

**BERNARDO JOSÉ JIMÉNEZ VEGA**

**Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**

Área de concentração:  
Engenharia Geotécnica

Orientador:  
Profa. Dra. Maria Eugenia Gimenez Boscov

São Paulo  
2016

**BERNARDO JOSÉ JIMÉNEZ VEGA**

**Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciências.

Área de concentração:  
Engenharia Geotécnica

Orientador:  
Profa. Dra. Maria Eugenia Gimenez Boscov

São Paulo  
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de dezembro de 2016

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

### **Catálogo-na-Publicação**

, Bernardo José Jiménez Vega

Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico / B. J. J. V. --  
versão corr. -- São Paulo, 2016.

123 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo. Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica.

1.Adsorção 2.Cinética de adsorção 3.Transportes de Contaminantes  
4.Latossolo 5.Geotecnia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica II.t.

## DEDICATÓRIA

*A mis padres, este logro es gracias a su apoyo y amor*

## AGRADECIMENTOS

Primeiro quero agradecer a minha orientadora, Profa. Maria Eugênia Boscov, pela paciência e dedicação dadas a minha pessoa. Também agradeço a confiança de ter deixado decisões importantes em mim e as discussões profissionais que enriqueceram os resultados obtidos.

Quero agradecer a meus pais por todo o apoio e amor dado em todas as situações, saber que sempre podia contar com vocês foi o pilar fundamental da minha segurança nesta experiência.

Agradecer ao pessoal do Laboratório de Mecânica de Solos, Joaquim, Antonio, Val e Prof. Fernando por todas as conversas e ajuda nas tardes de café e no dia a dia. Também agradecer aos meus amigos jovens geotécnicos: Edy, Carla, Robert e Pedro.

Aos meus professores de pós-graduação pelo conhecimento geotécnico adquirido: Prof. Faiçal Massad, Prof. Massao Futai, Profa. Maria Eugênia Boscov, Prof. Tarciso Celestino, Prof. Fernando Marinho e Prof. Lineu Ayres da Silva.

Ao pessoal da central analítica do Instituto de Química pela ajuda nas leituras químicas: Rebeca Yatsuzuka e Michele Rocha. A Profa. Iara Camarga do IPEN pelas contribuições feitas na qualificação e também pela ajuda nos ensaios químicos.

A Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela ajuda econômica mediante a bolsa.

Aos meus amigos da república: Johnny, Victor, Violino, Robgol e Zozo. Encontrar amigos longe de casa não tem preço.

À família de Souza Lima especialmente a Raquel pelo carinho, apoio, amizade, aventuras e finais de semana. Vocês vão ficar eternamente no meu coração.

Finalmente quero agradecer à vida pela grande oportunidade de ter estudado fora do meu país e ter colocado pessoas tão especiais na minha frente, ninguém consegue o triunfo sozinho.

## RESUMO

A adsorção de metais em solos tem sido estudada no escopo da geotecnia ambiental principalmente para prever formação de plumas, estudar viabilidade de técnicas de remediação e projetar revestimentos impermeabilizantes em sistemas de disposição de resíduos, entre outros. A consideração da adsorção como um fenômeno imediato e reversível é geralmente aceitável nessas aplicações, porém tem-se verificado que para solos tropicais o estudo da cinética pode melhorar as retroanálises de dados de campo e as interpretações de resultados experimentais.

Este trabalho apresenta aspectos teóricos da cinética de adsorção, incluindo fatores que afetam a cinética de adsorção, modelos para determinar os mecanismos que controlam a cinética de adsorção e modelos de cinética de adsorção. A adsorção e a cinética de adsorção de cádmio e chumbo em um Latossolo roxo foram investigadas por meio de ensaios de adsorção tipo *Batch*. As concentrações iniciais nas soluções variaram de 2 mg/L até 2000 mg/L. OS tempos de contatos variaram de 5 minutos até 6 meses. Também foram realizados ensaios de extração e digestão química. A seguir, foram aplicados modelos para determinar os mecanismos que controlam a cinética de adsorção e também foram ajustados modelos de cinética de adsorção aos dados experimentais.

Os resultados mostram que a adsorção pode ser representada por dois distintos comportamentos: curto prazo, até cerca de 8 horas, e longo prazo, para tempos superiores. A adsorção não específica aumenta com o aumento da concentração do contaminante na fase sólida no caso do cádmio, enquanto para o chumbo esta relação não ficou clara. Os modelos de cinética de adsorção testados representam apenas o comportamento de curto prazo e o ajuste desses modelos aos dados experimentais, mesmo para a adsorção de curto prazo, varia consideravelmente em função do método matemático utilizado. Finalmente, concluiu-se que a cinética de adsorção é bem representada por uma função tipo potência com expoente negativo.

## ABSTRACT

Metal adsorption in soils has been studied in the scope of environmental geotechnics mainly to predict migration of contaminant plumes, to study feasibility of remediation techniques, and to design waste disposal sites. The consideration of adsorption as an immediate and reversible phenomenon is generally accepted in those applications; however, the study of adsorption kinetics in tropical soils may improve back-calculation of field data and interpretation of experimental results.

This study presents theoretical aspects of adsorption kinetics, including factors that affect adsorption kinetics, models to determine mechanisms that control adsorption kinetics and adsorption kinetics models. Adsorption and adsorption kinetics of cadmium and lead in a Brazilian lateritic red clay were investigated by means of Batch adsorption tests on. Initial solutions concentrations varied from 2 mg/L to 2000 mg/L. Contact times varied from 5 minutes to 6 months. Chemical extraction and digestion tests were also performed. Models were then applied to experimental data to determine the mechanisms that control adsorption kinetics and adsorption kinetics models were also fitted to experimental data.

The results show that adsorption can be represented by two different behaviors: a short time behavior, until circa 8 hours, and a long time behavior, for longer times. For cadmium, the importance of non specific adsorption increases as the contaminant concentration in the solid phase increases, while this relation is not clear for lead. The investigated adsorption kinetics models can only represent the short time behavior, and fitting of these models, even for short-time adsorption, depends considerably on the utilized mathematical method. Finally, adsorption kinetics can be well represented by a power function with negative exponent.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	viii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	xi
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xv
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xvii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	1
1.2 OBJETIVO .....	3
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	4
2.1 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO .....	4
2.1.1 <i>Transporte de contaminantes conservativo</i> .....	4
2.1.2 <i>Transporte de contaminantes não conservativo</i> .....	8
2.1.3 <i>Adsorção no transporte de contaminantes</i> .....	12
2.2 INTERAÇÃO ENTRE SOLO E SOLUÇÃO INTERSTICIAL .....	14
2.2.1 <i>Físico-química das soluções eletrolíticas</i> .....	15
2.2.2 <i>Argilo-minerais e grupos funcionais do solo</i> .....	17
2.2.3 <i>Teoria da camada dupla</i> .....	23
2.2.4 <i>Tipos de adsorção</i> .....	25
2.2.5 <i>Carga elétrica superficial total</i> .....	27
2.2.6 <i>Carga permanente</i> .....	28
2.2.7 <i>Carga variável</i> .....	28
2.2.8 <i>Carga intrínseca</i> .....	30
2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	30
2.3.1 <i>Mecanismos que governam a cinética de adsorção</i> .....	31
2.3.2 <i>Modelos para determinar o mecanismo predominante na cinética de adsorção</i> .....	32
2.3.3 <i>Fatores que influenciam a cinética de adsorção</i> .....	37
2.4 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS NÃO ESTRUTURADOS .....	39
2.4.1 <i>Modelo de pseudo-primeira-ordem (PFO)</i> .....	39



2.4.2	<i>Modelo de pseudo-segunda-ordem (PSO)</i> .....	41
2.4.3	<i>Modelo Exponencial</i> .....	42
2.4.4	<i>Modelo Elovich e Zhabrova</i> .....	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	<b>44</b>
3.1	LATOSSOLO ROXO.....	44
3.1.1	<i>Ensaio geotécnicos</i> .....	45
3.1.2	<i>Ensaio químicos</i> .....	48
3.1.3	<i>Ensaio mineralógicos</i> .....	49
3.2	SAIS UTILIZADOS NAS SOLUÇÕES CONTAMINANTES.....	51
<b>4</b>	<b>MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
4.1	ENSAIOS DE ADSORÇÃO TIPO <i>BATCH</i> .....	53
4.2	ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA .....	60
4.3	DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE GOVERNAM A CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	63
4.4	MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>65</b>
5.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO <i>BATCH</i> .....	65
5.1.1	<i>Série 1: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas</i> .....	65
5.1.2	<i>Série 2: concentração inicial 2 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas</i> .....	67
5.1.3	<i>Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses</i> .....	69
5.1.4	<i>Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses</i> .....	78
5.2	RESULTADOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA .....	86
5.3	DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE CONTROLAM A CINÉTICA.....	90
5.4	APLICAÇÃO DOS MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	96
5.5	RESULTADOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	106
5.5.1	<i>Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses</i> .....	106
5.5.2	<i>Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses</i> .....	109
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>113</b>
6.1	ENSAIOS TIPO <i>BATCH</i> .....	113

