

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

**PROPOSTA DE MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO**  
**APLICADO AOS PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR METAIS**

**DHARA VIEIRA ALCÂNTARA**

**ORIENTADOR: PROF. NEWTON MOREIRA DE SOUZA, D.Sc.**

**COORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, D.Sc.**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA**

**PUBLICAÇÃO: G.DM-348/2020**  
**BRASÍLIA/DF: NOVEMBRO/2020**

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

**PROPOSTA DE MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO  
APLICADO AOS PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR METAIS  
DHARA VIEIRA ALCÂNTARA**

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

**APROVADA POR:**

---

**PROF. NEWTON MOREIRA DE SOUZA, D.Sc. (UnB)  
(ORIENTADOR)**

---

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

---

**PROF. MÁRCIO MUNIZ DE FARIAS, D.Sc. (UnB)  
(EXAMINADOR INTERNO)**

---

**PROF<sup>a</sup>. MARIA EUGÊNIA GIMENEZ BOSCOV, D.Sc. (USP)  
(EXAMINADOR EXTERNO)**

**DATA: BRASÍLIA/DF, 26 DE NOVEMBRO DE 2020.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

ALCÂNTARA, DHARA VIEIRA

Proposta de Modelo Cinético de Adsorção e Dessorção Aplicado aos Processos de Contaminação de Solos por Metais. Distrito Federal, 2020.

xxi, 117 p., 210x297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2020).

Dissertação Mestrado – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cinética da adsorção

2. Contaminação do solo

3. Cinética da desorção

4. Modelagem

I. ENC/FT/UnB

II. Mestre

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Alcântara, D.V. (2020) Proposta de Modelo Cinético de Adsorção e Dessorção Aplicado aos Processos de Contaminação de Solos por Metais. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-348/2020, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 117 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Dhara Vieira Alcântara

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Proposta de Modelo Cinético de Adsorção e Dessorção Aplicado aos Processos de Contaminação de Solos por Metais

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.

---

Dhara Vieira Alcântara

Secretaria PPGG – SG-12 – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte

70.910-900 - Brasília/DF - Brasil

[dharavieira@gmail.com](mailto:dharavieira@gmail.com)

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, que me deram vida e  
condições para chegar até aqui!*

## AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais, Luz Vieira e Aloysio Alcântara, por todo o amor, dedicação, força, inspiração e paciência durante toda a minha jornada no mestrado e na vida.*

*Aos orientadores deste trabalho, Newton Moreira de Souza e André Luís Brasil Cavalcante, por todo o apoio, dedicação e instrução durante o desenvolvimento da pesquisa e pelo empenho nas diferentes etapas de revisão do documento escrito.*

*Ao amigo Gesse e à professora Cláudia Gurjão, pela ajuda na revisão deste trabalho.*

*Aos colegas do grupo de pesquisa Geofluxo, em especial, Manuelle, Katherin, Mateus, Moisés, Mariana e Patrícia, pelas contribuições durante os seminários de pesquisa e em outros momentos.*

*Aos amigos que estiveram mais presentes durante a elaboração do trabalho, Helena, Kandice, Gesse, Wilson e Nicholas, pelo carinho, conversas e aprendizado constante.*

*Aos amigos da natação, em especial, Ana Luísa, Carolina, Rossana, Thiago e Zago, por me lembrarem que a vida não se resumia às atividades acadêmicas.*

*Aos amigos do mestrado, em especial, Joaquim, Laura, Weber e Dan, por tornarem o dia a dia mais agradável.*

*Aos demais colegas da pós-graduação, por todas as conversas no corredor e por tornarem mais leve o dia a dia durante a época dos créditos.*

*Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, por todo o conhecimento compartilhado durante a minha trajetória.*

*A todos os funcionários da UnB, por garantirem o funcionamento da universidade em todos os níveis.*

*Ao CNPq, por financiar esta pesquisa.*

*Por fim, gostaria de agradecer enormemente a todos e todas que de alguma forma fizeram com que a minha caminhada fosse mais leve e mais agradável.*

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

A contaminação dos solos por metais é um tema de grande relevância devido ao seu potencial de contaminar aquíferos subterrâneos, podendo ter consequências diretas na saúde e na qualidade de vida da população. Dentre os diferentes processos envolvidos no transporte de contaminantes no solo, o mecanismo de adsorção se destaca por ser responsável pela retenção de contaminantes no solo, podendo ter consequências a longo prazo. A compreensão da cinética da adsorção pode melhorar a confiabilidade de modelos físico matemáticos de transporte de contaminantes. No campo da Geotecnia, embora a análise do processo no estado de equilíbrio ainda seja predominante, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos nacionalmente buscando uma melhor compreensão da cinética da adsorção. A quantificação do processo de adsorção se dá por meio do coeficiente de distribuição, sendo sua determinação um fator crucial para a previsão mais acurada do avanço de plumas de contaminação. Tradicionalmente o coeficiente de distribuição é considerado nos modelos como uma constante referente ao estado de equilíbrio. Este trabalho objetiva o desenvolvimento de uma abordagem de adsorção cinética para os processos de contaminação de solos no âmbito da Geotecnia por meio da proposta, validação e aplicação de um modelo cinético de adsorção e dessorção. O modelo desenvolvido é utilizado para ajustar resultados experimentais obtidos da literatura. São utilizados resultados de ensaios cinéticos de adsorção para diferentes concentrações iniciais em solução e resultados de ensaios de adsorção e dessorção referentes ao estado de equilíbrio. O ajuste é obtido por meio da calibração de três parâmetros de ajuste, que apresentam significado físico. Como resultado dos ajustes, tem-se que os parâmetros independem das condições iniciais de concentrações e do processo predominante (adsorção ou dessorção), desde que a histerese entre adsorção e dessorção não seja significativa. Adicionalmente, a abordagem proposta neste trabalho permite a obtenção de uma estimativa para a função do coeficiente de distribuição ao longo do tempo de contato para baixas concentrações. A validação do modelo desenvolvido indica vantagens em relação aos modelos utilizados tradicionalmente por permitir a interpretação dos ensaios de batelada para diferentes tempos de contato e concentrações iniciais utilizando-se os mesmos três parâmetros.

## ABSTRACT

Soil contamination by metals is a topic of great relevance due to its potential to contaminate underground aquifers, which can have direct consequences on population health and quality of life. Among the different contaminant transport processes through soil, the adsorption mechanism stands out for being responsible for the contaminant retention in the soil, which may have long-term consequences. Understanding the adsorption kinetics can improve the reliability of physical mathematical models of contaminant transport. In the field of Geotechnics, although the analysis of the process in steady state is still prevalent, some studies have been developed nationally seeking a better understanding of the adsorption kinetics. The quantification of the adsorption process takes place through the distribution coefficient and its determination is a crucial factor for a more accurate prediction of contamination plumes movement. Traditionally, the distribution coefficient is considered in the models as a constant referring to the equilibrium state. This work aims to develop a kinetic adsorption approach for soil contamination processes in the field of Geotechnics through the proposal, validation and application of a kinetic model of adsorption and desorption. The developed model is used to adjust experimental results obtained from the literature. Results of kinetic adsorption tests are used for different initial concentrations in solution and results of adsorption and desorption tests referring to the equilibrium state. The adjustment is made by calibrating three adjustment parameters, which provide physical significance. As a result of the adjustments, it is possible to notice that the parameters are independent of the initial concentration conditions and the predominant process (adsorption or desorption), as long as the hysteresis between adsorption and desorption is not significant. Additionally, the approach proposed in this work allows to obtain an estimate for the distribution coefficient function over the contact time for low concentrations. The validation of the developed model indicates advantages over the traditionally applied models since it allows the interpretation of batch tests for different contact times and initial concentrations using the same three parameters.

# SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b><u>INTRODUÇÃO.....</u></b>	<b>1</b>
1.1	MOTIVAÇÃO.....	1
1.2	ESTADO DA ARTE.....	3
1.3	OBJETIVOS .....	6
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	6
<b>2.</b>	<b><u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u></b>	<b>8</b>
2.1	LEI DE DARCY.....	8
2.2	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO.....	9
2.2.1	ADVECÇÃO.....	10
2.2.2	DIFUSÃO .....	12
2.2.3	DISPERSÃO MECÂNICA .....	14
2.2.4	DISPERSÃO HIDRODINÂMICA .....	15
2.2.5	EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DISPERSÃO.....	18
2.3	PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	19
2.3.1	FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	21
2.3.2	QUANTIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO.....	21
2.3.3	HIPÓTESE DO EQUILÍBRIO LOCAL .....	25
2.3.4	CONDIÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO .....	25
2.3.5	MODELOS DE RETENÇÃO .....	26
2.4	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	30
2.4.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	31



2.4.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM .....	31
2.4.3	MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR.....	32
<b>2.5</b>	<b>METAIS NO SOLO.....</b>	<b>34</b>
<b>3.</b>	<b><u>MATERIAIS.....</u></b>	<b><u>36</u></b>
<b>3.1</b>	<b>ZHANG <i>ET AL.</i> (2012) .....</b>	<b>36</b>
3.1.1	SOLO .....	36
3.1.2	ENSAIOS .....	37
<b>3.2</b>	<b>PERIASAMY &amp; NAMASIVAYAM (1994) .....</b>	<b>38</b>
3.2.1	ADSORVENTES .....	38
3.2.2	ENSAIOS .....	39
<b>3.3</b>	<b>GABAS (2005), VEGA (2016) E ALCÂNTARA <i>ET AL.</i> (2019).....</b>	<b>39</b>
3.3.1	RESULTADOS DE GABAS (2005) .....	39
3.3.2	RESULTADOS DE VEGA (2016) E ALCÂNTARA <i>ET AL.</i> (2019) .....	40
<b>4.</b>	<b><u>MÉTODOS.....</u></b>	<b><u>42</u></b>
<b>4.1</b>	<b>MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO PARA SOLO CONTAMINADO .....</b>	<b>42</b>
4.1.1	DESENVOLVIMENTO DO MODELO .....	42
<b>4.2</b>	<b>ANÁLISE PARAMÉTRICA .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>VALIDAÇÃO DO MODELO A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>46</b>
4.3.1	OBTENÇÃO DE VALORES A PARTIR DE GRÁFICOS .....	46
4.3.2	ADAPTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DA LITERATURA.....	47
4.3.3	AJUSTE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS NO EQUILÍBRIO.....	47
4.3.4	AJUSTE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DA ADSORÇÃO .....	49

<b>4.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES PARA A APLICAÇÃO DA ISOTERMA CINÉTICA DE ADSORÇÃO AO PROCESSO DE DIFUSÃO.....</b>	<b>50</b>
4.4.1	OBTENÇÃO DE UM COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO TRANSIENTE.....	50
4.4.2	ANÁLISE COMPARATIVA PARA DIFERENTES COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO .....	54
<b>5.</b>	<b><u>RESULTADOS.....</u></b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO PARA SOLO CONTAMINADO .....</b>	<b>58</b>
5.1.1	DESENVOLVIMENTO DO MODELO .....	58
5.1.2	CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MODELO DESENVOLVIDO .....	61
5.1.3	VARIÁVEL ALFA (A) .....	64
5.1.4	LIMITAÇÕES DO MODELO DESENVOLVIDO.....	65
<b>5.2</b>	<b>ANÁLISE PARAMÉTRICA .....</b>	<b>66</b>
5.2.1	INFLUÊNCIA DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	66
5.2.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA NA MATRIZ SÓLIDA .....	73
5.2.3	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL EM SOLUÇÃO E DA RELAÇÃO MASSA:VOLUME ADOTADOS PARA O ENSAIO .....	76
<b>5.3</b>	<b>VALIDAÇÃO DO MODELO A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>83</b>
5.3.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE ZHANG <i>ET AL.</i> (2012).....	83
5.3.2	RESULTADOS DE PERIASAMY & NAMASIVAYAM (1994) .....	87
<b>5.4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES PARA A APLICAÇÃO DA ISOTERMA CINÉTICA DE ADSORÇÃO AO PROCESSO DE DIFUSÃO.....</b>	<b>89</b>
5.4.1	OBTENÇÃO DE UM COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO TRANSIENTE.....	90
5.4.2	ANÁLISE COMPARATIVA PARA DIFERENTES COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO .....	91

5.4.3	RELAÇÃO MASSA:VOLUME DE UM SOLO .....	93
<b>6.</b>	<b><u>CONCLUSÕES.....</u></b>	<b>95</b>
6.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	97
	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</u></b>	<b>98</b>
	<b><u>APÊNDICE A – INTEGRAL POR FRAÇÕES PARCIAIS.....</u></b>	<b>105</b>
	<b><u>APÊNDICE B – AJUSTE DAS ISOTERMAS NO EQUILÍBRIO*.....</u></b>	<b>109</b>
	<b><u>ANEXO A – RESULTADOS DE ZHANG ET AL. (2012) .....</u></b>	<b>112</b>
	<b><u>ANEXO B – RESULTADOS DE ZHANG ET AL. (2012) MODIFICADOS .....</u></b>	<b>114</b>
	<b><u>ANEXO C – RESULTADOS DE PERIASAMY &amp; NAMASIVAYAM (1994) .....</u></b>	<b>116</b>
	<b><u>ANEXO D – RESULTADOS DE VEGA (2016) UTILIZADOS NO AJUSTE DE</u></b>	
	<b><u>ALCÂNTARA ET AL. (2019).....</u></b>	<b>117</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação do fluxo advectivo no VER, na direção $x$ .....	10
Figura 2.2 – Representação do fluxo difusivo no VER, na direção $x$ .....	13
Figura 2.3 – Representação do fluxo advectivo-dispersivo no VER, na direção $x$ .....	16
Figura 2.4 – Processos de sorção: adsorção e absorção.....	21
Figura 2.5 – Escalas de tempo necessárias para que diferentes tipos de reações ocorridas no solo alcancem o equilíbrio. ....	26
Figura 4.1 – Esquema representativo das diferentes concentrações consideradas no ensaio de adsorção <i>Batch</i> . ....	43
Figura 4.2 – Indicação do trecho em que as isotermas são aproximadamente lineares. ....	51
Figura 4.3 – Esquema para determinação de um intervalo de concentração para garantir a qualidade da aproximação linear da isoterma. ....	52
Figura 5.1 – Representação da superfície de isotermas cinética de adsorção: (a) Ênfase na isoterma de adsorção; (b) Ênfase na cinética da adsorção. ....	62
Figura 5.2 - Isotermas para diferentes tempos de contato. ....	63
Figura 5.3 – Variação de “ $\alpha$ ” para diferentes condições iniciais.....	65
Figura 5.4 – Influência da constante de adsorção nas isotermas transientes: (a) $c_{s,i} = 0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (b) $c_{s,i} = 2,0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (c) $c_{s,i} = 4,0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (d) $c_{s,i} = 6,0$ mg.g <sup>-1</sup> .....	68
Figura 5.5 – Influência da constante de dessorção nas isotermas transientes: (a) $c_{s,i} = 0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (b) $c_{s,i} = 2,0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (c) $c_{s,i} = 4,0$ mg.g <sup>-1</sup> ; (d) $c_{s,i} = 6,0$ mg.g <sup>-1</sup> .....	71

Figura 5.6 – Influência da concentração máxima (matriz sólida) nas isotermas transientes: (a) $c_{s,i} = 0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (b) $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (c) $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (d) $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$ .....	74
Figura 5.7 – Influência da relação massa:volume nas isotermas transientes: (a) $c_{s,i} = 0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (b) $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (c) $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (d) $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$ .....	78
Figura 5.8 – Influência da concentração inicial em solução nas isotermas transientes: (a) $c_{s,i} = 0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (b) $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (c) $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (d) $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ... ..	82
Figura 5.9 – Ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de cobre (Cu): (a) Adsorção no solo HB; (b) Adsorção no solo PJ; (c) Adsorção no solo DL; (d) Dessorção no solo HB; (e) Dessorção no solo PJ; (f) Dessorção no solo DL. ....	84
Figura 5.10 – Ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de chumbo (Pb): (a) Adsorção no solo HB; (b) Adsorção no solo PJ; (c) Adsorção no solo DL; (d) Dessorção no solo HB; (e) Dessorção no solo PJ; (f) Dessorção no solo DL. ....	85
Figura 5.11 – Ajuste dos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994): (a) Cinética da adsorção para o carvão CAC; (b) Cinética da adsorção para o carvão PHC. ....	88
Figura 5.12 – (a) Isoterma no equilíbrio com intervalo indicado; (b) Ajuste linear da isoterma de equilíbrio no intervalo considerado e obtenção de $K_{d,max}$ . ....	90
Figura 5.13 – Ajuste dos pontos discretizados de $K_d$ e $t$ . ....	91
Figura 5.14 – (a) Distribuição das concentrações de chumbo ao longo da profundidade após 20 anos; (b) Diferença dos tempos de chegada estimadas a partir dos valores de $K_d$ obtidos a partir das normas da ASTM e da USEPA. ....	92

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Análise paramétrica apresentada por Alcântara (2018).....	33
Tabela 3.1 – Características gerais dos solos utilizados por Zhang <i>et al.</i> (2012). .....	36
Tabela 3.2 – Propriedades das amostras de solos.....	37
Tabela 3.3 – Características dos carvões PHC e CAC. ....	38
Tabela 3.4 – Resultados de Gabas (2005) para chumbo em termos de concentração. 40	
Tabela 3.5 – Coeficiente de difusão ( $D^*$ ) e de distribuição ( $K_d$ ) obtidos dos ensaios de difusão por Gabas (2005).....	40
Tabela 3.6 – Ajuste do metal chumbo apresentado por Alcântara <i>et al.</i> (2019). .....	41
Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros utilizados na modelagem. ....	55
Tabela 5.1 – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_a$ para $c_s \times t$ . ....	67
Tabela 5.2 – Valores utilizados na análise paramétrica de $k_d$ para $c_s \times t$ . ....	70
Tabela 5.3 – Valores utilizados na análise paramétrica de $c_{s,máx}$ para $c_s \times t$ . ....	73
Tabela 5.4 – Valores utilizados na análise paramétrica de $R_{mv}$ para $c_s \times t$ .....	77
Tabela 5.5 – Valores utilizados na análise paramétrica de $c_{w,i}$ para $c_s \times t$ .....	81
Tabela 5.6 – Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de cobre (Cu). .....	84
Tabela 5.7 – Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de chumbo (Pb). .....	85
Tabela 5.8 – Comparação dos ajustes apresentados por Zhang <i>et al.</i> (2014) e neste trabalho. ....	86
Tabela 5.9 – Parâmetros de ajuste dos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994). .....	88

Tabela 5.10 – Qualidade do ajuste do modelo aos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994). .....	89
Tabela 5.11 – Valores de $K_d$ utilizados na análise comparativa. ....	92
Tabela A.1 – Valores das isotermas de adsorção de cobre (Cu). ....	112
Tabela A.2 – Valores das isotermas de adsorção de chumbo (Pb). ....	112
Tabela A.3 – Valores das isotermas de dessorção de cobre (Cu). ....	112
Tabela A.4 – Valores das isotermas de dessorção de chumbo (Pb). ....	113
Tabela B.1 – Valores modificados das isotermas de adsorção de cobre (Cu). ....	114
Tabela B.2 – Valores modificados das isotermas de adsorção de chumbo (Pb). ....	114
Tabela B.3 – Valores modificados das isotermas de dessorção de cobre (Cu). ....	114
Tabela B.4 – Valores modificados das isotermas de dessorção de chumbo (Pb). ....	115
Tabela C.1 – Valores da cinética de adsorção de cádmio (Cd) em carvão CAC. ....	116
Tabela C.2 – Valores da cinética de adsorção de cádmio (Cd) em carvão PHC. ....	116

## Lista de Abreviações

Categoria	Abreviação	Significado
Geral	VER	Volume Elementar Representativo
	CO	Carbono Orgânico
	CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Organizações	ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
	CETESB	<i>Companhia Ambiental do Estado de São Paulo</i>
	CONAMA	<i>Conselho Nacional do Meio Ambiente</i>
	USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
Metais	Al	Alumínio
	Ar	Arsênio
	Cd	Cádmio
	Cr	Cromo
	Cu	Cobre
	Fe	Ferro
	Mg	Mercúrio
	Mo	Molibdênio
	Ni	Níquel
	Pb	Chumbo
Se	Selênio	
Zn	Zinco	
Compostos químicos	CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de cálcio
	CaO	Óxido de cálcio
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
	K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
	MgO	Óxido de magnésio
	Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de fósforo
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício	
	[3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O]	Sulfato de cádmio em água



<b>Categoria</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Significado</b>
Locais	DL	Dalian
	HB	Hulunbeier
	PJ	Panjin
Sorventes	CAC	Carvão ativado granular comercial
	PHC	Carvão ativado preparado de cascas de amendoim

## Lista de Abreviações e de Símbolos

Símbolo	Significado
$a_1$	Constante 1 de ajuste para o coeficiente de distribuição transiente
$a_2$	Constante 2 de ajuste para o coeficiente de distribuição transiente
$A$	Área da seção transversal ao fluxo
$b$	Constante relacionada à energia de adsorção – Isoterma de Langmuir
$C_1$	Concentração em solução no ensaio <i>Batch</i> num tempo “ $t$ ”
$C_2$	Concentração em solução no ensaio <i>Batch</i> num tempo “ $t+24h$ ”
$c_s$	Concentração de contaminante nas partículas de solo
$c_{s,e}$	Concentração de contaminante nas partículas de solo no equilíbrio
$c_{s,i}$	Concentração inicial de contaminante nas partículas de solo
$c_{s,máx}$	Concentração máxima contaminante adsorvido no solo
$c_t$	Concentração total de contaminante no solo
$c_w$	Concentração de contaminante na fase líquida
$c_{w,e}$	Concentração de soluto em solução no equilíbrio
$c_{w,i}$	Concentração inicial de soluto em solução
$c_{w,lim}$	Concentração limite para considerar a isoterma como aproximadamente linear
$(c_{s\_exp})_i$	valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no tempo $t_i$
$(c_{s,e\_exp(ads)})_i$	Valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio referente à concentração inicial “ $(c_{w,i})_i$ ” na isoterma de adsorção
$(c_{s,e\_exp(des)})_i$	Valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio referente à concentração inicial “ $(c_{s,i})_i$ ” na isoterma de dessorção
$D^*$	Coefficiente de difusão no meio poroso
$D_0$	Coefficiente de difusão em solução aquosa
$D_H$	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica
$D_m$	Coefficiente de dispersão mecânica
$D_{Hpluma}$	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica da pluma de contaminação
$D_{pluma}^*$	Coefficiente de difusão da pluma de contaminação

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
$Erro_{ads}$	Erro referente ao ajuste da isoterma de adsorção
$Erro_{des}$	Erro referente ao ajuste da isoterma de dessorção
$Erro_{eq}$	Erro referente ao ajuste das isotermas no equilíbrio
$Erro_{Kd}$	Erro referente ao ajuste do coeficiente de distribuição transiente
$Erro_{Kd\_j}$	Erro referente ao ajuste linear da isoterma transiente de adsorção
$Erro_{Kdmáx}$	Erro referente ao ajuste linear da isoterma de adsorção no equilíbrio
$g$	Aceleração da gravidade
$i$	Gradiente hidráulico
$J_A$	Componente de fluxo advectivo
$J_D$	Componente de fluxo difusivo
$J_H$	Componente de fluxo de dispersão hidrodinâmica
$J_M$	Componente de fluxo de dispersão mecânica
$k$	Coefficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica
$k_1$	Taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem
$k_2$	Taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem
$k_a$	Constante de adsorção
$k_{b1}$	Taxa de retrocesso da retenção de primeira ordem
$k_{b2}$	Taxa de retrocesso da retenção de segunda ordem
$k_{bml}$	Taxa de retrocesso da retenção não linear
$k_d$	Constante de dessorção
$k_{f1}$	Taxa de avanço da retenção de primeira ordem
$k_{f2}$	Taxa de avanço da retenção de segunda ordem
$k_{fml}$	Taxa de avanço da retenção não linear
$K$	Permeabilidade intrínseca do solo
$K_d$	Coefficiente de distribuição
$K_{d\_ASTM}$	Coefficiente de distribuição seguindo a norma da ASTM
$K_{d\_USEPA}$	Coefficiente de distribuição seguindo a norma da USEPA
$K_{d,máx}$	Coefficiente de distribuição no equilíbrio obtido por meio do método proposto
$K_f$	Coefficiente de partição de Freundlich
$m$	Coefficiente exponencial de Freundlich/parâmetro adimensional

Símbolo	Significado
$M$	Massa de adsorvente seco no ensaio de batelada
$M_w$	Massa de solução utilizada no ensaio de batelada
$n$	Porosidade do solo
$p$	Percentual concluído do processo de transferência de massa entre fases em que se considera que o processo atingiu o equilíbrio
$Q_{fs}$	Fonte ou sumidouro irreversíveis da solução na equação genérica de advecção-difusão unidimensional
$Q$	Vazão de água através de uma seção transversal
$R$	Fator de retardo
$R_{mv}$	Relação massa:volume
$s$	Número de subintervalos considerados
$t$	Tempo
$t_{cheg}$	Tempo de chegada
$t_{cont}$	Tempo de contato
$t_e$	Tempo de equilíbrio
$t_i$	Tempo discretizado referente aos resultados experimentais
$v$	Velocidade de Darcy
$v_a$	Taxa de adsorção
$v_d$	Taxa de dessorção
$v_p$	Velocidade média de percolação no solo
$v_{pluma}$	Velocidade da pluma de contaminação
$V$	Volume de solução no ensaio de batelada ( <i>Batch test</i> )
$x$	Espaço/profundidade
$\alpha$	Variável alfa
$\alpha_L$	Coefficiente de dispersividade longitudinal
$\Delta c_w$	Subintervalos para ajuste linear da isoterma não linear no equilíbrio
$\Delta h$	Diferença de carga hidráulica entre pontos distintos
$\Delta L$	Comprimento na direção do fluxo
$\Delta t$	Intervalo de tempo
$\Delta t_{cheg}$	Diferença entre tempos de chegada
$\mu$	Viscosidade do fluido

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
$\theta$	Fração de cobertura superficial
$\theta_e$	Fração de cobertura superficial no equilíbrio
$\theta_i$	Fração de cobertura superficial inicialmente
$\theta_w$	Teor de umidade volumétrico
$\rho_d$	Massa específica seca do solo
$\rho_w$	Massa específica do fluido/ Massa específica da solução
$\tau$	Fator de tortuosidade aparente

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1 MOTIVAÇÃO**

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o crescimento acelerado dos centros urbanos vêm trazendo novos desafios para a sociedade como um todo. De um lado, há a necessidade de abastecer o grande número de indivíduos que vivem nas cidades, tanto no que diz respeito a alimentação, quanto bens gerais de consumo. Por outro lado, há a necessidade de descarte dos resíduos gerados nesse processo. Em diferentes escalas, esses processos acabam por contaminar o meio ambiente, por meio da água, ar e/ou solo. A contaminação dos solos se destaca devido ao seu potencial de contaminar aquíferos subterrâneos a longo prazo, podendo ter consequências diretas na saúde e na qualidade de vida da população.

Zorby (2005) destaca que, no Brasil, atividades antrópicas vêm comprometendo de forma significativa a qualidade da água de alguns aquíferos. Em geral, o autor associa a contaminação dos aquíferos à carência dos sistemas de saneamento, exploração inadequada das águas subterrâneas, disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais, vazamentos de tanques de armazenamento de postos de combustíveis, utilização de insumos agrícolas e atividades de mineração. É possível notar que, em sua maioria, esses problemas englobam o transporte de contaminantes no solo.

O mecanismo de adsorção destaca-se como sendo responsável pela retenção de contaminantes no solo por meio de ligações físicas ou químicas. O processo tem como consequência a geração de uma contaminação residual do solo, que pode perdurar mesmo após o encerramento da atividade geradora. Há a necessidade de que o

conhecimento acerca dos fenômenos de adsorção e dessorção seja aplicado ao desenvolvimento de procedimentos e técnicas relacionados à gestão de áreas contaminadas.

A contaminação dos solos por metais merece atenção especial devido à sua possível toxicidade para os seres vivos. Segundo Sherameti e Varma (2010), esse tipo de contaminação pode se dar devido a atividades como mineração, processos de manufatura de produtos e utilização de produtos sintéticos, como pesticidas, tinturas e lixo industrial. A contaminação dos solos pode se dar devido a poeiras e aerossóis, sendo de mais difícil identificação. É importante ressaltar que alguns metais podem ser cumulativos na cadeia alimentar, sendo potencialmente nocivos à saúde humana.

De modo a aumentar a aplicabilidade de resultados referentes à adsorção de metais nos solos é necessário melhorar a compreensão dos processos e fatores que influenciam este processo. A compreensão do fenômeno de forma abrangente possibilita o desenvolvimento de modelos mais confiáveis, que podem ser utilizados tanto para interpretar eventos passados envolvendo a migração de contaminantes (por meio de retroanálises), como para estimar o avanço de plumas de contaminação relativas a eventos futuros.

