

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

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLO
LATERÍTICO**

TAIS AVELAR GUIMARÃES

ORIENTADOR: PROF. LUIS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, D.Sc.
COORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUIS BRASIL CAVALCANTE, D.Sc.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA

BRASÍLIA / DF: FEVEREIRO / 2020

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

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SORÇÃO DE METAIS EM SOLO
LATERÍTICO**

TAIS AVELAR GUIMARÃES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

**PROF. LUIS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, D.Sc. (UnB)
(ORIENTADOR)**

**PROF. ANDRÉ LUIS BRASIL CAVALCANTE, D.Sc. (UnB)
(COORIENTADOR)**

**PROFA. MICHÉLE DAL TOÉ CASAGRANDE, D.Sc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)**

**PROFA. MARIA EUGÊNIA GIMENEZ BOSCOV, D.Sc. (EP-USP)
(EXAMINADOR EXTERNO)**

DATA: BRASÍLIA/DF, 28 do FEVEREIRO do 2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

GUIMARÃES, TAIS AVELAR;

Estudo da cinética de sorção de metais em solo laterítico. [Distrito Federal] 2020.

xv - 83p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2020)

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

- | | |
|-----------------------|--------------------------------|
| 1. Cinética de Sorção | 2. Solo Laterítico |
| 3. Geotecnia | 4. Transporte de Contaminantes |
| I. ENC/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GUIMARÃES, T. A. (2020). **Estudo da cinética de sorção de metais em solo laterítico.** Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-xxx/20, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 83 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: TAIS AVELAR GUIMARÃES

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: **Estudo da cinética de sorção de metais em solo laterítico**

GRAU / ANO: Mestre / 2020.

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

Tais Avelar Guimarães
SHIS QI 27, Conj. 7, Casa 4, Lago Sul
71.675-070 – Brasília/DF – Brasil

AGRADECIMENTOS

Agradeço, inicialmente, a minha família por todo o apoio, incentivo e amor nesta e em todas etapas e desafios da minha vida. Em especial, a minha mãe, meu porto seguro.

Ao meu orientador, professor Luis, pela orientação prestativa e interessada e pela confiança em meu trabalho. Suas contribuições, paciência e calma foram cruciais para a conclusão deste trabalho. Muito obrigada.

Ao meu coorientador, professor André, por mais uma vez aceitar participar da minha jornada acadêmica. Obrigada por todas as orientações, conselhos, paciência e por se fazer presente nos momentos em que mais precisei. O senhor também foi fundamental neste trabalho.

Aos amigos e colegas do Geofluxo, que têm sido inspiração ao longo dos anos de pesquisa, por todas as trocas de conhecimento e contribuições.

A professora Cristina Brandão, pela disponibilização do equipamento para execução dos ensaios. Ao laboratório de Geoquímica, em especial o professor Jeremie Garnier e os técnicos Fernando e Myller, por me permitirem utilizar o espaço e equipamentos essenciais para a pesquisa.

Aos técnicos do laboratório de geotecnia, Rogério e Saimo, pela disponibilidade e ajuda na realização de algumas etapas deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à CEB Geração S/A e CEB Lajeado S/A inseridas no projeto RAAESA e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal (FAP/DF) pelo financiamento das atividades de pesquisa.

Por fim, não posso deixar de agradecer a todos meus amigos, que de perto ou a distância, ofereceram seus ombros e ouvidos para os choros e desabafos. Muito obrigada por todo o carinho e apoio, que me ajudaram a não desistir.

RESUMO

Nas últimas décadas, a sorção vem sendo bastante estudada, como método de atenuação de contaminação. O estudo deste fenômeno tem grande importância tecnológica, sendo que sua aplicação na indústria pode ser útil para diversos setores. Na Geotecnia Ambiental, a sorção pode ser empregada na previsão de plumas de contaminação, bem como em projetos de camadas impermeabilizantes de aterros sanitários, barreiras de contenção de contaminação, dentre outros métodos de remediação. Usualmente, este mecanismo é analisado de forma pontual, ou seja, apenas no estado de equilíbrio, desconsiderando, assim, seu comportamento ao longo do tempo. No entanto, tem sido observado que o estudo da cinética de sorção pode ajudar na interpretação de dados experimentais e análises em campo, principalmente em solos tropicais. O presente trabalho propõe o estudo da sorção de metais em solo laterítico, considerando o processo ao longo do tempo. Para isso, inicialmente, são apresentados conceitos tidos como básicos neste tema, incluindo teoria da cinética de sorção e efeitos da mesma no transporte de contaminantes. Em seguida, foram realizados ensaios de sorção tipo BET, em diferentes tempos de reação, com soluções monoespécie de cromo e magnésio e solo laterítico coletado em Brasília, DF. Os tempos de contato escolhidos variaram de 30 minutos a 120 dias e, as concentrações iniciais, entre 200 e 2000 mg/L. Por fim, ajustou-se o modelo cinético de adsorção, proposto por Alcântara *et al.*, em 2019, aos dados experimentais. Os resultados obtidos para o magnésio se mostraram um tanto dispersos, não sendo possível, por essa razão, entender o comportamento da cinética de sorção do mesmo, no solo estudado. Os resultados dos ensaios com o cromo, por sua vez, seguiram a tendência esperada para este tipo de análise. Apesar disso, não foi possível observar o equilíbrio da reação em 120 dias de ensaio. A modelagem foi feita apenas para os dados de cromo, notou-se que o modelo se ajusta melhor aos tempos de ensaio menores, descrevendo um equilíbrio, em tempos maiores, que, na realidade, não ocorreu. Acredita-se que tal modelo se ajustaria melhor a dados em que o equilíbrio possa ser observado. Por fim, concluiu-se que seria necessária a realização do ensaio para tempos ainda maiores, para se verificar o equilíbrio das reações.

ABSTRACT

In the last few decades, sorption has been extensively studied as a method of contaminant attenuation. The study of this phenomenon has great technological importance, and its application can be useful to several sectors in the industry. In Environmental Geotechnics, sorption can be relevant when predicting contaminant clouds, as well as in the design of composite liners, contamination barriers, among other remediation methods. Sorption mechanisms are usually analyzed in equilibrium states, disregarding its behavior over time. However, it has been observed that the study of sorption kinetics may improve experimental data interpretation and help field analysis, especially in tropical soils. This thesis proposes the evaluation of metal sorption in lateritic soil, considering the process over time. Initially, this study presents concepts considered relevant to the theme, including the theory of sorption kinetics and its effects on contaminant transport. Then, Batch sorption tests were performed, at different reaction times, using monocomponent solutions of chromium and magnesium and a lateritic soil collected in Brasília, DF. The reaction times varied from 30 minutes to 120 days and, the initial concentrations, between 200 and 2000 mg / L. Finally, the kinetic model of adsorption, proposed by Alcântara *et al.*, in 2019, was adjusted to fit the experimental data. The results obtained for magnesium showed a slight dispersion, and, thus, it was not possible to understand its sorption kinetics behavior in the studied soil. On the other hand, the results for chromium followed the expected trend for this type of analysis. Even so, the equilibrium was not reached in 120 days of testing. The modeling part of the thesis was done using, solely, the chromium data. It was observed that the model fits better the experimental data at shorter test times, and it described an equilibrium which, in reality, did not occur. It is believed that this model would be better suited to data in which equilibrium can be observed. Finally, it was concluded that it would be necessary more tests, at even longer reaction times, in order to verify the equilibrium.

SUMÁRIO

Capítulo	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA.....	1
1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO.....	3
1.2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. CONTAMINAÇÃO DO SOLO.....	5
2.1.1. METAIS.....	7
2.2. FLUXO DE CONTAMINANTES.....	9
2.2.1. SORÇÃO.....	12
2.2.2. EFEITOS DA SORÇÃO NO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	18
2.3. CINÉTICA DE SORÇÃO.....	21
2.4. MODELO CINÉTICO NÃO LINEAR DE ADSORÇÃO.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. MATERIAIS.....	27
3.1.1. SOLO.....	27
3.1.2. SOLUÇÕES CONTAMINANTES.....	28
3.2. MÉTODOS.....	30
3.2.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
3.2.2. ENSAIOS BET (<i>BATCH EQUILIBRIUM TEST</i>) MODIFICADO.....	31
3.2.3. MODELAGEM.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
4.2. ENSAIO TIPO BET.....	38
4.2.1. SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE MAGNÉSIO.....	38
4.2.2. SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CROMO.....	43

4.3.	MODELAGEM.....	50
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
5.1.	CONCLUSÕES.....	62
5.2.	SUGESTÕES A TRABALHOS FUTUROS.....	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
	APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO BET.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 2.1 – Variação da composição química de percolados em locais de disposição de RSU. Fonte: Modificado de SANTOS <i>et al.</i> (1998).....	8
Tabela 3.1: Massa e porcentagem dos elementos do Cloreto de Cromo ($\text{CrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	29
Tabela 3.2: Massa e porcentagem dos elementos do Cloreto de Magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	29
Tabela 3.3: Valores de diluição de cada amostra para leitura no espectrômetro.....	30
Tabela 3.4: Descrição das séries de ensaio tipo BET.....	32
Tabela 4.1: Valores obtidos nos ensaios tipo BET, utilizados na modelagem.....	51
Tabela 4.2: Valores obtidos na etapa 2 e valores médios (e de desvio padrão) de k_a , k_d e c_{smax}	58
Tabela A.1 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -1.....	72
Tabela A.2 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -1.....	73
Tabela A.3 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -2.....	74
Tabela A.4 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -2.....	75
Tabela A.5 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -3.....	76
Tabela A.6 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -3.....	77
Tabela A.7 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -1.....	78
Tabela A.8 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -1.....	79
Tabela A.9 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -2.....	80
Tabela A.10 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -2.....	81
Tabela A.11 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -3.....	82
Tabela A.12 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -3.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1: Esquema ilustrativo dos mecanismos associados ao transporte de contaminantes em meios porosos. Fonte: Modificado de THOMÉ & KNOP (2006).....	10
Figura 2.2: Esquemática da influência do processo de dispersão hidrodinâmica sobre o fluxo de contaminantes. Fonte: VARGAS (2001) <i>apud</i> SOUSA (2004).....	11
Figura 2.3: Mecanismos de dispersão mecânica relacionados a: (a) rugosidade da superfície do grão; (b) heterogeneidade do solo; (c) tortuosidade. Fonte: (a) e (b) FREEZE & CHERRY (1979) e (c) FETTER (1993) – <i>apud</i> SOUSA (2004).....	12
Figura 2.4: Modelos de isothermas de sorção. Fonte: Modificado de BOSCOV (2008).....	15
Figura 2.5: Efeito da sorção em uma pluma de contaminação. Fonte: Modificado de PICKENS & LENNOX (1976).....	20
Figura 2.6: Efeito da sorção no transporte de contaminantes. Fonte: Modificado de FETTER (1999).....	20
Figura 2.7: Representação esquemática da adsorção em função do tempo. no transporte de contaminantes. Fonte: HÁERIFAR E AZIZIAN (2012).....	22
Figura 3.1: Campo experimental do PPG/UnB. Fonte: Google Earth.....	28
Figura 3.2: Agitador horizontal de bandeja.....	34
Figura 3.3: Efeitos da segunda filtração.....	34
Figura 3.4: Espectrômetro ICP-OES (Agilent Technologies – modelo 5110).....	35
Figura 4.1: Curva granulométrica com e sem defloculante.....	37
Figura 4.2: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-1.....	39
Figura 4.3: Sorção de magnésio para a série Mg-1.....	40
Figura 4.4: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-2.....	41
Figura 4.5: Sorção de magnésio para a série Mg-2.....	41
Figura 4.6: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-3.....	42
Figura 4.7: Sorção de magnésio para a série Mg-3.....	42
Figura 4.8: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-1.....	44
Figura 4.9: Sorção de cromo para a série Cr-1.....	45

Figura 4.10: Sorção de cromo por massa seca de solo para a série Cr-1.....	45
Figura 4.11: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-2.....	46
Figura 4.12: Sorção de cromo para a série Cr-2.....	47
Figura 4.13: Sorção do cromo por massa seca de solo para a série Cr-2.....	47
Figura 4.14: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-3.....	48
Figura 4.15: Sorção de cromo para a série Cr-3.....	49
Figura 4.16: Sorção de cromo por massa seca de solo para a série Cr-3.....	50
Figura 4.17: Ajuste simultâneo do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019) aos dados das séries Cr-1, Cr-2 e Cr-3.....	51
Figura 4.18: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-1.....	52
Figura 4.19: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-2.....	52
Figura 4.20: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-3.....	53
Figura 4.21: Ajuste do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019) aos dados obtidos para a série Cr- 1.....	54
Figura 4.22: Ajuste do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019) aos dados obtidos para a série Cr- 2.....	54
Figura 4.23: Ajuste do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019) aos dados obtidos para a série Cr- 3.....	54
Figura 4.24: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-1.....	55
Figura 4.25: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-2.....	56
Figura 4.26: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-3.....	56
Figura 4.27: Resultado da segunda etapa do ajuste do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019).....	57
Figura 4.28: Curvas feitas com valores médios dos parâmetros obtidos na etapa 2 da modelagem.....	58

Figura 4.29: Curvas feitas com valores médios dos parâmetros obtidos para Cr-1 e Cr-2 na etapa 2 da modelagem.....	59
Figura 4.30: Ajuste simultâneo do modelo de Alcântara <i>et al.</i> (2019) aos dados das séries Cr-1 e Cr-2, para dados até 2 meses.....	59
Figura 4.31: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 3), para a série Cr-1.....	60
Figura 4.32: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 3), para a série Cr-2.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$^{\circ}\text{C}$	Graus celsius
$\%m_{\text{cation}}$	Porcentagem de massa do cátion no sal
A	Massa de solo úmido a ser usada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	American Society for Testing and Materials
b'	Constante de Langmuir relacionada à energia de ligação existente na sorção
BET	Batch Equilibrium Test
c_d	Concentração desejada
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
cm	Centímetro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cr^{+3}	Íon cromo trivalente
Cr-1	Nomenclatura dada para a série de ensaios com cromo na concentração 200 mg/L
Cr-2	Nomenclatura dada para a série de ensaios com cromo na concentração 500 mg/L
Cr-3	Nomenclatura dada para a série de ensaios com cromo na concentração 2000 mg/L
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cromo III hexahidratado
c_s	Massa de soluto sorvido por unidade de massa de solo
$c_{s,\text{max}}$	Quantidade máxima de contaminante adsorvida por unidade de massa de solo
CTC	Capacidade de troca catiônica
c_w	Concentração de equilíbrio da solução
$c_{w,i}$	Concentração inicial
D_h	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica
EPA	Environmental Protection Agency
g	Gramas
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry

k_a	Constante de adsorção
k_d	Constante de dessorção
K_d	Coefficiente de distribuição
K_f	Coefficiente de partição de Freundlich
kN/m^3	Kilonewton por metro cúbico
K_p	Coefficiente de partição
[L]	Unidade de comprimento
[M]	Unidade de massa
m_f	Coefficiente exponencial de Freundlich
Mg	Magnésio
Mg^{+2}	Íon magnésio
Mg-1	Nomenclatura dada para a série de ensaios com magnésio na concentração 200 mg/L
Mg-2	Nomenclatura dada para a série de ensaios com magnésio na concentração 500 mg/L
Mg-3	Nomenclatura dada para a série de ensaios com magnésio na concentração 2000 mg/L
$MgCl_2.6H_2O$	Cloreto de magnésio hexahidratado
mg/g	Miligramas por grama
mg/L	Miligramas por litro
min	minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetro
m_s	Massa de solo seco desejada
M_{sal}	Massa de sal necessária
n	Porosidade
NBR	Norma Técnica
PCZ	Potencial de carga zero
PFO	Pseudo-primeira-ordem
PSO	Pseudo-segunda-ordem
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos

R	Fator de retardo
R_d	Fator de retardo linear
R_F	Fator de retardo de Freundlich
R_L	Fator de retardo de Langmuir
R_{mv}	Razão entre massa da amostra de solo e o volume da solução contaminada
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SLU	Serviço de Limpeza Urbana
S_m	Capacidade máxima de sorção
t	Variável de tempo
t_e	Tempo de equilíbrio
[T]	Unidade de tempo
w	Umidade
v_{px}	Velocidade de percolação unidimensional
ρ_d	Massa específica aparente seca

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, introdutório, são apresentados a motivação da presente pesquisa bem como seus objetivos, geral e específicos. Além disso, descreve-se a estrutura da dissertação.

1.1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Com a revolução tecnológica e o crescimento econômico e populacional em centros urbanos ocorreram alterações nos modelos de produção e consumo, bem como no estilo de vida nas cidades. Consequentemente, houve um aumento, tanto em quantidade como em diversidade, na produção de resíduos, que passaram a ter em sua composição elementos que oferecem riscos não só à saúde humana, mas, também, ao meio ambiente (GOUVEIA, 2012). Estes riscos se tornam ainda maiores quando tais resíduos são dispostos em locais não apropriados, seja devido à irresponsabilidade dos indivíduos ou por falta de gestão pública adequada, resultando, inevitavelmente, na contaminação de solos e/ou águas superficiais e subterrâneas.

Faz-se necessário conhecer os fatores que influenciam o transporte dos contaminantes – como as suas propriedades e as condições físicas, químicas e ambientais – de maneira que seja possível estimar as consequências da contaminação, como, por exemplo, a área afetada e o avanço da pluma de contaminação, e as técnicas de remediação mais apropriadas para cada situação (COSTA, 2002).

Jesus (2004) aponta que os processos de transporte de contaminantes em solos ocorrem de forma lenta e, muitas vezes, sem impactos imediatos, mas, em longo prazo, os efeitos podem ser sérios e até mesmo irreversíveis. Tais processos podem ser tanto físicos como bio-físico-químicos, podendo, muitas vezes, ocorrer simultaneamente.

De acordo com Sousa (2004), dentre os físicos, podem ser destacados os mecanismos de advecção e dispersão hidrodinâmica (difusão molecular e dispersão mecânica), os quais descrevem a migração do contaminante através dos vazios do solo, sendo que o primeiro retrata o transporte do soluto com o fluxo da água, enquanto o segundo é responsável pelo espalhamento e diluição da pluma de contaminação.

Os processos bio-físico-químicos, por sua vez, dizem respeito à interação solo-contaminante, incluindo reações químicas, biológicas, interações físicas e até decaimento radioativo, os quais estão relacionados ganhos ou perdas de massa de soluto (PAZ, 2015). Estes processos, segundo Bourg (1993 *apud* SALOMONS, 1995), descrevem a capacidade do solo

em atenuar metais potencialmente tóxicos. Boscov (2008) aponta que os mecanismos de sorção em solos tem sido estudada intensivamente nos últimos 30 anos, sendo geralmente relacionada a argilominerais – minerais classificados como aluminossilicatos com estrutura cristalina formada por pacotes de folhas ou camadas sobrepostas.

A sorção atua no retardamento da frente de contaminação, uma vez que a quantidade de soluto dissolvido na solução diminui à medida que parte do mesmo é sorvida nos grãos do solo (VEGA, 2016). Assim, um solo com alta capacidade de sorção seria interessante em cenários onde *liners* de solo são utilizados para reter contaminantes como, por exemplo, camadas impermeabilizantes de aterros sanitários ou barreiras de contenção de contaminação, e assim proteger o lençol freático e aquíferos que possam existir na região próxima à fonte de contaminação.

Nas últimas décadas, o uso de métodos sorsivos vem ganhando bastante destaque como um processo de separação e purificação (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Desde o início do século, este mecanismo tem sido objeto de interesse de diversos cientistas, tendo importância tecnológica e aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1998; DABROWSKI, 2001; MCKAY, 1996). Um exemplo disso é sua aplicação em tratamentos de águas e águas residuárias, sendo considerado um dos processos mais eficientes na redução dos níveis de compostos tóxicos dos efluentes (MOREIRA, 2008).

A capacidade de sorção de um solo para uma dada substância química é usualmente determinada por meio de ensaios tipo equilíbrio em lote (“*Batch Equilibrium Test*” ou BET). A metodologia básica e mais comumente utilizada deste ensaio consiste em agitar uma solução contaminante de interesse, por um tempo determinado, com uma certa quantidade de solo, variando as concentrações do contaminante (SILVEIRA, 2014). Este tempo é especificado em norma (EPA, 1992 e ASTM, 2016) e corresponde ao tempo de equilíbrio da reação.

Assim, este ensaio analisa pontualmente a capacidade de sorção de um solo, não analisando, porém, a taxa de sorção, ou seja, o comportamento deste mecanismo ao longo do tempo. Yin *et al.* (1997) apontam que as reações de retenção de contaminantes em solo, na maioria dos casos, são mais dependentes do tempo do que de processos de equilíbrio instantâneos. Portanto, o conhecimento da taxa de sorção se faz necessário de modo a se prever o transporte de contaminantes em solos e promover estratégias de remediação de solos mais eficientes.

Além disso, LaGrega *et al.*(1994) apontam que muitos contaminantes têm tempos de equilíbrio de sorção de dias, semanas e até anos, o que contradiz o recomendado pela ASTM (2016), que pressupõe que o tempo de equilíbrio é atingido em 24h.

No que tange a quantificação da sorção, os modelos amplamente utilizados são baseados em situações de equilíbrio, lineares e não-lineares. Fetter (1999) destaca que os modelos não lineares se aproximam mais da realidade, uma vez que apresentam valores mais próximos dos obtidos experimentalmente. Como a taxa de sorção é um fator importante no entendimento do fenômeno em estudo, a busca por modelos que a representem se torna essencial. Em vista disso, Alcântara *et al.* (2019) desenvolveram um modelo não linear, o qual quantifica a adsorção – um dos mecanismos que descrevem a sorção –, bem como o tempo de equilíbrio e fator de retardo, baseado no conceito de cinética de adsorção.

A determinação da sorção no estado de equilíbrio, apesar de ser aceita e realizada mundialmente, não condiz com a realidade do fenômeno, principalmente quando se trata de solos tropicais – os quais dominam grande parte do território brasileiro (VEGA, 2016). Por essa razão, a presente pesquisa propõe a realização de ensaios BET modificados, de forma a analisar o mecanismo de sorção transiente, enfatizando a importância em se conhecer a taxa de sorção de um solo. Além disso, será realizada o ajuste do modelo cinético de Alcântara *et al.* (2019) aos resultados obtidos experimentalmente.

1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

1.2.1. OBJETIVO GERAL

Tendo como base contribuir para a otimização de projetos de remediação que utilizam *liners* de solo como material de contenção de contaminação, o presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a cinética de sorção de metais em um solo laterítico.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho tem como objetivos específicos:

- Executar ensaios BET modificados, fazendo a análise temporal do fenômeno, com tempo máximo de duração de 4 meses, utilizando monossoluções de Cromo e Magnésio em três concentrações diferentes;
- Plotar as curvas de cinética de sorção para cada metal no solo laterítico;

- Aplicar o modelo de Alcântara *et al.* (2019), de cinética de sorção não linear, aos dados experimentais.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos e 1 apêndice. No primeiro capítulo, contextualiza-se o problema que motivou a realização desta pesquisa e apresentam-se os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 retrata a revisão bibliográfica, descrevendo os fundamentos teóricos estudados e considerados relevantes para a dissertação, tais como: contaminação de solos, metais e transporte de contaminantes. Dentro dos mecanismos de transporte, levando em consideração os objetivos deste trabalho, foram abordados, ainda, conceitos envolvendo o mecanismo de sorção e, em especial a cinética deste fenômeno. Além disso, detalhou-se o modelo cinético proposto por Alcântara *et al.* (2019).

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia adotada na presente pesquisa. Então, são detalhados os materiais utilizados, solo e soluções contaminantes, bem como os procedimentos para realização do ensaio e ajuste do modelo.

No quarto capítulo são discutidos os resultados obtidos, iniciando com os provenientes da caracterização e, posteriormente, os do principal ensaio da pesquisa e os de sua implementação do modelo.

O Capítulo 5 sintetiza as conclusões da presente pesquisa, juntamente com algumas sugestões para pesquisas futuras.

Por fim, ao final desta dissertação, são apresentados as referências bibliográficas e o anexo. Neste estão os dados complementares dos ensaios.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos envolvidos na contaminação de solos, abrangendo as características dos contaminantes em estudo, bem como os mecanismos físico-químicos que influenciam no transporte em meios porosos.

Considerando os objetivos do trabalho, os processos compreendidos na cinética de sorção terão maior enfoque. Além disso, será discutido o modelo de cinética de adsorção não linear proposto por Alcântara *et al.* (2019), suas premissas e formulações adotadas.

2.1. CONTAMINAÇÃO DO SOLO

A legislação brasileira, através da Lei nº 6.938 (BRASIL, 1981), conceitua poluição como sendo:

“a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.”

Assim, entende-se que uma substância pode ser considerada poluente quando sua concentração em dado ambiente é capaz de gerar danos à saúde humana, sociedade e/ou ao próprio ambiente. Por outro lado, não existe um consenso no meio científico quanto ao conceito de contaminante, sendo por vezes tratado como sinônimo de poluente (PAZ, 2015).

Em geral, a contaminação de solos ocorre devido a atividades antrópicas, sejam estas intencionais ou não. Práticas agrícolas, mineração, lixões, ausência de saneamento básico, derramamentos acidentais, vazamentos em tanques e dutos são exemplos de situações e atividades com potencial para alterar as características do meio (FETTER, 1999).

Em Geotecnia Ambiental, tem-se preocupado muito com a contaminação proveniente de resíduos, uma vez que o entendimento da interação entre percolado e solo deveria ser uma das bases em projetos de aterros sanitários e de recuperação de unidades irregulares. Além disso, o projeto de Lei nº 2.289 (BRASIL, 2015), que altera o art. 54 da Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010) – Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) – estabeleceu que os municípios da

União têm até 2021 para implantar uma disposição final ambientalmente adequada de rejeitos, visando a erradicação de lixões e aterros controlados. Segundo dados da Abrelpe (2018), 3001 municípios ainda fazem uso de unidades irregulares para disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) coletados. Estas unidades – lixões e aterros controlados – não possuem nenhum tipo de impermeabilização de fundo nem coleta de chorume e, por muitas vezes, permanecem sem cobertura superficial por longos períodos de tempo, quando existe alguma (KOIDE & BERNARDES, 1998).

Por mais de 50 anos, a capital do país teve como destino final o Aterro Controlado do Jockey Club, até seu encerramento em janeiro de 2018 (SLU, 2018). O também conhecido como Lixão da Estrutural foi considerado o segundo maior lixão do planeta pela Associação Internacional de Resíduos Sólidos (ISWA) – apenas atrás do de Jakarta, na Indonésia – (SLU, 2018) e o maior lixão da América Latina (GHOSH, 2016). Vinte anos antes de seu fechamento, Koide & Bernardes (1998) já demonstravam preocupação quanto à contaminação dos recursos hídricos na região próxima ao lixão.

Uma das principais preocupações quando se trata de contaminação de solos é a possível contaminação de águas subterrâneas, por consequência. Apesar dos aquíferos estarem mais protegidos contra a contaminação, quando comparados com águas superficiais, eles têm uma dificuldade maior para retornar ao seu estado original (BOSCOV, 2008). Isto se dá em razão da baixa velocidade de fluxo, característica de águas subterrâneas.

BoscoV (2008) ressalta, ainda, que a detecção de contaminação neste meio é dificultada pela heterogeneidade característica de sistemas subsuperficiais. Com isso, a contaminação de aquíferos se torna um problema de longo prazo. Em 1972, nos Estados Unidos, por exemplo, 13 pessoas ficaram doentes devido a envenenamento com arsênio, após a contaminação de um poço de água. Aparentemente, na década de 30, utilizava-se veneno para gafanhoto contendo arsênio e este foi enterrado na região. Foi verificado que, enquanto no poço a concentração do contaminante era de 21 mg/L, na fração líquida do solo esta era de até 12.000 mg/L (FETTER, 1999). Oliveira *et al.* (2010) apontam que alguns mecanismos atuantes no movimento de contaminantes em meios porosos, apesar de lentos, podem fazer com que substâncias químicas atinjam grandes distâncias, mesmo com baixa velocidade de fluxo.