6.2	ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA .....	114
6.3	DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE PREDOMINAM NA CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	114
6.4	MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	115
6.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	115
6.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	116
6.7	RECOMENDAÇÕES .....	116
7	REFERÊNCIAS .....	118
A.	APÊNDICES .....	124
A.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO BATCH NO LATOSSOLO ROXO.....	124
A.1.1	Série 1: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas .....	124
A.1.2	Série 2: concentração inicial 2 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas .....	126
A.1.3	Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses .....	128
A.1.4	Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses.....	132
A.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA .....	134
A.2.1	Extração química .....	134
A.2.2	Digestão química .....	135
A.3	MECANISMOS QUE CONTROLAM NA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA ADSORÇÃO DE LONGA DURAÇÃO .....	137

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Tipos de isotermas de adsorção .....	11
Figura 2.2. Efeito da adsorção num ensaio de coluna (adaptado de Fetter, 1988)...13	13
Figura 2.3. Estrutura cristalina de NaCl.....	15
Figura 2.4. Hidratação do sal NaCl. ....	16
Figura 2.5. Estrutura cristalina do argilo-mineral montmorilonita (HEMSI, 2001).....	18
Figura 2.6. Camada dupla e interação dos íons (adaptado de HEMSI, 2001). ....	24
Figura 2.7. Tipos de adsorção de íons na superfície carregada eletricamente. ....	27
Figura 2.8. Tempo necessário para atingir o equilíbrio para distintos tipos de reações no solo (adaptado de AMACHER, 1991).....	31
Figura 2.9. Curvas teóricas para a cinética de adsorção: Curva 1 - Cinética de adsorção controlada pela difusão intrapartícula; Curva 2 - Cinética de adsorção controlada pela difusão no filme (BOYD et al., 1947).....	34
Figura 2.10. Adsorção de malaquita em cinzas (GUPTA et al., 2004). ....	35
Figura 2.11. Modelo de Mckay da adsorção de malaquita em cinzas (GUPTA et al., 2004). ....	37
Figura 3.1. Latossolo Roxo.....	45
Figura 3.2. Curva de distribuição granulométrica do Latossolo Roxo. ....	47
Figura 3.3. Ensaio de limite de liquidez do Latossolo Roxo. ....	47
Figura 3.4. Ensaio de compactação tipo Proctor Normal. ....	48
Figura 4.1. Espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - Spectro, modelo Arcos com visão radial (ICP-OES).....	57
Figura 4.2. Processo de filtrado da fase líquida do ensaio de adsorção. ....	58
Figura 4.3. Sedimentação das partículas finas no ensaio de adsorção. ....	59
Figura 4.4. Estado dos papéis filtro para as amostras com tempo de contato de 5 minutos, 30 minutos e 24 horas .....	60
Figura 5.1. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 1, concentração inicial 200 mg/L. ....	66
Figura 5.2. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 1, concentração inicial 200 mg/L. ....	67
Figura 5.3. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 2, concentração inicial 2 mg/L. ....	68

Figura 5.4. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 2, concentração inicial 2 mg/L. ....	69
Figura 5.5. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L. ....	70
Figura 5.6. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L e tempo em escala logarítmica.....	71
Figura 5.7. Adsorção de cádmio por massa seca de solo para a série 3. ....	72
Figura 5.8. Variação da concentração de cádmio na fase líquida da série 3. ....	72
Figura 5.9. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L. ....	73
Figura 5.10. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L e tempo em escala logarítmica.....	74
Figura 5.11. Adsorção de chumbo por massa seca de solo para a série 3.....	75
Figura 5.12. Comparação adsorção de cádmio e chumbo por massa seca de solo para a série 3. ....	76
Figura 5.13. Variação da concentração de chumbo na fase líquida da série 3. ....	77
Figura 5.14. Variação da concentração de cádmio e chumbo na fase líquida da série 3. ....	77
Figura 5.15. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 4, concentração inicial 2000 mg/L. ....	78
Figura 5.16. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para as séries 3 e 4, concentração inicial 2000 mg/L e tempo em escala logarítmica. ....	79
Figura 5.17 Adsorção de cádmio por massa seca de solo para as séries 3 e 4. ....	80
Figura 5.18. Variação da concentração de cádmio na fase líquida da série 4. ....	80
Figura 5.19. Variação da concentração de cádmio na fase líquida das séries 3 e 4. ....	81
Figura 5.20. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 4, concentração inicial 2000 mg/L. ....	82
Figura 5.21. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para as séries 3 e 4, concentração inicial 2000 mg/L e tempo em escala logarítmica. ....	82
Figura 5.22. Adsorção de chumbo por massa seca de solo para as séries 3 e 4. ....	83
Figura 5.23. Comparação da adsorção de cádmio e chumbo para as séries 3 e 4... ..	84
Figura 5.24. Comparação adsorção de cádmio e chumbo por massa seca de solo para as séries 3 e 4.....	85

Figura 5.25. Variação da concentração de chumbo na fase líquida das séries 3 e 4. ....	85
Figura 5.26. Concentração de cádmio e chumbo na fase líquida das séries 3 e 4 em função do tempo em escala logarítmica. ....	86
Figura 5.27. Tipo de adsorção de cádmio no Latossolo roxo para 2000 mg/L. ....	87
Figura 5.28. Tipo de adsorção de chumbo no Latossolo roxo para 2000 mg/L. ....	88
Figura 5.29. Aplicação do modelo intrapartícula nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. .	92
Figura 5.30. Aplicação do modelo de Reichenberg nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	93
Figura 5.31. Aplicação do gráfico de Mckay nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. .	94
Figura 5.32. Gráfico $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo para cádmio e chumbo utilizado no modelo pseudo-primeira-ordem com $q_e$ fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	96
Figura 5.33. Gráfico $t/q_t$ em função do tempo para cádmio e chumbo utilizado no modelo pseudo-segunda-ordem com $q_e$ fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	97
Figura 5.34. Gráfico $q_t$ em função de $\ln(t)$ para cádmio e chumbo utilizado no modelo Elovich e Zhabrova com $q_e$ fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	98
Figura 5.35. Modelos de cinética de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	101
Figura 5.36. Modelos de cinética de adsorção de chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas. ....	102
Figura 5.37. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para a série 3. ....	107
Figura 5.38. Cinética de adsorção para a série 3 de chumbo. a) Velocidade de adsorção b) Adsorção. ....	108
Figura 5.39. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para a série 4. ....	109
Figura 5.40. Cinética de adsorção de cádmio para as séries 3 e 4. ....	110
Figura 5.41. Cinética de adsorção de chumbo para as séries 3 e 4. ....	111
Figura 5.42. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para as séries 3 e 4. ....	111

Figura A.1. Aplicação do modelo intrapartícula para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo. ....	137
Figura A.2. Aplicação do modelo de Reichenberg para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo. ....	137
Figura A.3. Aplicação do modelo de Mckay para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo. ....	138

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades de argilo-minerais (EVANGELOU, 1998). .....	20
Tabela 2.2. Grupo funcional hidroxila (YONG et al., 1992). .....	21
Tabela 2.3. Grupo funcional carbonil (YONG et al., 1992). .....	22
Tabela 2.4. Grupo funcional carboxil (YONG et al., 1992). .....	22
Tabela 2.5. Outros grupos funcionais (YONG et al., 1992). .....	23
Tabela 2.6. Valores de cargas elétricas permanentes (SPOSITO, 1989). .....	28
Tabela 2.7. Valores devido à adsorção de próton de hidrogênio (SPOSITO, 1989). .....	29
Tabela 2.8. Separação das parcelas de carga elétrica. ....	30
Tabela 3.1. Resultados dos ensaios de caracterização e propriedades geotécnicas (HEMSI, 2001 e GABAS, 2005). .....	46
Tabela 3.2. Análise de Fluorescência de Raios-X para o Latossolo Roxo (HEMSI, 2001). .....	49
Tabela 3.3. Primeira determinação da composição mineralógica do Latossolo Roxo feito no Colorado State University (HEMSI, 2001). .....	50
Tabela 3.4. Segunda determinação da composição mineralógica do Latossolo Roxo feito no LCT-EPUSP (HEMSI, 2001). .....	50
Tabela 4.1. Descrição das séries dos ensaios tipo <i>Batch</i> . .....	54
Tabela 4.2. Massa dos elementos do Nitrato de Cádmio $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . .....	55
Tabela 4.3. Massa dos elementos do Nitrato de Chumbo $Pb(NO_3)_2$ . .....	55
Tabela 5.1. Valores médios de adsorção para a série 3. ....	91
Tabela 5.2. Mecanismo que controlam a cinética de adsorção. ....	95
Tabela 5.3. Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo. ....	104
Tabela 5.4. Coeficientes de modelos de cinética de adsorção para casos experimentais. ....	105
Tabela 5.5. Curvas de cinética de adsorção em termos de grau de adsorção. ....	112
Tabela A.1. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 1 de cádmio. ....	124
Tabela A.2. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 1 de chumbo. ....	125
Tabela A.3. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 2 de cádmio. ....	126
Tabela A.4. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 2 de chumbo. ....	127
Tabela A.5. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de cádmio. ....	128
Tabela A.6. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de cádmio (cont.) ...	129