De forma geral, a mensuração e previsão sistêmica da contaminação dos solos dependem de modelos físico-matemáticos cujos parâmetros tenham significado físico, de modo a garantir análises de maior qualidade. Zhang (2011) destaca a importância da utilização de modelos de transporte reativo como ferramenta para o desenvolvimento de soluções tecnológicas para áreas contaminadas. Para barreiras reativas, por exemplo, pode-se observar que, dependendo das características da interação entre solo e

contaminante, análises que consideram o processo de adsorção como imediato se apresentam como soluções contra a segurança (Hitchcock & Smith, 1998; Rabideau & Khandelwal, 1998).

## 1.2 ESTADO DA ARTE

Nos últimos anos, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de aplicar os conceitos da cinética da adsorção ao estudo de transporte de metais em solos, objetivando aprimorar a previsão do avanço de plumas de contaminação, a interpretação de resultados experimentais e o desenvolvimento e análise de técnicas de remediação mais adequadas.

Reis *et al.* (1995) investigaram o comportamento dinâmico do fósforo no sistema fase sólida-solução de onze amostras de argila do estado de Minas Gerais. Os autores consideraram catorze intervalos de tempo (de 1 a 480 minutos) e ajustaram os resultados por meio da forma integrada da equação cinética de primeira ordem múltipla.

Petroni (2004) estudou a cinética do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. O autor realizou ensaios em batelada para diferentes tempos de contato (até 180 minutos). Para ajustar os resultados experimentais, utilizou um modelo de pseudo-segunda ordem. O autor destaca que o mecanismo limitante do processo global de adsorção dos metais em solução pela turfa é a adsorção química. Os ajustes são apresentados de forma individualizada para cada valor de concentração inicial. No entanto, é proposta uma relação empírica entre os parâmetros utilizados e a concentração inicial em solução, possibilitando a obtenção de uma função, também empírica, de uma superfície de isotermas de adsorção.



Demuelenaere (2004) realizou um estudo para caracterizar as propriedades de transporte dos metais cádmio, zinco, cromo e chumbo em solos residuais do estado do Rio de Janeiro. O autor realizou tanto ensaios de batelada e de coluna quanto uma modelagem geoquímica a partir dos resultados experimentais. Embora o estudo da cinética da adsorção não tenha sido o foco do estudo, são apresentados os resultados de cinética de adsorção objetivando a determinação do tempo de equilíbrio. O autor apresenta os valores de concentração de cada contaminante para tempos de contato entre 2 e 72 horas.

Buschle *et al.* (2010) estudaram a cinética da dessorção de chumbo em oito solos do vale do rio Ribeira (município de Adrianópolis – PR), submetidos a contaminação por diferentes processos. A liberação de chumbo se deu por meio de extrações sequenciais com ácido nítrico para diferentes tempos de contato (2 a 1382 horas). Os autores observaram uma característica gradual e bifásica na liberação de chumbo, apresentando velocidades maiores na primeira fase. O ajuste dos resultados experimentais se deu por meio da equação parabólica de difusão.

Vega (2016) investigou a cinética de adsorção de cádmio e chumbo em um Latossolo roxo do estado de São Paulo por meio de ensaios de adsorção em batelada para diferentes tempos de contato (5 minutos a 6 meses). Modelos de cinética de adsorção foram aplicados para determinar os mecanismos que controlam o fenômeno e para ajustar os dados experimentais. Os resultados experimentais obtidos indicam que a adsorção pode ser representada por dois comportamentos distintos: curto e longo prazo. Para o ajuste dos dados experimentais pelos modelos o autor utiliza duas abordagens, fixar a concentração de soluto adsorvido e considerá-la como parâmetro e

ajuste, o que resultou em ajustes bastante distintos. Quanto ao tempo de equilíbrio considerado para o ensaio de batelada, os resultados do trabalho indicaram que utilizar resultados de ensaios de 24 horas subestima a adsorção.

Alcântara *et al.* (2019) apresentaram uma adaptação do modelo de Azizian (2004) ao contexto da Geotecnia, por meio da correlação dos parâmetros e variáveis utilizados. O modelo permite a análise tanto da cinética da adsorção para diferentes valores de concentração inicial quanto das isothermas de adsorção para qualquer tempo de contato e no equilíbrio. Os autores realizam uma comparação entre o modelo apresentado e a isoterma de Langmuir. Para validar o modelo, foi realizado um ajuste dos resultados experimentais de Vega (2016) referentes ao ensaio de adsorção em batelada de chumbo, fornecendo resultados satisfatórios.

Guimarães (2020) realizou um estudo da cinética de adsorção de metais em solo laterítico. A autora realizou ensaios de adsorção em batelada para os contaminantes cromo e magnésio para diferentes tempos de contato (30 minutos a 120 dias) nas concentrações iniciais de 200 e 2000 mg/L. Para o ajuste dos resultados experimentais de cromo foi utilizado o modelo apresentado em Alcântara *et al.* (2019), que não se apresentou como satisfatório para as diferentes concentrações utilizando os mesmos parâmetros. Foi observada a necessidade de dados referentes a tempos de contato ainda maiores. Cabe destacar que o estudo deixa claro que o tempo de ensaio proposto pela norma D4646-16 (ASTM, 2016) pode subestimar consideravelmente a capacidade dos solos.

Alcântara *et al.* (2020) propõem um método para a determinação do coeficiente de distribuição linear transiente a partir da cinética da adsorção. A abordagem objetiva

a obtenção de resultados mais significativos na modelagem do transporte de contaminantes em meios porosos. Considerando os trechos iniciais da isoterma de adsorção, obtidos por um modelo cinético de adsorção, os autores apresentam um ajuste para os coeficientes de distribuição em função do tempo de contato.

### **1.3 OBJETIVOS**

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver uma abordagem de adsorção cinética para os processos de contaminação de solos no âmbito da Geotecnia. Para a realização deste objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver um modelo cinético de adsorção e dessorção que permita a consideração de uma concentração inicial no solo;
- Realizar análise paramétrica do modelo desenvolvido;
- Validar o modelo desenvolvido com resultados experimentais obtidos na literatura;
- Apresentar abordagem de adsorção cinética aplicada ao processo de difusão.

### **1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

No Capítulo 1 é apresentada a introdução ao assunto abordado na dissertação, assim como seus objetivos, motivação e uma relação dos capítulos subsequentes.

O Capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica referente aos mecanismos de transporte de contaminantes, processos de adsorção e principais modelos de adsorção cinéticos e no equilíbrio apresentados na literatura.

O Capítulo 3 traz a descrição dos materiais utilizados para as análises.

O Capítulo 4 descreve os métodos utilizados para a obtenção dos resultados apresentados no capítulo 5.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados do trabalho no que diz respeito tanto ao modelo desenvolvido quanto à sua validação.

O Capítulo 6 aborda a conclusão do trabalho bem como algumas sugestões de estudos futuros.

No Apêndice A é apresentado o passo a passo da solução da integral necessária para obter o modelo desenvolvido no trabalho.

No Apêndice B é apresentado o código do programa *Wolfram Mathematica* desenvolvido para realizar o ajuste das isotermas no equilíbrio utilizando o modelo de adsorção e dessorção cinético.

Nos Anexos A e B são apresentados os resultados experimentais de adsorção e dessorção no equilíbrio obtidos da literatura e utilizados para validar o modelo.

No Anexo C são apresentados os resultados experimentais de cinética da adsorção obtidos da literatura e utilizados para validar o modelo.

No Anexo D são apresentados os resultados experimentais de cinética de adsorção utilizados nas considerações sobre a utilização de um modelo cinético.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 LEI DE DARCY

Segundo a Lei de Darcy, o volume de água que passa por uma seção do solo em determinado intervalo de tempo é dado por

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

onde,

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

$k$  = coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica [ $LT^{-1}$ ];

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

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

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

A razão entre a diferença de carga hidráulica e o comprimento considerado entre dois pontos é dada por:

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

onde,  $i$  = gradiente hidráulico [adimensional].

A velocidade de Darcy para um elemento de solo pode ser descrita como a razão entre a vazão e a área transversal, dada por:

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

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

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

onde,

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

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

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

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

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

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

onde,  $n$  = porosidade do solo [adimensional].

## 2.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO

De forma geral, a concentração total de um contaminante não volátil na matriz do solo saturada é dada por (Selim, 2011):

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

onde,

$c_t$  = concentração total de contaminante no solo [ $\text{ML}^{-3}$ ];

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

$c_w$  = concentração de contaminante na fase líquida [ $\text{ML}^{-3}$ ];

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

$c_s$  = concentração de contaminante nas partículas de solo [ $\text{MM}^{-1}$ ].

### 2.2.1 ADVECÇÃO

A advecção consiste no processo em que há um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico, onde o soluto é carregado sem que haja alterações em sua concentração. A formulação matemática do fluxo advectivo é dada por:

$$J_A = v \cdot c_w \quad (2.7)$$

onde,  $J_A$  = componente de fluxo advectivo [ $\text{ML}^{-2} \text{T}^{-1}$ ].

Seja um volume elementar representativo (VER), conforme apresentado na Figura 2.1, tem-se que a variação da concentração total de contaminante no tempo é equivalente à diferença entre a massa de contaminante que entra e a que sai do VER no intervalo de tempo considerado.

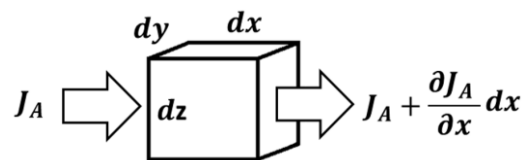


Figura 2.1 – Representação do fluxo advectivo no VER, na direção  $x$ .

Para fluxo químico apenas na direção  $x$  e aproximando-se o fluxo que sai do VER pelos primeiros dois termos da expansão da série de Taylor, tem-se:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} dx \cdot dy \cdot dz = J_A \cdot dy \cdot dz - \left( J_A + \frac{\partial J_A}{\partial x} dx \right) dy \cdot dz \quad (2.8)$$

Do lado esquerdo da igualdade apresentada na Eq. (2.8) tem-se a variação temporal da concentração total de contaminante no VER. Do lado direito da igualdade tem-se a diferença entre a massa de contaminante que entra no VER (dada pelo produto entre a componente de fluxo advectivo que ingressa no VER e a área perpendicular ao fluxo) e a massa de contaminante que sai do VER (dada pelo produto entre a componente de fluxo advectivo que sai do VER e a área perpendicular ao fluxo). Simplificando a Eq. (2.8), tem-se:

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

Substituindo as Eqs. (2.6) e (2.7) na Eq. (2.9) e considerando o caso saturado ( $\theta_w = n$ ), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \cdot c_w + \rho_d \cdot c_s) = - \frac{\partial}{\partial x} (v \cdot c_w) \quad (2.10)$$

Considerando-se a relação apresentada pela Eq. (2.5), o meio sendo homogêneo (massa específica, porosidade e permeabilidade constantes) e a hipótese da velocidade constante em um canal de fluxo unidimensional, a Eq. (2.10) pode ser reescrita na forma:



$$n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial t} + \rho_d \cdot \frac{\partial c_s}{\partial t} = -v_p \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.11)$$

Seja um modelo de retenção genérico no equilíbrio,  $c_s = f(c_w)$ , diferenciável em todo o domínio considerado. Substituindo-se na Eq. (2.11), aplicando a regra da cadeia e reorganizando os termos, tem-se:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_{pluma} \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.12)$$

onde,  $v_{pluma}$  = velocidade da pluma de contaminação [ $LT^{-1}$ ], dada por:

$$v_{pluma} = \frac{v_p}{1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot \frac{\partial(f(c_w))}{\partial c_w}} \quad (2.13)$$

Da Eq. (2.13), tem-se que o fator de retardo genérico “ $R$ ” para modelos de retenção no equilíbrio é dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot \frac{\partial(f(c_w))}{\partial c_w} \quad (2.14)$$

## 2.2.2 DIFUSÃO

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

$$J_D = -D^* \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.15)$$

onde,

$J_D$  = componente de fluxo difusivo [ $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$ ];

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

O coeficiente de difusão no meio poroso é dado por (Bear, 2013):

$$D^* = \tau \cdot D_0 \quad (2.16)$$

onde,

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

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

De forma semelhante ao apresentado para o fluxo advectivo na Seção 2.2.1, na Figura 2.2 está apresentado um volume elementar representativo (VER) através do qual passa um fluxo químico difusivo.

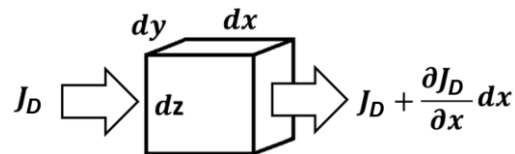


Figura 2.2 – Representação do fluxo difusivo no VER, na direção  $x$ .

Seguindo desenvolvimento análogo ao apresentado na Seção 2.2.1, conforme passo estabelecido pela Eq. (2.8), tem-se que a equação do balanço de massa é dada por:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial J_D}{\partial x} \quad (2.17)$$

Ainda seguindo o procedimento apresentado na Seção 2.2.1, considerando-se um modelo de retenção genérico no equilíbrio e o meio como homogêneo, e substituindo a Eq. (2.6) para o caso saturado e a Eq. (2.15) na Eq. (2.17), tem-se:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = D_{pluma}^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

onde,  $D_{pluma}^*$  = coeficiente de difusão da pluma de contaminação [ $L^2T^{-1}$ ], dado por:

$$D_{pluma}^* = \frac{D^*}{R} \quad (2.19)$$

O fator de retardo “ $R$ ” calculado para o caso do fluxo unicamente difusivo também é dado pela Eq. (2.14). A solução da Eq. (2.18) para uma camada de solo com uma dada concentração de contaminante no início da camada correspondente a “ $c_0$ ” está apresentada na Eq. (2.20). A solução considera um mecanismo de retenção linear e no equilíbrio (hipótese do equilíbrio local), permitindo calcular a concentração de contaminante na fase líquida em função do tempo “ $t$ ” e da profundidade “ $x$ ”.

$$c_w(x, t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{pluma}^* \cdot t}} \right) \quad (2.20)$$

### 2.2.3 DISPERSÃO MECÂNICA

A dispersão mecânica é resultado de um processo no qual ocorrem desvios randômicos na posição das partículas de poluente com relação às suas trajetórias

puramente advectivas, o que macroscopicamente implica em um espalhamento em relação à direção do fluxo médio. O fluxo difusivo relativo à dispersão mecânica é governado pela lei de Fick adaptada para meios porosos e é dado por:

$$J_M = -D_m \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.21)$$

onde,

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

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

O coeficiente de dispersão mecânica é dado por:

$$D_m = \alpha_L \cdot v_p \quad (2.22)$$

onde,  $\alpha_L$  = coeficiente de dispersividade longitudinal [L].

#### 2.2.4 DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

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

$$J_H = -D_H \cdot n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.23)$$

onde,

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

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

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado por:

$$D_H = D^* + D_m \quad (2.24)$$

De forma semelhante ao que foi apresentado para o fluxo advectivo e para o fluxo difusivo, na Figura 2.3 são apresentadas as componentes de fluxo advectivo e dispersivo através de um volume elementar representativo. As componentes de fluxo advectivo e dispersivo que deixam o elemento são aproximadas pelos primeiros dois termos da expansão da série de Taylor.

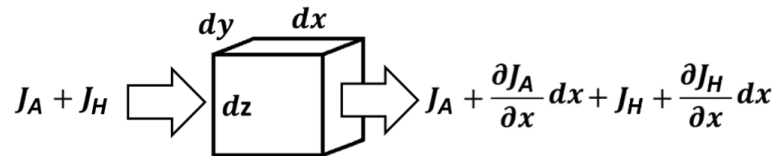


Figura 2.3 – Representação do fluxo advectivo-dispersivo no VER, na direção x.

Segue que a variação temporal da massa de contaminante no volume considerando equivale ao balanço de massa que entra e que sai do VER. Tem-se que:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} dx \cdot dy \cdot dz = J_A \cdot dy \cdot dz - \left( J_A + \frac{\partial J_A}{\partial x} dx \right) dy \cdot dz + J_H \cdot dy \cdot dz - \left( J_H + \frac{\partial J_H}{\partial x} dx \right) dy \cdot dz \quad (2.25)$$

Substituindo as Eqs. (2.6), (2.7) e (2.23) na Eq. (2.25), utilizando a relação expressa pela Eq. (2.5) e simplificando, tem-se para o caso saturado ( $\theta_w = n$ ):

$$n \cdot \frac{\partial c_w}{\partial t} + \rho_d \cdot \frac{\partial c_s}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} + D_H \cdot n \cdot \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

Considerando o modelo de retenção genérico no equilíbrio,  $c_s = f(c_w)$ , diferenciável em todo o domínio considerado, tem-se, partindo da Eq. (2.26):

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_{pluma} \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} + D_{Hpluma} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

onde,  $D_{Hpluma}$  = coeficiente de dispersão hidrodinâmica da pluma de contaminação [ $L^2T^{-1}$ ]., dado por:

$$D_{Hpluma} = \frac{D_H}{R} \quad (2.28)$$

Assim como para os casos anteriores, o fator de retardo “ $R$ ” calculado para o caso de fluxo advectivo e dispersivo é dado pela Eq. (2.14). Já a velocidade da pluma de contaminação “ $v_{pluma}$ ” é dada pela Eq. (2.13). Para casos em que a velocidade de percolação é desprezível, pode-se considerar, como fenômeno de transporte apenas a difusão, conforme apresentado na Eq. (2.18).

### 2.2.5 EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DISPERSÃO

A equação de advecção-dispersão unidimensional, válida para solos em estado transiente e condições de fluxo não saturado, é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_w \cdot c_w) + \rho_d \frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta_w \cdot D_H \cdot \frac{\partial c_w}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\theta_w \cdot v \cdot c_w) - Q_{fs} \quad (2.29)$$

onde,  $Q_{fs}$  = termo que representa uma fonte ( $Q_{fs} < 0$ ) ou sumidouro ( $Q_{fs} > 0$ ) [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ].

Quanto ao sentido físico dos termos apresentados na Eq. (2.29), tem-se que o primeiro termo do lado esquerdo da igualdade apresenta a variação temporal da massa de contaminante na fase líquida e o segundo termo consiste no termo de retenção, que depende do modelo considerado. Em suma, o lado esquerdo da igualdade corresponde à diferença entre a massa de contaminante que entra e que sai do VER num intervalo de tempo infinitesimal. Do lado direito da igualdade, o primeiro termo é o termo dispersivo e o segundo o termo advectivo, sendo ambos os termos responsáveis pela diferença entre a massa de contaminante que entra e que sai do VER.

Para o caso saturado, em um meio homogêneo sem decaimento ou qualquer outro fenômeno representado por fonte ou sumidouro e sujeito a um regime permanente de fluxo, pode-se simplificar a Eq. (2.29) para:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.30)$$

A solução da Eq. (2.30) depende da definição de um mecanismo de retenção (relação entre “ $c_w$ ” e “ $c_s$ ”) e de condições iniciais e de contorno. Na Seção 2.2.4 é apresentada uma solução genérica considerando o mecanismo de retenção no equilíbrio, desde que sua expressão seja diferenciável. Nas Seções 2.2.1 e 2.2.2 são apresentadas

soluções, também para a retenção o equilíbrio, considerando a ocorrência isolada dos fenômenos de advecção e difusão, respectivamente.

### 2.3 PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

A adsorção consiste em um processo físico-químico no qual ocorre o acúmulo de contaminante na interface entre fases do solo. O processo causa a redução da concentração de contaminante no fluido percolante e, conseqüentemente, um retardo da pluma de contaminação. A adsorção de íons e moléculas se dá devido à ação de forças e mecanismos físico-químicos que podem ser separados em 8 categorias: forças de London-Van der Waals, forças eletrostáticas/químicas, ponte de hidrogênio, ligações iônicas, adsorção química, interações dipolo-dipolo, interações dipolo induzido-dipolo induzido e efeito hidrofóbico (USEPA, 1991).

Nos casos em que o processo de adsorção é reversível, também pode ocorrer o processo de dessorção, que consiste no inverso do processo de adsorção. Ou seja, o processo de dessorção consiste na liberação de moléculas de contaminante anteriormente adsorvidas pelas partículas sólidas do solo. O contaminante dessorvido do solo volta a fazer parte do fluido percolante. A dessorção é o processo dominante quando há uma diminuição da concentração de contaminante na fase fluida, estando o solo já contaminado, ou quando há competição com outra substância mais fortemente adsorvida, o que resulta no deslocamento das espécies químicas previamente aderidas ao solo.

A norma americana ASTM D5681-20 (2018) estabelece as seguintes definições:

- **Soluto:** espécie química em solução (íon, molécula etc);
- **Sorvato (*sorbate*):** espécie química sorvida por um sorvente;



- **Sorvente (*sorbent*):** substância que sorve o soluto da solução (solo, sedimentos etc);
- **Sorção:** depleção de uma quantidade de soluto inicialmente presente na solução por um sorvente;
- **Afinidade de sorção:** o grau relativo de sorção que ocorre em uma matriz sólida.

A sorção consiste num termo genérico utilizado para a ocorrência dos processos de adsorção e absorção (Weber *et al.*, 1991). Na adsorção, ocorre a ligação das espécies químicas presentes em solução na superfície ou interface da matriz sólida. Já na absorção, ocorre a penetração da espécie química nos vazios do sólido por difusão intrapartícula. Embora ambos ocorram de forma simultânea, é prática comum em termos de modelagem matemática não haver a distinção entre os processos de adsorção e absorção. Cabe destacar que o fenômeno de precipitação também é abrangido pelo termo sorção (Sposito, 1986), no entanto, este fenômeno não é considerado no escopo deste trabalho.

Na Figura 2.4 estão esquematizados os processos de adsorção e absorção bem como os termos utilizados para fazer referência a cada componente. O modelo apresentado neste trabalho consiste em um modelo de adsorção, sendo utilizados os termos adsorvato e adsorvente. De forma semelhante ao apresentado pela norma americana ASTM D5681-20 (2018) quanto às definições, considera-se:

- **Adsorvato:** espécie química adsorvida por um adsorvente;
- **Adsorvente:** substância que adsorve o soluto da solução (solo, sedimentos etc).

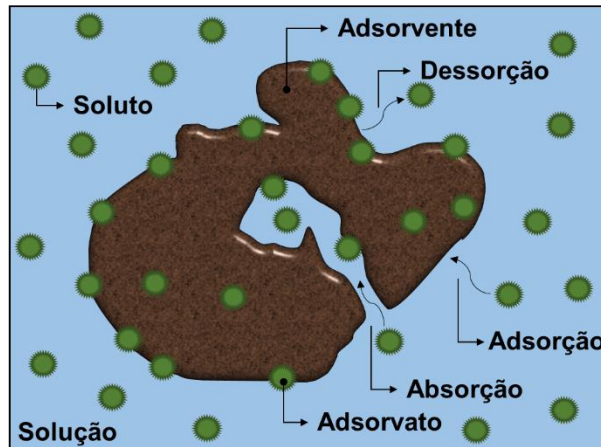


Figura 2.4 – Processos de sorção: adsorção e absorção.

### 2.3.1 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Diversos fatores influenciam as taxas e as características gerais do processo de adsorção em uma matriz sólida. Pode-se destacar fatores como as características químicas tanto do solo quanto do contaminante; a estrutura dos macro e microporos na estrutura do solo; características hidrológicas; temperatura, pH, concentração inicial de contaminante em solução e na matriz sólida e granulometria do solo.

### 2.3.2 QUANTIFICAÇÃO DA ADSORÇÃO

A quantificação da adsorção é feita por meio de isotermas de adsorção, que consistem em expressões matemáticas nas quais a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do solo é dada como uma função da concentração de contaminante remanescente na solução em equilíbrio para dada temperatura. A relação entre as concentrações em solução e no solo é dada por isotermas, sendo as mais utilizadas: isoterma linear, isoterma não linear de Freundlich e isoterma não linear de Langmuir. A determinação da isoterma para um conjunto solo-contaminante costuma se dar a partir dos resultados experimentais de um ensaio de adsorção em batelada.

### 2.3.2.1 ENSAIO EM BATELADA (*BATCH TEST*)

O ensaio em batelada, também conhecido como ensaio tipo *Batch* ou ensaio de equilíbrio em lote, consiste em realizar uma mistura entre uma amostra de solo e uma solução com concentração conhecida durante um tempo pré-determinado. Após a mistura, as fases (líquida e sólida) são separadas utilizando-se métodos como filtragem ou separação gravitacional e a concentração na fase líquida é determinada por meio de ensaios específicos.

A norma D4646-16 (ASTM, 2016) estabelece procedimentos para o ensaio de sorção em batelada de 24 horas, tempo em que assume ter ocorrido o equilíbrio. No entanto, a norma estabelece ainda que devem ser feitos ensaios para tempos intermediários a fim de verificar se de fato houve o equilíbrio após 24 horas. A razão entre sorvente e solução é de 1:20 em termos de massa.

A norma C1733 da ASTM (2020) estabelece que para o ensaio de sorção do tipo *Batch* deve ser realizado um ensaio preliminar para a determinação do tempo necessário para que o sistema chegue a valores constantes de concentrações (equilíbrio). Devem ser realizadas medições das concentrações em intervalos de tempo de no mínimo um dia até que o equilíbrio seja atendido, dada a precisão estipulada. Além disso, a norma indica uma razão entre sorvente e solução de 1:25 em termos de massa.

A USEPA (1991) também estabelece procedimentos para o ensaio *Batch*, sendo o equilíbrio atingido quando a taxa de mudança na concentração de soluto em solução (Eq. (2.31)) for igual ou inferior a 5% em um período de 24 horas. A norma estabelece ainda que a relação massa:volume deve ser determinada de forma empírica, conforme o método estabelecido.

$$\Delta c = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1} \cdot 100 \quad (2.31)$$

onde,

$\Delta c$  = taxa de mudança na concentração de soluto em solução em 24 horas [%];

$c_1$  = concentração de soluto em solução no ensaio *Batch* num tempo  $t$  [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$c_2$  = concentração de soluto em solução no ensaio *Batch* num tempo  $t+24\text{h}$  [ $\text{ML}^{-3}$ ].

Diversos fatores podem influenciar o resultado do ensaio de adsorção, como os métodos empregados no preparo da amostra, a temperatura, o pH, os métodos empregados na mistura, a relação massa:volume, o método de determinação do tempo de equilíbrio etc (USEPA, 1991).

### 2.3.2.2 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ( $K_d$ )

O coeficiente de distribuição, também conhecido como coeficiente de partição, consiste na razão entre as concentrações de contaminante adsorvido pela matriz sólida e presente em solução, considerando uma relação linear entre estas concentrações. A definição de  $K_d$  costuma ser válida apenas para isotermas com comportamento linear no equilíbrio. No entanto, para baixas concentrações, isotermas não-lineares podem apresentar comportamento linear, sendo possível a utilização do coeficiente desde que as concentrações de interesse estejam no intervalo considerado como linear.

Valores baixos de  $K_d$  indicam que a maior parte do contaminante analisado está presente na fase fluida. Já valores altos de  $K_d$  indicam afinidade entre a fase sólida e o contaminante dissolvido em solução (Anderson & Christensen, 1988).

Dentre as vantagens da utilização de  $K_d$  na quantificação da adsorção, podem se destacar aspectos como o fato de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, o que possibilita a avaliação das propriedades de adsorção e a comparação de diferentes solos e/ou elementos e torna a abordagem imprescindível para modelos de previsão de risco ambiental (Soares, 2004). Diferentemente do que ocorre para compostos orgânicos, cujos valores de  $K_d$  são afetados pelo teor de matéria orgânica, coeficientes de distribuição para metais são mais influenciados pelas características do solo e do contaminante e pelos procedimentos experimentais adotados, apresentando grande variação de valores em relação aos diferentes autores e bases de dados (Soares, 2004). Pode-se destacar ainda que o valor de  $K_d$  de metais pesados pode variar em função do perfil do solo. Borba & Camargo (2009) observaram uma diminuição nos valores de  $K_d$  como aumento da profundidade para os metais cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco. Conforme apresentado por Camargo (2005), a correta determinação do valor de  $K_d$  é de grande importância por ser um dos parâmetros utilizados em modelos de avaliação de risco à saúde humana, por exemplo.

Sobre as aplicações do coeficiente de distribuição, Soares (2004) destaca a análise de risco de migração de poluentes para águas subterrâneas, a definição de parâmetros de qualidade e o cálculo de padrões de qualidade de solos e águas (superficiais e subterrâneas). Embora seja mais comum a utilização de  $K_d$  para a determinação de critérios de qualidade da água, no que diz respeito à contaminação do solo, é utilizado em estimativas do transporte de contaminantes. O coeficiente de distribuição é incorporado na definição do fator de retardo, responsável pela retenção da pluma de contaminação (Vallocchi, 1984).

