

**ALEXANDRE LIMA PEVIANI
PAULO EDUARDO PLASTINO ANDRADE**

**ESTUDO E APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS DA
CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM UMA ARGILA
LATERÍTICA**

Trabalho de Formatura do Curso de
Engenharia Civil apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

São Paulo
2016

**ALEXANDRE LIMA PEVIANI
PAULO EDUARDO PLASTINO ANDRADE**

**ESTUDO E APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS DA
CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM UMA ARGILA
LATERÍTICA**

Trabalho de Formatura do Curso de
Engenharia Civil apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Orientadora: Profa. Dra. Maria Eugênia
Gimenez Boscov

São Paulo
2016

Estudo e aplicação de modelos matemáticos da cinética de adsorção de metais em uma argila laterítica / A. Peviani, P. Andrade -- São Paulo, 2016. 84 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica.

1.Adsorção 2.Cinética 3.Engenharia civil 4.Solo tropical 5.Modelagem de dados I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica II. Peviani, Alexandre. III.Andrade, Paulo

SUMÁRIO

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	9
2.1	Objetivos Gerais.....	9
2.2	Objetivos Específicos.....	9
3	JUSTIFICATIVA	10
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
4.1	Solos Tropicais	11
4.2	Coloides	11
4.3	Dissociação e Hidratação de Eletrólitos.....	12
4.4	Camada Dupla	12
4.5	Adsorção.....	13
4.6	Cinética de Adsorção	18
4.7	Teste de Aderência de Kolgomorov-Smirnov.....	20
4.8	Obras de proteção ambiental.....	21
4.9	Obras de remediação ambiental	24
5	MÉTODOS	27
5.1	Caracterização Geotécnica do Solo.....	27
5.2	Soluções Analíticas das Equações de Cinética de Adsorção	28
5.3	Levantamento de Dados	29
5.4	Ajuste das Soluções Analíticas a Ensaios Tipo Batch Convencionais (de Curta Duração)	29
5.5	Estudo de Modelo de Cinética de Adsorção para Ensaios de Longa Duração 32	
5.6	Solução Analítica da Equação de Cinética de Adsorção para Ensaios de Longa Duração	33
5.7	Realização de Ensaios de Adsorção Tipo Batch	33
5.8	Ajuste da Solução Analítica do Modelo de Cinética de Longa Duração a Ensaios Tipo Batch.....	35
5.9	Aplicações a Projetos de Engenharia – Canteiros de Chuva.....	35
6	RESULTADOS	38
6.1	Soluções das Equações dos Modelos de Cinética de Adsorção	38
6.2	Ajustes das Soluções das Equações dos Modelos de Cinética de Adsorção a Dados Experimentais.....	39
6.3	Ajustes das Soluções das Equações aos Dados de Adsorção de Longo Prazo 72	
6.4	Aplicação para engenharia – Canteiros de Chuva.....	78
7	Análise	80
8	Referências Bibliográficas.....	83
9	Anexos	86
9.1	Dados dos ensaios tipo batch (Vega, 2016)	86

RESUMO

Este trabalho de formatura do curso de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo tem o tema “Estudo e aplicação de modelos matemáticos da cinética de adsorção de metais em solos tropicais”. O grupo trabalha com modelos matemáticos de cinética de adsorção de metais em solos com suporte na teoria e em dados experimentais, considerando períodos maiores e menores que 24 horas, valor geralmente estudado na literatura. Utilizam-se modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Exponencial e *Elovich e Zhabrova* para analisar a cinética da adsorção em períodos de até 24 horas, e o modelo proposto na dissertação de mestrado de Vega (2016) para períodos maiores que um dia. Para obter as soluções analíticas das equações de cinética, utiliza-se a linguagem computacional *Mathematica*. Com essas soluções, os modelos são ajustados a dados experimentais da literatura de adsorção de cádmio e chumbo em uma argila laterítica, complementados com ensaios de laboratório realizados no escopo deste trabalho. Realizam-se testes de aderência de *Kolmogorov-Smirnov* para verificar se os modelos representam adequadamente os dados. Conclui-se que o Modelo *Elovich e Zhabrova* melhor adere à maioria dos dados para períodos curtos e o modelo proposto na dissertação de mestrado de Vega (2016) melhor se ajusta aos dados para períodos longos. Com esses ajustes também se realiza um estudo de caso para o dimensionamento de um Canteiro de Chuva. Verifica-se que a adição de 5% do solo de estudo ao material de preenchimento garante a retenção do cádmio presente nas águas pluviais com ampla margem de segurança e, portanto, proteção do subsolo e das águas superficiais e subterrâneas contra a poluição difusa de metais por muitos anos.

Palavras-Chave: adsorção; cinética; engenharia civil; solo de clima tropical; modelagem de dados

ABSTRACT

This text refers to the graduation project for the civil engineering course of *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo* themed "Study and application of mathematic models for adsorption kinetics of metals in soils of tropical climates". The study is based on mathematic models involving adsorption kinetics of metals in soils considering theoretical and experimental data for periods under and over twenty four hours, time period usually studied in the literature. Pseudo-First, Pseudo-Second, Exponential and Elovich and Zhabrova models are used to analyze the adsorption kinetics in periods under twenty four hours and the model proposed in Vega's M.Sc. thesis (2016) is used to analyze periods above one day. The computational language *Mathematica* is used to obtain the analytical solutions of the model equations. These models solutions are fitted to experimental data of cadmium and lead adsorption in a lateritic clay, obtained from the literature and complemented with laboratory tests carried out in the scope of this project. *Kolgomorov-Smirnov* goodness-of-fit method is studied to verify the adherence of the models to the data. Results indicate that the Elovich and Zhabrova Model fitted best for most of the short periods data and the model proposed in Vega's M.Sc. thesis (2016) fitted best for long term data. With these equations a case study is also developed for the dimensioning of a Rain Garden.

Key-words: adsorption; kinetics; soils of tropical climates; modelling; civil engineering

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dissociação e hidratação do NaCl (Bosco, 2005)	12
Figura 2 - Camada dupla de um argilomineral: Bosco (2005);	12
Figura 3 - Adsorção de um íon na superfície de um argilo-mineral (Sposito, 1989)..	14
Figura 4 - Esquema ilustrativo do ensaio do tipo batch.....	15
Figura 5 - Efeito do pH na adsorção de urânio (Jenne, 1998).....	17
Figura 6 – Esquema ilustrativo do sistema de revestimento de fundo de aterros sanitários (Ferrari, 2005)	22
Figura 7 - Impermeabilização dupla com dreno testemunho (Daniel, 1993)	22
Figura 8 - Esquema ilustrativo do revestimento de fundo utilizado no Estado de São Paulo.	23
Figura 9 - Corte típico de um Canteiro de Chuva (Morgan, Gulliver e Hozalski, 2011)	24
Figura 10 – Confinamento geotécnico por paredes verticais impermeabilizantes (Shackelford e Manassero, 1998)	25
Figura 11 - Confinamento geotécnico por trincheiras (Daniel, 1993)	26
Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica do solo de estudo (Hemsi, 2001; Vega, 2016).....	28
Figura 13 - Exemplo de planilha usada para os ajustes	31
Figura 14 - Ferramenta Solver, do Excel.....	32
Figura 15 - Balança analítica.....	34
Figura 16 - Micropipeta graduada	34
Figura 17 - Aparato de filtração	35
Figura 18 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica	39
Figura 19 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Cd utilizando o Excel	40
Figura 20 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica.....	40
Figura 21 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Cd utilizando o Excel	41
Figura 22 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica	42
Figura 23 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Cd utilizando o Excel	42
Figura 24 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica.....	43
Figura 25 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Cd utilizando o Excel	44
Figura 26 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica	44
Figura 27 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Cd utilizando o Excel	45
Figura 28 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica.....	46
Figura 29 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Cd utilizando o Excel	46
Figura 30 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica	47
Figura 31 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Cd utilizando o Excel	47
Figura 32 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica.....	48
Figura 33 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Cd utilizando o Excel	48
Figura 34 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica	49
Figura 35 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Cd utilizando o Excel	50
Figura 36 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica.....	50

Figura 37 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Cd utilizando o Excel	51
Figura 38 - Modelo Exponencial para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica	52
Figura 39 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Cd utilizando o Excel	52
Figura 40 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica.....	53
Figura 41 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Cd utilizando o Excel	53
Figura 42 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica	54
Figura 43 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Pb utilizando o Excel.....	55
Figura 44 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica.....	55
Figura 45 - Modelo PSO para a Série 1 Pb utilizando o Excel	56
Figura 46 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica	57
Figura 47 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Pb utilizando o Excel.....	57
Figura 48 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica.....	58
Figura 49 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Pb utilizando o Excel	58
Figura 50 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica	59
Figura 51 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Pb utilizando o Excel.....	60
Figura 52 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica.....	60
Figura 53 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Pb utilizando o Excel	61
Figura 54 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica	61
Figura 55 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Pb utilizando o Excel.....	62
Figura 56 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica.....	63
Figura 57 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Pb utilizando o Excel	63
Figura 58 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica	64
Figura 59 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Pb utilizando o Excel.....	64
Figura 60 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica.....	65
Figura 61 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Pb utilizando o Excel	66
Figura 62 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica	66
Figura 63 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Pb utilizando o Excel.....	67
Figura 64 - Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica.....	67
Figura 65 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Pb utilizando o Excel	68
Figura 66 – Ajuste do Modelo PFO para a segunda análise da Série 3 Cd	72
Figura 67 – Ajuste do Modelo PSO para a segunda análise da Série 3 Cd	73
Figura 68 – Ajuste do Modelo Exponencial para a segunda análise da Série 3 Cd ..	74
Figura 69 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a segunda análise da Série 3 Cd.....	74
Figura 70 – Ajuste do Modelo de Vega e Boscov (2016) para a segunda análise da Série 3 Cd (Mathematica).....	75
Figura 71 - Ajuste do Modelo de Vega e Boscov (2016) para a segunda análise da Série 3 Cd (Excel)	76

Figura 72 - Novo ajuste para a série 3 Cd, modelo PFO, sem os pontos de 24 horas
.....81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores máximos para se considerar a aderência (Massey, 1951).....	21
Tabela 2 - Resultados dos ensaios de caracterização e propriedades geotécnicas (HEMSI, 2001; VEGA, 2016).....	27
Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos pelo Mathematica	69
Tabela 4 - Resumo dos resultados obtidos pelo Excel.....	69
Tabela 5 - Resultados do teste de Kolgomorov-Smirnov para tempos até 24h.....	71
Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos das análises de dados incluindo tempos maiores que 24 horas.....	77
Tabela 7 - Resultados do teste de Kolgomorov-Smirnov para tempos maiores que 24h	77
Tabela 8 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 1 Cd)	86
Tabela 9 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 1 Cd)	86
Tabela 10 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 2 Cd)	87
Tabela 11 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 2 Cd)	87
Tabela 12 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 3 Cd)	88
Tabela 13 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 3 Cd)	88
Tabela 14 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 1 Pb)	89
Tabela 15 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 1 Pb)	89
Tabela 16 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 2 Pb)	90
Tabela 17 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 2 Pb)	90
Tabela 18 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 3 Pb)	91
Tabela 19 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 3 Pb)	91

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população tem acarretado maior geração de resíduos, como lixo e esgoto, tanto residencial quanto industrial. Esses resíduos, se não forem tratados ou dispostos adequadamente, podem gerar poluentes que contaminam as águas superficiais, a atmosfera e os solos. Além disso, ao infiltrar no solo, acarretam também a possibilidade de contaminação de aquíferos.

Entre as principais fontes de poluição dos solos, encontram-se a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos, a mineração (pela disposição inadequada de efluentes do beneficiamento ou dos rejeitos), a atividade industrial, os lodos provenientes do tratamento de esgotos (cuja deposição em muitos casos é feita em aterros sanitários), pesticidas e fertilizantes utilizados na produção agrícola, termoelétricas, queima e armazenamento de combustíveis (Gabas, 2005).

O estudo do transporte e da retenção de poluentes no solo ganha grande importância na avaliação de impacto e risco ambiental, no estudo de viabilidade de reuso de resíduos, em obras de remediação e de proteção ambiental, entre outros. Mecanismos de transporte de poluentes pelo solo, como a advecção, a dispersão mecânica e a difusão, não fazem parte deste trabalho, cujo objeto de estudo é a retenção de poluentes no solo. Dentre os mecanismos de retenção, este trabalho foca particularmente aquele considerado o mais significativo, a adsorção.

A análise da adsorção permite avaliar, se ocorrer infiltração no subsolo de poluentes, o quanto fica retido no solo. Portanto, seu estudo é diretamente aplicável a obras de proteção ou remediação ambiental, que usualmente utilizam solos com baixa permeabilidade e alta adsorção como “filtro” de poluentes ou como medida mitigadora da poluição ao isolar a área poluída.

Nos modelos de transporte e retenção de contaminantes, a adsorção é geralmente considerada como imediata e reversível (Shackelford, 2014). Essa hipótese é geralmente aceitável tendo em vista que o tempo de equilíbrio é curto comparado com a baixa velocidade da água no solo. Porém, há evidências que o efeito da velocidade de adsorção pode ser significativo no caso de solos tropicais (Boscov, 2010). O estudo de cinética de adsorção pode aprimorar projetos de obras em que essa retenção de contaminantes no solo seja relevante.

2 OBJETIVOS

A motivação deste trabalho é introduzir a cinética da adsorção de metais no projeto de obras de proteção e remediação ambiental em que solos são utilizados como barreiras impermeáveis e/ou químicas, com foco nos solos finos tropicais.

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é estudar modelos matemáticos de cinética de adsorção de metais em solos, com suporte na teoria e em dados experimentais, e investigar a sua aplicabilidade em projetos de engenharia de proteção e remediação ambiental que utilizam solos tropicais.

Foram estudados quatro modelos de cinética de curta duração, encontrados na bibliografia, e um modelo de cinética de longa duração, apresentado no mestrado de Vega (2016) e desenvolvido concomitantemente a este trabalho.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Estudar a adsorção de poluentes em solos;
- Conhecer as equações diferenciais que compõem os modelos de cinética de adsorção;
- Aprender a linguagem *Mathematica* e utilizá-la para a solução das equações diferenciais dos modelos de cinética de adsorção;
- Obter soluções analíticas dos modelos de cinética de adsorção de curta duração;
- Levantar os dados do estudo de adsorção de cádmio e chumbo em argila laterítica apresentado na dissertação de mestrado de Vega (2016);
- Ajustar as soluções analíticas aos dados experimentais de Vega (2016) de curta duração por meio dos *softwares Excel e Mathematica* com verificação da aderência dos modelos;
- Realizar ensaios de adsorção tipo *batch* em laboratório para complementar os dados de Vega (2016) de longa duração;
- Obter a solução analítica do modelo de cinética de adsorção de longa duração;
- Ajustar a solução analítica aos dados experimentais de longa duração de Vega (2016) e dos autores por meio dos *softwares Excel e Mathematica* com verificação da aderência dos modelos;
- Avaliar as possíveis contribuições desses modelos e seus resultados a projetos de *Canteiros de Chuva*.

3 JUSTIFICATIVA

Nos modelos de transporte e retenção de contaminantes, a adsorção é geralmente considerada como imediata e reversível (Shackelford, 2014). Essa hipótese é geralmente aceitável tendo em vista que o tempo de equilíbrio é curto comparado com a baixa velocidade da água no solo. Porém, há evidências que o efeito da velocidade de adsorção pode ser significativo no caso de solos tropicais (Boskov, 2010). O estudo de cinética de adsorção pode aprimorar projetos de obras em que essa retenção de contaminantes no solo seja relevante.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Solos Tropicais

Os solos tropicais apresentam propriedades e comportamento bastante diferentes dos solos não tropicais (sedimentares e de clima temperado), devido aos processos geológicos e pedológicos característicos de regiões tropicais a que estão submetidos em sua formação. A observação deste comportamento geotécnico peculiar é necessária para caracterização de um solo como solo de clima tropical, não sendo suficiente o fato de que se encontra numa região de clima tropical. Os dois tipos principais de solos tropicais são os solos lateríticos e os solos saprolíticos.

Solos lateríticos são situados nas camadas superficiais drenadas de um perfil de subsolo desenvolvido em um clima tropical. Sua fração argila tem a predominância do argilomineral caulinita, além de abundância de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os quais têm ação cimentante e formam agregados de partículas de caulinita, conferindo a esses solos estruturas porosas. No estado natural, podem ser muito permeáveis e compressíveis. No entanto, solos lateríticos geram materiais compactados de baixa condutividade hidráulica, alta resistência ao cisalhamento e baixa compressibilidade. Desse modo, apresentam bom comportamento para uso na engenharia, como barragens, aterros e camadas de base e sub-base de pavimentos. Podem também ser utilizados com sucesso em camadas impermeabilizantes de solo compactado (*clay liners*) em obras de proteção ambiental.

Solos saprolíticos, comumente referidos como solos residuais jovens, resultam da decomposição *in situ* da rocha matriz, apresentando feições de sua estrutura. Estes solos têm comportamentos bastante variados, função da rocha matriz e do grau de decomposição.

Os perfis típicos de alteração em climas tropicais geralmente apresentam espessas camadas de solo, com predominância de solos finos.

4.2 Coloides

Coloides são partículas cujo comportamento é controlado por forças de superfície, de modo que estas preponderam sobre as forças de massa. A predominância das forças de superfície sobre as forças de massa está relacionada ao tamanho, à superfície específica e à carga superficial das partículas.

O tamanho dos coloides é admitido na bibliografia como 1nm a 1 μ m (Lambe & Whitman, 1979) ou entre 10 nm e 10 μ m (Sposito, 1989). Os coloides caracterizam-se por possuírem grandes superfícies específicas, maiores ou iguais a 25 m²/g.

As partículas dos argilominerais, devido ao seu tamanho e à sua forma, podem ser consideradas coloides.

4.3 Dissociação e Hidratação de Eletrólitos

Quando um sal é misturado em água, há liberação de íons, predominantemente pela energia de agitação e pela ação das moléculas polares de água. Estas moléculas cercam os íons que se soltam das estruturas dos cristais, num processo conhecido por hidratação dos íons. Vale notar que, por conta da polaridade da molécula de água, ela é capaz de se aproximar de cátions e ânions. A dissociação e hidratação do cloreto de sódio (NaCl) é ilustrada na Figura 1.

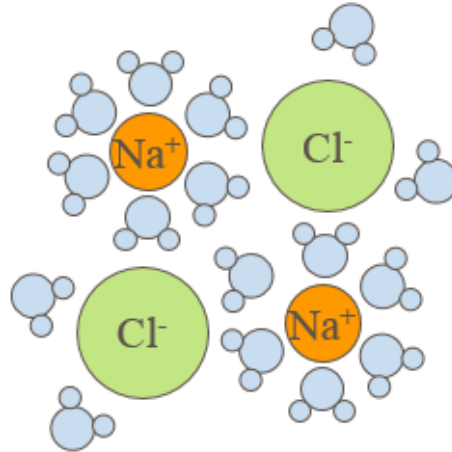


Figura 1 - Dissociação e hidratação do NaCl (modificado de Hemsí, 2001)

4.4 Camada Dupla

A distribuição de íons adjacentes à superfície da partícula de argila em um eletrólito pode ser descrita pela teoria da camada dupla difusa, a qual é composta pela superfície de uma partícula de argila e pelos íons ao seu redor; além disso, inclui a porção de água em torno da partícula na qual há campo elétrico negativo, demandando um excesso de cargas positivas para neutralizar as cargas negativas. A Figura 2 ilustra de maneira esquemática a camada dupla para um argilomineral.

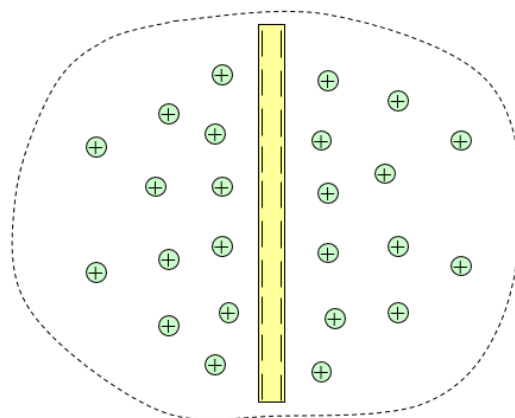


Figura 2 - Camada dupla de um argilomineral (Boscof, 2005)

De maneira geral, é na camada dupla que ocorre o processo de adsorção não específica dos íons difusos, conforme será explicado posteriormente.

4.5 Adsorção

A adsorção em solos geralmente é o processo físico-químico de atração de moléculas polares ou de cátions por partículas carregadas negativamente, como os argilominerais. Nesse processo, o soluto contaminante, chamado de adsorvato, é aderido à superfície das partículas sólidas do solo, chamadas de adsorvente, por mecanismos que satisfazem o equilíbrio das forças físico-químicas na superfície dos sólidos e da solução contaminante. O fenômeno da adsorção reduz a mobilidade dos solutos, diminuindo a massa de soluto na solução e a velocidade com que o soluto contaminante é transportado. Assim, ele retarda a frente de contaminação e diminui a quantidade de soluto dissolvido na solução, porque parte do soluto é adsorvida na superfície das partículas do solo (Bosco, 2008).

De maneira geral, a adsorção ocorre pela ação de forças que atraem o adsorvato para a superfície do adsorvente. Essas forças podem ser físicas, geralmente eletrostáticas, ou químicas, quando é formada uma ligação covalente entre íons do adsorvato com as moléculas do adsorvente.

O processo de adsorção é reversível, sendo a liberação de partículas previamente adsorvidas chamada dessorção. A reversibilidade da adsorção por forças físicas é maior que por forças químicas, devido às energias de ligação mais fracas envolvidas nas primeiras.

Em solos de clima temperado, objeto de estudo da literatura em geral, a adsorção geralmente é considerada como instantânea (Shackelford, 2014). No entanto, essa consideração não pode ser feita livremente para solos de clima tropical. Acredita-se que, nos solos tropicais, a adsorção química seja de grande relevância, devido à presença de grande quantidade de óxidos de ferro e alumínio (Gabas, 2005). Esse mecanismo, observado com menor relevância nos minerais dos solos que ocorrem em climas temperados, aparentemente faz com que o fenômeno não possa ser considerado instantâneo, tornando relevante o estudo do comportamento da adsorção ao longo do tempo, ou seja, sua cinética (Bosco, 2010).

4.5.1 Tipos de Adsorção

A adsorção nas superfícies das partículas do solo pode ser classificada como específica ou não específica. A adsorção específica, caracterizada por reações de complexação de esfera interna, envolve em geral ligações iônicas e covalentes. A adsorção não específica envolve, de maneira geral, ligações de natureza eletrostática e íons facilmente trocáveis, e é caracterizada por reações de complexação de esfera externa e aglomeração de íons difusos (Gabas, 2005). Estes mecanismos são ilustrados na Figura 3.

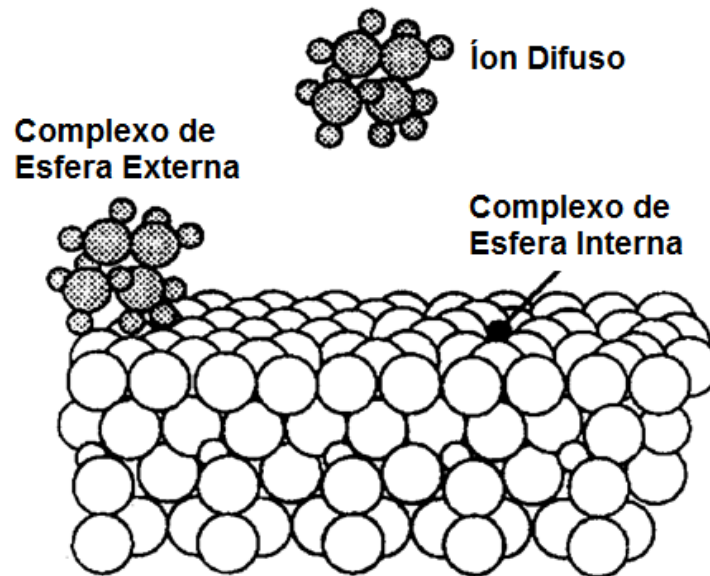


Figura 3 - Adsorção de um íon na superfície de um argilo-mineral (modificado de Sposito, 1989)

Devido à natureza das ligações eletrostáticas, a mobilidade dos íons é relativamente grande para a adsorção não específica. Além disso, os íons permanecem hidratados por moléculas de água, enquanto na adsorção específica, os íons perdem esta camada de hidratação, podendo se aproximar mais e estabelecer contato direto com a superfície da partícula, de modo que sua mobilidade fica reduzida (Hemsi, 2001). Assim, a adsorção não específica pode ser considerada como um processo de maior reversibilidade que a adsorção específica.

4.5.2 Ensaio de Adsorção Tipo *Batch*

O ensaio de adsorção tipo *batch* é utilizado para medir a adsorção de solutos de resíduos por solos não estruturados em suspensão aquosa (ASTM INTERNATIONAL, 2008).

Ele consiste em colocar uma massa de solo em contato com uma solução contaminante até atingir o equilíbrio. Após esse tempo, a concentração do soluto remanescente na solução é determinada e a massa de soluto adsorvida no solo é calculada pela diferença em relação à concentração inicial.

O procedimento de ensaio é padronizado pela norma D4646-03 da ASTM, a qual considera que o equilíbrio é atingido em 24 h e recomenda que a uma amostra entre 5 e 70 g de solo seja adicionado um volume de solução na razão 1:20 (em massa). Porém, ensaios com diferentes massas de solo e razões solo:solução têm sido realizados com diferentes finalidades.

Por exemplo, é possível por meio deste ensaio determinar o tempo de equilíbrio real. Para isso, o ensaio é repetido para diferentes tempos de contato, até que ocorra uma diferença percentual de concentração final entre dois tempos consecutivos menor do que um limite pré-determinado. Na Figura 4 mostra-se um esquema que ilustra o procedimento do ensaio do tipo *batch* para determinação do tempo de equilíbrio.

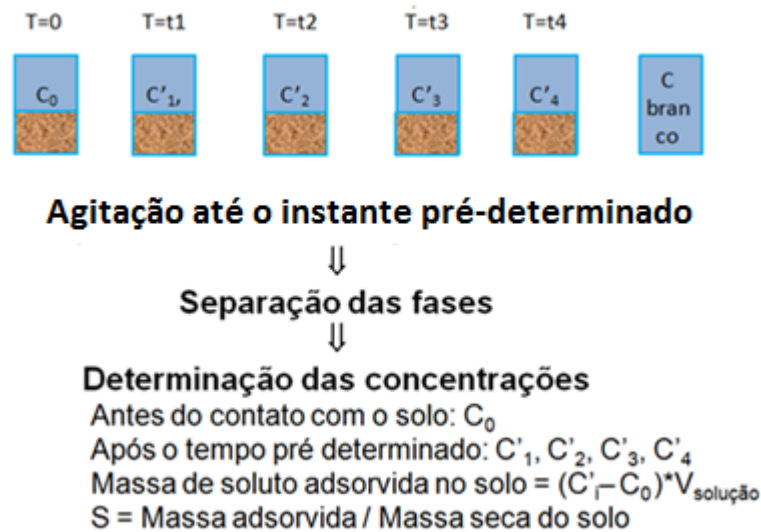


Figura 4 - Esquema ilustrativo do ensaio do tipo batch

4.5.3 Isotermas

As isotermas de adsorção são modelos que buscam prever a quantidade de soluto adsorvida, em função da concentração de equilíbrio da solução. A seguir são expostos três modelos.

$$\text{Linear: } S_e = kC + S_{e,0} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir: } S_e = \frac{Q^0 b C}{1 + bC} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } S_e = K_N C^\varepsilon \quad (3)$$

onde S_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, C é a concentração do soluto na solução em equilíbrio, Q^0 é a quantidade máxima de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, b é uma constante relacionada à entalpia líquida da adsorção, e k , K_N , ε e $S_{e,0}$ são constantes dos modelos (Peters & Shem, 1992).

Quando a constante $S_{e,0}$ é nula, a isoterma linear pode ser expressa por:

$$S_e = K_d \cdot C \quad (4)$$

Onde K_d é o coeficiente de adsorção ou distribuição

De maneira geral, a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio é o parâmetro de interesse nos estudos de adsorção. Desse modo, as isotermas são encontradas em grande escala na bibliografia estudada. De fato, seu estudo é bastante condizente

com a premissa geralmente considerada de que a adsorção é muito rápida, podendo ser considerada instantânea.

4.5.4 Fatores que Influenciam a Adsorção de Metais

A adsorção é governada por processos físicos e reações químicas. Sendo assim, existem várias características do solo que influenciam o processo de adsorção de metais, aumentando ou diminuindo a quantidade retida no solo: o teor de argila, o pH, o teor de matéria orgânica, a presença de óxidos de ferro, alumínio e manganês, a superfície específica e a constituição mineralógica do solo (Alleoni et al., 2005).

Outros atributos relevantes são a capacidade de troca catiônica (CTC) e a força iônica da solução (King, 1998), além da competição entre metais diferentes que compõem a mesma solução.

A seguir, apresenta-se uma breve descrição de como alguns desses atributos afetam o fenômeno de adsorção, bem como alguns resultados de experimentos encontrados na bibliografia estudada, tentando explicar esses efeitos.

pH

O pH é listado como um dos fatores mais importantes na adsorção de metais pelos solos, principalmente por influenciar a própria especiação do metal e atributos diretamente envolvidos com sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos coloides (Pierangeli et al., 2005).

Na Figura 5, é apresentado um compilado de coeficientes de distribuição para adsorção de urânio, obtido a partir de 14 experimentos diferentes (Jenne, 1998). Pode-se notar que, para este elemento a capacidade de adsorção aumenta significativamente para valores de pH entre 3 e 6. Para valores acima de 6, o efeito de qualquer aumento do pH é menos relevante.

Kumar et al. (2010), em estudo de adsorção do cádmio em cascas de arroz, também obtiveram crescimento da quantidade retida no adsorvente para valores de pH entre 3 e 6, sem variação significativa entre valores entre 6 e 9.

Pierangeli et al. (2005) estudaram a adsorção e a dessorção de cádmio em latossolos brasileiros para os valores de pH de 4,5, 5,5 e 6,5. Houve aumento das quantidades de metal retidas pelo solo em cada incremento de uma unidade de pH. Os autores concluíram, ainda, que a magnitude da dessorção não dependia somente do pH, mas também de outras características dos solos.

Linhares et al. (2009) também observaram forte influência do pH na adsorção de cádmio e chumbo, em estudo para solos tropicais altamente intemperizados. Entre os solos investigados pelos autores, aqueles que possuíam o pH mais alto adsorveram mais fortemente os metais, embora a influência de outros fatores como CTC e teores de argila e óxidos de ferro e alumínio também possa ter relevância. O solo com menor valor de pH apresentou os menores valores de adsorção, permitindo que os elementos sejam disponibilizados mais rapidamente.