Tabela A.7. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de chumbo.....	130
Tabela A.8. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de chumbo (cont.)..	131
Tabela A.9. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 4 de cádmio.....	132
Tabela A.10. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 4 de chumbo.....	133
Tabela A.11. Resultados da extração química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.....	134
Tabela A.12. Resultados da extração química para as amostras de chumbo com concentração inicial de 2000 mg/L.....	134
Tabela A.13. Resultados da digestão química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.....	135
Tabela A.14. Resultados da digestão química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.....	135
Tabela A.15. Resumo dos resultados dos ensaios de extração e digestão química das amostras com concentração inicial de 2000 mg/L.....	136



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	área transversal considerada
$b$	capacidade de adsorção máxima na isoterma de Langmuir
$c$	concentração do soluto na solução
$c_o$	concentração da solução eletrolítica
$CTC$	capacidade de troca catiônica
$D_d$	coeficiente de Dispersão Mecânica
$D_o$	coeficiente de Difusão livre
$D^*$	coeficiente de Difusão efetivo do meio
$e$	carga do elétron
$F$	porcentagem de adsorção de equilíbrio
$F_{di}$	porcentagem da adsorção de equilíbrio controlada pela difusão intrapartícula
$F_{df}$	porcentagem da adsorção de equilíbrio controlada pela difusão no filme
$G_s$	peso específico relativo da partícula
$J_a$	vetor de fluxo de massa devido à Advecção
$J_{a-dh}$	vetor de fluxo de massa devido à Advecção e Dispersão Hidrodinâmica
$J_d$	vetor de fluxo de massa devido à difusão iônica ou molecular
$J_{dm}$	vetor de fluxo de massa devido à Dispersão Mecânica
$k$	coeficiente de distribuição
$k_a$	constante de adsorção
$k_b$	constante de Boltzmann
$k_{ds}$	constante desorção
$k_d$	coeficiente de adsorção linear
$k_f$	coeficiente de adsorção de Freundlich
$k_i$	constante intrapartícula de cinética

$k_l$	coeficiente de adsorção de Langmuir
$k_1$	coeficiente de primeira ordem
$k_2$	coeficiente de segunda ordem
$k'$	coeficiente exponencial
$K$	constante de equilíbrio $k_a/k_d$
$M$	massa transportada
$M_{\text{dissolução}}$	massa de soluto dissolvida na água do solo
$M_{\text{adsorção}}$	massa de soluto adsorvida nas partículas sólidas do solo
$M_w$	peso molar da solução
$m_c$	massa do adsorvente
$m_s$	massa de solo seco
$n_e$	porosidade efetiva
$q_e$	adsorção no equilíbrio para tempos curtos (massa)
$q_m$	máxima adsorção partícula adsorvente é capaz (massa)
$q_t$	adsorção no tempo
$q_v$	velocidade efetiva no meio
$q_\infty$	adsorção no equilíbrio para tempos prolongados (massa)
$R_d$	fator de retardamento
$r_o$	raio equivalente da partícula
$S$	grau de adsorção
$T$	temperatura absoluta
$t$	tempo
$t_p$	espessura da partícula
$V_t$	volume de vazios total do meio poroso
$V_{tc}$	volume de controle
$V_{vc}$	volume de vazios conectados

$V$	volume da solução
$v$	velocidade média linear
$z$	direção de fluxo
$z_i$	valência do íon
$\alpha$	coeficiente que descreve a cinética inicial
$\beta$	constante de dessorção de Elovich e Zhabrova
$\varepsilon_f$	expoente da isoterma de Freundlich
$\varepsilon$	permissividade elétrica do meio
$\theta$	cobertura relativa de superfície
$\Phi$	reações que ocorrem durante o transporte de contaminantes
$\rho_d$	massa específica seca
$\rho_w$	massa específica da água
$\sigma_D$	íons adsorvidos não especificamente fora da camada de Stern
$\sigma_H$	carga elétrica superficial devido à adsorção de próton de hidrogênio
$\sigma_{int}$	carga elétrica intrínseca
$\sigma_{IS}$	carga elétrica superficial específica de íons distintos do ion $H^+$
$\sigma_{OS}$	carga elétrica superficial não específica
$\sigma_P$	carga elétrica superficial permanente
$\sigma_S$	carga elétrica na camada de Stern
$\sigma_T$	carga elétrica superficial total
$\tau$	fator de tortuosidade

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O crescimento da população acarreta o aumento da demanda de serviços públicos, como transporte, eletricidade, abastecimento de água, tratamento de esgoto e coleta de lixo. O gerenciamento do lixo e dos esgotos domésticos e industriais nem sempre é satisfatório do ponto de vista ambiental, resultando frequentemente na disposição inadequada de resíduos.

Os contaminantes contidos nos resíduos sólidos podem infiltrar no solo e, dependendo da localização do local de descarga, podem chegar até os aquíferos e contaminá-los, representando perigo para a saúde humana e reduzindo a quantidade de fontes de água potável. Neste caso, pode ser necessário remediar o aquífero contaminado ou procurar outra fonte viável para obter água potável possivelmente mais longe. Ambas as opções representam um custo elevado.

Parte importante dos estudos para proteção dos aquíferos, de modo a garantir seu uso para satisfazer as demandas da sociedade, é a investigação dos solos que compõem as camadas do perfil geológico e geotécnico. O conhecimento sobre o transporte de contaminantes através desses solos é fundamental para prever em que concentração e em quanto tempo o contaminante vai atingir o aquífero.

Um contaminante é uma substância introduzida num meio que tem efeitos indesejáveis para o ambiente e para a saúde humana. Entre os contaminantes principais do meio ambiente encontram-se os “metais pesados”, como são conhecidos alguns metais, metaloides e não metais, de massa específica bem maior do que a da água, bioacumuláveis e que são tóxicos ao organismo humano a partir de determinadas concentrações. Embora o termo seja considerado inadequado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry*, continua a ser amplamente utilizado para designar metais tóxicos à saúde humana (GOYER et al., 2004). Por exemplo, segundo o glossário de termos do *Resource Conservation and Recovery Act* (USEPA, 2009), metais pesados são elementos metálicos com elevados pesos atômicos (mercúrio, cromo, cádmio, arsênico e chumbo), que podem danificar seres vivos em baixas concentrações e que tendem a acumular na cadeia alimentar.

Os metais pesados não podem ser degradados e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos, formando minerais em rochas. Processos industriais e atividades humanas, contudo, concentram esses elementos no meio ambiente em diversas formas químicas.

O chumbo e cádmio são metais pesados com um potencial elevado de toxicidade. Junto com o mercúrio, são os metais tóxicos à saúde humana mais facilmente encontrados no meio ambiente (ALLEN et al., 1993). Quando lançados no meio ambiente, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais por contato direto, ou entrar na cadeia alimentar por meio da contaminação do solo e águas superficiais e subterrâneas. Muitos estudos têm focado na adsorção destes metais em distintos materiais e solos sobre distintas condições experimentais (HO, 2006).

A adsorção é uma reação físico-química onde uma substância é aderida à superfície de um adsorvente. Tem grande influência sobre o transporte de contaminantes através do subsolo, pois os contaminantes podem ser adsorvidos pelos grãos. O efeito da adsorção no transporte de contaminantes é diminuir a concentração do contaminante na água e retardar o movimento do contaminante. Solos com menor adsorção acumulam menos contaminantes e a contaminação atinge maior distância. Por outro lado, o contaminante adsorvido no solo pode funcionar como uma fonte de poluição futura, se as condições ambientais favorecerem a dessorção dos contaminantes dos grãos do solo e sua dissolução na água intersticial.

A adsorção vai depender muito do tipo de solo e do tipo de contaminante, sendo cada combinação um problema específico. Estudos têm mostrado que os solos tropicais retêm contaminantes mais intensamente do que previsto por suas características físicas, químicas e mineralógicas, assim como um aumento da adsorção em função do tempo de contato em ensaios de longa duração (BOSCOV, 2010). Também a adsorção específica e a carga variável são características de grande importância no transporte e retenção de contaminantes (HEMSI, 2001; CAMARGO, 2005; GABAS, 2005; NASCENTES, 2006), assim como a cinética da adsorção (BOSCOV, 2011). Esses aspectos são ainda pouco estudados, o que compromete a qualidade das previsões de retenção e transporte de contaminantes nos solos e águas subterrâneas nas regiões tropicais.

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o contaminante é adsorvido na partícula adsorvente. Existem diversos fatores que afetam a cinética de adsorção como: temperatura, tipo de solo, tipo de contaminante, concentração e tempo de contato entre o contaminante e o solo. A cinética é importante para investigar a formação de plumas, estudos de viabilidade de técnicas de remediação, projetos de revestimentos impermeabilizantes em sistemas de disposição de resíduos, entre outros.