### 2.3.3 HIPÓTESE DO EQUILÍBRIO LOCAL

A hipótese do equilíbrio local consiste na consideração de que a solução que percola pelo solo fica por tempo suficiente em cada espaço da matriz porosa, podendo-se considerar que, localmente a reação entrou em equilíbrio de forma imediata. Esta simplificação permite a adoção de soluções analíticas mais simples para o transporte de contaminantes no solo. No entanto, em sistemas práticos as escalas de tempo para que ocorra o equilíbrio podem exceder as escalas de tempo associadas às alterações de concentrações devido aos processos de transporte macroscópicos, como advecção e dispersão hidrodinâmica (Weber, 1991).

Soluções analíticas e numéricas da equação de advecção-dispersão, considerando mecanismo de retenção linear e a hipótese do equilíbrio local são apresentadas na literatura partindo de diferentes condições iniciais e de contorno (Kreft & Zuber, 1978; van Genuchten & Alves, 1982; Singh *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2009; Jaiswal *et al.*, 2011; Guerrero *et al.*, 2013; Ozelim & Cavalcante, 2013; Ozelim & Cavalcante, 2014; Cavalcante & Zornberg, 2016; Ozelim *et al.*, 2017; Cavalcante & Farias, 2013). Todavia, a natureza da maioria dos mecanismos de retenção é não linear e dependente do tempo (Selim, 2011).

### 2.3.4 CONDIÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO

A abordagem tradicional da Geotecnia no Brasil tem sido considerar que os processos de adsorção atingem o equilíbrio de forma rápida (hipótese do equilíbrio local), podendo ser considerados como imediatos. Há carência de informações referentes às implicações de utilizar modelos cinéticos de adsorção para solos tropicais.

Segundo Brusseau *et al.* (1989), a condição de não-equilíbrio está associada a altas velocidades de percolação, geralmente associadas a gradientes hidráulicos induzidos, que têm como consequência a diminuição dos tempos de residência. Nestes casos, as soluções que consideram a hipóteses de equilíbrio podem apresentar resultados insatisfatórios. No que diz respeito a barreiras reativas, por exemplo, Laespiga (2008) destaca a necessidade de se avaliar a cinética do processo de adsorção no ensaio em lote, uma vez que o processo na barreira ocorre fora do equilíbrio.

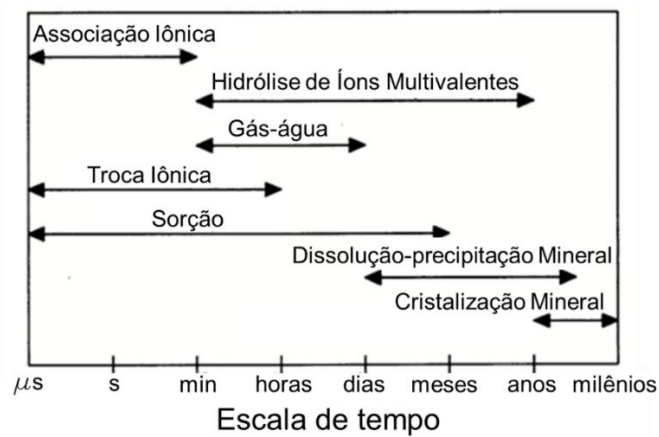


Figura 2.5 – Escalas de tempo necessárias para que diferentes tipos de reações ocorridas no solo alcancem o equilíbrio.

Fonte: Modificado de Amacher (1991).

Conforme apresentado por Amacher (1991), reações envolvendo o processo de adsorção podem demorar até meses para atingir um estado de equilíbrio, como pode ser observado na Figura 2.5.

### 2.3.5 MODELOS DE RETENÇÃO

Os modelos de retenção consistem em uma relação entre a concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida. Estes modelos representam a interação entre solo e soluto, podendo ser considerados como cinéticos ou no equilíbrio. Consequentemente, a

escolha de um modelo de retenção adequado pode melhorar os resultados obtidos na modelagem do transporte de contaminantes de forma geral.

### 2.3.5.1 MODELO CINÉTICO DE PRIMEIRA ORDEM (LINEAR)

Conforme apresentado em Lapidus & Amundson (1952), o modelo cinético de primeira ordem é dado por:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_{f1} \left( \frac{n}{\rho_d} \right) c_w - k_{b1} \cdot c_s \quad (2.32)$$

onde,

$k_{f1}$  = taxa de adsorção de primeira ordem [ $T^{-1}$ ];

$k_{b1}$  = taxa de dessorção de primeira ordem [ $T^{-1}$ ].

No equilíbrio ( $\partial c_s / \partial t \rightarrow 0$ ), obtém-se a isoterma linear:

$$c_s = K_d \cdot c_w \quad (2.33)$$

onde,  $K_d$  = coeficiente de distribuição [ $L^3M^{-1}$ ], dado por:

$$K_d = \frac{k_{f1} \cdot n}{k_{b1} \cdot \rho_d} \quad (2.34)$$

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

Esta é a isoterma mais utilizada, em especial para a obtenção de soluções analíticas. Consequentemente, pode-se encontrar o coeficiente  $K_d$  para diversos



poluentes e solos na literatura. Entretanto, como os valores obtidos resultam da linearização de uma curva não linear, deve-se especificar a faixa de valores na qual tais valores são válidos.

### 2.3.5.2 MODELO CINÉTICO DE RETENÇÃO DE SEGUNDA ORDEM (LANGMUIR)

Também conhecido como modelo cinético de Langmuir, considera o processo como reversível e assume que os mecanismos de retenção estão associados a sítios específicos. As taxas da reação são dadas em função da concentração de soluto na fase sólida e da capacidade do solo, conforme apresentado por Van Der Zee & Van Riemsdijk (1986):

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a (c_{s,m\acute{a}x} - c_s) c_w - k_d \cdot c_s \quad (2.35)$$

onde,

$c_{s,m\acute{a}x}$  = concentração máxima contaminante adsorvido no solo [M.M<sup>-1</sup>];

$k_a$  = constante de adsorção [M<sup>-1</sup>L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>];

$k_d$  = constante de dessorção [T<sup>-1</sup>].

No equilíbrio ( $\partial c_s / \partial t \rightarrow 0$ ), a taxa de retenção é dada por:

$$\frac{c_s}{(c_{s,max} - c_s) \cdot c_w} = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.36)$$

Reorganizando a Eq. (2.36), tem-se que esta obedece à equação da isoterma de Langmuir:

$$c_s = \frac{b \cdot c_{s\max} \cdot c_w}{1 + b \cdot c_w} \quad (2.37)$$

com,

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.38)$$

A isoterma não linear de Langmuir pode ser utilizada para casos em que a concentração de contaminante seja alta.

### 2.3.5.3 Modelo cinético de retenção não linear (Freundlich)

Conforme apresentado por Mansell *et al.* (1977), o modelo cinético de retenção não linear é dado por:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_{fnl} \left( \frac{n}{\rho_d} \right) c_w^m - k_{bnl} \cdot c_s \quad (2.39)$$

onde,

$k_{fnl}$  = taxa de adsorção não linear [ $T^{-1}$ ];

$k_{bnl}$  = taxa de dessorção não linear [ $T^{-1}$ ];

$m$  = parâmetro adimensional [adimensional].

No equilíbrio ( $\partial c_s / \partial t \rightarrow 0$ ), a Eq. (2.39) conduz à isoterma não linear de Freundlich, dada por:

$$c_s = K_f \cdot c_w^m \quad (2.40)$$

onde,  $K_f$  = coeficiente de partição de Freundlich [ $L^3M^{-1}$ ], dado por:

$$K_f = \frac{k_{fnl}}{k_{bnl}} \frac{n}{\rho_d} \quad (2.41)$$

A isoterma não linear de Freundlich é considerada ideal para casos de concentração de contaminante intermediária e baixo potencial de adsorção do solo. Além disso, caracteriza-se pela ausência de um limite de saturação de adsorção.

## 2.4 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Embora a utilização de modelos que consideram o processo de adsorção como imediato e reversível possa ser aceitável para diferentes aplicações, tem-se observado que, para solos tropicais, pode-se obter melhores resultados a partir do estudo da cinética (Vega, 2016). O estudo da cinética de adsorção está associado às taxas em que ocorrem os fenômenos de adsorção e de dessorção.

A cinética da adsorção compreende dois processos, um rápido e outro lento. Primeiramente, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas, o que se dá de forma mais rápida, sendo comumente considerada como imediata. Por outro lado, o processo lento, cujo tempo de equilíbrio pode ser associado à difusão do contaminante presente na solução para o interior dos microporos do solo, pode demorar até meses para atingir o estado de equilíbrio (Amacher, 1991). Neste último, a adsorção ocorre na superfície interna das partículas de solo.

Os principais modelos cinéticos de adsorção apresentados na literatura são modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Ho *et al.* 2000), modelo cinético de Elovich (Chien & Clayton, 1980; Sparks, 1986), modelo cinético de difusão intrapartícula (Srivastava *et al.*, 1989; Weber & Morris, 1963).

### 2.4.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é apresentado por (Lagergren, 1898):

$$\frac{dc_s}{dt} = k_1 (c_{se} - c_s) \quad (2.42)$$

onde,

$k_1$  = taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem [ $L^3T^{-1}$ ];

$c_{se}$  = concentração de contaminante nas partículas de solo no equilíbrio [ $M.M^{-1}$ ].

A solução da Eq. (2.42) é obtida por meio de sua integração por separação de variáveis. Considera-se, como limites de integração, a variável “ $t$ ” no intervalo de zero a “ $t$ ” e a variável “ $c_s$ ” no intervalo de zero a “ $c_s$ ”. Integrando e isolando-se o termo “ $c_s$ ”, obtém-se:

$$c_s = c_{se} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.43)$$

### 2.4.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expresso por (Ho *et al.*, 2000):

$$\frac{dc_s}{dt} = k_2 (c_{se} - c_s)^2 \quad (2.44)$$

onde,  $k_2$  = taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem [ $L^3T^{-1}$ ].

A solução da Eq. (2.43) é obtida por meio de sua integração por separação de variáveis. Considera-se, como limites de integração, a variável “ $t$ ” no intervalo de zero a “ $t$ ” e a variável “ $c_s$ ” no intervalo de zero a “ $c_s$ ”. Integrando e isolando-se o termo “ $c_s$ ”, obtém-se:

$$c_s = \frac{k_2 \cdot c_{se}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot c_{se} \cdot t} \quad (2.45)$$

### 2.4.3 MODELO CINÉTICO DE LANGMUIR

Baret (1968) apresenta 5 hipóteses por trás de modelos de adsorção fundamentados na teoria de Langmuir:

- (1) a solução é considerada como ideal;
- (2) a quantidade adsorvida fica confinada em uma camada monomolecular;
- (3) toda a superfície tem uma mesma energia de adsorção;
- (4) não são consideradas interações do tipo adsorvato-adsorvato;
- (5) cada molécula é adsorvida em um local bem definido.

A partir dessas hipóteses, Azizian (2004) desenvolveu um modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem que considera a ocorrência simultânea dos fenômenos de adsorção e dessorção. De acordo com Harter (1991), modelos de pseudo-segunda ordem são mais adequados devido à consideração de que variações temporais ocorrem também na fase fluida. Alcântara *et al.* (2019) apresentaram uma formulação alternativa para o modelo de Azizian (2004), adaptada para o contexto da Geotecnia. Tem-se uma isoterma de adsorção não linear transiente dada por:

$$c_s(t) = \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i}}{k_a \cdot c_{w,i} + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,máx} + A \cdot \coth\left(\frac{t \cdot A}{2}\right)} c_{s,máx} \quad (2.46)$$

com,

$$A = \sqrt{c_{w,i}^2 \cdot k_a^2 + 2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a (k_d - k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x}) + (k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x})^2} \quad (2.47)$$

onde,

$R_{mv}$  = relaao massa:volume [ML<sup>-3</sup>];

$c_{w,i}$  = concentraao inicial de soluto em soluao [ML<sup>-3</sup>].

Aplicando o limite, com “ $t$ ” tendendo ao infinito, à Eq. (2.46), obtem-se a isoterma de adsorao não linear no equilíbrio, dada por:

$$c_{s,e} = \frac{2 \cdot c_{w,i} \cdot k_a \cdot c_{s,m\acute{a}x}}{c_{w,i} \cdot k_a + k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + A} \quad (2.48)$$

Alcântara (2018) realizou uma análise paramétrica para o modelo adaptado. O resultado desta análise é apresentado na Tabela 2.1. É apresentada a influência do aumento de cada um dos parâmetros da primeira coluna à esquerda nas variáveis apresentadas na linha superior. Setas para cima (↑) indicam um aumento, enquanto setas para baixo (↓) indicam uma diminuiao. Destaca-se a indeterminaao da influência que um aumento na concentraao inicial em soluao tem no tempo necessário para que a reaao alcance o equilíbrio.

Tabela 2.1 – Análise paramétrica apresentada por Alcântara (2018).

Parâmetro	$c_s(t)$	$c_w(t)$	$c_{s,e}$	$c_{w,e}$	$t_e$	$c_{w,i} (c_{s,e} = c_{s,m\acute{a}x})$
$k_a$	↑	↑	↓	↑	↓	↓
$k_d$	↑	↓	↑	↓	↑	↓
$R_{mv}$	↑	↓	↑	↓	↑	↑
$c_{s,m\acute{a}x}$	↑	↑	↓	↑	↓	↑
$c_{w,i}$	↑	↑	↑	↑	indeterm.	independe

**Nota.** Fonte: adaptado de Alcântara (2018).

## 2.5 METAIS NO SOLO

A presença de metais nos solos pode ser classificada quanto à sua origem em litogênicos e antropogênicos (Camargo *et al.*, 2001). Os níveis naturais de metais no solo dependem das características da rocha que o originou e do grau de intemperismo. Tem-se ainda que a influência da rocha matriz diminui na medida que o solo se desenvolve (Zhang *et al.*, 2002).

Segundo Sherameti e Varma (2010), a contaminação dos solos por metais pode se dar devido a atividades como mineração, processos de manufatura de produtos e utilização de produtos sintéticos, como pesticidas, tinturas e lixo industrial. É importante ressaltar que metais podem ser cumulativos na cadeia alimentar e que apresentam risco à saúde humana, podendo causar lapsos mentais, envenenamento, afetar os rins ou até o sistema nervoso central. Nesse contexto, os autores apresentam os seguintes metais como significativos no que diz respeito à contaminação dos solos: arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução N° 420 em 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas (CONAMA, 2009). A resolução traz definições de três valores de referência para avaliar o nível de contaminação de uma área. Cabe ressaltar que a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou em 2001 a primeira lista de valores de referência para solos e águas subterrâneas para o estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Conforme apresentado na Resolução 430/2009 do CONAMA, os valores de referência são definidos como:

- **Valor de Referência de Qualidade (VRQ):** é a concentração que define a qualidade natural do solo, determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
- **Valor de Prevenção (VP):** limite de concentração para que o solo seja capaz de sustentar as suas funções principais;
- **Valor de Investigação (VI):** concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.



### 3. MATERIAIS

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais obtidos da literatura que são utilizados para a obtenção dos resultados deste trabalho.

#### 3.1 ZHANG *ET AL.* (2012)

Zhang *et al.* (2012) investigaram a adsorção e dessorção de Chumbo (Pb) e Cobre (Cu) em solos de três locais distintos por meio de soluções mono e multiespécie. Neste trabalho, são utilizados os resultados obtidos para os ensaios de adsorção e dessorção monoespécie. A seguir são apresentadas as principais características dos materiais utilizados pelos autores, bem como informações acerca dos procedimentos experimentais adotados.

##### 3.1.1 SOLO

As três amostras de solos utilizadas pelos autores correspondem a solos superficiais (0-15 cm de profundidade), tendo sido coletados na província de Liaoning e na região autônoma da Mongólia, no norte da China. As características gerais de cada solo são apresentadas na Tabela 3.1. Já as propriedades das três amostras de solos estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Características gerais dos solos utilizados por Zhang *et al.* (2012).

Solo	Local de origem	Classificação chinesa	Uso do terreno
HB	Hulunbeier	<i>Aridosols</i>	Pasto
PJ	Panjin	<i>Gleyosols</i>	Arrozal
DL	Dalian	<i>Anthrosols</i>	Floresta

Tabela 3.2 – Propriedades das amostras de solos.

Solo	pH <sup>a)</sup>	pH <sup>b)</sup>	areia%	silte%	argila%	CO/%	CTC/ (cmol (+).kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>d</sub> /(g.kg <sup>-1</sup> )	Al <sub>d</sub> /(g.kg <sup>-1</sup> )
HB	7,12	6,48	39,8	44,3	15,9	3,14	3,52	5,71	0,77
PJ	7,44	7,23	0,9	76,9	22,2	2,68	10,31	5,60	0,44
DL	7,67	7,01	31,3	50,0	18,7	1,62	6,06	3,51	0,24

**Notas.** a) o pH das amostras foi medido em suspensão de solo:água na proporção 1:2,5; b) o pH das amostras foi medido em suspensão de solo:0,01 mol.L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> na proporção 1:2,5.

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

### 3.1.2 ENSAIOS

Os autores realizaram ensaios de batelada (*Batch test*), utilizando soluções de cloridratos de Pb(II) e Cu(II) nas concentrações de 210 a 1680  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Os ensaios foram conduzidos utilizando-se 0,4 g de amostra de solo em suspensão em uma amostra de 20 mL de solução, resultando em uma relação massa:volume ( $R_{mv}$ ) de 20 g.L<sup>-1</sup>. Os ensaios de adsorção consistiram em agitar as amostras de solo e solução a uma velocidade de 180 r.p.m. por 24 horas a 20°C±1°C, uma vez que os autores verificaram ser 16 horas o tempo para que ocorresse o equilíbrio.

Os ensaios de dessorção foram realizados imediatamente após os de adsorção, utilizando-se os resíduos do ensaio de adsorção e 20 mL de uma solução de CaCl<sub>2</sub> (pH 5,0) a uma concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Então, as amostras de solo contaminado e solução de CaCl<sub>2</sub> também foram agitadas a uma velocidade de 180 r.p.m. por 24 horas à 20°C±1°C. Tabela A.1, Tabela A.2, Tabela A.3 e Tabela A.4 do Anexo A exibem os resultados numéricos obtidos a partir dos gráficos apresentados pelos autores.

### 3.2 PERIASAMY & NAMASIVAYAM (1994)

Periasamy & Namasivayam (1994) realizaram um estudo comparativo da adsorção de cádmio (Cd) em dois materiais distintos: carvão ativado granular comercial (CAC) e carvão ativado preparado a partir de cascas de amendoim (PHC). Os autores apresentam resultados de adsorção transiente e no equilíbrio.

#### 3.2.1 ADSORVENTES

As características dos materiais utilizados como adsorventes são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características dos carvões PHC e CAC.

Parâmetro	PHC	CAC
Densidade aparente (g/mL)	0,63	0,60
Porosidade (%)	61,70	60,40
Umidade (%)	14,14	6,79
Cinza (%)	2,11	3,84
Solubilidade em água (%)	0,74	1,42
Solubilidade em 0,25 M HCl (%)	2,25	1,56
Ph	6,68	8,18
Capacidade de descoloração (mg/g)	36,00	77,00
Número de fenóis	68,00	20,00
Capacidade de troca iônica (mequiv/g)	0,49	0,00
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	208,00	354,00
Ferro (%)	0,27	1,43
Análise de cinza (%)		
SiO <sub>2</sub>	19,60	79,60
K <sub>2</sub> O	0,58	2,30
CaO	0,56	0,28
MgO	9,80	6,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	1,20
Na <sub>2</sub> O	78,70	12,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	4,10

**Nota.** Fonte: Adaptado de Periasamy & Namasivayam (1994).

### 3.2.2 ENSAIOS

Os autores realizaram ensaios de batelada (*Batch test*), utilizando soluções de sulfato de cádmio em água [ $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] com algumas gotas de ácido nítrico para evitar hidrólise. Os ensaios foram conduzidos utilizando-se as concentrações de 1,0 g/L e 5,0 g/L para os carvões PHC e CAC, respectivamente, e uma amostra de 100 mL de solução. Considerando 100 mL de solução, tem-se um total de 0,1 g de carvão PHC e 0,5 g de carvão CAC para cada ensaio, resultando em uma relação massa:volume ( $R_{mv}$ ) de 1,0 g.L<sup>-1</sup> para o carvão PHC e 5,0 g.L<sup>-1</sup> para o carvão CAC. Os ensaios de adsorção consistiram em agitar as amostras de solo e solução a uma velocidade de 180 r.p.m. por um tempo predeterminado à 30°C±1°C. Na Tabela C.1 e na Tabela C.2 do Anexo C estão os resultados numéricos obtidos a partir dos gráficos apresentados pelos autores.

### 3.3 GABAS (2005), VEGA (2016) e ALCÂNTARA *ET AL.* (2019)

Na determinação de um coeficiente de distribuição transiente e na elaboração das considerações para a utilização do modelo cinético de adsorção na modelagem da difusão são necessários resultados experimentais de ensaios de batelada transientes para o conjunto solo-contaminante analisado, de caracterização do solo e de caracterização da difusão no solo.

#### 3.3.1 RESULTADOS DE GABAS (2005)

Gabas (2005) realizou ensaios de difusão com soluções monoespécie de cádmio e chumbo com valores distintos de pH (3,0; 5,5; 8,0). Neste trabalho, são utilizados os resultados referentes metal chumbo. Na Tabela 3.4 são apresentadas as concentrações de chumbo para os diferentes ensaios realizados pela autora. Na Tabela 3.5 são

apresentados os parâmetros obtidos por Gabas (2005) como resultado dos ensaios de difusão.

Tabela 3.4 – Resultados de Gabas (2005) para chumbo em termos de concentração.

pH	2,98	5,73	7,9
<b>Concentração no reservatório (mg.L<sup>-1</sup>)</b>			
Inicial	112,0	101,0	98,2
Final	0,14	0,14	0,13
<b>Concentração na solução do solo (µg.L<sup>-1</sup>)</b>			
Camada 1	0,61	9,30	5,60
Camada 2	0,27	1,00	1,22
Camada 3	0,23	0,60	0,78
Camada 4	0,16	0,68	0,60
Camada 5	0,10	0,24	0,27

**Nota. Fonte:** Adaptado de Gabas (2005).

Tabela 3.5 – Coeficiente de difusão (D\*) e de distribuição (K<sub>d</sub>) obtidos dos ensaios de difusão por Gabas (2005).

pH	Elemento	D* (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
3,0	Pb	1x10 <sup>-10</sup>	2000
5,5	Pb	1x10 <sup>-10</sup>	700
8,0	Pb	1x10 <sup>-10</sup>	500

**Nota. Fonte:** Adaptado de Gabas (2005).

### 3.3.2 RESULTADOS DE VEGA (2016) E ALCÂNTARA *ET AL.* (2019)

Vega (2016) investigou a cinética de adsorção de chumbo em um Latossolo roxo do estado de São Paulo por meio de ensaios de adsorção em batelada para diferentes tempos de contato (5 minutos a 6 meses). Os resultados do autor referentes às concentrações iniciais de 200 e 2000 mg/L estão apresentados nas Tabelas D.1 e D.2 do Anexo D.

Alcântara *et al.* (2019) ajustaram os resultados experimentais de Vega (2016) referentes ao ensaio de adsorção em batelada de longa duração, obtendo os parâmetros apresentados na Tabela 3.6. Os autores utilizaram a Eq. (2.46) para ajustar os dados.

Tabela 3.6 – Ajuste do metal chumbo apresentado por Alcântara *et al.* (2019).

Parâmetros	$c_{w,i}$ (mg/L)	
	200	2000
$c_{s,e}$ (mg/g)	0,7897	6,1142
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )		$2,73 \times 10^{-7}$
$k_d$ (min <sup>-1</sup> )		$4,96 \times 10^{-6}$
$c_{s,máx}$ (mg/g)		6,35

**Nota. Fonte:** Adaptado de Alcântara *et al.* (2019).

## 4. MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os métodos utilizados no trabalho.

### 4.1 MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO PARA SOLO CONTAMINADO

O desenvolvimento do modelo apresentado neste trabalho se dá a partir das seguintes considerações:

- Princípio da conservação de massa;
- Hipóteses da teoria de adsorção de Langmuir;
- Procedimento de cálculo apresentado por Azizian (2004);
- Condição inicial com solo contaminado.

#### 4.1.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Do princípio da conservação de massa tem-se que a massa total de contaminante não é alterada durante o processo. Desconsideram-se fenômenos que tenham como consequência a transformação do contaminante devido a fenômenos como decaimento radioativo e degradação biológica, por exemplo. De forma geral, pode-se considerar o estado da amostra em dois instantes distintos, onde as concentrações de contaminante na fase líquida e na matriz sólida podem sofrer alterações, sendo a massa total mantida.

No ensaio de adsorção do tipo *Batch*, tem-se uma massa de adsorvente (solo) “ $M$ ” inicialmente contaminada com concentração “ $c_{s,i}$ ” em contato com um volume de solução “ $V$ ”, cuja concentração inicial seja “ $c_{w,i}$ ”, deseja-se conhecer as concentrações “ $c_s$ ” e “ $c_w$ ” após um determinado intervalo de tempo “ $\Delta t$ ”. Na Figura 4.1 estão representadas estas concentrações.

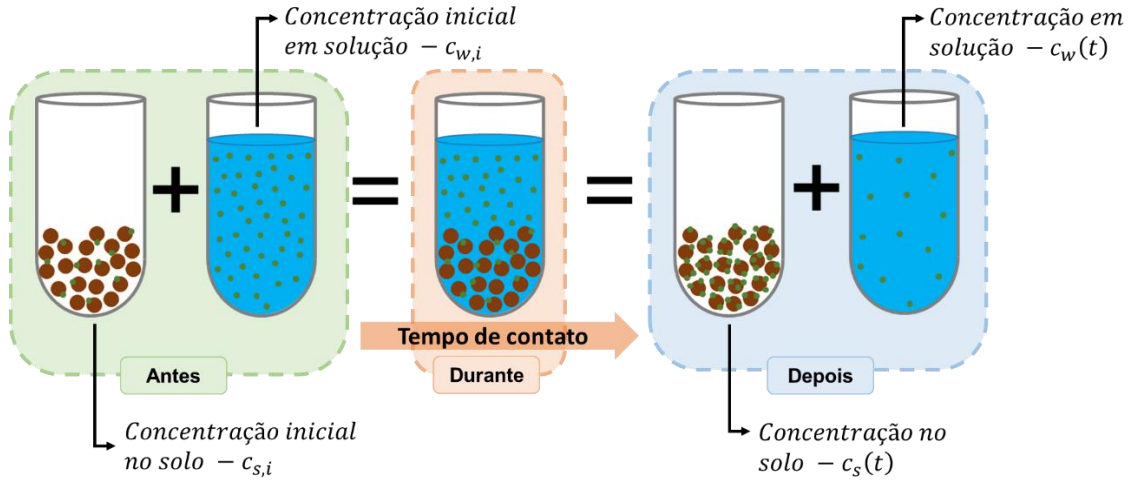


Figura 4.1 – Esquema representativo das diferentes concentrações consideradas no ensaio de adsorção *Batch*.

Cabe destacar que embora o modelo considere o conhecimento prévio da concentração de contaminante no solo, esta é de difícil determinação. Para estimar a condição inicial do ensaio sugere-se que sejam realizados ensaios em batelada utilizando-se a amostra de solo em uma solução com pH semelhante àquela do contaminante, mas com concentração nula.

De forma semelhante ao que foi apresentado em Alcântara *et al.* (2019), pode-se obter a Eq. (4.1) a partir do princípio de conservação de massa, ou seja:

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

onde,  $c_{s,i}$  = concentração inicial de contaminante adsorvido no solo [ $\text{MM}^{-1}$ ].