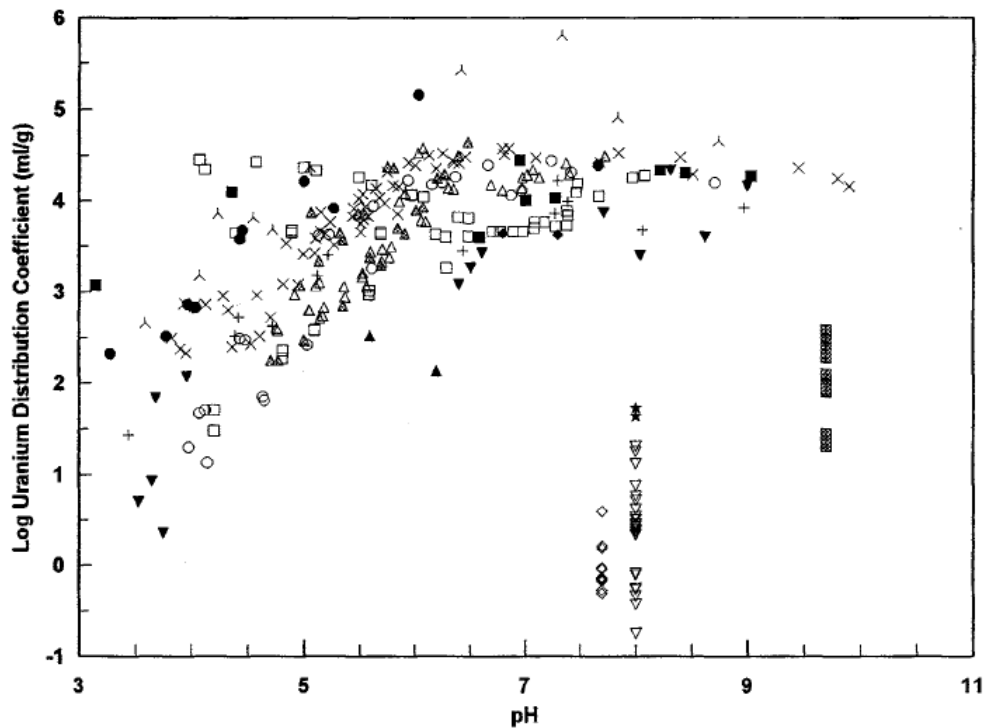
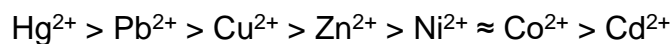


Figura 5 - Efeito do pH na adsorção de urânio (Jenne, 1998)

Competição entre metais

Devido à presença de limitados sítios de adsorção no solo, a contaminação com diferentes metais leva a uma competição por esses escassos sítios. A proporção de sítios ocupados por cada metal depende da afinidade do metal ao sítio, e geralmente segue a ordem de Irving-Williams, apresentada a seguir (Loganathan et al., 2012).



A ordem acima permite concluir que a presença de outros metais apresentará redução mais significativa na adsorção de cádmio que de chumbo.

Moreira & Alleoni (2010) realizaram estudo comparativo entre um sistema não competitivo e um competitivo. No sistema não competitivo, encontraram a sequência de afinidade $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$, condizente com a ordem de Irving-Williams. Para este sistema, os autores apontam as ligações covalentes como principal mecanismo de retenção de metais. Já para o sistema competitivo, a sequência de afinidade encontrada foi $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Os autores apontam que a sequência não se correlaciona com o potencial iônico dos quatro metais, de modo que, em cenários de muita competição, a retenção dos metais não é de natureza eletrostática.

Outros fatores

Na literatura estudada conclui-se que o pH é o fator considerado mais relevante. Porém, outros fatores têm sido também investigados.

Linhares et al. (2009) obtiveram correlação da adsorção de cádmio com a CTC, e também concluíram que a adsorção de chumbo é fortemente influenciada pela presença de óxidos de ferro e alumínio.

Kumar et al. (2010) fizeram alguns experimentos comparativos com o metal cádmio para observar os efeitos de outros fatores, concluindo que:

- Efeito da quantidade de adsorvente: houve aumento na quantidade de cádmio adsorvida com o aumento da quantidade de adsorvente, devido a uma presença de mais sítios de adsorção, por conta do aumento da área superficial. Este efeito foi observado até um certo limite. Após, o aumento da dose de adsorvente (no caso, a casca de arroz), pouco influenciou a retenção de metal no meio.
- Efeito do tempo de contato: os autores observaram uma taxa de adsorção mais rápida no começo, e que foi atingido o equilíbrio com 60 minutos de contato.
- Efeito da concentração inicial: observou-se que a porcentagem de metal retida na casca de arroz foi menor com o aumento da concentração inicial da solução. No entanto, observou-se que a quantidade de metal retida foi maior, por conta de uma maior interação entre o cádmio e o adsorvente.
- Estudo da termodinâmica: os autores estudaram a termodinâmica da reação, concluindo que esta ocorre na natureza de maneira espontânea.

Pierangeli et al. (2005) buscaram correlações da adsorção de cádmio em latossolos brasileiros com a matéria orgânica, área superficial específica (SE), CTC, e teores de caulinita, hematita e argila. Em modelos de previsão da quantidade do metal retida, obtidos por análises de regressão múltipla, no entanto, só conseguiram incluir a CTC, a SE e o teor de argila, exemplificando a dificuldade de correlação com os outros atributos.

Reis et al. (2014) estudaram a adsorção de cádmio em latossolos com vegetação nativa e cultivados. Os autores observaram que a maior retenção do metal ocorreu para os maiores valores de CTC e pH, e para as menores proporções de goethita e hematita (óxidos de ferro).

4.6 Cinética de Adsorção

A cinética da adsorção descreve a velocidade com que ocorre a adsorção de um íon ou molécula na superfície da partícula adsorvente. Essa velocidade, em geral, é decrescente ao longo do tempo. A cinética de adsorção varia de acordo com o tipo e com a estrutura do solo. A seguir, apresentam-se as equações dos modelos propostos para representar a cinética de adsorção em solos não estruturados, como ocorre com as amostras de solo em ensaios de adsorção tipo *batch*.

É importante mencionar que essas equações basearam-se e são aplicadas em ensaios tipo *batch* convencionais, ou seja, de curta duração (geralmente de 24 h).

4.6.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO)

Esse modelo foi desenvolvido por Lagrange em 1898 (apud Vega, 2016) e é expresso pela equação (5):

$$\frac{d qt}{d t} = k1 * (qe - qt) \quad (5)$$

Onde qt é a massa de soluto adsorvida no tempo t [mg]; qe é a massa de soluto adsorvida no equilíbrio [mg]; k1 é o coeficiente de primeira ordem [min⁻¹].

4.6.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO)

Esse modelo foi desenvolvido empiricamente por Ho e McKay em 1999 (apud Vega, 2016) e é expresso pela equação (6):

$$\frac{d qt}{d t} = k2 * (qe - qt)^2 \quad (6)$$

Onde qt é a massa de soluto adsorvida no tempo t [mg]; qe é a massa de soluto adsorvida no equilíbrio [mg]; k2 é o coeficiente de segunda ordem [min⁻¹ mg⁻¹].

4.6.3 Modelo Exponencial

Esse modelo foi desenvolvido por Haerifar e Azizian em 2013 (apud Vega, 2016) e é expresso pela equação (7):

$$\frac{d qt}{d t} = k' * qe * \left(e^{\left(1 - \frac{qt}{qe}\right)} - 1 \right) \quad (7)$$

Onde qt é a massa de soluto adsorvida no tempo t [mg]; qe é a massa de soluto adsorvida no equilíbrio [mg]; k' é o coeficiente exponencial do modelo [min⁻¹].

4.6.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Esse modelo foi desenvolvido por Elovich e Zhabrova em 1939 (apud Vega, 2016) e é expresso pela equação (8):

$$\frac{d qt}{d t} = \alpha * (e^{-\beta * qt}) \quad (8)$$

Onde qt é a massa de soluto adsorvida no tempo t [mg]; α é o coeficiente que descreve a cinética inicial [$\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$] e β é a constante de Elovich e Zhabrova [mg^{-1}].

4.7 Teste de Aderência de Kolmogorov-Smirnov

Testes de aderência são utilizados para testar a concordância entre uma distribuição teórica e uma empírica (MASSEY, 1951). Entre os testes existentes, um dos mais utilizados, dada a sua simplicidade, é o teste de Kolmogorov-Smirnov, criado por Kolmogorov em 1933 e aperfeiçoado por Smirnov em 1939.

Trata-se de um teste baseado na máxima diferença entre uma distribuição empírica e uma teórica, utilizando tabelas que variam com o nível de significância desejado. O nível de significância denota a quantidade de vezes para qual o teste realizado para um determinado tamanho de amostras falhará. Para a presente pesquisa, será utilizado um nível de significância de 0,05.

Assim, simplificada, o teste de Kolmogorov-Smirnov consiste em:

- Realizar os experimentos e anotar os resultados obtidos;
- Escolher a distribuição para a qual se deseja testar a aderência dos valores;
- Calcular para cada valor em uma dada coordenada a diferença simples;
- Dividir a máxima diferença pelo tamanho da amostra N ;
- Comparar o valor obtido com o valor tabelado para o nível de significância desejado;
- Se o valor obtido for menor que o valor tabelado, há aderência entre os dados; caso contrário, não há aderência.

A Tabela 1 apresenta os valores máximos para se considerar que há aderência para diversos níveis de significância.

Tabela 1 - Valores máximos para se considerar a aderência (Massey, 1951)

Tamanho da amostra (<i>N</i>)	Nível de significância (α)				
	0.20	0.15	0.10	0.05	0.01
1	0.900	0.925	0.950	0.975	0.995
2	0.684	0.726	0.776	0.842	0.929
3	0.565	0.597	0.642	0.708	0.828
4	0.494	0.525	0.564	0.624	0.733
5	0.446	0.474	0.510	0.565	0.669
6	0.410	0.436	0.470	0.521	0.618
7	0.381	0.405	0.438	0.486	0.577
8	0.358	0.381	0.411	0.457	0.543
9	0.339	0.360	0.388	0.432	0.514
10	0.322	0.342	0.368	0.410	0.490
11	0.307	0.326	0.352	0.391	0.468
12	0.295	0.313	0.338	0.375	0.450
13	0.284	0.302	0.325	0.361	0.433
14	0.274	0.292	0.314	0.349	0.418
15	0.266	0.283	0.304	0.338	0.404
16	0.258	0.274	0.295	0.328	0.392
17	0.250	0.266	0.286	0.318	0.381
18	0.244	0.259	0.278	0.309	0.371
19	0.237	0.252	0.272	0.301	0.363
20	0.231	0.246	0.264	0.294	0.356
25	0.21	0.22	0.24	0.27	0.32
30	0.19	0.20	0.22	0.24	0.29
35	0.18	0.19	0.21	0.23	0.27
maior que 35	1.07	1.14	1.22	1.36	1.63
	\sqrt{N}	\sqrt{N}	\sqrt{N}	\sqrt{N}	\sqrt{N}

4.8 Obras de proteção ambiental

As obras de proteção ambiental, de maneira geral, têm por finalidade a prevenção de contaminações e outros danos ao meio ambiente, de modo a se evitar a poluição dos solos, das águas superficiais e subterrâneas, e do ar.

4.8.1 Revestimento de fundo de aterros de resíduos

Um exemplo de obra de proteção ambiental em que o fenômeno da adsorção possui significância é o sistema de revestimento de fundo de locais de disposição de resíduos sólidos, líquidos ou semissólidos. Esse tipo de obra é bastante utilizado em aterros sanitários e obrigatório em aterros sanitários de grande porte, com o objetivo de evitar a infiltração no subsolo de poluentes presentes no lixiviado produzido na massa de resíduos e a contaminação de solos e lençol freático no local, além de seu espalhamento para outras áreas.

A obra consiste, do topo para a base, de uma camada de drenagem de lixiviado de material granular com um tubo coletor perfurado em cota mais baixa (de forma que o poluente escoe para o mesmo), opcionalmente coberta por geotêxtil para filtração e separação da massa de resíduos; de uma geomembrana, que tem função impermeabilizante, coberta por geotêxtil não tecido como proteção; e por último, encontra-se uma camada de solo compactado de permeabilidade muito baixa para prover uma base lisa e resistente para a colocação da geomembrana, além de dificultar o fluxo de lixiviado e reter os poluentes por adsorção caso a membrana sofra algum dano ou haja alguma falha. A Figura 6 mostra uma imagem ilustrativa geral da obra.

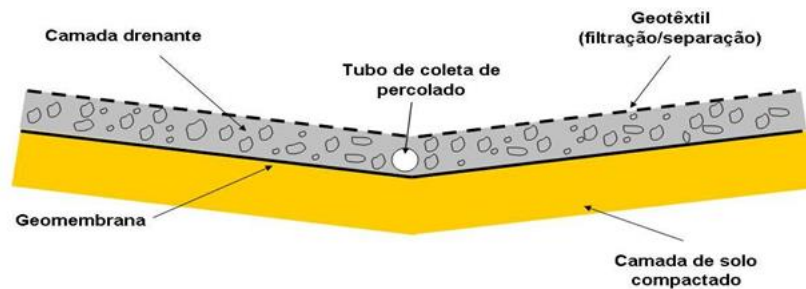


Figura 6 – Esquema ilustrativo do sistema de revestimento de fundo de aterros sanitários (Ferrari, 2005)

Uma variante bastante utilizada da obra anterior é a impermeabilização dupla com dreno-testemunho. Essa obra apresenta a mesma disposição de camadas, porém duplicada. Por conta desta redundância, garante-se maior proteção do solo e, se houver alguma falha no primeiro sistema de drenagem, será observado o funcionamento do segundo dreno, o que não deveria acontecer no funcionamento normal do sistema. Assim, o segundo dreno é chamado dreno-testemunho. Esta variante é utilizada principalmente em aterros de classe 1, para resíduos perigosos. A Figura 7 apresenta uma imagem ilustrativa dessa obra.

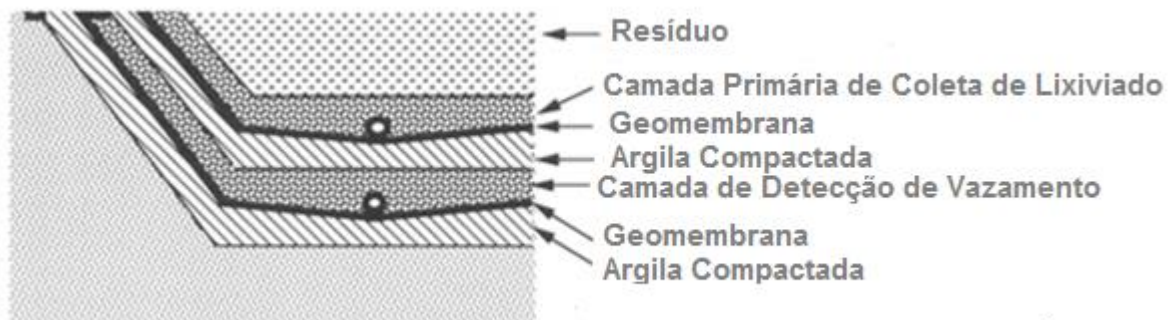


Figura 7 - Impermeabilização dupla com dreno testemunho (Daniel, 1993)

A camada de solo compactado (CCL - *Compacted Clay Liner*) presente na Figura 6 e na Figura 7 pode ser total ou parcialmente substituída por geocomposto bentonítico.

Na Figura 8 está apresentado um esquema do revestimento de fundo geralmente utilizado no Estado de São Paulo para aterros sanitários.

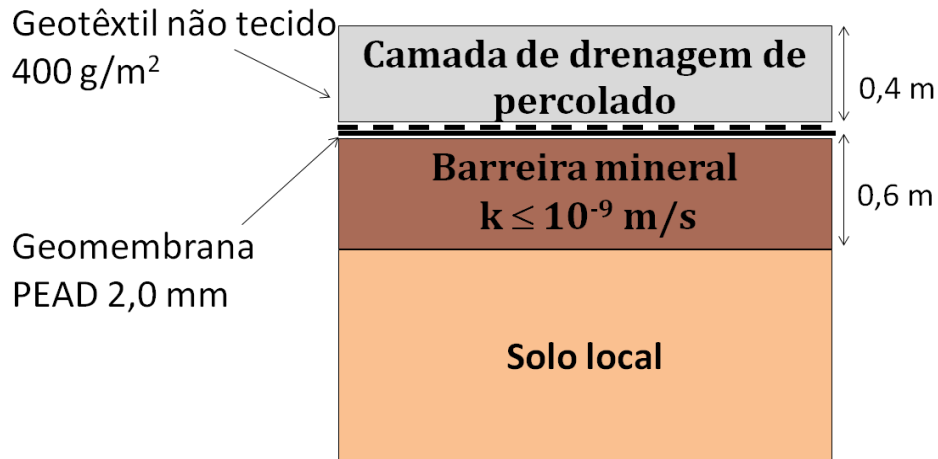


Figura 8 - Esquema ilustrativo do revestimento de fundo utilizado no Estado de São Paulo.

Em aterros sanitários de pequeno porte de pequenos municípios, a camada de solo compactado pode ser o único elemento impermeabilizante do revestimento de fundo e ainda assim pode estar garantida a proteção ao subsolo e água subterrânea, desde que o lençol freático não seja raso e o solo de fundação seja pouco permeável e/ou tenha alta capacidade de adsorção. Essa possibilidade bem sendo investigada em diversas Universidades brasileiras.

4.8.2 Canteiros de Chuva

Canteiros de Chuva são depressões rasas em que são plantadas árvores ou arbustos e cobertas por uma camada de cascas de plantas ou uma capa de solo. Eles permitem a infiltração da água da chuva no solo, a recarga de aquíferos e a o amortecimento das vazões de pico, tendo assim, efeitos positivos para a macrodrenagem. Além disso, eles promovem tratamento dos contaminantes, resultantes principalmente de poluição difusa, por meio dos processos como adsorção, decomposição, troca de íons e volatilização (Prince George's County, 1993 apud Dietz e Clausen, 2005). Essas depressões são parcialmente preenchidas com uma mistura de adubo, areia e solo (Morgan, Gulliver e Hozalski, 2011).

Podem ser utilizados para a coleta de águas pluviais advindas de calhas de telhados, de pavimentos, de praças, ou que incidem diretamente sobre eles. Ainda, por conta da infiltração, evitam problemas de água parada, especialmente relevantes no Brasil, onde existem muitos casos de dengue.

A água coletada e transportada para o *Canteiro de Chuva* infiltra na camada de adubo, solo e areia, ocorrendo o tratamento de seus poluentes pela adsorção no meio ao

longo da percolação. Essa água tratada pode infiltrar no lençol freático, sem causar impactos ambientais.

Na Figura 9, apresenta-se um perfil esquemático de um *Canteiro de Chuva* típico, mas, como se trata de um experimento, a água tratada é recolhida por uma calha ou tubulação de saída através da qual ela escoará para controle de vazão e concentrações de poluentes.

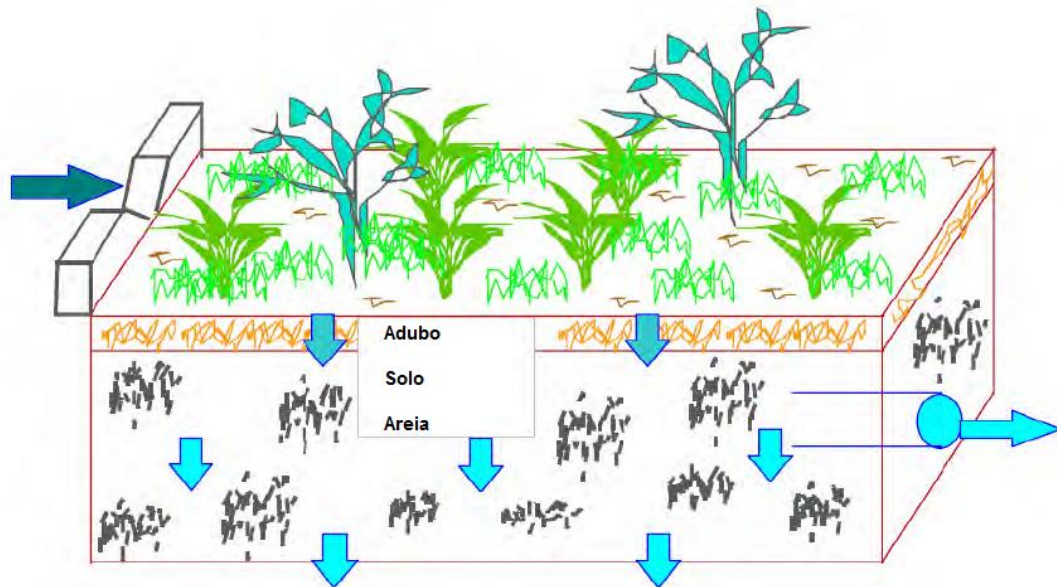


Figura 9 - Corte típico de um Canteiro de Chuva (Morgan, Gulliver e Hozalski, 2011)

Dietz & Clausen (2005) conseguiram reter a chuva acumulada em uma área de 106,8 m² com dois jardins de dimensões 2,74 m por 3,35 m. Os primeiros 2,54 cm de chuva coletada infiltram no *Canteiro de Chuva*, e chuvas excedentes acumulariam sobre o *Canteiro de Chuva* e escoariam superficialmente. Portanto, o topo da obra foi locada 15,24 cm abaixo do nível de terreno natural para permitir a acumulação desse excedente. O dimensionamento proposto pelos autores foi realizado em função da quantidade de água de chuva, não da retenção de poluentes.

A velocidade de percolação adotada foi a mesma recomendada pelo manual de biorretenção de Prince George's County (2002), de 3,8 cm/h. Foram obtidos bons resultados de amortecimento, mas não se conseguiu estimar a retenção de metais no *Canteiro de Chuva*.

4.9 Obras de remediação ambiental

As obras de remediação ambiental visam a recuperação de solos e águas subterrâneas já contaminadas, para redução ou total mitigação dos impactos ambientais negativos causados por essa contaminação.

Um exemplo de obra de remediação ambiental é o confinamento geotécnico, segundo o qual se isola totalmente a área para posterior tratamento, por meio de coberturas e barreiras verticais, e eventualmente também por revestimentos de fundo.

Uma maneira de se fazer este isolamento é por paredes verticais impermeáveis (*cutoff walls* ou paredes diafragma), chegando até uma camada impermeável do solo, formando uma espécie de “caixa” impermeável ao redor da área a ser isolada, como pode ser observado na Figura 10.

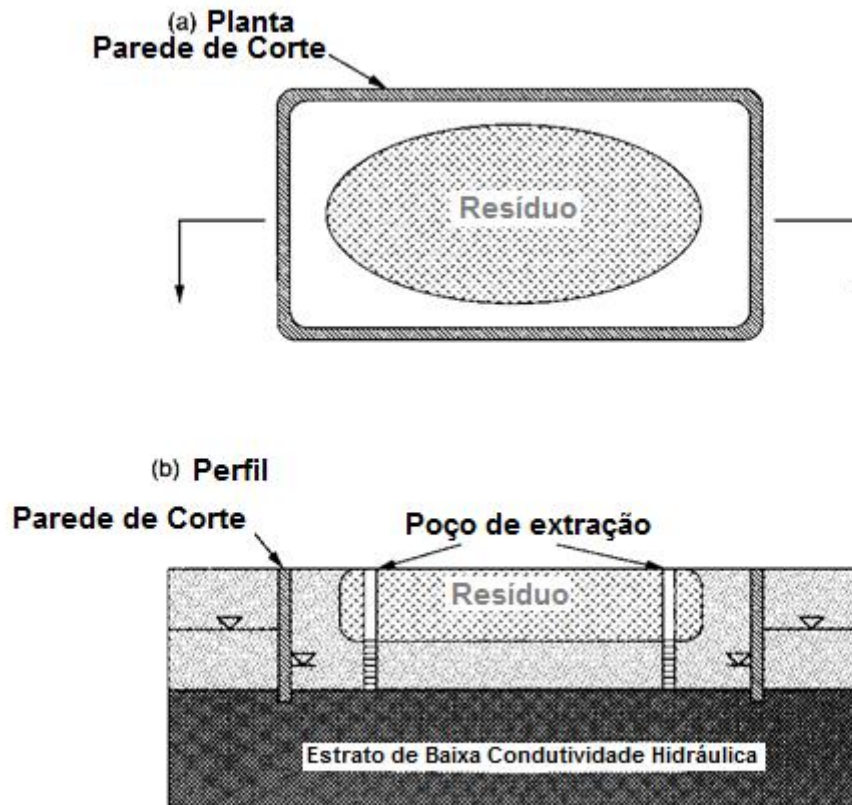


Figura 10 – Confinamento geotécnico por paredes verticais impermeabilizantes (Shackelford e Manassero, 1998)

Outra opção usual é a escavação de trincheiras ao redor da área, combinada com o preenchimento com solo-cimento, solo-bentonita, concreto, polímeros, entre outros, como observado na Figura 11. Observa-se que esta opção, embora mais barata, é limitada pelo alcance dos equipamentos utilizados.

Outras opções para o confinamento lateral de áreas contaminadas são cortinas de estacas-prancha, colunas de *jet grouting* e painéis verticais de geomembranas, soluções em que o solo não é utilizado diretamente como material de construção do sistema de confinamento.

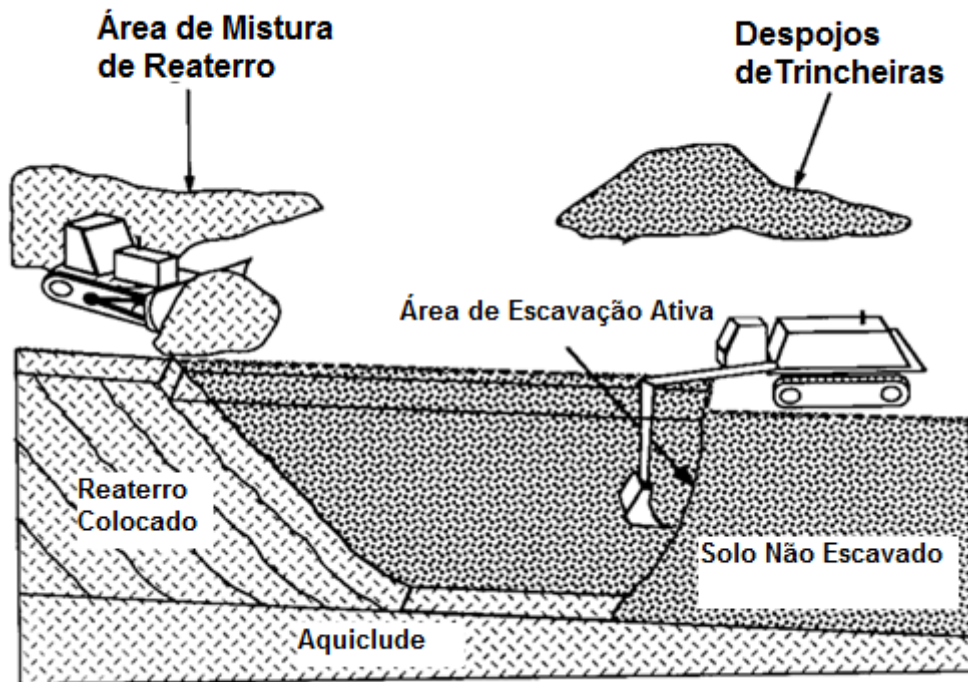


Figura 11 - Confinamento geotécnico por trincheiras (Daniel, 1993)

Enquanto as barreiras verticais impermeáveis têm o propósito de confinar os poluentes na área contaminada para posterior tratamento, as barreiras verticais reativas, alternativa de remediação, têm o objetivo de tratar passivamente as águas contaminadas. O princípio de funcionamento de uma barreira reativa é relativamente simples: trata-se da inserção de uma parede de material reativo permeável dentro do aquífero, que será atravessada pela água contaminada, tratando-a. A água move-se por efeito do gradiente natural, ou seja, nesta alternativa não há necessidade de bombeamento.

O material de preenchimento deve ser permeável, para garantir a percolação da água subterrânea contaminada através da barreira, e reativo, para promover a descontaminação da água ao atravessar a barreira. Embora as primeiras barreiras reativas tenham sido construído com ferro granular de zero valência para redução de organoclorados, atualmente utilizam-se outros materiais e mecanismos, assim como se tratam outros poluentes. Os processos físicos-químicos que ocorrem dentro da barreira podem levar à degradação, imobilização ou adsorção do contaminante.

Para o projeto de barreiras reativas que utilizam o mecanismo da adsorção do contaminante e dimensionamento da espessura mínima necessária para o tratamento, é imprescindível o conhecimento da cinética de adsorção do poluente no material de preenchimento.

5 MÉTODOS

5.1 Caracterização Geotécnica do Solo

As características e propriedades geotécnicas do solo investigado, apresentadas na Tabela 2, foram obtidas em Hemsí (2001) e Vega (2016). Trata-se de um solo laterítico argiloso de diabásio, coletado no Instituto Agronômico de Campinas, que vem sendo estudado há muitos anos no Laboratório de Mecânica de Solos Milton Vargas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMS-EPUSP).

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de caracterização e propriedades geotécnicas (HEMSI, 2001; VEGA, 2016).

Propriedade ou Característica	Hemsí (2001)	Vega (2016)	
Distribuição granulométrica (em massa)	Pedregulho (%)	0	0
	Areia grossa (%)	0	0
	Areia média (%)	6	6
	Areia fina (%)	15	16
	Silte (%)	30	34
	Argila (%)	49	44
Peso específico dos grãos, γ_s (g/cm ³)	2,90	2,96	
Limite de liquidez, LL (%)	45	43	
Limite de plasticidade, LP (%)	30	30	
Índice de plasticidade, IP (%)	15	13	
Classificação USSC	ML	ML	
Atividade de Skempton, A	0,31	0,30	
Teor de umidade ótimo (%)	26,3	26,0	
Peso específico seco máximo (kN/m ³)	15,7	15,9	
Condutividade hidráulica no ponto ótimo da energia normal (m/s)	1x10 ⁻⁹ a 6x10 ⁻⁹	-	
Teor de matéria orgânica (%)	10,7 a 15,1	-	

USSC – *Unified System of Soil Classification*

A curva granulométrica obtida pelos dois autores teve uma diferença máxima de 7% como se apresenta na Figura 12.

Para o teor de matéria orgânica do solo, Vega (2016) aponta que o resultado apresentado por Hemsí (2001), obtido em estufa a 440 °C, é incongruente com a inspeção visual do solo. Gabas (2005) obteve teor de matéria orgânica de 2,5% para o mesmo solo pelo método de Walkley-Black (CAES, 2006), considerado mais adequado para determinar o teor de matéria orgânica de solos.