A legislação brasileira conta com algumas normas no que tange a contaminação de solos e águas subterrâneas e áreas relacionadas. São elas:

- Resolução CONAMA nº 420 (CONAMA, 2009), a qual “dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas”;
- Resolução CONAMA nº 396 (CONAMA, 2008), que “dispõe sobre a classificação de diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências”;
- Resolução CONAMA nº 375 (CONAMA, 2006), a qual “define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências”;
- Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

2.1.1. METAIS

Os metais são elementos de ocorrência natural em sistemas ambientais, tais como água, solo, sedimentos, rochas e organismos. De acordo com Salomons (1995), os metais são, ainda, elementos básicos para o desenvolvimento da sociedade atual. Assim, ao se tratar de contaminação por inorgânicos, geralmente se foca neste tipo de contaminante, principalmente os potencialmente tóxicos (SILVA, 2013).

O movimento e a retenção de metais no solo resultam de interações complexas com a fase sólida – orgânica e inorgânica (BRADY, 1989). Nascentes (2006) aponta que em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e com baixo teor de matéria orgânica e de argila, a mobilidade dos metais é alta. Por outro lado, em solos em que esta mobilidade é limitada, alguns metais podem ter seu transporte facilitado quando há competição com outros metais que tenham preferência na sorção.

Como dito anteriormente, a disposição de resíduos é considerada uma das principais fontes em estudos de contaminação de solos. De acordo com Øygard *et al.* (2004), a mistura composta de plástico, metal e outros materiais orgânicos produzem um chorume rico em metais pesados. Estes, em determinadas concentrações, podem oferecer riscos à saúde humana, sendo seu potencial de dano agravado quando sua quantidade excede a capacidade de retenção máxima do solo, facilitando sua lixiviação (NASCENTES, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta intervalos de concentração dos elementos químicos que compõem percolados em áreas de disposição de RSU, encontrados na literatura.

Tabela 2.1 – Variação da composição química de percolados em locais de disposição de RSU. Fonte: Modificado de SANTOS *et al.* (1998).

Elementos	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Cálcio	3 – 2500	-	-	-	41,4 – 80,4
Ferro	ND – 4000	200 – 5500	1,14 – 3,25	153	4,9 – 9,89
Magnésio	4 – 780	3 – 15600	35 – 63	1507	17,5 – 36,2
Amônia	ND – 1200	0,1 – 2000	594 – 1610	-	955
Alumínio	ND – 85	-	-	-	0,265 – 0,779
Zinco	ND – 731	0,6 – 220	0,24 – 2,55	50	0,064 – 0,168
Manganês	ND – 400	0,6 – 41	0,05 – 0,24	25	0,058 – 0,130
Fósforo Total	ND – 234	0,1 – 150	2,72 – 14,1	-	1,304 – 3,336
Bário	ND – 12,5	-	-	-	0,058 – 0,267
Níquel	ND – 7,5	0,2 – 79	0,07 – 0,18	74	0,153 – 0,248
Nitrato	ND – 250	0,1 – 45	0,06 – 0,31	-	120
Cromo	ND – 5,6	0,02 – 18	0,03 – 0,15	16	0,04 – 0,05
Cobre	ND – 9	0,1 – 9	<0,05	25	0,014 – 0,036
Cádmio	ND – 0,4	0 – 0,375	<0,01	9	0,027 – 0,039

Concentrações em mg/L.

OBS: (1) Variações de acordo com Bagchi (1990); (2) Variações segundo EPA (1989); (3) Aterro de Junk Bay, China – Chu *et al.* (1994); (4) Aterro de Gramacho, RJ – Barbosa (1994); (5) Aterro do Jockey Club, DF.

Considerando os diferentes metais que compõem os percolados provenientes de RSU, são feitas, a seguir, algumas considerações sobre o cromo e o magnésio (metais estes que a proposta do presente estudo está vinculada):

- Cromo: É um metal acinzentado e resistente à corrosão. Suas formas mais estáveis são no estado tri (III) e hexavalente (VI). Em geral, o cromo (VI) tem uma mobilidade maior que o cromo (III) em aquíferos (FETTER, 1999). Henderson (1994) investigou a contaminação de um aquífero com cromo e constatou que de 95 a 99% do cromo sorvido estava na forma trivalente. Este metal é comumente utilizado na indústria, como, por exemplo, no tratamento de

couro, fabricação de tintas e pigmentos, preservante de madeira e galvanoplastia (CETESB, 2012). Pode causar ulcerações crônicas na pele e perfurações no septo nasal, por ser corrosivo (SILVEIRA, 2014). O cromo hexavalente é considerado uma substância carcinogênica (BARROS, 2001 *apud* NASCENTES, 2006), além de ser capaz de penetrar a membrana celular, podendo interagir com constituintes da célula – inclusive material genético. Sua ingestão, em altas doses, pode resultar em falência renal aguda, caracterizada por sangue na urina e perda de proteínas.

- Magnésio: possui coloração prateada, perdendo seu brilho quando exposto ao ar. Considera-se que seu comportamento geoquímico se aproxima ao do cálcio, no entanto, o magnésio forma sais mais solúveis e difíceis de precipitar (SHUQAIR, 2002). Tem papel importante na estrutura do corpo humano, sendo encontrado no esqueleto, principalmente (60%), além dos músculos e outras células (SHILS, 1997). Na indústria, é empregado em ligas metálicas, pirotecnia e baterias (FETTER, 1999). O excesso de magnésio no organismo pode causar hipermagnésia, cujos sintomas variam de acordo com o nível do metal. Inicialmente, os sintomas consistem em náusea e diarreia, podendo evoluir para hipoventilação, diminuição de reflexos, fraqueza muscular, hipotensão, paralisia respiratória e parada cardíaca (INSTITUTE OF MEDICINE, FOOD AND NUTRITION BOARD, 1997).

2.2. FLUXO DE CONTAMINANTES

Compreende-se que a interação solo-contaminante é bastante complexa, uma vez que engloba não só o transporte do solvente no qual o soluto está dissolvido, mas, também, mecanismos físicos, químicos e biológicos – os quais ocorrem, na maioria das vezes, simultaneamente. De acordo com Freeze & Cherry (1979), processos físicos, tais como a advecção e a dispersão hidrodinâmica, controlam, por exemplo, o deslocamento do fluxo através de um volume elementar. Já as perdas ou ganhos de massa de soluto num dado elemento podem ocorrer devido a decaimento radioativo ou a reações químicas e bioquímicas. A Figura 2.1 apresenta os mecanismos associados à migração de substâncias contaminantes no solo.

A advecção é usualmente definida como o mecanismo de transporte responsável pela migração do soluto (contaminante) devido ao fluxo de água no meio (FREEZE & CHERRY,

1979). Este fluxo ocorre em razão do gradiente de carga hidráulica total que age sobre o solvente (água). Assim, o contaminante se move em uma velocidade igual ao fluxo da água, sem que haja qualquer alteração na concentração da solução (SOUSA, 2004).

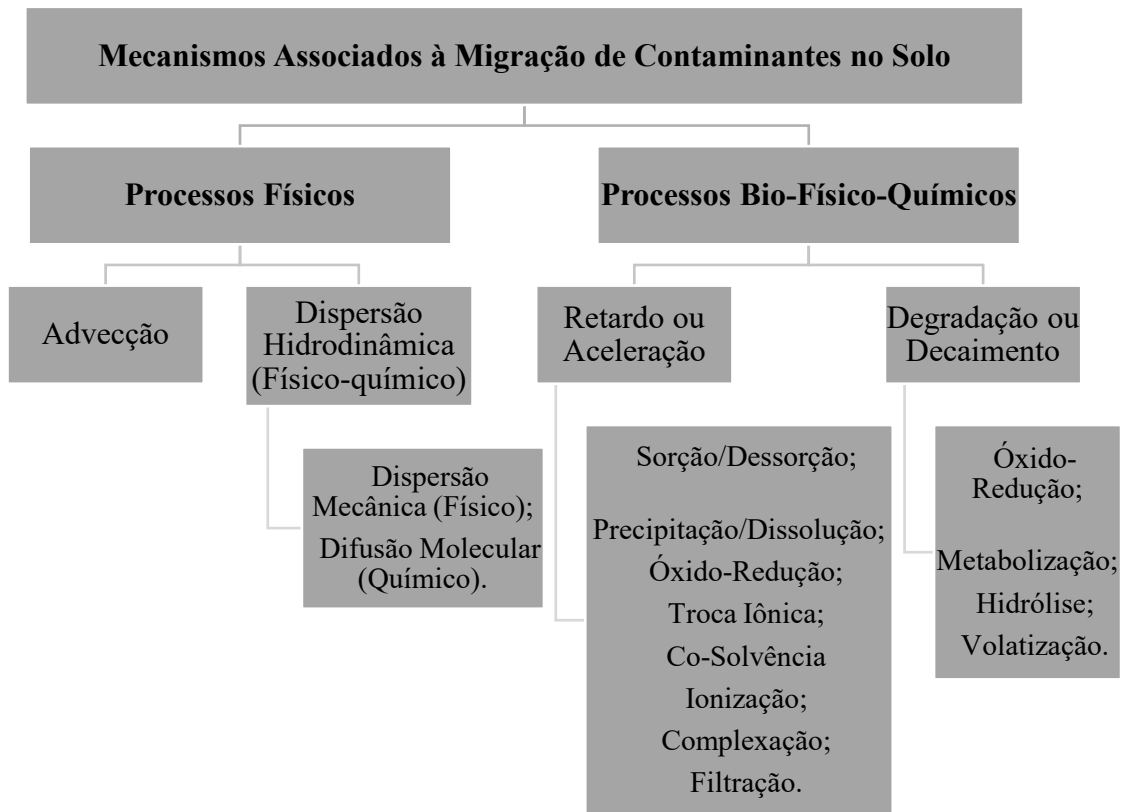


Figura 2.1: Esquema ilustrativo dos mecanismos associados ao transporte de contaminantes em meios porosos. Fonte: Modificado de THOMÉ & KNOP (2006).

Desta maneira, considerando apenas o transporte advectivo, a relação da concentração ao longo do tempo mostraria um deslocamento da pluma contaminante em formato de bloco, uma vez que a concentração é considerada constante neste processo. No entanto, em situações reais, observa-se uma crescente diluição e espalhamento da pluma, onde parte da concentração de soluto se desloca a uma velocidade maior que o fluxo de água. Este espalhamento se dá em virtude da ocorrência da dispersão hidrodinâmica, mecanismo físico-químico, a qual, segundo Freeze & Cherry (1979), é resultado da influência dos mecanismos de dispersão mecânica e difusão molecular. A Figura 2.2 evidencia os fatos descritos.

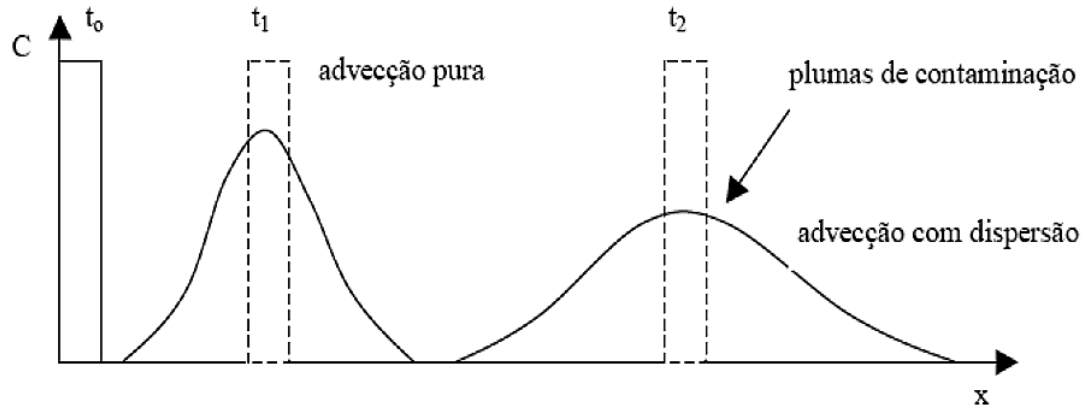


Figura 2.2: Esquemática da influência do processo de dispersão hidrodinâmica sobre o fluxo de contaminantes. Fonte: DEMUELENAERE (2004).

De acordo com Sousa (2004), a dispersão mecânica é responsável pela diluição e mistura do contaminante, enquanto o espalhamento da pluma de contaminação é consequência da difusão molecular.

Freeze & Cherry (1979) apontam três mecanismos que promovem a mistura mecânica, em escala microscópica:

- (a) O primeiro tem relação com a rugosidade da superfície das paredes dos canais, a qual promove diferentes velocidades em diferentes pontos através do poro;
- (b) O segundo remete a heterogeneidade do solo, que é a causa das diferenças nos tamanhos dos canais de fluxo, resultando em diferentes velocidades de fluido em massa para cada canal.
- (c) O terceiro processo está relacionado a tortuosidade, ramificação e interferência dos canais de poros, provocando a mudança de direção do fluxo.

A Figura 2.3 ilustra os processos de dispersão mecânica citados anteriormente.

A difusão molecular, por sua vez, ocorre em virtude de uma diferença de concentração do soluto no meio, independentemente da existência, ou não, de movimento (FETTER, 1999), sendo que o deslocamento do fluido acontece de uma região de maior concentração para uma de menor concentração.

A depender da velocidade do fluido, um processo terá mais influência no transporte do que o outro. Segundo Freeze & Cherry (1979), para velocidades baixas, a difusão molecular contribui mais para a dispersão hidrodinâmica e para altas velocidades, o mecanismo dominante é a mistura mecânica.

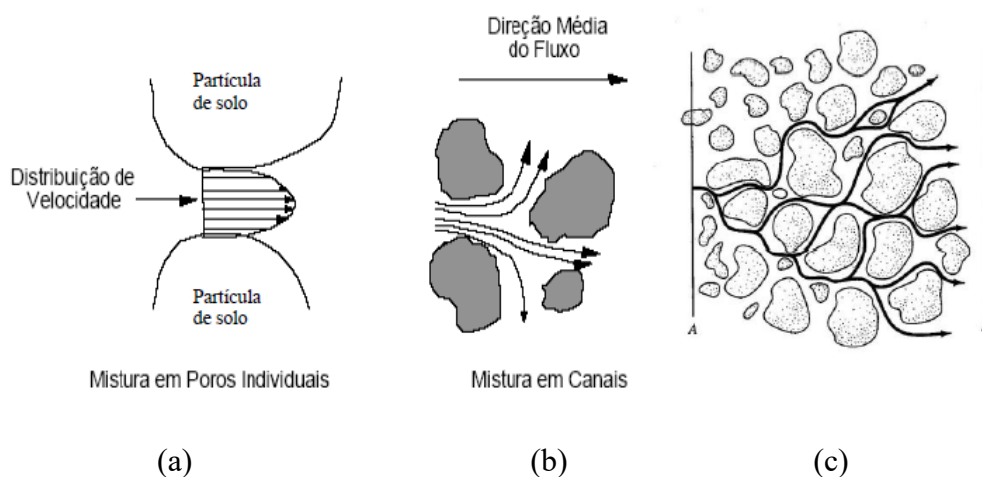


Figura 2.3: Mecanismos de dispersão mecânica relacionados a: (a) rugosidade da superfície do grão; (b) heterogeneidade do solo; (c) tortuosidade. Fonte: (a) e (b) FREEZE & CHERRY (1979) e (c) FETTER (1993).

Concomitantemente, os processos bio-físico-químicos acontecem, ora retardando, ora acelerando este transporte. Considerando os objetivos do presente trabalho, serão descritos com maior detalhe, no próximo Item, os mecanismos envolvidos na sorção, bem como sua formulação matemática usual.

2.2.1. SORÇÃO

Dentre os mecanismos de interação solo-contaminante causadores do retardamento da contaminação, o mecanismo que é comumente considerado responsável pela remoção de soluto de um fluido contido no solo é denominado sorção. De acordo com diversos autores (BOSCOV, 2008; FETTER, 1999; MITCHELL, 1991 e RITTER, 1994 *apud* NASCENTES, 2006), sorção inclui processos de adsorção, sorção química, absorção e troca iônica. A adsorção refere-se à adesão do soluto presente em uma solução aquosa à superfície sólida de um adsorvente (BOSCOV, 2008; CALVET, 1989; FETTER, 1999; LAGREGA *et al.*, 1994; NASCIMENTO *et al.*, 2014; THOMÉ & KNOP, 2006). Troca iônica é definida por Fetter (1999) como sendo a adsorção de cátions à superfície de argilominerais, por meio de forças eletrostáticas. Este autor ainda aponta que a troca aniônica é possível em superfícies carregadas positivamente, em óxidos de ferro ou alumínio e em partículas fragmentadas de argilominerais. Absorção ocorre quando as partículas do meio são porosas e o soluto pode adentrá-las e sorver-se à superfície

interior dos poros. Por fim, sorção química é a incorporação do soluto a um sedimento, solo ou superfície de rocha por consequência de uma reação química.

Gurjão (2005) destaca a reação de adsorção-dessorção, considerada uma das mais relevantes nos problemas geotécnicos decorrentes da disposição de resíduos, visto que o contaminante acaba sendo retido na superfície dos grãos do solo. Nascimento *et al.* (2014) apontam que, como o acúmulo dos componentes adsorvidos se dá sobre uma superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por essa razão, os adsorventes são, em geral, sólidos com partículas porosas e de pequenas dimensões, como o solo (RUTHVEN, 1984).

Assim, a adsorção, que pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção), resulta em um retardo da pluma de contaminação. Segundo Gurjão (2005), a diferença entre a adsorção química e a física está relacionada ao tipo de ligação química envolvida e sua correspondente energia de ligação. Na adsorção química, a ligação entre solo e contaminante é dada por ligações covalentes – o que forma novos compostos –, enquanto que, na adsorção física, as interações que comandam a ligação solo-contaminante são relativamente fracas e atribuídas às ligações tipo dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e forças eletrostáticas.

Nascimento *et al.* (2014) apontam que, apesar destes dois tipos de adsorção possuírem conceitos distintos, eles não são completamente independentes. Adamson (1990) salienta que a diferenciação entre uma espécie física ou quimicamente adsorvida não é muito clara, visto que muitos dos princípios da adsorção física são aplicáveis a ambos tipos de adsorção. Em geral, a quimissorção é considerada altamente específica, podendo ocorrer apenas em sítios ativos (localizada) no adsorvente. Ressalta-se que nem todas as superfícies sólidas possuem tais locais capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Por outro lado, a fisissorção é tida como inespecífica, não localizada – ocorre em qualquer superfície adsorvente – (NASCIMENTO *et al.*, 2014) e, além disso, permite que várias camadas de moléculas adsorvidas existam (GOMIDES, 1980 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em geral, a adsorção química é considerada um processo lento e a adsorção física, um processo rápido. No entanto, a adsorção química pode ser rápida, se a energia de ativação for nula ou pequena, e a física pode ser lenta, caso esteja envolvida com a ocupação de um meio poroso. Dessa forma, Nascimento *et al.* (2014) salientam que a análise de velocidades de adsorção não é um bom critério para a diferenciação desses tipos de adsorção.

Quando o soluto é liberado das partículas do solo para o fluido intersticial, ou seja, quando acontece o inverso do descrito anteriormente, diz-se que ocorreu a dessorção do soluto (BOSCOV, 2008). O grau de ocorrência deste fenômeno, segundo Passos *et al.* (2013), é reflexo da reversibilidade do processo de adsorção.

Nascentes (2006) evidencia que a adsorção em solos ocorre especialmente em argilominerais, uma vez que estes apresentam um desbalanceamento de cargas elétricas em virtude de substituições iônicas no retículo cristalino. Este desbalanceamento é equilibrado por um acúmulo de íons de carga oposta na superfície da partícula, sendo a composição desta “nuvem” de íons variável. No caso dos argilominerais, a superfície das partículas, denominadas colóides, possui carga elétrica negativa, atraindo íons de carga elétrica positiva e moléculas polares (como as de água). Esta composição – superfície da partícula de argila, íons positivamente carregados e moléculas de água orientadas – é a chamada camada dupla difusa.

BoscoV (2008) intitula o fenômeno anteriormente descrito como adsorção iônica e cita alguns fatores que influenciam esta adsorção. Estes são: valência, raio do íon hidratado, concentração, afinidade e tipo de argilomineral. A adsorção ocorre preferencialmente para íons de maior valência, enquanto que íons de menor raio hidratado são mais facilmente adsorvidos e dificilmente dessorvidos. Entretanto, no caso da presença de um íon em alta concentração, este poderá ter preferência na adsorção, podendo até substituir um íon de maior valência. Quanto ao tipo de solo, alguns argilominerais possuem somente a superfície externa, enquanto outros possuem superfícies adicionais, o que aumenta a intensidade de adsorção – visto que esta é um fenômeno de superfície e, portanto, proporcional à área superficial disponível. Alguns íons, no entanto, não seguem as observações anteriores, uma vez que são adsorvidos especificamente. Além disso, Nascimento *et al.* (2014) apontam também a temperatura, pH e o potencial de carga zero (PZC) como fatores influenciadores da adsorção.

De acordo com Fetter (1999), a sorção pode ser obtida experimentalmente, misturando alíquotas de solução, em diferentes concentrações, com o meio poroso e, então, determinando a quantidade de soluto removido da solução. A EPA (1992) e a ASTM (2016) apresentam os procedimentos para este ensaio, denominado de ensaio BET (*Batch Equilibrium Test*), bem como recomendações de parâmetros e fatores que influenciam o mesmo.

A partir do momento em que ocorre um equilíbrio dinâmico entre a concentração de soluto remanescente na solução e a concentração deste na superfície sólida, tem-se uma distribuição definida de soluto entre a fase líquida e sólida (BOSCOV, 2008).

Matematicamente, a sorção é expressa por meio de isothermas de sorção, as quais relacionam a massa de soluto sorvido por unidade de massa de solo (c_s) e a concentração de equilíbrio da solução (c_w), à temperatura constante. Esta massa de soluto sorvido, por sua vez, é dada pela variação da concentração de soluto na solução depois da adsorção vezes o volume de solução da amostra pela massa de adsorvente (ADAMSON, 1990).

Dos diversos modelos de adsorção em solo existentes, Rowe *et al.* (1995) destacam três isothermas, por sua aplicabilidade e aproximação razoável da realidade: linear, de Freundlich e de Langmuir. A Figura 2.4 ilustra estas isothermas.

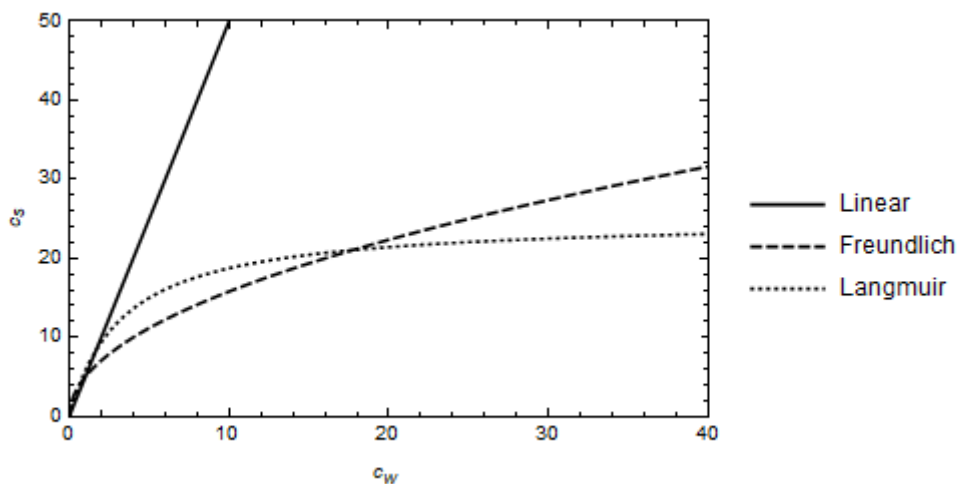


Figura 2.4: Modelos de isothermas de sorção. Fonte: Modificado de BOSCOV (2008).

O modelo linear é tido como a representação da situação mais simples do mecanismo de sorção. Ele descreve uma relação de proporcionalidade direta entre a variação na concentração sorvida pela partícula sólida e a variação na concentração de equilíbrio da espécie química. De acordo com Rowe *et al.* (1995), é razoável considerar esta relação como uma aproximação para baixas concentrações de contaminantes. Segundo Karickhoff *et al.* (1979) *apud* Johnson *et al.* (1989), valores de concentração abaixo de 10^{-5} molar ou menores que a metade da solubilidade do soluto, a relação entre o soluto sorvido e o soluto dissolvido pode ser considerada linear. A isoterma linear pode ser descrita matematicamente pela equação:

$$c_s = K_d \cdot c_w \quad (2.1)$$

onde,

c_s = massa de contaminante sorvido dividido por unidade de massa de solo seco [M/M];

c_w = concentração de soluto na solução em equilíbrio [M.L⁻³];

K_d = coeficiente de distribuição [L³.M⁻¹].

O coeficiente de distribuição (K_d) representa o coeficiente angular da reta e assume valores constantes e iguais à inclinação da isoterma linear. O que diferencia o modelo linear de uma situação real é o fato de que o modelo pressupõe um aumento indefinido da massa sorvida com o aumento da concentração de equilíbrio. Na realidade, a taxa de retenção de soluto no solo atinge um limite, depois de certo tempo, visto que a capacidade de sorção do solo tende a reduzir com o aumento da quantidade de soluto sorvido. Apesar disso, é possível encontrar na literatura valores de coeficientes de distribuição para diferentes solos e contaminantes, uma vez que o modelo de isoterma linear é simples e amplamente utilizado (FETTER, 1999).

Segundo Jesus (2004), para casos em que a sorção linear não é aplicável, ou seja, quando a isoterma de sorção não apresenta comportamento linear, a relação entre a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto na solução pode ser representada por um coeficiente de partição (K_p). Este coeficiente depende da concentração de equilíbrio, sendo seu valor correspondente à tangente à isoterma em questão, para um dado valor de c_w (SHACKELFORD, 1993). Ambos coeficientes – de distribuição e de partição – podem ser utilizados na determinação do fator de retardo (JESUS, 2004). As isotermas mais comumente utilizadas para representação da adsorção não-linear são a isoterma de Freundlich e a isoterma de Langmuir (Fig. 2.4).

A isoterma de Freundlich oferece a vantagem de considerar que a taxa de sorção diminui progressivamente com o aumento da concentração de equilíbrio e é dada pela equação:

$$c_s = K_f \cdot c_w^{m_f} \quad (2.2)$$

onde,

K_f = coeficiente de partição de Freundlich, o qual é constante e obtido empiricamente [L³.M⁻¹];

m_f = coeficiente exponencial de Freundlich, o qual é adimensional, constante e obtido empiricamente.

Analisando a Eq. (2.2), pode-se notar quando m_f assume valor igual a 1, tal equação assume a forma da equação que descreve a isoterma de sorção linear (Eq. (2.1)), indicando que esta é um caso particular da isoterma de Freundlich. Então, assim como no caso da isoterma linear, a isoterma de Freundlich não leva em consideração o limite para o mecanismo de sorção, sendo que, quando os valores de concentração de equilíbrio são muito altos, a quantidade de massa sorvida tende ao infinito. Por esta razão, esta isoterma também limita-se a casos de baixa concentração de soluto.

