).

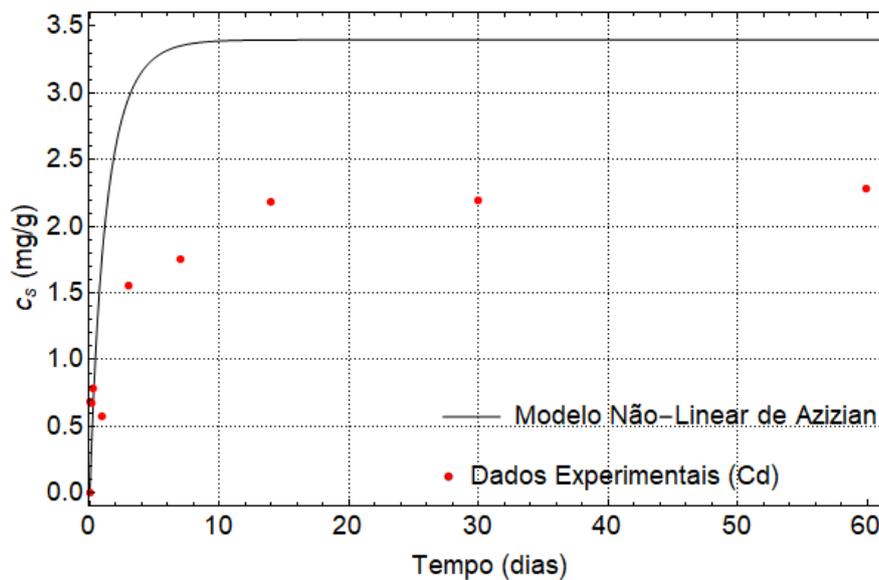


Figura 4.18 – Ajuste para o ensaio 2 – Cd ( $c_{w,i} = 2000$  mg/L).

### 4.3.2 Chumbo (*Pb*)

Os dois ensaios de adsorção de nitrato de cádmio considerados para este trabalho foram ajustados para um único modelo. As representações gráficas dos ajustes para as

concentrações iniciais em solução de 200 mg/L e de 2000 mg/L estão apresentadas na Figura 4.19 e Figura 4.20, respectivamente.

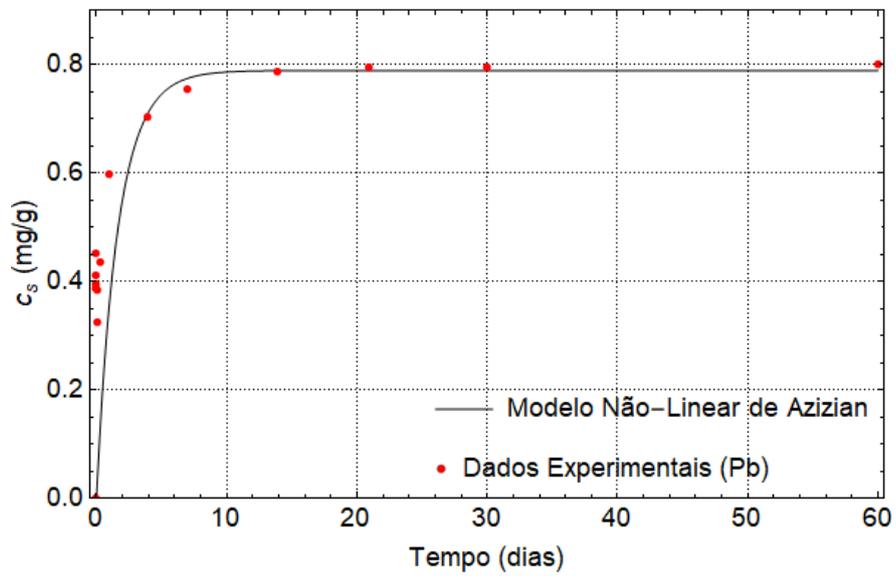


Figura 4.19 – Ajuste para o ensaio 3 – Pb ( $c_{w,i} = 200$  mg/L).