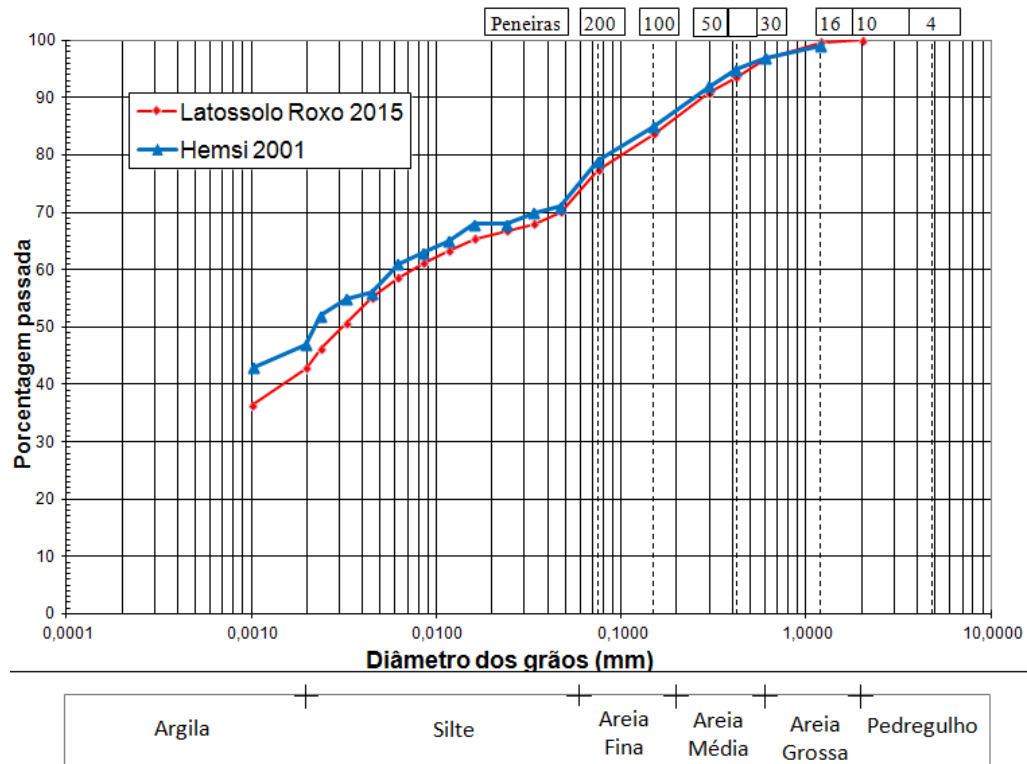


Figura 12 - Curva de distribuição granulométrica do solo de estudo (Hemsi, 2001; Vega, 2016)

5.2 Soluções Analíticas das Equações de Cinética de Adsorção

Como se pode observar no item 4.6, os modelos de cinética de adsorção em solos são em sua totalidade equações diferenciais. Para atingir o objetivo de encontrar parâmetros que ajustem os dados experimentais aos modelos, houve a necessidade de encontrar soluções para essas equações diferenciais. Para isso, utilizou-se o *software* Wolfram Mathematica. Trata-se de um *software* comercial, assim foi necessário obter licença estudantil para utilização do programa.

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizaram-se os comandos do Mathematica (Wolfram Research, 2015):

- *DSolve[]* = Função utilizada para resolver as equações diferenciais dos modelos;
- *NonLinearModelFit[]* = Função utilizada para ajustar os dados obtidos em laboratório a uma curva condizente com o modelo adotado;
- *ReadList[]* = Função utilizada para ler os dados obtidos em laboratório;
- *Show[]* = Função utilizada para mostrar dois gráficos na mesma imagem;
- *Plot[]* = Função utilizada para plotar o resultado das equações diferenciais;
- *ListPlot[]* = Função utilizada para plotar os resultados de laboratório.

Utilizando a função *DSolve[]*, resolveram-se as equações diferenciais dos modelos com a condição de $qt[0]=0$, ou seja, não há adsorção no início da análise.

5.3 Levantamento de Dados

Os dados para ajuste dos modelos de cinética de adsorção foram retirados da bibliografia estudada e complementados com dados obtidos por ensaios realizados no âmbito deste trabalho.

Utilizaram-se dados de ensaios de adsorção tipo *batch* de cádmio e chumbo em um solo laterítico argiloso (VEGA, 2016).

Vega (2016) realizou três séries de ensaios com soluções monometálicas de cádmio e chumbo nas concentrações de 2 mg/L e 200 mg/L (2 repetições), com leituras para 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 2 horas, 4 horas, 8 horas e 24 horas de contato entre a solução e o solo. Para cada tempo de contato foram ensaiadas triplicatas e cada série também contou com um ensaio “branco” (controle). Os dados utilizados encontram-se anexos.

Foram feitos ajustes de todos os modelos para cada série de dados individualmente, em termos de massa adsorvida de soluto em função do tempo de contato entre solução e solo. A equação (9) explicita o cálculo da massa de soluto adsorvida (q_t) a partir dos dados experimentais.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f) * V}{1000} \quad (9)$$

Onde C_0 é a concentração da solução utilizada no ensaio tipo *batch*, C_f é a concentração do filtrado após o tempo pré-determinado do ensaio (tempo de contato entre solução e solo) e V é o volume de solução.

Em uma etapa posterior, Vega (2016) estendeu a segunda série de 200 mg/L para tempos mais longos, de até 6 meses. Esses resultados foram complementados por ensaios realizados pelos autores.

5.4 Ajuste das Soluções Analíticas a Ensaios Tipo *Batch* Convencionais (de Curta Duração)

5.4.1 Ajustes das Equações aos Dados pelo *Mathematica*

Os ajustes de cada modelo para os dados obtidos em laboratório foram feitos com a função *NonLinearFit[]* do *Mathematica*. Para os modelos PFO, PSO e Exponencial, que possuem como parâmetro a massa de soluto adsorvida no equilíbrio (q_e) e um parâmetro de forma (k_1 , k_2 e k' , respectivamente), utilizaram-se as condições de contorno $q_e > 0$ (justificada pelo fato de que não é possível haver uma concentração de solutos negativa) e parâmetro de forma de cada modelo > 0 (justificada pelo fato de que um parâmetro negativo mudaria a forma das equações). Nos ajustes do modelo Elovich e Zhabrova utilizou-se a mesma função do *Mathematica*, porém não foram impostas limitações para os seus parâmetros (α e β).

A função utilizada busca, por meio de iterações, parâmetros que fazem a função se ajustar à lista de pontos (q_e , t) fornecida, de forma a minimizar o erro entre o ponto e o valor da função no tempo analisado.

Explicita-se a seguir um roteiro do procedimento feito, para cada modelo e série de dados.

- Listagem dos dados experimentais em duas colunas, uma com os tempos de contato e a outra com a massa adsorvida nos tempos respectivos (obtida pelos ensaios tipo *batch*);
- Definição da função q_t do modelo, com as variáveis e os parâmetros de cada modelo;
- Leitura dos dados em uma variável utilizando a função *ReadList[]* do *Mathematica*;
- Definição da função que mais se adéqua aos dados obtidos em laboratório com os parâmetros de cada modelo utilizando a função *NonLinearFit[]*;
- Definição do gráfico resultante da função obtida com os dados de laboratório;
- Cálculo do erro total obtido para o ajuste utilizando a expressão do item 5.4.3.

5.4.2 Ajustes das equações aos dados pela ferramenta Solver do Excel

Os ajustes dos parâmetros das equações aos dados experimentais utilizando o *Excel* foram feitos de maneira semelhante ao procedimento utilizado para o *Mathematica*.

Os modelos PFO, PSO e Exponencial, de maneira geral, possuem dois parâmetros a serem ajustados. O primeiro é a massa de soluto adsorvida no equilíbrio (q_e), enquanto o segundo é um parâmetro específico do modelo (k_1 , k_2 e k' , respectivamente). Foram utilizadas duas abordagens para o ajuste de cada modelo.

A primeira abordagem consiste em buscar os dois parâmetros que minimizem o erro, sem restrições. Na segunda abordagem, admite-se que em 24 horas (último tempo medido) a adsorção já chegou ao equilíbrio, e desse modo o valor de q_e é imposto como a média dos valores das triplicatas para este tempo. Assim, o único parâmetro procurado é a constante do modelo.

Escolheu-se usar estas duas abordagens com a finalidade de se avaliar a influência de uma boa previsão do valor de massa adsorvida no equilíbrio para a qualidade dos ajustes. Nos ajustes do modelo Elovich e Zhabrova, a única abordagem utilizada foi a de buscar os dois parâmetros (α e β) que minimizem o erro.

Explicita-se a seguir um roteiro do procedimento feito, para cada modelo e série de dados.

- Listagem dos dados experimentais em duas colunas, uma com os tempos de contato e a outra com as respectivas massas adsorvidas (obtidas pelos ensaios tipo *batch*)
- Inserção de duas células para os parâmetros do modelo específico, cuja determinação é o objetivo do ajuste (por exemplo, para o modelo PFO, os parâmetros são q_e e k_1)
- Primeira estimativa de valores para os parâmetros
- Terceira coluna onde, para cada um dos tempos dos dados experimentais, são calculados os valores de massa adsorvida, segundo a solução obtida para o modelo em questão (um exemplo de planilha usada para os cálculos pode ser visto na Figura 13)
- Implantação do cálculo do erro, cuja expressão pode ser vista no item 5.4.3

- Utilização da ferramenta *Solver*, cujo objetivo é minimizar o erro, alterando os parâmetros desejados (células variáveis). A Figura 14 ilustra a janela aberta para a utilização do *Solver*. Não foram utilizadas restrições específicas.

PSO - sem impor o valor de qe							
k2	qe (mg)	Erro=raiz(DIF ²)/raiz(qlab ²)			$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$		
0,039	4,583	0,29297					
t (min)	Amostra	qt (lab) (mg)	qt (calculado) (mg)	DIF (qlab - qcalc)	DIF ²	qlab ²	
5	Cd-1	2,99	2,173944402	0,81	0,66	8,93	
5	Cd-2	3,77	2,173944402	1,59	2,54	14,19	
5	Cd-3	2,92	2,173944402	0,75	0,56	8,53	
10	Cd-4	0,08	2,949098391	-2,87	8,25	0,01	
10	Cd-5	1,87	2,949098391	-1,08	1,17	3,49	
10	Cd-6	4,04	2,949098391	1,09	1,20	16,35	
15	Cd-7	3,36	3,346894282	0,02	0,00	11,31	
15	Cd-8	5,56	3,346894282	2,21	4,89	30,90	
15	Cd-9	2,91	3,346894282	-0,43	0,19	8,49	
30	Cd-10	2,00	3,868737847	-1,87	3,51	3,98	
30	Cd-11	3,07	3,868737847	-0,80	0,64	9,42	
30	Cd-12	2,43	3,868737847	-1,44	2,08	5,90	
120	Cd-13	4,02	4,381054212	-0,37	0,13	16,13	
120	Cd-14	5,62	4,381054212	1,24	1,54	31,61	
120	Cd-15	4,64	4,381054212	0,26	0,07	21,51	
240	Cd-16	4,53	4,479929755	0,05	0,00	20,49	
240	Cd-17	5,75	4,479929755	1,27	1,61	33,07	
240	Cd-18	3,74	4,479929755	-0,74	0,54	14,02	
480	Cd-19	3,11	4,531060262	-1,42	2,01	9,68	
480	Cd-20	4,68	4,531060262	0,15	0,02	21,87	
480	Cd-21	4,99	4,531060262	0,46	0,21	24,91	
1440	Cd-22	5,10	4,565800643	0,53	0,28	25,97	
1440	Cd-23	4,39	4,565800643	-0,18	0,03	19,23	
1440	Cd-24	5,88	4,565800643	1,31	1,73	34,57	
	Média	3,81		Soma	33,87	394,57	
				Raiz	5,82	19,86	

Figura 13 - Exemplo de planilha usada para os ajustes

5.4.3 Erro

Os ajustes no *Excel* e *Mathematica* foram feitos de maneira a se minimizar o valor do erro, calculado a partir da equação (10) (Nascentes, 2003):

$$Erro = \frac{\|\{DIF\}\|}{\|\{q_{t,lab}\}\|} \quad (10)$$

Onde $\|\{X\}\|$ indica a norma de um vetor X, $\{DIF\}$ é o chamado vetor diferença, definido por $\{DIF\} = \{q_{t,lab}\} - \{q_{t,calc}\}$, em que $\{q_{t,lab}\}$ e $\{q_{t,calc}\}$ são os vetores que contêm os valores das massas de soluto adsorvidas ao longo do tempo medidas em laboratório e calculadas usando os modelos, respectivamente.

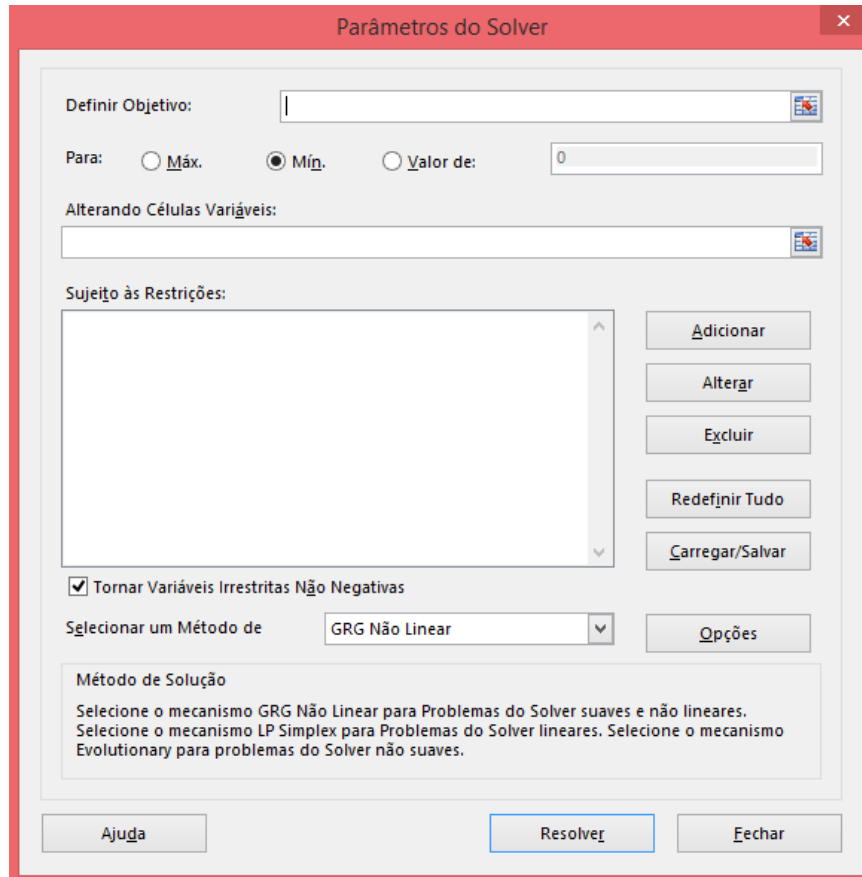


Figura 14 - Ferramenta Solver, do Excel

5.4.4 Teste de Kolmogorov-Smirnov no *Mathematica*

Os testes foram realizados com auxílio do *software Mathematica* de duas maneiras. Inicialmente realizou-se o teste de forma manual, comparando as diferenças simples divididas pelo número de amostras e verificando se o valor obtido seria menor que os valores críticos apresentados na Tabela 1. A segunda abordagem foi realizada utilizando a função *KolmogorovSmirnovTest[]* do *Mathematica*, obtendo-se o valor da probabilidade de significância *p-value* e a propriedade *ShortTestConclusion*, que apresenta a conclusão de se a hipótese deve ser rejeitada ou não.

5.5 Estudo de Modelo de Cinética de Adsorção para Ensaios de Longa Duração

A influência do tempo de contato na adsorção de metais por solos tropicais em ensaios mais longos já havia sido reportada por Boscov (2011) e motivou a pesquisa do mestrado do aluno Bernardo José Jiménez Vega.

No âmbito desse mestrado foram realizados ensaios de adsorção tipo *batch* de longa duração paralelamente a este trabalho. Os resultados indicaram a proposição de um novo modelo de cinética, segundo a equação (11).

$$\frac{dq_t}{dt} = qe * At^{-B} \quad (11)$$

onde A e B são parâmetros do modelo de longa duração, q_t é expresso em mg/g, e t é expresso em minutos.

5.6 Solução Analítica da Equação de Cinética de Adsorção para Ensaios de Longa Duração

A solução analítica da equação (11), obtida por integração, está expressa na equação (12).

$$q_t = q_e * \frac{A}{1 - B} t^{(1-B)} \quad (12)$$

5.7 Realização de Ensaios de Adsorção Tipo *Batch*

Foram realizados ensaios tipo *batch* para complementar os dados de Vega (2016) de longa duração. Os experimentos foram realizados no LMS-EPUSP, durante os meses de julho, agosto e setembro de 2016.

Os ensaios foram baseados na norma D4646-03 da ASTM, com a ressalva de que os experimentos foram realizados por tempos mais longos do que 24 h, justamente para determinar o tempo de equilíbrio.

Amostras de 20 g de solo foram colocadas em contato com 80 mL de soluções monometálicas de cádmio e chumbo em frascos de polietileno. As suspensões foram armazenadas em uma sala com clima controlado por tempo pré-determinado e a seguir foram filtradas.

Os ensaios para cada metal, concentração e tempo de contato foram realizados em triplicatas. Preparou-se um frasco adicional com cada solução poluente, porém sem a presença do solo, denominado ensaio “branco” ou controle. As amostras “brancas” passaram por todos os processos, porém sem o solo, para verificar se ocorre diminuição da concentração de poluente por adsorção no próprio frasco, no papel filtro ou por algum outro fator externo.

Inicialmente, coletavam-se amostras do solo armazenado no LMS-EPUSP, seco ao ar, para determinação de umidade, de modo a calcular a massa de solo correspondente a 20 g de solo seco. Vale notar que, apesar das condições bem controladas do laboratório, havia pequenas variações na umidade ao longo dos dias, portanto, esta operação era repetida em cada dia de preparo de amostras.

Em seguida, coletava-se a massa de solo calculada, realizando-se a pesagem por meio de balança analítica, com precisão de 0,0001 g (Figura 15). A amostra de solo era colocada em um frasco de PEAD (polietileno de alta densidade) de 100 mL de capacidade.

Coletava-se também uma massa pré-determinada de sal do metal para preparar a solução de partida, de modo a se obter a concentração desejada (200 ou 2000 mg/L). Para isso, fazia-se uso da mesma balança analítica, além de se considerar a porcentagem em massa do metal em cada sal utilizado. Foram utilizados os sais nitrato de cádmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

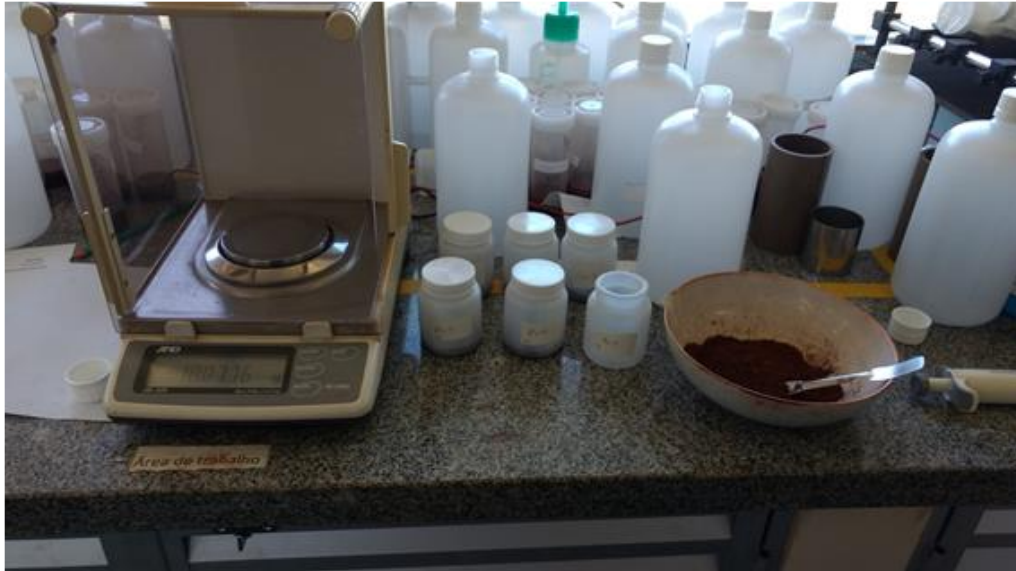


Figura 15 - Balança analítica

A massa de metal era então colocada num frasco de 1 L. Adicionava-se um litro de água deionizada, medida em um balão volumétrico. O frasco era agitado por alguns segundos para homogeneização da solução. Em seguida, tomavam-se 80 mL da solução, que eram misturados com o solo. Vale notar que os volumes eram rigorosamente controlados, por meio de uma micropipeta graduada, mostrada na Figura 16. Uma vez preparada a solução, eram retiradas amostras para verificação da concentração de partida.



Figura 16 - Micropipeta graduada

Após a passagem dos tempos de contato pré-determinados entre solo e solução, realizava-se a filtração, conforme aparato ilustrado na Figura 17. Essa operação exigiu um cuidado adicional de tentar verter para o filtro apenas a solução, com o mínimo possível de solo. Isso se deve ao fato de que a passagem pelo papel filtro leva algum tempo, e quaisquer partículas de solo ali presentes continuariam adsorvendo o metal, gerando erros. Assim, buscou-se minimizar o quanto possível estes erros.



Figura 17 - Aparato de filtração

As concentrações de cádmio e chumbo nas soluções de partida, nas soluções filtradas após contato com o solo e nas amostras dos ensaios brancos foram determinadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por meio de espectrometria óptica de emissão atômica, conforme explicado em Vega (2016).

Foram realizados ensaios com Cd e Pb de concentração 200 mg/L, nos tempos de 1 h, 16 h, 2 dias e 1 mês; e de concentração 2000 mg/L, com tempos de 15 min e 1 h.

5.8 Ajuste da Solução Analítica do Modelo de Cinética de Longa Duração a Ensaios Tipo *Batch*

Foi feito o ajuste da solução analítica do modelo de cinética de longa duração para dados dos ensaios de adsorção tipo *batch* de longa duração, obtidos por Vega (2016) e complementados neste trabalho.

Utilizaram-se os *softwares Mathematica e Excel*, seguindo os mesmos procedimentos indicados no item 5.4.

Além do modelo de cinética de longa duração, também foram feitas análises dos modelos de curta duração (apresentados no item 4.6), para comparação dos resultados destes modelos para dados de curto e longo prazo.

5.9 Aplicações a Projetos de Engenharia – Canteiros de Chuva

Canteiros de Chuva podem ser muito úteis em São Paulo para tratar o Cd e Pb, advindos da poluição difusa, gerada pela lavagem de carros, desgaste de pastilhas de freio e material particulado, carregados pela água de chuva para a microdrenagem.

Para o dimensionamento do Canteiro de Chuva, são apresentadas inicialmente algumas considerações usadas:

- A permeabilidade adotada foi de 12,6 cm/h, mesmo valor obtido no experimento de Dietz e Clausen (2005). Este valor equivale a $3,5 \cdot 10^{-5}$ m/s;
- Foi adotada uma profundidade (d) igual a 0,6 m;
- Como simplificação, foi considerado para o cálculo da velocidade de percolação, dada pela expressão $v = k \cdot i$, que i é unitário. Desse modo, a velocidade de percolação (v) no solo é considerada como a própria constante de permeabilidade;
- É considerada uma precipitação anual (p) de 1500 mm em um ano, condizente com dados da cidade de São Paulo (Rocha et al., 2002);
- A área de coleta (A) das águas pluviais será considerada como 100 m²;
- A concentração de cádmio (C) na chuva será 6,57 µg/L, maior valor encontrado na literatura para águas pluviais (Dornellas et al., 2008);
- Para previsão da massa adsorvida ao longo do tempo, será utilizada a equação(12), ajustada para os dados da série de longa duração de cádmio, onde foram obtidos os parâmetros A e B.

O tempo de percolação na água no solo será dado pela equação (13):

$$t = \frac{d}{v} \quad (13)$$

com v em m/s, e d em m.

Com o tempo calculado na equação (13), obtém-se por meio da equação (12) a massa de metal adsorvida em função da massa de solo, ou seja, q_t , em mg/g.

A massa de metal na chuva, em um ano, será dada pela equação (14):

$$m = p \cdot A \cdot C \quad (14)$$

com p em mm, A em m² e C em mg/L, e a massa em mg.

Com a massa calculada, pode-se estimar a massa de solo necessária para adsorver todo o metal em um ano. Com base nessa massa, pode-se proceder a um dimensionamento da área necessária do Canteiro de Chuva para a retenção dos contaminantes.

Foi dimensionado também um Canteiro de Chuva para adsorver um afluente com concentração de 200 mg/L, valor da solução estudada nos ensaios batch de longa duração. Esta concentração está muito acima dos valores esperados para as águas pluviais e estaria mais próxima de valores encontrados em efluentes industriais e amostras de água coletadas em áreas muito contaminadas.

A ideia neste caso foi fazer uma análise preliminar da viabilidade de utilizar uma solução semelhante aos Canteiros de Chuva para tratamento passivo de efluentes industriais e águas contaminadas. Neste caso, as paredes da vala deveriam ser impermeabilizadas para garantir o fluxo vertical sem possibilidade de infiltração lateral no subsolo.

Outra possibilidade seria fazer dimensionamento semelhante para leito de tratamento construído com o mesmo material do Canteiro de Chuva. Neste caso, o fluxo unidimensional seria subhorizontal e o gradiente hidráulico, conseqüentemente, menor.

6 RESULTADOS

6.1 Soluções das Equações dos Modelos de Cinética de Adsorção

6.1.1 Modelo de Pseudo-primeira Ordem (PFO)

A equação do modelo PFO pode ser vista no item 4.6.1. A solução dessa equação, obtida com a função *DSolve[]* do *Mathematica* e com a condição de que no tempo inicial não há adsorção (ou seja, $qt(0)=0$), é:

$$qt(t) = e^{-k_1 t} * (-1 + e^{k_1 t}) * q_e \quad (15)$$

6.1.2 Modelo de Pseudo-segunda Ordem (PSO)

A equação do modelo PSO pode ser vista no item 4.6.2. A solução dessa equação, obtida com a função *DSolve[]* do *Mathematica* e com a condição de que no tempo inicial não há adsorção (ou seja, $qt(0)=0$), é:

$$qt(t) = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t} \quad (16)$$

6.1.3 Modelo Exponencial

A equação do modelo Exponencial pode ser vista no item 4.6.3. A solução dessa equação, obtida com a função *DSolve[]* do *Mathematica* e com a condição de que no tempo inicial não há adsorção (ou seja, $qt(0)=0$), é:

$$qt(t) = \ln(e - (-1 + e) * e^{-k_1 t}) * q_e \quad (17)$$

6.1.4 Modelo Elovich e Zhabrova

A equação do modelo Elovich e Zhabrova pode ser vista no item 4.6.4. A solução dessa equação, obtida com a função *DSolve[]* do *Mathematica* e com a condição de que no tempo inicial não há adsorção (ou seja, $qt(0)=0$), é:

$$qt(t) = \frac{1}{\beta} \ln(t * \alpha * \beta + 1) \quad (18)$$

6.2 Ajustes das Soluções das Equações dos Modelos de Cinética de Adsorção a Dados Experimentais

Os resultados dos ajustes das soluções das equações dos modelos de cinética de adsorção a dados experimentais estão apresentados a seguir, iniciando-se pela Figura 18 até a Figura 65.