A Eq. (2.2) pode ser linearizada, com o intuito de determinar os valores dos coeficientes K_f e m_f , como:

$$\log c_s = \log K_f + m_f \cdot \log c_w \quad (2.3)$$

Ao plotar a expressão acima em um gráfico, o resultado será uma reta com inclinação m_f , a qual interceptará o eixo y no valor de $\log K_f$ (FETTER, 1999).

A isoterma de Langmuir, por outro lado, parte da premissa que o solo possui um número de espaços, para que o soluto seja sorvido, finito e que, uma vez que estes espaços estiverem preenchidos, as partículas sólidas não serão capazes de sorver mais soluto (FETTER, 1999). A expressão matemática que corresponde a esta isoterma é:

$$c_s = \frac{b' \cdot S_m \cdot c_w}{1 + b' \cdot c_w} \quad (2.4)$$

onde,

b' = constante relacionada à energia de ligação existente na sorção [M.L⁻³];

S_m = capacidade máxima de sorção, definida como a massa de soluto sorvido para formar uma camada completa na superfície das partículas sólidas por unidade de massa dos sólidos [M.M⁻¹].

A Eq. (2.4) também pode ser linearizada, sendo expressa por:

$$\frac{1}{c_s} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b' \cdot S_m \cdot c_w} \quad (2.5)$$

A reta, descrita pela Eq. (2.5), tem declividade $1/(b'S_m)$ e intercepta o eixo das ordenadas em $1/S_m$.

Para casos em que a velocidade do fluxo no meio poroso é mais lenta que o processo de sorção, o equilíbrio entre soluto e fase sorvida é passível de ocorrer e o processo pode ser descrito por uma das isotermas de sorção. Se, no entanto, a velocidade for maior que o fenômeno de sorção, o soluto pode não atingir o equilíbrio, fazendo necessária a utilização de um modelo cinético de sorção para descrição da mesma (FERRAZ, 2006). Azizian (2004), por sua vez, salienta que as reações de sorção são processos transientes e, por essa razão, é importante saber a taxa de sorção para avaliação de adsorventes e projeto de obras de contenção de contaminação.

2.2.2. EFEITOS DA SORÇÃO NO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

O mecanismo de sorção resulta em mudanças de concentração, sendo que a transferência de soluto é passível de acontecer de uma fase aquosa para a matriz sólida ou de aquosa para a fase gasosa, considerando a zona não saturada, em meios porosos (FREEZE & CHERRY, 1979). Assim, seu principal efeito, no transporte de contaminantes, é a redução da mobilidade dos solutos.

Este tipo de transporte, em que a substância contaminante é reativa, é também conhecido como transporte de contaminantes não conservativo (VEGA, 2016). No entanto, este engloba não só fenômenos de sorção, mas, também, outras reações que alterem a quantidade de soluto, como decaimento radioativo, biodegradação, etc. Freeze & Cherry (1979) descrevem o fluxo não conservativo, em um volume elementar representativo, considerando a teoria de conservação de massa. Neste contexto, a taxa de variação de massa de soluto no elemento é igual à diferença entre o fluxo de entrada e saída do elemento, somada (ou subtraída) da perda ou ganho de massa de soluto por reações.

Considerando o transporte regido por mecanismos advectivos-dispersivos e que a perda ou ganho de massa se dá devido à sorção, pode-se escrever a expressão, para transporte unidimensional através de solo homogêneo e saturado, em termos diferenciais como:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} - v_{p_x} \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.6)$$

onde,

R = fator de retardo [adimensional];

c_w = concentração de equilíbrio da solução [M.L⁻³];

D_h = coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção “x” [L².T⁻¹];

v_{p_x} = velocidade de percolação unidimensional na direção “x” [M.T⁻¹].

A equação que representa o fator de retardo (R) depende da isoterma adotada no problema. Os fatores de retardo para as isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir, por exemplo, são, respectivamente:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (2.7)$$

$$R_F = 1 + \frac{\rho_d K_f m_f c^{m_f - 1}}{n} \quad (2.8)$$

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{n} \left(\frac{b' S_m}{(1 + b' c_w)^2} \right) \quad (2.9)$$

onde,

n = porosidade [adimensional];

ρ_d = massa específica aparente seca, definida como massa do solo seco sobre o seu volume total [M.L⁻³].

Vega (2016) explana que o papel da advecção e da dispersão hidrodinâmica é transportar o soluto a pontos distantes da fonte de emissão. Enquanto isso, a sorção reduz a velocidade com que o contaminante é transportado, bem como sua massa na solução. Isto é explicitado pela Figura 2.5, a qual retrata a modelagem de cenários de contaminação em campo, obtida por Pickens & Lennox (1976). Estes autores obtiveram estes resultados utilizando elementos finitos na solução da equação de fluxo bidimensional e adotando a isoterma linear como premissa. A unidade de medida adotada pelos autores para K_d foi mL/g. As curvas de nível de concentração de contaminante ilustradas, foram definidas para C/C_0 com valores de 0,9, 0,7, 0,5, 0,3 e 0,1.

Outro exemplo do efeito da adsorção no transporte de contaminantes é apresentado por Fetter (1999), observado em um ensaio de coluna (Figura 2.6). Neste caso, a simulação foi feita utilizando o modelo computacional BIO1D, sendo o fluxo considerado unidimensional e, assim como no exemplo anterior, foi adotada a premissa de sorção linear.

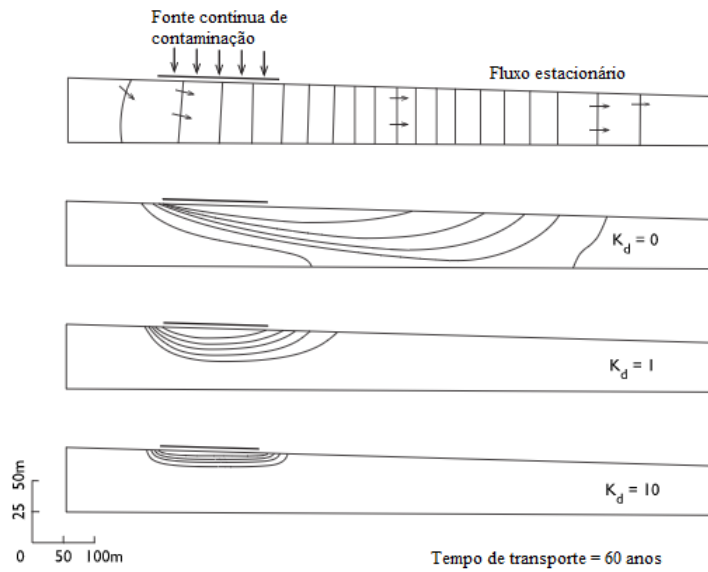


Figura 2.5: Efeito da sorção em uma pluma de contaminação. Fonte: Modificado de PICKENS & LENNOX (1976)

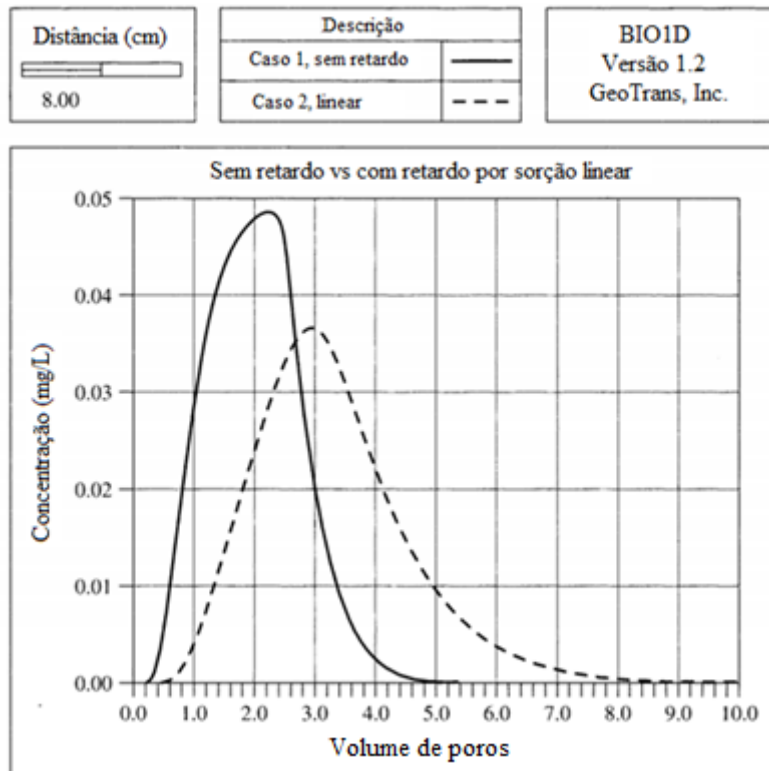


Figura 2.6: Efeito da sorção no transporte de contaminantes. Fonte: Modificado de FETTER (1999).

É visível que quando se considera a sorção (caso 2), a concentração máxima atingida é menor que a do caso 1 (sem adsorção), sendo necessário, ainda, passar um volume de solução maior para que o caso 2 atinja este pico.

Logo, fica claro que os mecanismos de sorção, além de diminuir a quantidade de espécie contaminante dissolvida na solução, também retardam a frente de contaminação. Isto evidencia o fato de solos com alta capacidade de sorção – argilosos, por exemplo – serem recomendados para barreiras de contenção de contaminação e camadas de impermeabilização.

2.3. CINÉTICA DE SORÇÃO

Os chamados modelos de equilíbrio (FETTER, 1999), como, por exemplo, os modelos de sorção citados anteriormente, assumem que o equilíbrio das reações é passível de ser atingido. Assim, estes inferem que o fluxo é suficientemente lento e que a variação na concentração causada pela sorção é muito maior que a variação em razão de qualquer outro fenômeno. No entanto, existem casos em que o equilíbrio não é possível de ser alcançado, sendo, então, mais apropriado o uso de modelos cinéticos.

A cinética de sorção prevê a taxa de remoção de um adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, ou seja, a velocidade que uma massa de soluto em solução é adsorvida na superfície de um adsorvente. De acordo com Calvet (1989), a importância do estudo da cinética de sorção está ligada à obtenção do tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio da reação, dado indispensável para a elaboração de isotermas válidas. Tal parâmetro esboça o comportamento cinético da sorção para determinados adsorvente e concentração inicial de adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Como frisado anteriormente, os fenômenos químicos aqui estudados dependem do tempo. Quando tais fenômenos acontecem em solos, as escalas de tempo para o equilíbrio de cada reação podem ser muito distintas, variando desde segundos – para associação iônica e alguns processos de sorção – ou anos – para dissolução e precipitação mineral (VEGA, 2016). Haerifar & Azizian (2012) ressaltam ainda que, apesar da sorção inicial ser rápida, a velocidade desse processo diminui consideravelmente com o tempo. Isto porque, inicialmente, todos os sítios de sorção na superfície estão vazios e, ao longo do tempo, as moléculas de soluto têm que percorrer caminhos mais longos para serem sorvidas, como pode ser observado na Figura 2.7.

Nesta, (0), (A) e (B) representam os caminhos possíveis para a sorção do adsorvato na superfície da partícula adsorvente. Nascimento *et al.* (2014) citam outros fatores que

influenciam a velocidade de sorção, como: agitação, temperatura, pH, força iônica, concentração inicial de adsorvato e tamanho das partículas.

Na literatura, são definidas, ainda, diferentes etapas para descrever os processos da cinética de sorção. A depender do autor, este número varia. Sparks (2003) retrata o fenômeno em seis passos, para um solo compactado. Já Haerifar & Azizian (2013) o dividem em quatro etapas consecutivas e ressaltam que a taxa de sorção pode ser controlada por qualquer uma destas etapas ou pela combinação de duas, em alguns casos. Boyd *et al.* (1947), por sua vez, definem 5 passos para descrever a cinética de sorção em solo não estruturado. Em suma, as fases em comum para os autores citados são:

- transporte do soluto através da solução até a interface das partículas sorventes;
- difusão intrapartícula, ou seja, nos poros do sorvente;
- reações químicas de adsorção/dessorção na superfície sólida (sítios de troca).

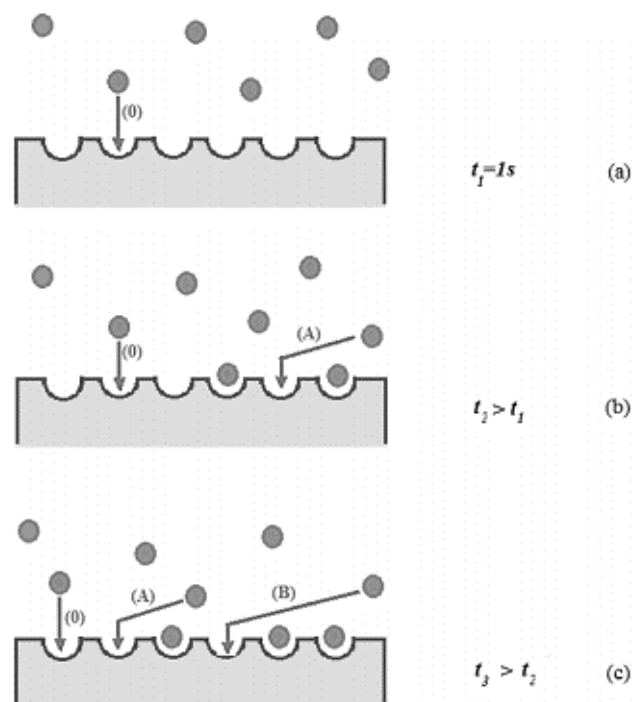


Figura 2.7: Representação esquemática da adsorção em função do tempo. no transporte de contaminantes. Fonte: HÁERIFAR E AZIZIAN (2012).

Diversos modelos cinéticos têm sido utilizados para descrição da taxa de sorção sólido/solução em sistemas tipo batelada. Haerifar & Azizian (2013) relatam que, apesar de existir uma gama de equações capazes de simular a sorção em diferentes sistemas, apenas uma

pequena parcela é utilizada extensivamente. Os modelos cinéticos considerados mais renomados e populares são: de pseudo-primeira-ordem (PFO), de difusão intrapartícula e, especialmente, de pseudo-segunda-ordem (PSO).

Azizian (2004) afirma que os modelos PFO e PSO são utilizados sem se determinar ou especificar as condições do processo. Assim, este autor desenvolveu ambas equações, em seu trabalho, buscando definir condições para o uso de cada modelo, bem como identificar o significado físico de suas constantes (k_1 e k_2). Uma de suas observações foi que a constante (k_1) do PFO tem relação com as constantes de adsorção (k_a) e dessorção (k_d), contrariando o reportado pela literatura, que diz ser um modelo exclusivo de adsorção. Com isso, uma análise de k_1 em várias concentrações iniciais de soluto possibilitaria a determinação das constantes de adsorção e dessorção e, por consequência, da constante de equilíbrio. Quanto ao PSO, Azizian (2004) constatou que este modelo descreve bem os processos de sorção quando a concentração inicial não é muito alta.

Calvet (1989) aponta que a cinética da sorção foi amplamente explorada teoricamente, no entanto há ainda uma grande necessidade de dados experimentais. Bruemmer *et al.* (1988) destacam que a maioria dos estudos sobre este assunto focam na sorção inicial – com baixos tempos de reação –, de apenas algumas horas. Contudo, relatam que diversos autores descobriram que a sorção de metais em algumas superfícies pode continuar aumentando mesmo depois de longos tempos de reação – de várias semanas. Portanto, a análise deste fenômeno de forma transiente é bastante pertinente.

2.4. MODELO CINÉTICO NÃO LINEAR DE ADSORÇÃO

O modelo desenvolvido por Alcântara *et al.* (2019) foi baseado no modelo cinético concebido por Azizian (2004), de modo a se obter as isotermas transiente e no equilíbrio. Alcântara *et al.* (2019) compararam o modelo proposto por Azizian (2004) com o modelo de Langmuir, o que possibilitou aferir um significado físico para a constante b' da Eq. (2.4).

O modelo em estudo, bem como o de Azizian (2004), supõe a mistura de uma determinada massa de solo com uma solução contaminante de volume conhecido, sendo a concentração de tal solução medida no tempo até que o equilíbrio seja estabelecido. Como visto no Item anterior, esta premissa está de acordo com o ensaio de cinética de adsorção preconizado pela EPA (1992), para determinação do tempo de equilíbrio.

As condições iniciais do modelo são que, antes da mistura, o solo não está contaminado e que a concentração inicial da solução é conhecida. O modelo ainda considera o princípio de conservação de massa ao longo do experimento. Além disso, Alcântara *et al.* (2019) apontam que este modelo descreve mecanismos puramente adsorptivos, não contabilizando outros fenômenos de sorção, que acontecem na realidade. A equação obtida por Alcântara *et al.* (2019) para o cálculo da concentração de soluto adsorvido no solo em função do tempo – denominada isoterma de adsorção não linear transiente – é dada por:

$$c_s(t) = \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,max} + A' \cdot \text{Coth}\left(\frac{t \cdot A'}{2}\right)} c_{s,max} \quad (2.9)$$

onde,

$c_s(t)$ = concentração de soluto no solo no tempo [ML⁻³];

$c_{w,i}$ = concentração inicial de soluto na solução [ML⁻³];

$c_{s,max}$ = quantidade máxima de contaminante adsorvida por unidade de massa de solo [M/M];

R_{mv} = razão entre massa da amostra de solo e volume da solução contaminada [ML⁻³];

k_a = constante de adsorção [M⁻¹L³T⁻¹];

k_d = constante de dessorção [T⁻¹].

Além disso, A' é dado por:

$$A' = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,max}) + (k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,max})^2} \quad (2.10)$$

Quanto à concentração de contaminante em solução em função do tempo, tem-se a seguinte expressão:

$$c_w(t) = c_{w,i} - \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i} \cdot R_{mv}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,max} + A' \cdot \text{coth}\left(\frac{t \cdot A'}{2}\right)} \cdot c_{s,max} \quad (2.11)$$

onde,

$c_w(t)$ = concentração de soluto em solução no tempo [ML⁻³].

Alcântara *et al.* (2019), ao comparar ambos modelos de Azizian (2004) e de Lagmuir, notaram que a constante b' da isoterma de Langmuir representa a relação entre as constantes de adsorção e dessorção:

$$b' = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.12)$$

Feitos os rearranjos necessários da Eq. (2.9) e fazendo t tender a infinito, Alcântara *et al.* (2019) definiram uma equação da isoterma do modelo cinético no equilíbrio:

$$c_{s,e} = \frac{2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a \cdot c_{s,\max}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,\max} + A'} \quad (2.13)$$

A partir disso, Alcântara *et al.* (2019) obtiveram equações que permitem o cálculo do tempo de equilíbrio e do fator de retardo R – Eq. (2.14) e Eq. (2.17), respectivamente. Para o desenvolvimento da equação deste último parâmetro, considerou-se que o transporte de contaminante ocorre em apenas uma direção e é regido puramente por fenômenos difusivos em paralelo com processos de adsorção.

$$\frac{1}{C + D \cdot \coth\left(\frac{t_e}{2} \cdot D\right)} - \frac{1}{C + D \cdot \coth\left(\frac{(t_e - 1440)}{2} \cdot D\right)} = \frac{a}{200 \cdot c_{s,\max} \cdot k_a \cdot R_{mv}} \quad (2.14)$$

onde,

$$C = c_{w,i} \cdot k_a + k_d + c_{s,\max} \cdot k_a \cdot R_{mv} ; \quad (2.15)$$

$$D = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - c_{s,\max} \cdot k_a \cdot R_{mv}) + (k_d + c_{s,\max} \cdot k_a \cdot R_{mv})^2} \quad (2.16)$$

O fator de retardo do modelo de Alcântara *et al.* (2019) é dado por:

$$R = 1 + \left(\frac{2 \cdot b'^2 \cdot c_{s,\max} (1 - b' \cdot R_{mv} \cdot c_{s,\max} + b \cdot c_w(x,t) + B)}{B(1 + b'(R_{mv} \cdot c_{s,\max} + c_w(x,t)) + B)^2} \right) \cdot \frac{\rho_d}{n} \quad (2.17)$$

onde,

$$B = \sqrt{(1 + b' \cdot R_{mv} \cdot c_{s,\max})^2 + b \cdot c_w(x,t)(2 - 2 \cdot b' \cdot R_{mv} \cdot c_{s,\max} + b' \cdot c_w(x,t))} \quad (2.18)$$

Por fim, a partir da Eq. (2.17), Alcântara *et al.* (2019) aferiram a equação para o cálculo do coeficiente de distribuição do seu modelo como sendo:

$$K_d = \frac{2 \cdot b'^2 \cdot c_{s,\max} (1 - b' \cdot R_{mv} \cdot c_{s,\max} + b \cdot c_w(x,t) + B)}{B(1 + b'(R_{mv} \cdot c_{s,\max} + c_w(x,t)) + B)^2} \quad (2.19)$$

Alcântara *et al.* (2019) apresentaram o ajuste deste modelo a dados de ensaios de cinética de adsorção em solo laterítico para soluções monometálicas de chumbo. Foram consideradas 2 concentrações e tempos de ensaio de até 2 meses. Os autores modelaram através do método dos mínimos quadrados, de modo a otimizar a modelagem e determinar os parâmetros k_a , k_d e $c_{s,\max}$, conforme:

$$Erro = \sum_{i=1}^n (c_{s,\exp}(t_i) - c_s(t_i))^2 \quad (2.20)$$

onde,

$c_{s,\exp}(t_i)$ = 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.

Os ajustes feitos por Alcântara *et al.* (2019) apresentaram resultados satisfatórios, com a curva do modelo bem próxima da experimental e valores de erro relativamente baixos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, bem como as metodologias dos ensaios adotados na elaboração desta dissertação.

Foram realizados ensaios para a caracterização do solo – ensaio de densidade dos grãos e ensaio de granulometria, peneiramento e sedimentação, com e sem defloculante – e para o estudo da cinética de adsorção – ensaio BET modificado. Os experimentos foram executados no Laboratório de Geotecnia, Laboratório de Saneamento Ambiental e Laboratório de Geoquímica, todos localizados na Universidade de Brasília.

Além disso, este capítulo descreve a implementação do modelo de Alcântara *et al.* (2019) feita, com o auxílio do *software Wolfram Mathematica*, para a promoção da modelagem dos dados obtidos no ensaio tipo BET.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. SOLO

O solo utilizado neste trabalho foi coletado no Campo Experimental do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da Universidade de Brasília – PPG/UnB (Figura 3.1). Este solo vem sendo estudado extensivamente ao longo dos anos por diversos autores, tais como: Borges (2014), Camapum de Carvalho *et al.* (1994), Guimarães (2002), Burgos Lopera (2016), dentre outros.

Guimarães (2002) descreveu o subsolo do local dividindo-o em três horizontes:

- Camada de areia argilosa com silte vermelha – até a profundidade de 3,5 m – com índice de plasticidade de 10, alto índice de vazios e grande quantidade de agregações. As maiores variações de umidade acontecem nesta zona;
- Camada argilo arenosa com silte – entre 3,5 m e 8,5 m – na qual as propriedades físicas, mineralógicas e microestruturais vão se alterando gradualmente, com índice de vazios e teor de gibbsita decrescentes, porém com índice de plasticidade e peso específico dos sólidos semelhantes aos da camada anterior;
- Camada de silte – a partir de 8,5 m – caracterizada por uma distribuição de poros mais homogênea, ausência de gibbsita e aumento do IP, índice de vazios e peso específico dos sólidos.



Figura 3.1: Campo experimental do PPG/UnB. Fonte: Google Earth.

Na presente pesquisa, foram coletadas amostras deformadas de solo em profundidade compreendida no primeiro horizonte, citado anteriormente. Esta primeira camada, segundo Camapum de Carvalho *et al.* (1994), de solo residual laterítico, exibe uma estrutura bastante porosa, não saturada e com baixa capacidade de suporte. Essa estrutura propicia a formação de agregações, característica marcante da argila porosa de Brasília (BORGES, 2014). Estas agregações ocorrem devido à presença de óxidos de ferro e alumínio neste solo.

Como na maioria das regiões tropicais, o solo do campo experimental do PPG/UnB apresenta propriedades específicas e comportamento geotécnico distinto, resultante de processos de lixiviação e laterização ocorridos desde sua gênese (CAMAPUM DE CARVALHO *et al.*, 1994). Este solo também apresenta como característica certa instabilidade quando submetido a variações no estado de tensão e saturação, denotando um comportamento colapsível (QUEIROZ, 2015).

3.1.2. SOLUÇÕES CONTAMINANTES

Os agentes de contaminação analisados neste trabalho foram Cromo e Magnésio, uma vez que são metais comumente encontrados em aterros sanitários e se tinha reagentes dos mesmos disponíveis no laboratório. Para tal, foram preparadas soluções monoespécie, de modo a evitar competição entre espécies, dissolvendo-se os sais – Cloreto de Cromo III hexahidratado

(CrCl₃.6H₂O) e Cloreto de Magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O) – em água destilada. As concentrações estudadas foram 200 mg/L, 500 mg/L e 2000 mg/L.

Para obtenção das concentrações desejadas, calculou-se a porcentagem de massa do contaminante desejado presente no sal e, depois, a quantidade de sal necessária por litro de água destilada. O primeiro cálculo é baseado na massa molar do sal e está descrito na Tab. 3.1 para o Cloreto de Cromo e na Tab. 3.2 para o Cloreto de Magnésio.

Tabela 3.1 – Massa e porcentagem dos elementos do Cloreto de Cromo (CrCl₃.6H₂O).

Elemento	Quantidade	Massa elem. (mg/mol)	Massa total (mg/mol)	Porcentagem
Cr	1	52	52	19,51
Cl	3	35,5	106,5	39,96
H	12	1	12	4,51
O	6	16	96	36,02
Soma:			266,5	100

Tabela 3.2 – Massa e porcentagem dos elementos do Cloreto de Magnésio (MgCl₂.6H₂O).

Elemento	Quantidade	Massa elem. (mg/mol)	Massa total (mg/mol)	Porcentagem
Mg	1	24,3	24,3	11,95
Cl	2	35,5	71	34,92
H	12	1	12	5,91
O	6	16	96	47,22
Soma:			203,3	100

A quantidade de sal necessária para a fabricação de 1 L de solução, por sua vez, é dada por:

$$M_{sal} = \frac{c_d}{\%m_{cation}} \quad (3.1)$$

onde,

M_{sal} = massa de sal necessária [M];

c_d = concentração desejada [M.L⁻³];

$\%m_{cation}$ = porcentagem de massa do cátion no sal [%].

As concentrações iniciais das soluções fabricadas foram aferidas utilizando-se o Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), no Laboratório de Geoquímica da UnB. Para cada contaminante e concentração, foram feitas diluições, de modo a se garantir que o valor limite de leitura do equipamento não fosse ultrapassado, as quais são apresentadas na Tab. 3.3.

Tabela 3.3: Valores de diluição de cada amostra para leitura no espectrômetro.

Nome da série	Concentração inicial (mg/L)	Limite leitura ICP/OES	Diluição (mg/L)
Contaminante-Amostra			
Cr -1	200	2	1/200
Cr-2	500	2	1/400
Cr-3	2000	2	1/2000
Mg-1	200	5	1/100
Mg-2	500	5	1/200
Mg-3	2000	5	1/1000

Feitas as diluições, calibrou-se o espectrômetro com soluções padrão multiespécie e, então, foi realizada a leitura da concentração dos contaminantes em estudo em cada amostra. A cada 20 leituras, passava-se uma amostra branco (água deionizada) e uma amostra de concentração conhecida, a fim de se verificar a necessidade de recalibração do equipamento. Por fim, com os valores das diluições, calculou-se o valor real da concentração das soluções.