Os modelos de cinética de adsorção têm sido utilizados com sucesso para diferentes sistemas de adsorventes (cinzas, lodo de esgoto, folhas, carvão ativado, minerais, turfa, biopolímeros, entre outros) e adsorvatos (íons metálicos, corantes, compostos orgânicos, pesticidas, entre outros). Porém, faltam dados sobre a cinética de adsorção de contaminantes em solos tropicais e suas consequências na formação de plumas, portanto sobre um aspecto importante nos projetos de proteção contra poluição e de remediação de solos contaminados.

## 1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar a cinética da adsorção dos metais pesados cádmio e chumbo em um solo argiloso laterítico visando a contribuir na otimização dos projetos de “liners” minerais para contenção de resíduos e de remediação de solos lateríticos contaminados.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Realizar ensaios tipo *Batch* de até 6 meses de duração com soluções monometálicas de cádmio e chumbo em três diferentes concentrações.
- Construir as curvas de cinética de adsorção para cada metal no solo argiloso laterítico.
- Executar ensaios de digestão e extração química para determinar a importância relativa entre a adsorção específica e não específica.
- Determinar os fenômenos que controlam a cinética de adsorção em curto prazo.
- Aplicar os modelos de cinética de adsorção aos dados experimentais.

## **2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO**

Um contaminante é uma substância que, ao ser introduzida em um meio, pode causar danos à saúde humana e à de outros seres vivos. O transporte de contaminantes através do solo pode ser estudado como o transporte de massa através de um meio poroso. O transporte pode ser conservativo (contaminante não reativo) ou não conservativo (contaminante reativo).

#### **2.1.1 Transporte de contaminantes conservativo**

Transporte de contaminantes conservativo é aquele onde o contaminante é considerado não reativo. Durante o transporte, somente muda a distribuição espacial da massa total do contaminante, ou seja, sua concentração. Não ocorrem alterações nas propriedades químicas e físicas do contaminante.

O fluxo de água no solo transporta sólidos dissolvidos. As partículas contaminantes (moléculas ou íons) dissolvidos na água do solo são transportadas pelo movimento da água. Este tipo de transporte de massa recebe o nome de transporte advectivo ou Advecção. A Advecção é, portanto, um fluxo de contaminantes presentes na fase líquida do solo criado por um gradiente hidráulico.

A fase líquida no solo sofre distintos tipos de movimentos devidos a gradientes hidráulicos (fluxo direto denominado percolação), químicos, térmicos e elétricos (fluxos conjugados denominados respectivamente osmose química, termo-osmose e eletro-osmose); porém, neste trabalho será estudado apenas o movimento devido ao gradiente hidráulico e químico.

Devido à heterogeneidade nos vazios do solo resultante da variação de posição e tamanho dos grãos, a velocidade varia espacialmente, tanto em magnitude como em direção no espaço dos vazios. A massa da fase líquida não é toda transportada com a mesma velocidade. As variações de velocidades pontuais causam espalhamento das moléculas de água no espaço em relação à direção do fluxo médio, causando assim o espalhamento do soluto. As partículas de soluto vão ocupando um volume maior a jusante. O espalhamento do fluxo de água, por conseguinte do soluto, recebe o nome de Dispersão Mecânica.

O espalhamento do soluto no meio poroso cria zonas com distintas concentrações. Os gradientes químicos, produto das variações de concentração, provocam o transporte por Difusão Iônica ou Molecular. Os íons do soluto são transportados da zona com maior concentração até a zona de menor concentração, tentando chegar a uma concentração de equilíbrio. A Difusão é, portanto, o fluxo químico devido à variação na concentração de soluto na fase líquida. Independe do movimento hidráulico e pode ser o mecanismo controlador no transporte de contaminantes para solos finos (SHACKELFORD e DANIEL,1991).

Os fenômenos de Dispersão Mecânica e Difusão Iônica ou Molecular podem ser agrupados na Dispersão Hidrodinâmica. Dispersão hidrodinâmica é, portanto, o espalhamento na escala macroscópica resultante dos fenômenos de dispersão mecânica e difusão. À medida que um soluto é transportado ao longo de um vazio, como resultado da dispersão mecânica é criado um gradiente de concentrações na direção longitudinal e a difusão tenderá a equalizar as concentrações ao longo do vazio; ao mesmo tempo, um gradiente de concentrações de soluto será produzido entre linhas de fluxo adjacentes em virtude da variação de velocidades na seção transversal do vazio (BOSCOV, 2008). Em geral a Difusão é muito lenta e seu efeito na Dispersão Hidrodinâmica é mais significativo para velocidades baixas de fluxo. A seguir são apresentadas as equações que descrevem cada fenômeno do transporte de poluente.

### Advecção

A quantidade de soluto transportado por advecção depende da concentração no fluxo, da permeabilidade do solo e do gradiente hidráulico. A quantidade de massa transportada por advecção é expressa pela equação (2.1).

$$\vec{J}_a = \frac{\partial M}{A \partial t} = \vec{q}_v c \quad 2.1$$

Onde  $J_a$  é o vetor de fluxo de massa devido à Advecção;  $M$  é a massa transportada;  $A$  é um área transversal considerada;  $t$  é o tempo;  $c$  é a concentração do soluto na solução;  $q_v$  é a velocidade efetiva no meio, definida na equação (2.2).

$$\vec{q}_v = n_e \vec{v} \quad 2.2$$



$$n_e = \frac{V_{vc}}{V_t} \quad 2.3$$

Sendo  $v$  a velocidade média linear;  $n_e$  é a porosidade efetiva, definida na equação (2.3), com  $V_{vc}$  o volume de vazios conectados;  $V_t$  o volume de vazios total do meio poroso. No volume de vazios conectados não se incluem os poros não interligados ou poros sem saída.

### Dispersão mecânica

A equação (2.4) expressa o fluxo de massa devido à Dispersão Mecânica.

$$\vec{J}_{dm} = \frac{\partial \vec{M}}{A \partial t} = -n_e D_d \frac{\partial \vec{c}}{\partial z} \quad 2.4$$

Onde  $J_{dm}$  é o vetor de fluxo de massa devido à Dispersão Mecânica;  $D_d$  é o coeficiente de Dispersão Mecânica;  $z$  é a direção de fluxo.

### Difusão Iônica ou Molecular

O fluxo de massa devido à Difusão é expresso pela equação (2.5).

$$\vec{J}_d = \frac{\partial M}{A \partial t} = -n_e \tau D_o \frac{\partial \vec{c}}{\partial z} = -D^* \frac{\partial \vec{c}}{\partial z} \quad 2.5$$

Onde  $J_d$  é o vetor de fluxo de massa devido à difusão iônica ou molecular;  $D_o$  é o coeficiente de Difusão livre;  $\tau$  é o fator de tortuosidade;  $D^*$  é o coeficiente de Difusão efetivo do meio.

### Dispersão Hidrodinâmica

A Dispersão Hidrodinâmica produz um fluxo de massa equivalente à soma dos efeitos de Dispersão Mecânica e da Difusão, segundo as equações (2.6 e 2.7)

$$\vec{J}_{dh} = \frac{\partial \vec{M}}{A \partial t} = -nD \frac{\partial \vec{c}}{\partial z} \quad 2.6$$

$$D = D^* + D_d \quad 2.7$$

Onde  $J_{dh}$  é o vetor de fluxo de massa devido à Dispersão Hidrodinâmica;  $D$  é o coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica.

Os fenômenos de Advecção e Dispersão Hidrodinâmica acontecem simultaneamente no transporte de contaminantes. Na realidade, o movimento da água devido ao gradiente hidráulico em escala microscópica cria um campo

heterogêneo de velocidades, o qual causa o espalhamento do soluto. Divide-se artificialmente o transporte em Advecção e Dispersão Mecânica. Para poder somar os efeitos são feitas algumas considerações:

- Meio poroso homogêneo e constante no tempo: o solo tem o mesmo valor de porosidade no espaço e no tempo;
- Meio saturado: a porosidade efetiva é igual à porosidade total;
- Fluxo laminar: a lei de Darcy é válida, pois as velocidades de fluxo são baixas;
- Transporte unidimensional: os vetores de fluxo de massa, de velocidade de Darcy e de gradiente de concentração podem ser expressos como escalares.

Assim, o transporte de massa do poluente considerando Advecção e Dispersão Hidrodinâmica numa direção é expresso pela equação (2.8).

$$J_{a-dh} = \frac{\partial M}{A \partial t} = qc - nD \frac{\partial c}{\partial z} \quad 2.8$$

Onde  $J_{a-dh}$  é o vetor de fluxo de massa devido à Advecção e Dispersão Hidrodinâmica.