6.2.1 Série 1 Cd (concentração de partida = 200 mg/L)

6.2.1.1 Modelo PFO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.344 \text{ mg}$ e $k_1 = 0.116 \text{ min}^{-1}$, enquanto o erro é de 0.316.

$$q_t(t) = 4.344 * (1 - e^{-0.116*t}) \quad (19)$$

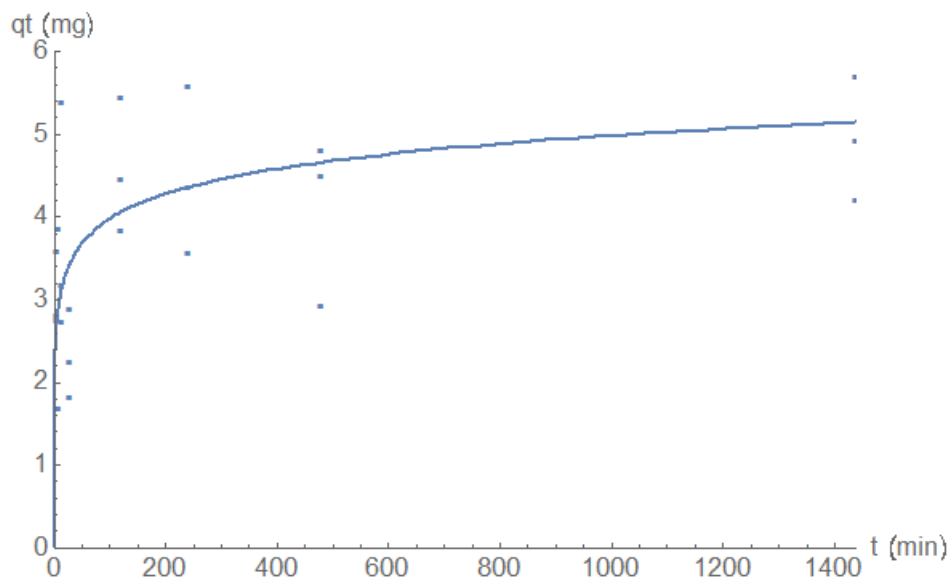


Figura 18 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 4,343 \text{ mg}$, e $k_1 = 0,115 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,316.

$$q_t = 4,343 * (1 - e^{-0,115t}) \quad (20)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 5,121 \text{ mg}$ e $k_1 = 0,066 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido foi de 0,340.

$$q_t = 5,121 * (1 - e^{-0,066t}) \quad (21)$$

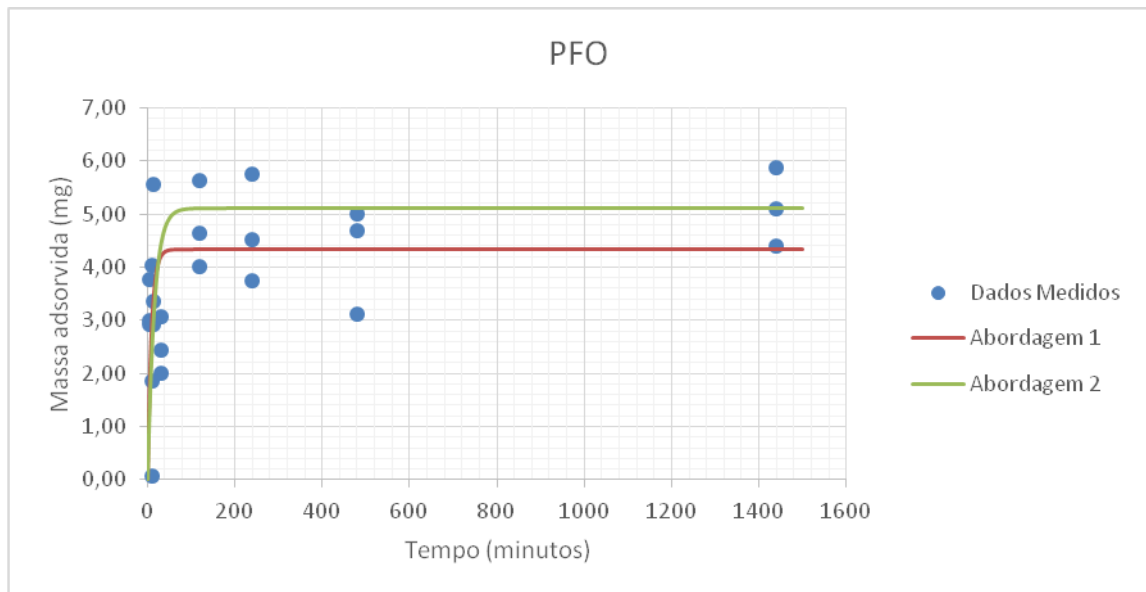


Figura 19 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Cd utilizando o Excel

6.2.1.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.594 \text{ mg}$ e $k_2 = 0.0392(\text{mg} * \text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.293.

$$qt(t) = \frac{0.827*t}{1+0.180*t} \quad (22)$$

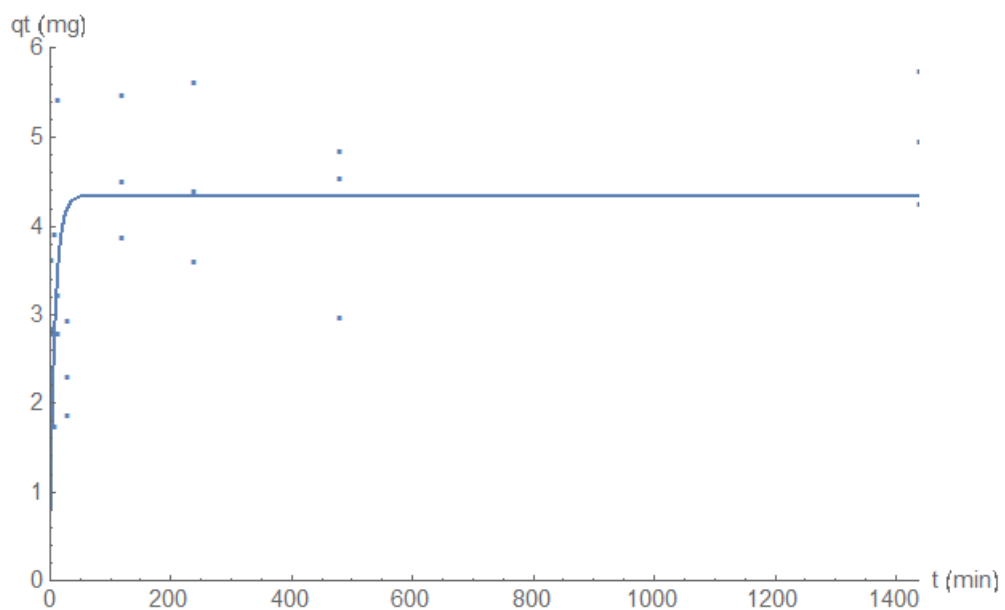


Figura 20 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 4,583 \text{ mg}$, e $k_2 = 0,039 \text{ (mg*min)}^{-1}$, com erro de 0,293.

$$q_t = \frac{0,827t}{1+0,180t} \quad (23)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 5,121 \text{ mg}$ e $k_2 = 0,023 \text{ (mg*min)}^{-1}$. O erro obtido foi de 0,304.

$$q_t = \frac{0,598t}{1+0,117t} \quad (24)$$

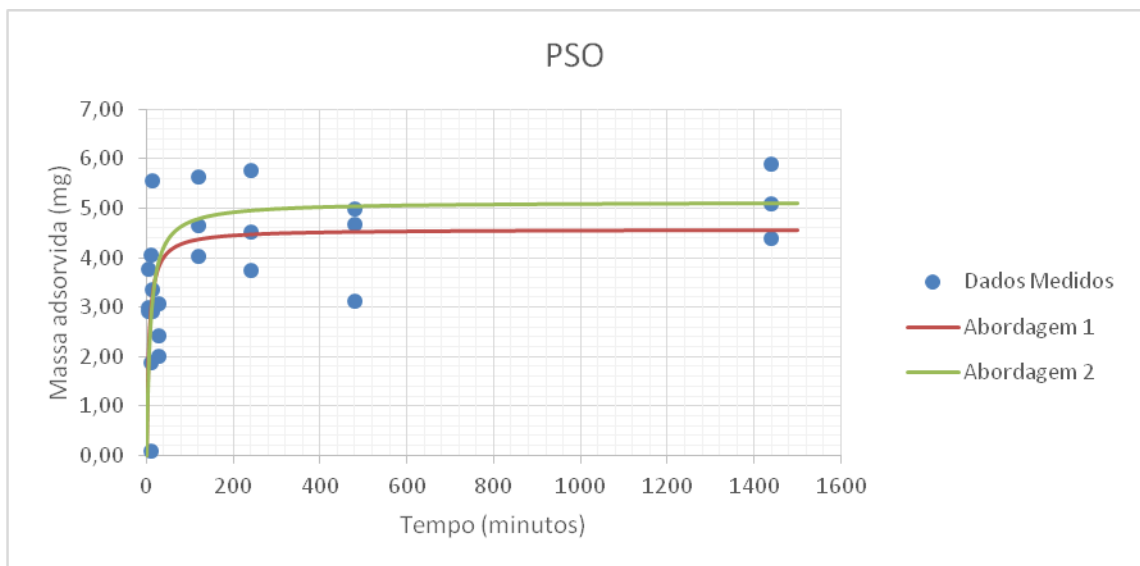


Figura 21 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Cd utilizando o Excel

6.2.1.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.432 \text{ mg}$ e $k' = 0.0747 \text{ (min)}^{-1}$. O erro obtido é de 0.309.

$$qt(t) = 4.432 * \ln[e + (1 - e)e^{-0.0747*t}] \quad (25)$$

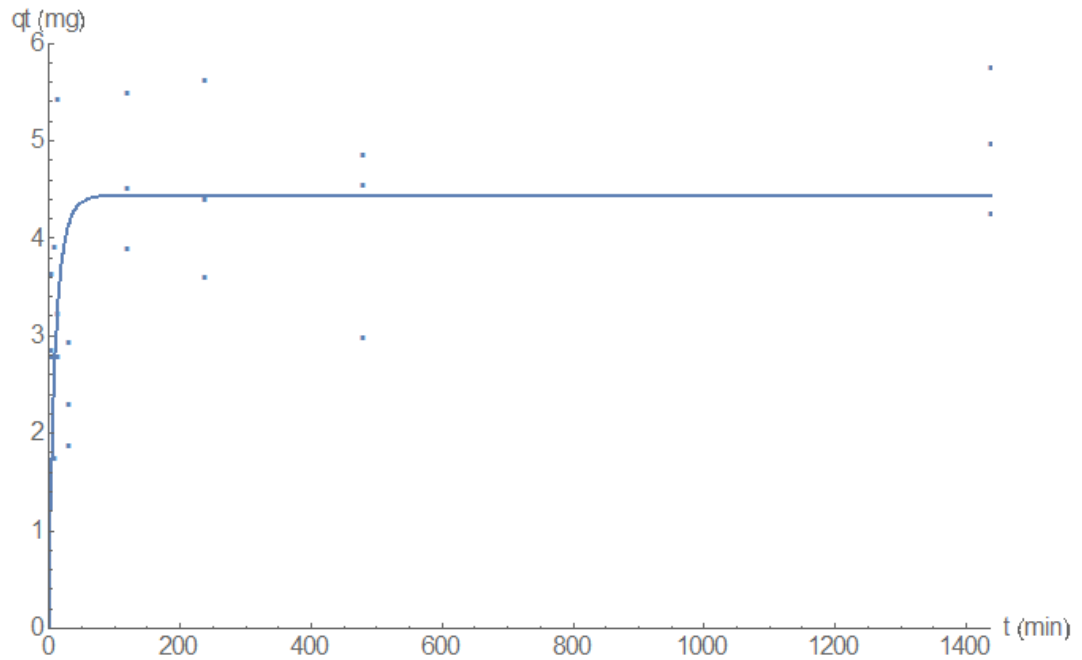


Figura 22 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 10,204 \text{ mg}$ e $k' = 0,075 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,309.

$$q_t = 10,204 * \ln(e + (1 - e)e^{-0,075t}) \quad (26)$$

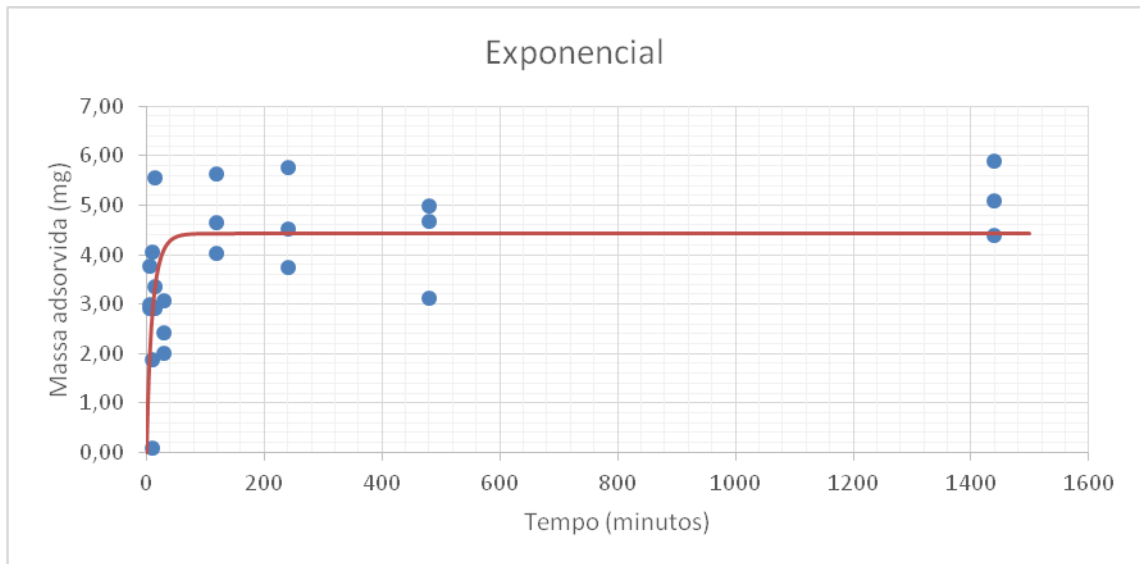


Figura 23 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Cd utilizando o Excel

6.2.1.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 40.852 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 2.300 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.0762.

$$q_t = 10, q_t(t) = 0.435 * \ln[1. + 93.912 * t] \quad (27)$$

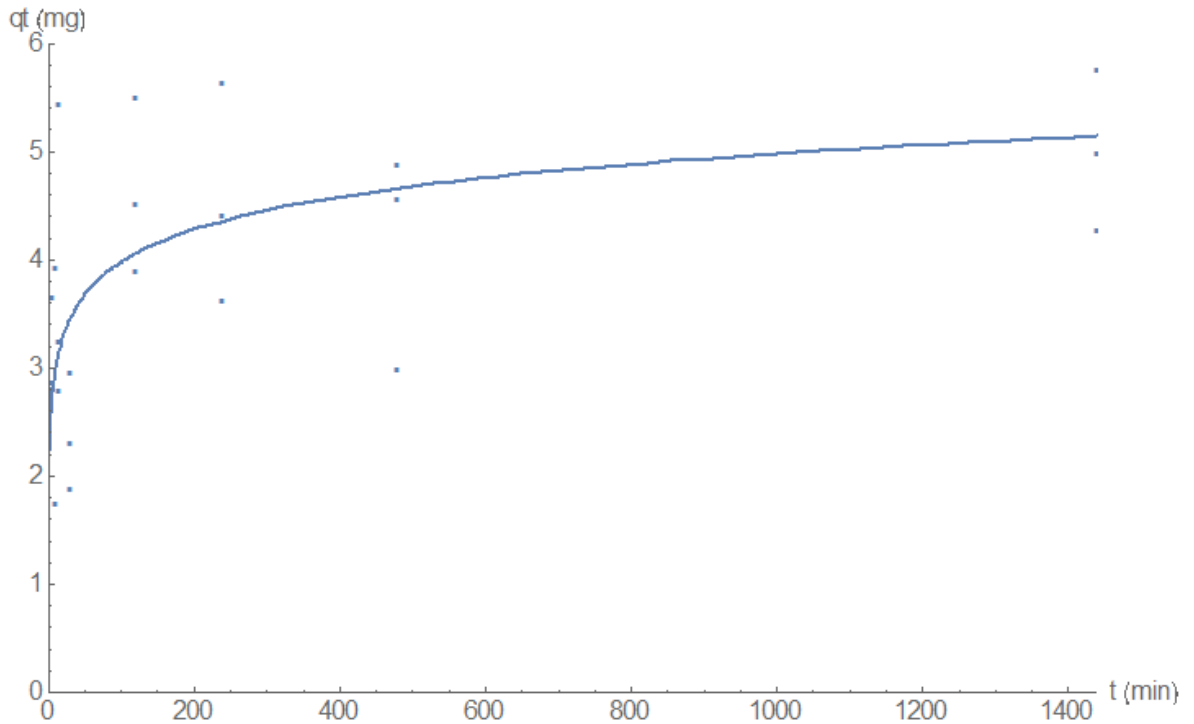
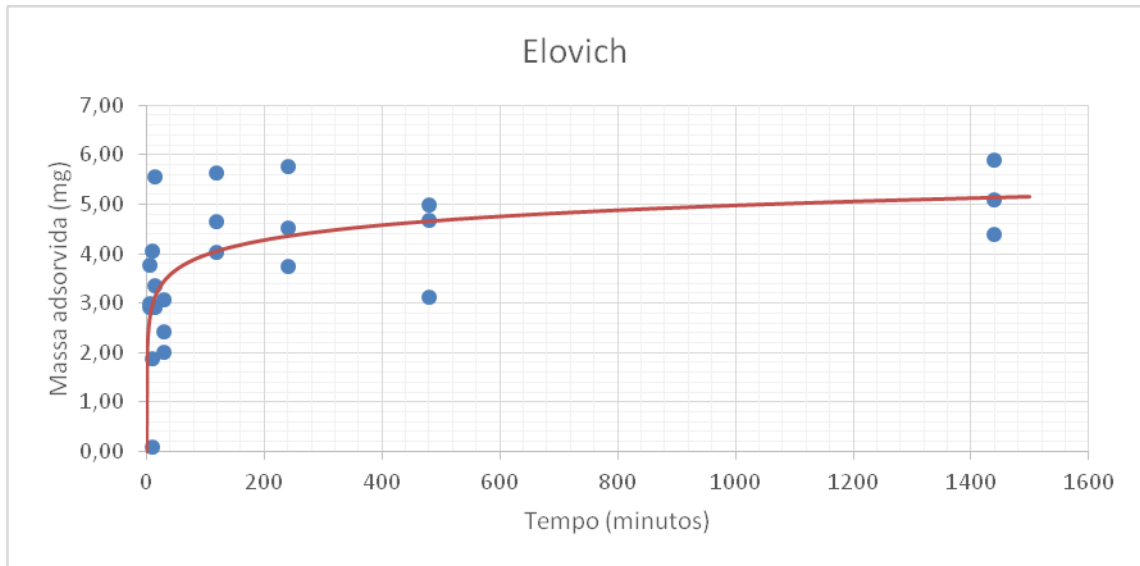


Figura 24 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $\alpha = 94,052 \text{ mg}^* \text{min}^{-1}$, e $\beta = 0,999 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido foi de 0,276.

$$q_t = 1,001 * \ln(93,926t + 1) \quad (28)$$



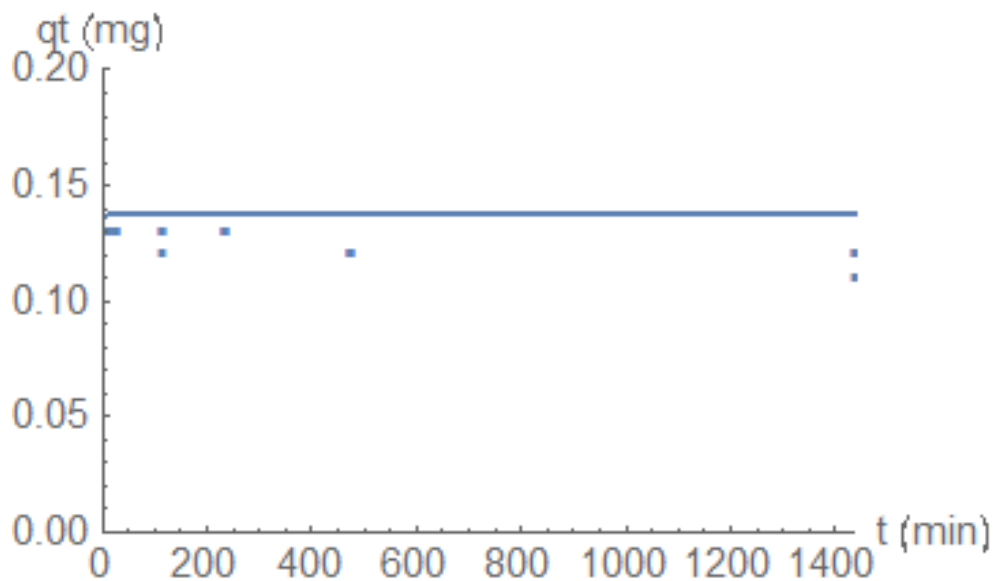
6.2.2 Série 2 Cd (concentração de partida = 2 mg/L)

6.2.2.1 Modelo PFO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0.137 \text{ mg}$ e $k_1 = 1.68 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido é de 0.0404.

$$qt(t) = 0.137 (1 - e^{-1.68 t}) \quad (29)$$



Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 0,138\text{mg}$, e $k_1 = 2,008\text{ min}^{-1}$, com erro obtido de 0,035.

$$q_t = 0,138 * (1 - e^{-2,008t}) \quad (30)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), o Solver não conseguiu chegar a uma convergência para o valor de k_1 . Este fato será comentado na análise dos resultados.

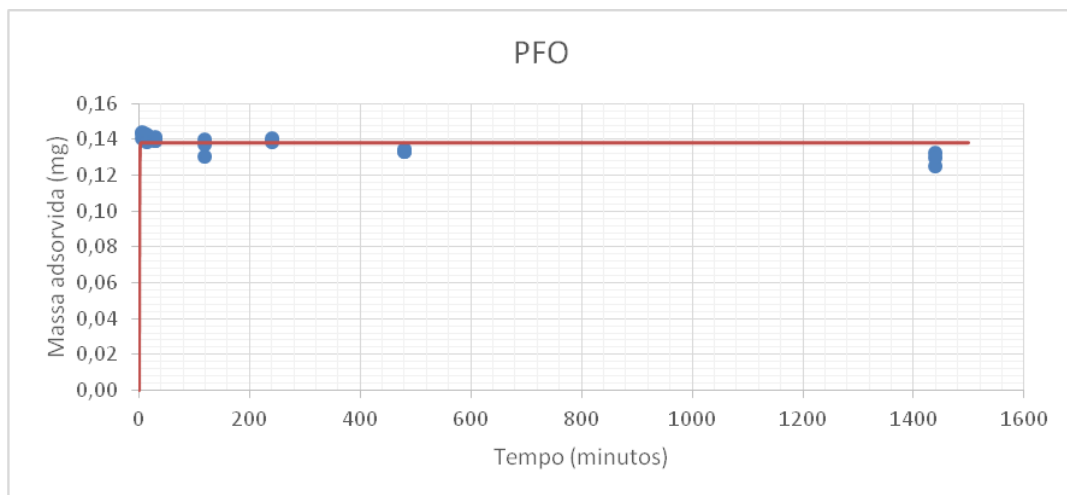


Figura 27 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Cd utilizando o Excel

6.2.2.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0.137\text{ mg}$ e $k_2 = 54382.8(\text{mg} * \text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.0404.

$$qt(t) = \frac{1015.77t}{1+7432.39t} \quad (31)$$

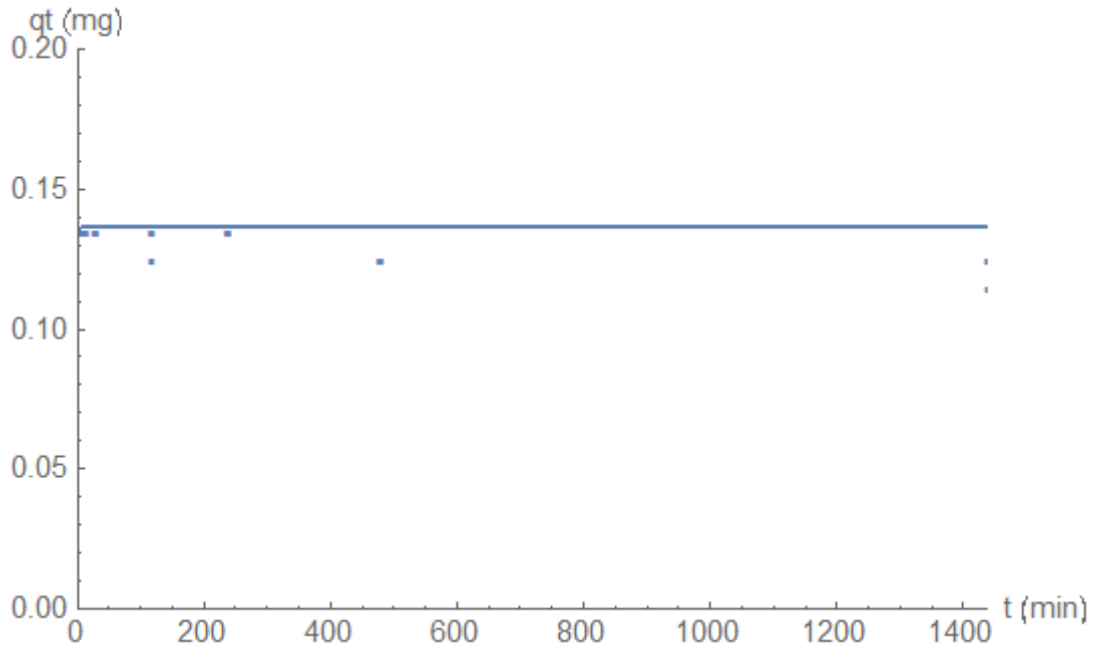


Figura 28 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 0,138$ mg, e $k_2 = 810,302$ (mg*min)⁻¹, com erro de 0,035.

$$q_t = \frac{15,468t}{1 + 111,954t} \quad (32)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), o Solver não conseguiu chegar a uma convergência para o valor de k_2 . Este fato será comentado na análise dos resultados.

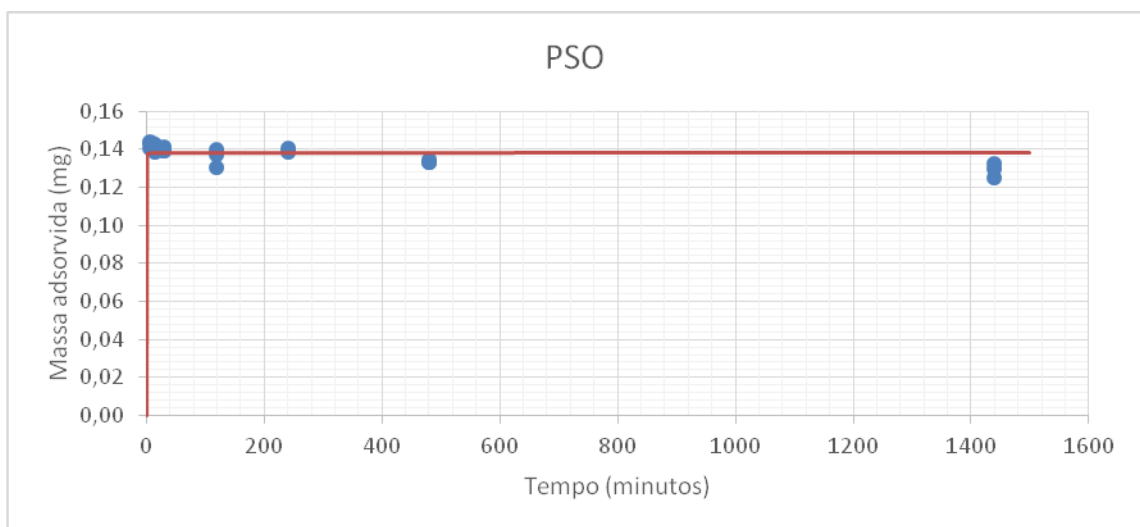


Figura 29 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Cd utilizando o Excel

6.2.2.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0,137 \text{ mg}$ e $k' = 1,181(\text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.405.

$$q_t(t) = 0.137 * \ln[e + (1 - e)e^{-1.18t}] \quad (33)$$

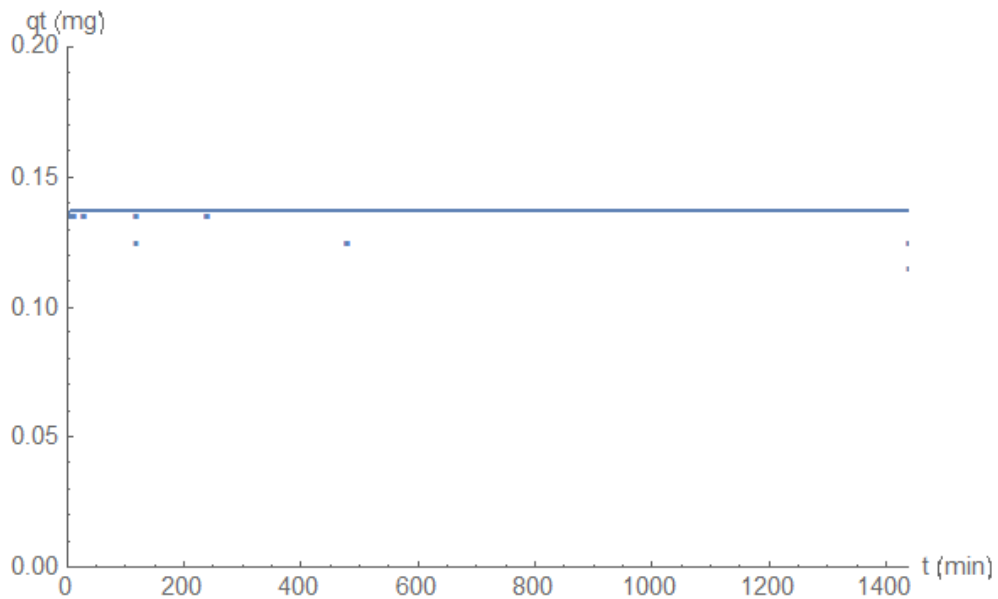


Figura 30 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 0,317 \text{ mg}$, e $k' = 1,883 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,035.

$$q_t = 0,317 * \ln(e + (1 - e)e^{-1,883t}) \quad (34)$$

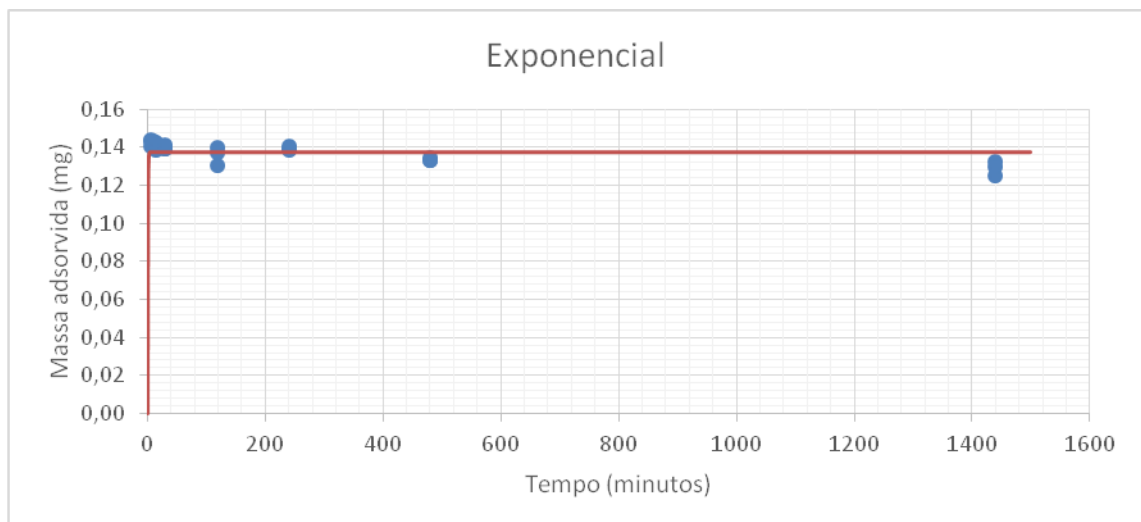


Figura 31 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Cd utilizando o Excel

6.2.2.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 1.00 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 65.359 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.0624.

$$q_t(t) = 0.0.153 * \ln[1. + 65.479t] \quad (35)$$

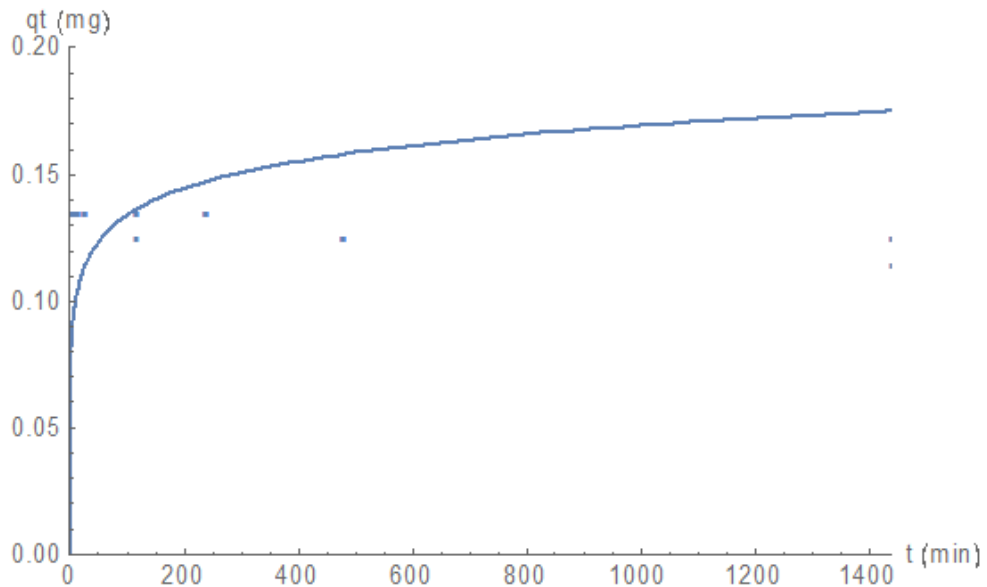


Figura 32 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $\alpha = 0,015 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, e $\beta = 9,175 \text{ mg}^{-1}$. O erro foi de 0,604.