Isolando o termo “ $c_w$ ” na Eq. (4.1), tem-se:

$$c_w = c_{w,i} - R_{mv} (c_s - c_{s,i}) \quad (4.2)$$

com,

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



Conforme apresentado por Azizian (2004), a fração de cobertura da superficial ( $\theta$ ) é dada pela razão entre a concentração de soluto adsorvido pelos sólidos e a capacidade máxima de adsorção dos sólidos para o soluto analisado. Ou seja,

$$\theta = \frac{c_s}{c_{s,m\acute{a}x}} \quad (4.4)$$

Azizian (2004) apresenta ainda as taxas de adsorção e dessorção dadas, respectivamente, por:

$$v_a = k_a \cdot c_w (1 - \theta) \quad (4.5)$$

$$v_d = k_d \cdot \theta \quad (4.6)$$

A variação da fração de cobertura superficial no tempo é dada pela diferença entre as taxas de adsorção e dessorção, ou seja:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \quad (4.7)$$

Substituindo as Eqs. (4.2), (4.5) e (4.6) na Eq. (4.7), tem-se que:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \left( c_{w,i} - R_{mv} \left( \theta(t) \cdot c_{s,m\acute{a}x} - \theta_i \cdot c_{s,m\acute{a}x} \right) \right) (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (4.8)$$

A solução da Eq. (4.8) é obtida por meio de sua integração por separação de variáveis (“ $\theta$ ” e “ $t$ ”). Como limites de integração, considera-se a variável “ $t$ ” no intervalo entre zero e “ $t$ ” e a variável “ $\theta$ ” no intervalo entre “ $\theta_i$ ” e “ $\theta$ ”. Então, substitui-se o termo “ $\theta_i$ ” por “ $c_{s,i} / c_{s,m\acute{a}x}$ ” e o termo “ $\theta$ ” por “ $c_s / c_{s,m\acute{a}x}$ ”, conforme Eq. (4.4). Por fim, isolando-se o termo “ $c_s$ ”, obtém-se a isoterma cinética de adsorção não linear para diferentes valores de concentração inicial de soluto adsorvido no solo.

O modelo desenvolvido neste trabalho parte do princípio da conservação de massa, do desenvolvimento apresentado por Azizian (2004) e das hipóteses de Langmuir, conforme apresentado na Seção 2.4.3. Ao considerar um solo inicialmente contaminado, o modelo apresentado se configura como um caso mais geral, sendo o modelo de Azizian (2004) um caso particular para uma concentração inicial nula na matriz sólida. O desenvolvimento do modelo é apresentado na Seção 5.1.

## 4.2 ANÁLISE PARAMÉTRICA

Objetivando compreender melhor o comportamento do modelo desenvolvido, é realizada uma análise paramétrica em que a influência do valor de cada parâmetro é verificada para as isotermas transientes.

Na análise paramétrica das isotermas cinéticas considera-se a variação dos parâmetros de ajuste e das condições iniciais escolhidas para o ensaio. Os parâmetros de ajuste são as constantes de adsorção e dessorção e a concentração máxima adsorvida, ( $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ). As condições iniciais de ensaio são as concentrações iniciais em solução e na matriz sólida e a relação massa:volume ( $c_{w,i}$ ,  $c_{s,i}$  e  $R_{mv}$ ).

Consideram-se se ainda as variáveis características, cujos valores dependem dos parâmetros de ajuste e das condições iniciais do ensaio valores, podendo indicar o comportamento geral do modelo. As variáveis características são as concentrações no equilíbrio em solução e na matriz sólida, o tempo necessário para atingir o equilíbrio e a variável alfa ( $c_{w,e}$ ,  $c_{s,e}$ ,  $t_e$  e  $\alpha$ ). As variáveis “ $c_{w,e}$ ”, “ $c_{s,e}$ ” e “ $\alpha$ ” são obtidas no desenvolvimento do modelo, apresentado na Seção 5.1. Já o tempo de equilíbrio considerado na análise paramétrica pode ser obtido considerando-se a conclusão de um percentual do processo de transferência de massa entre fases, dado por “ $p$ ”. Neste

trabalho, considera-se um percentual de 95% para se considerar o estado de equilíbrio, uma vez que não há alterações significativas nas concentrações a partir deste ponto.

Ou seja, tem-se que:

$$c_s(t_e) = c_{s,i} + \frac{P}{100} \cdot (c_{s,e} - c_{s,i}) \quad (4.9)$$

onde,

$t_e$  = tempo de equilíbrio [T];

$p$  = percentual concluído do processo de transferência de massa entre fases em que se considera que o processo atingiu o equilíbrio.

### **4.3 VALIDAÇÃO DO MODELO A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Nesta seção é apresentado o método adotado para a validação do modelo desenvolvido a partir de resultados experimentais obtidos da literatura. Cabe destacar que neste trabalho a qualidade de um ajuste é considerada por meio de três critérios: o ajuste matemático de cada conjunto de pontos (coeficiente de determinação  $R^2$ ); a quantidade de parâmetros necessários para ajuste e o sentido físico dos parâmetros.

#### **4.3.1 OBTENÇÃO DE VALORES A PARTIR DE GRÁFICOS**

Os valores numéricos são obtidos a partir de gráficos dos autores que realizaram os ensaios listados na seção de materiais, utilizando-se o programa WebPlotDigitizer, cuja validade e confiabilidade são aferidas por Drevon (2017).

### 4.3.2 ADAPTAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DA LITERATURA

É comum a representação das isotermas de adsorção e dessorção no equilíbrio com valores referentes às concentrações nas fases líquida e sólida no estado de equilíbrio, ou seja, conjuntos de valores do tipo  $\{c_{w,e}, c_{s,e}\}$ . No entanto, ambas as concentrações no equilíbrio são variáveis dependentes no modelo desenvolvido. A calibração do modelo é facilitada a partir da utilização de conjuntos de valores dos tipos  $\{c_{w,i}, c_{s,e}\}$  e  $\{c_{s,i}, c_{s,e}\}$ , por apresentarem uma variável independente e uma variável dependente. As variáveis independentes consistem na condição inicial de cada ensaio.

Considerando o princípio de conservação da massa no ensaio do tipo *Batch*, é possível obter os valores de  $c_{w,i}$  e  $c_{s,i}$  a partir dos conjuntos dos valores apresentados nas isotermas de adsorção e dessorção. As isotermas de adsorção são obtidas a partir de ensaios com amostras de solo inicialmente não contaminadas ( $c_{s,i} = 0$ ) e as isotermas de dessorção a partir de concentrações em solução inicialmente nulas ( $c_{w,i} = 0$ ). Pode-se obter as concentrações iniciais em solução (isoterma de adsorção) e as concentrações iniciais no solo (isotermas de dessorção) por meio da Eqs. (4.10) e (4.11), respectivamente.

$$c_{w,i} = c_{s,e} \cdot R_{mv} + c_{w,e} \quad (4.10)$$

$$c_{s,i} = c_{s,e} + \frac{c_{w,e}}{R_{mv}} \quad (4.11)$$

### 4.3.3 AJUSTE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS NO EQUILÍBRIO

O ajuste do modelo desenvolvido se dá por meio da utilização dos resultados experimentais para determinar os parâmetros “ $k_a$ ”, “ $k_d$ ” e “ $c_{s,max}$ ”. É definida uma função erro para o ajuste na situação de equilíbrio ( $Erro_{eq.}$ ), dada pela soma dos erros

referentes aos ajustes das isotermas de adsorção e de dessorção, conforme apresentado na Eq. (4.12). Ambos os erros ( $Erro_{ads}$  e  $Erro_{des}$ ) são definidos como a soma dos quadrados das diferenças entre os valores estimados a partir do modelo e os valores referentes aos resultados experimentais.

Para as isotermas de adsorção são utilizados os valores experimentais “ $(c_{w,i})_i$ ” e “ $(c_{s,e(ads)})_i$ ” e o valor obtido pelo modelo quando a “ $c_{s,i} = 0$ ” e “ $c_{w,i} = (c_{w,i})_i$ ”, conforme apresentado na Eq. (4.13). Já para as isotermas de dessorção são utilizados os valores experimentais “ $(c_{s,i})_i$ ” e “ $(c_{s,e(des)})_i$ ” e o valor obtido pelo modelo quando “ $c_{w,i} = 0$ ” e “ $c_{s,i} = (c_{s,i})_i$ ”, conforme apresentado na Eq. (4.14). A otimização do ajuste consiste em obter valores para os parâmetros “ $k_a$ ”, “ $k_d$ ” e “ $c_{s,max}$ ” que resultem em um valor de erro “ $Erro_{eq}$ ” mínimo, utilizando a função “*Minimize*” no programa Wolfram Mathematica. Um exemplo do código utilizado para ajuste das isotermas de adsorção e dessorção no equilíbrio é apresentado no Apêndice B.

$$Erro_{eq} = Erro_{ads} + Erro_{des} \quad (4.12)$$

$$Erro_{ads} = \sum_{i=1}^m \left( (c_{s,e\_exp(ads)})_i - c_{s,e} \left( (c_{w,i})_i \right) \right)^2 \quad (4.13)$$

$$Erro_{des} = \sum_{i=1}^m \left( (c_{s,e\_exp(des)})_i - c_{s,e} \left( (c_{s,i})_i \right) \right)^2 \quad (4.14)$$

onde,

$Erro_{ads}$  = erro referente ao ajuste da isoterma de adsorção [adimensional];

$Erro_{des}$  = erro referente ao ajuste da isoterma de dessorção [adimensional];

$Erro_{eq}$  = erro referente ao ajuste das isotermas no equilíbrio (adsorção e dessorção) [adimensional];

$(c_{s,e\_exp(ads)})_i$  = valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio referente à concentração inicial “ $(c_{w,i})$ ” na isoterma de adsorção [MM<sup>-1</sup>];

$(c_{s,e\_exp(des)})_i$  = valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no equilíbrio referente à concentração inicial “ $(c_{s,i})$ ” na isoterma de dessorção [MM<sup>-1</sup>].

#### 4.3.4 AJUSTE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Os resultados experimentais de cinética consistem em conjuntos de dados do tipo  $\{t_i, (c_{s\_exp})_i\}$  para diferentes valores de concentração inicial em solução  $c_{w,i}$ . De forma semelhante ao ajuste dos resultados experimentais no equilíbrio, o ajuste cinético consiste na obtenção de valores dos parâmetros “ $k_a$ ”, “ $k_d$ ” e “ $c_{s,max}$ ” que minimizem a soma dos erros referentes a cada valor de concentração inicial em solução, conforme apresentado na Eq. (4.15).

$$Erro_{c_{w,i}} = \sum_{i=1}^m \left( (c_{s\_exp})_i - c_s(t_i, c_{w,i}) \right)^2 \quad (4.15)$$

onde,

$Erro_{c_{w,i}}$  = erro referente ao ajuste da isoterma cinética de adsorção [adimensional];

$(c_{s\_exp})_i$  = valor experimental da concentração de contaminante adsorvido no tempo  $t_i$  [MM<sup>-1</sup>].

## 4.4 CONSIDERAÇÕES PARA A APLICAÇÃO DA ISOTERMA CINÉTICA DE ADSORÇÃO AO PROCESSO DE DIFUSÃO

Nesta seção é apresentado o método utilizado na determinação das considerações para a aplicação da isoterma cinética de adsorção ao processo de difusão.

### 4.4.1 OBTENÇÃO DE UM COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO TRANSIENTE

Após a calibração do modelo, este possibilita a obtenção de uma isoterma de adsorção para cada valor de tempo de contato. Para aplicação na modelagem do fluxo de contaminantes devido ao processo de difusão, deseja-se simplificar as isotermas transientes, utilizando aproximações lineares, ou seja, determinam-se os valores dos coeficientes de distribuição para diferentes tempos de contato. Adicionalmente, é proposta uma relação entre o coeficiente de distribuição e o tempo de contato.

Os trechos iniciais das isotermas, correspondentes a baixas concentrações, são aproximadamente lineares, conforme ilustrado na Figura 4.2. Considerando-se um intervalo de concentrações  $[0, c_{w,lim}]$ , é possível obter uma aproximação satisfatória por meio de uma isoterma linear, desde que o intervalo considerado seja adequado. Deseja-se primeiramente determinar um intervalo de concentrações que possibilite a aproximação das isotermas transientes não lineares por isotermas lineares.

A determinação do intervalo  $[0, c_{w,lim}]$  se dá por meio de um processo iterativo, conforme o passo a passo apresentado na Figura 4.3. O intervalo é definido para a isoterma no equilíbrio, por resultar um menor intervalo. O passo 1 consiste em plotar a isoterma no equilíbrio e o passo 2 determinar um intervalo inicial para teste observando a característica da curva. O passo 3 consiste em discretizar a função (Eq. (2.48)) no intervalo considerado. Os passos 4 e 5 consistem na obtenção de um

coeficiente de distribuição para ajuste dos valores discretizados. O passo 6 consiste na verificação do erro, cujo limite depende do nível de precisão necessária. Neste trabalho, considera-se como aceitável um ajuste cujo valor de  $R^2$  seja de, no mínimo, 0,99.

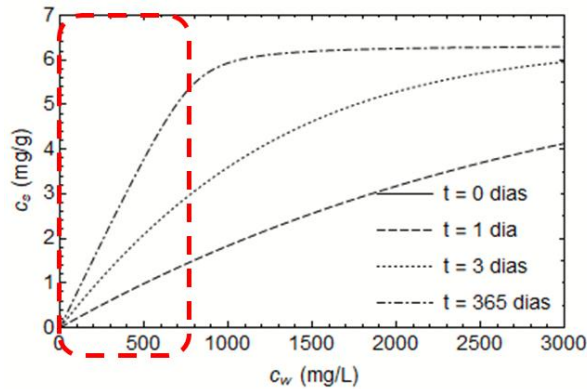


Figura 4.2 – Indicação do trecho em que as isotermas são aproximadamente lineares.

No intervalo de concentração obtido, a aproximação da isoterma no equilíbrio se dá por meio de uma reta de inclinação  $K_{d,máx}$  (Eq. (4.16)) e é obtida a partir da determinação do valor de  $K_d$  que minimiza o erro apresentado na Eq. (4.17). O valor obtido para a inclinação da reta corresponde ao coeficiente de distribuição máximo, alcançado no equilíbrio. O ajuste da curva é feito minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre os valores médios das funções original e de ajuste para subintervalos definidos, conforme apresentado na Eq. (4.17). Cabe ressaltar que, o valor de “s” é escolhido e deve ser um valor inteiro.



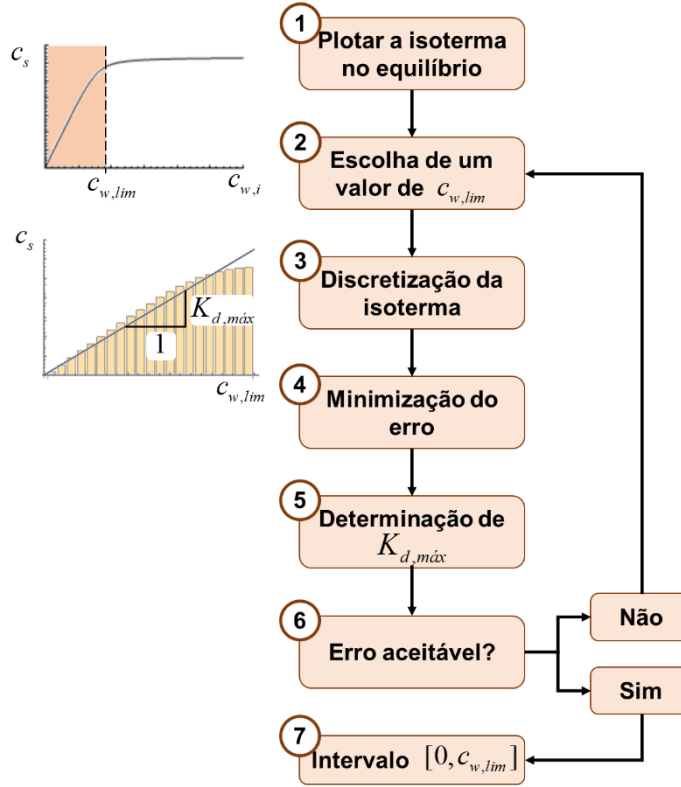


Figura 4.3 – Esquema para determinação de um intervalo de concentração para garantir a qualidade da aproximação linear da isoterma.

Tem-se que:

$$c_{s,ajuste} = (K_d)_j \cdot c_{w,i} \quad (4.16)$$

$$Erro_{Kdmáx} = \sum_{i=1}^s \left[ c_{s,ajuste} \left( (i+0,5) \Delta c_w, K_{d,máx} \right) - c_{s,e} \left( (i+0,5) \Delta c_w \right) \right]^2 \quad (4.17)$$

com,

$$\Delta c_w = \frac{c_{w,lim}}{s} \quad (4.18)$$

onde,

$Erro_{Kdmáx}$  = erro referente ao ajuste linear da isoterma de adsorção no equilíbrio [adimensional];

$K_{d,máx}$  = coeficiente de distribuição no equilíbrio obtido por meio do método proposto  
 $[L^3M^{-1}]$ ;

$\Delta c_w$  = subintervalos para ajuste linear da isoterma não linear no equilíbrio  $[ML^{-3}]$ ;

$c_{w,lim}$  = concentração limite para considerar a isoterma como aproximadamente linear  
 $[ML^{-3}]$ ;

$c_{s\_ajuste}$  = concentração de contaminante adsorvido no tempo calculado pelo  
ajuste  $[MM^{-1}]$ ;

$s$  = número de subintervalos considerados [adimensional].

A partir do modelo desenvolvido e considerando o intervalo de concentrações obtido, é possível obter um coeficiente de distribuição distinto para cada tempo de contato por meio da minimização do erro apresentado na Eq. (4.19).

$$Erro_{K_d-j} = \sum_{i=1}^s \left[ c_{s,ajuste} \left( (i+0,5) \Delta c_w, (K_d)_j \right) - c_s \left( (i+0,5) \Delta c_w, t_j \right) \right]^2 \quad (4.19)$$

onde,

$Erro_{K_d-j}$  = erro referente ao ajuste linear da isoterma transiente de adsorção  
[adimensional];

$(K_d)_j$  = coeficiente de distribuição transiente obtido por meio do método proposto  
 $[L^3M^{-1}]$ .

A obtenção do coeficiente de distribuição para diferentes tempos de contato resulta em um conjunto de valores  $\{t_j, K_{d-j}\}$ . Então é realizado um ajuste por meio da minimização do erro apresentado na Eq. (4.20), cujos valores de  $K_d(t_j)$  são obtidos utilizando-se a Eq. (4.21). A formulação apresentada na Eq. (4.21) é escolhida por

apresentar comportamento semelhante ao observado nos valores obtidos e apenas duas constantes de ajuste. O coeficiente transiente resultante tem validade para o conjunto solo-contaminante analisado no intervalo de concentrações definido em sua concepção.

$$Erro_{K_d} = \sum_{i=1}^m \left( (K_d)_i - K_d(t_i) \right)^2 \quad (4.20)$$

onde,  $Erro_{K_d}$  = erro referente ao ajuste do coeficiente de distribuição transiente [adimensional].

$$K_d(t_{cont}) = \frac{a_1 \cdot K_{d,máx} \cdot t_{cont}}{1 + a_2 \cdot t_{cont}} \quad (4.21)$$

onde,

$a_1$  = constante 1 de ajuste para o coeficiente de distribuição transiente [ $T^{-1}$ ];

$a_2$  = constante 2 de ajuste para o coeficiente de distribuição transiente [ $T^{-1}$ ];

$t_{cont}$  = tempo de contato.

#### 4.4.2 ANÁLISE COMPARATIVA PARA DIFERENTES COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

Considerando um *liner* compactado e saturado de 0,6 m de profundidade com uma concentração “ $c_0$ ” de chumbo no topo e sujeito apenas à difusão, a Eq. (2.20) é utilizada para prever a concentração ao longo do *liner* após 20 anos. A determinação do coeficiente de distribuição por meio do ensaio em batelada depende do tempo de equilíbrio considerado. As duas principais normas que estabelecem instruções para o ensaio são a norma D4646-16 (ASTM, 2016) e a norma USEPA (1991), que apresentam métodos distintos para a determinação do tempo de equilíbrio.

Como uma forma de avaliar a influência do valor do coeficiente de distribuição, a previsão levou em consideração três valores distintos para o parâmetro “ $K_d$ ”. O primeiro valor de  $K_d$  considerado na análise é nulo, representando a situação em que não é considerada a ocorrência de retenção do contaminante por parte do *liner*. O segundo valor corresponde a  $K_d$  obtido a partir da Eq. (4.21) para um tempo de contato de 24 horas, conforme estabelece a norma D4646-16 (ASTM, 2016). O terceiro valor corresponde a  $K_d$  obtido a partir da Eq.(4.21) para o tempo de equilíbrio, conforme apresentado na norma USEPA (1991).

As constantes da Eq. (4.21) são obtidos a partir do modelo ajustado aos resultados experimentais de Vega (2016), conforme apresentado por Alcântara *et al.* (2019). Os autores realizaram o ajuste para os resultados referentes ao ensaio de batelada de longa duração de Chumbo (Pb) em solo laterítico de Campinas (SP). Também são utilizadas informações referentes à caracterização geotécnica do solo apresentada por Vega (2016) e por Gabas (2005). Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros utilizados na modelagem.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros utilizados na modelagem.

Ajuste do ensaio <i>Batch</i>		Caracterização do solo	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	2,73 x 10 <sup>-7</sup>	$\rho_s$ (g.m <sup>-3</sup> )	2,90 x 10 <sup>6</sup>
$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	4,96 x 10 <sup>-6</sup>	$\rho_d$ (g.m <sup>-3</sup> )	1,59 x 10 <sup>6</sup>
$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	6,35	n (%)	45,2
$R_{mv}$ (g.L <sup>-1</sup> )	250	$D^*$ (m <sup>2</sup> .ano)	3 x 10 <sup>-3</sup>

**Nota.** a) resultados do ensaio *Batch* de Vega (2016); b) parâmetros de ajuste do ensaio *Batch* obtidos de Alcântara *et al.* (2019); c) parâmetros de caracterização do solo obtido de Gabas (2005).

O tempo de equilíbrio “ $t_e$ ”, referente à norma USEPA (1991), é determinado pelo valor que atende à Eq. (4.22).

$$\frac{c_w(t_e - 24h) - c_w(t_e)}{c_w(t_e - 24h)} \leq 5\% \quad (4.22)$$

Tem-se que o tempo de chegada do contaminante a determinada concentração é fundamental par a definição do tempo de vida útil de um *liner*. O valor considerado para o coeficiente de distribuição tem grande influência na previsão do tempo necessário para que o contaminante chegue em determinada concentração a uma dada profundidade (tempo de chegada). Deseja-se avaliar esta influência por meio da comparação do tempo de chegada em dois cenários distintos, considerando os valores de “ $K_d$ ” obtidos conforme métodos estabelecidos nas normas D4646-16 (ASTM, 2016) e USEPA (1991). A partir da Eq. (2.20), calibrada com os valores apresentados na Tabela 4.1, obtém-se uma expressão matemática para o tempo de chegada do contaminante referente à uma concentração equivalente à metade de “ $c_0$ ”. A expressão é obtida por meio da função *Solve* do software *Wolfram Mathematica* aplicada à Eq. (4.23). Tem-se:

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{pluma}^* \cdot t}}\right) = 0,5 \quad (4.23)$$

com,

$$D_{pluma}^* = \frac{D^*}{1 + \frac{\rho_d \cdot K_d}{n}} \quad (4.24)$$

Tem-se que o tempo de chegada depende do coeficiente de distribuição adotado e da profundidade considerada. Considera-se a diferença entre os tempos de chegada obtidos utilizando-se os coeficientes de distribuição referentes às duas normas (ASTM

e USEPA), conforme apresentado na Eq. (4.25). Analisa-se então o valor desta diferença ao longo da profundidade do *liner*.

$$\Delta t_{cheg}(x) = t_{cheg}(x, K_{d\_USEPA}) - t_{cheg}(x, K_{d\_ASTM}) \quad (4.25)$$

onde,

$\Delta t_{cheg}$  = diferença entre tempos de chegada [T];

$t_{cheg}$  = tempo de chegada [T];

$K_{d\_ASTM}$  = coeficiente de distribuição seguindo a norma da ASTM;

$K_{d\_USEPA}$  = coeficiente de distribuição seguindo a norma da USEPA.

## 5. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados desta pesquisa, incluindo o desenvolvimento do modelo de adsorção transiente para solo inicialmente contaminado

### 5.1 MODELO CINÉTICO DE ADSORÇÃO PARA SOLO CONTAMINADO

Partindo do princípio da conservação de massa, do desenvolvimento apresentado por Azizian (2004) e das hipóteses de Langmuir apresentadas na Seção 2.4.3, desenvolve-se um modelo que considera um solo inicialmente contaminado. A concentração inicialmente adsorvida é considerada tanto na concepção do modelo, por meio do princípio da conservação de massa, quando na solução apresentada, por meio dos limites de integração.

#### 5.1.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Reorganizando a Eq. (4.8), segue que:

$$\frac{d\theta}{dt} = f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h \quad (5.1)$$

com,

$$f = k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \quad (5.2)$$

$$g = (-c_{w,i} \cdot k_a - k_d - k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} - k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \theta_i) \quad (5.3)$$

$$h = c_{w,i} \cdot k_a + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \theta_i \quad (5.4)$$

Integrando a Eq. (5.1) por separação de variáveis, tem-se:

$$\int_{\theta_i}^{\theta} \frac{d\theta}{f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h} = \int_0^t dt \quad (5.5)$$

Segundo o desenvolvimento apresentado no Apêndice A, tem-se:

$$\frac{1}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \cdot \left[ \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) - \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta_i + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta_i + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) \right] = t \quad (5.6)$$

Substituindo as Eqs. (5.2), (5.3) e (5.4) na Eq. (5.6), tem-se:

$$t = \frac{\ln \left( \frac{2 \cdot k_a \cdot R_{mv} \cdot c_s - B' - E'}{2 \cdot k_a \cdot R_{mv} \cdot c_s + B' - E'} \right) - \ln \left( \frac{-B' - D'}{B' - D'} \right)}{B'} \quad (5.7)$$

com,

$$B' = \sqrt{\left( c_{w,i} \cdot k_a + k_d + (c_{s,i} + c_{s,m\acute{a}x}) k_a \cdot R_{mv} \right)^2 - 4 \cdot k_a^2 \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} (c_{w,i} + c_{s,i} \cdot R_{mv})} \quad (5.8)$$

$$D' = \left( c_{w,i} \cdot k_a + k_d + (c_{s,m\acute{a}x} - c_{s,i}) k_a \cdot R_{mv} \right) \quad (5.9)$$

$$E' = \left( c_{w,i} \cdot k_a + k_d + (c_{s,m\acute{a}x} + c_{s,i}) k_a \cdot R_{mv} \right) \quad (5.10)$$

Substituindo as Eqs. (5.2), (5.3) e (5.4) na Eq. (5.6), isolando a fração de cobertura superficial “ $\theta$ ” e simplificando a expressão, tem-se que:

$$\theta = \frac{\theta_i \cdot B \cdot \cosh \left( \frac{1}{2} \cdot B \cdot t \right) - C \cdot \sinh \left( \frac{1}{2} \cdot B \cdot t \right)}{B \cdot \cosh \left( \frac{1}{2} \cdot B \cdot t \right) + D \cdot \sinh \left( \frac{1}{2} \cdot B \cdot t \right)} \quad (5.11)$$

com,



$$B = \sqrt{\left(k_d + k_a \left(c_{w,i} + R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} + R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \theta_i\right)\right)^2 - 4 \cdot k_a^2 \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \left(c_{w,i} + R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \theta_i\right)} \quad (5.12)$$

$$C = \left(c_{w,i} \cdot k_a (\theta_i - 2) + \left(k_d + k_a \cdot R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} (\theta_i - 1)\right) \theta_i\right) \quad (5.13)$$

$$D = \left(k_d + k_a \left(c_{w,i} + R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} - R_{mv} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot \theta_i\right)\right) \quad (5.14)$$

É possível obter a situação de equilíbrio ao fazer o limite da função apresentada na Eq. (5.11) quando o tempo tende a infinito. Consequentemente, tem-se que a fração de cobertura superficial no equilíbrio é dada por:

$$\theta_e = \frac{\theta_i \cdot B - C}{B + D} \quad (5.15)$$

Considerando a relação estabelecida na Eq. (4.4), a isoterma cinética de adsorção não linear para diferentes valores de concentração inicial de soluto adsorvido no solo é dada por:

$$c_s = \frac{c_{s,i} \cdot B' \cdot \cosh\left(\frac{1}{2} \cdot B' \cdot t\right) - C' \cdot \sinh\left(\frac{1}{2} \cdot B' \cdot t\right)}{B' \cdot \cosh\left(\frac{1}{2} \cdot B' \cdot t\right) + D' \cdot \sinh\left(\frac{1}{2} \cdot B' \cdot t\right)} \quad (5.16)$$

com,

$$C' = \left(c_{s,i} \cdot c_{w,i} \cdot k_a - 2 \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot c_{w,i} \cdot k_a + c_{s,i} \cdot k_d + c_{s,i} \left(c_{s,i} - c_{s,m\acute{a}x}\right) k_a \cdot R_{mv}\right) \quad (5.17)$$

Ao considerar a concentração inicial de soluto adsorvido no solo como nula na Eq. (5.16) e rearranjar os termos da expressão, obtém-se a Eq. (2.46). Assim, a Eq. (2.46) é um caso particular da Eq. (5.16).