Introduzindo a equação (2.2) na equação (2.8) e considerando a porosidade efetiva igual à porosidade total temos a equação (2.9)

$$J_{a-dh} = \frac{\partial M}{A \partial t} = n \left( vc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad 2.9$$

O equacionamento do transporte de contaminantes conservativo é baseado na lei de conservação de massa. Toda variação temporal de massa num volume de controle é devida à diferença entre a massa que entra e a massa que sai do volume de controle, como se mostra na equação (2.10). Considera-se que não existem fontes ou sorvedouros de soluto dentro do volume de controle.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -A(J_{a-dh}) = -A \left( n \left( vc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right) \quad 2.10$$

Multiplicando o denominador e numerador da equação (2.10) por um diferencial  $\partial z$ :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -A \left( n \left( vc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right) \frac{\partial z}{\partial z} \quad 2.11$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -nA \partial z \frac{\partial \left( vc - D \frac{\partial c}{\partial z} \right)}{\partial z} \quad 2.12$$

A área da seção transversal,  $A$ , pode ser expressa como  $\partial x \partial y$ :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -n \partial x \partial y \partial z \frac{\partial \left( v c - D \frac{\partial c}{\partial z} \right)}{\partial z} \quad 2.13$$

A massa pode ser expressa como:

$$M = c n V_T \quad 2.14$$

Substituindo a equação (2.14) na equação (2.13).

$$\frac{\partial (c n V_{tc})}{\partial t} = -n \partial x \partial y \partial z \frac{\partial \left( v c - D \frac{\partial c}{\partial z} \right)}{\partial z} \quad 2.15$$

$V_{tc}$  representa o volume de controle, que pode ser definido como  $\partial x \partial y \partial z$ ,

$$n \partial x \partial y \partial z \frac{\partial c}{\partial t} = -n \partial x \partial y \partial z \left( v \frac{\partial c}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad 2.16$$

Simplificando a equação (2.16)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad 2.17$$

A equação (2.17) representa o transporte conservativo de poluentes por Advecção e Dispersão Hidrodinâmica para fluxo transiente.

### 2.1.2 Transporte de contaminantes não conservativo

O transporte de contaminantes não conservativo é aquele onde a substância contaminante é reativa, tanto na fase líquida como sólida do solo. As reações que alteram a concentração e a mobilidade do soluto na fase líquida podem ser físicas, químicas e bioquímicas.

A equação (2.16) é reescrita considerando reações que ocorrem durante o transporte de contaminantes.

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = -n \left( v \frac{\partial c}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \pm \Phi \quad 2.18$$

Na equação (2.18) o termo  $\Phi$  corresponde às reações.

Existem diversos tipos de reações que ocorrem com o contaminante durante o transporte através do solo, sendo as principais:

- Adsorção-dessorção (reação pode ser física ou química);
- Dissolução-precipitação (reação física e reação química);
- Complexação (reação química);
- Biodegradação (reação bioquímica);
- Volatilização (reação física);
- Decaimento radioativo (reação química);

A adsorção, reação mais estudada no transporte de contaminantes através do solo, é o processo pelo qual o soluto contaminante (íons ou moléculas) é aderido à superfície das partículas sólidas do solo (adsorvente) por mecanismos que satisfazem o equilíbrio das forças físico-químicas na superfície sólida. Este processo é controlado pelas propriedades da superfície dos sólidos e da solução contaminante (YONG et al., 1992).

A massa de substância contaminante retirada do meio líquido no volume de controle é igual à massa adsorvida pela partícula de solo (equação 2.19).

$$\frac{\partial M_{\text{dissolução}}}{\partial t} = - \frac{\partial M_{\text{adsorção}}}{\partial t} \quad 2.19$$

Onde  $M_{\text{dissolução}}$  é a massa de soluto dissolvida na água do solo;  $M_{\text{adsorção}}$  é a massa de soluto adsorvida nas partículas sólidas do solo.

Define-se grau de adsorção do soluto no solo como a razão entre a massa de soluto adsorvida nas partículas de solo e a massa seca do solo, segundo a equação (2.20).

$$S = \frac{M_{\text{adsorção}}}{m_s} \quad 2.20$$

Onde  $S$  é o grau de adsorção;  $m_s$  é a massa de solo seco.

Segundo a equação (2.14) a massa do contaminante pode ser relacionada com a concentração e volume de solo. A massa do contaminante dissolvida na água do solo pode ser relacionada com o grau de adsorção do soluto e a massa seca de solo segundo a equação 2.21.

$$\frac{\partial (cnV_t)}{\partial t} = - \frac{\partial (Sm_s)}{\partial t} \quad 2.21$$

Relacionando a massa seca com sua massa específica seca,  $\rho_d$ , e volume:

$$\frac{\partial(cndxdydz)}{\partial t} = -\frac{\partial(S\rho_d dxdydz)}{\partial t} \quad 2.22$$

Na equação (2.22) a porosidade é constante no tempo.

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial(S\rho_d)}{\partial t} = -\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} \quad 2.23$$

O termo da variação da adsorção com o tempo pode ser expresso por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \quad 2.24$$

Onde o termo  $\partial S/\partial c$  representa o coeficiente de distribuição de massa do soluto entre a fase líquida (solução) e a fase sólida (partículas de solo). O coeficiente é característico para um sistema de contaminante, líquido e tipo de sólido. A quantidade de soluto adsorvido vai depender da concentração do contaminante.

Uma isoterma descreve o equilíbrio de adsorção de uma substância num material. É expressa em termos da concentração  $c$  e o grau de adsorção  $S$ . As isotermas mais utilizadas são Linear, Langmuir e Freundlich (equações 2.25, 2.26 e 2.27 respectivamente)

$$\text{Linear: } S = k_d c \quad 2.25$$

$$\text{Langmuir: } S = \left( \frac{k_l c}{1 + k_l c} \right) b \quad 2.26$$

$$\text{Freundlich: } S = k_f (c)^{\varepsilon_f} \quad 2.27$$

Onde  $S$  é o grau de adsorção do soluto;  $c$  é a concentração do soluto em solução;  $k_d$  é o coeficiente de adsorção linear,  $k_l$  é o coeficiente de adsorção de Langmuir;  $b$  é a capacidade de adsorção máxima na isoterma de Langmuir;  $k_f$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich;  $\varepsilon_f$  é expoente da isoterma de Freundlich.

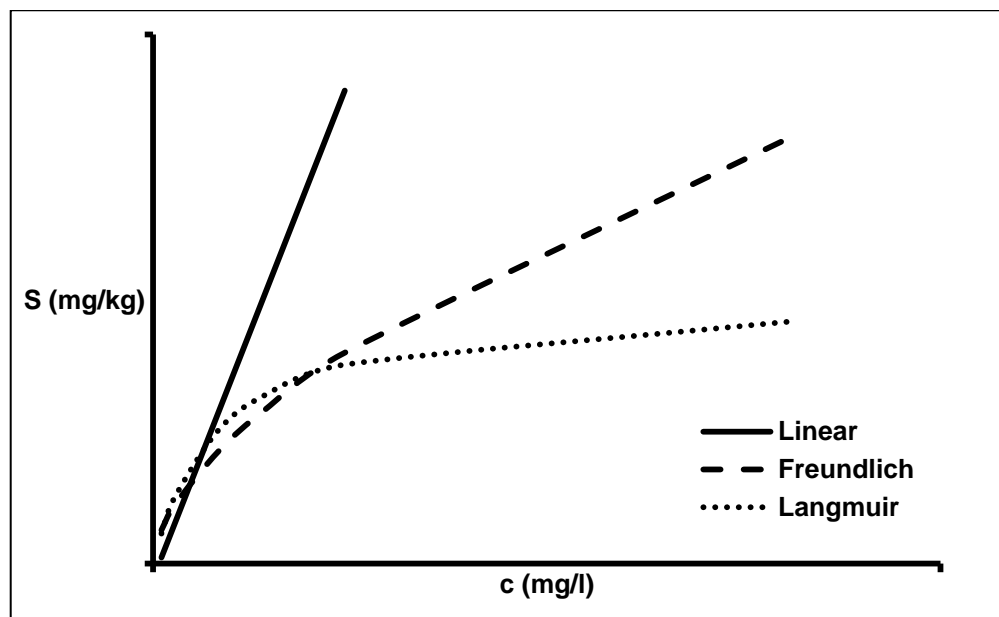
Na Figura 2.1 é ilustrado o comportamento particular das isotermas. A isoterma Linear pode descrever adequadamente a adsorção para concentrações baixas. No entanto, para concentrações médias e altas, pode superestimar a adsorção.

A isoterma de Freundlich apresenta um comportamento mais adequado aos dados experimentais para concentrações baixas e intermediárias do soluto na solução. O comportamento não linear da isoterma descreve melhor a adsorção em comparação

à isoterma linear. Para concentrações altas, a isoterma de Freundlich pode superestimar a adsorção por ser crescente com a concentração.

A isoterma de Langmuir pode representar adequadamente a adsorção para concentrações altas. A principal característica da isoterma é considerar que os materiais adsorventes possuem uma máxima capacidade de adsorção.

Figura 2.1. Tipos de isotermas de adsorção



As isotermas servem para modelar a adsorção no transporte de contaminantes não conservativo. Normalmente a isoterma é utilizada para substituir o termo do grau de adsorção S na equação (2.23).

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = -k_a \rho_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad 2.28$$

A equação (2.28) descreve a variação da massa do soluto na solução devido à adsorção que ocorre no transporte de contaminantes. Utilizando este resultado na equação inicial de transporte não conservativo (2.18).