$$q_t = 0,109 * \ln(0,141t + 1) \quad (36)$$

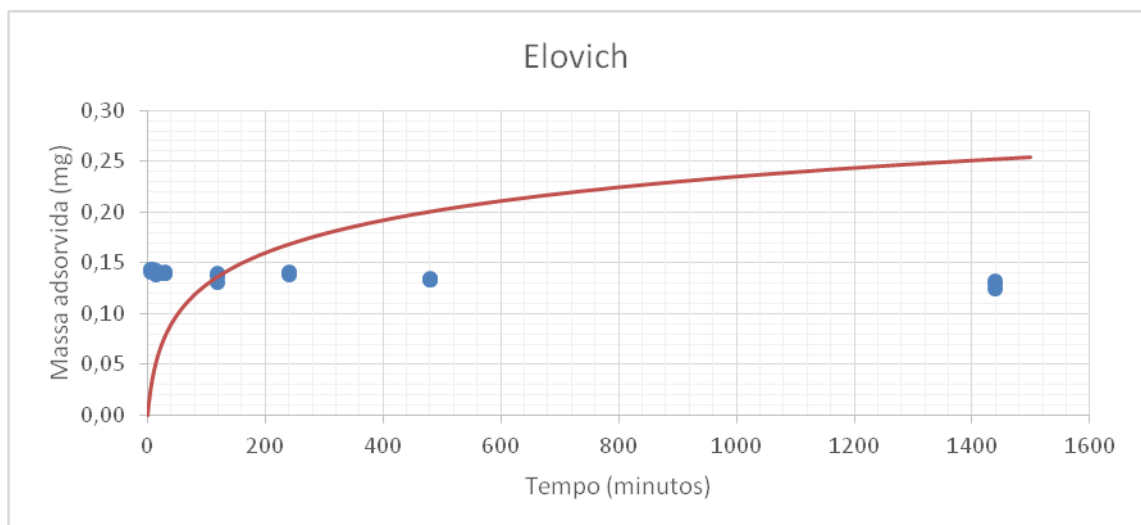


Figura 33 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Cd utilizando o Excel

6.2.3 Série 3 Cd (concentração de partida = 200 mg/L)

6.2.3.1 Modelo PFO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.178 \text{ mg}$ e $k_1 = 0.167 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido é de 0.226.

$$q_t(t) = 4.178 * (1 - e^{-0.167t}) \quad (37)$$

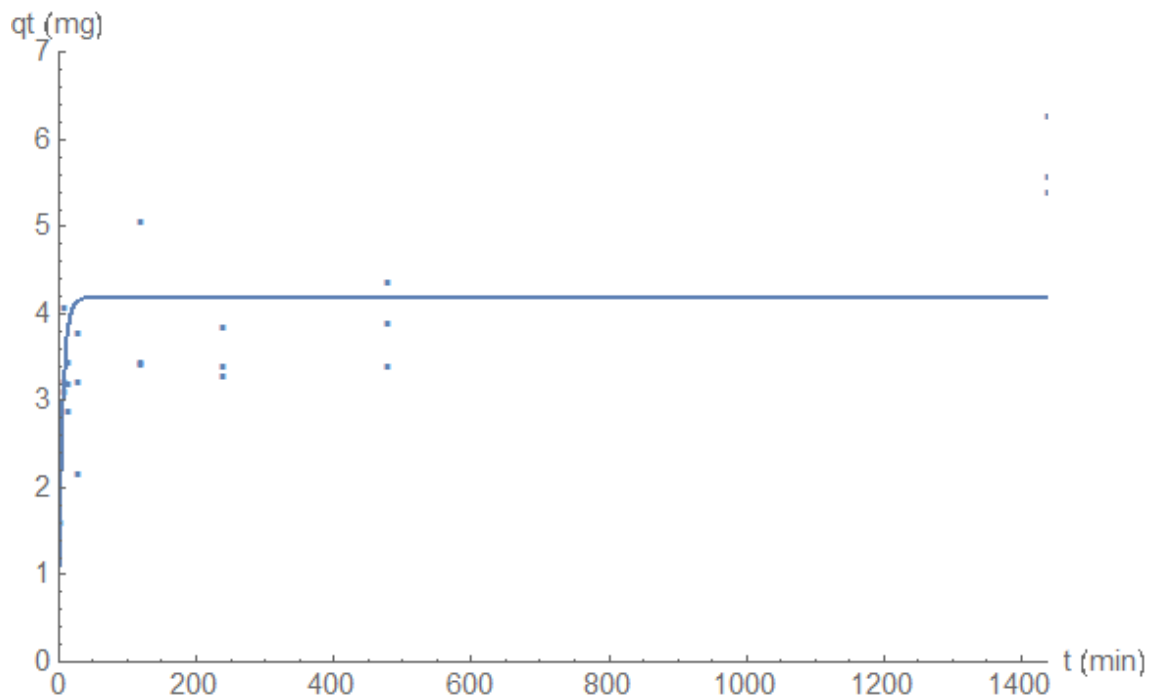


Figura 34 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 4,177 \text{ mg}$, e $k_1 = 0,167 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,226.

$$q_t = 4,177 * (1 - e^{-0,167t}) \quad (38)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 5,916 \text{ mg}$ e $k_1 = 0,058 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,383.

$$q_t = 5,916 * (1 - e^{-0,058t}) \quad (39)$$

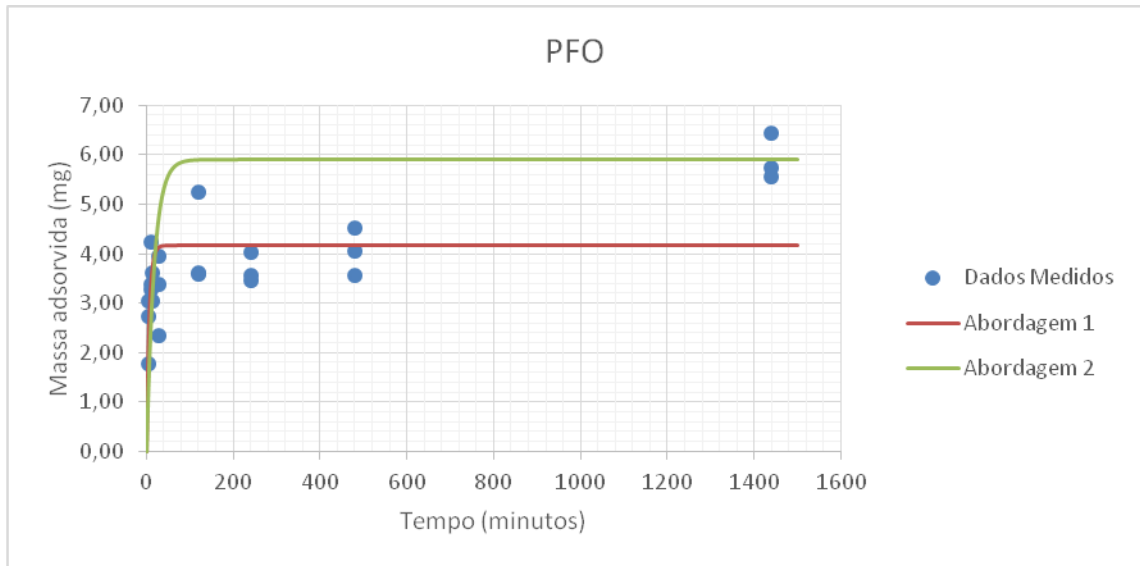


Figura 35 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Cd utilizando o Excel

6.2.3.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.438 \text{ mg}$ e $k_2 = 0.0561(\text{mg} * \text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.210.

$$qt(t) = \frac{1.105 * t}{1 + 0.249 * t} \quad (40)$$

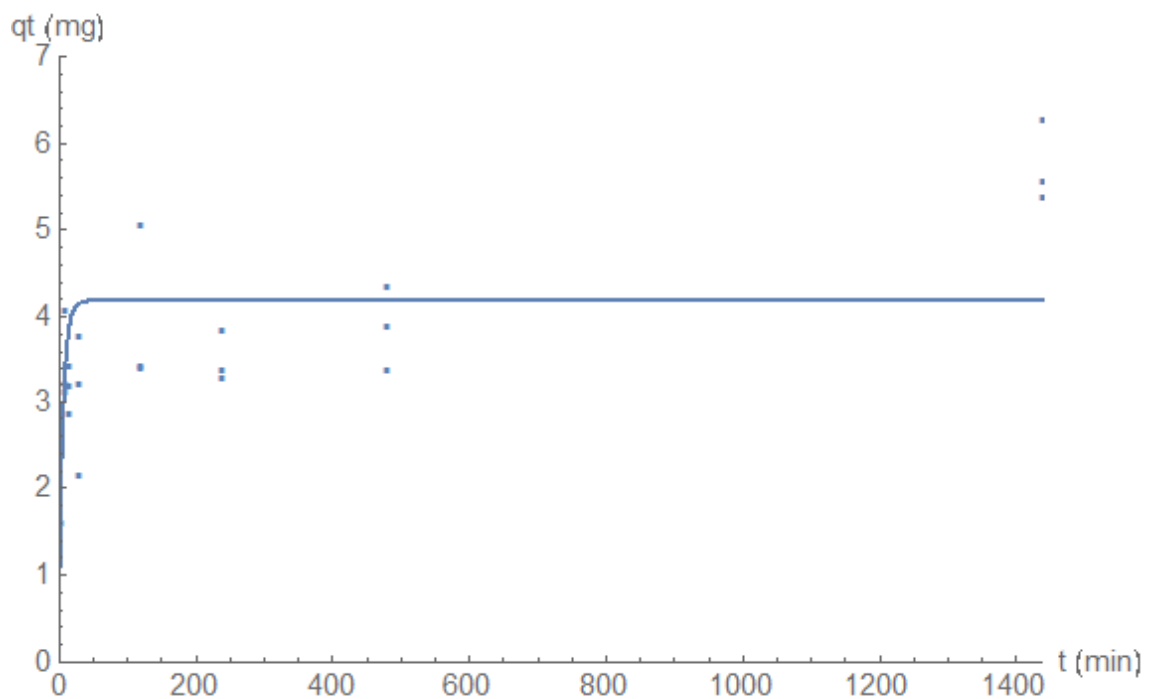


Figura 36 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 4,431$ mg, e $k_2 = 0,056$ (mg*min)⁻¹, com erro de 0,209.

$$q_t = \frac{1,106t}{1+0,250t} \quad (41)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 5,916$ mg e $k_2 = 0,014$ (mg*min)⁻¹, com erro de 0,319

$$q_t = \frac{0,479t}{1+0,081t} \quad (42)$$

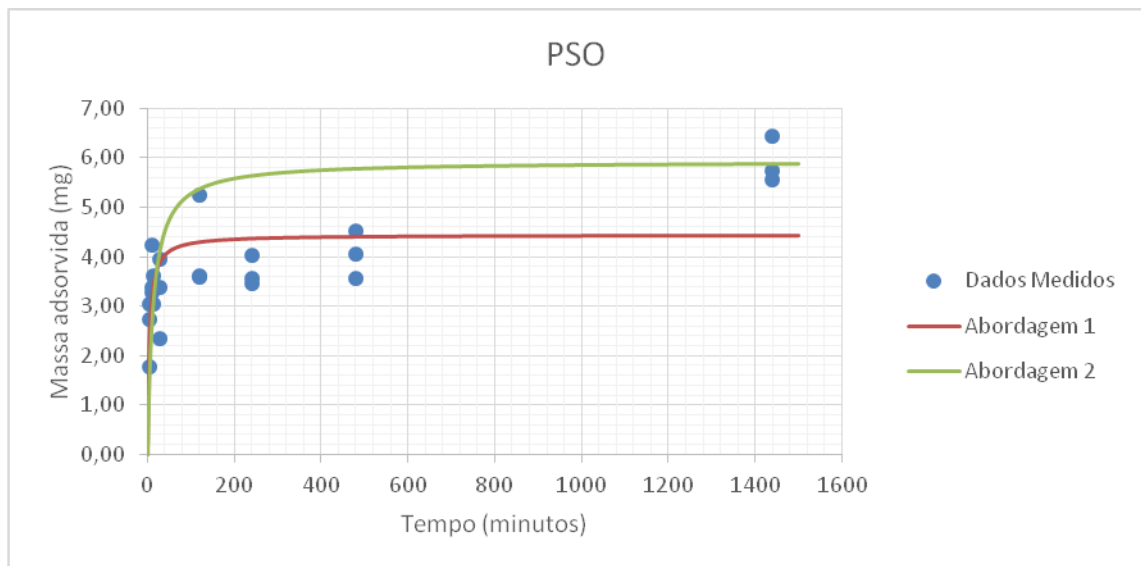


Figura 37 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Cd utilizando o Excel

6.2.3.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 4.231$ mg e $k' = 0.115$ (min)⁻¹. O erro obtido é de 0.224.

$$qt(t) = 4.231 * \text{Ln}[e + (1 - e)e^{-0.115t}] \quad (43)$$

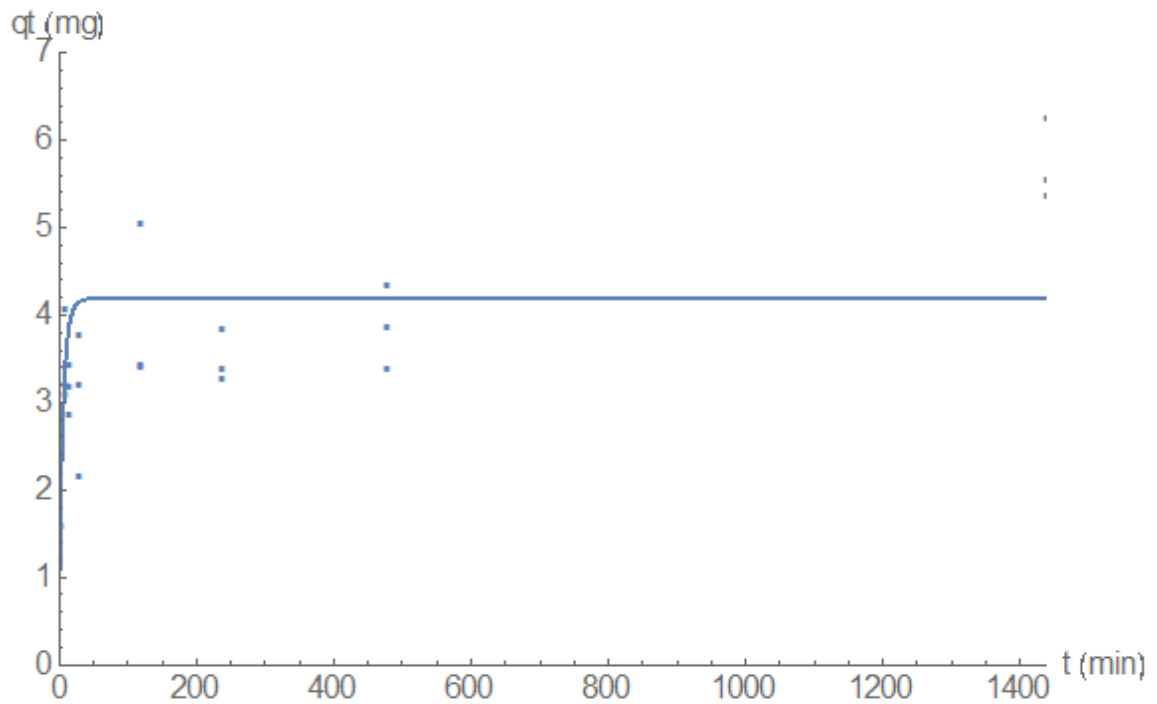


Figura 38 - Modelo Exponencial para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos são $q_e = 9,740$ mg, e $k' = 0,115$ min⁻¹, com erro de 0,224.

$$q_t = 9,740 * \ln(e + (1 - e)e^{-0,115t}) \quad (44)$$

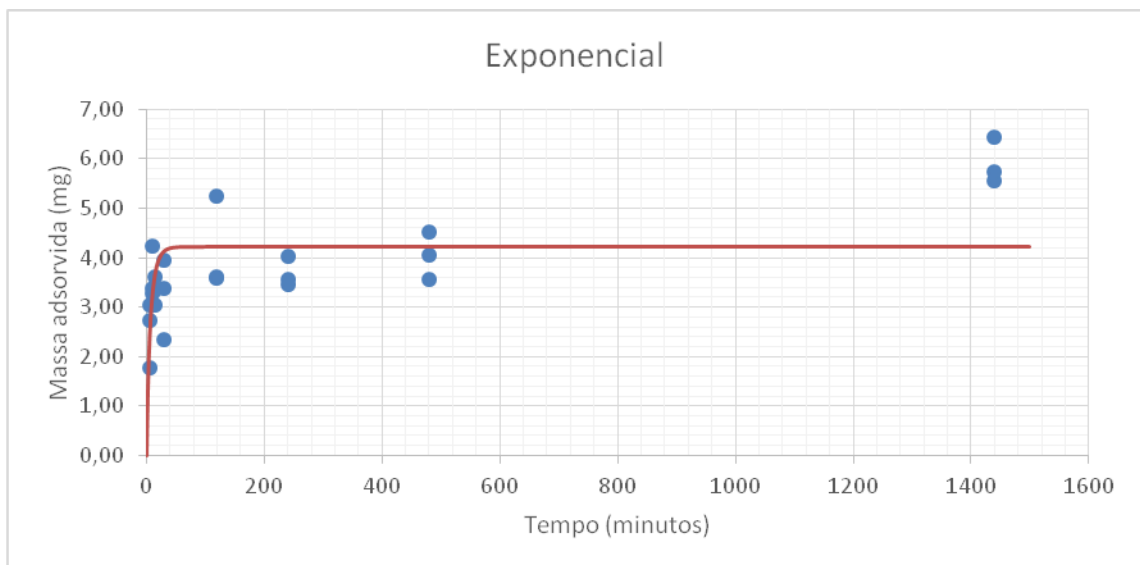


Figura 39 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Cd utilizando o Excel

6.2.3.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 59.453 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 2.404 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.0313.

$$q_t(t) = 0.416 * \ln[1. + 142.915t] \quad (45)$$

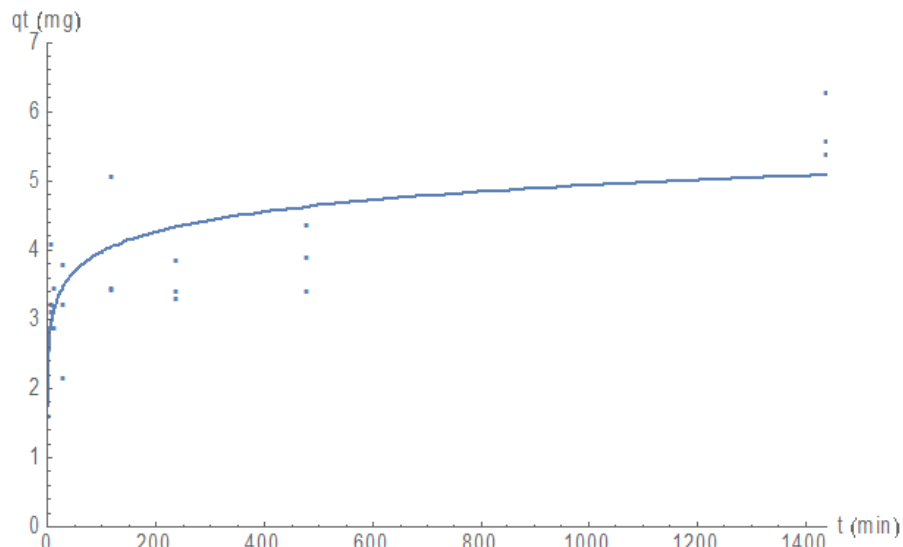


Figura 40 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Cd utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $\alpha = 137,579 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ e $\beta = 1,046 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido foi de 0,177.

$$q_t = 0,956 * \ln(143,868t + 1) \quad (46)$$

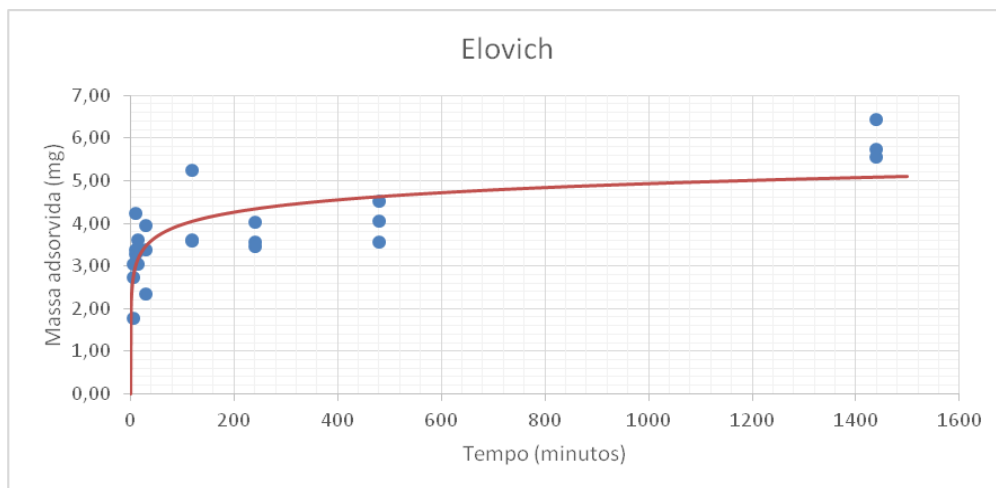


Figura 41 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Cd utilizando o Excel

6.2.4 Série 1 Pb (concentração de partida = 200 mg/L)

6.2.4.1 Modelo PFO

Mathematica

Sendo assim, os parâmetros são $q_e = 9.036 \text{ mg}$ e $k_1 = 1.80 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido é de 0.224.

$$q_t(t) = 9.036 * (1 - e^{-1.80t}) \quad (47)$$

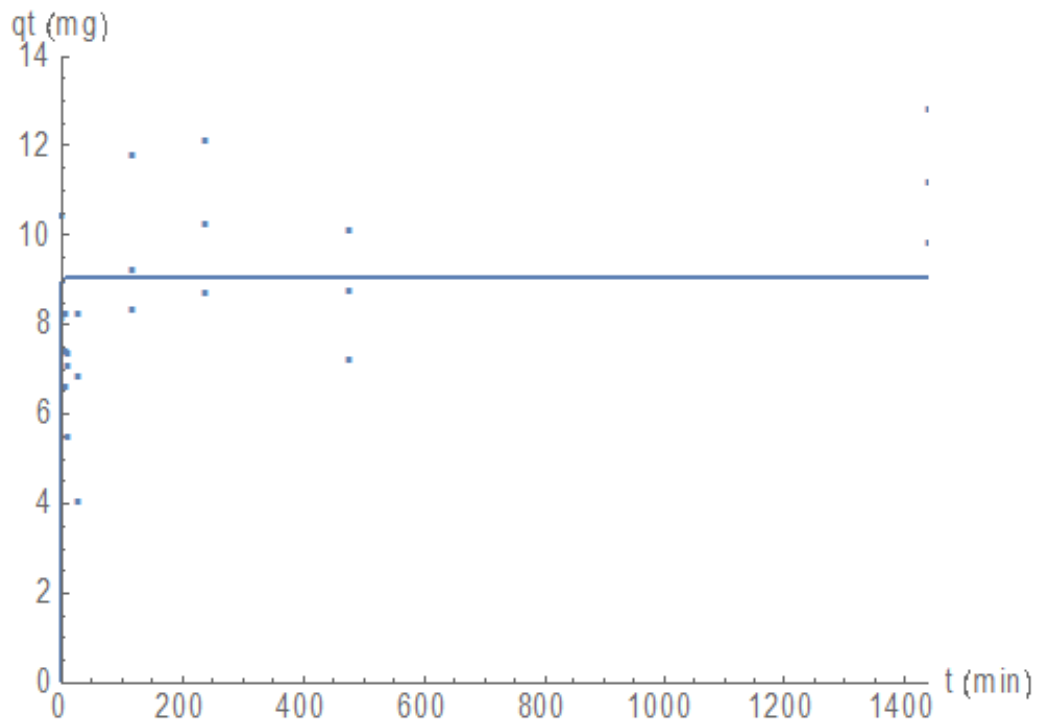


Figura 42 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 9,036 \text{ mg}$, e $k_1 = 2,365 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,224.

$$q_t = 9,036 * (1 - e^{-2,365t}) \quad (48)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 11,647 \text{ mg}$ e $k_1 = 0,111 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido foi de 0,307.

$$q_t = 11,647 * (1 - e^{-0,111t}) \quad (49)$$

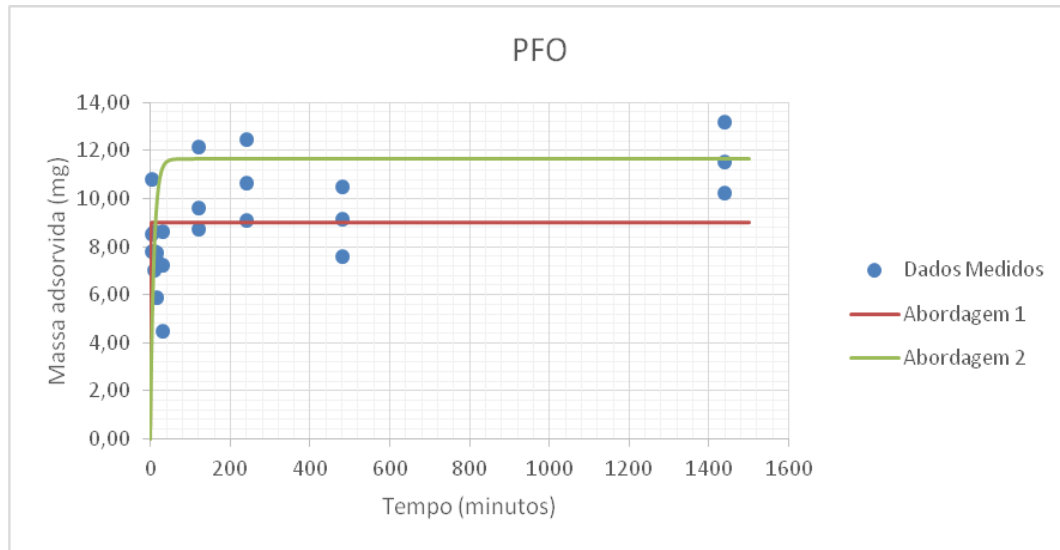


Figura 43 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 1 Pb utilizando o Excel

6.2.4.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 9.706 \text{ mg}$ e $k_2 = 0.0624(\text{mg} * \text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.211.

$$qt(t) = \frac{5.901 * t}{1 + 0.607t} \quad (50)$$

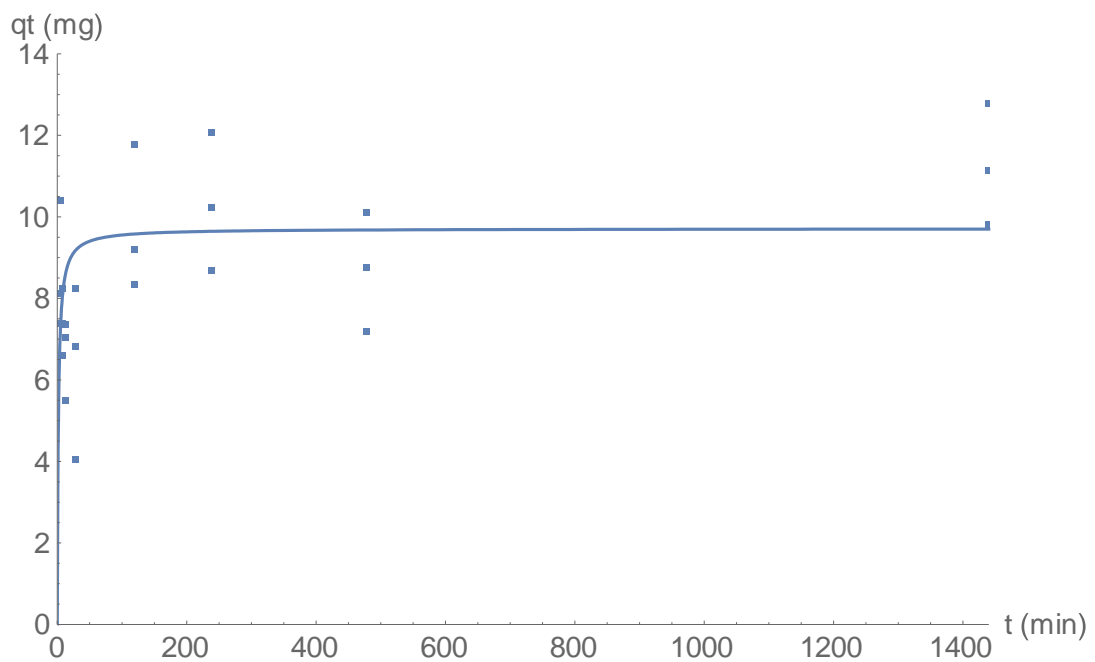


Figura 44 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 9,712$ mg, e $k_2 = 0,063$ (mg*min)⁻¹, com erro de 0,211.

$$q_t = \frac{5,902t}{1+0,608t} \quad (51)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 11,647$ mg e $k_2 = 0,017$ (mg*min)⁻¹, com erro de 0,252.

$$q_t = \frac{2,369t}{1+0,203t} \quad (52)$$

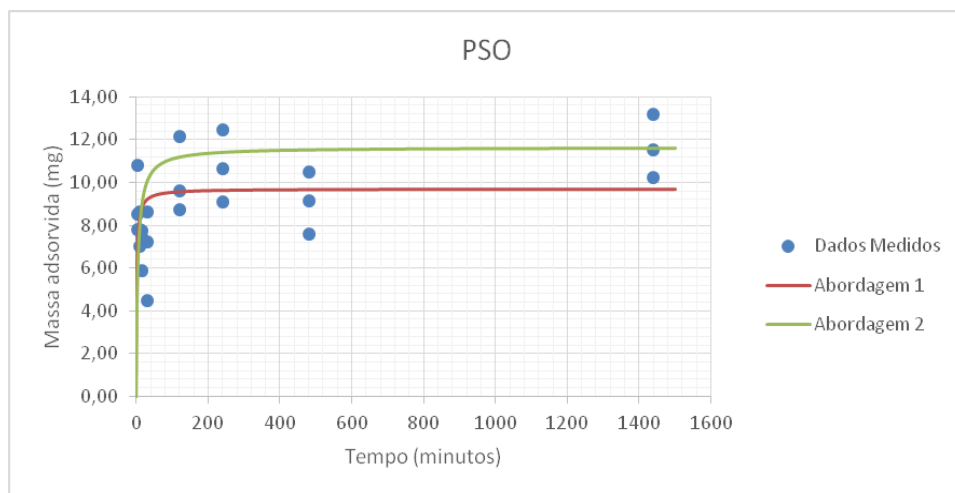


Figura 45 - Modelo PSO para a Série 1 Pb utilizando o Excel

6.2.4.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 9,036$ mg e $k' = 1.535$ (min)⁻¹. O erro obtido é de 0.224.