Também foram realizadas leituras do pH das monossoluções, utilizando um pHâmetro (modelo Hanna pH 21), o qual foi calibrado com soluções padrão de pH 4 e 7 anterior às análises.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizados ensaios para a determinação de características do solo consideradas relevantes no presente estudo. Todos estes ensaios foram executados em conformidade com os procedimentos preconizados nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), sendo eles: preparação das amostras utilizadas NBR 6457/2016; umidade (w), NBR

6457/2016, realizado em triplicata; análise granulométrica com e sem defloculante, NBR 7181/2016. Foi determinada, ainda, a massa específica dos grãos, utilizando o Pentapicnômetro, também realizado em triplicata.

3.2.2. ENSAIO BET (*BATCH EQUILIBRIUM TEST*) MODIFICADO

O ensaio BET, também conhecido como ensaio de equilíbrio em lote, é o ensaio comumente utilizado para estimar a capacidade de adsorção de um adsorvente, para uma determinada substância química em solução, no equilíbrio da reação. Possibilita, ainda, gerar isotermas de sorção para os componentes em estudo. Seus procedimentos são descritos tanto pela EPA/530-SW-87-006-F (EPA, 1992) como na norma D4646 (ASTM, 2016). Apesar da metodologia descrita pela ASTM (2016) sugerir um tempo de contato de 24h – assumindo que o equilíbrio é atingido nesse intervalo – a EPA/530-SW-87-006-F (EPA, 1992) reconhece que este tempo pode não ser suficiente para isto e deve ser estudado previamente. Assim, o estudo desta metodologia para tempos maiores que 24h é bastante interessante, sendo um dos objetivos da presente pesquisa.

Anterior à preparação das amostras, foram definidos alguns parâmetros básicos para realização do ensaio, seguindo recomendações da norma EPA (1992) e da literatura.

Como apresentado no Item 3.1.2, optou-se pela utilização de monossoluções de Cr^{+3} e Mg^{+2} a altas concentrações, com o intuito de se disponibilizar mais íons para a ocorrência da sorção e, conseqüentemente, se atingir o equilíbrio das reações mais rapidamente. Assim, foram definidas 6 séries de ensaio, no que tange: tipo de metal e concentração da solução contaminante.

A razão solo:solução definida foi 1:4, baseado em sugestão da EPA (1992) e trabalhos na literatura. Calculou-se a quantidade de solução contaminante a ser colocada no recipiente de amostragem, relacionando-a com a massa de solo seco desejada: cada frasco de reação continha 20 g de solo seco em contato com 80 mL de solução contaminante.

Optou-se pela não secagem prévia do solo. Obteve-se o valor de umidade do solo coletado, e, assim, foi possível calcular a quantidade de solo úmido necessária para se ter 20 g de massa seca. Este cálculo foi feito de acordo com a expressão:

$$A = m_s (1 + (w/100)) \quad (3.2)$$

onde,

A = massa de solo úmido a ser usada [$M.L^{-3}$];

m_s = massa de solo seco desejada [M];

w = umidade [%].

Os intervalos de tempo de reação selecionados para realização do ensaio foram baseados em outros ensaios tipo BET encontrados na literatura. Para cada série de ensaios adotaram-se os mesmos intervalos de tempo de contato com a solução contaminante, sendo que cada intervalo de tempo corresponde a um recipiente de amostragem, um total de 10 recipientes por série. A Tabela 3.4 apresenta as séries e os tempos de contato do solo com o contaminante definidos para esta pesquisa.

Tabela 3.4: Descrição das séries de ensaio tipo BET.

Nome da Série	Concentração (mg/L)	Tempo de reação									
		minutos	horas			dias					
Cr-1	200	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120
Cr-2	500	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120
Cr-3	2000	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120
Mg-1	200	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120
Mg-2	500	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120
Mg-3	2000	30	2	8	24	5	15	30	60	90	120

Com a definição de tempos de contato tão prolongados, a necessidade de se agitar as amostras por todo este tempo de reação foi questionada. Além do consumo de energia elevado, podem existir outros problemas relacionados, por exemplo, à impossibilidade de se manter o equipamento em funcionamento continuamente durante todo este tempo de avaliação e por eventuais picos e/ou quedas de energia, que poderiam danificá-lo. Por essa razão, foram realizados uma bateria de ensaios prévios, de modo a analisar se existe diferença entre tempo de contato e tempo de agitação.

Estes ensaios-teste foram feitos para o menor tempo de contato (30 min), variando-se os tempos de agitação, sendo eles: agitação nos 10 minutos iniciais e finais, com pausa de 10

min entre eles; agitação durante os 20 min iniciais; e agitação por 30 min. Os resultados obtidos, para os dois primeiros tempos, não indicaram uma variação significativa entre as leituras de concentração realizadas, quando comparados com os de tempo de agitação de 30 min. Assim, concluiu-se que a adaptação da metodologia era viável.

Com isso, foi possível definir tempos de agitação reduzidos, em relação aos tempos de contato estipulados (Tabela 3.4). Assim, adotou-se o seguinte procedimento:

- $t \leq 24$ h: as amostras foram agitadas por 10 min, inicialmente, e durante os 10 min finais do tempo de contato estabelecido;
- $t > 24$ h: além dos 10 min iniciais e finais, as amostras foram agitadas, também, por 10 min a cada 24h.

Foram utilizados recipientes de vidro, a fim de se evitar interações entre frasco e a solução, evitando que alterassem a concentração da mesma. A ocorrência, ou não, destas interações foi analisada por meio das amostras brancas. Tais amostras continham, exclusivamente, a solução contaminante, em mesma quantidade das amostras com solo. Este tipo de amostra teve como objetivo, também, investigar interações do contaminante com o filtro. A EPA (1992) recomenda uma diferença menor do que 3% entre a concentração inicial da solução e a concentração final do frasco branco.

Após todas estas definições e cálculos, foi possível iniciar os procedimentos de ensaio. A princípio, transferiu-se a quantidade de solo calculada para o recipiente de reação (capacidade de 125 mL). Então, foram adicionados 80 mL da solução contaminante a ser analisada (de cromo ou magnésio). As amostras foram agitadas durante os 10 min iniciais e, depois, seguiu-se o padrão de agitação, descrito anteriormente, correspondente ao tempo de contato estipulado. Foi utilizado um agitador horizontal de bandeja (*shaker*), como ilustrado na Figura 3.2.

Ao final do tempo de reação, foi realizada a separação das fases. Para tal, foram empregados os processos de sedimentação e filtração. Adotou-se que, após a agitação final, as amostras ficariam em repouso, de modo que a maioria das partículas em suspensão pudesse sedimentar, facilitando a filtração. Com base em estudos na literatura, o período de sedimentação estipulado foi de 10 min para todas as amostras. Isto porque, enquanto não se tem a separação das fases, as reações continuam ocorrendo e, para tempos de contato baixos – 30 minutos, por exemplo – pode resultar numa grande variação nos resultados.



Figura 3.2: Agitador horizontal de bandeja.

Após os 10 min de repouso, vertia-se, cuidadosamente, parte da fase líquida no filtro. Apesar disso, foi observado que, nas amostras com soluções de cromo, ainda havia uma quantidade considerável de partículas finas de solo em suspensão, que acabavam por não serem completamente filtradas. Visto isso, determinou-se que, para estas amostras, a filtração seria realizada duas vezes. A Figura 3.3 apresenta a diferença na coloração após a primeira e a segunda filtração.

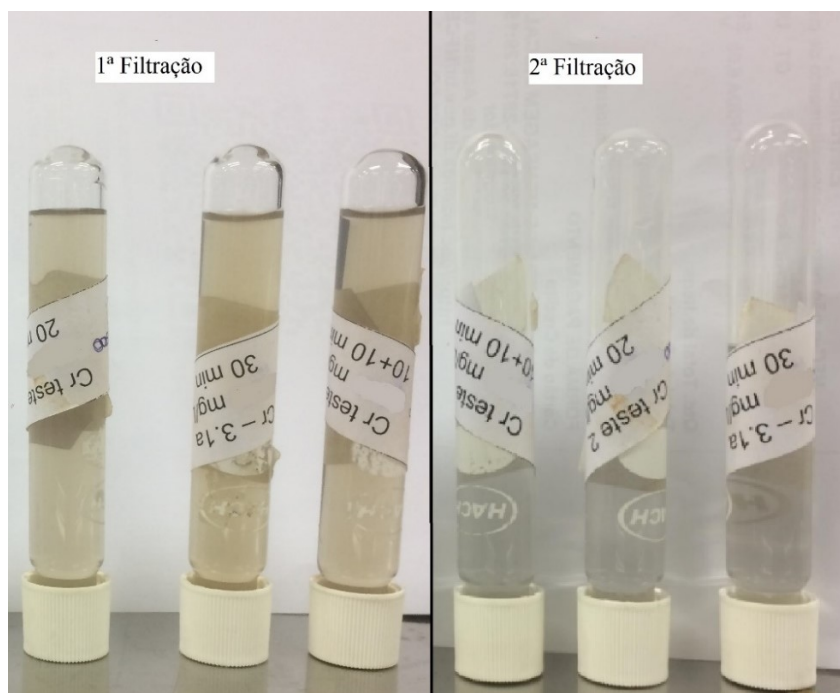


Figura 3.3: Efeitos da segunda filtração.

Após a filtração, as amostras foram levadas para o Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UnB, onde foram realizadas as diluições necessárias (Tab. 3.3), para posteriores leituras de concentração no ICP-OES (Figura 3.4).

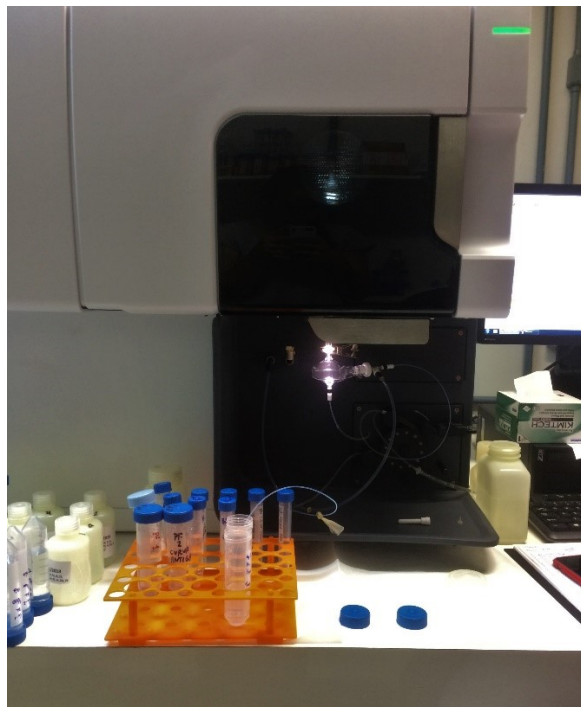


Figura 3.4: Espectrômetro ICP-OES (Agilent Technologies – modelo 5110).

Os procedimentos de diluição e leitura de concentração de cromo e magnésio seguiram como descrito no Item 3.1.2.

3.2.3. MODELAGEM

O modelo cinético de Alcântara *et al.* (2019) – apresentado no Item 2.4 – foi aplicado, com o auxílio do software Wolfram Mathematica ® versão 10.4, para promoção do ajuste aos dados obtidos nos ensaios tipo BET realizados apenas com o Cromo. Isto porque os resultados obtidos para as séries de magnésio apresentaram certa dispersão e, por essa razão, optou-se por excluí-los desta etapa, visto que o modelo não se ajustaria ao comportamento observado. Além dos ajustes para os dados das séries de cromo, calculou-se o tempo de equilíbrio a partir dos parâmetros obtidos na modelagem.

Na etapa de ajuste do modelo, foram inseridos no software citado: as Eq. (2.9) e Eq. (2.10), as quais representam o modelo cinético proposto; e os dados de evolução da

concentração de soluto sorvido ao longo do tempo. Buscou-se, inicialmente, um ajuste pelo método dos mínimos quadrados, como descrito no Item 2.4. Aplicou-se a função “Minimize” à função erro (Eq. (2.20)). Tal função define os valores das variáveis desejadas – no contexto do trabalho, k_a , k_d e $c_{s,max}$ –, a partir de intervalos e/ou regiões de domínio estabelecidas, para que o valor da função em questão – no caso, a função erro (Eq. (2.20)) – seja mínimo. Com os valores destes parâmetros, fez-se a retroanálise do ajuste, plotando-se a curva do modelo cinético.

No entanto, com as ferramentas computacionais disponíveis, este ajuste não linear não se fez possível. Assim, foi criada uma ferramenta de manipulação, a qual permitia ajustar o valor das variáveis manualmente. Isto possibilitou um melhor ajuste da curva aos pontos experimentais, além de um melhor entendimento sobre a influências destas variáveis no modelo. Este ajuste foi dividido em 3 fases.

As variáveis em análise independem do valor de concentração inicial: k_a e k_d são parâmetros associados à interação entre solo e contaminante; e $c_{s,max}$ consiste na quantidade máxima, de um dado contaminante, que um determinado solo é capaz de sorver, no estado de equilíbrio. Por essa razão, a primeira etapa de implementação da ferramenta de manipulação contemplou um ajuste para as 3 concentrações iniciais ensaiadas. O objetivo foi encontrar um mesmo valor, de cada variável, para os 3 conjuntos de dados experimentais, uma vez que se tratava de um mesmo contaminante e um mesmo solo. Porém, o ajuste obtido não foi satisfatório para as três curvas.

A segunda fase consistiu em ajustes individuais, obtendo-se 3 valores para cada uma das variáveis, correspondentes a cada conjunto de dados das determinadas concentrações iniciais. Desta forma, foram calculados a média e o desvio padrão.

Por fim, tomaram-se os dados obtidos experimentalmente para as concentrações de 200 e 500 mg/L, até o tempo de 2 meses, os quais foram aplicados na ferramenta, na busca um valor único de cada variável compatível com os dois conjuntos de dados.

Com os valores de k_a , k_d , e $c_{s,max}$, tem-se a equação do modelo de Alcântara *et al.* (2019) que descreve a sorção de cromo, ao longo do tempo, no solo estudado. Assim, foi possível calcular valores de tempo de equilíbrio para cada etapa de ajuste realizada.

Além disso, foram relacionados, graficamente, os resultados de concentração ao longo do tempo obtidos experimentalmente e por meio do modelo, para as etapas de avaliação realizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados na presente pesquisa. Além disso, apresentam-se, também, os resultados obtidos a partir da modelagem efetuada.

4.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

O ensaio para determinação da umidade natural do solo resultou em um valor médio de, aproximadamente, 13,10%. O valor médio de massa específica dos grãos, obtido no Pentapicnômetro, foi de 2,72 g/cm³. Multiplicando-se este pela aceleração da gravidade, tem-se o peso específico dos grãos – aproximadamente 27,2 kN/m³. Este valor, por sua vez, é similar ao obtido por Queiroz (2015), que caracterizou o solo do mesmo local da presente pesquisa.

A Figura 4.1 apresenta a curva granulométrica obtida em ensaios de sedimentação, com e sem defloculante (desagregador químico).

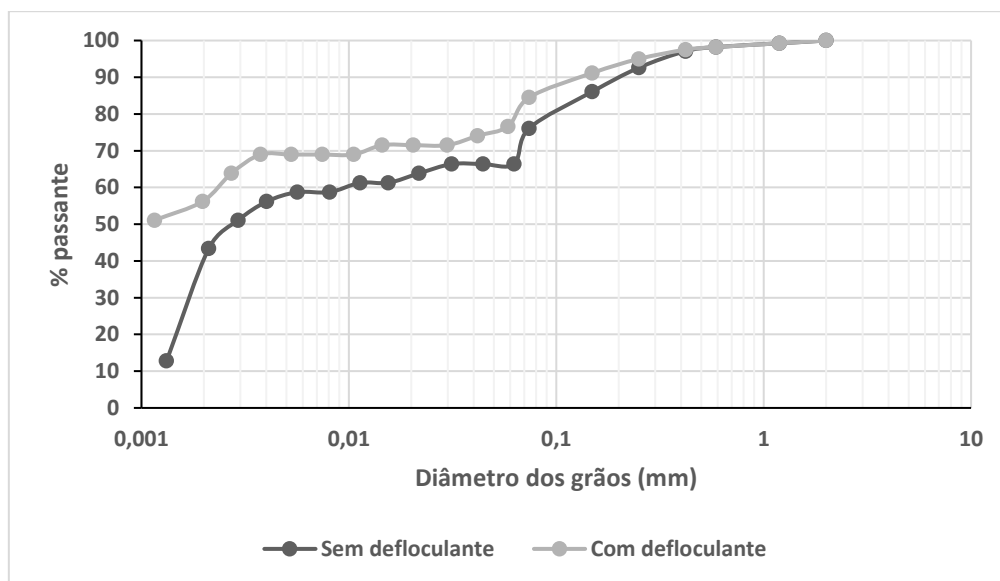


Figura 4.1: Curva granulométrica com e sem defloculante.

Nota-se que a presença de defloculante resultou em uma curva diferenciada – análogo aos resultados de diversos autores que utilizaram o mesmo solo (BORGES, 2014; GUIMARÃES, 2002; QUEIROZ, 2015) –, o que indica a presença de agregações no solo. De acordo com Guimarães (2002), a curva obtida do ensaio sem o desagregador químico é mais representativa da situação em campo, onde a parcela de argila presente no solo forma microagregados, o que configura ao solo uma estrutura bimodal, tendo-se macro e microporos.

Segundo Roseno & Camapum de Carvalho (2007) este comportamento é frequentemente observado em solos tropicais.

4.2. ENSAIO TIPO BET

Com o valor da umidade do solo (Item 4.1), calculou-se a quantidade de solo úmido, utilizado em cada amostra, através da Eq. (3.2). Este valor resultou em, aproximadamente, 22,619 g. As massas de solo de todas as amostras estão apresentadas no Apêndice A, bem como os resultados de concentração na fase líquida – inicial, ao longo do tempo e brancos.

A coluna intitulada por “Erro” nas Tabelas (A-2), (A-4), (A-6), (A-8), (A-10) e (A-12) indica a diferença percentual entre as leituras de concentração inicial e final dos frascos brancos. Como pode ser observado nas Tabelas (A-2), (A-4) e (A-6), que apresentam os resultados dos brancos do magnésio, estes valores de erro se encontram numa faixa de variação de -7% a +5%. A EPA (1992), no entanto, recomenda que esta diferença não ultrapasse a faixa de variação de $\pm 3\%$. Assim, pode-se perceber que alguns valores de branco para as séries de magnésio ultrapassam esta faixa, podendo indicar tanto alguma imprecisão do equipamento de leitura, como alguma reação com a água utilizada, que liberasse magnésio – para os casos de valores positivos. Os resultados de branco para as séries de cromo, por sua vez, se encontram dentro da faixa citada anteriormente.

Nas curvas de sorção em função do tempo de reação, este valor foi calculado como:

$$\text{Sorção (\%)} = \frac{\text{massa sorvida no solo (mg)}}{\text{massa inicial na solução (mg)}} \quad (4.1)$$

Os resultados do ensaio tipo BET obtidos, para cada contaminante e suas respectivas séries de ensaio, estão dispostos nos próximos itens, onde serão discutidos.

4.2.1. SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE MAGNÉSIO

A Figura 4.2 ilustra as médias da variação da concentração de magnésio na fase líquida, ao longo do tempo, para a série Mg-1, com concentração inicial de 200 mg/L, em escala log. Constatou-se que a temperatura, ao longo dos ensaios desta série, teve valores mínimo de 19,2°C e máximo de 22,4°C. Os valores de pH variaram no intervalo de 3 a 6, sendo os maiores valores observados para soluções que não entraram em contato com o solo, em geral.

Foi possível observar que houve uma flutuação nos valores de concentração obtidos. Possivelmente, ao longo do tempo total de contato da série, ocorreram mecanismos de sorção e dessorção do contaminante. Assim, em momentos de redução na concentração, o Mg estaria sendo sorvido pelo solo e, em períodos de aumento da mesma, o contaminante estaria sendo liberado pelo solo. No entanto, as amostras foram bastante diluídas para a realização da leitura no ICP-OES, sendo que em algumas amostras a quantidade de contaminante utilizada foi da ordem 10^{-3} mL. Por essa razão, levanta-se, ainda, a possibilidade de erro devido a sensibilidade da pipeta utilizada na diluição. Ressalta-se, também, que as leituras de concentração para cada tempo foram feitas em épocas diferentes e nem sempre pelo mesmo operador, o que pode ter ocasionado alguns erros também.

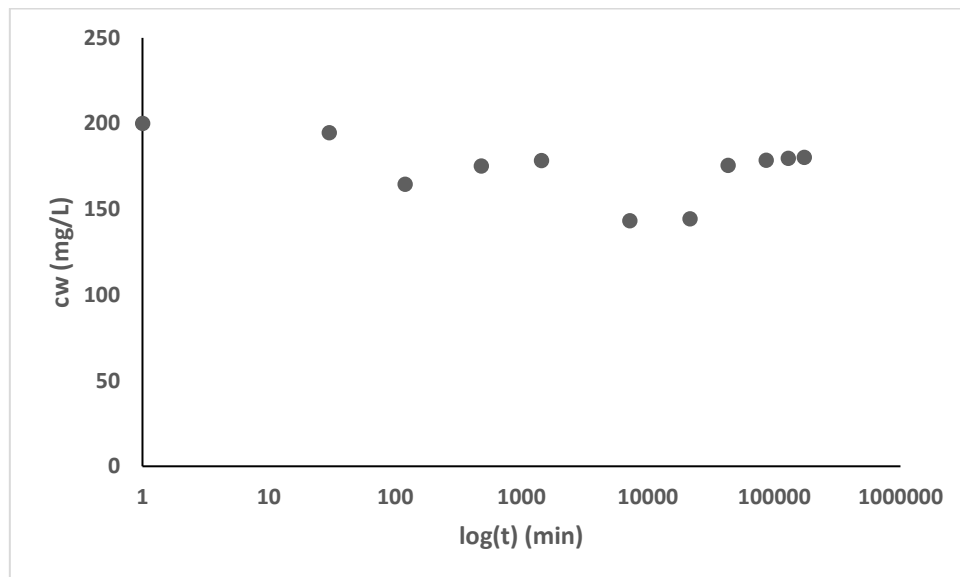


Figura 4.2: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-1.

Nota-se também que a redução na concentração não foi tão significativa, em nenhum momento, o que pode indicar a pouca reatividade do contaminante com o solo estudado.

Além disso, foi observado uma mudança de comportamento nas leituras a partir de 2 meses (86.400 min) tanto nas curvas do magnésio como do cromo – Figuras 4.2, 4.4, 4.6, 4.10, 4.13 e 4.16. Isto pode indicar algum erro sistemático.

A Figura 4.3 evidencia a porcentagem de sorção deste contaminante ao longo do tempo, a qual não ultrapassa 30%.

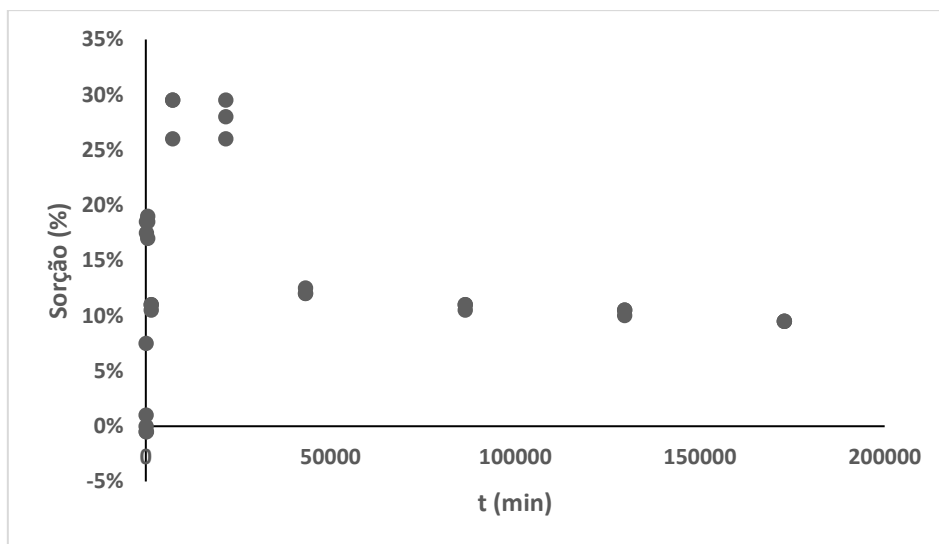


Figura 4.3: Sorção de magnésio, para série Mg-1.

Verifica-se que houve uma maior variabilidade dos valores das triplicatas, para os menores tempos de ensaio. Para tempos maiores esta variabilidade é quase nula, sendo que os valores de sorção se estabilizam em torno de 10%, ao fim do período da série. Vale ressaltar que os valores negativos de sorção, encontrados em tempos iniciais, correspondem a valores de concentração acima de 200 mg/L, os quais estão relacionados a valores de solução de partida também maiores que este, a exceção de um dos valores. Para este, supõe-se que o aumento da concentração seja devido a erro na leitura da concentração ou à liberação de magnésio já existente no solo. A média dos valores de massa de magnésio adsorvida por massa seca de solo, para o tempo de maior sorção, foi de, aproximadamente, 0,24 mg/g.

Para a série Mg-2 (concentração inicial de 500 mg/L), a temperatura variou de 19,8°C a 22,4°C, contabilizando o período de realização de todos os ensaios. Os valores de pH se mantiveram no intervalo citado anteriormente. Os resultados de concentração média na fase líquida, obtidos nos ensaios desta série, estão plotados em função do tempo, em escala logarítmica, na Figura 4.4.

Aparentemente, também ocorrem mecanismos sorsivos e dessorsivos. Pôde-se constatar que a variação da concentração ao longo do tempo, para esta série, se mantém numa faixa ainda menor, quando comparada com a da série anterior. Isto é comprovado na Figura 4.5, que descreve a sorção ao longo do tempo, para a série Mg-2.

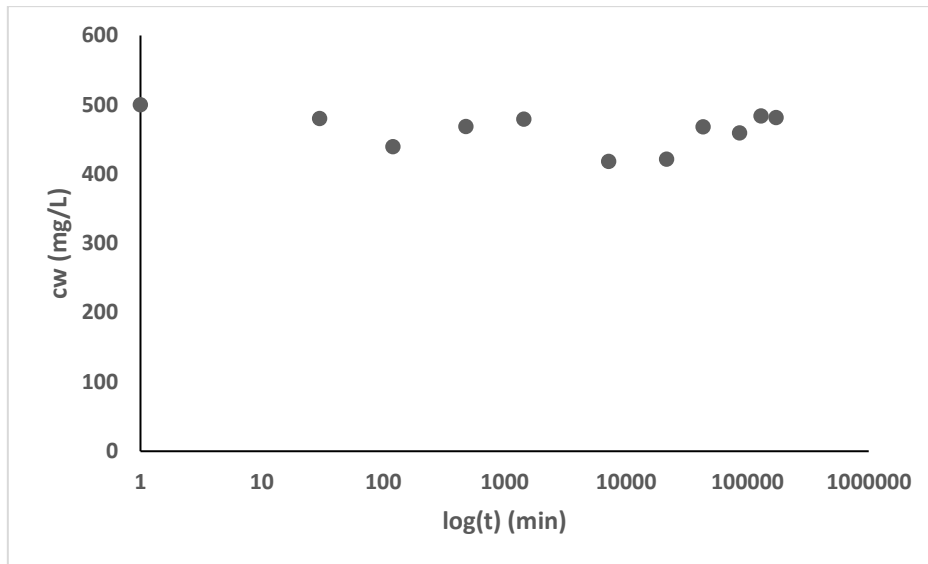


Figura 4.4: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-2.