Aplicando o limite, com “ $t$ ” tendendo ao infinito, à Eq. (5.16), obtém-se uma isoterma de adsorção não linear no equilíbrio que permite considerar diferentes valores de concentração inicial de soluto adsorvido no solo. Esta isoterma é dada por:

$$c_{s,e} = \frac{2 \cdot k_a \cdot c_{w,i} \cdot c_{s,m\acute{a}x} - k_a \cdot c_{s,i} \cdot c_{w,i} - k_d \cdot c_{s,i} - k_a \cdot c_{s,i}^2 \cdot R_{mv} + k_a \cdot c_{s,i} \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot R_{mv} + c_{s,i} \cdot B'}{c_{w,i} \cdot k_a + k_d - k_a \cdot c_{s,i} \cdot R_{mv} + c_{s,m\acute{a}x} \cdot k_a \cdot R_{mv} + B'} \quad (5.18)$$

## 5.1.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MODELO DESENVOLVIDO

Diferentemente das isotermas tradicionalmente utilizadas na Geotecnia, que correspondem a um estado de equilíbrio, o modelo desenvolvido permite a consideração de diferentes condições iniciais em termos de concentrações tanto em solução quanto na matriz sólida e a determinação de isotermas para diferentes tempos de contato. Adicionalmente, permite modelar as isotermas de dessorção, ao considerar uma concentração inicial na matriz sólida.

### 5.1.2.1. SUPERFÍCIES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO TRANSIENTES

Considerando o conjunto de isotermas de adsorção para diferentes tempos de contato, é possível obter uma superfície de isotermas de adsorção. A superfície de isotermas de adsorção, dada pela Eq. (2.46), permite obter valores de concentração de contaminante na matriz sólida em função dos valores de concentração inicial em solução e tempo de contato. Ou seja, o modelo permite obter isotermas de adsorção para qualquer tempo de contato entre solo e contaminante. Na Figura 5.1 está representada uma superfície de isotermas de adsorção transiente.

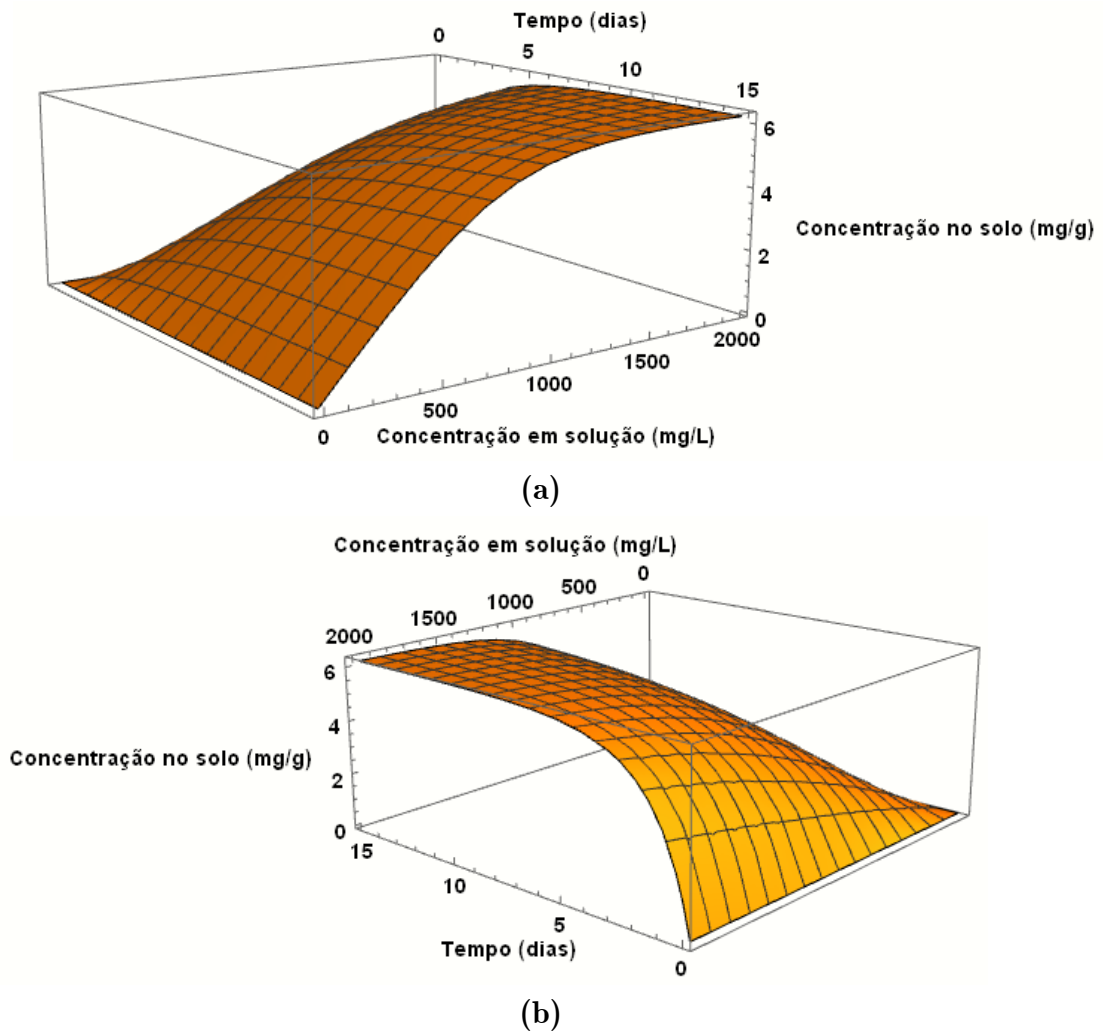


Figura 5.1 – Representação da superfície de isoterma cinética de adsorção: (a) Ênfase na isoterma de adsorção; (b) Ênfase na cinética da adsorção.

Para valores de tempo de contato específico, obtêm-se diferentes isotermas. Na Figura 5.2 estão apresentadas as isotermas para 4 tempos de contato distintos, em que a isoterma referente ao tempo de contato de zero dias coincide com a abscissa. Pode-se observar que o processo tem início com uma adsorção nula e que a proporcionalidade entre as fases aumenta de forma não linear como o passar do tempo, aproximando-se da isoterma referente ao estado de equilíbrio.

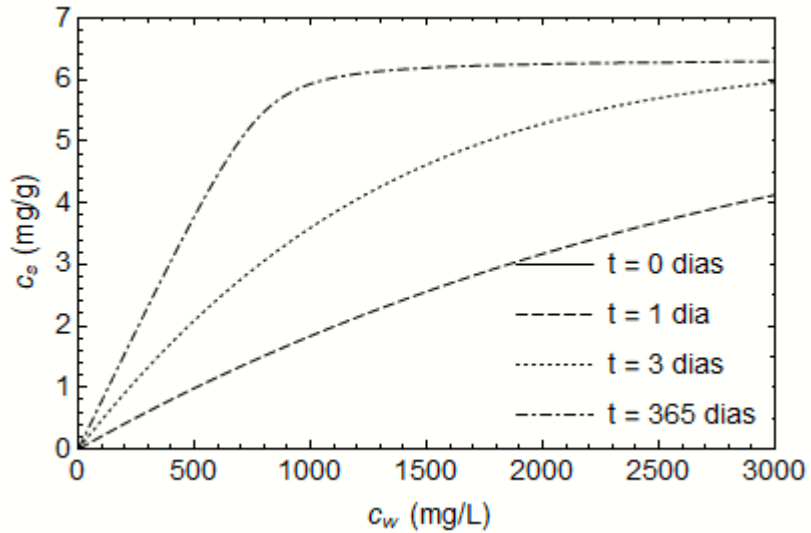


Figura 5.2 - Isotermas para diferentes tempos de contato.

### 5.1.2.2. RELAÇÃO MASSA:VOLUME ( $R_{mv}$ )

A norma D4646-16 (ASTM, 2016) define a razão entre adsorvente e solução em massa como:

$$R_{ad/sol} = \frac{M}{M_w} \quad (5.19)$$

onde,

$R_{ad/sol}$  = razão entre adsorvente e solução [adimensional];

$M$  = massa de adsorvente seco [M];

$M_w$  = massa de solução utilizada no ensaio de batelada [M].

A relação massa:volume considerada no modelo pode ser correlacionada com a razão entre adsorvente e solução da norma D4646-16 (ASTM, 2016) por meio da Eq. (5.20).

$$R_{mv} = R_{ad/sol} \cdot \rho_w \quad (5.20)$$

onde,  $\rho_w$  = massa específica da solução [ $ML^{-3}$ ].

### 5.1.3 VARIÁVEL ALFA ( $\alpha$ )

A consideração da ocorrência simultânea dos processos de adsorção e dessorção, bem como a possibilidade de considerar um valor inicial de concentração de contaminante na matriz sólida leva ao questionamento fundamental de qual será o processo predominante. Quando a concentração de contaminante na matriz sólida no estado de equilíbrio é maior que a inicial, há predominância do processo de adsorção. Por outro lado, quando a concentração de contaminante na matriz sólida no estado de equilíbrio é menor que a inicial, há predominância do processo de dessorção.

A variável alfa é definida como sendo o resultado da diferença entre a fração de cobertura superficial no estado de equilíbrio " $\theta_e$ " e a fração de cobertura superficial inicial " $\theta_i$ ". Tem-se que a variável assume valores positivos quando predomina a adsorção e negativos quando predomina a dessorção. Quando " $\alpha$ " é igual a zero, não há variações de concentração entre as fases fluida e sólida. Por outro lado, na situação em que " $\alpha$ " é igual à unidade, tem-se uma situação hipotética extrema em que a concentração inicial na fase sólida é nula e a concentração inicial na fase fluida é alta o suficiente para permitir que o solo chegue à sua capacidade máxima para o contaminante considerado. A variável alfa é dada por:

$$\alpha = \frac{k_a \cdot c_{w,i} + k_d - k_a \cdot c_{s,i} \cdot R_{mv} + k_a \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot R_{mv} - B'}{2 \cdot k_a \cdot c_{s,m\acute{a}x} \cdot R_{mv}} \quad (5.21)$$

Na Figura 5.3 está representada a variação de " $\alpha$ " em função da concentração inicial em solução. Cada curva corresponde a um valor de concentração inicial na matriz sólida. No caso de uma concentração inicial na matriz sólida nula ( $c_{s,i} = 0,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), há predominância do processo de adsorção independentemente do valor de concentração

inicial em solução considerado. Já no caso de uma concentração inicial máxima na matriz sólida, correspondente à curva em que  $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$  para o exemplo apresentado, há predominância do processo de dessorção independentemente do valor de concentração inicial em solução considerado.

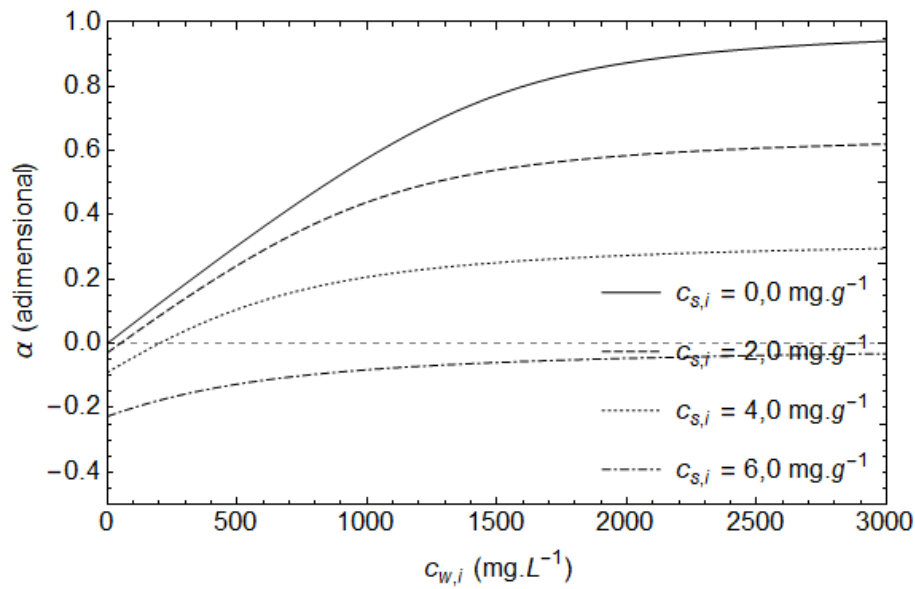


Figura 5.3 – Variação de “ $\alpha$ ” para diferentes condições iniciais.

#### 5.1.4 LIMITAÇÕES DO MODELO DESENVOLVIDO

Todo o desenvolvimento do modelo tem como ponto de partida as hipóteses da teoria de adsorção de Langmuir. É importante pontuar algumas limitações inerentes a tais hipóteses. Algumas destas hipóteses merecem atenção especial e podem explicar ajustes insatisfatórios para alguns conjuntos de solo e contaminante.

O modelo apresentado considera que ocorre a formação de uma monocamada de contaminante na superfície do solo, havendo um limite máximo de contaminante que pode ser adsorvido pela superfície do solo. Embora tal característica tenha um sentido físico claro, pode ocorrer de o solo apresentar um comportamento de adsorção sem

limite aparente. Para estes casos pode ocorrer de o modelo apresentado não propiciar um bom ajuste.

Considera-se ainda que a superfície do solo tem uma mesma energia de adsorção em toda a sua extensão. No entanto, solos apresentam heterogeneidade na superfície de seus grãos, podendo tornar esta hipótese uma limitação para a utilização do modelo em alguns casos. Por fim, cabe mencionar o fato de o modelo considerar a solução como ideal e não prever interações do tipo adsorvato-adsorvato, o que também pode interferir no ajuste.

## **5.2 ANÁLISE PARAMÉTRICA**

Nesta seção, são realizadas análises gráficas objetivando um melhor entendimento da influência da variação dos parâmetros do modelo ( $k_a$ ,  $k_d$  e  $c_{s,máx}$ ) no comportamento geral do modelo. Além disso, é analisada a influência das condições iniciais do ensaio ( $c_{w,i}$ ,  $c_{s,i}$  e  $R_{mv}$ ).

### **5.2.1 INFLUÊNCIA DAS CONSTANTES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO**

As constantes de adsorção e dessorção têm relação com a intensidade em que os processos de adsorção e dessorção ocorrem, respectivamente, interferindo tanto nas concentrações de equilíbrio quanto no tempo necessário para que o processo como um todo entre em equilíbrio. Para o caso em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, Alcântara (2018) verificou que um aumento no valor da constante de adsorção implica em um aumento da concentração na fase sólida no estado de equilíbrio. Por outro lado, um aumento no valor da constante de dessorção implica em uma diminuição da concentração na fase sólida no estado de equilíbrio. Quanto ao tempo necessário

para que ocorra o equilíbrio, um aumento nos valores de ambas as constantes causa uma diminuição no tempo de equilíbrio.

### 5.2.1.1. INFLUÊNCIA DA CONSTANTE DE ADSORÇÃO NAS ISOTERMAS TRANSIENTES

Na Figura 5.4, pode-se observar como se dá a variação temporal da concentração de contaminante na matriz sólida para diferentes valores de constante de adsorção. As Figura 5.4 (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, à situação em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, baixa, média e máxima. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores utilizados na análise.

Tabela 5.1 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_a$  para  $c_s$  x  $t$ .

Caso	Parâmetros de ajuste			Condições de ensaio			Variáveis características			
	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )	$k_d$ (dia <sup>-1</sup> )	$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,i}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,e}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,e}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (adim.)	$t_e$ (dia)
(a)	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	0,0	1000	2,0	500	0,33	113
	$1 \times 10^{-4}$						3,5	136	0,58	27
	$1 \times 10^{-3}$						3,9	19	0,65	4
	$1 \times 10^{-2}$						4,0	2	0,66	< 1
(b)	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	2,0	1000	2,7	823	0,12	111
	$1 \times 10^{-4}$						4,6	340	0,44	31
	$1 \times 10^{-3}$						5,5	118	0,59	7
	$1 \times 10^{-2}$						5,8	38	0,64	1
(c)	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	4,0	1000	3,3	1186	-0,12	107
	$1 \times 10^{-4}$						5,2	690	0,21	28
	$1 \times 10^{-3}$						5,9	528	0,31	4
	$1 \times 10^{-2}$						6,0	503	0,33	< 1
(d)	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	6,0	1000	3,7	1581	-0,39	101
	$1 \times 10^{-4}$						5,5	1123	-0,08	23
	$1 \times 10^{-3}$						5,9	1015	-0,01	3
	$1 \times 10^{-2}$						6,0	1001	-0,00	< 1



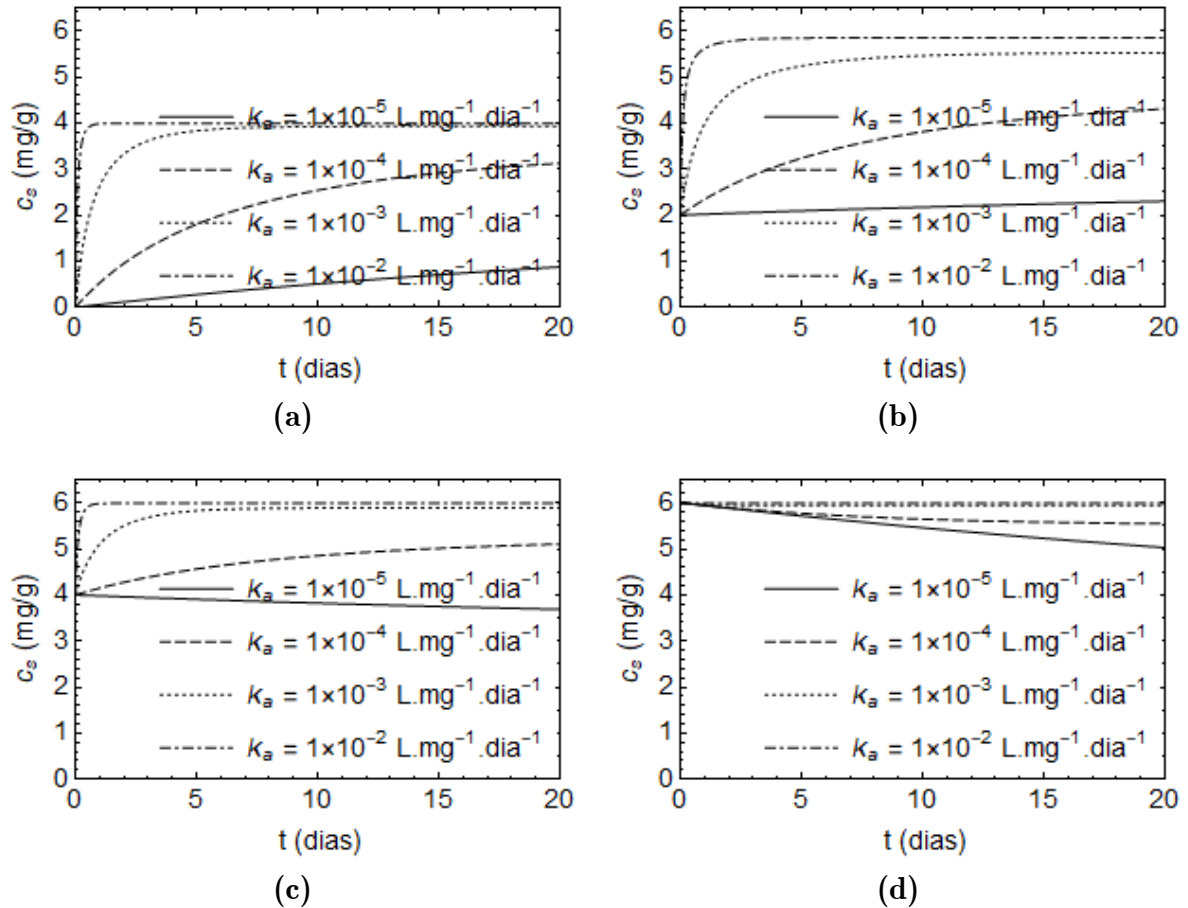


Figura 5.4 – Influência da constante de adsorção nas isotermas transientes: (a)  $c_{s,i} = 0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (b)  $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (c)  $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (d)  $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Comparando as Figura 5.4 (a) e (b) com as Figura 5.4 (c) e (d), pode-se observar que a influência da variação da constante de adsorção é maior para casos em que a concentração inicial na matriz sólida é menor. Este comportamento é esperado dada a definição da taxa de adsorção (Eq. (4.5)). A taxa de adsorção é diretamente proporcional a quanto falta para que a matriz sólida chegue ao nível máximo de adsorção, em termos de fração de cobertura superficial.

Quanto à influência que um aumento na constante de adsorção tem nas concentrações de equilíbrio, tem-se um comportamento semelhante ao observado por Alcântara (2018), ocorrendo aumento da concentração na matriz sólida e diminuição da concentração em solução para o estado de equilíbrio. No caso (a) da Tabela 5.1,

pode-se observar que, ao aumentar o valor de  $k_a$  de  $1.10^{-5}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup> para  $1.10^{-4}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>, tem-se um aumento na concentração de equilíbrio na matriz sólida de 2,0 mg.g<sup>-1</sup> para 3,5 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 75%). Por outro lado, um aumento equivalente em  $k_a$  (de  $1.10^{-3}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup> para  $1.10^{-2}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>) corresponde a um aumento na concentração de equilíbrio de 3,9 mg.g<sup>-1</sup> para 4,0 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 3%). Um comportamento semelhante também é observado nos casos (b), (c) e (d). A influência da constante de adsorção, em termos proporcionais, é maior quanto mais distante estiver a concentração de equilíbrio da concentração máxima na matriz sólida.

Quanto à variável alfa ( $\alpha$ ), pode-se observar que seu valor será maior para valores maiores de coeficiente de adsorção, indicando uma maior predominância do fenômeno de adsorção, o que corresponde ao comportamento esperado para o modelo. Além disso, pode-se destacar que, semelhantemente ao que é observado para a concentração de equilíbrio, a influência de alterações no coeficiente de adsorção é maior quanto mais distante estiver a concentração de equilíbrio da concentração máxima na matriz sólida. Como “ $\alpha$ ” está diretamente associado à fração de cobertura superficial no equilíbrio, tal semelhança também é esperada.

O tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio também é influenciado pelo valor da constante de adsorção, sendo menor na medida que esta constante é aumentada. Conforme apresentado na Tabela 5.1, quando  $k_a = 1.10^{-5}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>, o tempo necessário para o equilíbrio é superior a 100 dias para os quatro valores de concentração inicial na matriz sólida considerados. Já para o caso de  $k_a = 1.10^{-2}$  L.mg<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>, o tempo de equilíbrio é da ordem de 1 dia.

### 5.2.1.2. INFLUÊNCIA DA CONSTANTE DE DESSORÇÃO NAS ISOTERMAS TRANSIENTES

Na Figura 5.5, pode-se observar como se dá a variação temporal da concentração de contaminante na matriz sólida para diferentes valores de constante de dessorção. As Figura 5.5 (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, à situação em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, baixa, média e máxima. Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores utilizados na análise.

Tabela 5.2 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $k_d$  para  $c_s \times t$ .

Caso	Parâmetros de ajuste			Condições de ensaio			Variáveis características			
	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )	$k_d$ (dia <sup>-1</sup> )	$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,i}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,e}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,e}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (adim.)	$t_e$ (dia)
(a)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	6,0	250	0,0	1000	3,9	19	0,65	37
		$1 \times 10^{-2}$					3,5	136	0,58	27
		$1 \times 10^{-1}$					2,0	500	0,33	11
		$1 \times 10^0$					0,5	879	0,08	2
(b)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	6,0	250	2,0	1000	5,5	118	0,59	67
		$1 \times 10^{-2}$					4,6	340	0,44	31
		$1 \times 10^{-1}$					2,7	823	0,12	11
		$1 \times 10^0$					0,7	1325	-0,22	2
(c)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	6,0	250	4,0	1000	5,9	528	0,31	43
		$1 \times 10^{-2}$					5,2	690	0,21	28
		$1 \times 10^{-1}$					3,2	1186	-0,12	11
		$1 \times 10^0$					0,9	1774	-0,52	2
(d)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	6,0	250	6,0	1000	5,9	1015	-0,01	29
		$1 \times 10^{-2}$					5,5	1123	-0,08	23
		$1 \times 10^{-1}$					3,7	1581	-0,39	10
		$1 \times 10^0$					1,1	2227	-0,82	2

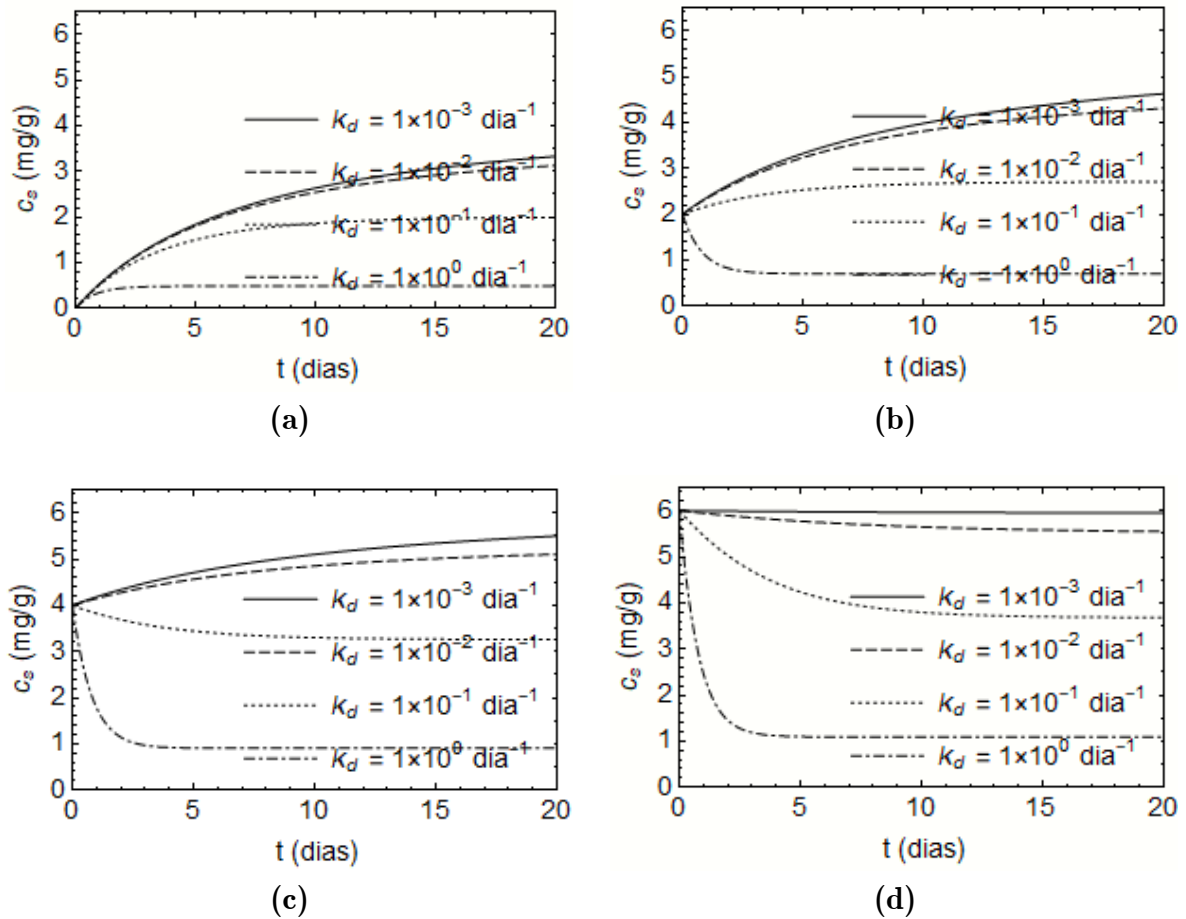


Figura 5.5 – Influência da constante de dessorção nas isotermas transientes: (a)  $c_{s,i} = 0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (b)  $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (c)  $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (d)  $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Comparando as Figura 5.5 (a) e (b) com as Figura 5.5 (c) e (d), pode-se observar que a influência da constante de dessorção nas isotermas transientes é maior para solos inicialmente contaminados. Este comportamento é esperado conforme a concepção do modelo, em que a taxa de dessorção é proporcional à concentração na matriz sólida (Eq. (4.6)).