$$qt(t) = 9.036 * \text{Ln}[e + (1 - e)e^{-1.535t}] \quad (53)$$

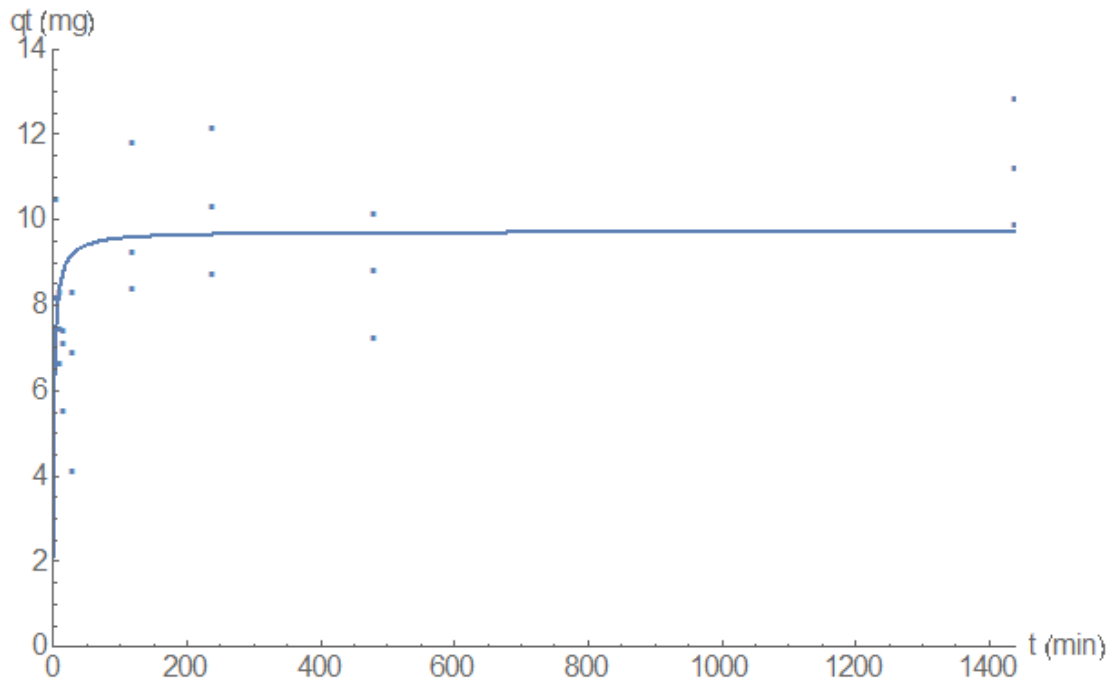


Figura 46 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 20,086$ mg, e $k' = 1,370$ min^{-1} . O erro obtido foi de 0,224.

$$q_t = 20,806 * \ln(e + (1 - e)e^{-1,730t}) \quad (54)$$

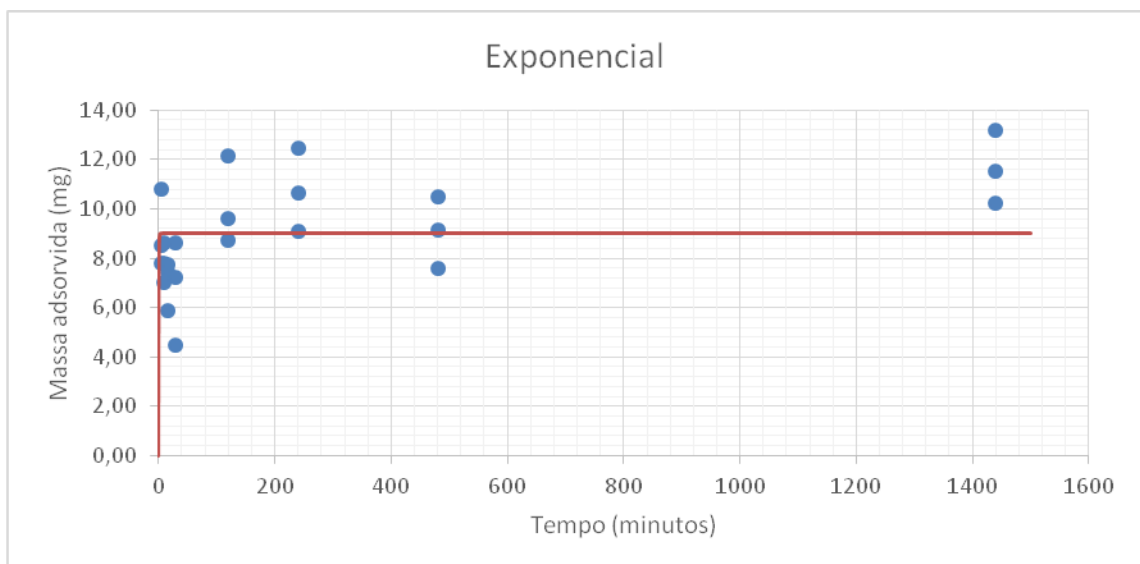


Figura 47 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 1 Pb utilizando o Excel

6.2.4.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 14194.98 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 1.575 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.333.

$$q_t(t) = 0.635 * \ln[1. + 22354.3t] \quad (55)$$

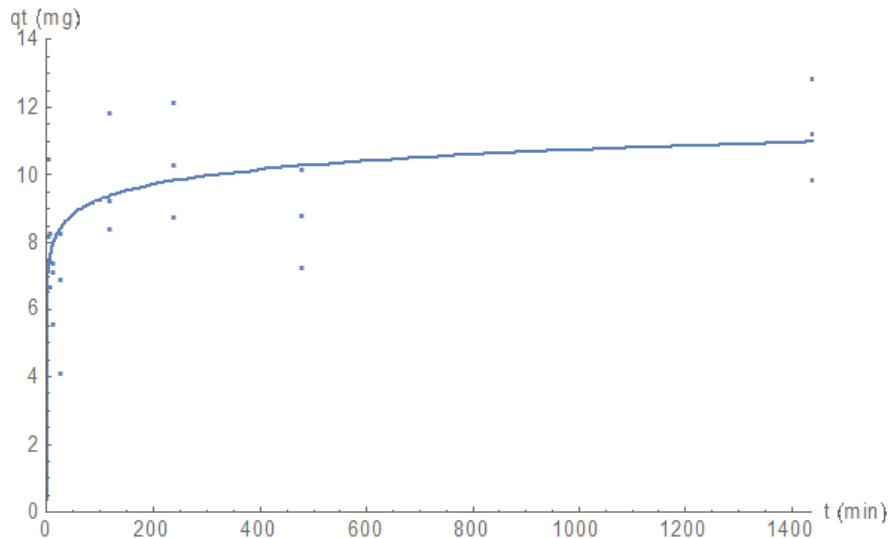


Figura 48 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos são $\alpha = 32683,176 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ e $\beta = 0,684 \text{ mg}^{-1}$, com erro de 0,183.

$$q_t = 1,462 * \ln(22394,516t + 1) \quad (56)$$

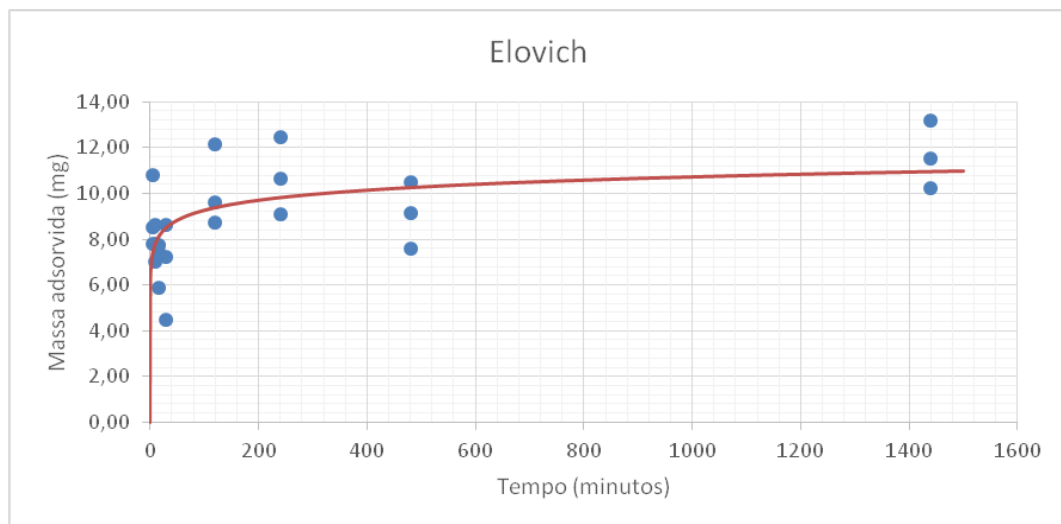


Figura 49 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 1 Pb utilizando o Excel

6.2.5 Série 2 Pb (concentração de partida = 2 mg/L)

6.2.5.1 Modelo PFO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0.120 \text{ mg}$ e $k_1 = 320626.441 \text{ min}^{-1}$, com erro de $1.808 \cdot 10^{-6}$.

$$q_t(t) = 0.120 * (1 - e^{-320626.441t}) \quad (57)$$

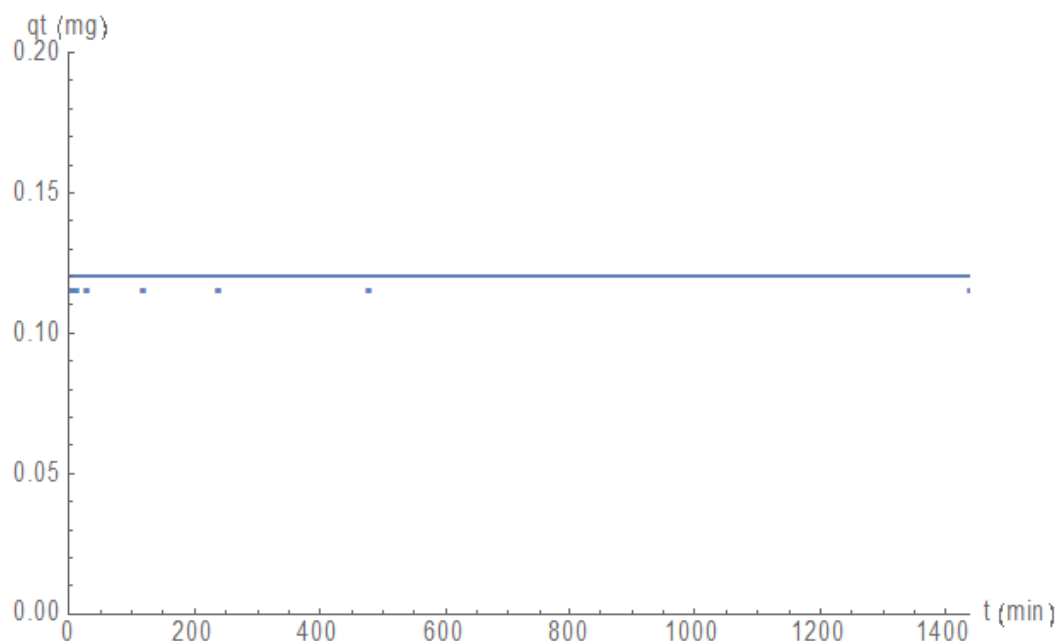


Figura 50 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 0,116 \text{ mg}$ e $k_1 = 1,812 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,000 (comentado na análise de resultados).

$$q_t = 0,116 * (1 - e^{-1,812t}) \quad (58)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), o Solver não conseguiu chegar a uma convergência para o valor de k_1 . Este erro será comentado na análise dos resultados.

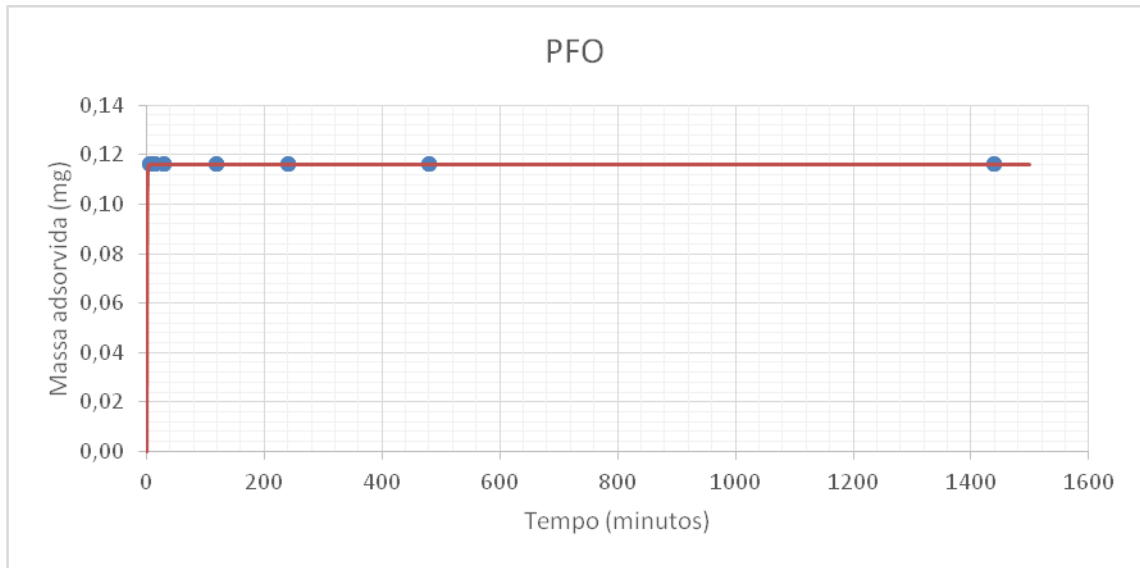


Figura 51 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 2 Pb utilizando o Excel

6.2.5.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0.12 \text{ mg}$ e $k_2 = 9828.16(\text{mg} * \text{min})^{-1}$, com erro de $5.54 * 10^{-5}$.

$$qt(t) = \frac{141.545 * t}{1 + 1179.492t} \quad (59)$$

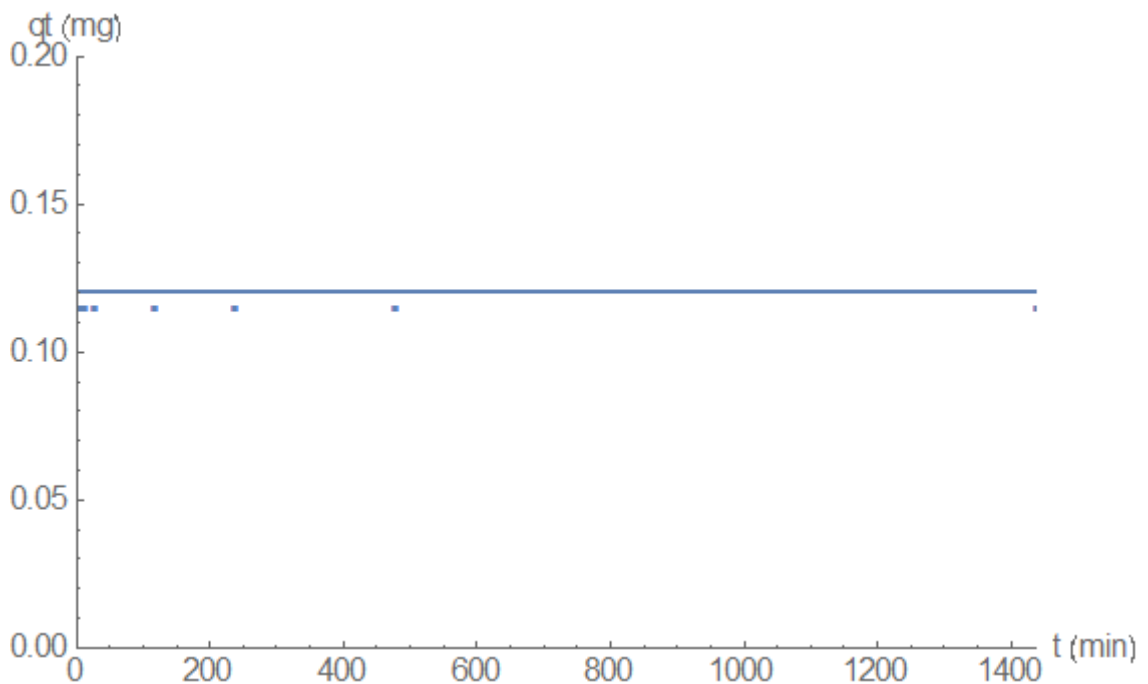


Figura 52 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 0,116 \text{ mg}$ e $k_2 = 1642,782 \text{ (mg*min)}^{-1}$, com erro de 0,000. A equação é:

$$q_t = \frac{22,167t}{1+190,829t} \quad (60)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), o Solver não conseguiu chegar a uma convergência para o valor de k_2 . Este erro será comentado na análise dos resultados.

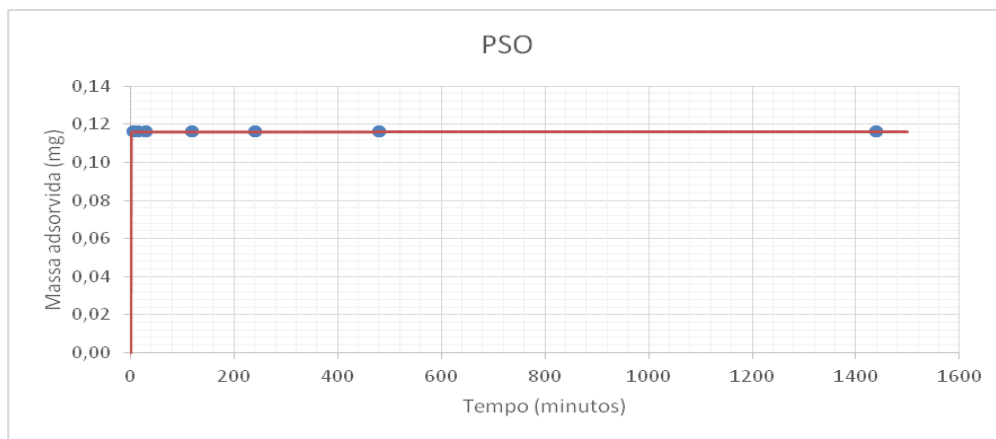


Figura 53 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 2 Pb utilizando o Excel

6.2.5.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 0,12 \text{ mg}$ e $k' = 1,12(\text{min})^{-1}$. O erro obtido é de $7.73 * 10^{-4}$.

$$qt(t) = 0.12 * \text{Ln}[e + (1 - e)e^{-1.12t}] \quad (61)$$

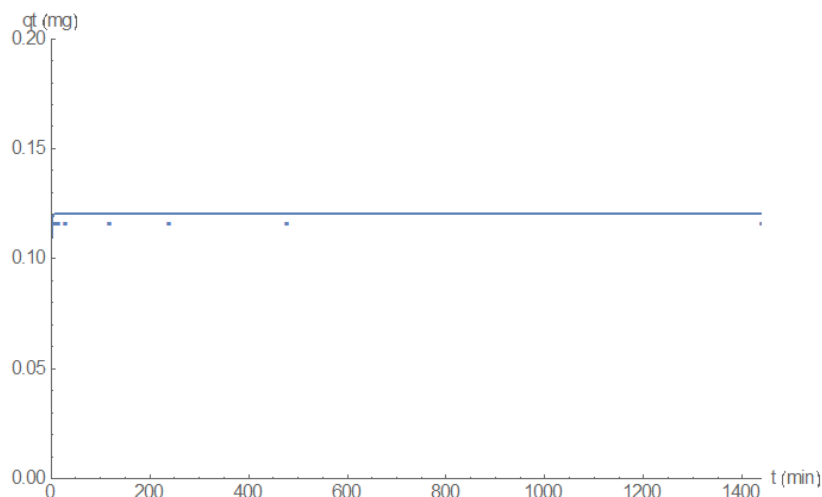


Figura 54 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos são $q_e = 0,267 \text{ mg}$ e $k' = 1,759 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,000.

$$q_t = 0,267 * \ln(e + (1 - e)e^{-1,759t}) \quad (62)$$

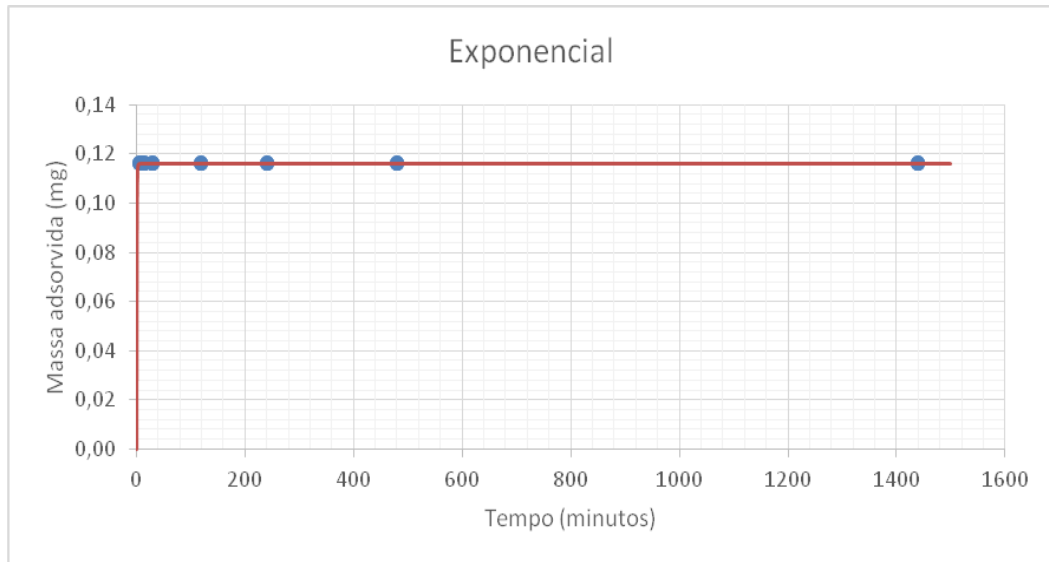


Figura 55 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 2 Pb utilizando o Excel

6.2.5.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 14194,98 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 10 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.575.

$$qt(t) = 0.01 * \ln[1. + 0.00495t] \quad (63)$$

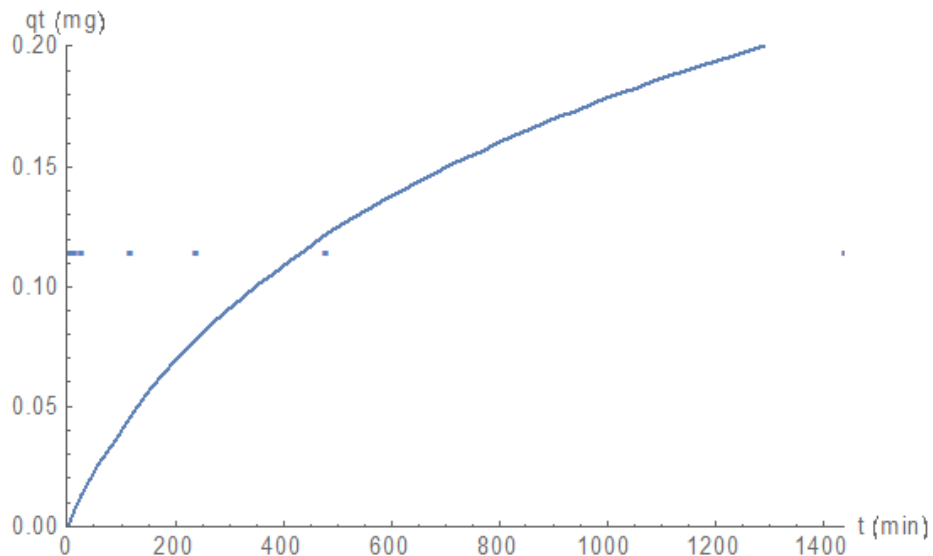


Figura 56 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $\alpha = 0,007 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ e $\beta = 9,171 \text{ mg}^{-1}$, com erro de 0,631.

$$q_t = 0,109 * \ln(0,063t + 1) \quad (64)$$

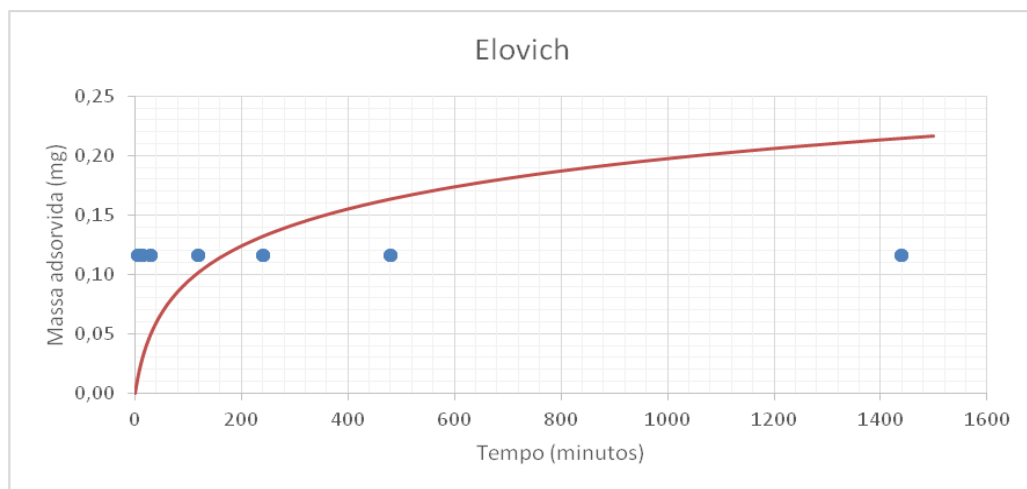


Figura 57 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 2 Pb utilizando o Excel

6.2.6 Série 3 Pb (concentração de partida = 200 mg/L)

6.2.6.1 Modelo PFO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 8.380 \text{ mg}$ e $k_1 = 0.395 \text{ min}^{-1}$. O erro obtido é de 0.173.

$$q_t(t) = 8.380 * (1 - e^{-0.395t}) \quad (65)$$

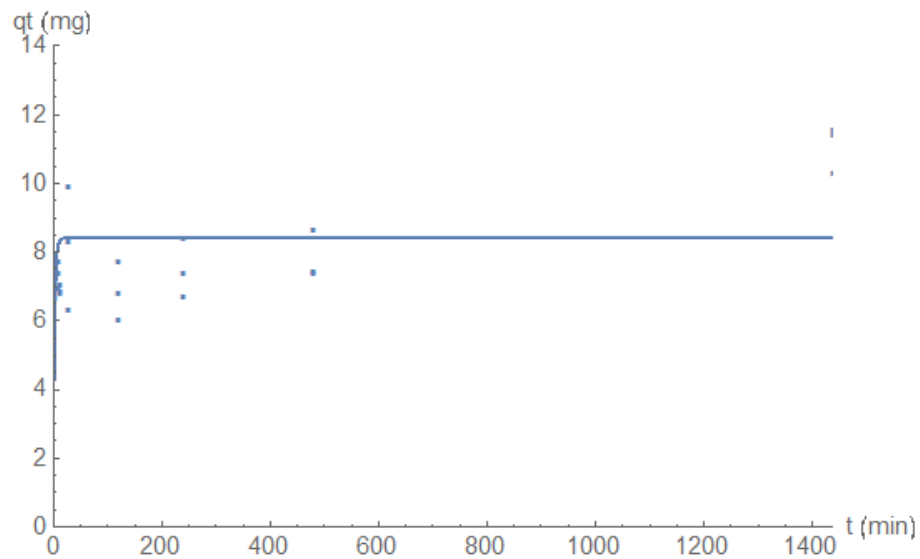


Figura 58 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 8,380$ mg e $k_1 = 0,395$ min^{-1} , com erro de 0,173.

$$q_t = 8,380 * (1 - e^{-0,395t}) \quad (66)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), tem-se $q_e = 11,463$ mg e $k_1 = 0,106$ min^{-1} , com erro de 0,334.

$$q_t = 11,463 * (1 - e^{-0,106t}) \quad (67)$$

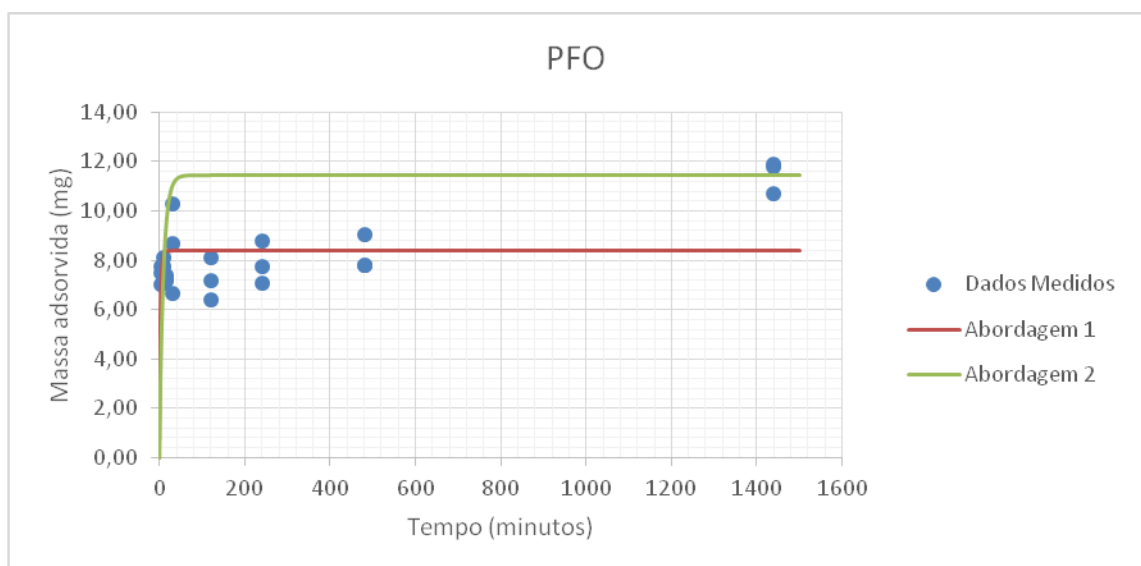


Figura 59 – Ajuste do Modelo PFO para a Série 3 Pb utilizando o Excel

6.2.6.2 Modelo PSO

Mathematica

Os parâmetros são $q_e = 7,261\text{mg}$ e $k_2 = 0,837(\text{mg} * \text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.166.