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = -n \left( v \frac{\partial c}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - k_a \rho_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad 2.29$$

Reagrupando os termos que contem  $\partial c/\partial t$ :

$$(n + k_a \rho_d) \frac{\partial c}{\partial t} = -n \left( v \frac{\partial c}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad 2.30$$

$$\left(1 + \frac{k_d \rho_d}{n}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad 2.31$$

Definindo o fator de retardamento  $R_d$  como:

$$R_d = \left(1 + \frac{k_d \rho_d}{n}\right) \quad 2.32$$

E substituindo na equação (2.31):

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad 2.33$$

A equação (2.33) corresponde à equação de transporte de contaminantes advectivo-dispersivo não conservativo considerando isoterma linear.

O transporte de contaminantes conservativo é um caso particular da equação (2.33). O fator de retardamento representa quanto soluto está sendo adsorvido pelo solo.  $R_d$  é igual a 1 significa que não está acontecendo nenhuma adsorção, pois corresponde a  $k_d$  nulo. Com um valor de  $R_d=1$ , a equação (2.33) se torna igual à equação do transporte de contaminantes conservativo (equação 2.17).

### 2.1.3 Adsorção no transporte de contaminantes

A adsorção é o processo pelo qual o soluto contaminante (adsorvato) é aderido à superfície das partículas sólidas do solo (adsorvente) por mecanismos que satisfazem o equilíbrio das forças físico-químicas na superfície sólida. Este processo é controlado pelas propriedades da superfície dos sólidos e da solução contaminante (YONG et al., 1992).

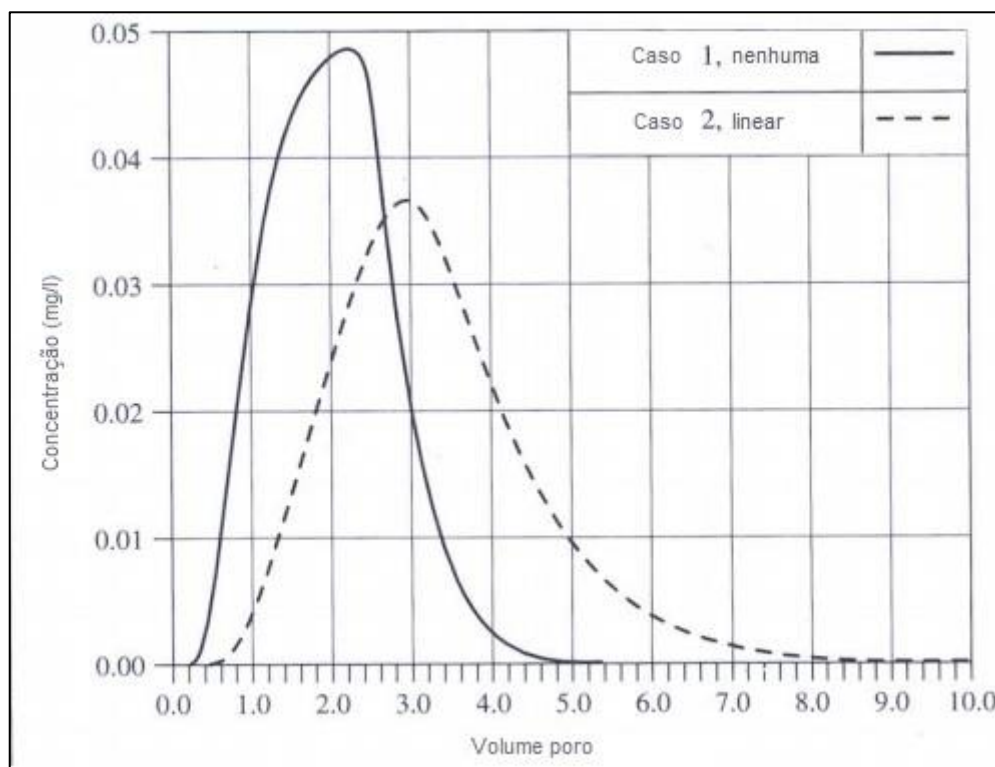
No transporte de contaminantes a adsorção reduz a mobilidade dos solutos. A Advecção e Dispersão Hidrodinâmica transportam o soluto a pontos distantes da fonte de emissão, enquanto a adsorção diminui a massa de soluto na solução e também a velocidade com que o soluto contaminante é transportado. Na equação (2.33) a adsorção é representada pelo fator de retardamento  $R_d$ , que implicitamente contém o coeficiente de adsorção  $k_d$ , e indica a razão entre a velocidade média do fluxo de água e a velocidade média do fluxo de contaminantes.

A Figura 2.2 mostra os resultados da modelagem de um soluto sendo transportado unidimensionalmente num ensaio em coluna feito por Fetter (1988). A coluna tem 16 cm de comprimento, o meio está saturado, a porosidade é 0,37, a velocidade efetiva

é 0,1 cm/s e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é 0,1 cm<sup>2</sup>/s. Foi injetado um soluto com uma concentração de 0,05 mg/L durante 2 minutos, prosseguindo-se depois o ensaio com água pura. Foi assumida uma adsorção linear segundo a equação (2.25). O coeficiente de adsorção tem um valor de 0,476 µg/g.

O efeito da adsorção no transporte de poluentes está ilustrado na Figura 2.2. No caso 1, onde não ocorre adsorção, o contaminante atingiu uma concentração máxima de 0,05 mg/L após a passagem de um volume de solução através do solo igual a 2,2 volumes de poros. No caso 2, onde há adsorção, o contaminante chegou a uma concentração máxima menor que a do caso 1 (0,035 mg/L), tendo sido necessária a passagem de um maior volume afluente (3,0 volumes de poros).

Figura 2.2. Efeito da adsorção num ensaio de coluna (adaptado de Fetter, 1988).



A adsorção no transporte de contaminantes retarda a frente de contaminação e também diminui a quantidade de soluto dissolvido na solução, pois parte do soluto é adsorvida na superfície das partículas do solo. Portanto, onde existe risco de um aquífero ser contaminado a partir da superfície ou das camadas superiores do terreno, um cenário favorável seria o solo ter uma alta capacidade de adsorção.



## 2.2 INTERAÇÃO ENTRE SOLO E SOLUÇÃO INTERSTICIAL

A interação entre uma solução e partículas de solo produz uma transferência de massa entre as fases, sempre e quando exista uma diferença entre os potenciais químicos da fase sólida e fase líquida. Os íons do soluto podem ser atraídos ou repelidos pelas superfícies das partículas sólidas.

A adsorção de uma molécula ou íon na superfície das partículas sólidas do solo é produto das interações entre as cargas das fases, procurando atingir o equilíbrio entre as cargas do solo e da solução intersticial. O tipo de adsorção que ocorre é um fenômeno explicado mediante o estudo físico-químico da solução e do solo.

De acordo com a natureza do soluto as soluções podem ser iônicas e moleculares. No caso de soluções moleculares, unicamente as soluções com moléculas polares tem algum interesse de estudo para adsorção. Este trabalho é focado na adsorção de íons das soluções eletrolíticas, explicadas na secção 2.2.1.

No caso do solo, os principais componentes da fase sólida são os alumino-silicatos, os óxidos de metais e a matéria orgânica. Mediante as propriedades eletroquímicas de suas superfícies, esses componentes controlam a adsorção e dessorção de compostos químicos (EVANGELOU, 1998).

São definidas como colóides, partículas tão pequenas que as forças elétricas adquirem um papel muito mais importante no seu comportamento do que o campo gravitacional. O tamanho dos colóides foi definido por Lambe e Whitman (1979) como as partículas na faixa de 1 nm a 1  $\mu$ m. No solo as partículas argilosas são consideradas como colóides, pois têm tamanhos menores que 2  $\mu$ m. Dentro dessa faixa de partículas coloidais no solo encontram-se os argilo-minerais, os óxidos e a matéria orgânica. Esta é a fração do solo, portanto, mais importante para o estudo da adsorção de contaminantes. Os óxidos metálicos podem ocorrer, contudo, nas frações silte, areia e até pedregulho nos solos tropicais (NOGAMI E VILLIBOR, 1995),

A carga elétrica superficial total de uma partícula de solo é a soma da carga elétrica superficial permanente e a carga elétrica superficial variável. A carga elétrica superficial permanente é devida a substituições isomórficas e imperfeições nas superfícies dos argilo-minerais. A ocorrência de carga elétrica superficial variável,