Quanto à influência que um aumento na constante de dessorção tem nas concentrações de equilíbrio, tem-se um comportamento semelhante ao observado por Alcântara (2018), ocorrendo diminuição da concentração na matriz sólida e aumento da concentração em solução para o estado de equilíbrio. No caso (a) da Tabela 5.2, pode-se observar que, ao aumentar o valor de  $k_d$  de  $1.10^{-3} \text{ dia}^{-1}$  para  $1.10^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , tem-se

uma diminuição na concentração de equilíbrio na matriz sólida de 3,9 mg.g<sup>-1</sup> para 3,5 mg.g<sup>-1</sup> (diminuição de 10%). Por outro lado, um aumento equivalente em  $k_d$  (de 1.10<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup> para 1.10<sup>0</sup> dia<sup>-1</sup>) corresponde a uma diminuição na concentração de equilíbrio de 2,0 mg.g<sup>-1</sup> para 0,5 mg.g<sup>-1</sup> (diminuição de 75%). Um comportamento semelhante também é observado nos casos (b), (c) e (d). A influência da constante de dessorção, em termos proporcionais, é maior quanto mais distante estiver a concentração de equilíbrio da concentração máxima na matriz sólida.

Quanto à variável alfa ( $\alpha$ ), pode-se observar que seu valor será maior para valores menores de coeficiente de dessorção, indicando uma maior predominância do fenômeno de adsorção quando os coeficientes de dessorção são menores, o que corresponde ao comportamento esperado para o modelo. Além disso, pode-se destacar que, semelhantemente ao que é observado para a concentração de equilíbrio, a influência de alterações no coeficiente de dessorção é maior quanto mais distante estiver a concentração de equilíbrio da concentração máxima na matriz sólida. Como “ $\alpha$ ” está diretamente associado à fração de cobertura superficial no equilíbrio, tal semelhança também é esperada.

O tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio também é influenciado pelo valor da constante de dessorção, sendo menor na medida que esta constante é aumentada. Conforme apresentado na Tabela 5.2, quando  $k_d = 1.10^{-3}$  dia<sup>-1</sup>, o tempo necessário para o equilíbrio é 37, 67, 43 e 29 dias para os casos (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Já para o caso de  $k_d = 1.10^0$  dia<sup>-1</sup>, o tempo de equilíbrio é da ordem de aproximadamente 2 dias para os quatro valores de concentração inicial na matriz sólida considerados.

## 5.2.2 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA NA MATRIZ SÓLIDA

A concentração máxima na matriz sólida tem relação com a capacidade do solo de adsorver o contaminante considerado, interferindo tanto nas concentrações de equilíbrio quanto no tempo necessário para que o processo como um todo entre em equilíbrio. Para o caso em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, Alcântara (2018) verificou que um aumento na concentração máxima na matriz sólida implica em um aumento da concentração na fase sólida no estado de equilíbrio e do tempo necessário para que ocorra o equilíbrio. Tabela 5.3 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $c_{s,máx}$  para  $c_s \times t$ .

Caso	Parâmetros de ajuste			Condições de ensaio			Variáveis características			
	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )	$k_d$ (dia <sup>-1</sup> )	$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,i}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,e}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,e}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (adim.)	$t_e$ (dia)
(a)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	2,0	250	0,0	1000	1,7	574	0,85	34
			4,0				2,9	270	0,73	36
			6,0				3,5	136	0,58	27
			8,0				3,7	84	0,46	20
(b)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	2,0	250	2,0	1000	1,8	1044	-0,09	25
			4,0				3,5	636	0,36	31
			6,0				4,6	341	0,44	31
			8,0				5,2	190	0,41	25
(c)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	2,0	250	4,0	1000	1,9	1531	-1,06	20
			4,0				3,7	1084	-0,08	24
			6,0				5,2	690	0,21	28
			8,0				6,4	400	0,30	28
(d)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	2,0	250	6,0	1000	1,9	2023	-2,05	17
			4,0				3,8	1560	-0,56	20
			6,0				5,5	1123	-0,08	23
			8,0				7,0	738	0,13	26

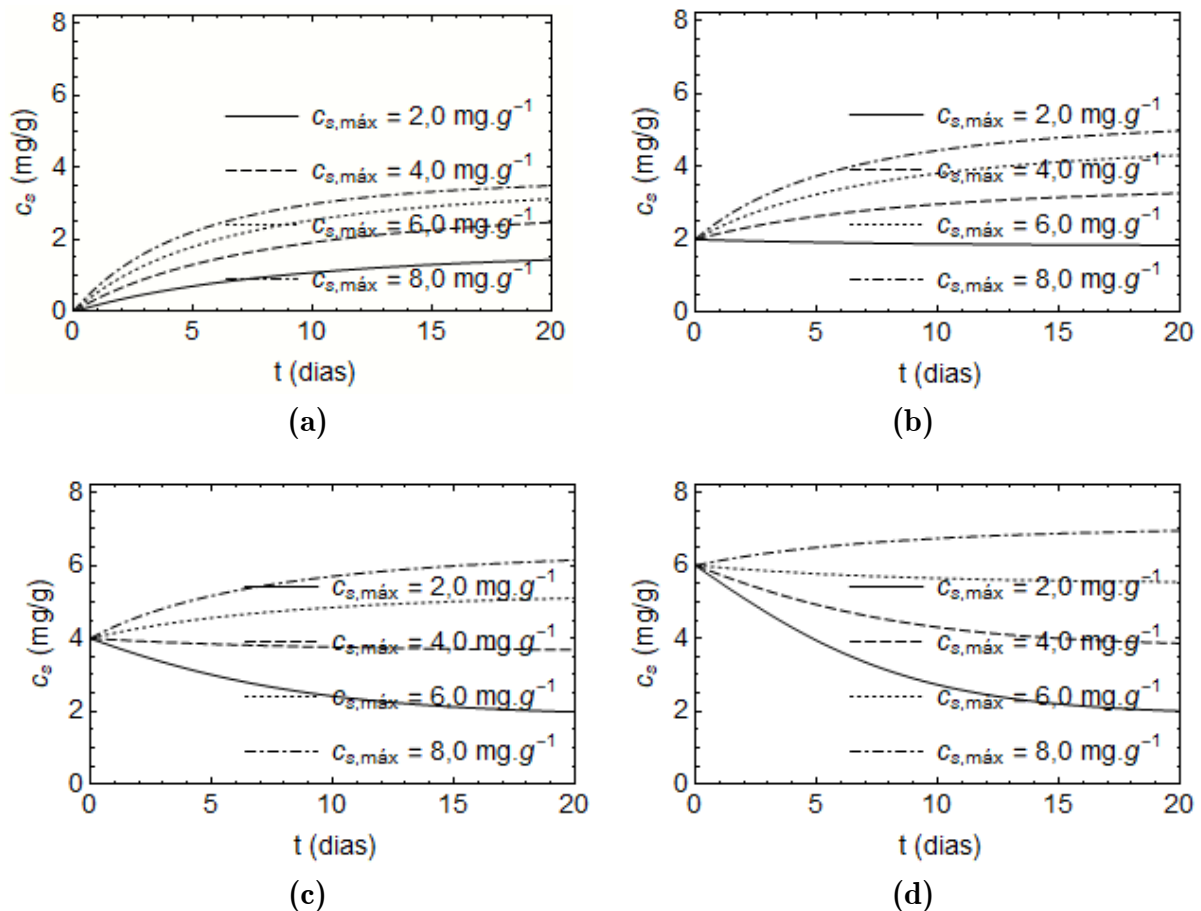


Figura 5.6 – Influência da concentração máxima (matriz sólida) nas isotermas transientes: (a)  $c_{s,i} = 0$  mg.g<sup>-1</sup>; (b)  $c_{s,i} = 2,0$  mg.g<sup>-1</sup>; (c)  $c_{s,i} = 4,0$  mg.g<sup>-1</sup>; (d)  $c_{s,i} = 6,0$  mg.g<sup>-1</sup>.

Na Figura 5.6, pode-se observar como se dá a variação temporal da concentração de contaminante na matriz sólida para diferentes valores de concentração máxima na matriz sólida. As Figura 5.6 (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, à situação em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, baixa, média e máxima. Na Tabela 5.3 estão apresentados os valores utilizados na análise.

De forma geral, pode-se verificar pela Figura 5.6 que, para um mesmo valor de concentração inicial em solução, solos com uma maior capacidade de adsorção ( $c_{s,máx}$  maior) tendem a apresentar concentrações maiores de contaminante adsorvido para qualquer tempo de contato considerado. Comparando Figura 5.6 (a) e (b) com Figura

5.6 (c) e (d), pode-se observar ainda que a diferença de concentração na matriz sólida para os valores de concentração máxima considerados é maior em (c) e (d), sendo a influência da capacidade do solo para o contaminante maior quando predomina o processo de dessorção.

Quanto à influência que um aumento da capacidade máxima de adsorção tem nas concentrações de equilíbrio, tem-se um comportamento semelhante ao observado por Alcântara (2018), ocorrendo aumento da concentração na matriz sólida e diminuição da concentração em solução para o estado de equilíbrio. No caso (a) da Tabela 5.3, pode-se observar que, ao aumentar o valor de  $c_{s,máx}$  de 2,0 mg.g<sup>-1</sup> para 4,0 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 100%), tem-se um aumento na concentração de equilíbrio na matriz sólida de 1,7 mg.g<sup>-1</sup> para 2,9 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 71%). Por outro lado, ao aumentar o valor de  $c_{s,máx}$  de 6,0 mg.g<sup>-1</sup> para 8,0 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 33%) corresponde a um aumento na concentração de equilíbrio de 3,5 mg.g<sup>-1</sup> para 3,7 mg.g<sup>-1</sup> (aumento de 6%). Um comportamento semelhante também é observado nos casos (b), (c) e (d). A influência da capacidade máxima do solo, em termos proporcionais, é maior quanto mais distante estiver a concentração de equilíbrio da concentração máxima na matriz sólida.

Quanto à variável alfa ( $\alpha$ ), pode-se observar que, de forma geral, seu valor será maior para valores menores de capacidade máxima de adsorção. Considerando um mesmo valor de concentração inicial na matriz do solo, tem-se que um aumento em sua capacidade máxima acarreta em um menor valor inicial de “ $\theta$ ”. Como “ $\alpha$ ” consiste na diferença entre o valor de “ $\theta$ ” no equilíbrio e o inicial, tem-se um aumento em seu valor com resultado na redução do valor inicial de “ $\theta$ ”.



A influência da capacidade máxima de adsorção no tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio não fica clara ao observar os resultados apresentados na Tabela 5.3. Um aumento na capacidade máxima pode causar tanto um aumento quanto uma diminuição no tempo de equilíbrio.

### **5.2.3 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL EM SOLUÇÃO E DA RELAÇÃO MASSA:VOLUME ADOTADOS PARA O ENSAIO**

Considerando o modelo apresentado na Eq. (5.16), ao realizar um ensaio de adsorção em batelada escolhe-se as concentrações iniciais em solução e na matriz sólida, bem como a relação massa:volume. Além de se considerar as condições do laboratório em termo de equipamentos, uma vez que os frascos utilizados costumam ter tamanho fixo, deve-se considerar valores de concentrações iniciais e proporções entre massa de solo e volume de solução que permitam obter resultados de qualidade.

Alcântara (2018), considerando o caso em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, verificou que valores maiores na relação massa:volume têm como consequência uma redução nas concentrações de contaminante na matriz sólida e uma redução no tempo necessário para o equilíbrio. Quanto ao valor da concentração inicial em solução, houve aumento nas concentrações em geral e uma indeterminação no que diz respeito ao tempo de equilíbrio.

#### **5.2.3.1. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA:VOLUME NAS ISOTERMAS TRANSIENTES**

Na Figura 5.7, pode-se observar como se dá a variação temporal da concentração de contaminante na matriz sólida para diferentes valores de relação massa:volume.

Figura 5.7 (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, à situação em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, baixa, média e máxima. Na Tabela 5.4 estão apresentados os valores utilizados na análise.

Tabela 5.4 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $R_{mv}$  para  $c_s x t$ .

Caso	Parâmetros de ajuste			Condições de ensaio			Variáveis características			
	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )	$k_d$ (dia <sup>-1</sup> )	$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,i}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,e}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,e}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (adim.)	$t_e$ (dia)
(a)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	10	0,0	1000	5,4	946	0,90	28
				50			5,3	736	0,88	31
				250			3,5	136	0,58	27
				500			1,9	47	0,32	12
(b)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	10	2,0	1000	5,4	966	0,57	28
				50			5,4	832	0,56	29
				250			4,6	340	0,44	31
				500			3,7	159	0,28	18
(c)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	10	4,0	1000	5,4	985	0,24	27
				50			5,4	929	0,24	28
				250			5,2	690	0,21	28
				500			5,0	500	0,17	24
(d)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	10	6,0	1000	5,5	1005	-0,09	27
				50			5,5	1027	-0,09	26
				250			5,5	1123	-0,08	23
				10			5,5	1226	-0,07	20

Analisando a Figura 5.7 percebe-se que a influência da variação da relação massa:volume é maior para casos em que a concentração inicial na matriz sólida é baixa ou nula. Quanto mais contaminado estiver o solo inicialmente, menor será a influência da escolha de uma relação entre massa e volume para o ensaio de batelada nas isotermas transientes.

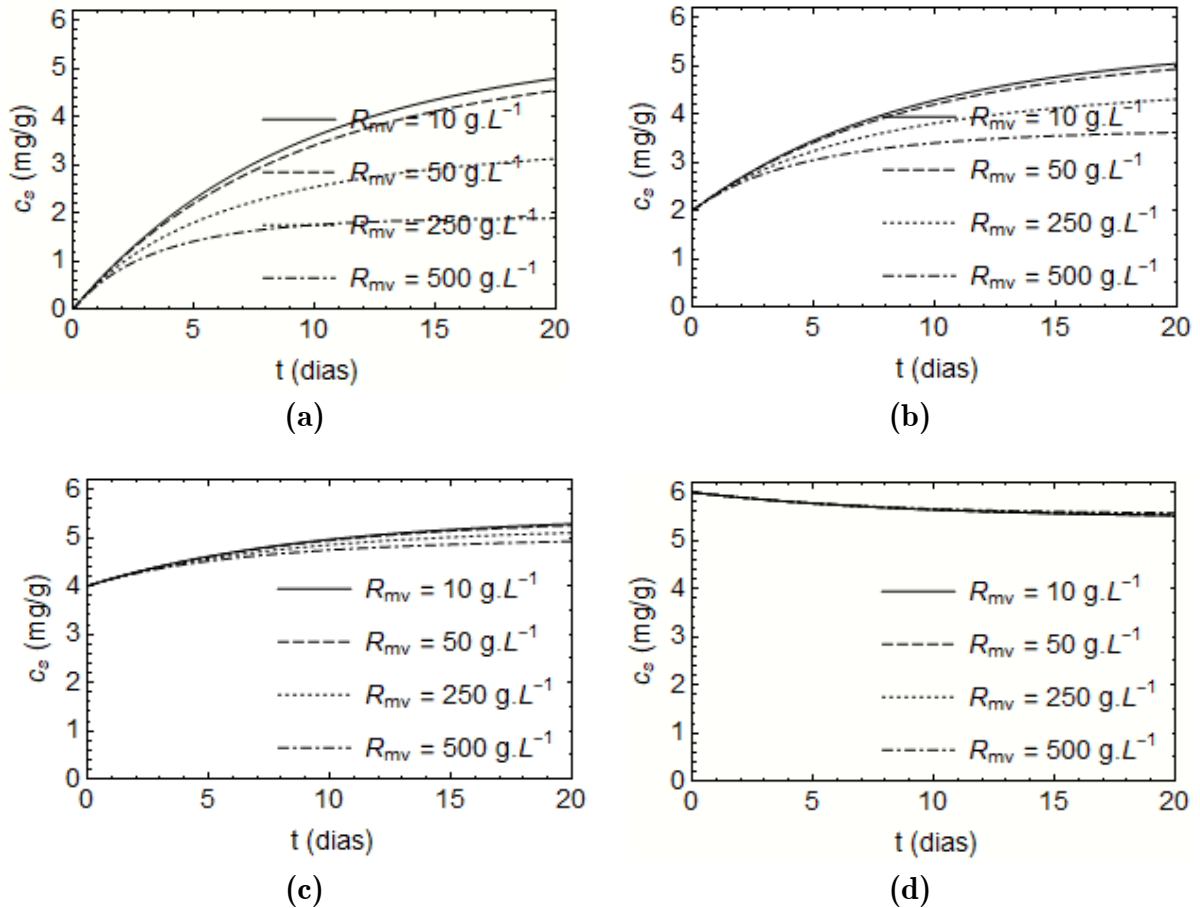


Figura 5.7 – Influência da relação massa:volume nas isotermas transientes: (a)  $c_{s,i} = 0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (b)  $c_{s,i} = 2,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (c)  $c_{s,i} = 4,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ; (d)  $c_{s,i} = 6,0 \text{ mg.g}^{-1}$ .

A alteração da relação massa:volume pode ser pensada de duas formas: uma alteração na massa de solo ou uma alteração no volume de solução. Embora as alterações mencionadas possam ocorrer simultaneamente, a título de compreensão do processo, analisa-se cada uma de forma isolada. Uma alteração na massa de solo pode ser vista como uma alteração equivalente da quantidade de superfície de sólido disponível para que ocorra a adsorção. Por outro lado, uma alteração no volume de contaminante pode ser entendida como uma alteração equivalente na quantidade total de contaminante em solução disponível para ser adsorvido.

Aumentar a relação massa:volume, por exemplo, pode ser consequência de um aumento da massa de solo ou uma diminuição do volume de solução. Um aumento da massa de solo tem por consequência o aumento da superfície disponível para adsorção. É esperado que, para uma mesma quantidade total de contaminante, esse aumento tenha como consequência uma diminuição nas concentrações de equilíbrio, tanto em solução quanto na matriz sólida, o que é coerente com o que é apresentado nos casos (a), (b), e (c) da Tabela 5.4. Já uma diminuição do volume de solução tem a mesma consequência, uma vez que há um aumento relativo da superfície disponível para adsorção.

Observando o caso (d) da Tabela 5.4, em que o solo está contaminando com concentração máxima no momento inicial, ocorre o oposto do observado para os demais casos no que diz respeito à concentração de equilíbrio em solução, havendo um aumento em seu valor resultante como consequência de um aumento na relação massa volume. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que uma maior quantidade de massa de solo no momento inicial corresponde a uma maior quantidade total de contaminante no sistema, acarretando em um aumento na concentração de equilíbrio em solução. Quanto à concentração de equilíbrio na matriz sólida, não é possível verificar alteração com a precisão utilizada, no entanto, supõe-se padrão semelhante ao que ocorre para a concentração de equilíbrio em solução.

Quanto à variável alfa, pode-se observar na Tabela 5.4 sua diminuição com o aumento da relação massa:volume nos casos (a), (b) e (c), o que está relacionado a uma menor predominância da adsorção. Conforme mencionado no parágrafo anterior, o caso (d) apresenta peculiaridades em relação aos demais. Embora todos os valores de “ $\alpha$ ”

sejam negativos para o caso (d), pode-se observar um aumento correspondente ao aumento da relação massa:volume, havendo uma menor predominância de dessorção para maiores valores de relação massa:volume.

Quanto ao tempo de equilíbrio, há incerteza na determinação da influência de uma alteração na relação massa:volume, o que pode ser observado na Tabela 5.4, em que aumentos na relação massa volume acarretam tanto em aumentos quanto em diminuições no tempo de equilíbrio para os diferentes casos analisados.

### **5.2.3.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL EM SOLUÇÃO NAS ISOTERMAS TRANSIENTES**

Na Figura 5.8, pode-se observar como se dá a variação temporal da concentração de contaminante na matriz sólida para diferentes valores de concentração inicial em solução. As Figura 5.8 (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, à situação em que a concentração inicial na matriz sólida é nula, baixa, média e máxima. Na Tabela 5.5 estão apresentados os valores utilizados na análise.

Ao observar a Figura 5.8, pode-se perceber que a influência da concentração inicial em solução é maior para casos em que a concentração inicial na matriz sólida seja nula ou pequena, o que fica claro ao comparar Figura 5.8 (a) e (b) com Figura 5.8 (c) e (d). Conforme apresentado nas Eqs. (4.5) e (4.6), diferentemente da taxa de dessorção, a taxa de adsorção depende da concentração inicial em solução. Casos em que o processo de adsorção seja predominante sofrem uma influência maior da concentração inicial em solução. Casos em que há uma maior concentração inicial na matriz sólida tendem a ter uma menor predominância do processo de adsorção, o que pode inclusive ser verificado por uma menor influência da constante de adsorção no processo. A influência

da concentração inicial em solução ser menor para casos em que a matriz sólida esteja inicialmente contaminada é algo esperado como comportamento do modelo.

Tabela 5.5 – Valores utilizados na análise paramétrica de  $c_{w,i}$  para  $c_s x t$ .

Caso	Parâmetros de ajuste			Condições de ensaio			Variáveis características			
	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup> )	$k_d$ (dia <sup>-1</sup> )	$c_{s,máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_{mv}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,i}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,i}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$c_{s,e}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$c_{w,e}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (adim.)	$t_e$ (dia)
(a)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	0,0	100	0,4	7	0,06	19
						500	1,8	44	0,30	23
						1000	3,5	136	0,58	27
						1500	4,6	340	0,77	28
(b)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	2,0	100	2,2	57	0,03	27
						500	3,5	136	0,24	31
						1000	4,6	340	0,44	31
						1500	5,2	690	0,54	25
(c)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	4,0	100	3,7	165	-0,04	37
						500	4,6	340	0,11	36
						1000	5,2	690	0,21	28
						1500	5,5	1123	0,25	20
(d)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	6,0	250	6,0	100	4,8	400	-0,20	43
						500	5,2	690	-0,13	33
						1000	5,5	1123	-0,08	23
						1500	5,6	1589	-0,06	17

Quanto à influência que um aumento na concentração inicial em solução tem nas concentrações de equilíbrio, tem-se um comportamento semelhante ao observado por Alcântara (2018), ocorrendo aumento da concentração na matriz sólida e diminuição da concentração em solução para o estado de equilíbrio.

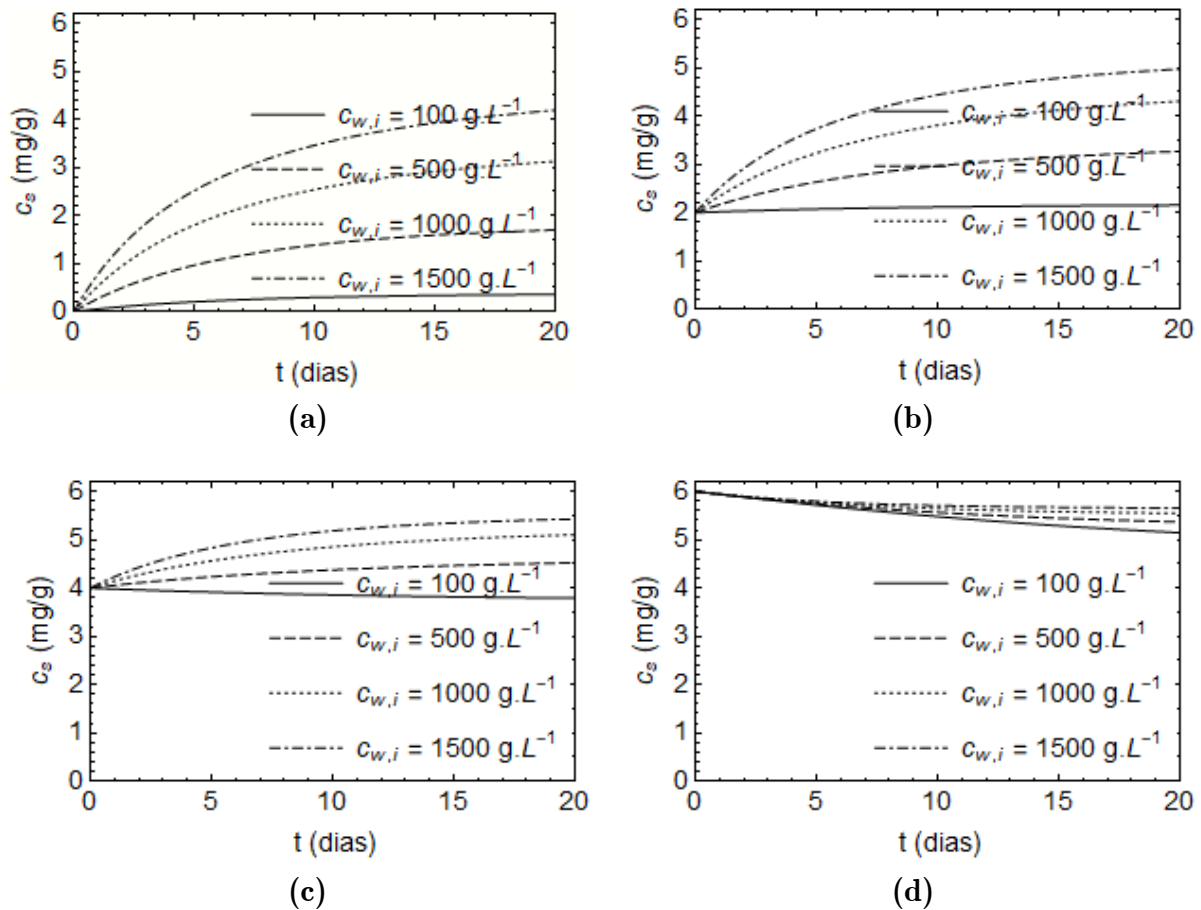


Figura 5.8 – Influência da concentração inicial em solução nas isotermas transientes: (a)  $c_{s,i} = 0$  mg.g<sup>-1</sup>; (b)  $c_{s,i} = 2,0$  mg.g<sup>-1</sup>; (c)  $c_{s,i} = 4,0$  mg.g<sup>-1</sup>; (d)  $c_{s,i} = 6,0$  mg.g<sup>-1</sup>.

Quanto à variável alfa ( $\alpha$ ), pode-se observar que seu valor será maior para valores maiores de concentração inicial em solução, indicando uma maior predominância do fenômeno de adsorção quando as concentrações iniciais em solução são maiores, o que corresponde ao comportamento esperado para o modelo.

Quanto ao tempo de equilíbrio, conforme já havia sido apresentado por Alcântara (2018), há incerteza na determinação da influência de uma alteração na concentração inicial em solução. Pode-se observar na Tabela 5.5 que um aumento na concentração inicial em solução pode acarretar tanto em um aumento quanto em uma diminuição do tempo necessário para que ocorra o tempo de equilíbrio.

### **5.3 VALIDAÇÃO DO MODELO A PARTIR DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Nesta seção são apresentados os ajustes dos resultados experimentais da literatura bem como os parâmetros obtidos a partir de cada ajuste, objetivando validar o modelo desenvolvido.

#### **5.3.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE ZHANG *ET AL.* (2012)**

Nesta seção são apresentados os ajustes referentes aos resultados experimentais apresentados por Zhang *et al.* (2012). Na Figura 5.9 e na Tabela 5.6 são apresentados os parâmetros e a representação gráfica do ajuste das isotermas de adsorção e de dessorção de cobre (Cu), respectivamente. Já na Figura 5.10 e na Tabela 5.7 são apresentados os parâmetros e a representação gráfica do ajuste das isotermas de adsorção e de dessorção de chumbo (Pb), respectivamente.

Primeiramente, cabe destacar que, em sua maioria, os resultados experimentais apresentados pelos autores não apresentaram a curvatura esperada para altas concentrações, deixando em aberto como se daria o comportamento das isotermas caso fossem realizados ensaios com maiores concentrações iniciais. De forma geral, pode-se notar que os ajustes apresentados neste trabalho foram satisfatórios. Em comparação ao ajuste apresentado por Zhang *et al.* (2012), a grande vantagem do modelo proposto neste trabalho é a obtenção de um único conjunto de parâmetros para as isotermas de adsorção e de dessorção.