$$q_t(t) = \frac{7.261*t}{1+0.837t} \quad (68)$$

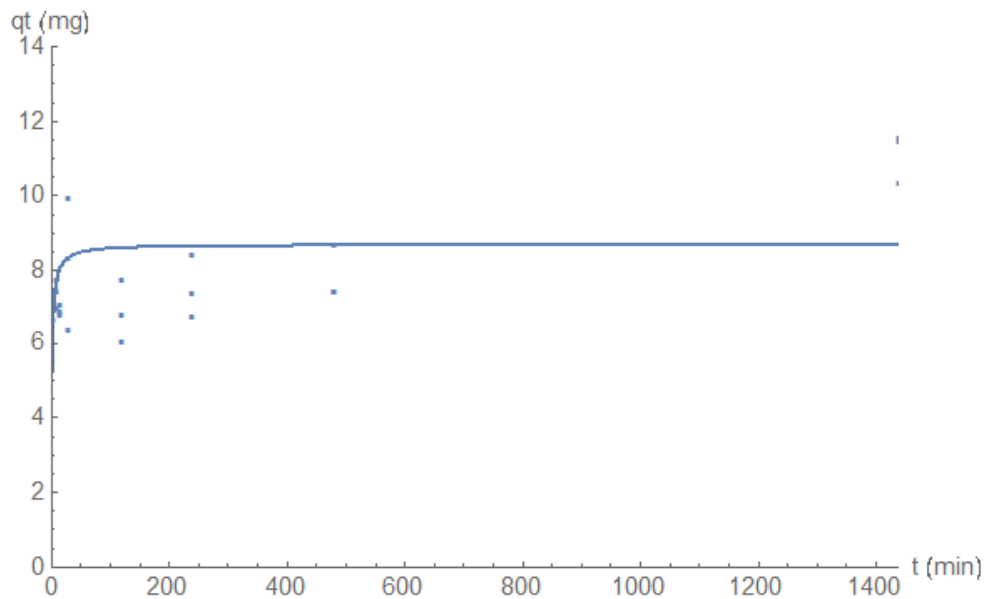


Figura 60 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Para a primeira abordagem (sem imposição do valor de q_e), os parâmetros obtidos pelo Solver são $q_e = 8,679\text{ mg}$ e $k_2 = 0,096(\text{mg} * \text{min})^{-1}$, com erro de 0,166.

$$q_t = \frac{7,254t}{1+0,836t} \quad (69)$$

Para a segunda abordagem (q_e imposto como a média dos valores medidos no tempo 24 horas), temos $q_e = 11,463\text{ mg}$ e $k_2 = 0,015(\text{mg} * \text{min})^{-1}$, com erro de 0,285.

$$q_t = \frac{1,990t}{1+0,174t} \quad (70)$$

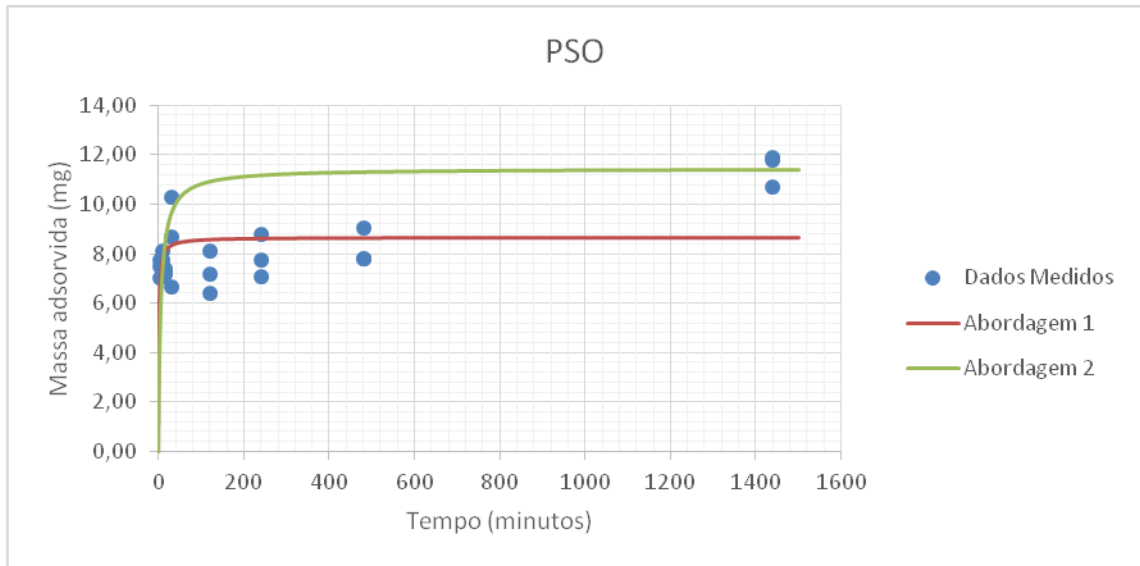


Figura 61 – Ajuste do Modelo PSO para a Série 3 Pb utilizando o Excel

6.2.6.3 Modelo Exponencial

Mathematica

Sendo assim, os parâmetros são $q_e = 8.380 \text{ mg}$ e $k' = 0.395(\text{min})^{-1}$. O erro obtido é de 0.177.

$$qt(t) = 8.380 * \ln[e + (1 - e)e^{-0.395t}] \quad (71)$$

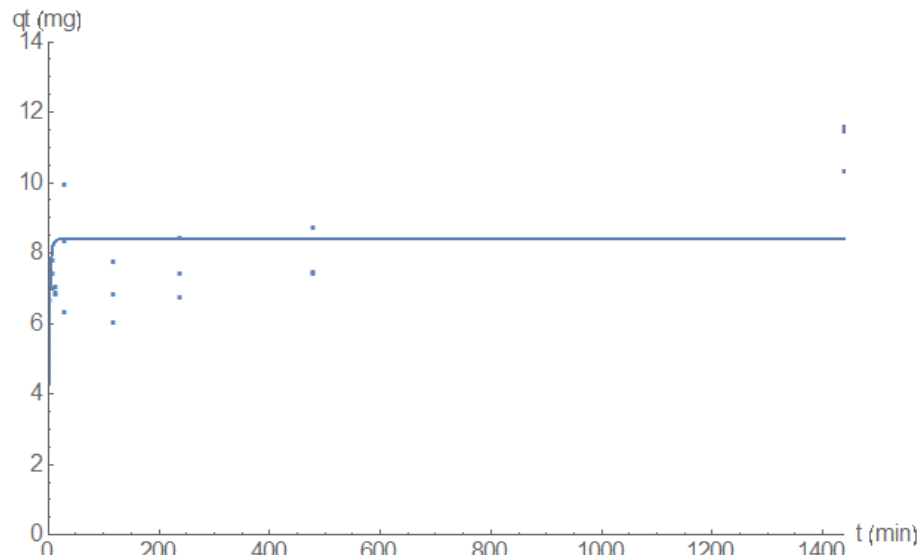


Figura 62 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos são $q_e = 19,383 \text{ mg}$, e $k' = 0,295 \text{ min}^{-1}$, com erro de 0,172.

$$q_t = 19,383 * \ln(e + (1 - e)e^{-0,295t}) \quad (72)$$

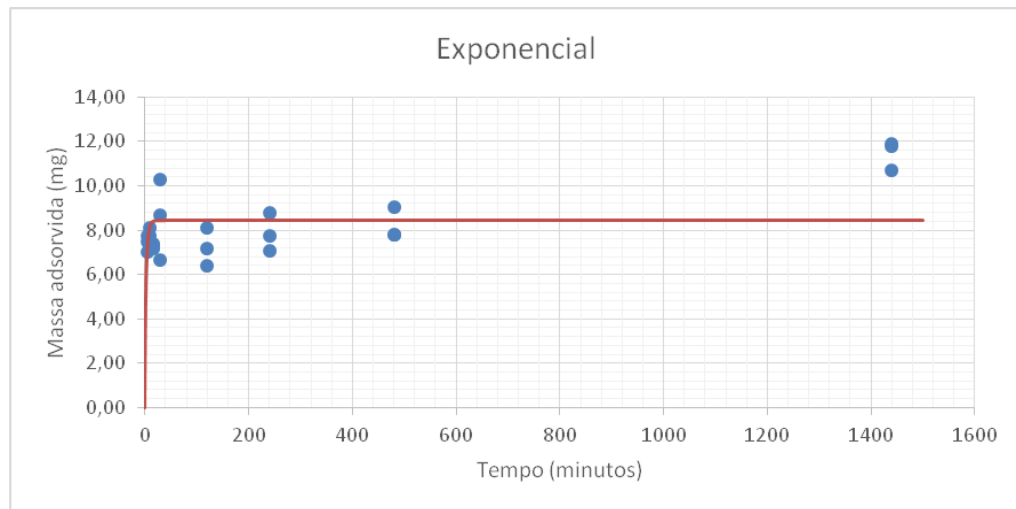


Figura 63 – Ajuste do Modelo Exponencial para a Série 3 Pb utilizando o Excel

6.2.6.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Mathematica

Os parâmetros são $\alpha = 391244.7 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 2.174 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0.0207.

$$q_t(t) = 0.460 * \ln[1. + 850532.0t] \quad (73)$$

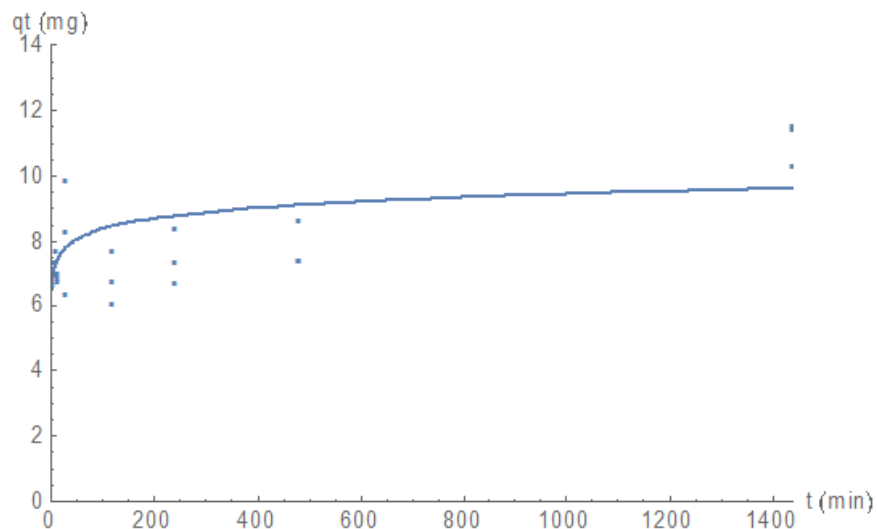


Figura 64 - Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Pb utilizando o Mathematica

Excel

Os parâmetros obtidos pelo Solver são $\alpha = 0,051 \text{ mg}^* \text{min}^{-1}$ e $\beta = 0,036 \text{ mg}^{-1}$. O erro foi de 0,705.

$$q_t = 27,910 * \ln(0,002t + 1) \quad (74)$$

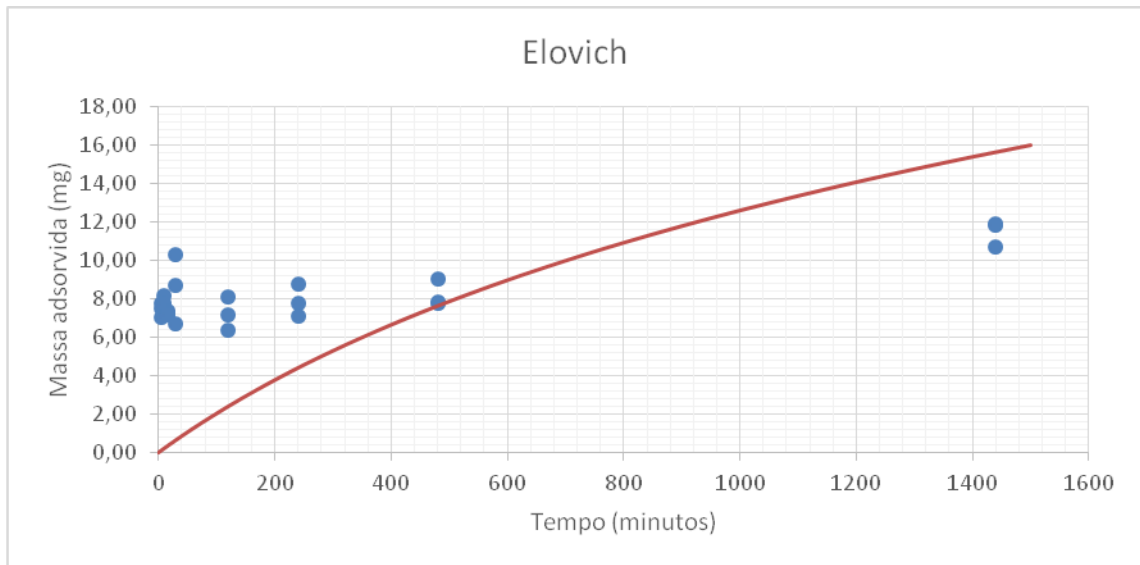


Figura 65 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a Série 3 Pb utilizando o Excel

6.2.7 Resumo dos Resultados

A Tabela 3 contém o resultado dos ajustes no *Mathematica*, enquanto a Tabela 4 contém o resultado dos ajustes no Excel.

Tabela 3 - Resumo dos resultados obtidos pelo Mathematica

		Série					
		1 Cd	2 Cd	3 Cd	1 Pb	2 Pb	3 Pb
Concentração (mg/L)		200	2	200	200	2	200
PFO	k1	0,116	1,680	0,167	1,800	320626,441	0,395
	qe	4,344	0,137	4,178	9,036	0,120	8,380
	Erro	0,316	0,040	0,226	0,224	0,00002	0,173
PSO	k2	0,039	54382,804	0,056	0,063	9828,653	0,096
	qe	4,594	0,137	4,438	9,706	0,120	8,675
	Erro	0,293	0,040	0,210	0,211	0,0001	0,166
Exponencial	k'	0,075	1,181	0,115	1,535	1,120	0,395
	qe	4,433	0,137	4,231	9,036	0,120	8,380
	Erro	0,309	0,405	0,224	0,224	0,0008	0,177
Elovich e Zhabrova	alpha	40,852	1,002	59,453	14194,981	0,0005	391244,720
	beta	2,299	65,359	2,404	1,575	10,000	2,174
	Erro	0,076	0,062	0,031	0,333	0,575	0,021

Tabela 4 - Resumo dos resultados obtidos pelo Excel

		Série					
		1 Cd	2 Cd	3 Cd	1 Pb	2 Pb	3 Pb
PFO 1	k1	0,115	2,008	0,167	2,365	1,812	0,395
	qe	4,343	0,138	4,177	9,036	0,116	8,380
	Erro	0,316	0,035	0,226	0,224	0,00005	0,173
PFO 2	k1	0,066	(Erro)	0,058	0,111	(Erro)	0,106
	qe	5,121	(Erro)	5,916	11,647	(Erro)	11,463
	Erro	0,340	(Erro)	0,383	0,307	(Erro)	0,334
PSO 1	k2	0,039	810,302	0,056	0,063	1642,782	0,096
	qe	4,583	0,138	4,431	9,712	0,116	8,679
	Erro	0,293	0,035	0,209	0,211	0,0004	0,166
PSO 2	k2	0,023	(Erro)	0,014	0,017	(Erro)	0,015
	qe	5,121	(Erro)	5,916	11,647	(Erro)	11,463
	Erro	0,304	(Erro)	0,319	0,252	(Erro)	0,285
Exponencial	k'	0,075	1,883	0,115	1,730	1,759	0,295013 711
	qe	10,204	0,317	9,740	20,806	0,267	19,383
	Erro	0,309	0,035	0,224	0,224	0,000	0,172
Elovich e Zhabrova	alpha	94,052	0,015	137,579	32683,17 6	0,007	0,051
	beta	0,999	9,175	1,046	0,684	9,171	0,036
	Erro	0,276	0,604	0,177	0,183	0,631	0,705

Vega (2016) comparou os resultados obtidos pelo ajuste dos modelos PFO e PSO aos dados das séries 1 Cd, 3 Cd, 1 Pb e 3 Pb com valores da literatura, respectivamente, de k_1 (0,05-3 min⁻¹) e k_2 (0,001-0,83 g.mg⁻¹.min⁻¹), e concluiu que, embora os erros tenham sido grandes, os valores encontrados neste trabalho estão dentro da faixa normal. No caso dos modelos exponencial e Elovich e Zhabrova, não foram encontrados dados na literatura para comparação.

A concentração de partida das séries 2 Cd e 2 Pb mostrou-se muito baixa para este tipo de estudo. Pode-se concluir apenas que praticamente a totalidade da massa de cádmio e chumbo presente nas soluções com concentração de 2 mg/L foi adsorvida pelo solo em alguns minutos.

Para as soluções com concentração de partida de 200 mg/L, o q_e obtido por ajuste resultou da ordem de 4,5 mg para o Cd e 9,0 mg para o chumbo nos ensaios tipo batch de curta duração, correspondendo a um grau de adsorção de, respectivamente, 0,225 mg/g/ e 0,45 mg/g de solo seco.

Chama a atenção na maioria das curvas obtidas para concentração de partida de 200 mg/L que os pontos relativos a 24 horas se encontram fora das curvas ajustadas, com uma adsorção maior do que a esperada. Desconsiderando-se estes pontos, os ajustes forneceram erros menores. Por exemplo, foi repetido o ajuste do modelo PFO para a série 3 Cd, sem os pontos medidos em 24 horas, e sem nenhuma imposição ao valor de q_e , para ilustrar esta ideia. Foram obtidos os parâmetros $q_e = 3,752$ mg, e $k_1 = 0,233$ min⁻¹. O erro obtido foi de 0,166, sendo que o valor era de 0,226 para o ajuste feito originalmente.

Esse fato levou a procurar um modelo que represente outro fenômeno de longo prazo, o que foi confirmado por ensaios adicionais de Vega (2016), os quais mostram que em maiores tempos de contato a adsorção volta a aumentar e encontra o equilíbrio após tempos bem mais longos. Aparentemente, outro mecanismo começa a atuar no período entre 8 e 24 horas.

6.2.8 Resumo do Teste de Kolgomorov-Smirnov para tempos até 24h

Apresentam-se, na Tabela 5 os resultados dos testes de aderência de Kolgomorov-Smirnov para os ajustes, pelo *Mathematica*, dos modelos de cinética de adsorção aos dados das séries estudadas para tempos até 24h.

Tabela 5 - Resultados do teste de Kolmogorov-Smirnov para tempos até 24h

Série	Modelo	1ª abordagem			2ª Abordagem	
		Valor Crítico	MaxDif/n	Hipótese não rejeitada?	P-value	Hipótese não rejeitada?
1-CD	PFO	0,270	0,121	Sim	0,523	Sim
	PSO	0,270	0,120	Sim	0,523	Sim
	Exponencial	0,270	0,116	Sim	0,554	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	0,121	Sim	0,554	Sim
2-CD	PFO	0,270	6,94E-04	Sim	0,500	Sim
	PSO	0,270	6,94E-04	Sim	0,500	Sim
	Exponencial	0,270	6,95E-04	Sim	0,500	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	2,29E-03	Sim	0,501	Sim
3-CD	PFO	0,270	9,47E-02	Sim	0,552	Sim
	PSO	0,270	8,46E-02	Sim	0,704	Sim
	Exponencial	0,270	9,25E-02	Sim	0,553	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	5,69E-02	Sim	0,929	Sim
1-Pb	PFO	0,270	0,191	Sim	0,500	Sim
	PSO	0,270	0,198	Sim	0,610	Sim
	Exponencial	0,270	0,191	Sim	0,500	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	0,169	Sim	0,820	Sim
2-Pb	PFO	0,270	9,04E-09	Sim	0,500	Sim
	PSO	0,270	6,36E-07	Sim	0,500	Sim
	Exponencial	0,270	1,02E-04	Sim	0,500	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	4,90E-03	Sim	0,500	Sim
3-Pb	PFO	0,270	0,147	Sim	0,500	Sim
	PSO	0,270	0,135	Sim	0,554	Sim
	Exponencial	0,270	0,145	Sim	0,500	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,270	0,101	Sim	0,821	Sim

6.3 Ajustes das Soluções das Equações aos Dados de Adsorção de Longo Prazo

Nesta seção são estudados os resultados dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção aos dados obtidos em laboratório para a série de Cd com concentração de partida de 200 mg/L incluindo os experimentos para tempos longos de adsorção, ou seja, maiores que 24 h. Vale notar que os dados obtidos por Vega (2016) e pelos autores, como citado anteriormente, são complemento à série 3 Cd, inicialmente estudada com tempos até 24 horas, cujos resultados podem ser vistos no item 6.2.3.

6.3.1 Série 3 Cd

Os resultados das análises com os modelos de cinética de adsorção estudados iniciam-se na Figura 66, indo até a Figura 69. Os resultados das análises com o modelo de cinética de adsorção para ensaios de longa duração proposto no mestrado de Vega (2016) encontram-se na Figura 70 e Figura 71.

6.3.1.1 Modelo PFO

Os parâmetros são $q_e = 11,65 \text{ mg}$ e $k_1 = 3,349\text{E} - 4 \text{ min}^{-1}$, enquanto o erro é de 0,254.

$$qt(t) = 11,651 * (1 - e^{-0,000335*t}) \quad (75)$$

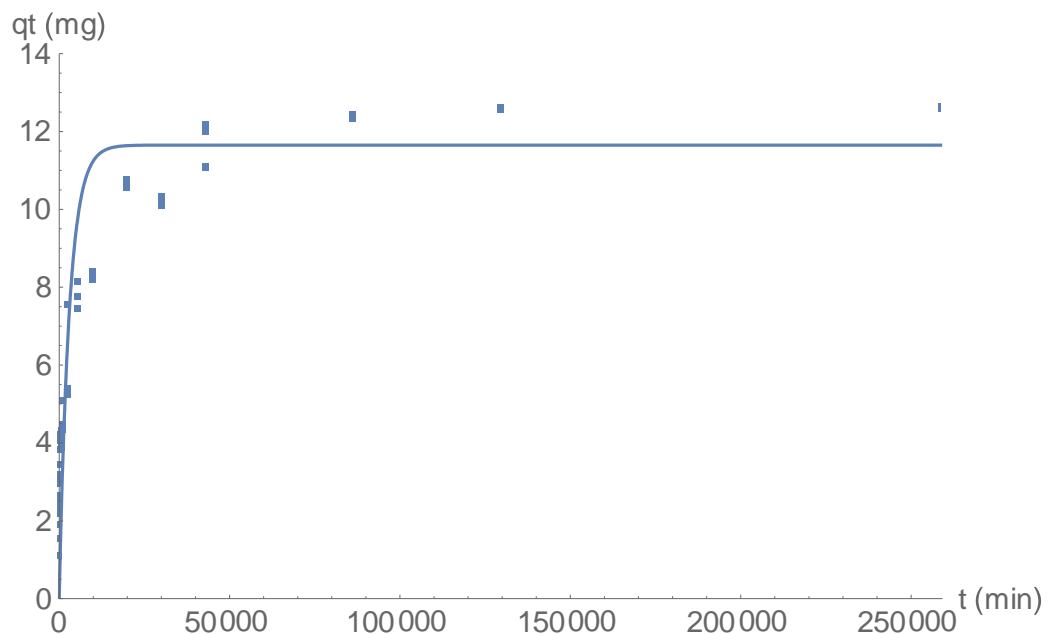


Figura 66 – Ajuste do Modelo PFO para a segunda análise da Série 3 Cd

6.3.1.2 Modelo PSO

Os parâmetros são $q_e = 12,246 \text{ mg}$ e $k_2 = 4,500\text{E} - 5 \text{ min}^{-1}$, enquanto o erro é de 0,500.

$$qt(t) = \frac{0,00675*t}{1+0,000551*t} \quad (76)$$

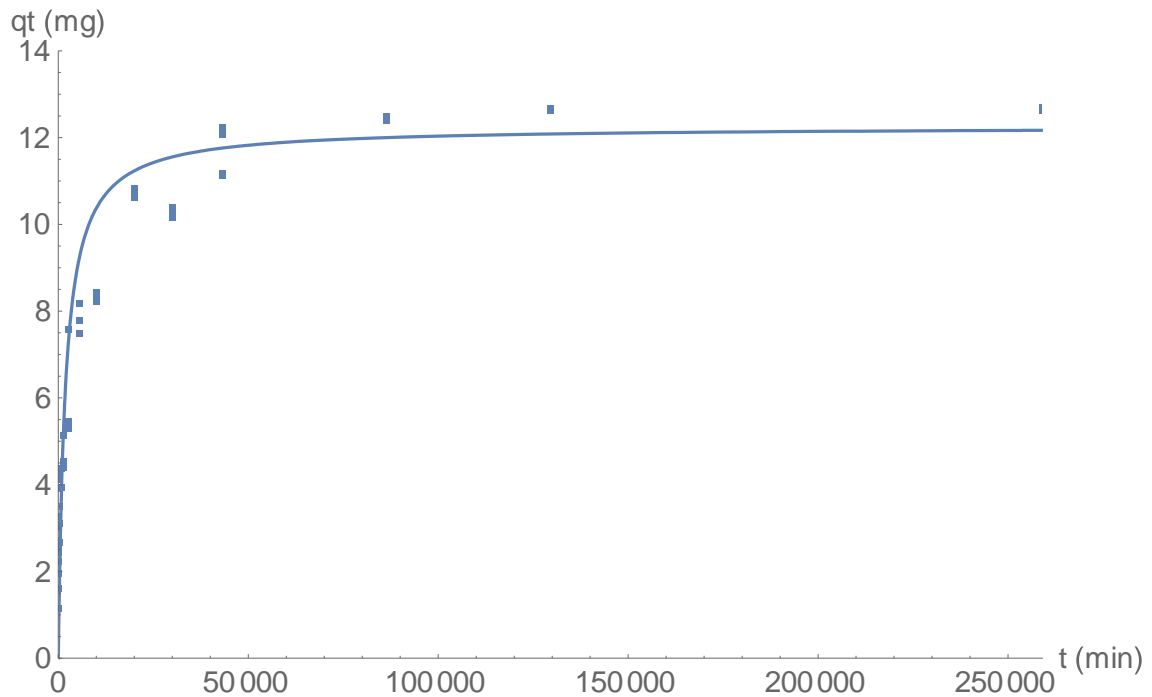


Figura 67 – Ajuste do Modelo PSO para a segunda análise da Série 3 Cd

6.3.1.3 Modelo Exponencial

Os parâmetros são $q_e = 11,745 \text{ mg}$ e $k' = 2,332\text{E} - 4 \text{ min}^{-1}$, enquanto o erro é de 0,500.

$$qt(t) = 11,745 * \ln[e + (1 - e)e^{-0,0002332*t}] \quad (77)$$

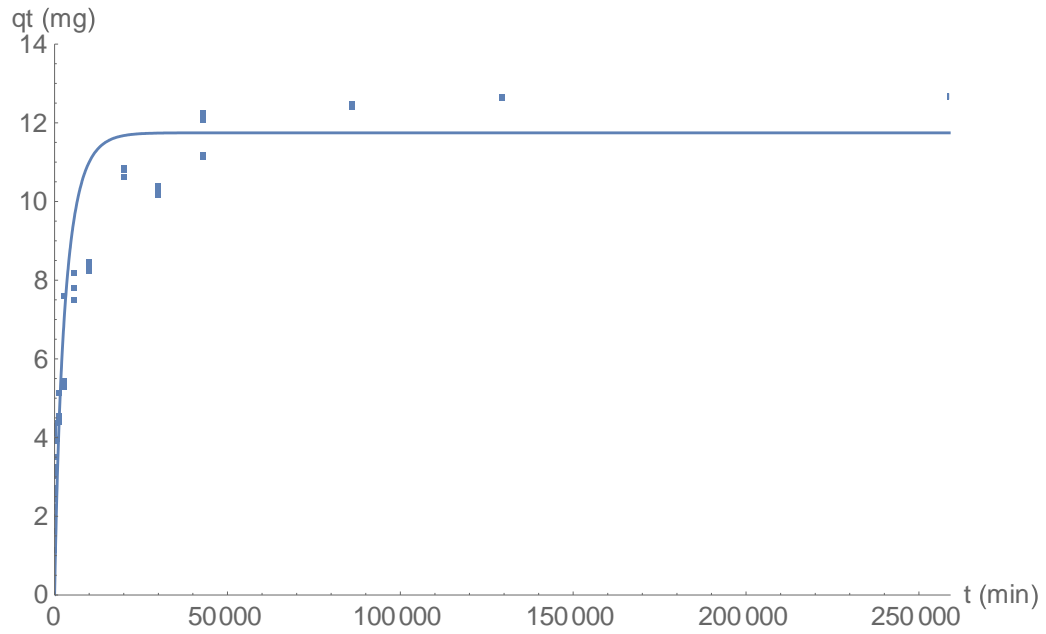


Figura 68 – Ajuste do Modelo Exponencial para a segunda análise da Série 3 Cd

6.3.1.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Os parâmetros são $\alpha = 0,795 \text{ mg min}^{-1}$ e $\beta = 0,197 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0,784.

$$qt(t) = 11,7qt(t) = 1,258 * \ln[1 + 0,1568 * t] \quad (78)$$

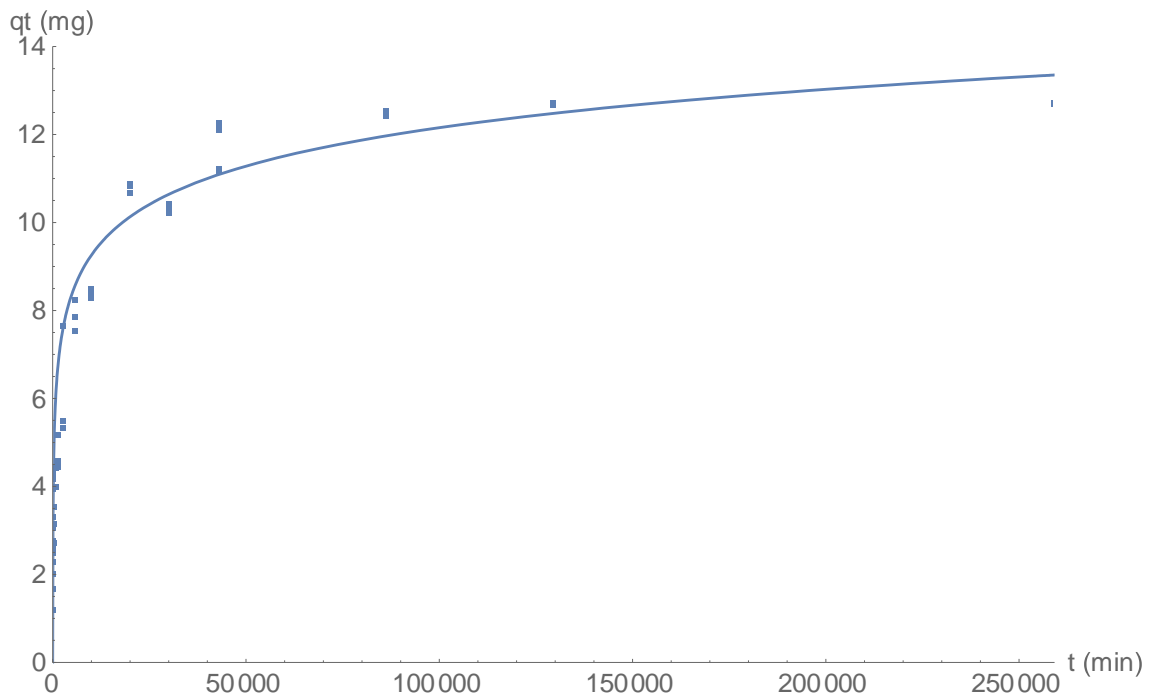


Figura 69 – Ajuste do Modelo Elovich e Zhabrova para a segunda análise da Série 3 Cd

6.3.1.5 Modelo proposto por Vega e Boscov (2016)

Mathematica

Os parâmetros são $q_e * A = 0,294 \text{ mg min}^{-1}$ e $B = 0,824 \text{ mg}^{-1}$. O erro obtido é de 0,121.

$$St(t) = 1,673 * t^{0,176} \quad (79)$$

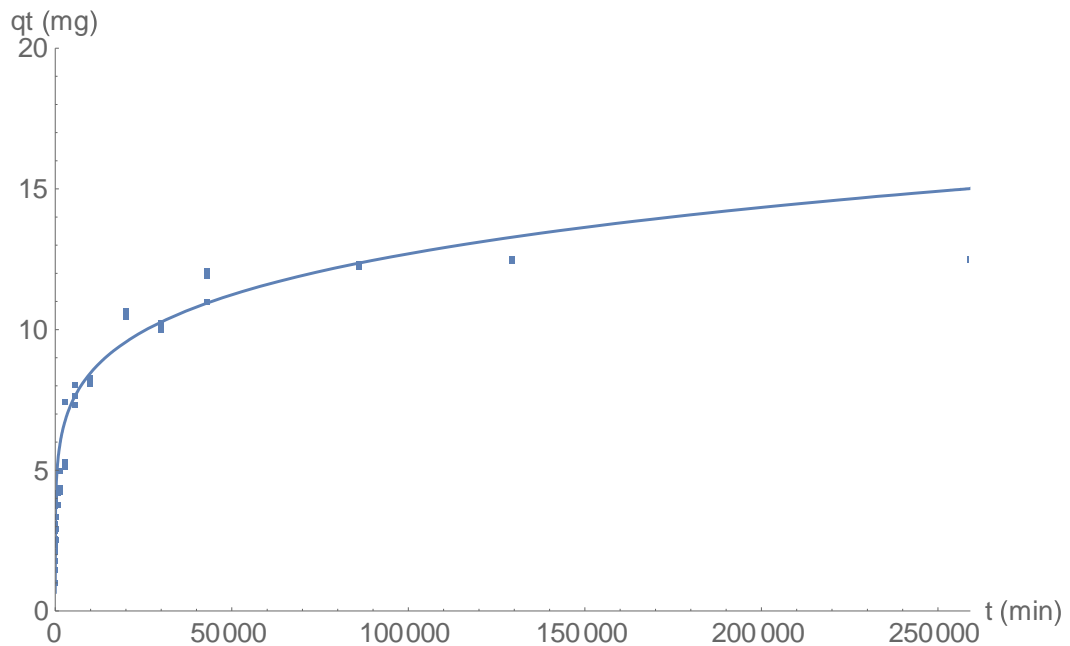


Figura 70 – Ajuste do Modelo de Vega e Boscov (2016) para a segunda análise da Série 3 Cd (Mathematica)

Excel

A análise realizada no *software Excel*, com o uso da ferramenta *Solver*, forneceu os mesmos parâmetros que os obtidos pelo *Mathematica*, além da equação (53), apresentada acima.