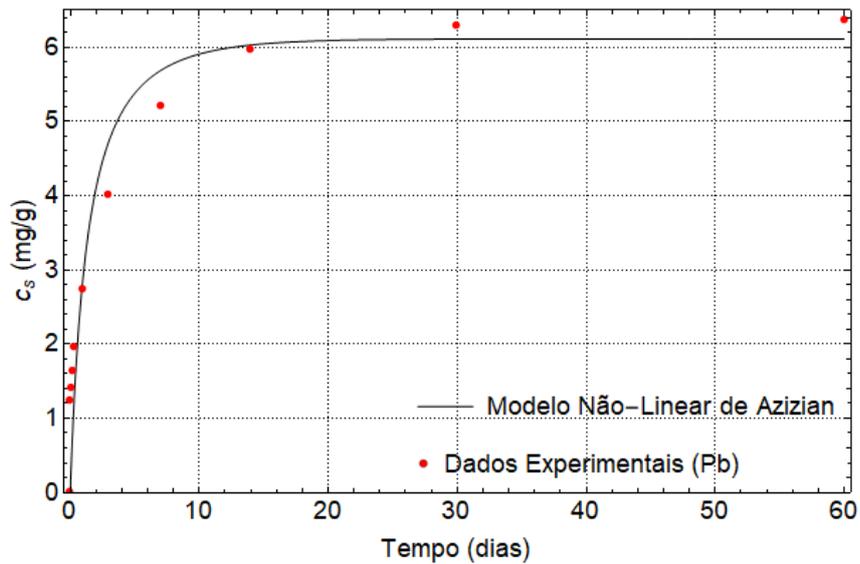


Figura 4.20 – Ajuste para o ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$  mg/L).

### 4.3.3 Síntese da retroanálise

Quadro 4.2 – Síntese da retroanálise.

<b>Ensaio</b>	<b>Cd</b>		<b>Pb</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$c_{w,i}$ (mg/L)	200	2000	200	2000
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$2.77 \times 10^{-7}$		$2,73 \times 10^{-7}$	
$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	$3.78 \times 10^{-5}$		$4.96 \times 10^{-6}$	
$c_{s,máx}$ (mg/g)	3,80		6,35	
$c_{s,e}$ (mg/g)	0,68	3,40	0,7897	6,1142
$t_e$ (dias)	11,75	7,46	8,07	15,31
<b>Erro (mín. quadrados)</b>	0,1915	7,6785	0,9766	4,3756

A partir do Quadro 4.2 e de acordo com as definições do modelo, tem-se que os valores de constante de adsorção “ $k_a$ ” obtidos para ambos os metais foram semelhantes, o que indica um nível de reatividade equivalente para ambos os conjuntos solo-contaminante. Já no que diz respeito aos valores obtidos para a constante de dessorção “ $k_d$ ”, observa-se que os resultados experimentais relativos ao nitrato de cádmio resultaram em um valor maior quando comparado ao nitrato de chumbo. Sendo assim, pode-se inferir que o conjunto solo-contaminante para o metal cádmio apresenta mais facilidade em liberar o contaminante adsorvido pelo solo para a solução.

No que diz respeito à capacidade máxima de adsorção do solo, representada por “ $c_{s,máx}$ ”, tem-se que o solo utilizado no experimento tem uma maior capacidade para o nitrato de chumbo, quando comparado ao nitrato de cádmio. Isto pode estar associado aos valores de constante de dessorção “ $k_d$ ” obtidos para os casos analisados, uma vez que o fato do conjunto solo-contaminante apresentar mais facilidade em se separar pode resultar em uma menor capacidade máxima de adsorção.

No geral, ao observar os valores obtidos para o tempo de equilíbrio “ $t_e$ ”, pôde-se notar que, para todos os casos este assumiu o valor de dias. Analisando os metais separadamente, tem-se que o valor obtido para o nitrato de cádmio foi maior para o caso em que a concentração inicial era menor e menor para uma concentração inicial maior. Por outro lado, para o nitrato de chumbo, o tempo de equilíbrio foi menor para a concentração inicial de 200 mg/L e maior para a concentração inicial de 2000 mg/L. Sendo assim, não foi observada uma relação muito clara entre os parâmetros “ $c_{w,i}$ ” e “ $t_e$ ”, sendo necessária uma

análise mais direcionada no sentido de alcançar uma melhor compreensão de seus comportamentos.