A sorção, neste caso, não ultrapassou 18%. Houve uma maior variância nos valores das triplicatas, para esta série, até nos tempos de contato mais longos. Além disso, nota-se que os valores estão mais dispersos, quando comparados à série anterior. A média dos valores de massa de magnésio adsorvida por massa seca de solo, para o tempo de maior sorção, foi de, aproximadamente, 0,33 mg/g. Assim, apesar da porcentagem de sorção ser menor para esta série, a quantidade de contaminante sorvida foi maior que a obtida em Mg-1, o que era esperado, visto que a concentração inicial da série em questão é maior que da anterior.

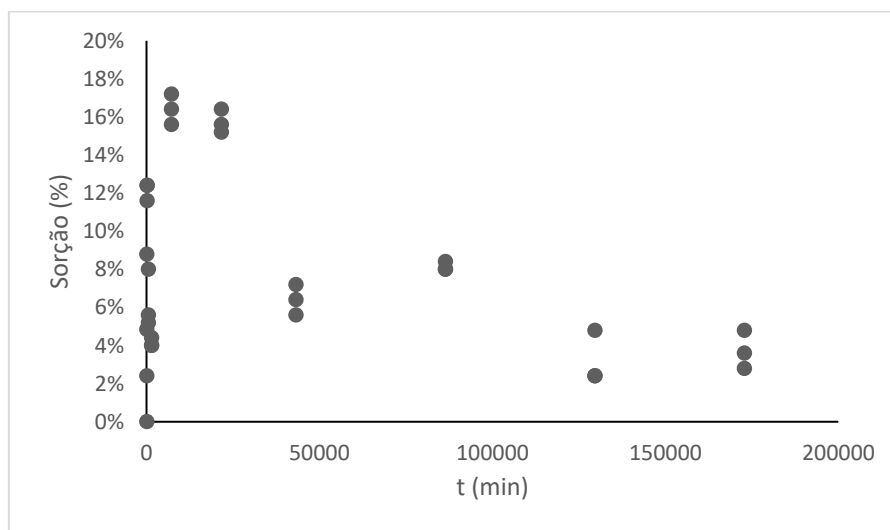


Figura 4.5: Sorção de magnésio, para série Mg-2.

A Figura 4.6 mostra os resultados para a série Mg-3, de concentração inicial de 2000 mg/L, em termos de concentração média de Mg na fase líquida e logaritmo do tempo. O intervalo de temperatura, ao longo dos ensaios, foi de 19,8°C a 22,4°C. O intervalo de pH se manteve similar ao anteriores.

Nota-se, assim como nos casos anteriores, uma faixa de variação de concentração muito pequena. No entanto, para os ensaios de 24 h e 5 dias e os de tempos maiores, foram obtidos valores de concentração final acima dos da solução de partida. Isto é ressaltado, também, na Figura 4.7, a qual apresenta os valores de sorção, em porcentagem, ao longo do tempo.

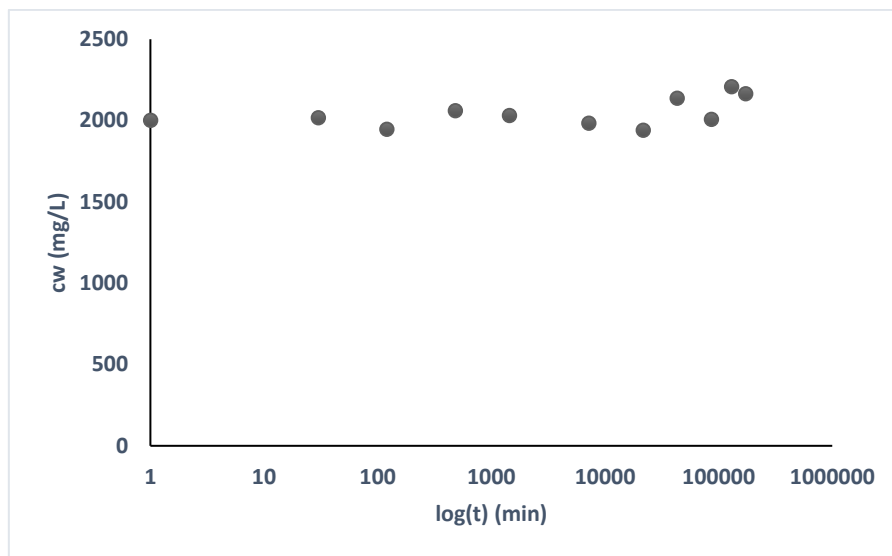


Figura 4.6: Variação da concentração de magnésio na fase líquida da série Mg-3.

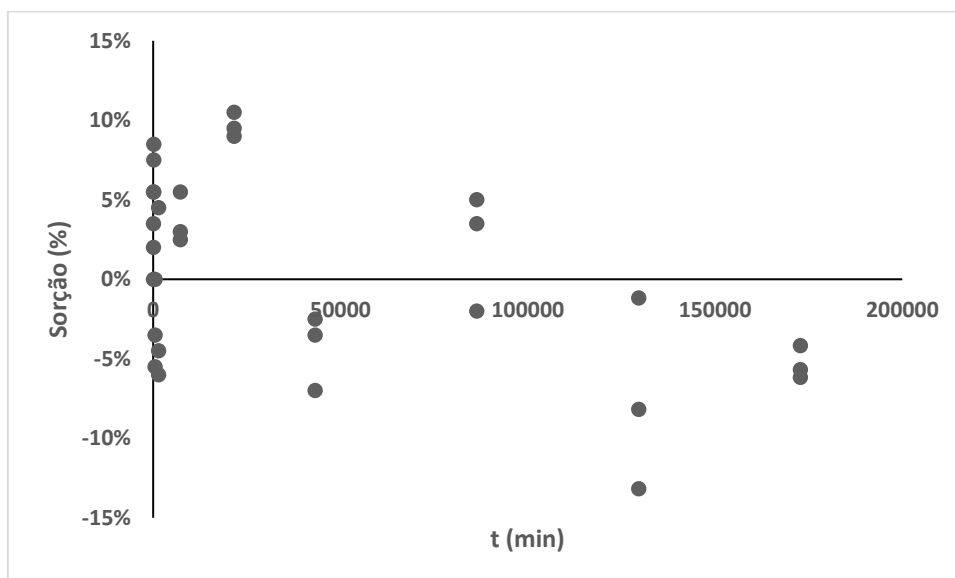


Figura 4.7: Sorção de magnésio, para série Mg-3.

Assim como no caso observado em Mg-1, pode-se atribuir este excesso de concentração a uma possível liberação de magnésio já existente no solo, seja por interações biológicas, dessorção ou outro tipo de interação biogeoquímica. No entanto, não se descarta a possibilidade de imprecisão quanto às leituras do equipamento para este contaminante ou de reações com a própria água, dados os resultados dos ensaios de amostras branco. Salienta-se a importância e necessidade da avaliação da composição química do solo estudado, bem como o estudo de mais parâmetros de interação solo-contaminante – como, por exemplo, capacidade de troca catiônica em relação a este contaminante – para se concluir com mais certeza sobre o comportamento observado nos ensaios realizados.

Além disso, foram observadas uma maior variância nos valores das triplicadas e uma maior dispersão dos dados, para esta série de maior valor de concentração inicial. Isto reforça a hipótese de erros ocasionados pela diluição, uma vez que esta é maior para concentrações maiores.

Possivelmente, para o magnésio e o solo estudado, os valores de concentração inicial adotados na presente pesquisa tenham sido muito altos e não ideais para se ter um entendimento mais claro da interação entre os dois. Ressalta-se ainda que este contaminante não aparenta ser muito reativo quando colocado em contato com o solo em questão, reiterando-se, no entanto, que são necessários mais estudos para melhor avaliação.

4.2.2. SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE CROMO

Os resultados obtidos nos ensaios tipo BET, em termos de concentração média na fase líquida e logaritmo de tempo, para a série Cr-1 (concentração inicial igual a 200 mg/L), estão ilustrados na Figura 4.8. Constatou-se que a temperatura, ao longo dos ensaios desta série, teve valores mínimo de 19,2°C e máximo de 22,4°C. Os valores de pH determinados, estão contidos no intervalo entre, aproximadamente, 3 e 4.

A partir deste gráfico (Figura 4.8) já é possível perceber a existência de diferentes mecanismos de sorção ocorrendo no decorrer do tempo. Isto é evidenciado pelas diferentes inclinações da curva ao longo do tempo. Nos primeiros 30 minutos, a concentração na fase líquida decresce de 200 para 164 mg/L e, até 8h, esta se reduz a 132 mg/L. Isto indica uma alta velocidade de reação nos tempos iniciais de ensaio. A partir disso, a declividade muda, tendo uma redução de 86 mg/L num intervalo de tempo de aproximadamente 5 dias. Então, a

velocidade de reação aparenta diminuir, uma vez que, em quase 4 meses, a concentração se reduz apenas 31 mg/L.

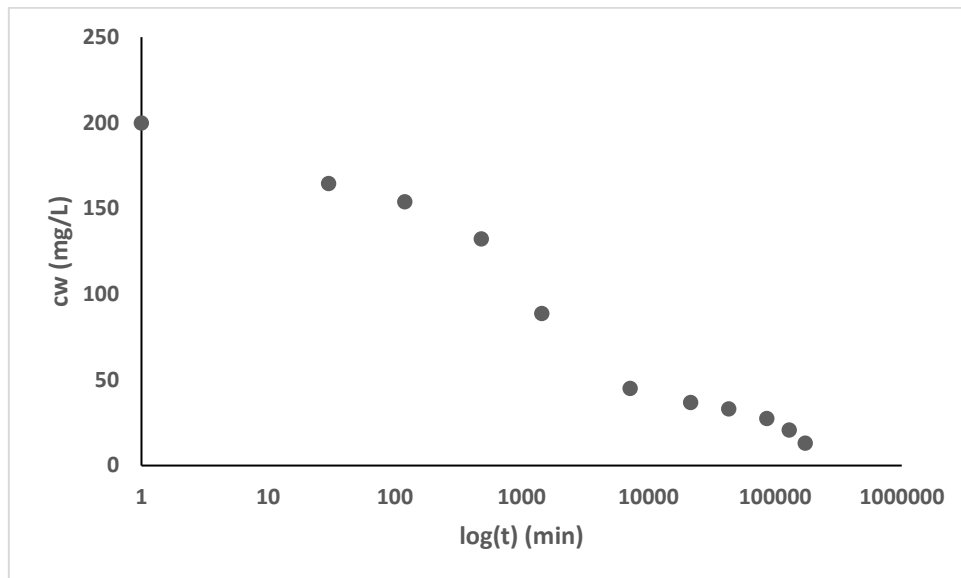


Figura 4.8: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-1.

Este comportamento da curva também foi observado na Figura 4.9, na qual se relacionam a porcentagem de sorção de cromo e o tempo em escala logarítmica.

Visualmente, as diferenças de declividade na Figura 4.9 são menos perceptíveis, devido à variabilidade dos valores da triplicata em alguns pontos, o que suavizou a curva. Além disso, foi possível perceber que a sorção atinge um patamar, para os tempos de 129.600 min (90 dias) e 172.800 min (120 dias), com valor em torno de 93%.

A Figura 4.10 apresenta a sorção transiente de cromo em termos de massa média de cromo sorvido por unidade de massa de solo em função do tempo.

Observando a Fig. 4.10, notou-se uma velocidade de sorção alta até 24h, atingindo um valor de 0,62 mg/g. ASTM (2016) sugere este valor de tempo para a realização do ensaio, assumindo que é suficiente para se atingir o equilíbrio da reação. No entanto, isto não ocorreu nesta configuração de ensaio.

Apesar de ter sido observado, na Figura 4.9, que a sorção atingia um patamar em 3 meses de ensaio, na Figura 4.10 percebe-se que ainda existe uma tendência de aumento desse parâmetro, sendo o maior valor encontrado aproximadamente 0,75 mg/g. Assim, não é possível considerar que o equilíbrio foi atingido, apesar da redução significativa da taxa de sorção a partir de 7200 minutos (5 dias). Provavelmente seria necessário um ou mais pontos com tempos

acima do máximo adotado, para verificação. No entanto, vale ressaltar que existe a possibilidade do contaminante ser completamente sorvido pelo solo (sorção atingir 100% na Figura 4.9).

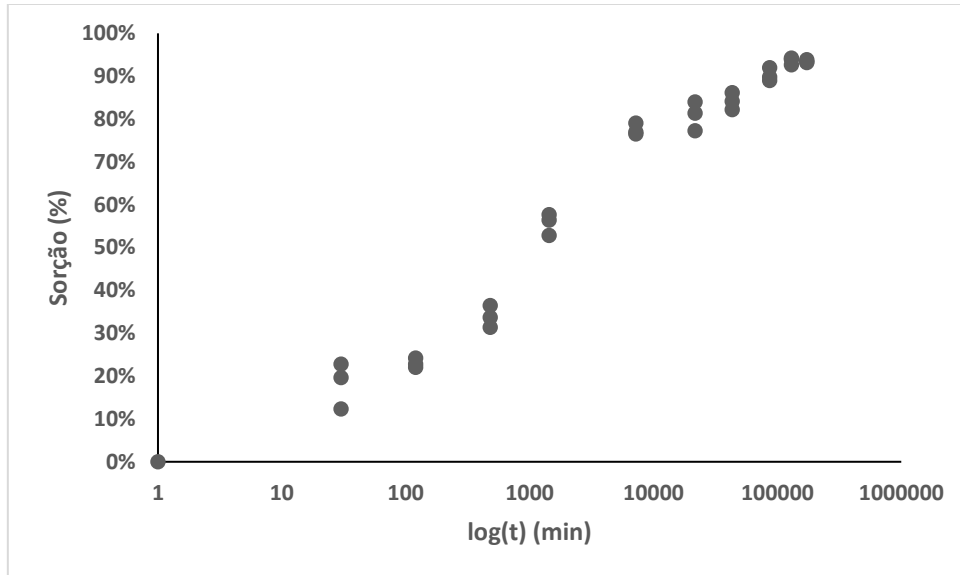


Figura 4.9: Sorção de cromo, para a série Cr-1.

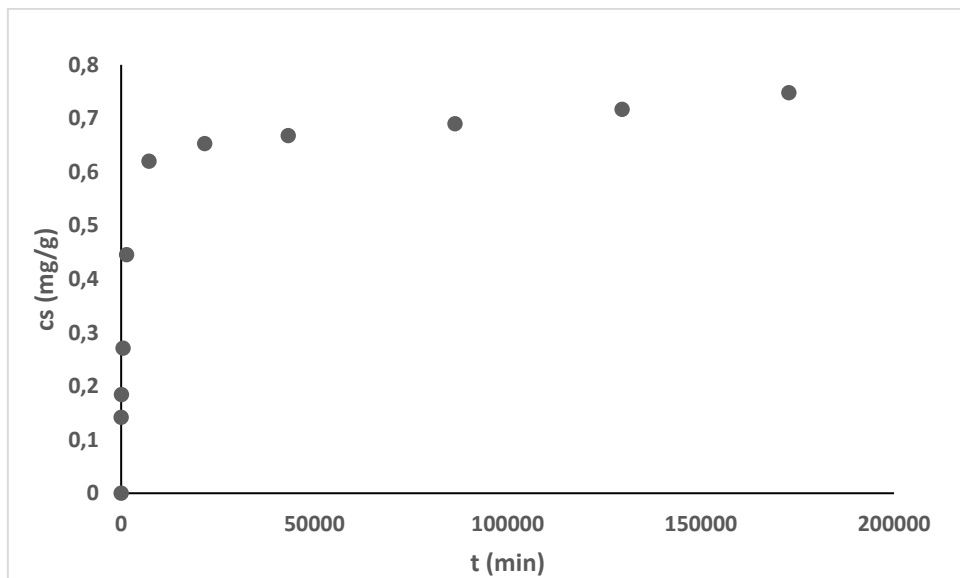


Figura 4.10: Sorção de cromo por massa seca de solo, para a série Cr-1.

Para a série Cr-2 (concentração inicial de 500 mg/L), a temperatura variou de 19,8°C a 22,4°C, considerando o período de realização de todos os ensaios. Os valores de pH se

mantiveram no intervalo citado anteriormente. Os resultados de concentração média na fase líquida, obtidos nos ensaios desta série, estão plotados em função do tempo, em escala logarítmica, na Figura 4.11.

Assim como em Cr-1, nesta série também foram verificadas diferentes declividades da curva ao longo do tempo, associadas aos diferentes tipos de mecanismos de sorção. Como era esperado, o valor de sorção percentual para esta série foi menor que o da série anterior. Isto porque este parâmetro é calculado em relação à concentração inicial que, no caso, é maior na série Cr-2.

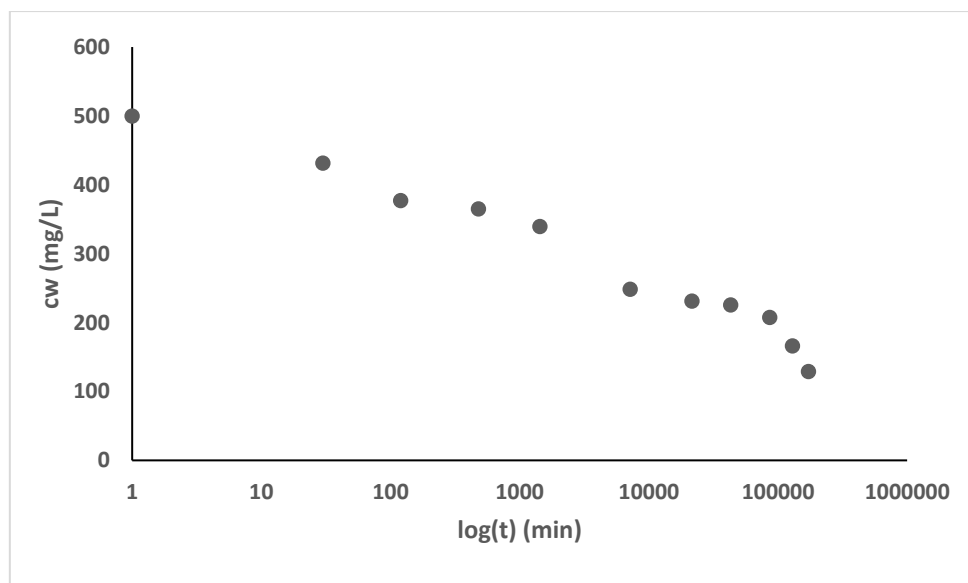


Figura 4.11: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-2.

A Figura 4.12 apresenta o percentual de sorção ao longo do tempo em escala logarítmica. Ficam evidentes neste gráfico as diferentes velocidades de sorção. O primeiro trecho, durante as primeiras 24h (1.440 min) de ensaio, retrata a sorção de 30% do cromo presente na solução. Quatro dias depois (tempo de 7.200 min), este parâmetro aumentou apenas 18%. Então, até 60 dias (86.400 min), esse valor cresceu 8 pontos percentuais. Por fim, tem-se um aumento da velocidade de reação, que, em mais 60 dias (tempo de contato igual a 172.800 min), o valor de sorção aumentou, aproximadamente, 15%. O valor médio final registrado foi de 74%.

Quanto aos valores de sorção, em termos de massa de cromo sorvido por unidade de massa de solo seco em função do tempo, estes foram dispostos na Figura 4.13.

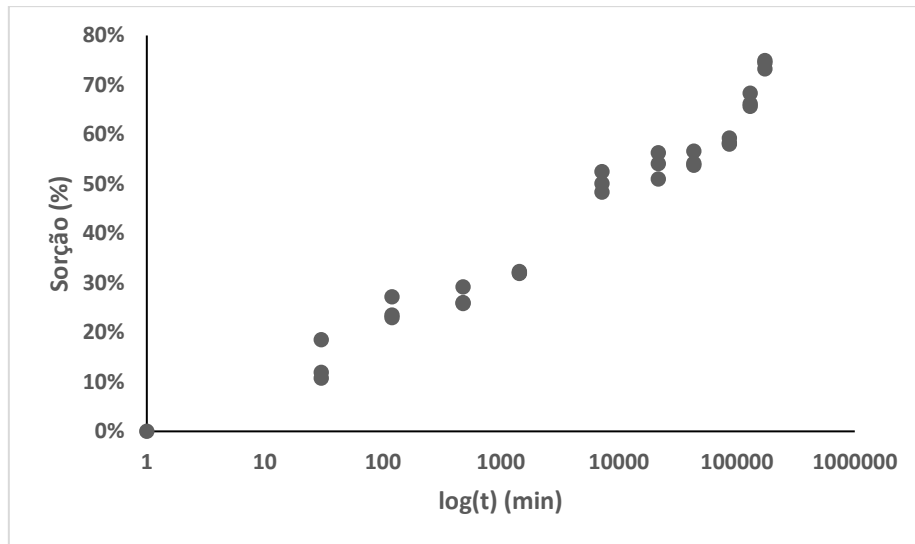


Figura 4.12: Sorção de cromo, para a série Cr-2.

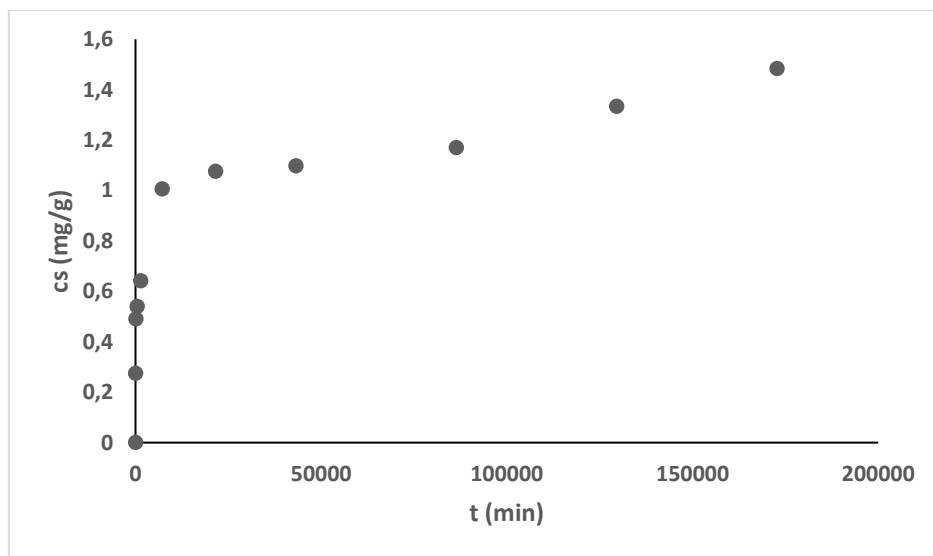


Figura 4.13: Sorção de cromo por massa seca de solo para a série Cr-2.

Neste gráfico, percebe-se que o solo foi capaz de sorver mais contaminante em menos tempo, quando comparado à série anterior. Por exemplo, em 5 dias ($t = 7.200$ min), obteve-se um valor de sorção de 1 mg/g (Fig. 4.13), este valor é superior ao maior valor encontrado nos ensaios da série Cr-1 (Fig. 4.10). Isto já era esperado, uma vez que a concentração inicial é maior para a série Cr-2 e, assim, tem-se uma disponibilidade maior de íons para a reação. Este gráfico também evidencia que o equilíbrio não foi atingido. Entre os intervalos de ensaio de 7.200 e 43.200 minutos, os valores de sorção figuravam um possível equilíbrio, com a redução

da taxa de sorção. Porém, a partir deste tempo, os valores voltaram a aumentar, a uma taxa maior, sendo o último valor registrado igual a 1,48 mg/g.

Como para a série anterior, infere-se que a adoção de intervalos de tempo de ensaio acima dos adotados na presente pesquisa se faz necessária, para a obtenção do valor real do tempo de equilíbrio desta configuração de ensaio. Vale salientar que o resultado obtido para esta série, no qual o equilíbrio não foi observado, apenas confirma o resultado da série Cr-1. Isto porque, com o aumento da concentração inicial, tem-se mais íons disponíveis para a reação, e, por essa razão, espera-se a redução no tempo de equilíbrio, para uma mesma configuração de ensaio.

A Figura 4.14 mostra os resultados para a série Cr-3, de concentração inicial de 2000 mg/L, em termos de concentração média de Cr na fase líquida e tempo em escala logarítmica. O intervalo de temperatura, ao longo dos ensaios, foi de 19,8°C a 22,4°C. O intervalo de pH se manteve similar ao anteriores.

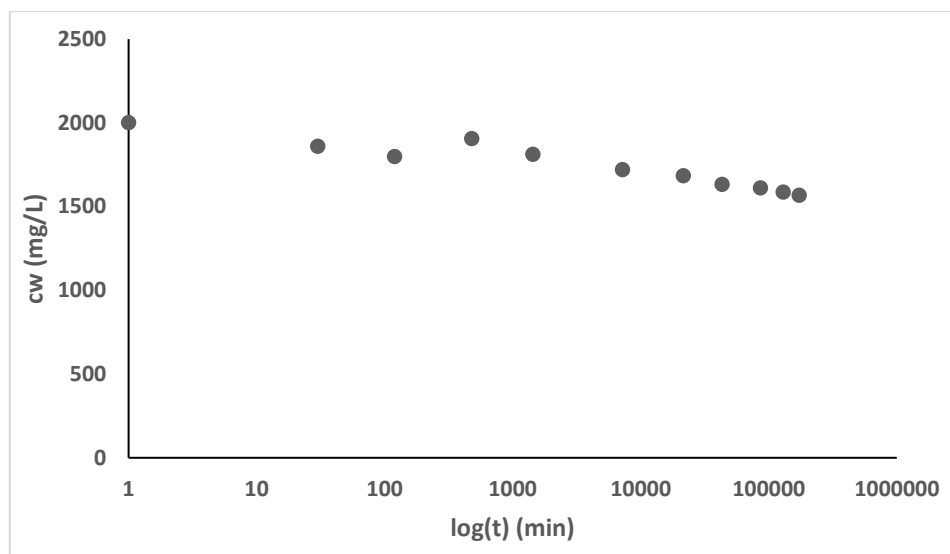


Figura 4.14: Variação da concentração de cromo na fase líquida da série Cr-3.

Para os tempos de 480 e 1440 minutos, é possível notar que não houve uma redução na concentração na fase líquida seguindo a tendência anterior, tendo-se, inclusive, um aumento desse valor em 480 min. Na realidade, a solução de partida destes dois pontos teve uma concentração maior que as dos outros pontos, como pode ser observado na Tab. A-11. Por essa razão, estes deslocaram a curva ligeiramente. Observa-se, ainda, que a faixa de variação da

concentração é pequena e, assim, as diferentes declividades da curva não ficaram tão evidentes neste gráfico.

No entanto, a Figura 4.15 evidencia as diferentes velocidades de reação, ilustrando os valores de sorção percentual do cromo em função do logaritmo do tempo. A redução nos valores de sorção está associada aos valores de concentração que aumentaram na Fig. 4.14, cuja razão já foi explicada. Na Fig. 4.15, percebe-se que existe uma velocidade alta de reação, inicialmente, e uma mudança de declividade a partir de 24h (1.440 min).

Como apontado no caso da série anterior (Cr-2), a sorção percentual do cromo, na série Cr-3, foi baixa, sendo a menor encontrada para este contaminante, com seu valor máximo em torno de 22%. Além disso, se observa que o equilíbrio não foi atingido.