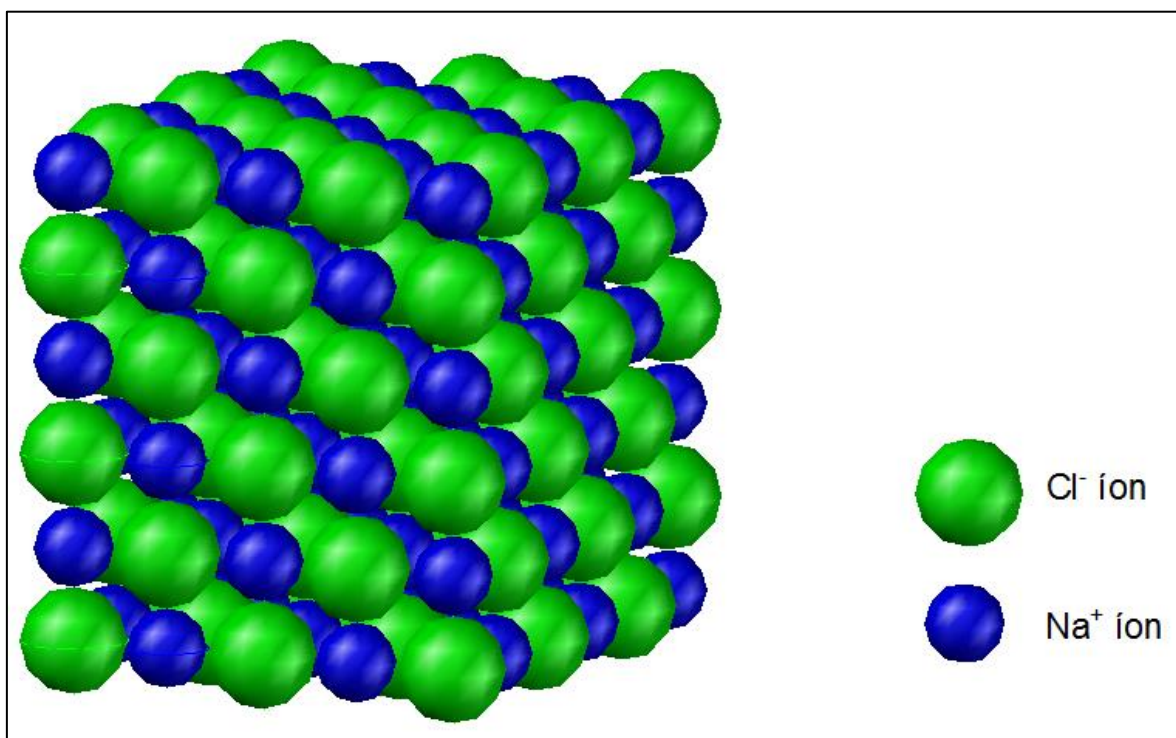
dependente do valor do pH, é devida à interação dos grupos funcionais na superfície dos minerais com soluções eletrolíticas.

### 2.2.1 Físico-química das soluções eletrolíticas

Um sal é um composto químico formado por cátions e ânions ligados por uma ligação iônica. São formados pela neutralização de um ácido e uma base (hidróxido, óxido ou hidrônio). O produto tem uma carga elétrica neutra.

O NaCl é um exemplo de um sal. A estrutura cristalina do sal NaCl é ilustrada na Figura 2.3. A carga dos cátions do elemento Na possuem uma carga de  $1^+$ , balanceada com os ânions do elemento Cl com carga  $1^-$ .

Figura 2.3. Estrutura cristalina de NaCl.

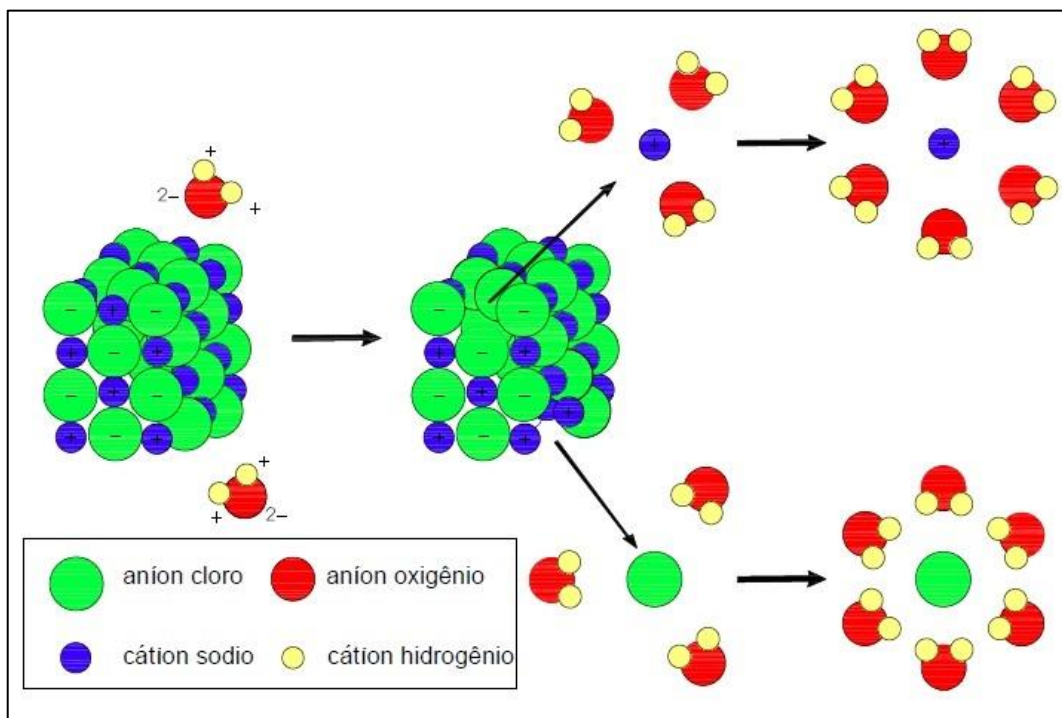


As soluções eletrolíticas são o produto da dissolução de um sal na água. O processo de hidratação do sal NaCl é explicado na Figura 2.4. Devido à sua polaridade, quando entra em contato com o sal a água provoca a dissociação dos íons. A ligação iônica do íon na estrutura cristalina é quebrada e o íon é liberado.

Depois de dissociado, o íon sofre hidratação e fica rodeado de moléculas de água. Os íons são atraídos pelas moléculas de água, que podem se aproximar tanto dos cátions como dos ânions, como mostra a Figura 2.4. Os cátions Na<sup>+</sup>, por ter carga

positiva, ficam rodeados de oxigênios e os ânions  $\text{Cl}^-$ , por ter carga negativa, de hidrogênios.

Figura 2.4. Hidratação do sal NaCl.



As soluções eletrolíticas, portanto, possuem tanto cátions como ânions. Os íons mantêm as cargas elétricas originais da estrutura cristalina do sal. O produto final é uma solução eletrolítica com carga neutra, pois as moléculas de água são neutras e existe a mesma quantidade de cátions e ânions.

Se um potencial elétrico é aplicado à solução, os íons livres se movimentam. Os cátions da solução se encaminham ao eletrodo com abundância de elétrons e os ânions se movimentam para o eletrodo com deficiência de elétrons. O movimento de íons, que na estrutura cristalina do sal não podia acontecer, é consequência da dissociação e hidratação de íons.

Dependendo do grau de dissociação as soluções eletrolíticas podem ser classificadas em eletrólitos fortes (dissociação total dos dois íons do sal) e eletrólitos fracos (dissociação parcial).

Assim as soluções eletrolíticas são capazes de conduzir a eletricidade. Esta característica é quantificada pela condutividade elétrica e depende da quantidade de íons dissociados.

## 2.2.2 Argilo-minerais e grupos funcionais do solo

- Argilo-minerais

Os argilo-minerais são as partículas responsáveis pela carga permanente do solo. A carga é resultante das substituições isomórficas na estrutura do argilo-mineral. A seguir são descritas as principais características destas partículas.

### Estrutura dos argilo-minerais

Os argilo-minerais constituem estruturas cristalinas inorgânicas de alumino-silicatos que formam parte das partículas do solo menores de 0,002 mm. Consistem de camadas de tetraedros de Si-O, onde o átomo de  $\text{Si}^{4+}$  fica no centro de quatro átomos de oxigênio, em combinação com camadas de octaedros de Al-O, onde o átomo de  $\text{Al}^{3+}$  fica no centro de seis átomos de oxigênio. Os octaedros também podem ser compostos por elementos como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A configuração do argilo-mineral depende da composição das camadas de silício e de alumínio ou magnésio e ferro. Os argilo-minerais podem ser compostos de duas ou três camadas (1:1 e 2:1, respectivamente), que se repetem formando folhas, daí o nome de filossilicatos.

### Substituição isomórfica

A substituição isomórfica é a troca de um elemento por outro de igual número de coordenação em relação ao oxigênio nos tetraedros ou octaedros que formam as camadas componentes de um argilo-mineral. Nos argilo-minerais é comum ocorrer a substituição de um cátion por outro com menor valência, resultando em uma carga negativa.