Já quanto ao erro, pode-se notar que, no geral, o caso do nitrato de cádmio apresentou maior discrepância, o que também pôde ser observado ao analisar os gráficos da seção 4.3.1. O motivo pelo qual isto ocorreu não é claro, podendo ter sido causado por algum ajuste experimental ou mesmo resultado de alguma característica peculiar do conjunto solo-contaminante. A partir da metodologia deste trabalho não foi possível identificar a causa da discrepância observada.

Além disso, é possível perceber que o parâmetro " $c_{s,e}$ " apresentou o comportamento esperado de acordo com as análises paramétricas apresentadas na seção 4.2.2.4. Ou seja, tem-se que, para um aumento na concentração inicial em solução " $c_{w,i}$ ", observa-se um aumento na concentração de contaminante adsorvido pelo solo no estado de equilíbrio " $c_{s,e}$ ".

## 5. CONCLUSÃO

Embora a utilização de modelos que consideram o processo de adsorção no estado de equilíbrio como se fosse um processo imediato e totalmente reversível seja aceitável para diversas aplicações, o estudo da cinética pode fornecer melhores resultados para solos tropicais. Sendo assim, o estudo dos mecanismos que governam a cinética é de grande importância para o cenário brasileiro, uma vez que há bastante ocorrência de solos lateríticos.

O presente trabalho se propôs a adaptar o modelo cinético não linear proposto por Azizian (2004) ao contexto da geotecnia, analisar a influência de seus parâmetros, obter expressões para tempo de equilíbrio e fator de retardo e ajustar o modelo para dados de um ensaio. De forma geral, pode-se dizer que os objetivos foram alcançados. No entanto, o ajuste referente ao metal Cádmio não foi satisfatório, o que é possível notar ao observar os gráficos que representam o ajuste (Figura 4.17 e Figura 4.18).

Na literatura, é possível obter informações acerca do transporte de contaminantes no solo e os mecanismos envolvidos no fenômeno. No entanto, no que diz respeito ao fenômeno da adsorção, não é comum a utilização de modelos cinéticos. Neste sentido, esse trabalho se coloca como uma contribuição para uma melhor compreensão do comportamento de modelos cinéticos.

O comportamento do modelo no que diz respeito à influência de seus parâmetros se provou consistente uma vez que apresentou sentido físico coerente com o significado de cada parâmetro. Além disso, para o contaminante de Chumbo, o modelo forneceu um ajuste satisfatório. Isto possibilitou o cálculo de parâmetros como tempo de equilíbrio e concentração de contaminante no solo no equilíbrio a partir dos parâmetros obtidos no ajuste.

Sendo assim, pode-se concluir que o modelo pode ser utilizado na análise da adsorção de contaminantes no solo. No entanto, há a necessidade de realização e análise de mais ensaios como uma forma de desenvolver um modelo de ajuste mais preciso bem como obter um banco de dados no que diz respeito aos parâmetros associados ao modelo para outros conjuntos solo-contaminante.

Neste contexto, propõe-se a realização de ensaios utilizando diferentes solos lateríticos. Para cada solo, é interessante que sejam analisados os comportamentos cinéticos para cinco valores de concentração inicial em solução “ $c_{w,i}$ ”. Quanto aos contaminantes utilizados, é importante a caracterização da cinética para diferentes metais, uma vez que estes são responsáveis por grande parte da contaminação no solo. Por fim, sugere-se que sejam feitos ensaios para diferentes tamanhos de amostras de solo e contaminante, ou seja, diferentes valores de “ $R_{mv}$ ”.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZIZIAN, S. (2004). **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis**. Journal of Colloid and Interface Science 276 (2004), p. 47-52.

BOSCOV, M. E. G. (2008). **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos.

CAVALCANTE, A. L. B. (2017) **Modelagem Unidimensional do Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**. Universidade de Brasília. (Notas de aula)

CONCIANI, R. (2016). **Estudo Comparativo da Mobilidade de Contaminantes Inorgânicos em Solos Laterítico e Não Laterítico**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86 p.

VEGA, B. J. J. (2016). **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 123 p.

FETTER, C.W. (1993). **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan.