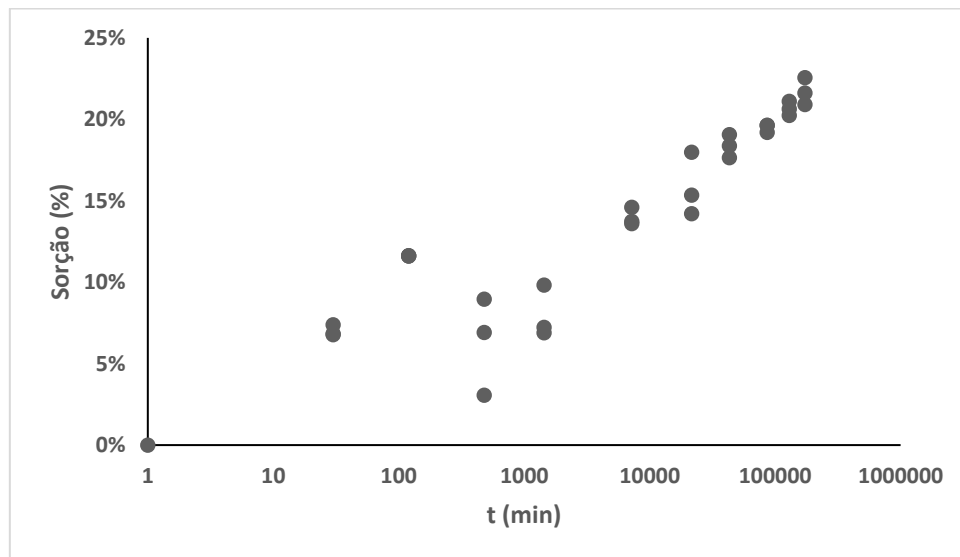


Figura 4.15: Sorção de cromo, para a série Cr-3.

Quanto aos valores de sorção por massa seca de solo ao longo do tempo, estes foram ilustrados na Figura 4.16. Nesta, estão apresentados, também, estes valores para as séries anteriores.

Análogo ao exemplo da série Cr-2, para o intervalo de ensaio de 5 dias (7.200 min), o valor de c_s obtido, na série Cr-3, foi de 1,12 mg/g, maior valor para o cromo. O último valor deste parâmetro registrado, para Cr-3, foi 1,73 mg/g. Fica evidente que o aumento da concentração inicial resultou numa maior sorção do metal pelo solo, em termos de concentração sorvida por massa seca de solo.

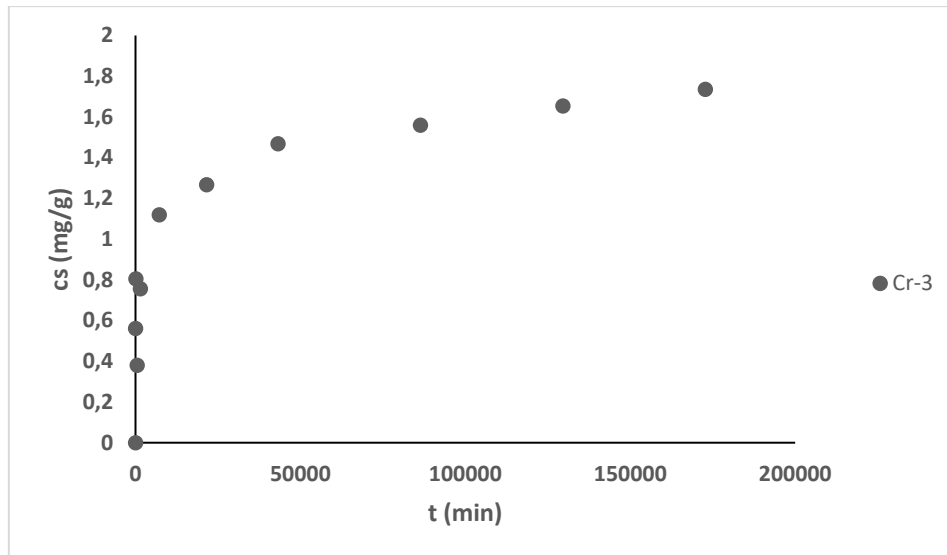


Figura 4.16: Sorção de cromo por massa seca de solo para a série Cr-3.

Analogamente às séries anteriores, infere-se que a adoção de intervalos de tempo de ensaio acima dos adotados na presente pesquisa se faz necessária, para a obtenção do valor real do tempo de equilíbrio desta configuração de ensaio.

4.3. MODELAGEM

Como dito anteriormente, os resultados obtidos nos ensaios do tipo BET com o magnésio apresentaram um comportamento disperso. Assim, o ajuste do modelo cinético de Alcântara *et al.* (2019) foi feito apenas com os resultados dos ensaios com cromo. Para a modelagem, foram utilizadas as médias dos valores obtidos nestes ensaios, para cada concentração. Estes valores foram dispostos na Tabela 4.1.

A unidade utilizada por Alcântara *et al.* (2019), em seu modelo, para o parâmetro de relação massa-volume (R_{mv}) é de g/L. Assim, para a razão solo:solução, utilizada no ensaio, na presente pesquisa, que foi de 20g de solo para 80 mL de solução, tem-se que este valor é igual a 250 g/L.

O resultado obtido para a primeira etapa de ajuste, descrita no Item 3.2.3, está ilustrado na Figura 4.17. Tal ajuste foi feito de maneira simultânea, ou seja, buscou-se determinar um mesmo valor, de cada parâmetro, que se ajustasse satisfatoriamente para os resultados obtidos em todas as séries analisadas. Fica evidente que este não foi satisfatório, uma vez que para que a curva de Cr-3 se aproximasse dos pontos experimentais, as curvas de Cr-2 e Cr-1 subestimam significativamente a sorção real ao longo do tempo.

Tabela 4.1: Valores, obtidos nos ensaios tipo BET, utilizados na modelagem.

t (min)	Cr-1 (200 mg/L)	Cr-2 (500 mg/L)	Cr-3 (2000 mg/L)
	C_s (mg/g)	C_s (mg/g)	C_s (mg/g)
0	0	0	0
30	35,5	68,6	140,1
120	46,0	122,7	201,0
480	67,6	135,0	95,1
1440	111,3	160,4	189,0
7200	155,0	251,4	279,5
21600	163,1	268,9	316,8
43200	166,9	274,3	367,1
86400	172,5	292,6	389,7
129600	179,1	333,6	413,2
172800	186,9	371,1	433,8

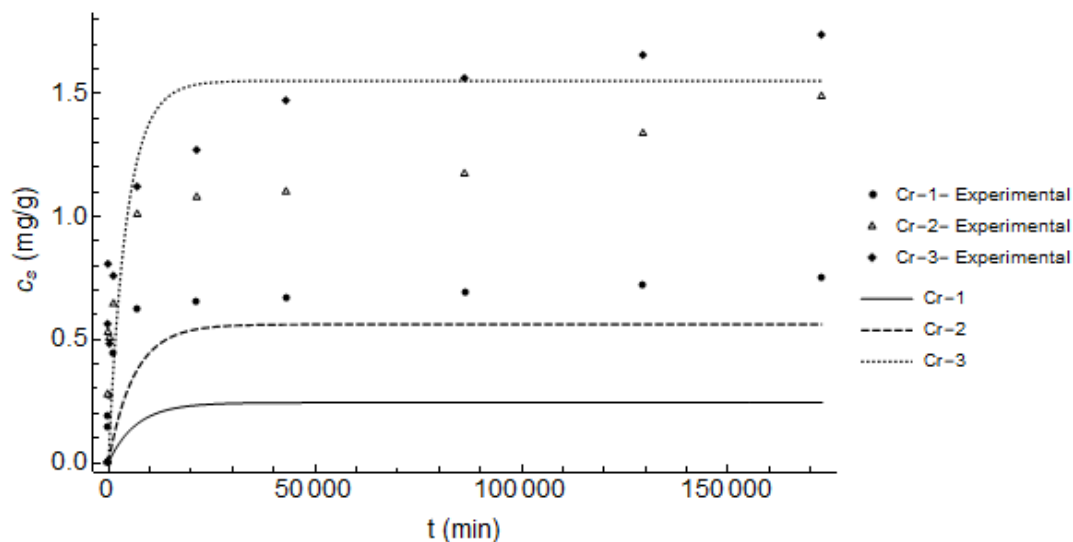


Figura 4.17: Ajuste simultâneo do modelo de Alcântara *et al.* (2019) aos dados das séries Cr-1, Cr-2 e Cr-3.

Os valores obtidos, neste ajuste, para k_a , k_d e $c_{s,max}$ foram, respectivamente, $5,84 \cdot 10^{-8}$ L/mg.min, $9,63 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ e $3,14 \text{ mg/g}$. Os valores de k_a e k_d encontrados, são de ordem de grandeza próximas dos valores analisados por Alcântara *et al.* (2019). Além disso, o valor de capacidade máxima de adsorção é razoável, visto que o maior valor de sorção encontrado nos ensaios realizados foi $1,73 \text{ mg/g}$, sendo observada, pela tendência da curva obtida, que o solo era capaz de sorver ainda mais.

Então, foram calculadas as concentrações ao longo do tempo, para cada série, aplicando-se na equação do modelo os valores encontrados com o ajuste da Fig. 4.17. Em seguida, foram plotados gráficos relacionando estes resultados com os obtidos no ensaio, os quais estão apresentados nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20.

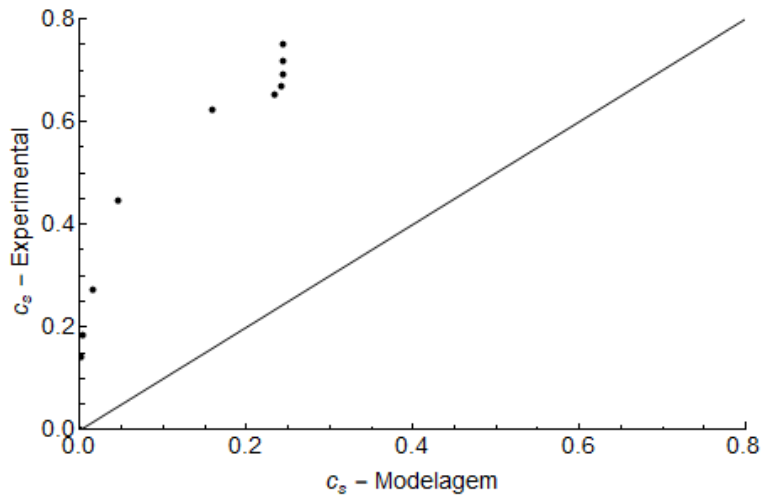


Figura 4.18: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-1.

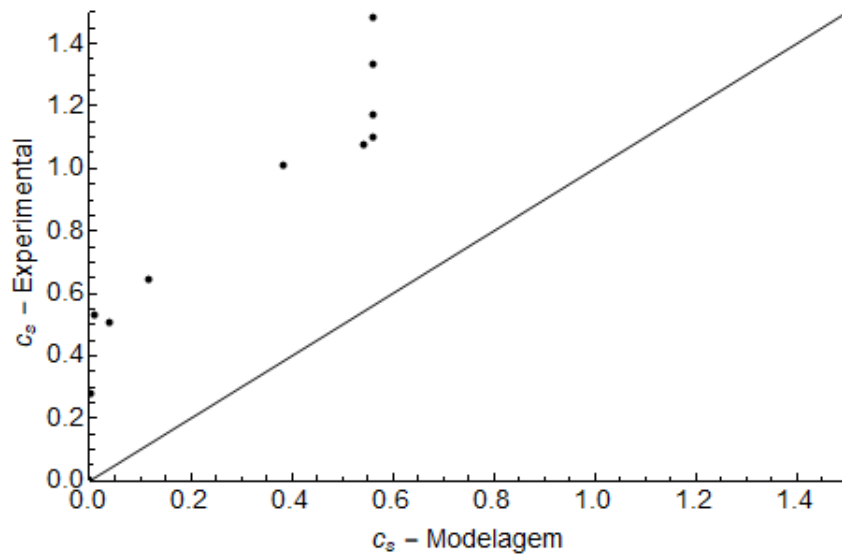


Figura 4.19: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-2.

A reta plotada em conjunto com os dados corresponde à reta de inclinação de 45°, ou seja, sua equação corresponde a “ $y = x$ ”. Assim, representa valores obtidos pelo modelo iguais aos obtidos experimentalmente. Valores acima desta reta subestimam o valor real e, abaixo, superestimam. O intuito desta representação dos dados é de averiguar o quão próximo o modelo está da realidade. As Fig. 4.18, 4.19 e 4.20 confirmam o analisado na Fig. 4.17, em que o modelo se aproxima mais dos valores de Cr-3 e subestima muito os das séries Cr-1 e Cr-2. É possível constatar, ainda, que o modelo descreveu o equilíbrio da reação antes do que nos dados experimentais, fato que pode ser observado tanto na Fig. 4.17, como nos pontos verticais das figuras em análise.

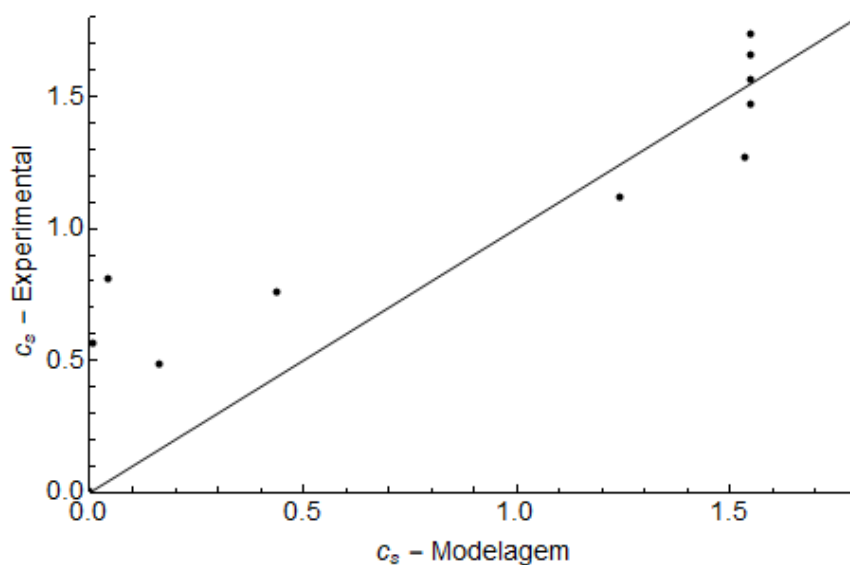


Figura 4.20: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 1), para a série Cr-3.

Ao final da primeira etapa de ajuste, calculou-se o tempo de equilíbrio dado pelo modelo, para as séries Cr-1, Cr-2 e Cr-3. Os valores aproximados obtidos foram, respectivamente, 31.229 min (22 dias), 29.391 min (20 dias) e 20.265 min (14 dias). Apesar do equilíbrio não ter sido observado experimentalmente, os valores obtidos pelo modelo, considerando as concentrações iniciais, seguem uma tendência esperada – valores maiores de concentração inicial refletem em tempos de equilíbrio menores, em geral.

Os resultados obtidos na segunda etapa da metodologia de ajuste adotada estão ilustrados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

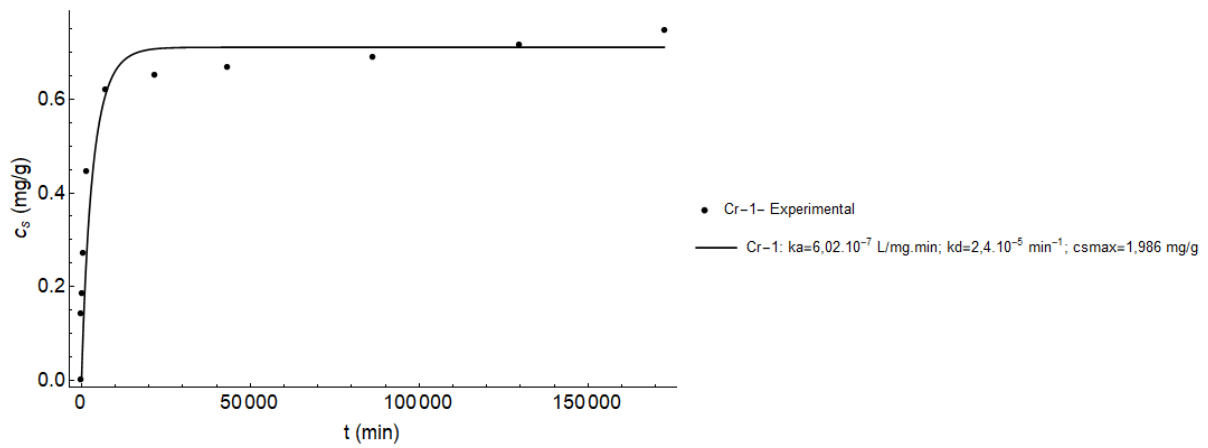


Figura 4.21: Ajuste do modelo de Alcântara *et al.* (2019) aos dados obtidos para a série Cr-1.

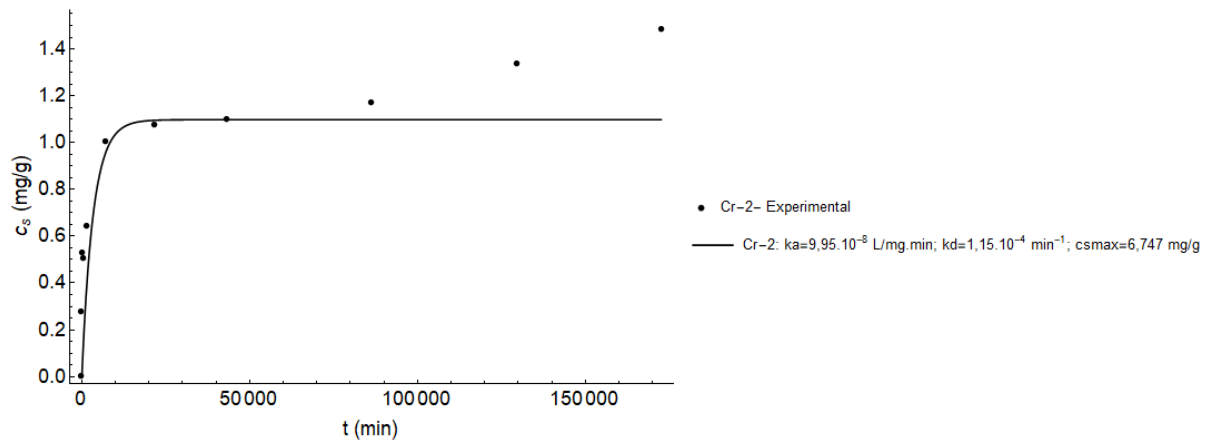


Figura 4.22: Ajuste do modelo de Alcântara *et al.* (2019) aos dados obtidos para a série Cr-2.

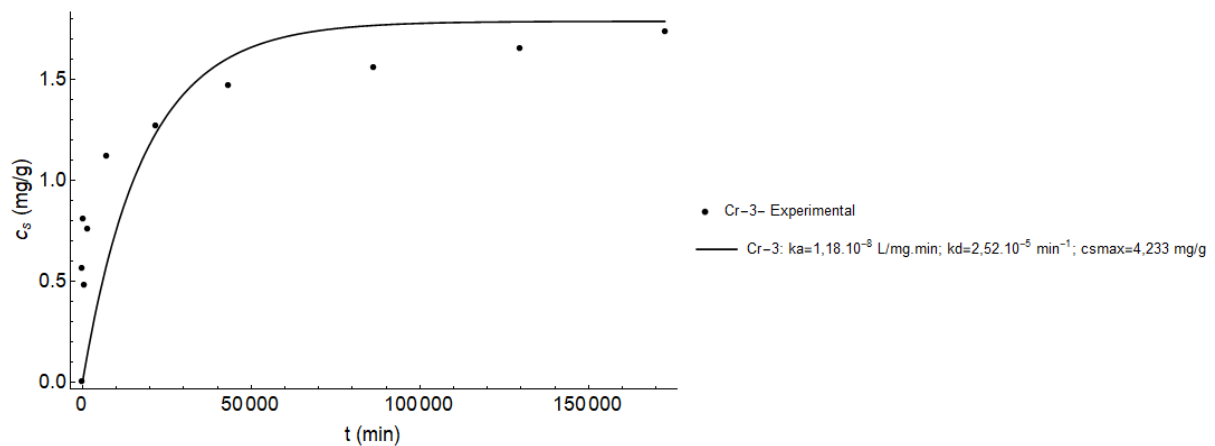


Figura 4.23: Ajuste do modelo de Alcântara *et al.* (2019) aos dados obtidos para a série Cr-3.

Verifica-se que os ajustes individuais se aproximam mais das curvas experimentais, principalmente para os valores de tempo iniciais das séries Cr-1 (Fig. 4.21) e Cr-2 (Fig. 4.22). Para os tempos finais, nota-se que a tendência da curva do modelo descreve o equilíbrio (reta horizontal). Assim, este modelo é ideal para dados em que o equilíbrio foi observado. No ajuste com os dados da série Cr-3 (Fig. 4.23), nota-se que a curva não possui um trecho reto, como a das figuras anteriores, nos maiores tempos de contato.

As constatações feitas sobre as Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 são comprovadas nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

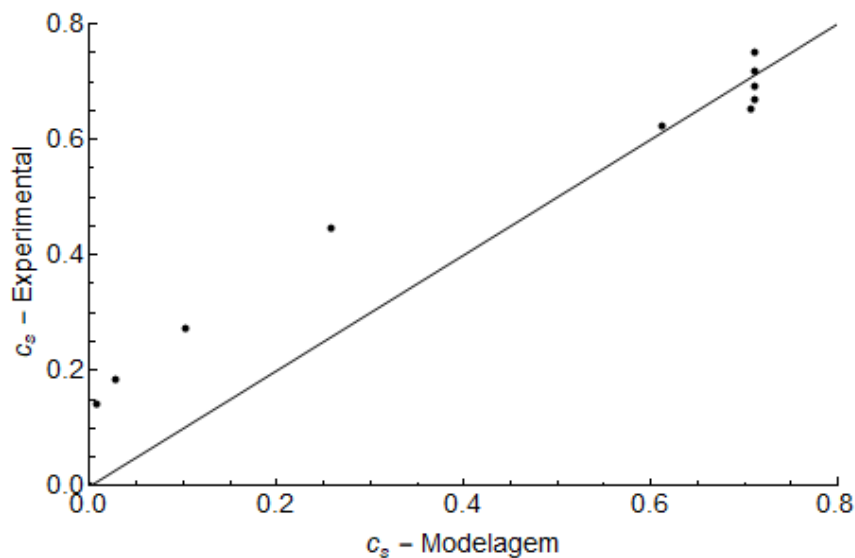


Figura 4.24: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-1.

Percebe-se que as Fig. 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam pontos mais próximos da reta “ $y = x$ ”, quando comparados com os pontos das Fig. 4.18, 4.19 e 4.20. Isto mostra que o modelo se ajusta melhor ao conjunto de dados, quando aplicado individualmente. Na Fig. 4.26, foi possível confirmar que a curva do modelo, de fato, tem o trecho final mais suave, uma vez que os pontos finais nesta figura não descrevem uma reta vertical.

A Figura 4.27 apresenta o resumo desta etapa, com os valores obtidos dos parâmetros estudados, para cada série de cromo.

Foram calculados os tempos de equilíbrio para cada série. Os valores determinados para Cr-1, Cr-2 e Cr-3, respectivamente, foram: 18.436 min (13 dias), 16.204 min (11 dias) e

88.705 min (62 dias). Ressalta-se que os valores não seguem a tendência comentada na primeira etapa, pois os valores dos parâmetros são diferentes para cada série.

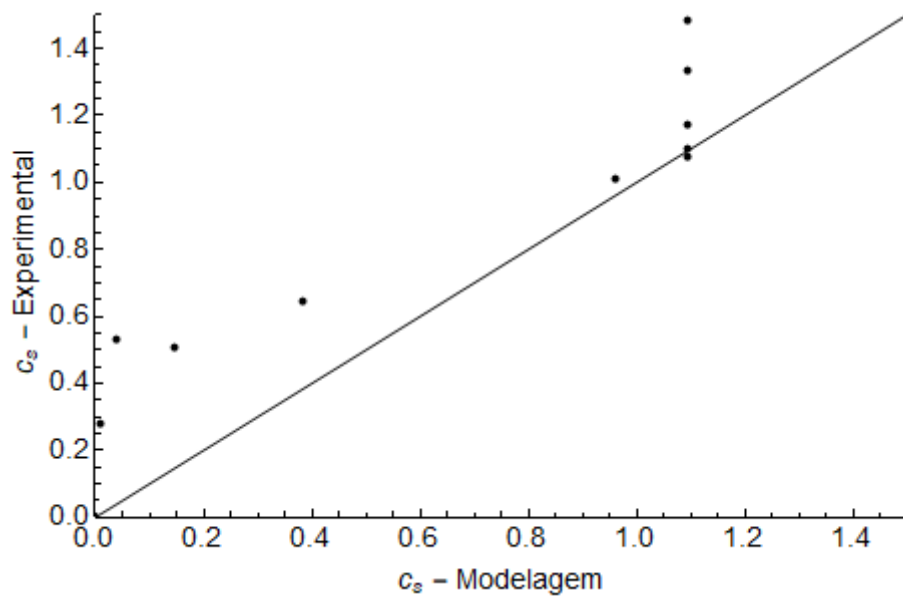


Figura 4.25: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-2.

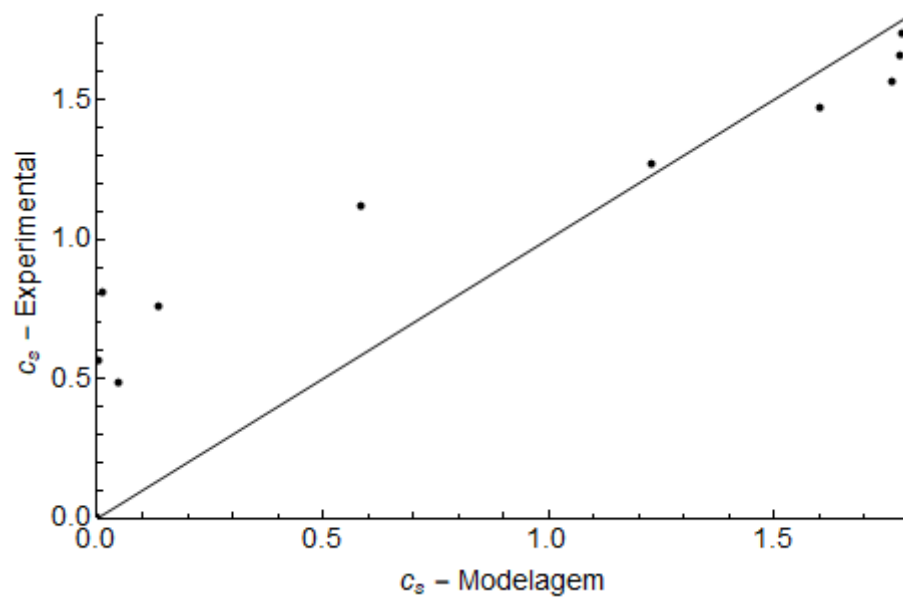


Figura 4.26: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 2), para a série Cr-3.

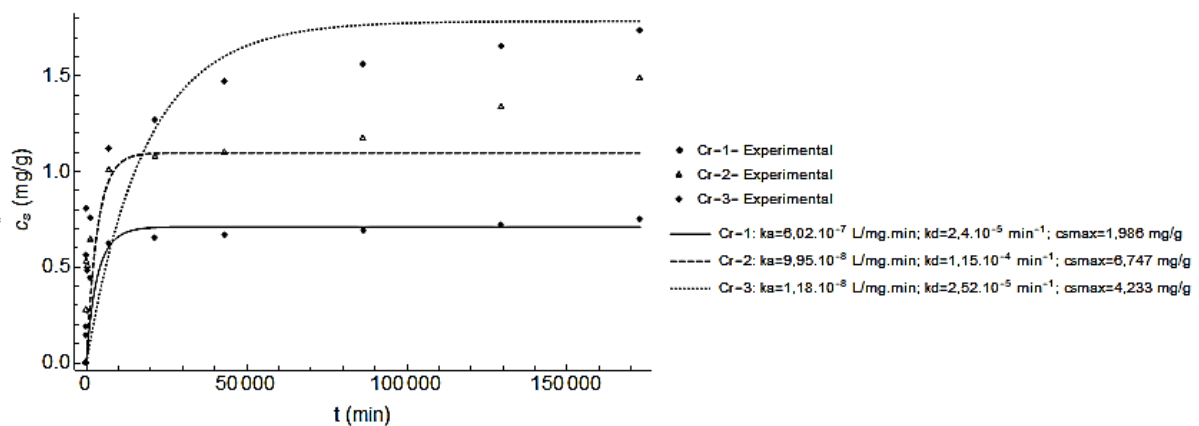


Figura 4.27: Resultado da segunda etapa do ajuste do modelo de Alcântara *et al.* (2019).