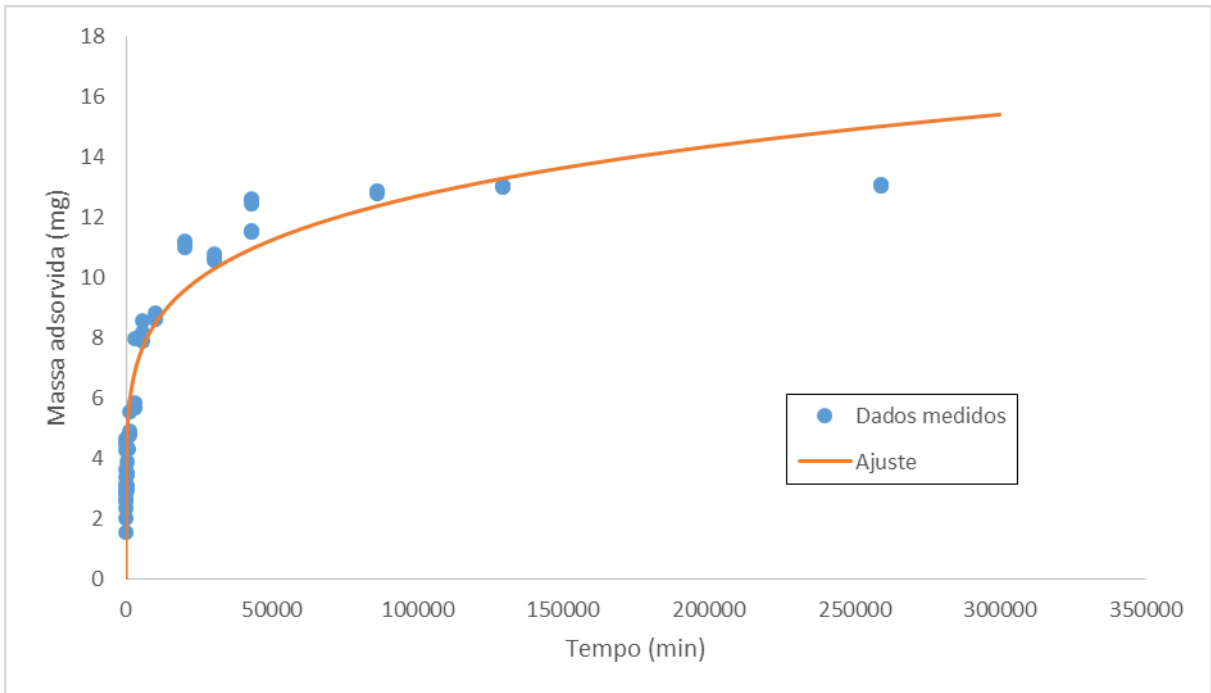


Figura 71 - Ajuste do Modelo de Vega e Boscov (2016) para a segunda análise da Série 3 Cd (Excel)

6.3.1.6 Resumo dos resultados

Apresenta-se na Tabela 6, os resultados dos ajustes apresentados nos itens 6.3.1.1 a 6.3.1.5.

6.3.2 Resumo do Teste de Kolgomorov-Smirnov incluindo tempos superiores a 24h

Apresentam-se, na Tabela 7, os resultados dos testes de aderência de Kolgomorov-Smirnov das séries estudadas para tempos maiores que 24h.

Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos das análises de dados incluindo tempos maiores que 24 horas

		3 Cd
Concentração (mg/L)		200
PFO	k1	3,35E-04
	qe	11,651
	Erro	0,253
PSO	k2	4,50E-05
	qe	12,253
	Erro	0,501
Exponencial	k'	2,33E-04
	qe	11,745
	Erro	0,500
Elovich e Zhabrova	alpha	0,197
	beta	0,795
	Erro	0,784
Vega	qe*A	1,673
	B	0,824
	Erro	0,121

Tabela 7 - Resultados do teste de Kolgomorov-Smirnov para tempos maiores que 24h

Série	Modelo	1ª abordagem			2ª Abordagem	
		Valor Crítico	MaxDif/n	Hipótese não rejeitada ?	P-value	Hipótese não rejeitada ?
3-CD	PFO	0,177	7,50E-02	Sim	0,500	Sim
	PSO	0,177	7,23E-02	Sim	0,500	Sim
	Exponencial	0,177	7,43E-02	Sim	0,500	Sim
	Elovich e Zhabrova	0,177	4,16E-02	Sim	0,784	Sim
	Vega e Boscov	0,177	3,38E-02	Sim	0,862	Sim

Para as soluções com concentração de partida de 200 mg/L de Cd, o q_e obtido por ajuste das equações de cinética para ensaios de curta duração nos ensaios de longa duração resultou da ordem de 12,0 mg, correspondendo a um grau de adsorção de, respectivamente, 0,60 mg/g de solo seco.

6.4 Aplicação para engenharia – Canteiros de Chuva

6.4.1 Hipótese de adsorção em curto prazo

Primeiramente, será avaliado o dimensionamento de um Canteiro de Chuva considerando que a adsorção alcança o equilíbrio em um período curto, até 24h.

Assim, procedendo-se ao dimensionamento, tendo em vista todas as hipóteses e parâmetros adotados em 5.9, os resultados de cada etapa de cálculo foram:

- O tempo de percolação da água de chuva no solo foi de 4 horas e 45 minutos;
- Foi considerado que a massa adsorvida no equilíbrio é de 4,5 mg, em amostras de 20 g de solo, hipótese considerada pela avaliação dos resultados;
- A massa adsorvida em função da massa de solo (q_t) foi de 0,225 mg/g;
- A massa de metal na chuva, em um ano foi de 985,5 mg;

Com essas etapas, conclui-se que a massa de solo necessária para adsorver todo o metal em um ano é de 4,38 kg.

Supondo, de maneira simplificada, um Canteiro de Chuva com 0,6 m de profundidade e preenchido com 5% da argila estudada e 95% de areia (garantindo a ordem de grandeza da permeabilidade adotada), uma área em planta de 0,085 m² seria suficiente para a retenção de todo o metal presente nas chuvas de um ano coletadas em uma área de 100 m². Assim, um Canteiro de Chuva de 1 m² seria suficiente para reter o cádmio presente nas chuvas de 11 anos, ou permitiria uma área de coleta de mais de 1100 m², desconsiderando a presença de outros poluentes na chuva.

A presença de cádmio na água que incide no Canteiro de Chuva, contudo, não é só devida à própria água de chuva, como também à lavagem de pavimentos urbanos, poluídos por aerossóis e frenagem de pneus e pastilhas. Há pesquisas em andamento para quantificar a concentração de metais pesados na água que será transportada aos Canteiros de Chuva, que indicam que esse valor pode ser muito superior ao estimado neste trabalho. (Scarati, 2016)¹. Assim, seria necessária uma reavaliação do dimensionamento e vida útil dos Canteiros de Chuva nessa nova situação.

6.4.2 Hipótese de adsorção em longo prazo

Nesse item, será avaliado o dimensionamento de um Canteiro de Chuva considerando o modelo de longo prazo obtido por Vega e Boscov (2016).

Procedendo-se ao dimensionamento, tendo em vista todas as hipóteses e parâmetros adotados em 5.9, os resultados de cada etapa de cálculo foram:

- O tempo de percolação da água de chuva no solo foi de 4 horas e 45 minutos;

¹ Scarati, J.R. (2016). Comunicação pessoal.

- Foram usados, para o modelo de cinética, os parâmetros $q_e \cdot A = 0,294$ e $B = 0,824$, obtidos pelas análises em *Excel* e *Mathematica*, e apresentados em 6.3.1.5;
- A massa adsorvida em função da massa de solo (q_t) foi de 4,52 mg/g;
- A massa de metal na chuva, em um ano foi de 985,5 mg;

Com essas etapas, conclui-se que a massa de solo necessária para adsorver todo o metal em um ano é de 218 g.

Supondo, de maneira simplificada, um *Canteiro* de Chuva com 0,6 m de profundidade e preenchido com 5% da argila estudada e 95% de areia (garantindo a ordem de grandeza da permeabilidade adotada), uma área em planta de 0,004 m² seria suficiente para a retenção de todo o metal presente nas chuvas de um ano coletadas em uma área de 100 m². Assim, um *Canteiro de Chuva* de 1 m² seria suficiente para reter o cádmio presente nas chuvas de 235 anos, ou permitiria uma área de coleta de mais de 2000 m², desconsiderando a presença de outros poluentes na chuva.

Há muitos outros fatores determinantes para a vida útil dos Canteiros de Chuva, que dependem inclusive de sua operação e manutenção, resultando em tempos bem menores do que os aqui calculados para a retenção de metais. Os resultados deste trabalho indicam que a vida útil deste equipamento não será afetada pela contaminação de metais.

O bom desempenho da argila como material retentor de metais no Canteiro de Chuva abre a possibilidade de se utilizar este tipo de solução, com adaptações pertinentes, para tratamento de efluentes industriais e águas muito contaminadas.

O dimensionamento para a concentração de 200 mg/L, que é equivalente a uma massa anual de 30 kg de cádmio, resultou em uma massa de solo necessária de 6,64 toneladas, ocupando uma área de 129 m², repetidas as considerações apresentadas acima.

Uma maior porcentagem de argila no material de preenchimento causaria uma redução da permeabilidade, maior tempo de percolação, portanto maior tempo de contato entre a água infiltrada e o solo, e ainda maior massa adsorvida. O teor ótimo de argila que garanta, ao mesmo tempo, o fluxo de água necessário para escoamento do líquido tratado no Canteiro de Chuva e a massa adsorvida de poluente desejada, dependerá da análise de cada caso.

Os parâmetros neste caso serão a vazão a ser tratada, a concentração do poluente na entrada, a concentração aceitável na saída (segundo o órgão ambiental regulamentador; por exemplo, os valores orientadores para solos e águas subterrâneas da CETESB), e o tempo de vida útil desejado da vala.

Caso não se deseje diminuir a permeabilidade, um maior tempo de contato também pode ser conseguido por um aumento na profundidade da vala. Abre-se assim a possibilidade de outros tipos de configuração, como o tratamento em leitos.

7 ANÁLISE

- Os dados da Série 1 Cd apresentavam uma dispersão muito grande, resultando em ajustes com erros grandes. Segundo Vega (2016)², essa dispersão foi resultante da inexperiência ao se realizar os ensaios, fato evidente pela maior uniformidade dos dados dos outros ensaios.
 - Os ajustes dos modelos aos dados das outras séries (2 e 3 de Cd, 1 a 3 de Pb), que apresentavam menor dispersão, também resultaram em erros grandes. Isso é explicado pelo fato de o fenômeno da adsorção ocorrer de forma rápida. Assim, os modelos adotados, que foram desenvolvidos para adsorção ao longo do tempo, não se ajustam de forma satisfatória aos resultados.
 - Nas séries 2 Cd e 2 Pb, o erro do ajuste do modelo Elovich e Zhabrova foi elevado. Nessas séries foram utilizadas baixas concentrações de poluentes e a adsorção atingiu o equilíbrio rapidamente. Pelo modelo, por outro lado, a massa adsorvida aumenta lentamente, demorando mais para atingir o equilíbrio.
 - Ainda nas séries 2 Cd e 2 Pb, os ajustes pelo Excel não apresentaram bons resultados. Houve erro de convergência para a abordagem em que se impõe o valor de q_e como a média das massas de soluto adsorvidas em 24 horas. Acredita-se que as dificuldades encontradas se devem ao fato de todos os pontos serem praticamente iguais (já se encontrando no equilíbrio), com diferenças atribuídas apenas a variações experimentais. Desse modo, os ajustes apresentam erro muito pequeno, ou ainda nulo, mas não se sabe a representatividade do modelo relativa ao trecho crescente das funções. Assim, o estudo dessas concentrações nos moldes propostos por este trabalho é inviável.
 - Nota-se que os dados experimentais aumentam no tempo de 24h, localizando-se fora das curvas ajustadas. Esse fato levou a procurar um modelo que represente outro fenômeno de longo prazo, o que está sendo confirmado por ensaios adicionais de Vega (2016). Assim, desconsiderando-se estes pontos, o ajuste para os outros fornece erros menores. Foi repetido o ajuste do modelo PFO para a série 3 Cd, sem os pontos medidos em 24 horas, e sem nenhuma imposição ao valor de q_e , para ilustrar esta ideia. Foram obtidos os parâmetros $q_e = 3,752$ mg, e $k_1 = 0,233$ min⁻¹. O erro obtido foi de 0,166, sendo que o valor era de 0,226 para o ajuste feito originalmente.
-

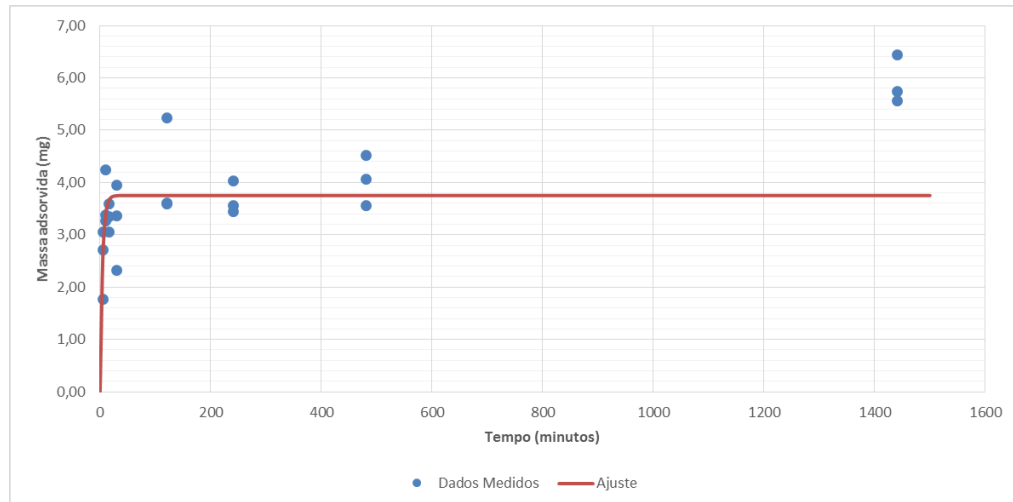


Figura 72 - Novo ajuste para a série 3 Cd, modelo PFO, sem os pontos de 24 horas

- Assim, observa-se que grande parte da adsorção dos metais Cd e Pb no solo estudado ocorre rapidamente. Pode-se concluir que não se considerar a cinética da adsorção, isto é, considerá-la como imediata, não deve acarretar grande alteração nas estimativas de transporte de metais pelo solo estudado. Porém, este não é o observado em problemas de poluição com longo tempo de exposição do solo a soluções contaminantes de metais. Portanto, no segundo semestre buscou-se estudar um novo modelo, que representasse melhor a adsorção em longo prazo.
- Examinando-se as tabelas de resumo dos ajustes dos modelos de cinética para tempos curtos, é possível observar que, nos modelos onde fazia parte do ajuste a previsão de q_e (massa de soluto adsorvida no equilíbrio), resultados muito próximos foram obtidos para os modelos PFO, PSO e Exponencial (com exceção dos resultados de Excel que apresentaram problema). Assim, apesar dos erros significativos, é possível utilizar estes modelos, com alguns ensaios *batch* para tempos de até 24 horas, buscando uma primeira estimativa para o equilíbrio.
- Os resultados dos testes de Kolmogorov-Smirnov indicam uma maior representatividade do modelo Elovich e Zhabrova para os dados de tempos inferiores a 24 horas ajustados. Para o Cádmiu, Kumar (2010) concluiu que o modelo PSO se ajustaria melhor aos dados de laboratório que o PFO. Esse fato é verificado na maior parte das análises realizadas pelo grupo. Na análise dos dados completos, com tempos acima de 24 horas, o modelo proposto por Vega e Boscov (2016) apresentou a melhor representatividade.
- A repetição das análises dos modelos PFO, PSO e Exponencial para os dados de adsorção superiores a 24 horas forneceu dois resultados interessantes. Observou-se a mesma característica já apresentada de que os valores de concentração no equilíbrio serem muito próximos para os três modelos. Além disso, os coeficientes dos modelos apresentaram valores muito reduzidos em relação às análises para os dados de 24 horas. No entanto, houve, de maneira

geral, aumento dos erros associados, corroborando com a ideia de que estes modelos são mais adequados a dados de curto prazo.

- Deve-se apontar uma limitação deste estudo, no que tange às concentrações de metal estudadas. Grande parte do estudo utilizou concentrações de 200 mg/L dos metais, enquanto, por exemplo, a concentração de cádmio considerada no dimensionamento do *Canteiro de Chuva* foi da ordem de 6 µg/L. Assim, seria interessante avaliar a representatividade que ocorre entre a concentração estudada e aquela utilizada como parâmetro de projeto. No entanto, o uso de concentrações muito pequenas apresentaria uma dificuldade experimental, pois sua adsorção seria muito rápida, dificultando os procedimentos de ensaio descritos neste trabalho. Deste modo, outra maneira de se medir a adsorção seria necessária.
- O dimensionamento do canteiro de chuva mostrou que o dimensionamento considerando os modelos de cinética de curto prazo resultariam em um subdimensionamento do canteiro de chuva e um menor tempo de manutenção do mesmo, o que poderia acarretar em grandes custos.
- O estudo da cinética de adsorção mostrou que a adição do solo de estudo em um Canteiro de Chuva pode garantir a retenção de metais com longo tempo.
- O dimensionamento do Canteiro de Chuva proposto explicita que a poluição das águas da chuva não são o determinante para a sua vida útil, já que considerando apenas os poluentes da mesma o tempo para a sua saturação é alto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. & LAVORENT, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Sci. Agron.*, 25:729-737, 2005.
- ASTM INTERNATIONAL (2008). D4646-03: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments, Norma Técnica.
- AZIZIAN, S. (2004). Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, volume 276: pp 47–52.
- BOSCOV, M.E.G. (2005). Notas de Aula – PEF2408 – Transporte de Poluentes em Solos e Maciços Rochosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- BOSCOV, M.E.G. (2008). Geotecnia Ambiental, Livro texto, Oficina de textos, São Paulo, 248p.
- BOSCOV, M.E.G. (2010). Brazilian experience in geo-environmental applications of tropical soils 6ICEG - 6th International Congress on Environmental Geotechnics, Anais, Keynote Lecture, v.1, pp. 328-341, New Delhi, India.
- BOSCOV, M.E.G. (2011). Aplicações geoambientais de solos tropicais”. EGEO/GEOSSINTÉTICOS 2011 - VIII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e VII Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, Palestra convidada, Belo Horizonte.
- DIETZ, M.E.; CLAUSEN, J.C. (2005). A Field Evaluation of Canteiro de Chuva Flow and Pollutant Treatment. *Water, Air, and Soil Pollution* (2005) 167: 123–138.
- DORNELLAS, R.M.; MATOS, M.A.C.; MATOS, R.C. (2008). Determinação de Cu, Pb e Cd por Voltametria de Redissolução Anódica em Amostras de Água de Chuva da Cidade de Juiz de Fora. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- ELOVICH E ZHABROVA, S. Y.; ZHABROVA, G. M. (1939). Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. *J. Phys. Chem*, volume 13: pp 1716-1775.
- GABAS, S.G. (2005). Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração seqüencial. Tese de doutoramento, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. (2013). An Exponential Kinetic Model for Adsorption at Solid/solution Interface. *Chemical Engineering Journal*, volume 215–216: pp 65– 71.
- HEMSI, P. S. (2001). Um Estudo Da Adsorção De Poluentes Em Um Latossolo Paulista Considerando A Carga Variavel E O Ponto De Carga. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, volume 34(5): pp 451–65.

JENNE, E. A (1998). Adsorption of Metals by Geomedia. Ed. Academic Press: San Diego; pp 1-73.

KING, L.D. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.17, p.239-246, 1988.

KUMAR, P.S.; RAMAKRISHNAN, K.; KIRUPHA, S.D.; SIVANESAN, S. (2010). Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution into rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 02, pp. 347 – 355.

LAMBE ,T.W. ; WHITMAN, R.V. (1979). *Soil Mechanics, SI Version*. Editado por John Wiley & Sons, Nova York. E.U.A.

LINHARES, L.A.; FILHO, F.B.E.; OLIVEIRA, C.V.; BELLIS, V.M. (2009). Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.44, n.3, p.291-299.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.;NAIDU, R. (2012): Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42:5, 489-533.

MASSEY, F.J. (1951). The Kolmogorov-Smirnov for Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 46, No. 253 (Mar., 1951): pp. 68-78. 1839 American Statistical Association Fovnded.

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

NASCENTES, R. (2003). Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PETERS, R.W.; SHEM, L. (1992). Adsorption/Desorption Characteristics of Lead on Various Types of Soil. *Environmental Progress* (Vol.11, No.3).

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. (2005). Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:523-532.

REIS, I.M.S.; MELO, W.J.; JUNIOR, J.M.; FERRAUDO, A.S.; MELO, G.M.P. (2014). Adsorção de cádmio em latossolos sob vegetação ne mata nativa e cultivados. *R. Bras. Ci. Solo*, 38:1960-1969.

ROCHA, F.R.; SILVA, J.A.F.; LAGO, C.L.; FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. (2002). Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 105–115.

SPOSITO, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Editado por Oxford University Press, Nova York, E.U.A.

TAYLOR, H. A.; THON, N. (1952). Kinetics of Chemisorption¹. *Journal of the American Chemical Society*, volume 74(16): 4169–73.

VEGA, B.J. (2016). Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico. Exame de qualificação de mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 159p.

WOLFRAM RESEARCH. *Wolfram Language Documentation Center*. 10.3 Student. Illinois, EUA, 2015

9 ANEXOS

9.1 Dados dos ensaios tipo batch (Vega, 2016)

9.1.1 Série 1 Cd

Tabela 8 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 1 Cd)

C_0 (mg/L)	V (mL)
199,15	80

Tabela 9 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 1 Cd)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Cd-1	161,80	2,99
	Cd-2	152,07	3,77
	Cd-3	162,64	2,92
10 min	Cd-4	198,20	0,08
	Cd-5	175,81	1,87
	Cd-6	148,61	4,04
15 min	Cd-7	157,12	3,36
	Cd-8	129,66	5,56
	Cd-9	162,73	2,91
30 min	Cd-10	174,20	2,00
	Cd-11	160,78	3,07
	Cd-12	168,80	2,43
2 h	Cd-13	148,95	4,02
	Cd-14	128,87	5,62
	Cd-15	141,17	4,64
4 h	Cd-16	142,57	4,53
	Cd-17	127,27	5,75
	Cd-18	152,34	3,74
8 h	Cd-19	160,25	3,11
	Cd-20	140,69	4,68
	Cd-21	136,76	4,99
24 h	Cd-22	135,45	5,10
	Cd-23	144,33	4,39
	Cd-24	125,65	5,88

9.1.2 Série 2 Cd

Tabela 10 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 2 Cd)

C_0 (mg/L)	V (mL)
1,863	80

Tabela 11 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 2 Cd)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Cd-28	0,073	0,14
	Cd-29	0,063	0,14
	Cd-30	0,102	0,14
10 min	Cd-31	0,102	0,14
	Cd-32	0,102	0,14
	Cd-33	0,068	0,14
15 min	Cd-34	0,082	0,14
	Cd-35	0,131	0,14
	Cd-36	0,090	0,14
30 min	Cd-37	0,121	0,14
	Cd-38	0,123	0,14
	Cd-39	0,098	0,14
2 h	Cd-40	0,116	0,14
	Cd-41	0,227	0,13
	Cd-42	0,144	0,14
4 h	Cd-43	0,133	0,14
	Cd-44	0,119	0,14
	Cd-45	0,102	0,14
8 h	Cd-46	0,184	0,13
	Cd-47	0,199	0,13
	Cd-48	0,199	0,13
24 h	Cd-49	0,207	0,13
	Cd-50	0,301	0,12
	Cd-51	0,241	0,13

9.1.3 Série 3 Cd

Tabela 12 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 3 Cd)

C_0 (mg/L)	V (mL)
201,55	80

Tabela 13 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 3 Cd)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Cd-59	179,36	1,77
	Cd-60	163,36	3,05
	Cd-61	167,46	2,73
10 min	Cd-62	148,46	4,25
	Cd-63	160,54	3,28
	Cd-64	159,2	3,39
15 min	Cd-65	163,36	3,05
	Cd-66	159,56	3,36
	Cd-67	156,48	3,61
30 min	Cd-68	159,34	3,38
	Cd-69	172,42	2,33
	Cd-70	152,12	3,95
2 h	Cd-71	156,66	3,59
	Cd-72	156,26	3,62
	Cd-73	136,08	5,24
4 h	Cd-74	151,12	4,03
	Cd-75	156,96	3,57
	Cd-76	158,34	3,46
8 h	Cd-77	150,74	4,06
	Cd-78	144,98	4,53
	Cd-79	156,98	3,57
24 h	Cd-80	120,98	6,45
	Cd-81	132,02	5,56
	Cd-82	129,8	5,74

9.1.4 Série 1 Pb

Tabela 14 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 1 Pb)

C_0 (mg/L)	V (mL)
200,95	80

Tabela 15 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 1 Pb)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Pb-1	103,58	7,79
	Pb-2	94,42	8,52
	Pb-3	65,82	10,81
10 min	Pb-4	113,50	7,00
	Pb-5	103,72	7,78
	Pb-6	93,08	8,63
15 min	Pb-7	107,84	7,45
	Pb-8	103,91	7,76
	Pb-9	127,27	5,89
30 min	Pb-10	145,27	4,45
	Pb-11	92,97	8,64
	Pb-12	110,72	7,22
2 h	Pb-13	48,85	12,17
	Pb-14	91,84	8,73
	Pb-15	80,90	9,60
4 h	Pb-16	44,90	12,48
	Pb-17	87,44	9,08
	Pb-18	67,81	10,65
8 h	Pb-19	86,49	9,16
	Pb-20	105,95	7,60
	Pb-21	69,71	10,50
24 h	Pb-22	56,58	11,55
	Pb-23	36,17	13,18
	Pb-24	73,35	10,21

9.1.5 Série 2 Pb

Tabela 16 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 2 Pb)

C_0 (mg/L)	V (mL)
1,522	80

Tabela 17 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 2 Pb)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Pb-28	0,07	0,12
	Pb-29	0,07	0,12
	Pb-30	0,07	0,12
10 min	Pb-31	0,07	0,12
	Pb-32	0,07	0,12
	Pb-33	0,07	0,12
15 min	Pb-34	0,07	0,12
	Pb-35	0,07	0,12
	Pb-36	0,07	0,12
30 min	Pb-37	0,07	0,12
	Pb-38	0,07	0,12
	Pb-39	0,07	0,12
2 h	Pb-40	0,07	0,12
	Pb-41	0,07	0,12
	Pb-42	0,07	0,12
4 h	Pb-43	0,07	0,12
	Pb-44	0,07	0,12
	Pb-45	0,07	0,12
8 h	Pb-46	0,07	0,12
	Pb-47	0,07	0,12
	Pb-48	0,07	0,12
24 h	Pb-49	0,07	0,12
	Pb-50	0,07	0,12
	Pb-51	0,07	0,12

9.1.6 Série 3 Pb

Tabela 18 - Dados da solução utilizada no ensaio tipo batch (Série 3 Pb)

C_0 (mg/L)	V (mL)
194,03	80

Tabela 19 - Concentrações finais e massa adsorvida para cada tempo (Série 3 Pb)

Tempo	Amostra	C_f (mg/l)	M_{ads} (mg)
5 min	Pb-59	100,54	7,48
	Pb-60	106,52	7,00
	Pb-61	97,04	7,76
10 min	Pb-62	102,54	7,32
	Pb-63	92,48	8,12
	Pb-64	96,94	7,77
15 min	Pb-65	101,68	7,39
	Pb-66	104,5	7,16
	Pb-67	103,82	7,22
30 min	Pb-68	65,66	10,27
	Pb-69	85,58	8,68
	Pb-70	110,54	6,68
2 h	Pb-71	92,86	8,09
	Pb-72	104,54	7,16
	Pb-73	114,16	6,39
4 h	Pb-74	97,12	7,75
	Pb-75	84,32	8,78
	Pb-76	105,38	7,09
8 h	Pb-77	80,86	9,05
	Pb-78	96,74	7,78
	Pb-79	96,52	7,80
24 h	Pb-80	46,5	11,80
	Pb-81	45,16	11,91
	Pb-82	60,56	10,68