HEMSI, P. S.; BOSCOV, M. E. G.; SHACKELFORD, C. D. (2002). Points of zero charge and adsorption for a Brazilian residual soil. In: International Congress on Environmental Geotechnics, 4, Rio de Janeiro. **Proceedings**. Lisse: A.A. Balkema, 2002. v. 1. p. 105-111.

ROWE, R. K. (1995). **Leachate characteristics for MSW landfills**. University of Western Ontario, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering Science.

United States Environmental Protection Agency – USEPA. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. (1992), Washington. 99p.

VEGA, B. J. J. (2016) **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 123 p.

ZANON, T. V. B. (2014) **Avaliação da contaminação de um solo laterítico por lixiviado de aterro sanitário através de ensaios de laboratório e análise de dados de campo**. Dissertação de Mestrado. EPUSP, São Paulo, 101 p.

## Anexo A – Resultados experimentais de Vega (2016)

Tabela A.1 – Valores do ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$  mg/L).

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b><math>c_w</math> (mg/L)</b>	<b><math>c_s</math> (mg/g)</b>
5 min	19,9955	179,4	0,0824
5 min	20,0029	163,4	0,1464
5 min	20,0008	167,5	0,1300
10 min	20,0043	148,5	0,2060
10 min	19,9958	160,5	0,1580
10 min	19,9974	159,2	0,1632
15 min	19,9969	163,4	0,1464
15 min	19,9959	159,6	0,1616
15 min	19,9973	156,5	0,1740
30 min	19,9957	159,3	0,1628
30 min	19,9999	172,4	0,1104
30 min	19,9983	152,1	0,1916
2 h	19,9956	156,7	0,1732
2 h	20,0032	156,3	0,1748
2 h	19,9994	136,1	0,2556
4 h	19,9958	151,1	0,1956
4 h	19,9986	157,0	0,1720
4 h	19,9981	158,3	0,1668
8 h	19,9979	150,7	0,1972
8 h	20,0011	145,0	0,2200
8 h	19,9955	157,0	0,1720
24 h	20,0005	121,0	0,3160
24 h	19,9986	132,0	0,2720
24 h	19,9989	129,8	0,2808
4 dias	19,9972	80,7	0,4773
4 dias	19,9975	91,2	0,4353
4 dias	20,0010	86,6	0,4536
1 sem	19,9993	61,8	0,5528
1 sem	20,0032	62,9	0,5483
1 sem	19,9966	60,3	0,5589
2 sem	20,0008	43,2	0,6272
2 sem	19,9983	40,8	0,6369
2 sem	19,9957	40,0	0,6401
3 sem	20,0033	50,1	0,5995
3 sem	20,0006	46,7	0,6132
3 sem	20,0021	48,4	0,6063
1 mês	19,9959	29,6	0,6817
1 mês	20,0005	29,8	0,6808
1 mês	20,0032	30,0	0,6799

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
2 meses	19,9500	16,1	0,7374
2 meses	19,9489	14,6	0,7435
2 meses	19,9489	14,5	0,7439
3 meses	19,9485	12,0	0,7539
3 meses	19,9499	11,7	0,7551
3 meses	19,9499	12,5	0,7519
6 meses	19,9982	9,9	0,7605
6 meses	19,9986	9,2	0,7633
6 meses	19,9959	9,4	0,7626

*Tabela A.2 – Valores do ensaio 2 – Cd (c<sub>w,i</sub> = 2000 mg/L).*

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
30 min	20,0038	2007,4	-0,0296
30 min	20,0043	1989,4	0,0424
30 min	20,0037	2021,8	-0,0872
2 h	19,9995	1873,8	0,5048
2 h	19,9974	1621,7	1,5134
2 h	20,0030	1990,7	0,0372
4 h	20,0033	1859,8	0,5607
4 h	20,0011	1794,6	0,8216
4 h	20,0034	1842,7	0,6291
8 h	19,9963	1804,5	0,7821
8 h	20,0020	1798,4	0,8063
8 h	19,9980	1815,2	0,7393
24 h	19,9960	1764,4	0,9426
24 h	19,9977	1893,6	0,4256
24 h	20,0010	1913,8	0,3448
3 dias	20,0024	1566,6	1,7334
3 dias	20,0038	1678,8	1,2846
3 dias	20,0021	1595,2	1,6190
1 sem	20,0024	1601,4	1,5942
1 sem	20,0043	1512,4	1,9500
1 sem	20,0019	1572,0	1,7118
2 sem	19,9993	1453,8	2,1849
2 sem	20,0037	1457,2	2,1708
2 sem	19,9968	1451,6	2,1940
1 mês	19,9993	1432,0	2,2721
1 mês	19,9970	1474,8	2,1011