Os ajustes obtidos nesta etapa foram visualmente melhores. Porém, a obtenção de valores distintos de parâmetros para cada série, sendo que a única mudança entre estas é a concentração inicial, não faz muito sentido. Isto porque tais variáveis representam a interação solo-contaminante e, portanto, independem da concentração de partida.

Assim, calculou-se a média aritmética de cada um dos parâmetros determinados nesta etapa, com seus respectivos valores de desvio padrão. Foram calculadas, também, as médias, tomando-se apenas os valores de Cr-1 e Cr-2. Os resultados destes cálculos estão apresentados na Tabela 4.2, juntamente com os valores obtidos na etapa 2.

Comparando-se os valores médios obtidos para as 3 séries e os da primeira etapa de ajuste, pode-se verificar que:

- o k_a calculado na segunda etapa é maior que o obtido no ajuste simultâneo;
- o k_d , por sua vez, possui mesma ordem de grandeza do primeiro valor obtido, mas ainda assim o valor médio é menor que este;
- o c_{smax} médio tem valor menor, quando comparado com o obtido no ajuste simultâneo. Apesar disso, ele ainda é superior ao maior valor de c_s observado.

As curvas de Cr-1, Cr-2 e Cr-3 plotadas com os valores médios calculados estão apresentadas na Figura 4.28.

Fica claro que os valores médios não representam bem todas as séries, tendo um ajuste bom apenas para os valores de Cr-1. Para as séries Cr-2 e Cr-3, o modelo só se ajusta aos dados correspondentes aos tempos iniciais, anteriores à mudança de tendência.

Tabela 4.2: Valores obtidos na etapa 2 e valores médios (e de desvio padrão) de k_a , k_d e c_{smax} .

Conjunto de dados	k_a (L/mg.min)	σ_{k_a} (L/mg.min)	k_d (min ⁻¹)	σ_{k_d} (min ⁻¹)	c_{smax} (mg/g)	$\sigma_{c_{smax}}$ (mg/g)
Cr-1	$6,02 \cdot 10^{-7}$	-	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-	1,99	
Cr-2	$9,95 \cdot 10^{-8}$	-	$1,15 \cdot 10^{-4}$	-	6,747	
Cr-3	$1,18 \cdot 10^{-8}$	-	$2,52 \cdot 10^{-5}$	-	4,23	
Cr-1, Cr-2 e Cr-3	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	4,32	2,38
Cr-1 e Cr-2	$3,51 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$6,47 \cdot 10^{-5}$	4,36	3,37

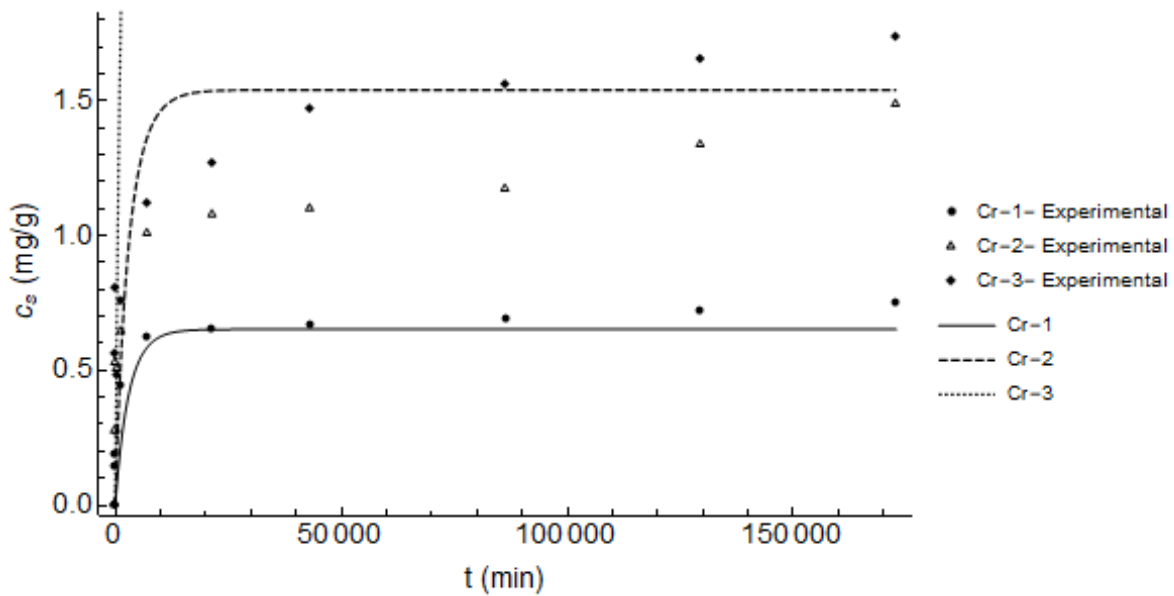


Figura 4.28: Curvas feitas com valores médios dos parâmetros obtidos na etapa 2 da modelagem.

Quanto aos tempos de equilíbrio calculados, utilizando as equações do modelo com os valores de parâmetros médios, os resultados obtidos foram de, aproximadamente: 14.595 min (10 dias), para Cr-1; 15.958 min (11 dias), para Cr-2; e 10.625 min (7 dias), para Cr-3.

Plotaram-se, ainda, as curvas de Cr-1 e Cr-2, com as médias dos ajustes individuais para estas duas séries (Tabela 4.2). Estas curvas estão ilustradas na Figura 4.29.

Novamente, a curva se ajustou melhor aos dados de Cr-1 que do Cr-2. Analisando as Figuras 4.25 e 4.26, percebe-se que o parâmetro k_a condiciona muito do ajuste, uma vez que este é o único valor das médias calculadas que ficou mais próximo do valor obtido para o Cr-1 e não muito próximo para o Cr-2 e Cr-3. Os valores de tempo de equilíbrio encontrados, para

os dados da Figura 4.26, foram, aproximadamente, 10.051 min (7 dias), para Cr-1, e 11.149 min (8 dias) para Cr-2.

Por fim, como foi observado no Item 4.2.1 um possível erro sistemático a partir de 86.400 minutos, na terceira etapa da modelagem, tomaram-se os dados das séries de Cr-1 e Cr-2, até o este tempo, o qual corresponde a 2 meses. Então, fez-se a modelagem simultânea destas duas séries (Figura 4.30).

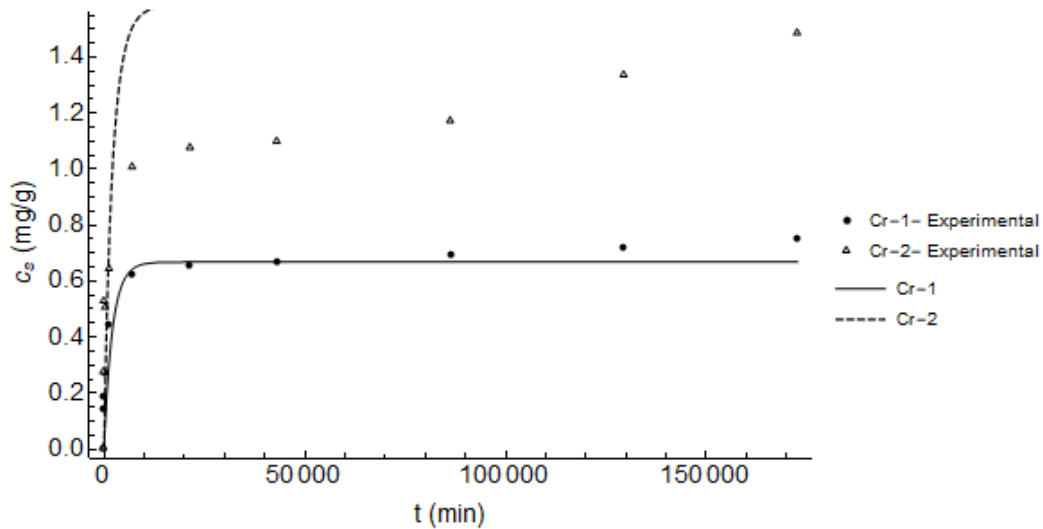


Figura 4.29: Curvas feitas com valores médios dos parâmetros obtidos para Cr-1 e Cr-2 na etapa 2 da modelagem.

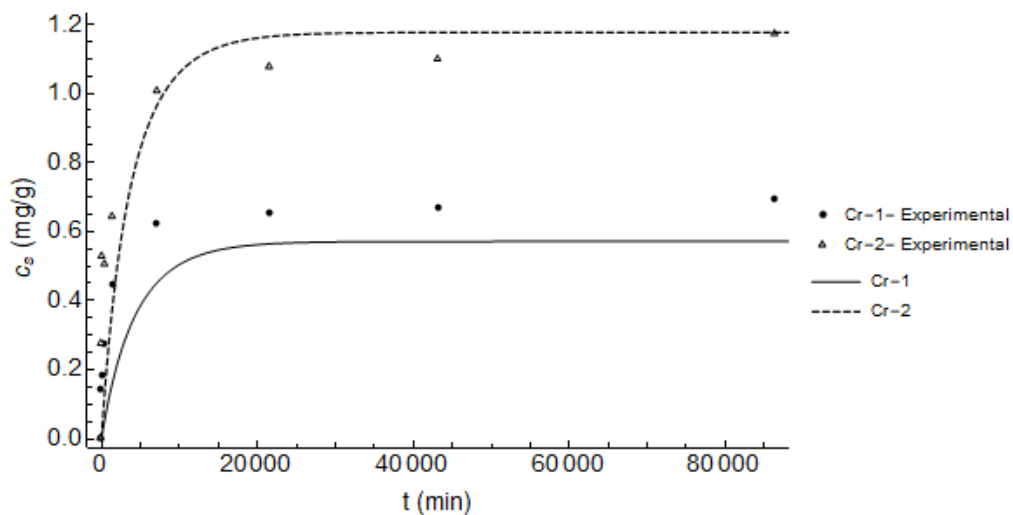


Figura 4.30: Ajuste simultâneo do modelo de Alcântara *et al.* (2019) aos dados das séries Cr-1 e Cr-2, para dados até 2 meses.

É possível notar que o modelo se ajusta muito melhor a este cenário, quando comparado aos cenários anteriores. Além disso, a curva do modelo seguiu melhor a tendência de Cr-2, subestimando a curva de Cr-1. Isto fica comprovado nas Figuras 4.31 e 4.32, as quais explicitam ainda a aproximação dos pontos à reta de 45°.

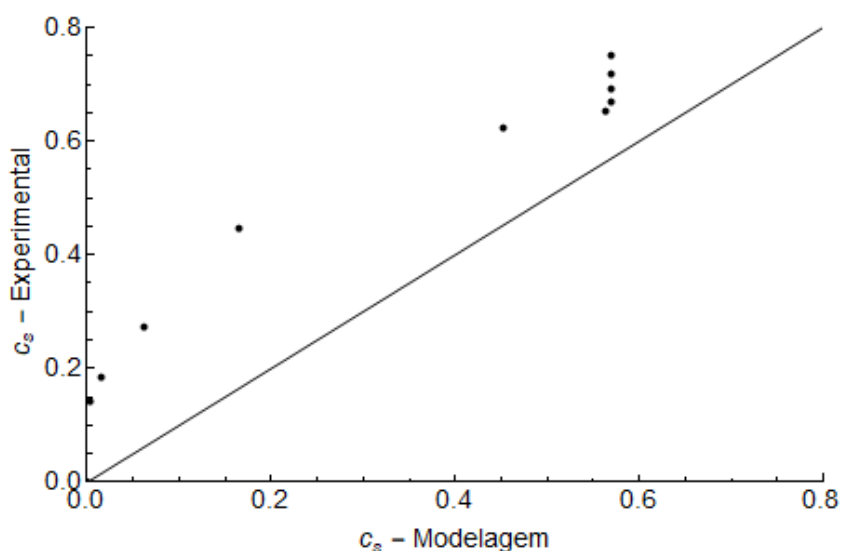


Figura 4.31: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 3), para a série Cr-1.

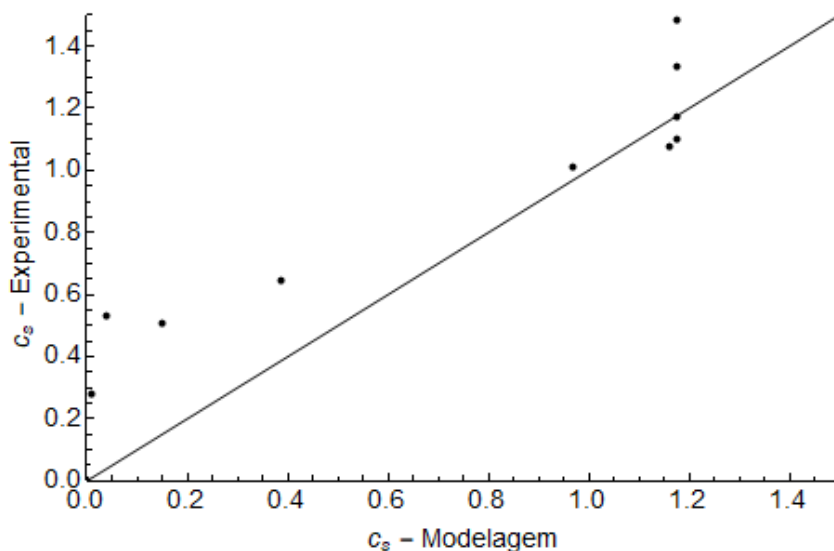


Figura 4.32: Relação entre concentrações obtidas experimentalmente e na modelagem (etapa 3), para a série Cr-2.

Os valores obtidos, neste ajuste, para k_a , k_d e $c_{s,max}$ foram, respectivamente, $3,52 \cdot 10^{-7}$ L/mg.min, $5 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ e 1,99 mg/g. E, finalmente, os valores de tempo de equilíbrio calculados foram, aproximadamente, 22.484 min (16 dias), para o Cr-1, e 21.578 min (15 dias), para o Cr-2.

Analisando todos os tempos de equilíbrio encontrados, nota-se que o modelo previa este fenômeno dentro do maior intervalo adotado nos ensaios realizados, em todos os casos – o maior valor calculado foi de 62 dias (88.705 min). Observando os dados experimentais, este equilíbrio não ter sido observado para estes tempos, em razão a mudança de comportamento de todas as curvas a partir de 2 meses. Em vista que este comportamento foi apontado como um possível erro, o modelo pode estar correto em suas previsões. No entanto, seria necessário repetir o experimento, atentando-se para que as condições ambientais e de execução sejam o mais próximas possíveis para todas as amostras.

Destaca-se, ainda, a importância deste tipo de modelo na literatura, principalmente o proposto por Alcântara *et al.* (2019), o qual busca significado físico em suas variáveis. No entanto, ressalta-se a necessidade de mais ensaios do tipo BET, para diferentes contaminantes e solos, de modo a validar o modelo analisado.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresenta as conclusões obtidas a partir dos resultados dos ensaios laboratoriais no estudo da sorção de contaminantes em solo laterítico e da modelagem realizada, além de sugestões para trabalhos e pesquisas futuras.

5.1. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa, foi realizado um estudo para melhor entendimento da cinética de sorção de metais em solo laterítico. Para isso, focou-se na realização de ensaios transientes de sorção (tipo BET) e análise de modelo cinético proposto por Alcântara *et al.* (2019). A conclusão geral deste trabalho é que o tempo sugerido pela norma D4646-16 (ASTM, 2016) relativo a este ensaio não é suficiente para a obtenção do equilíbrio da reação, o que comprova a importância deste estudo no contexto de previsão da capacidade do solo em reter metais.

Os resultados dos ensaios tipo BET utilizando o magnésio como agente de contaminação não seguiram a tendência esperada para este tipo de ensaio. Além de flutuações observadas ao longo do tempo, que foram associadas a possíveis processos de sorção e dessorção ou, ainda a erros devido a sensibilidade no processo de diluição, notou-se que, com o aumento da concentração inicial, a dispersão dos dados também foi significativa. O aumento da dispersão com o aumento da concentração reforça a hipótese de erro na diluição, uma vez que a diluição feita foi maior para concentrações mais altas, acarretando em uma maior sensibilidade. Para concentração de 200 mg/L, a sorção não ultrapassou 30%. Para a série Mg-2 (500 mg/L), este parâmetro se manteve abaixo de 18%. Os resultados com concentração inicial de 2000 mg/L, por sua vez, apresentaram valores de sorção bem dispersos, tendo valores negativos, inclusive.

O motivo pelo qual o comportamento dos resultados dos ensaios de sorção do magnésio não seguiu o esperado não é muito claro. Além dos possíveis erros ocasionados no processo de diluição e leitura das concentrações, especula-se que um ou mais parâmetros iniciais adotados para o ensaio não tenha sido ideal para este contaminante e solo. Por outro lado, não se descarta a possibilidade de ocorrência de outras interações, que não incluídas em fenômenos de sorção, como, por exemplo, com a microbiota do solo. Para uma avaliação melhor sobre isto, seria necessária uma investigação mais aprofundada, por meio de ensaios relacionados a este tema.

Nos ensaios com o cromo, as curvas obtidas para todas as concentrações iniciais adotadas seguiram o esperado. No entanto, percebeu-se que o equilíbrio da equação não foi

atingido para os tempos de ensaio adotados (até 4 meses), para todas as concentrações iniciais utilizadas. No entanto, notou-se uma mudança de comportamento das curvas a partir de 2 meses, que ocorreu para o magnésio também, o que pode indicar um erro sistemático.

Para os ensaios com o cromo foi observado, ainda, que a sorção é mais intensa nos primeiros minutos de ensaio (30 min), sendo que a velocidade da reação vai diminuindo, ao longo do tempo. Para tempos mais longos, notou-se uma tendência de aumento da sorção, sem, contudo, atingir um equilíbrio.

Para a série Cr-1 – de concentração inicial de 200 mg/L –, o maior valor de sorção registrado foi de 93%, que corresponde a uma massa de cromo sorvido por massa seca de solo de, aproximadamente, 0,75 mg/g. Para a série Cr-2 – 500 mg/L –, estes parâmetros resultaram, respectivamente, em 74% e 1,48 mg/g. Para Cr-3 – 2000 mg/L –, os valores obtidos foram 22% e 1,73 mg/g. Os valores de sorção percentual diminuem com o aumento da concentração inicial, uma vez que é relacionado a esta variável. Já no caso dos valores de massa de cromo sorvido, estes aumentaram, com o aumento da concentração de partida, o que era esperado, pois tem relação com a quantidade de íons disponíveis para a reação.

Quanto aos ensaios realizados com o cromo, em geral, inferiu-se que seriam necessários ensaios com tempos de contato maiores que os adotados nesta pesquisa, para se verificar o equilíbrio da reação. Concluiu-se, ainda, que o tempo de ensaio proposto pela norma D4646-16 (ASTM, 2016) subestima e, a depender da concentração inicial, em muito a capacidade real do solo estudado em sorver o cromo.

Em relação à modelagem dos resultados obtidos para o cromo, utilizando o modelo de Alcântara *et al.* (2019), pôde-se concluir que este não se ajustou satisfatoriamente aos dados aplicados na primeira etapa de ajustes. Os ajustes simultâneos tinham como resultado valores das constantes do modelo independentes da concentração inicial. Notou-se que, para se ter todas as curvas na região de plotagem deste ajuste, os parâmetros estudados são ajustados para a curva de maior concentração e, assim, as séries inferiores, no que tange a concentração de partida, acabaram sendo subestimadas.

Quando se realizou a modelagem individual das séries em estudo, foi possível perceber que o modelo se ajustou razoavelmente aos valores experimentais, à exceção dos valores para tempos maiores, em que foi observada uma tendência crescente da sorção nos ensaios. No entanto, advertiu-se que as constantes do modelo encontradas não fazem sentido, pois estes são parâmetros relacionados a interação solo-contaminante e devem ser únicas para um mesmo solo

e contaminante. Ao calcular os valores médios, foi observado que o modelo não se ajusta bem a todas as curvas experimentais.

A terceira etapa de modelagem apresentou o melhor ajuste, mas, ainda assim, subestimou a curva de menor concentração.

5.2. SUGESTÕES A TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, bem como o conhecimento adquirido no desenvolvimento desta pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar o ensaio tipo BET, mantendo as configurações solo-contaminante desta pesquisa, para tempos maiores que os já adotados.
- Fazer os ensaios, seguindo a metodologia do presente trabalho, adotando concentrações intermediárias às já empregadas para o cromo e tempos de contato maiores. Assim, seria possível construir uma isoterma de equilíbrio para este contaminante.
- Utilizar valores de concentração inicial mais baixos na realização de ensaios tipo BET com magnésio, seguindo a metodologia adotada, de modo a avaliar a cinética de sorção deste contaminante.
- Realizar ensaios para determinar a composição química do solo estudado.
- Realizar ensaios para uma investigação mais aprofundada da interação solo-contaminante para o magnésio. Por exemplo, ensaios de lixiviação, solubilização e de troca catiônica.
- Realizar ensaios de modo a verificar a ocorrência de sorção específica ou não específica. Por exemplo, ensaios de digestão e extração química.
- Realizar o ensaio estudado, para os mesmos contaminantes e solo, alterando os parâmetros iniciais adotados, para verificar sua influência nos resultados.
- Realizar ensaios tipo BET, utilizando soluções multiespécie, para analisar a influência da competição de íons na cinética de sorção.
- Realizar o ensaio para diferentes contaminantes e diferentes solos, de modo a se ter uma gama de estudos de cinética de sorção disponíveis para a prática de engenharia.

- Conceber e construir um equipamento que seja capaz de armazenar um volume maior de amostra (solo+solução) dotado de um sistema de agitação, visando a redução do número de amostras para realização do ensaio tipo BET e buscando simplificar a operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. (2018). Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2018/2019.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6457: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.

ABNT____. NBR 7181: Solo – Análise granulométrica. São Paulo, SP, 2016, 12p.

ADAMSON, A. W. (1990). Physical Chemistry of Surfaces. Wiley-Interscience, New York, USA, 777 p.

ALCÂNTARA, D. V.; BOSCOV, M. E. G.; CAVALCANTE, A. L. B. (2019). Estudo sobre adsorção não linear em solo laterítico. IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, São Carlos, SP: 503-510.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2016). Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments, ASTM D4646-16.

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

BORGES, C. R. (2014). Estudo microestrutural do comportamento hidromecânico do solo de Brasília-DF, Distrito Federal. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 111 p.

BOSCOV, M. E.G. (2008). Geotecnia Ambiental. Oficina de Textos, São Paulo, SP, 248 p.

BOYD, G. E., MYERS, L. S. & ADAMSON, A. W. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions. Journal of the American Chemical Society, 69(11): 2849-2859.

BRADY, N. C. (1989). Natureza e propriedades dos solos. Freitas Bastos, Rio de Janeiro, RJ, 647 p.

BRASIL. PL nº 2.289, de 7 de julho de 2015. (2015). Altera art. 54 da Lei nº 12.305/2010. Disponível em: <<https://legis.senado.leg.br/sdleg-getter/documento?dm=4009899&ts=1567531206950&disposition=inline>> .

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências . Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. (2010). Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, v.147, n. 248, 3 ago. 2010.

BRUEMMER, G. W., GERTH, J., & TILLER, K. G. (1988). Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*, 39(1): 37–52.

BURGOS LOPERA, J. F. (2016). Influência no comportamento mecânico dos solos tropicais naturais e compactados. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 149 p.

CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, Research Triangle Park, 83: 145-177.

CAMAPUM DE CARVALHO, J.; MORTARI, D.; ARAKI, M. S.; PALMEIRA, E. M. (1994). Aspectos relativos à colapsividade da argila porosa de Brasília, Distrito Federal. X Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia de Fundações, Foz do Iguaçu, 3: 1157-1163.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2012). Ficha de informações toxicológicas. Substâncias diversas. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>>.

CONAMA (2005). Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 18 de março. 2005.

CONAMA (2006). Resolução nº 375. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. *Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 30 de agosto. 2006.

CONAMA (2008). Resolução nº 396. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 7 de abril. 2005.

CONAMA (2009). Resolução nº 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. *Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 28 de dez. 2009.

COONEY, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC Press, Florida, USA, 208 p.

COSTA, P. O. S. (2002). Avaliação em laboratório do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe, BA. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 151 p.

DABROWSKI, A. (2001). Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3): 135-224.

DEMUELENAERE, R. G. A. (2004). Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 120 p.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1992). Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 99 p.

FERRAZ, R. L. (2006). Acoplamento dos processos do adensamento e do transporte de contaminantes em solos compressíveis. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 317 p.

FETTER, C. W. (1999). Contaminant hydrogeology. Waveland Press. Long Groove, USA, 2 vol., 500 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A., (1979). Groundwater. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, USA, vol.1, 604 p.

GHOSH, S. K. (2016). Waste management and resource efficiency: Proceedings of 6th International Conference on Solid Waste Management (IconSWM 2016). Springer, Kolkata, IN, 1290 p.

GOUVEIA, N. (2012). Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência & Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, 17(6): 1503-1510.

GUIMARÃES, R. C. (2002). Análise das Propriedades e comportamento de um perfil de solo laterítico aplicada ao estudo do desempenho de estacas escavadas. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 183 p.

GURJÃO, C. M. C. (2005). Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 257 p.

HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. (2012). Fractal-like adsorption kinetic at the solid/solution interface. *Journal of Physical Chemistry*, 116: 13111-13119.

HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. (2013). Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model adsorption at the solid/solution interface. *Journal of Physical Chemistry*, 117: 8310-8317.

HENDERSON, T. (1994). Geochemical Reduction of Hexavalent Chromium in the Trinity Sand Aquifer. *Ground Water*, 32(3): 477-486.

INSTITUTE OF MEDICINE, FOOD AND NUTRITION BOARD. (1997). Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride. National Academy Press, Washington, DC, p. 190-249.

JESUS, S. C. (2004). Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaiss. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 75 p.

JOHNSON, R. L.; KEELY, J. F.; PALMER, C. D.; SUFLITA, J. M.; FISH, W. (1989). Transport and fate of contaminants in the subsurface. Seminar Publication. EPA 625/4-89/019.

KÓIDE, S.; BERNARDES, R. S. (1998). Contaminação do lençol freático sob a área do Jockey Club, Distrito Federal. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 11p.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J. C. (1994). Hazardous waste management. Waveland Press, Long Grove, USA, 1202 p.

MCKAY, G. (1996). Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, Florida, USA, 186 p.

MITCHELL, J. K. (1991). Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. 31st Rankine Lecture. Geotechnique, 41(3): 299-340.

MOREIRA, S. A. (2008). Adsorção de íons metálicos de efluentes aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 133p.

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

NASCIMENTO; R. F.; LIMA, A. C. A. L; VIDAL, C. B; MELO, D. Q. M; RAULINO, G. S. C. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza, CE, 256p.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. (2010). Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, 14(8): 848-855.

ØYGARD, J. K., MÅGE, A., GJENGEDAL, E. (2004). Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. Water Research, 38: 2851- 2858.