Tabela 5.6 – Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de cobre (Cu).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
Parâmetro	Ajuste	Parâmetro	Ajuste	Parâmetro	Ajuste
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,01455	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,03650	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,19979
$k_a$ (s <sup>-1</sup> )	0,40547	$k_a$ (s <sup>-1</sup> )	0,73563	$k_a$ (s <sup>-1</sup> )	2,22082
$c_{s,máx}$ (mg/g)	74,4	$c_{s,máx}$ (mg/g)	74,8	$c_{s,máx}$ (mg/g)	71,4

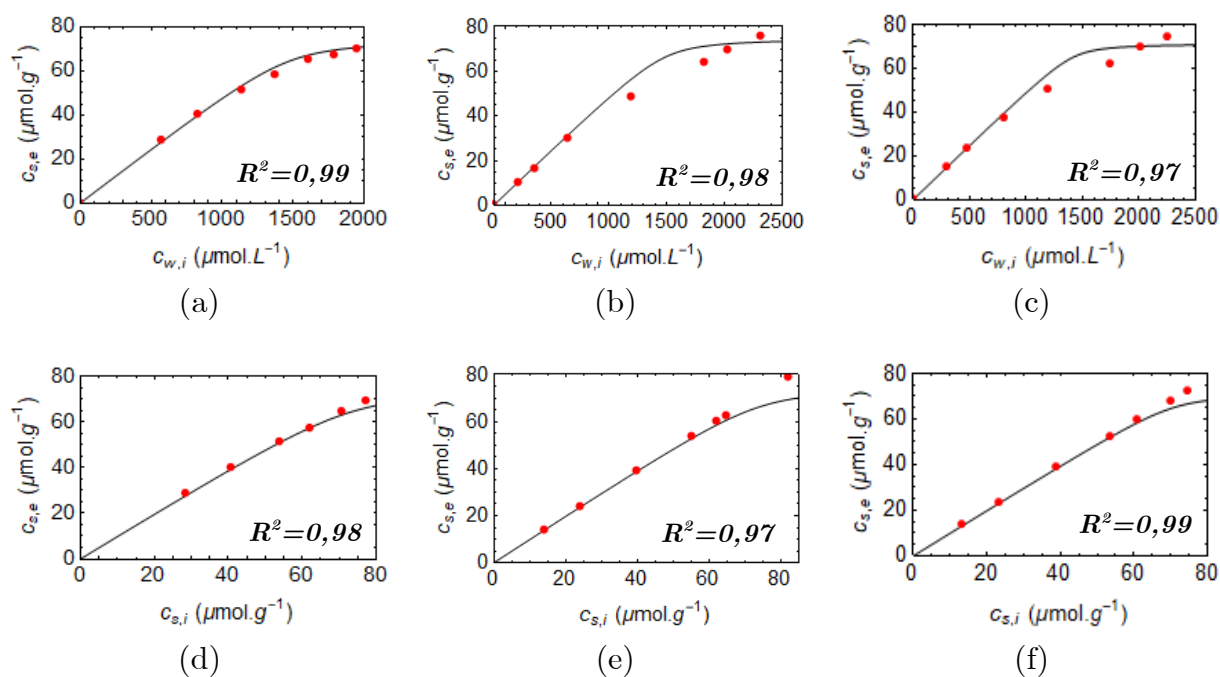


Figura 5.9 – Ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de cobre (Cu): (a) Adsorção no solo HB; (b) Adsorção no solo PJ; (c) Adsorção no solo DL; (d) Dessorção no solo HB; (e) Dessorção no solo PJ; (f) Dessorção no solo DL.

**Nota.** Pontos experimentais: (•); Ajuste: (—).

Tabela 5.7 – Parâmetros de ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de chumbo (Pb).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
Parâmetro	Ajuste	Parâmetro	Ajuste	Parâmetro	Ajuste
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,78991	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,07273	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,07433
$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	18,2934	$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	0,76680	$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	1,17569
$c_{s,máx}$ (mg/g)	229,1	$c_{s,máx}$ (mg/g)	136,3	$c_{s,máx}$ (mg/g)	61,4

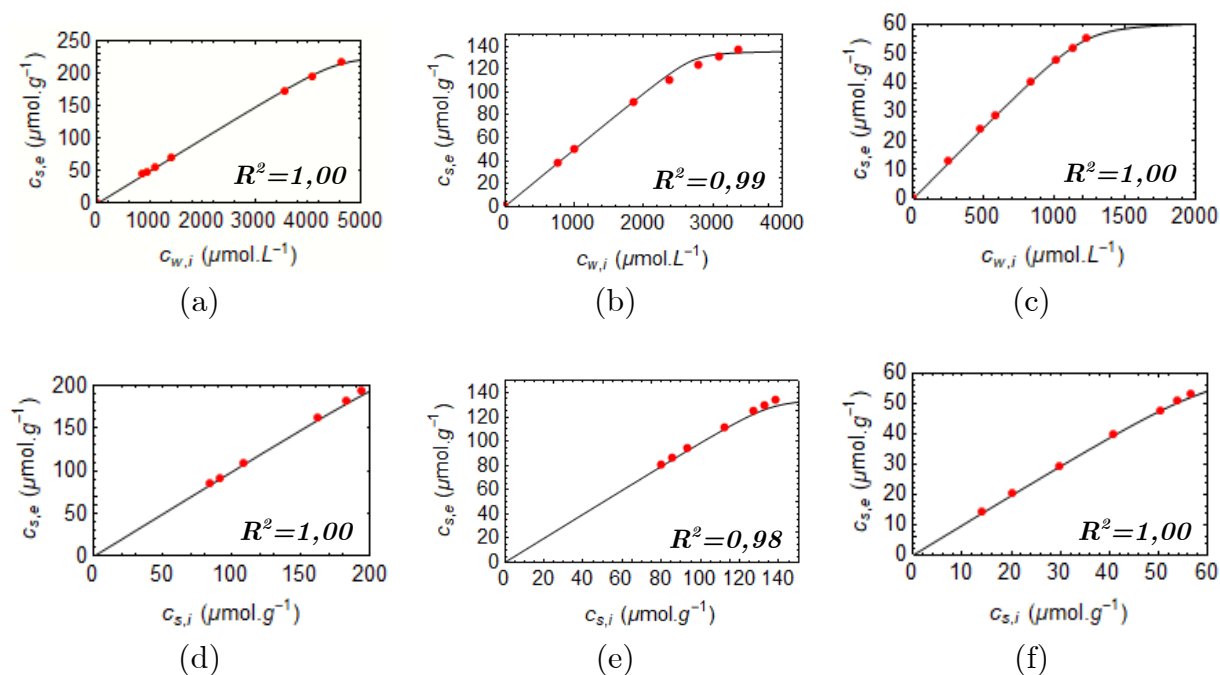


Figura 5.10 – Ajuste das isotermas de adsorção e dessorção de chumbo (Pb): (a) Adsorção no solo HB; (b) Adsorção no solo PJ; (c) Adsorção no solo DL; (d) Dessorção no solo HB; (e) Dessorção no solo PJ; (f) Dessorção no solo DL.

**Nota.** Pontos experimentais: (•); Ajuste: (—).

Primeiramente, cabe destacar que, em sua maioria, os resultados experimentais apresentados pelos autores não apresentaram a curvatura esperada para altas concentrações, deixando em aberto como se daria o comportamento das isotermas caso fossem realizados ensaios com maiores concentrações iniciais. De forma geral, pode-se notar que os ajustes apresentados neste trabalho foram satisfatórios. Em comparação ao ajuste apresentado por Zhang *et al.* (2012), a grande vantagem do modelo proposto

neste trabalho é a obtenção de um único conjunto de parâmetros para as isotermas de adsorção e de dessorção.

Na Tabela 5.8 é apresentada uma análise comparativa entre os valores de  $R^2$  obtidos neste trabalho e aqueles obtidos por Zhang *et al.* (2012) considerando o modelo de Freundlich, apontado pelos autores como o melhor ajuste.

Tabela 5.8 – Comparação dos ajustes apresentados por Zhang *et al.* (2014) e neste trabalho.

Contaminante	Solo	Isoterma	$R^2$	$R^2$
			(presente trabalho)	(Zhang et al, 2012)
Cobre (Cu)	HB	Adsorção	0,99	1,00
		Dessorção	0,98	0,97
	PJ	Adsorção	0,98	0,99
		Dessorção	0,97	0,99
	DL	Adsorção	0,97	0,99
		Dessorção	0,99	0,98
Chumbo (Pb)	HB	Adsorção	1,00	1,00
		Dessorção	1,00	0,99
	PJ	Adsorção	0,99	1,00
		Dessorção	0,98	0,98
	DL	Adsorção	1,00	0,97
		Dessorção	1,00	0,99

Analisando a Tabela 5.8, é possível verificar que de forma geral ambos os ajustes são satisfatórios, sendo os valores de  $R^2$  próximos à unidade. A análise comparativa entre os ajustes tendo como base o valor de  $R^2$  indicou pouca diferença entre os ajustes pela isoterma de Freundlich apresentados por Zhang *et al.* (2012) e aqueles apresentados neste trabalho. Cabe discutir as demais características envolvidas no

ajuste, como o número de parâmetros utilizados, o sentido físico do ajuste e a quantidade de ajustes necessários.

O ajuste pela isoterma de Freundlich se dá pela determinação de dois parâmetros, o que pode parecer ser uma vantagem em relação ao modelo utilizado neste trabalho, que utiliza três. No entanto, por não permitir a consideração das condições iniciais do ensaio, como as concentrações iniciais em solução e na matriz sólida, o modelo de Freundlich utilizado por Zhang *et al.* (2012) não permite realizar um único ajuste para as isotermas de adsorção e dessorção. Devido à necessidade de realizar ajustes distintos para as isotermas de adsorção e dessorção, os autores acabam por utilizar 4 parâmetros, o que pode também influenciar no tempo de processamento.

As constantes de ajuste da isoterma de Freundlich são parâmetros empíricos, sem sentido físico definido. Já o modelo desenvolvido é concebido com base em taxas de adsorção e dessorção com um limite máximo para a adsorção, sendo seus parâmetros de ajuste dotados de sentido físico inerente à sua concepção.

### **5.3.2 RESULTADOS DE PERIASAMY & NAMASIVAYAM (1994)**

Na Figura 5.11 são apresentados os ajustes dos resultados experimentais de Periasamy & Namasivayam (1994) para adsorção de cádmio em carvão ativado granular comercial (CAC) e carvão ativado preparado de cascas de amendoim (PHC). Vale ressaltar que a principal vantagem da utilização do modelo desenvolvido neste trabalho para ajuste de isotermas cinéticas é a possibilidade de ajustar os três conjuntos de pontos (concentrações iniciais de cádmio em solução de 10, 15 e 20 mg/L) utilizando os mesmos parâmetros.

Tabela 5.9 – Parâmetros de ajuste dos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994).

Carvão CAC		Carvão PHC	
Parâmetro	Ajuste	Parâmetro	Ajuste
$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,0002	$k_a$ (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,0027
$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	0,0060	$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	0,0000
$c_{s,máx}$ (mg/g)	7,0	$c_{s,máx}$ (mg/g)	38,0

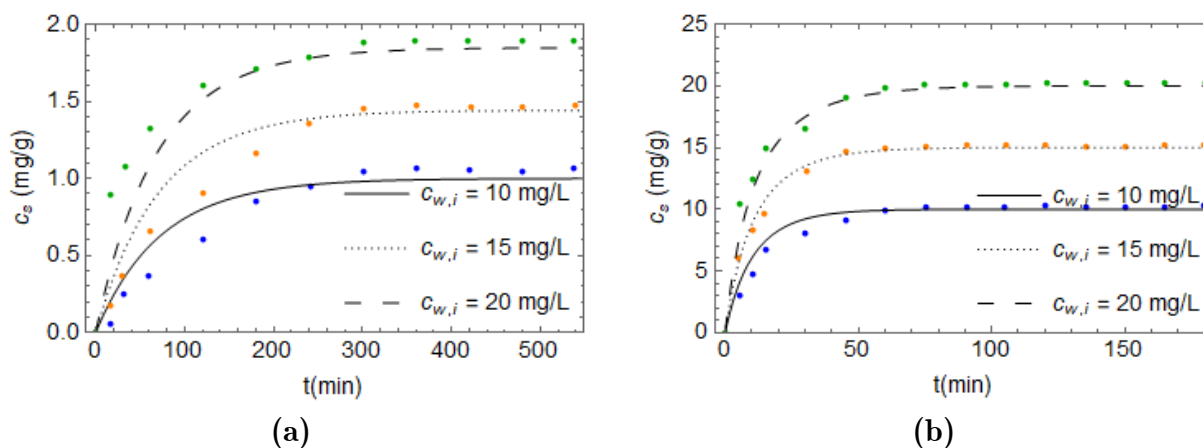


Figura 5.11 – Ajuste dos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994): (a) Cinética da adsorção para o carvão CAC; (b) Cinética da adsorção para o carvão PHC.

**Nota.** Pontos experimentais: (•)  $c_{w,i} = 10$  mg/L; (•)  $c_{w,i} = 15$  mg/L; (•)  $c_{w,i} = 20$  mg/L.

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores de  $R^2$  referentes ao ajuste do modelo apresentado neste trabalho aos resultados obtidos por Periasamy & Namasivayam (1994) para cada concentração inicial em solução. Comparando-se o ajuste apresentado neste trabalho com aquele apresentado por Periasamy & Namasivayam (1994), pode-se observar que em geral o ajuste apresentado pelos autores se aproxima mais dos pontos experimentais, sendo mais adequado do ponto de vista puramente matemático.

Tabela 5.10 – Qualidade do ajuste do modelo aos resultados de Periasamy & Namasivayam (1994).

$c_{w,i}$ (mg/L)	$R^2$	
	Carvão CAC	Carvão PHC
10	0,93	0,96
15	0,95	0,99
20	0,87	0,98

Em termos do número de parâmetros necessários tem-se que os autores utilizaram um parâmetro para cada conjunto de dados (cada concentração inicial corresponde a um conjunto de dados), sendo utilizados um total de 3 parâmetros independentes para cada adsorvente. Cabe ressaltar que o modelo utilizado pelos autores depende ainda da concentração de equilíbrio, podendo esta ser obtida do ajuste ou atribuída conforme características dos dados.

Neste trabalho são utilizados os mesmos 3 parâmetros para ajustar os três conjuntos de dados, sendo os parâmetros dotados de significado físico. Além disso, no ajuste apresentado a concentração inicial em solução é considerada como uma condição inicial no modelo desenvolvido, sendo as constantes de adsorção e dessorção e a capacidade do solo características da interação solo contaminante. Tem-se que os parâmetros de ajuste independem das condições iniciais do ensaio.

#### 5.4 CONSIDERAÇÕES PARA A APLICAÇÃO DA ISOTERMA CINÉTICA DE ADSORÇÃO AO PROCESSO DE DIFUSÃO

Nesta seção são apresentadas algumas considerações para possibilitar utilização da isoterma cinética de adsorção na modelagem no processo de difusão. Além disso, são

apresentados alguns aspectos que demonstram vantagens em utilizar isotermas cinéticas.

#### 5.4.1 OBTENÇÃO DE UM COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO TRANSIENTE

Conforme disposto no passo 1 do procedimento apresentado na Figura 4.3, tem-se a isoterma de adsorção referente ao estado de equilíbrio, apresentada na Figura 5.12 (a). A curva é obtida calibrando-se a Eq. (2.48) com os valores da Tabela 4.1. Como a maior concentração de chumbo utilizada nos ensaios corresponde a  $112 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 3.4), utiliza-se o intervalo  $[0, 120]$  como um primeiro valor de entrada. Na Figura 5.12 (b) é apresentado o ajuste linear da isoterma no equilíbrio no intervalo considerado, bem como os valores de  $K_d$  e  $R^2$  referentes a este ajuste.

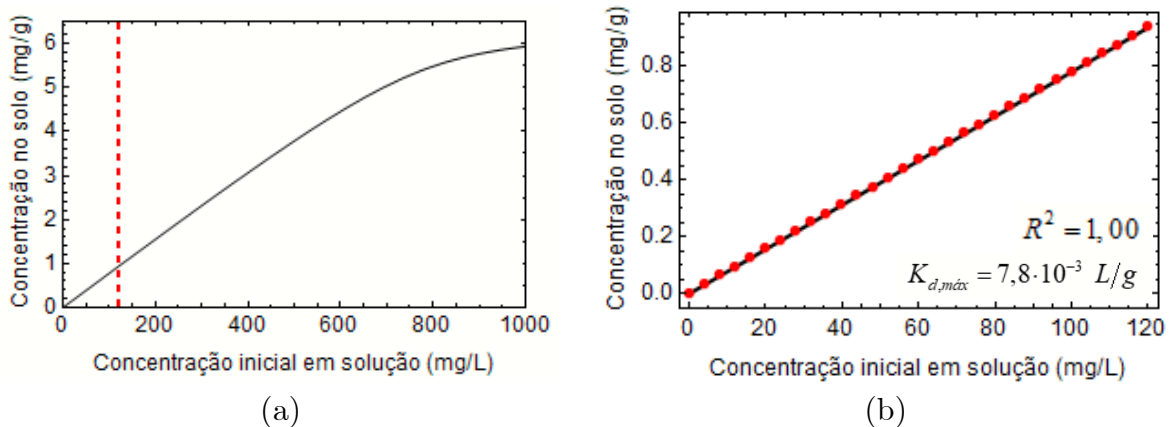


Figura 5.12 – (a) Isotherma no equilíbrio com intervalo indicado; (b) Ajuste linear da isoterma de equilíbrio no intervalo considerado e obtenção de  $K_{d,máx}$ .

**Nota.** Isotherma não linear discretizada: (•); Ajuste linear: (—).

Considerando o intervalo adotado, utiliza-se sessenta subintervalos para a determinação do ajuste linear. Utilizando-se código desenvolvido no software *Wolfram Mathematica*, obtém um conjunto de valores  $\{t_i, (K_d)_i\}$ . O ajuste realizado a partir deste conjunto de valores obtidos é apresentado na Figura 5.13.

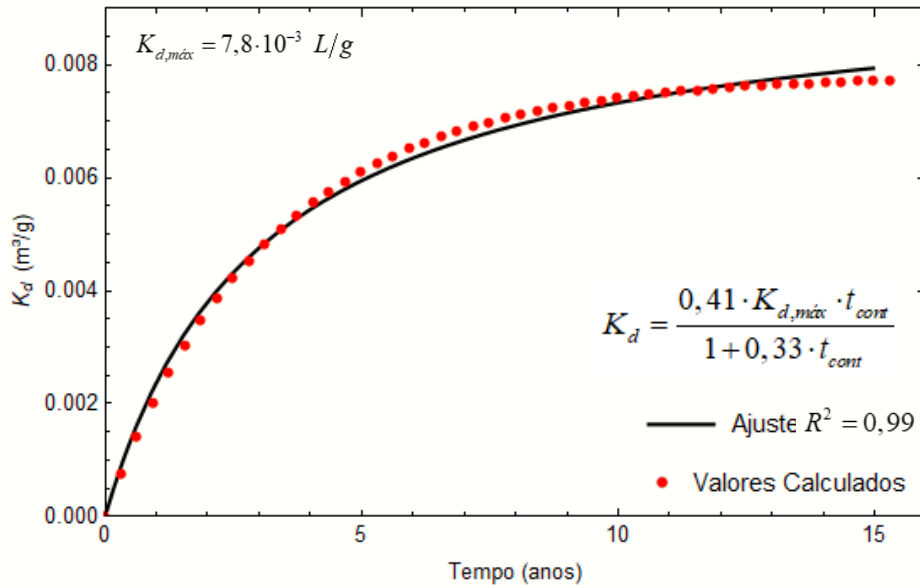


Figura 5.13 – Ajuste dos pontos discretizados de  $K_d$  e  $t$ .

Conforme apresentado na Figura 5.13, a Eq. (4.21) fornece um bom ajuste para os valores discretizados. O ajuste está de acordo com o comportamento dos valores obtidos a partir do modelo adaptado por Alcântara *et al.* (2019). Os valores de  $K_d(t)$  obtidos a partir do ajuste proposto variam entre zero, no tempo de contato inicial, e  $K_{d,máx}$  no tempo de equilíbrio.

#### 5.4.2 ANÁLISE COMPARATIVA PARA DIFERENTES COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

Na Figura 5.14(a) está representada a distribuição da concentração de contaminantes ao longo da profundidade após 20 anos para os três valores de coeficiente de distribuição “ $K_d$ ” considerados. Os valores de concentração são dados em relação à concentração inicial na camada contaminada, sendo a análise válida para qualquer valor e concentração inicial, desde que contido no intervalo considerado para a aproximação linear da isoterma (concentração máxima de  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  para o exemplo analisado). Pode-se observar no gráfico apresentado na Figura 5.14(a) que há uma diferença



significativa nas concentrações de contaminantes calculadas utilizando-se os diferentes valores de  $K_d$ , sendo as concentrações obtidas considerando a norma ASTM (2016) sempre maiores que aquelas considerando a norma USEPA (1991). Na Tabela 5.11 estão apresentados os valores de coeficiente de distribuição, podendo-se verificar que o valor correspondente à norma da ASTM corresponde a cerca de 25% do valor correspondente ao método descrito na norma da USEPA para caso analisado.

Tabela 5.11 – Valores de  $K_d$  utilizados na análise comparativa.

Norma	$K_d$ utilizado no ajuste ( $m^3/g$ )
ASTM (2016)	$1,97 \times 10^{-6}$
USEPA (1991)	$7,58 \times 10^{-6}$

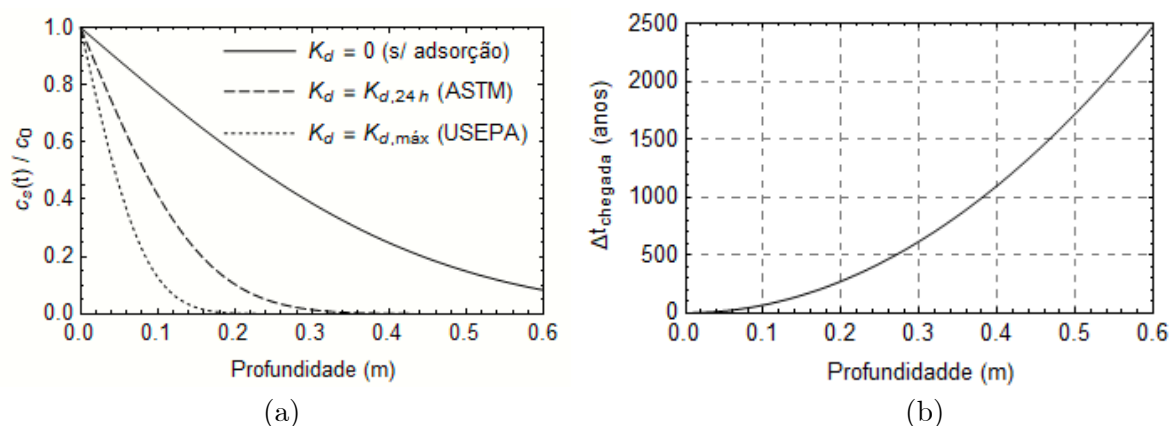


Figura 5.14 – (a) Distribuição das concentrações de chumbo ao longo da profundidade após 20 anos; (b) Diferença dos tempos de chegada estimadas a partir dos valores de  $K_d$  obtidos a partir das normas da ASTM e da USEPA.

Na Figura 5.14(b) está apresentada a diferença entre os tempos de chegada do contaminante a uma concentração equivalente à metade da concentração inicial do topo do *liner* em função da profundidade. Nesta análise são considerados os valores de “ $K_d$ ” seguindo as recomendações das duas normas distintas, conforme apresentado na Tabela 5.11. Tem-se que os tempos de chegada estimados utilizando o valor de “ $K_d$ ” obtido a partir da norma da ASTM são menores em comparação aos obtidos a partir da norma

da USEPA. Pode-se considerar que as recomendações da norma da ASTM resultam em uma abordagem mais conservadora para o transporte difusivo de contaminantes em relação às recomendações da norma da USEPA. A norma da USEPA pode resultar em uma abordagem contra a segurança, por assumir que a adsorção atinge um valor máximo imediatamente após o contato entre solo e contaminante.

### 5.4.3 RELAÇÃO MASSA:VOLUME DE UM SOLO

No ensaio de batelada, considerado na concepção do modelo apresentado, a relação massa:volume é dada pela razão entre a massa de solo e o volume de solução colocados em contato durante o ensaio. No entanto, tratando-se da estrutura de um solo, é comum a utilização de índices físicos. Considerando um determinado volume de solo saturado, tem-se que a relação massa:volume pode ser dada pela razão entre a massa de solo contida no volume considerado e o volume de vazios da matriz porosa. A massa de solo pode ser dada pelo produto entre a massa específica e o volume total. Já o volume de vazios pode ser descrito como o produto entre a porosidade e o volume total. Tem-se então que a relação massa:volume de uma matriz porosa é dada por:

$$R_{mv} = \frac{\rho_d}{n} \quad (5.22)$$

Deve-se levar em consideração que o modelo desenvolvido tem como base o ensaio *Batch*, em que o solo está em suspensão, com toda a superfície dos grãos disponível para interagir com o contaminante. Os grãos de um solo em sua estrutura natural ou compactado estão em contato uns com os outros, podendo haver uma diminuição da superfície disponível para que ocorra o processo de adsorção. A depender do nível de

compactação e das características do solo, pode ser conveniente revisar a utilização da massa volume conforme expresso na Eq. (5.22). Uma forma de considerar esta situação na modelagem é por meio de uma proporção de espaços disponíveis para adsorção.

## 6. CONCLUSÕES

Visando garantir uma maior representatividade dos fenômenos envolvidos, a modelagem do transporte de contaminantes no solo deve levar em consideração diversos aspectos. Além das características do solo, do contaminante e de sua interação, devem ser consideradas as condições em que ocorre o transporte do contaminante, como a velocidade de percolação, pH e temperatura. Deve-se ter em mente ainda que a hipótese do equilíbrio local pode ser considerada como contra a segurança para contaminantes que levem mais tempo para atingir o estado de equilíbrio. Abordagens que incluam a descrição do fenômeno de adsorção de forma cinética podem melhorar a qualidade dos resultados de análises, permitindo a consideração de parâmetros com sentido físico.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo cinético de adsorção que permite a consideração de parâmetros de ajuste e das condições iniciais do ensaio. São utilizados três parâmetros para o ajuste do modelo, que pode ser aplicado à cinética da adsorção e da dessorção e às isotermas de adsorção e dessorção tanto para o estado de equilíbrio quanto para qualquer tempo de contato considerado. Em especial, pode-se destacar a concentração inicial adsorvida na matriz sólida, parâmetro indicativo de condição de ensaio que permite considerar a cinética da dessorção.

Concluiu-se que a utilização do modelo cinético apresenta vantagens em relação à modelagem utilizando modelos no equilíbrio. Para os casos cinéticos, é possível ajustar conjuntos de resultados de concentrações iniciais distintas utilizando os mesmos parâmetros. Já para resultados no equilíbrio, é possível realizar o ajuste tanto de adsorção quanto de dessorção também para os mesmos parâmetros. Tradicionalmente, são realizados ajuste isoladamente para cada conjunto de resultados, o que não permite

a consideração de um sentido físico ao ajuste. A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagens do modelo desenvolvido.

**Vantagens do modelo desenvolvido:**

- Permite que um único modelo seja utilizado para ajustar tanto a condições cinéticas quanto de equilíbrio;
- Permite considerar isotermas de adsorção e dessorção a partir dos mesmos parâmetros, desde que a adsorção seja reversível;
- Parâmetros de ajuste independem das condições iniciais do ensaio;
- Permite considerar a condição de contaminação em qualquer momento a partir de dados das concentrações em solução e solo em um dado momento;
- Permite o ajuste por meio da determinação de apenas 3 parâmetros;
- Permite considerar as condições iniciais do ensaio *Batch* (concentrações iniciais e relação massa:volume);
- Permite a interpretação do sentido físico dos parâmetros considerados (taxas de adsorção e dessorção e limite máximo para adsorção).

**Desvantagens do modelo desenvolvido:**

- Modelo é não linear, dificultando o processo de ajuste, que depende da determinação de 3 parâmetros;
- Não permite a consideração do fenômeno da histerese entre adsorção e dessorção;

Foi demonstrada a influência da escolha do modelo de retenção adotado por meio de uma análise comparativa utilizando diferentes valores de coeficiente de distribuição para um caso de difusão por um *liner*. Concluiu-se que os métodos para obtenção do coeficiente de distribuição apresentados em normas podem acarretar em erros quando estes valores são utilizados na modelagem da difusão. A utilização do modelo cinético pode contornar algumas dificuldades enfrentadas na modelagem.

## 6.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Faz-se as seguintes sugestões para aprimoramento da pesquisa desenvolvida:

- Avaliar a influência da interação entre diferentes contaminantes no processo (adsorção competitiva);
- Aplicar o modelo desenvolvido aos processos de transporte de contaminantes por meio de uma modelagem regional;
- Realizar uma análise comparativa dos ensaios em batelada e em coluna;
- Realizar ensaios que verifique a influência da estrutura do solo no transporte de contaminantes em solos tropicais, utilizando diferentes níveis de compactação e a consideração do processo como cinético.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCÂNTARA, D.V. (2018). Estudo sobre adsorção não linear em solos lateríticos. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 64 p.
- ALCÂNTARA, D.V., BOSCOV, M.E.G. & CAVALCANTE, A.L.B. (2019). Estudo sobre adsorção não linear em solo laterítico. Anais do IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO 2019), São Carlos, SP, 503-510.
- ALCÂNTARA, D.V., SOUZA, N.M. & CAVALCANTE, A.L.B. (2020). Obtenção de coeficiente de distribuição transiente a partir da cinética da adsorção. Cobramseg 2020. *In Press*.
- AMACHER, M.C. (1991). Methods of obtaining and analyzing kinetic data. SPARKS, D. L. & SUAREZ, D. L. (Eds.). Rates of Soil Chemical Processes, Soil Science Society of America, Madison, WI, 19-59.
- ANDERSON, P.R. & CHRISTENSEN, T.H. (1988). Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of soil science*, 39(1): 15-22.
- ASTM, American Society for Testing and Materials, (2016). D4646-16, Standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. (2018). D5681-18, Standard terminology for waste and waste management, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM, American Society for Testing and Materials. (2020). D1733-20, Standard test method for distribution coefficients of inorganic species by batch method, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- AZIZIAN, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.