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
1 mês	19,9967	1451,6	2,1940
2 meses	20,0041	1444,0	2,2235
2 meses	20,0009	1441,2	2,2351
2 meses	20,0042	1409,2	2,3627

*Tabela A.3 – Valores do ensaio 3 – Pb (c<sub>w,i</sub> = 200 mg/L).*

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
5 min	19,9948	100,5	0,3981
5 min	19,9954	106,5	0,3741
5 min	20,0048	97,0	0,4119
10 min	19,9982	102,5	0,3900
10 min	19,9967	92,5	0,4301
10 min	19,9958	96,9	0,4125
15 min	20,0043	101,7	0,3931
15 min	19,9956	104,5	0,3821
15 min	20,0026	103,8	0,3847
30 min	19,9964	65,7	0,5373
30 min	19,9981	85,6	0,4576
30 min	20,0006	110,5	0,3580
2 h	19,9961	92,9	0,4285
2 h	20,0033	104,5	0,3819
2 h	20,0032	114,2	0,3431
4 h	20,0032	97,1	0,4115
4 h	29,9996	84,3	0,3085
4 h	29,9972	105,4	0,2523
8 h	19,9975	80,9	0,4765
8 h	20,0033	96,7	0,4131
8 h	20,0006	96,5	0,4140
24 h	19,9966	46,5	0,6141
24 h	20,0038	45,2	0,6191
24 h	20,0024	60,6	0,5575
4 dias	20,0029	22,6	0,7095
4 dias	20,0014	22,6	0,7096
4 dias	20,0006	27,4	0,6904
1 sem	20,0006	10,6	0,7576
1 sem	19,9998	13,9	0,7444
1 sem	20,0040	10,3	0,7586
2 sem	20,0038	4,2	0,7831
2 sem	19,9985	3,7	0,7853

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
2 sem	20,0012	3,1	0,7876
3 sem	20,0013	1,6	0,7935
3 sem	20,0012	1,7	0,7932
3 sem	20,0012	1,5	0,7940
1 mês	19,9959	1,6	0,7938
1 mês	20,0020	0,8	0,7967
1 mês	20,0025	1,8	0,7927
2 meses	19,9503	0,1	0,8016
2 meses	19,9502	0,2	0,8012
2 meses	19,9491	0,2	0,8012
1 mês	19,9485	12,0	0,7539
1 mês	19,9499	11,7	0,7551
1 mês	19,9499	12,5	0,7519
2 meses	19,9982	9,9	0,7605
2 meses	19,9986	9,2	0,7633
2 meses	19,9959	9,4	0,7626

*Tabela A.4 – Valores do ensaio 4 – Pb (c<sub>w,i</sub> = 2000 mg/L).*

<b>Tempo de contato</b>	<b>M (g)</b>	<b>c<sub>w</sub> (g)</b>	<b>c<sub>s</sub> (mg/g)</b>
30 min	20,0021	1607,8	1,5686
30 min	20,0001	1706,2	1,1752
30 min	20,0001	1755,6	0,9776
2 h	19,9974	1640,9	1,4366
2 h	20,0038	1682,7	1,2690
2 h	20,0036	1624,0	1,5037
4 h	19,9955	1558,2	1,7676
4 h	20,0030	1602,6	1,5894
4 h	19,9994	1616,8	1,5328
8 h	20,0033	1598,6	1,6053
8 h	20,0014	1449,4	2,2022
8 h	19,9982	1481,6	2,0738
24 h	19,9991	1332,2	2,6713
24 h	19,9952	1320,2	2,7199
24 h	19,9994	1295,0	2,8201
3 dias	20,0007	981,0	4,0759
3 dias	20,0039	1005,6	3,9768
3 dias	20,0025	1007,8	3,9683
1 sem	20,0034	683,8	5,2639
1 sem	20,0039	715,6	5,1366
1 sem	20,0027	698,4	5,2057