PASSOS, A. B. R. J., FREITAS, M. A. M., TORRES, L. G., Silva, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., & LIMA, C. F. (2013). Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 48(8): 646–650.

PAZ, Y. P. L. (2015). Solução semi-analítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio de difusão pura. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 139 p.

PICKENS, J. F.; LENNOX, W. C. (1976). Numerical simulation of waste movement in steady groundwater flow systems. Water Resources Research, 12(2): 171-180.

ROSENO, J. L.; CAMAPUM DE CARVALHO, J. (2007). Avaliação granulométrica de um perfil de solo tropical usando o granulômetro a laser. III Simpósio sobre solos tropicais e processos erosivos no Centro-Oeste, Cuiabá, MT: 137-147.

ROWE, R. K., QUIGLEY, R. M. & BOOKER, J. R. (1995). Clayey barrier systems for waste disposal facilities, E & FN Spon, London, UK, 390 p.

RUTHVEN, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption process. John Wiley & Sons, New York, USA, 464 p.

SALOMONS, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, prediction, prevention. Journal of Geotechnical Exploration, 52(1995): 5-23.

SHACKELFORD, C. D. (1993). Chapter 3: contaminant transport. Geotechnical practice for waste disposal. D. E. DANIEL (ed), Chapman and Hall, London, UK, pp. 33-65.

SHUQAIR, S. M. S. (2002). Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 117 p.

SILVA, B. C. M. (2013). Estudo da adsorção de chumbo (Pb) por ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira – SP). Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 213 p.

SILVA, J. P. (2012). Estruturas de Infiltração com Utilização de Materiais Alternativos no Controle de Alagamentos, Inundações e Prevenção de Processos Erosivos. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 215 p.

SILVEIRA, L. R. (2014). Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo e de esgoto. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 191 p.

SHILS, M. E. (1997). Magnesium. In O'DELL, B.L.; SUNDE, R.A. Eds. Handbook of nutritionally essential minerals. New York: Marcel Dekker, Inc.: pages 117-152.

SLU – SERVIÇO DE LIMPEZA URBANA. (2018). Relatório de encerramento da gestão 2015-2018. Disponível em: < <http://www.slu.df.gov.br/wp-content/uploads/2019/06/RELATORIO-ANUAL-2018.pdf>>

SOUSA, P. C. V.; SANTOS NETO, P. M.; KÓIDE, S. (1998). Características do chorume do aterro Jockey Club/DF. :1703-1706.

SOUSA, T. C. (2004). Estudo da atenuação dos solos tropicais: uma contribuição para a normatização dos ensaios com fluxo de contaminantes. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 173 p.

SPARKS, D. L. (2003). Environmental soil chemistry. Academic Press, California, USA, 352 p.

THOMÉ, A., & KNOP, A. (2006). Movimentos de contaminantes no solo. Simpósio Nacional sobre o uso da água na agricultura, COAJU, Passo Fundo, RS.

VEGA, B. J. J. (2016). Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 123 p.

YIN, Y., ALLEN, H. E., HUANG, C. P., SPARKS, D. L. & SANDERS, P. F. (1997). Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil. Environmental Science & Technology, 31(2): 496-503.

APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO BET

Tabela A.1 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -1.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Mg - 1.1a	30 min	22,621	204,7	185,0
Mg - 1.2a	30 min	22,626	204,7	201,0
Mg-1.3a	30 min	22,619	204,7	198,0
Mg - 1.1b	2h	22,620	191,0	163,0
Mg - 1.2b	2h	22,619	191,0	201,0
Mg - 1.3b	2h	22,619	191,0	165,0
Mg - 1.1c	8h	22,620	198,0	163,0
Mg - 1.2c	8h	22,621	198,0	166,0
Mg - 1.3c	8h	22,619	198,0	162,0
Mg - 1.1d	24h	22,620	198,0	178,0
Mg - 1.2d	24h	22,620	198,0	179,0
Mg - 1.3d	24h	22,620	198,0	178,0
Mg - 1.1e	5 dias	22,619	203,0	141,0
Mg - 1.2e	5 dias	22,621	203,0	141,0
Mg - 1.3e	5 dias	22,622	203,0	148,0
Mg - 1.1f	15 dias	22,619	203,0	148,0
Mg - 1.2f	15 dias	22,619	203,0	144,0
Mg - 1.3f	15 dias	22,620	203,0	141,0
Mg - 1.1g	30 dias	22,623	199,0	176,0
Mg - 1.2g	30 dias	22,620	199,0	175,0
Mg - 1.3g	30 dias	22,619	199,0	176,0
Mg - 1.1h	60 dias	22,620	198,0	179,0
Mg - 1.2h	60 dias	22,621	198,0	178,0
Mg - 1.3h	60 dias	22,623	198,0	178,0
Mg - 1.1i	90 dias	22,622	198,0	180,0
Mg - 1.2i	90 dias	22,624	198,0	179,0
Mg - 1.3i	90 dias	22,620	198,0	179,0
Mg - 1.1j	120 dias	22,623	204,7	181,0
Mg - 1.2j	120 dias	22,623	204,7	181,0
Mg - 1.3j	120 dias	22,620	204,7	181,0

Tabela A.2 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -1.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Mg - 1.b1.a	30 min	199,0	205,0	3%
Mg - 1.b2.a	30 min	199,0	198,0	-1%
Mg - 1.b3.a	30 min	199,0	200,0	1%
Mg - 1.b1.b	2h	191,0	193,0	1%
Mg - 1.b2.b	2h	191,0	194,0	2%
Mg - 1.b3.b	2h	191,0	199,0	4%
Mg - 1.b1.c	8h	198,0	192,0	-3%
Mg - 1.b2.c	8h	198,0	191,0	-4%
Mg - 1.b3.c	8h	198,0	197,0	-1%
Mg - 1.b1.d	24h	198,0	204,0	3%
Mg - 1.b2.d	24h	198,0	203,0	3%
Mg - 1.b3.d	24h	198,0	205,0	4%
Mg - 1.b1.e	5 dias	203,0	198,0	-2%
Mg - 1.b2.e	5 dias	203,0	201,0	-1%
Mg - 1.b3.e	5 dias	203,0	192,0	-5%
Mg - 1.b1.f	15 dias	203,0	199,0	-2%
Mg - 1.b2.f	15 dias	203,0	197,0	-3%
Mg - 1.b3.f	15 dias	203,0	195,0	-4%
Mg - 1.b1.g	30 dias	199,0	201,0	1%
Mg - 1.b2.g	30 dias	199,0	203,0	2%
Mg - 1.b3.g	30 dias	199,0	200,0	1%
Mg - 1.b1.h	60 dias	198,0	200,0	1%
Mg - 1.b2.h	60 dias	198,0	206,0	4%
Mg - 1.b3.h	60 dias	198,0	207,0	5%
Mg - 1.b1.i	90 dias	198,0	203,0	3%
Mg - 1.b2.i	90 dias	198,0	206,0	4%
Mg - 1.b3.i	90 dias	198,0	205,0	4%
Mg - 1.b1.j	120 dias	204,7	204,0	0%
Mg - 1.b2.j	120 dias	204,7	207,0	1%
Mg - 1.b3.j	120 dias	204,7	204,0	0%

Tabela A.3 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -2.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Mg - 2.1a	30 min	22,621	501,6	475,7
Mg - 2.2a	30 min	22,619	501,6	456,0
Mg-2.3a	30 min	22,619	501,6	488,0
Mg - 2.1b	2h	22,619	508,0	438,0
Mg - 2.2b	2h	22,619	508,0	438,0
Mg - 2.3b	2h	22,619	508,0	442,0
Mg - 2.1c	8h	22,619	524,0	460,0
Mg - 2.2c	8h	22,619	524,0	474,0
Mg - 2.3c	8h	22,620	524,0	472,0
Mg - 2.1d	24h	22,621	524,0	478,0
Mg - 2.2d	24h	22,619	524,0	480,0
Mg - 2.3d	24h	22,620	524,0	480,0
Mg - 2.1e	5 dias	22,621	500,0	414,0
Mg - 2.2e	5 dias	22,623	500,0	418,0
Mg - 2.3e	5 dias	22,622	500,0	422,0
Mg - 2.1f	15 dias	22,620	500,0	424,0
Mg - 2.2f	15 dias	22,622	500,0	418,0
Mg - 2.3f	15 dias	22,619	500,0	422,0
Mg - 2.1g	30 dias	22,619	498,0	464,0
Mg - 2.2g	30 dias	22,621	498,0	472,0
Mg - 2.3g	30 dias	22,619	498,0	468,0
Mg - 2.1h	60 dias	22,622	498,0	460,0
Mg - 2.2h	60 dias	22,620	498,0	458,0
Mg - 2.3h	60 dias	22,622	498,0	460,0
Mg - 2.1i	90 dias	22,624	498,0	488,0
Mg - 2.2i	90 dias	22,621	498,0	488,0
Mg - 2.3i	90 dias	22,621	498,0	476,0
Mg - 2.1j	120 dias	22,620	498,0	476,0
Mg - 2.2j	120 dias	22,622	498,0	482,0
Mg - 2.3j	120 dias	22,619	498,0	486,0

Tabela A.4 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -2.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Mg - 2.b1.a	30 min	501,6	511,0	2%
Mg - 2.b2.a	30 min	501,6	518,0	3%
Mg - 2.b3.a	30 min	501,6	508,0	1%
Mg - 2.b1.b	2h	508,0	508,0	0%
Mg - 2.b2.b	2h	508,0	488,0	-4%
Mg - 2.b3.b	2h	508,0	482,0	-5%
Mg - 2.b1.c	8h	524,0	528,0	1%
Mg - 2.b2.c	8h	524,0	522,0	0%
Mg - 2.b3.c	8h	524,0	522,0	0%
Mg - 2.b1.d	24h	524,0	522,0	0%
Mg - 2.b2.d	24h	524,0	518,0	-1%
Mg - 2.b3.d	24h	524,0	518,0	-1%
Mg - 2.b1.e	5 dias	500,0	484,0	-3%
Mg - 2.b2.e	5 dias	500,0	482,0	-4%
Mg - 2.b3.e	5 dias	500,0	492,0	-2%
Mg - 2.b1.f	15 dias	500,0	492,0	-2%
Mg - 2.b2.f	15 dias	500,0	480,0	-4%
Mg - 2.b3.f	15 dias	500,0	480,0	-4%
Mg - 2.b1.g	30 dias	498,0	522,0	5%
Mg - 2.b2.g	30 dias	498,0	520,0	4%
Mg - 2.b3.g	30 dias	498,0	508,0	2%
Mg - 2.b1.h	60 dias	498,0	520,0	4%
Mg - 2.b2.h	60 dias	498,0	522,0	5%
Mg - 2.b3.h	60 dias	498,0	508,0	2%
Mg - 2.b1.i	90 dias	498,0	510,0	2%
Mg - 2.b2.i	90 dias	498,0	506,0	2%
Mg - 2.b3.i	90 dias	498,0	508,0	2%
Mg - 2.b1.j	120 dias	498,0	524,0	5%
Mg - 2.b2.j	120 dias	498,0	496,0	0%
Mg - 2.b3.j	120 dias	498,0	502,0	1%

Tabela A.5 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Mg -3.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Mg - 3.1a	30 min	22,619	2090,0	2020,0
Mg - 3.2a	30 min	22,620	2090,0	2050,0
Mg-3.3a	30 min	22,619	2090,0	1980,0
Mg - 3.1b	2h	22,620	2090,0	1920,0
Mg - 3.2b	2h	22,619	2090,0	1940,0
Mg - 3.3b	2h	22,620	2090,0	1980,0
Mg - 3.1c	8h	22,619	2100,0	2100,0
Mg - 3.2c	8h	22,621	2100,0	2170,0
Mg - 3.3c	8h	22,619	2100,0	2210,0
Mg - 3.1d	24h	22,619	2100,0	2010,0
Mg - 3.2d	24h	22,620	2100,0	2190,0
Mg - 3.3d	24h	22,621	2100,0	2220,0
Mg - 3.1e	5 dias	22,619	2090,0	1980,0
Mg - 3.2e	5 dias	22,620	2090,0	2030,0
Mg - 3.3e	5 dias	22,620	2090,0	2040,0
Mg - 3.1f	15 dias	22,619	2090,0	1880,0
Mg - 3.2f	15 dias	22,623	2090,0	1900,0
Mg - 3.3f	15 dias	22,621	2090,0	1910,0
Mg - 3.1g	30 dias	22,619	2050,0	2100,0
Mg - 3.2g	30 dias	22,619	2050,0	2190,0
Mg - 3.3g	30 dias	22,619	2050,0	2120,0
Mg - 3.1h	60 dias	22,623	2050,0	1980,0
Mg - 3.2h	60 dias	22,619	2050,0	2090,0
Mg - 3.3h	60 dias	22,620	2050,0	1950,0
Mg - 3.1i	90 dias	22,619	2056,5	2320,0
Mg - 3.2i	90 dias	22,626	2056,5	2080,0
Mg - 3.3i	90 dias	22,629	2056,5	2220,0
Mg - 3.1j	120 dias	22,629	2056,5	2170,0
Mg - 3.2j	120 dias	22,625	2056,5	2140,0
Mg - 3.3j	120 dias	22,620	2056,5	2180,0

Tabela A.6 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Mg -3.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Mg - 3.b1.a	30 min	2090,0	2030,0	3%
Mg - 3.b2.a	30 min	2090,0	2080,0	0%
Mg - 3.b3.a	30 min	2090,0	2120,0	-1%
Mg - 3.b1.b	2h	2090,0	2080,0	0%
Mg - 3.b2.b	2h	2090,0	2040,0	2%
Mg - 3.b3.b	2h	2090,0	2100,0	0%
Mg - 3.b1.c	8h	2100,0	2230,0	-6%
Mg - 3.b2.c	8h	2100,0	2120,0	-1%
Mg - 3.b3.c	8h	2100,0	2180,0	-4%
Mg - 3.b1.d	24h	2100,0	2110,0	0%
Mg - 3.b2.d	24h	2100,0	2180,0	-4%
Mg - 3.b3.d	24h	2100,0	2200,0	-5%
Mg - 3.b1.e	5 dias	2090,0	2070,0	1%
Mg - 3.b2.e	5 dias	2090,0	2050,0	2%
Mg - 3.b3.e	5 dias	2090,0	2130,0	-2%
Mg - 3.b1.f	15 dias	2090,0	2220,0	-6%
Mg - 3.b2.f	15 dias	2090,0	2060,0	1%
Mg - 3.b3.f	15 dias	2090,0	2040,0	2%
Mg - 3.b1.g	30 dias	2050,0	2040,0	0%
Mg - 3.b2.g	30 dias	2050,0	2110,0	-3%
Mg - 3.b3.g	30 dias	2050,0	2190,0	-7%
Mg - 3.b1.h	60 dias	2050,0	2120,0	-3%
Mg - 3.b2.h	60 dias	2050,0	2020,0	1%
Mg - 3.b3.h	60 dias	2050,0	2090,0	-2%
Mg - 3.b1.i	90 dias	2056,5	2190,0	-6%
Mg - 3.b2.i	90 dias	2056,5	2060,0	0%
Mg - 3.b3.i	90 dias	2056,5	2130,0	-4%
Mg - 3.b1.j	120 dias	2056,5	2030,0	1%
Mg - 3.b2.j	120 dias	2056,5	2120,0	-3%
Mg - 3.b3.j	120 dias	2056,5	2140,0	-4%

Tabela A.7 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -1.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Cr - 1.1a	30 min	22,625	189,1	160,8
Cr - 1.2a	30 min	22,629	189,1	175,4
Cr - 1.3a	30 min	22,627	189,1	154,4
Cr - 1.1b	2h	22,622	191,6	154,5
Cr - 1.2b	2h	22,619	191,6	156,0
Cr - 1.3b	2h	22,619	191,6	151,6
Cr - 1.1c	8h	22,619	191,6	127,1
Cr - 1.2c	8h	22,622	191,6	132,7
Cr - 1.3c	8h	22,619	191,6	137,3
Cr - 1.1d	24h	22,620	192,7	87,3
Cr - 1.2d	24h	22,619	192,7	94,3
Cr - 1.3d	24h	22,622	192,7	84,6
Cr - 1.1e	5 dias	22,620	192,7	46,1
Cr - 1.2e	5 dias	22,620	192,7	47,0
Cr - 1.3e	5 dias	22,619	192,7	41,9
Cr - 1.1f	15 dias	22,619	209,5	37,3
Cr - 1.2f	15 dias	22,619	209,5	45,6
Cr - 1.3f	15 dias	22,624	209,5	32,0
Cr - 1.1g	30 dias	22,622	209,5	35,6
Cr - 1.2g	30 dias	22,619	209,5	31,8
Cr - 1.3g	30 dias	22,623	209,5	27,7
Cr - 1.1h	60 dias	22,623	190,3	22,0
Cr - 1.2h	60 dias	22,620	190,3	20,5
Cr - 1.3h	60 dias	22,619	190,3	16,0
Cr - 1.1i	90 dias	22,623	190,3	12,2
Cr - 1.2i	90 dias	22,621	190,3	11,6
Cr - 1.3i	90 dias	22,623	190,3	14,8
Cr - 1.1j	120 dias	22,629	190,1	12,4
Cr - 1.2j	120 dias	22,620	190,1	13,6
Cr - 1.3j	120 dias	22,624	190,1	13,2

Tabela A.8 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -1.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Cr - 1.b1.a	30 min	189,1	195,0	3%
Cr - 1.b2.a	30 min	189,1	185,5	-2%
Cr - 1.b3.a	30 min	189,1	186,0	-2%
Cr - 1.b1.b	2h	191,6	195,8	2%
Cr - 1.b2.b	2h	191,6	190,9	0%
Cr - 1.b3.b	2h	191,6	188,7	-1%
Cr - 1.b1.c	8h	191,6	190,0	-1%
Cr - 1.b2.c	8h	191,6	190,2	-1%
Cr - 1.b3.c	8h	191,6	191,2	0%
Cr - 1.b1.d	24h	192,7	196,0	2%
Cr - 1.b2.d	24h	192,7	196,0	2%
Cr - 1.b3.d	24h	192,7	192,4	0%
Cr - 1.b1.e	5 dias	192,7	186,2	-3%
Cr - 1.b2.e	5 dias	192,7	188,2	-2%
Cr - 1.b3.e	5 dias	192,7	197,2	2%
Cr - 1.b1.f	15 dias	209,5	214,1	2%
Cr - 1.b2.f	15 dias	209,5	215,5	3%
Cr - 1.b3.f	15 dias	209,5	209,2	0%
Cr - 1.b1.g	30 dias	209,5	204,8	-2%
Cr - 1.b2.g	30 dias	209,5	207,0	-1%
Cr - 1.b3.g	30 dias	209,5	204,0	-3%
Cr - 1.b1.h	60 dias	190,3	193,0	1%
Cr - 1.b2.h	60 dias	190,3	194,1	2%
Cr - 1.b3.h	60 dias	190,3	194,5	2%
Cr - 1.b1.i	90 dias	190,3	196,4	3%
Cr - 1.b2.i	90 dias	190,3	194,4	2%
Cr - 1.b3.i	90 dias	190,3	195,1	3%
Cr - 1.b1.j	120 dias	190,1	191,8	1%
Cr - 1.b2.j	120 dias	190,1	194,8	2%
Cr - 1.b3.j	120 dias	190,1	190,1	0%

Tabela A.9 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -2.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Cr - 2.1a	30 min	22,632	492,6	446,2
Cr - 2.2a	30 min	22,620	492,6	440,4
Cr - 2.3a	30 min	22,623	492,6	407,6
Cr - 2.1b	2h	22,619	481,2	382,6
Cr - 2.2b	2h	22,620	481,2	385,2
Cr - 2.3b	2h	22,619	481,2	364,1
Cr - 2.1c	8h	22,619	475,4	371,0
Cr - 2.2c	8h	22,619	475,4	369,9
Cr - 2.3c	8h	22,622	475,4	354,1
Cr - 2.1d	24h	22,620	475,4	339,8
Cr - 2.2d	24h	22,619	475,4	338,4
Cr - 2.3d	24h	22,621	475,4	340,5
Cr - 2.1e	5 dias	22,619	481,5	258,5
Cr - 2.2e	5 dias	22,620	481,5	249,7
Cr - 2.3e	5 dias	22,619	481,5	237,5
Cr - 2.1f	15 dias	22,623	481,5	245,2
Cr - 2.2f	15 dias	22,623	481,5	229,6
Cr - 2.3f	15 dias	22,621	481,5	218,7
Cr - 2.1g	30 dias	22,619	500,2	216,9
Cr - 2.2g	30 dias	22,621	500,2	229,3
Cr - 2.3g	30 dias	22,619	500,2	231,0
Cr - 2.1h	60 dias	22,621	500,2	208,7
Cr - 2.2h	60 dias	22,619	500,2	209,8
Cr - 2.3h	60 dias	22,619	500,2	203,6
Cr - 2.1i	90 dias	22,624	495,9	158,4
Cr - 2.2i	90 dias	22,621	495,9	171,6
Cr - 2.3i	90 dias	22,624	495,9	169,2
Cr - 2.1j	120 dias	22,621	495,9	133,8
Cr - 2.2j	120 dias	22,622	495,9	125,4
Cr - 2.3j	120 dias	22,621	495,9	127,6

Tabela A.10 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -2.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Cr - 2.b1.a	30 min	481,2	475,3	-1%
Cr - 2.b2.a	30 min	481,2	484,8	1%
Cr - 2.b3.a	30 min	481,2	483,8	1%
Cr - 2.b1.b	2h	481,2	470,0	-2%
Cr - 2.b2.b	2h	481,2	478,9	0%
Cr - 2.b3.b	2h	481,2	475,2	-1%
Cr - 2.b1.c	8h	475,4	480,9	1%
Cr - 2.b2.c	8h	475,4	489,4	3%
Cr - 2.b3.c	8h	475,4	478,3	1%
Cr - 2.b1.d	24h	475,4	490,6	3%
Cr - 2.b2.d	24h	475,4	473,0	-1%
Cr - 2.b3.d	24h	475,4	481,8	1%
Cr - 2.b1.e	5 dias	481,5	473,6	-2%
Cr - 2.b2.e	5 dias	481,5	465,1	-3%
Cr - 2.b3.e	5 dias	481,5	472,6	-2%
Cr - 2.b1.f	15 dias	481,5	465,1	-3%
Cr - 2.b2.f	15 dias	481,5	473,4	-2%
Cr - 2.b3.f	15 dias	481,5	466,3	-3%
Cr - 2.b1.g	30 dias	500,2	490,8	-2%
Cr - 2.b2.g	30 dias	500,2	492,4	-2%
Cr - 2.b3.g	30 dias	500,2	492,8	-1%
Cr - 2.b1.h	60 dias	500,2	501,3	0%
Cr - 2.b2.h	60 dias	500,2	507,8	2%
Cr - 2.b3.h	60 dias	500,2	490,4	-2%
Cr - 2.b1.i	90 dias	495,9	498,0	0%
Cr - 2.b2.i	90 dias	495,9	498,8	1%
Cr - 2.b3.i	90 dias	495,9	505,6	2%
Cr - 2.b1.j	120 dias	495,9	506,0	2%
Cr - 2.b2.j	120 dias	495,9	503,9	2%
Cr - 2.b3.j	120 dias	495,9	508,7	3%

Tabela A.11 – Resultados dos ensaios tipo BET para a série Cr -3.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo (g)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)
Cr - 3.1a	30 min	22,621	1904,6	1852,1
Cr - 3.2a	30 min	22,620	1904,6	1863,3
Cr - 3.3a	30 min	22,620	1904,6	1864,3
Cr - 3.1b	2h	22,619	1904,6	1767,9
Cr - 3.2b	2h	22,619	1904,6	1767,6
Cr - 3.3b	2h	22,619	1904,6	1767,3
Cr - 3.1c	8h	22,620	2092,6	1820,6
Cr - 3.2c	8h	22,619	2092,6	1861,7
Cr - 3.3c	8h	22,619	2092,6	1938,8
Cr - 3.1d	24h	22,621	2092,6	1803,3
Cr - 3.2d	24h	22,619	2092,6	1855,3
Cr - 3.3d	24h	22,619	2092,6	1862,1
Cr - 3.1e	5 dias	22,620	2026,3	1728,0
Cr - 3.2e	5 dias	22,621	2026,3	1725,3
Cr - 3.3e	5 dias	22,619	2026,3	1708,0
Cr - 3.1f	15 dias	22,624	2026,3	1640,6
Cr - 3.2f	15 dias	22,619	2026,3	1716,0
Cr - 3.3f	15 dias	22,619	2026,3	1693,1
Cr - 3.1g	30 dias	22,620	1926,4	1618,9
Cr - 3.2g	30 dias	22,620	1926,4	1647,2
Cr - 3.3g	30 dias	22,621	1926,4	1632,6
Cr - 3.1h	60 dias	22,621	1926,4	1616,0
Cr - 3.2h	60 dias	22,620	1926,4	1607,5
Cr - 3.3h	60 dias	22,621	1926,4	1607,4
Cr - 3.1i	90 dias	22,622	1928,2	1587,1
Cr - 3.2i	90 dias	22,625	1928,2	1595,2
Cr - 3.3i	90 dias	22,626	1928,2	1578,0
Cr - 3.1j	120 dias	22,628	1928,2	1548,8
Cr - 3.2j	120 dias	22,628	1928,2	1582,0
Cr - 3.3j	120 dias	22,622	1928,2	1567,7

Tabela A.12 – Resultados dos ensaios tipo BET para os brancos da série Cr -3.

Amostra	Tempo de contato	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Erro
Cr - 3.b1.a	30 min	1904,6	1958,7	3%
Cr - 3.b2.a	30 min	1904,6	1933,1	2%
Cr - 3.b3.a	30 min	1904,6	1957,1	3%
Cr - 3.b1.b	2h	1904,6	1944,4	2%
Cr - 3.b2.b	2h	1904,6	1908,6	0%
Cr - 3.b3.b	2h	1904,6	1971,0	3%
Cr - 3.b1.c	8h	2092,6	2156,6	3%
Cr - 3.b2.c	8h	2092,6	2033,1	-3%
Cr - 3.b3.c	8h	2092,6	2105,8	1%
Cr - 3.b1.d	24h	2092,6	2104,6	1%
Cr - 3.b2.d	24h	2092,6	2044,0	-2%
Cr - 3.b3.d	24h	2092,6	2083,3	0%
Cr - 3.b1.e	5 dias	2026,3	1980,1	-2%
Cr - 3.b2.e	5 dias	2026,3	1996,4	-1%
Cr - 3.b3.e	5 dias	2026,3	2012,3	-1%
Cr - 3.b1.f	15 dias	2026,3	1960,2	-3%
Cr - 3.b2.f	15 dias	2026,3	1996,2	-1%
Cr - 3.b3.f	15 dias	2026,3	2049,7	1%
Cr - 3.b1.g	30 dias	1926,4	1978,0	3%
Cr - 3.b2.g	30 dias	1926,4	1942,0	1%
Cr - 3.b3.g	30 dias	1926,4	1932,0	0%
Cr - 3.b1.h	60 dias	1926,4	1946,6	1%
Cr - 3.b2.h	60 dias	1926,4	1936,6	1%
Cr - 3.b3.h	60 dias	1926,4	1910,4	-1%
Cr - 3.b1.i	90 dias	1928,2	1942,0	1%
Cr - 3.b2.i	90 dias	1928,2	1988,0	3%
Cr - 3.b3.i	90 dias	1928,2	1932,0	0%
Cr - 3.b1.j	120 dias	1928,2	1932,7	0%
Cr - 3.b2.j	120 dias	1928,2	1911,5	-1%
Cr - 3.b3.j	120 dias	1928,2	1909,8	-1%