- BARET, J.F. (1968). Kinetics of adsorption from a solution. Role of the diffusion and of the adsorption-desorption antagonism. *Journal of Physical Chemistry*, 72(8): 2755-2758.
- BEAR, J. (2013). *Dynamics of fluid in porous media*, Courier Corporation, North Chelmsford, 2013.
- BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. (2009). Variação dos valores de  $K_d$  de metais pesados ao longo do perfil do solo. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, São Paulo, SP, 1-9.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E. & RAO, P.S.C. (1989). Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resources Research*, 25(9): 1971-1988.
- BUOUL, S.W., SOUTHARD, R.J., GRAHAM, R.C. & MCDANIEL, P.A. (2011). *Soil genesis and classification*. John Wiley & Sons.
- BUSCHLE, B.N., PALMEIRO, J.K., SADE, Y.B., MELO, V.F., ANDRADE, M.G. & BATISTA, A.H. (2010). Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34(6): 1864-1874.
- CAMARGO, I.M.C. (2005). Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no cálculo do risco à saúde humana, utilizando o modelo C-Soil. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 156 p.
- CAVALCANTE, A.L.B. & FARIAS, M.M. (2013). Alternative Solution for Advective-Dispersive Flow of Reagent Solutes in Clay Liners. *International Journal of Geomechanics*, 13(1): 40-56.
- CAVALCANTE, A.L.B., & ZORNBERG, J.G. (2016). Numerical schemes to solve advective contaminant transport problems with linear sorption and first order decay. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 21(5): 2043-2060.



- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2001). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 232 p.
- CHIEN S.H. & CLAYTON W.R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2): 265-268.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2009). Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conama. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. *Diário Oficial da União*, 249: 81-84.
- 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.
- DREVON, D., FURSA, S.R. & MALCOLM, A.L. (2017). Intercoder reliability and validity of WebPlotDigitizer in extracting graphed data. *Behaviour modification*, 41(2): 323-339.
- GABAS, S.G. (2005). Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 239 p.
- GUERRERO, J.S.P., PONTEDEIRO, E.M., VAN GENUCHTEN, M.T. & SKAGGS, T.H. (2013). Analytical solutions of the one-dimensional advection–dispersion solute transport equation subject to time-dependent boundary conditions. *Chemical Engineering Journal*, 221, 487-491.
- GUIMARÃES, T.A. (2020). Estudo da cinética de sorção de metais em solo laterítico. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 83 p.
- HARTER, R.D. (1991). Kinetics of sorption/desorption processes in soils. *Rate of Soil Chemical Processes*, 27, 135-149.

- HITCHCOCK, P.W. & SMITH, D.W. (1998). Implications of non-equilibrium sorption on the interception–sorption trench remediation strategy. *Geoderma*, 84(1-3): 109-120.
- HO Y.S., MCKAY G., DAJ, W. & FOSTER, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 18(7): 639-650.
- JAISWAL, D.K, KUMAR, A. & YADAV, R.R. (2011). Analytical solution to the one-dimensional advection-diffusion equation with temporally dependent coefficients. *Journal of Water Resource and Protection*, 3, 76-84.
- KREFT, A. & ZUBER, A. (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chemical Engineering Science*, 33(11): 1471-1480.
- KUMAR, A., JAISWAL, D.K. & KUMAR, N. (2009). Analytical solutions of one-dimensional advection–diffusion equation with variable coefficients in a finite domain. *Journal of Earth Systems Science*, 118(5): 539-549.
- LAESPIGA, M.A.M. (2008). Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 227 p.
- LAGERGREN, S. (1898). Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Bihang till Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24/II (4): 1-39.
- LAPIDUS, L. & AMUNDSON, N.R. (1952). Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(8): 984-988.
- MANSELL, R.S., SELIM, H.M., KANCHANASUT, P., DAVIDSON, J.M. & FISKELL, J.G.A. (1977). Experimental and simulated transport of phosphorus through sandy soils. *Water Resources Research*, 13(1): 189-194.
- OZELIM, L.C.D.S. & CAVALCANTE, A.L.B. (2013). Integral and closed-form analytical solutions to the transport contaminant equation considering 3D advection and dispersion. *International Journal of Geomechanics*, 13(5): 686-691.

- OZELIM, L.C.D.S. & CAVALCANTE, A.L.B. (2014). Closure to “Integral and Closed-Form Analytical Solutions to the Transport Contaminant Equation Considering 3D Advection and Dispersion” by Luan Carlos de SM Ozelim and André Luís Brasil Cavalcante. *International Journal of Geomechanics*, 14(5): 07014002.
- OZELIM, L.C.S.M., CAVALCANTE, A.L.B. & BAETENS, J.M. (2017). On the Iota-Delta Function: a Link Between Cellular Automata and Partial Differential Equations for Modeling Advection–Dispersion from a Constant Source. *The Journal of Supercomputing*, 73(2): 700-712.
- PETRONI, S.L.G. (2004). Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 121 p.
- RABIDEAU, A. & KHANDELWAL, A. (1998). Nonequilibrium Sorption in Soil/Bentonite Barriers. *Journal of Environmental Engineering*, 124(4): 329–335.
- REIS, C., FABRIS, J.D., NOVAIS, R.F., BAHIA FILHO, A.F.C., SANTANA, D.P., CURTI, N. & COEY, J.M.D. (1995). Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 19: 337-344.
- ROWE, R.K. (1995). Leachate characteristics for MSW landfills. *Proceedings of the fifth International Landfill Symposium*, Sardinia, Itália, 327–344.
- SELIM, H.M. (2011). Nonlinear behavior of heavy metals in soils: Mobility and bioavailability. In *Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone*, CRC/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA, 1–36.
- SELIM, H.M. & ZHANG, H. (2013). Modeling approaches of competitive sorption and transport of trace metals and metalloids in soils: a review. *Journal Environmental Quality*, 42(3): 640– 653.
- SHERAMETI, I. & VARMA, A. (2010). *Soil Biology: Soil Heavy Metals*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 492 p.

- SINGH, M.K., SINGH, V.P., SINGH, P. & SHUKLA, D. (2009). Analytical solution for conservative solute transport in one-dimensional homogeneous porous formations with time-dependent velocity. *Journal of Engineering Mechanics*, 135(9): 1015-1021.
- SOARES, M.R. (2004). Coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 202 p.
- SPARKS, D.L. (1986). Kinetics of reaction in pure and mixed systems. *Soil Physical Chemistry*, 44, 265-268.
- SPOSITO, G. (1986). Distinguishing adsorption from surface precipitation. DAVIS, J.A. & HAYES, K.F. (Eds.). *Geochemical processes at mineral surface*. ACS Symposium Series no. 323, ACS, Washington, DC, 217-228.
- SRIVASTAVA, S.K.; TYAGI, R. & PANT, N. (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, 23(9): 1161-1165.
- SUN, W. & SELIM, H.M. (2019). A general stirred-flow model for time-dependent adsorption and desorption of heavy metal in soils. *Geoderma*, 347, 25-31.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency (1991). Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. United States Environmental Protection Agency, Washington. 100 p.
- VALOCCHI, A.J. (1984). Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective  $K_d$  approach. *Water Resources Research*, 20(4): 499-503.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & VAN RIEMSDIJK, W.H. (1986). Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma*, 38(1-4): 293-309.
- VAN GENUCHTEN, M.T. & ALVES, W.J. (1982). Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. US Department of Agriculture, Technical Bulletin, nº 1661, 151 p.
- VEGA, B.J.J. (2016). Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 123 p.

- WEBER, W.J. & MORRIS, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2): 31-60.
- WEBER JR, W.J., MCGINLEY, P.M. & KATZ, L.E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water research*, 25(5): 499-528.
- ZHANG, X.P., DENG, W. & YANG, X.M. (2002). The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(2): 167-174.
- ZHANG, H. & SELIM, H.M. (2011). Non-equilibrium transport of heavy metals in soils: Physical and chemical processes. *Dynamics and bioavailability of heavy metals in the rootzone*, 37-63.
- ZHANG, F., OU, X., CHEN, S., RAN, C. & QUAN, X. (2012). Competitive adsorption and desorption of copper and lead in some soil of North China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 6(4): 484-492.
- ZOBY, J.L.G. & OLIVEIRA, F.R. (2005). *Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil*. Brasília: ANA, 2005. 73 p.

## APÊNDICE A – INTEGRAL POR FRAÇÕES PARCIAIS

Deseja-se solucionar a integral apresentada na Eq. (A.1):

$$\int_{\theta'}^{\theta} \frac{d\theta}{f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h} \quad (\text{A.1})$$

Para possibilitar a integração, deseja reescrever a equação por meio de frações parciais:

$$\frac{1}{f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h} = \frac{A}{f(\theta - \theta')} + \frac{B}{(\theta - \theta'')} \quad (\text{A.2})$$

Tem-se que:

$$f(\theta - \theta') \cdot (\theta - \theta'') = f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h \quad (\text{A.3})$$

e

$$A \cdot (\theta - \theta'') + B \cdot f \cdot (\theta - \theta') = 1 \quad (\text{A.4})$$

Sabe-se que  $\theta'$  e  $\theta''$  são as raízes reais de  $f \cdot \theta^2 + g \cdot \theta + h = 0$ . Ou seja:

$$\theta' = \frac{-g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \quad (\text{A.5})$$

e

$$\theta'' = \frac{-g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \quad (\text{A.6})$$

Substituindo as Eqs. (A.5) e (A.6) na Eq. (A.4), tem-se:

$$A \cdot \left( \theta - \left( \frac{-g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) \right) + B \cdot f \cdot \left( \theta - \left( \frac{-g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) \right) = 1 \quad (\text{A.7})$$

Reorganizando:

$$(A + B \cdot f) \theta + \left( A \cdot \left( \frac{g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) + B \cdot f \cdot \left( \frac{g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) \right) = 1 \quad (\text{A.8})$$

Para que a Eq. (A.8) seja válida para qualquer valor de “ $\theta$ ”, deve-se ter que:

$$A + B \cdot f = 0 \quad (\text{A.9})$$

e

$$A \cdot \left( \frac{g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) + B \cdot f \cdot \left( \frac{g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) = 1 \quad (\text{A.10})$$

Isolando o termo “ $A$ ” da Eq. (A.9) e substituindo na Eq. (A.10), tem-se:

$$-B \cdot f \cdot \left( \frac{g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) + B \cdot f \cdot \left( \frac{g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \right) = 1 \quad (\text{A.11})$$

Isolando-se o termo “ $B$ ” da Eq. (A.11), segue que:

$$B = \frac{1}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \quad (\text{A.12})$$

Logo, tem-se:

$$A = -\frac{f}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \quad (\text{A.13})$$

Substituindo os termos “A”, “B”,  $\theta'$  e  $\theta$  na Eq. (A.2) e simplificando as expressões, pode-se reescrever a integral apresentada na Eq. (A.1) como:

$$\int_{\theta_i}^{\theta} \left( -\frac{d\theta}{\theta \cdot m + k} \right) + \int_{\theta_i}^{\theta} \left( \frac{d\theta}{\theta \cdot m - k} \right) \quad (\text{A.14})$$

para

$$k = \frac{g^2 - 4 \cdot f \cdot h + g \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f} \quad (\text{A.15})$$

e

$$m = \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h} \quad (\text{A.16})$$

Primeiramente, considera-se o primeiro termo da Eq. (A.14). Seja:

$$u = \theta \cdot m + k \quad (\text{A.17})$$

Tem-se que:

$$d\theta = \frac{du}{m} \quad (\text{A.18})$$

Definem-se novos limites de integração:

$$\theta = \theta_i \Rightarrow u = \theta_i \cdot m + k \quad (\text{A.19})$$

e



$$\theta = \theta \Rightarrow u = \theta \cdot m + k \quad (\text{A.20})$$

Tem-se:

$$\int_{\theta_i \cdot m + k}^{\theta \cdot m + k} \left( -\frac{du}{m \cdot u} \right) \quad (\text{A.21})$$

Integrando a Eq. (A.21) nos limites estabelecidos, tem-se:

$$-\frac{1}{m} \cdot \ln \left( \frac{\theta \cdot m + k}{\theta_i \cdot m + k} \right) \quad (\text{A.22})$$

Substituindo as Eqs. (A.15) e (A.16) na Eq. (A.22) e reorganizando os termos, tem-se:

$$-\frac{1}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \cdot \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta_i + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) \quad (\text{A.23})$$

Seguindo os mesmos passos para o segundo termo da Eq. (A.14), tem-se como resultado da integral:

$$\frac{1}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \cdot \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta_i + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) \quad (\text{A.24})$$

Somando os termos resultantes apresentados nas Eqs. (A.23) e (A.24) e reorganizando os termos, tem-se:

$$\frac{1}{\sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \cdot \left[ \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) - \ln \left( \frac{2 \cdot f \cdot \theta_i + g - \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}}{2 \cdot f \cdot \theta_i + g + \sqrt{g^2 - 4 \cdot f \cdot h}} \right) \right] \quad (\text{A.25})$$

## APÊNDICE B – AJUSTE DAS ISOTERMAS NO EQUILÍBRIO\*

\*Código Desenvolvido no Software Wolfram Mathematica

### Passo 1: Importar arquivos

#### Parâmetros conhecidos:

$M = 0.4$ ; (\*g\*)

$V = 0.02$ ; (\*L\*)

$Rmv = M / V$ ; (\*g/L\*)

arq1 :=

Flatten[

Import[

"C:\\Users\\Dhara Vieira\\Documents\\Dhara\\UnB\\Mestrado\\Dissertação\\Dados para  
validação do modelo\\Isotermas de adsorção e dessorção\\Cobre (Cu) e Chumbo  
(Pb)\\Ad\_Pb\_DL.xlsx"], 1];

tabelaAd = Table[{M arq1[[i]][[2]] / V + arq1[[i]][[1]], arq1[[i]][[2]]}, {i, 2, Length[arq1]}];

arq2 :=

Flatten[

Import[

"C:\\Users\\Dhara Vieira\\Documents\\Dhara\\UnB\\Mestrado\\Dissertação\\Dados para  
validação do modelo\\Isotermas de adsorção e dessorção\\Cobre (Cu) e Chumbo  
(Pb)\\De\_Pb\_DL.xlsx"], 1];

tabelaDe = Table[{arq2[[i]][[2]] + V arq2[[i]][[1]] / M, arq2[[i]][[2]]}, {i, 2, Length[arq2]}];

tabelaAd

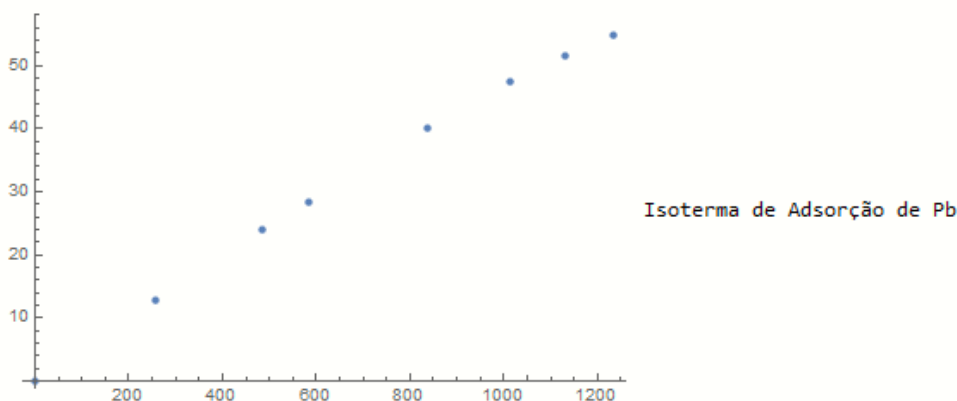
{{0., 0.}, {255.48, 12.71}, {484.36, 24.07}, {583.12, 28.52},  
{836.91, 40.03}, {1012.74, 47.4}, {1130.06, 51.48}, {1235.58, 54.99}}

tabelaDe

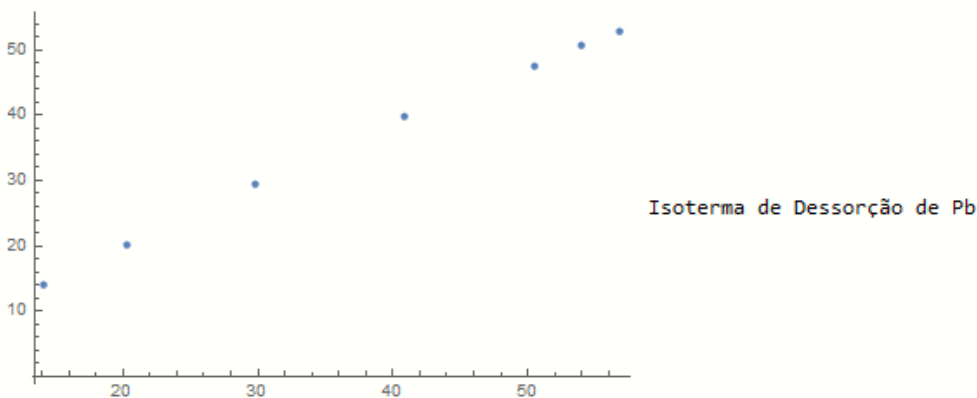
{{14.132, 14.11}, {20.274, 20.22}, {29.7935, 29.38},  
{40.8935, 39.72}, {50.526, 47.51}, {53.992, 50.67}, {56.7565, 52.86}}

### Passo 2: Plotando dados importados

ListPlot[tabelaAd, PlotLegends → "Isoterma de Adsorção de Pb"]



```
ListPlot[tabelaDe, PlotLegends -> "Isoterma de Dessorção de Pb"]
```



### Passo 3: Ajustando o modelo

#### Definindo as funções de ajuste:

```
cse[ka_, kd_, csi_, cwi_, Rmv_, csmx_] :=
  (
    -csi cwi ka + 2 csmx cwi ka - csi kd - csi^2 ka Rmv + csi csmx ka Rmv +
    csi sqrt(-4 csmx ka^2 Rmv (cwi + csi Rmv) + (cwi ka + kd + (csi + csmx) ka Rmv)^2)
  ) /
  (
    cwi ka + kd - csi ka Rmv + csmx ka Rmv +
    sqrt(-4 csmx ka^2 Rmv (cwi + csi Rmv) + (cwi ka + kd + (csi + csmx) ka Rmv)^2)
  )
```

#### Definindo as funções Erro:

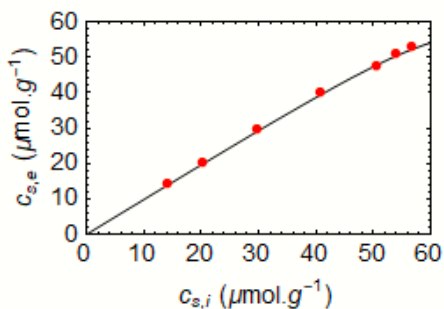
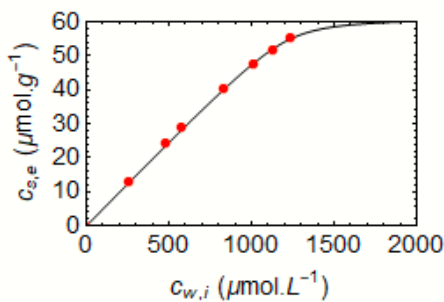
```
erroAd[ka_, kd_, csmx_] :=
  Sum[(cse[ka, kd, 0, tabelaAd[[i]][[1]], Rmv, csmx] - tabelaAd[[i]][[2]])^2,
    {i, Length[tabelaAd]}];
erroDe[ka_, kd_, csmx_] :=
  Sum[(cse[ka, kd, tabelaDe[[i]][[1]], 0, Rmv, csmx] - tabelaDe[[i]][[2]])^2,
    {i, Length[tabelaDe]}];
errototal[ka_, kd_, csmx_] := erroAd[ka, kd, csmx] + erroDe[ka, kd, csmx];
R2Ad[ka_, kd_, csmx_] :=
  1 - erroAd[ka, kd, csmx] /
  Sum[
    (tabelaAd[[i]][[2]] - (Sum[tabelaAd[[i]][[2]], {i, 1, Length[tabelaAd]}] / Length[tabelaAd]))^2,
    {i, 1, Length[tabelaAd]}];
R2De[ka_, kd_, csmx_] :=
  1 - erroDe[ka, kd, csmx] /
  Sum[
    (tabelaDe[[i]][[2]] - (Sum[tabelaDe[[i]][[2]], {i, 1, Length[tabelaDe]}] / Length[tabelaDe]))^2,
    {i, 1, Length[tabelaDe]}];
Minimize[{errototal[ka, kd, csmx], csmx > 60, ka > 0, kd >= 0}, {ka, kd, csmx}]
{1.62253, {ka -> 0.0743321, kd -> 1.17569, csmx -> 61.3545}}
```

## GRÁFICOS DE AJUSTE

```

kaw = 0.07433207514315603` ;
kdw = 1.1756859728449196` ;
csmaw = 61.354524773802716` ;
grafexp = ListPlot[tabelaAd, PlotRange -> {0, 60}, PlotStyle -> {Thick, Red},
  BaseStyle -> {FontSize -> 18, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times}, ImageSize -> 300,
  PlotTheme -> {"Monochrome", "Detailed"}];
graffso = Plot[cse[kaw, kdw, 0, cwi, Rmv, csmaw], {cwi, 0, 2000}, PlotRange -> {{0, 2000}, {0, 60}},
  PlotStyle -> Thin, BaseStyle -> {FontSize -> 14, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
  ImageSize -> 300, PlotTheme -> {"Monochrome", "Detailed"}];
grafexp2 = ListPlot[tabelaDe, PlotRange -> {0, 60}, PlotStyle -> {Thick, Red},
  BaseStyle -> {FontSize -> 14, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times}, ImageSize -> 300,
  PlotTheme -> {"Monochrome", "Detailed"}];
graffso2 = Plot[cse[kaw, kdw, csi, 0, Rmv, csmaw], {csi, 0, 60}, PlotRange -> {{0, 60}, {0, 60}},
  PlotStyle -> Thin, BaseStyle -> {FontSize -> 14, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
  ImageSize -> 300, PlotTheme -> {"Monochrome", "Detailed"}];
Print["Errototal = ", errototal[kaw, kdw, csmaw], " R2Ad = ", R2Ad[kaw, kdw, csmaw],
  " R2De = ", R2De[kaw, kdw, csmaw]]
Show[graffso, grafexp, Frame -> True, FrameLabel -> {"cw,i (μmol.L-1)", "cs,e (μmol.g-1)"},
  GridLines -> {None, None}, BaseStyle -> {FontSize -> 14, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
  ImageSize -> 250]
Show[graffso2, grafexp2, Frame -> True, FrameLabel -> {"cs,i (μmol.g-1)", "cs,e (μmol.g-1)"},
  GridLines -> {None, None}, BaseStyle -> {FontSize -> 14, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
  ImageSize -> 250]
Errototal = 1.62253 R2Ad = 0.999712 R2De = 0.9994

```



## ANEXO A – RESULTADOS DE ZHANG ET AL. (2012)

Tabela A.1 – Valores das isotermas de adsorção de cobre (Cu).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
0	0	0	0	0	0
1	28	4	10	4	14
26	40	22	17	15	23
109	52	46	30	59	37
212	58	221	49	184	50
300	65	543	64	517	62
444	67	641	69	619	70
549	70	796	76	775	74

**Nota.** Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela A.2 – Valores das isotermas de adsorção de chumbo (Pb).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
0	0	0	0	0	0
2	44	2	38	1	13
3	47	3	50	3	24
4	56	51	91	13	29
8	71	194	110	36	40
141	172	319	124	65	47
231	193	506	130	100	51
345	216	640	137	136	55

**Nota.** Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela A.3 – Valores das isotermas de dessorção de cobre (Cu).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
1	28	5	14	3	13
14	40	12	24	6	23
56	51	20	39	13	39
100	57	37	54	23	52
132	64	44	60	31	60
168	69	50	63	45	68
199	72	74	79	54	72

**Nota.** Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela A.4 – Valores das isotermas de dessorção de chumbo (Pb).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{we}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
2	84	0	80	0	14
2	91	1	86	1	20
4	109	1	94	8	29
17	161	24	111	23	40
34	182	47	125	60	48
41	192	63	130	66	51
-	-	83	134	78	53

**Nota.** Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2012).

## ANEXO B – RESULTADOS DE ZHANG ET AL. (2012) MODIFICADOS

Tabela B.1 – Valores modificados das isotermas de adsorção de cobre (Cu).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
0	0	0	0	0	0
567	28	210	10	294	14
828	40	352	17	485	23
1140	52	646	30	800	37
1379	58	1195	49	1191	50
1608	65	1820	64	1748	62
1790	67	2030	69	2012	70
1947	70	2316	76	2253	74

**Nota.** Fonte: Modificado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela B.2 – Valores modificados das isotermas de adsorção de chumbo (Pb).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
0	0	0	0	0	0
876	44	763	38	255	13
949	47	1007	50	484	24
1123	56	1864	91	583	29
1420	71	2391	110	837	40
3580	172	2792	124	1013	47
4095	193	3104	130	1130	51
4661	216	3372	137	1236	55

**Nota.** Fonte: Modificado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela B.3 – Valores modificados das isotermas de dessorção de cobre (Cu).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{si}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{si}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{si}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
28	28	14	14	13	13
41	40	24	24	24	23
54	51	40	39	39	39
62	57	55	54	54	52
71	64	62	60	61	60
77	69	65	63	70	68
82	72	82	79	75	72

**Nota.** Fonte: Modificado de Zhang *et al.* (2012).

Tabela B.4 – Valores modificados das isotermas de dessorção de chumbo (Pb).

Solo HB		Solo PJ		Solo DL	
$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$c_{wi}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	$c_{se}$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
84	84	80	80	14	14
91	91	86	86	20	20
109	109	94	94	30	29
162	161	112	111	41	40
183	182	127	125	51	48
194	192	133	130	54	51
-	-	139	134	57	53

**Nota.** Fonte: Modificado de Zhang *et al.* (2012).



## ANEXO C – RESULTADOS DE PERIASAMY & NAMASIVAYAM (1994)

Tabela C.1 – Valores da cinética de adsorção de cádmio (Cd) em carvão CAC.

$c_{w,i} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$		$c_{w,i} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$		$c_{w,i} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$	
t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0,00	0	0,00	0	0,00
16	0,06	17	0,18	16	0,89
31	0,25	30	0,37	33	1,08
60	0,37	61	0,66	61	1,32
121	0,61	120	0,91	120	1,60
180	0,85	180	1,16	180	1,71
241	0,95	240	1,36	240	1,79
301	1,05	301	1,45	301	1,88
360	1,07	360	1,47	359	1,89
420	1,06	421	1,46	419	1,89
480	1,05	479	1,46	480	1,89
538	1,07	539	1,47	538	1,89

**Nota.** Fonte: Adaptado de Periasamy & Namasivayam (1994).

Tabela C.2 – Valores da cinética de adsorção de cádmio (Cd) em carvão PHC.

$c_{w,i} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$		$c_{w,i} = 15 \text{ mg.L}^{-1}$		$c_{w,i} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$	
t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	t (min)	$c_s \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0,00	0	0,00	0	0,00
5	3,07	5	6,12	5	10,39
10	4,68	10	8,26	10	12,36
15	6,67	15	9,70	15	14,90
30	8,09	31	13,12	30	16,56
45	9,15	45	14,68	45	19,06
60	9,93	60	14,95	60	19,89
75	10,12	75	15,10	75	20,09
90	10,19	90	15,24	90	20,14
105	10,21	106	15,17	105	20,16
120	10,24	120	15,15	121	20,17
135	10,22	135	15,09	135	20,18
150	10,18	150	15,11	151	20,19
165	10,17	165	15,16	165	20,19
180	10,24	180	15,20	180	20,20

**Nota.** Fonte: Adaptado de Periasamy & Namasivayam (1994).

**ANEXO D – RESULTADOS DE VEGA (2016) UTILIZADOS NO AJUSTE DE  
ALCÂNTARA ET AL. (2019)**

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

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

**Nota.** Fonte: Alcântara (2018).

Tabela D.2 – Valores do ensaio 4 – Pb ( $c_{w,i} = 2000$  mg/L).

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

**Nota.** Fonte: Alcântara (2018).