<i>Tempo de contato</i>	<i>M (g)</i>	<i>c<sub>w</sub> (g)</i>	<i>c<sub>s</sub> (mg/g)</i>
<i>2 sem</i>	<i>20,0040</i>	<i>555,2</i>	<i>5,7780</i>
<i>2 sem</i>	<i>20,0016</i>	<i>465,8</i>	<i>6,1363</i>
<i>2 sem</i>	<i>19,9968</i>	<i>502,4</i>	<i>5,9914</i>
<i>1 mês</i>	<i>20,0000</i>	<i>396,4</i>	<i>6,4144</i>
<i>1 mês</i>	<i>20,0010</i>	<i>442,6</i>	<i>6,2293</i>
<i>1 mês</i>	<i>20,0047</i>	<i>445,6</i>	<i>6,2161</i>
<i>2 meses</i>	<i>20,0016</i>	<i>404,5</i>	<i>6,3815</i>
<i>2 meses</i>	<i>20,0042</i>	<i>409,8</i>	<i>6,3595</i>
<i>2 meses</i>	<i>19,9964</i>	<i>416,7</i>	<i>6,3343</i>

## Anexo B – Valores utilizados na retroanálise

*Tabela B.1 – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 1 – Cd ( $c_{w,i} = 200$  mg/L).*

<b>Tempo de contato</b>	<b>cw (mg/L)</b>	<b>cs (mg/g)</b>
5 min	170,1000	0,1196
10 min	156,0667	0,1757
15 min	159,8333	0,1607
30 min	161,2667	0,1550
2 h	149,7000	0,2012
4 h	155,4667	0,1782
8 h	150,9000	0,1964
24 h	127,6000	0,2896
4 dias	86,1667	0,4554
1 sem	61,6667	0,5533
2 sem	41,3333	0,6347
3 sem	48,4000	0,6063
1 mês	29,8000	0,6808
2 meses	15,0667	0,7416
3 meses	12,0667	0,7536
6 meses	9,5000	0,7621

*Tabela B.2 – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 2 – Cd ( $c_{w,i} = 2000$  mg/L).*

<b>Tempo de contato</b>	<b>cw (mg/L)</b>	<b>cs (mg/g)</b>
30 min	2006,2000	assumido "0"
2 h	1828,7333	0,6851
4 h	1832,3667	0,6705
8 h	1806,0333	0,7759
24 h	1857,2667	0,5710
3 dias	1613,5333	1,5457
1 sem	1561,9333	1,7520
2 sem	1454,2000	2,1832
1 mês	1452,8000	2,1891
2 meses	1431,4667	2,2738

**Tabela B.3** – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 3 – Pb ( $c_{w,i} = 200$  mg/L).

<b>Tempo de contato</b>	<b><math>c_w</math> (mg/L)</b>	<b><math>c_s</math> (mg/g)</b>
5 min	101,3333	0,3947
10 min	97,3000	0,4109
15 min	103,3333	0,3866
30 min	87,2667	0,4510
2 h	103,8667	0,3845
4 h	95,6000	0,3241
8 h	91,3667	0,4345
24 h	50,7667	0,5969
4 dias	24,2000	0,7031
1 sem	11,6000	0,7535
2 sem	3,6667	0,7853
3 sem	1,6000	0,7936
1 mês	1,4000	0,7944
2 meses	0,1667	0,8013

**Tabela B.4** – Valores utilizados para o ajuste do ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$  mg/L).

<b>Tempo de contato</b>	<b><math>c_w</math> (mg/L)</b>	<b><math>c_s</math> (mg/g)</b>
30 min	1689,8667	1,2405
2 h	1649,2000	1,4031
4 h	1592,5333	1,6299
8 h	1509,8667	1,9605
24 h	1315,8000	2,7371
3 dias	998,1333	4,0070
1 sem	699,2667	5,2021
2 sem	507,8000	5,9686
1 mês	428,2000	6,2866
2 meses	410,3333	6,3584