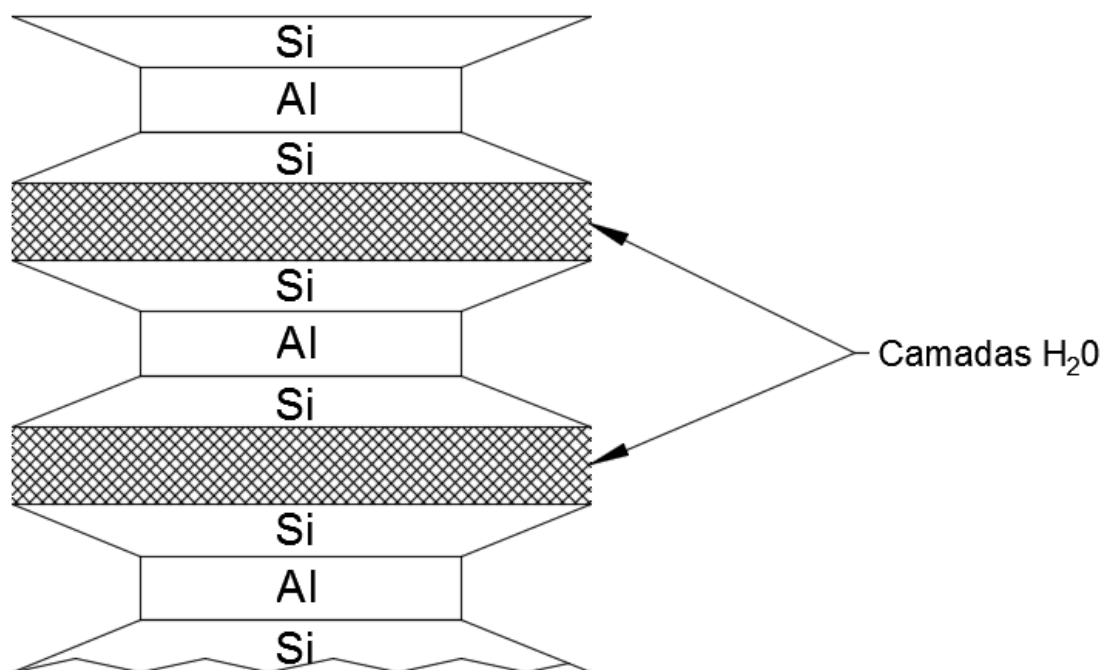
A montmorilonita  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$  é um argilo-mineral com configuração 2:1, tendo uma camada octaédrica de  $\text{Al}^{3+}$  entre duas camadas tetraédricas de  $\text{Si}^{4+}$  ligadas por cátions de  $\text{Na}^{+1}$  ou  $\text{Ca}^{+2}$ , como mostra a Figura 2.5.

A substituição isomórfica na montmorilonita ocorre basicamente na camada de alumínio, com a substituição do alumínio na camada octaédrica por cátions de magnésio ou ferro, o que ocorre em um a cada seis átomos de alumínio. A deficiência de carga resultante da substituição isomórfica do átomo de alumínio pelo átomo de magnésio é calculada pela diferença de valências. A carga do íon de

alumínio ( $3^+$ ) é substituída pela carga do íon de magnésio ( $2^+$ ), tendo como resultado uma carga elétrica desbalanceada negativa.

Quando existe uma carga negativa na superfície, moléculas polares como as de água entram no meio das camadas 2:1. A adsorção de água entre as camadas provoca um inchamento elevado do argilo-mineral, pois a água empurra as camadas, distanciando-as (YONG et al., 1992).

Figura 2.5. Estrutura cristalina do argilo-mineral montmorilonita (HEMSI, 2001).



Ao ser substituído somente um átomo de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ , a fórmula química da montmorilonita muda para  $(Na)_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ . A função dos átomos de sódio atraídos à molécula é balancear a carga negativa produzida, localizando-se na camada dupla difusa ao redor da partícula do argilo-mineral, nas camadas de  $H_2O$  indicadas na Figura 2.5.

Os átomos de  $Na^+$  ligados à molécula de montmorilonita fazem parte do complexo de cátion trocáveis. Comparando-se as cargas das fórmulas químicas original e depois da substituição isomórfica, obtém-se um valor de deficiência de carga de -0,66 eq/mol ou -88 meq/100 g (massa do solo seco).

#### Capacidade de troca cationica CTC

Segundo Yong et al. (1992), a troca catiônica se refere aos íons carregados positivamente provenientes do sal numa solução eletrolítica, que são atraídos à

superfície de partículas argilosas num processo que procura atingir a eletroneutralidade. Estes íons são chamados de cátions trocáveis e são identificados como aqueles que poder ser substituídos por outro da mesma valência, ou por dois com metade da valência do cátion original.

A razão da deficiência de carga total de cada molécula por sua massa molecular é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC), como se mostra na equação (2.34). Alguns valores de CTC para argilo-minerais são apresentados na Tabela 2.1, onde se pode comparar a alta capacidade para trocar os cátions da montmorilonita ao valor baixo de CTC da caulinita.

$$CTC = \frac{\text{Deficiencia carga molécula } (\frac{eq}{mol})}{\text{Massa molecular } (\frac{g}{mol})} \quad 2.34$$

Quanto maior a valência do cátion atraído à superfície do argilo-mineral, mais facilmente ocorre a troca catiônica. Para cátions da mesma valência, um aumento no tamanho do íon aumenta a facilidade com que ocorre a troca catiônica. Ou seja, cátions de maior valência e menor raio iônico tendem a substituir cátions de menor valência e maior raio iônico na superfície do argilo-mineral.

A capacidade de troca catiônica do solo (CTC) tem o sinal oposto da deficiência de carga. As unidades usuais são meq /100 g de solo seco, onde o termo *equivalente de carga elétrica*, *eq*, é definido como o número de moles do íon multiplicado pela valência do íon, e cmol<sub>c</sub> /kg de solo seco, ou seja, centimoles de cátions por quilo de solo seco.

### Superfície específica S<sub>s</sub>

A superfície específica é definida como a razão entre a área superficial e a massa da partícula, segundo a equação (2.35).

$$S_s = \frac{2}{t_p \times \rho_w \times G_s} \quad 2.35$$

Onde  $t_p$  é a espessura da partícula,  $\rho_w$  é a massa específica da água e  $G_s$  é o peso específico relativo da partícula.

Valores normais de superfície específica para argilo-minerais são apresentados na Tabela 2.1. As elevadas superfícies específicas de argilo-minerais como a montmorilonita e a vermiculita indicam elevadas capacidades para absorver água,

pois uma pequena quantidade de massa contém muitos sítios para reter água em comparação a outros argilo-minerais como a caulinita.

Tabela 2.1. Propriedades de argilo-minerais (EVANGELOU, 1998).

<b>Argilo-mineral</b>	<b>Superfície Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>CTC meq/100 g</b>	<b>Configuração mineral</b>
Caulinita	10-20	3-15	1:1
Ilita	40-180	20-40	2:1
Mica	70-120	20-40	2:1
Montmorillonita	600-800	60-100	2:1
Vermiculita	600-800	110-160	2:1

- Grupos funcionais do solo

Um grupo funcional é uma molécula reativa da partícula sólida localizada em sua superfície, de maneira que os componentes reativos possam interagir com soluções (SPOSITO, 1989). Esses grupos podem ser moléculas orgânicas ou inorgânicas.

Os óxidos e a matéria orgânica, embora não apresentem substituição isomórfica, podem apresentar carga elétrica devido ao ganho ou perda de prótons de hidrogênio por grupos ionizáveis superficiais.

Os óxidos de metais são moléculas inorgânicas resultantes de intemperismo de rochas. Neste grupo se incluem óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos. Os óxidos de alumínio, ferro e manganês são os mais importantes encontrados no solo: Gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) e Birnessita ( $\text{MnO}_2$ ).

Os óxidos de metais podem desenvolver tanto carga superficial negativa como positiva, devido à protonação e desprotonação do oxigênio coordenado com o metal ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Esta carga variável depende do pH e das características da água do solo (EVANGELOU, 1998). Os óxidos de metais são os responsáveis pela capacidade de troca aniônica (CTA) dos solos.

A matéria orgânica tem carga negativa para valores de pH acima de 2 (SPOSITO, 1989) e pode apresentar uma capacidade de troca catiônica ou aniônica muito

elevada (podendo atingir 1200 meq/100g) para valores de pH básicos (HEMSI, 2001).

Os principais grupos funcionais da matéria orgânica segundo Yong et al. (1992) são apresentados a seguir.

### Hidroxilas (-OH)

Este grupo consiste de um átomo de hidrogênio e um átomo de oxigênio interligados. É o principal grupo ionizável dos argilo-minerais e óxidos metálicos (SPOSITO, 2008). Em contaminantes orgânicos o grupo hidroxila é encontrado em duas classes: álcool e fenol (Tabela 2.2). Um álcool é composto por um grupo hidroxila (-OH) ligado a um átomo de carbono saturado (R). Um fenol é composto por um grupo hidroxila (-OH) ligado a um anel aromático (Ar).

Tabela 2.2. Grupo funcional hidroxila (YONG et al., 1992).

<b>Derivado</b>	<b>Grupo Funcional</b>	<b>Formula Geral</b>	<b>Exemplo</b>
Álcool	-OH	R-OH	CH <sub>3</sub> -OH (metanol)
Fenol	-OH	Ar-OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH (fenol)

### Carbonilas

Este grupo inclui aldeídos e cetonas, como se mostra na Tabela 2.3. O grupo carbonil consiste num átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio por dois pares de elétrons (ligação dupla). A maioria dos compostos que apresentam carbonilas tem polaridade, pois os elétrons na ligação dupla são compartilhados não simetricamente.



Tabela 2.3. Grupo funcional carbonil (YONG et al., 1992).

Derivado	Grupo Funcional	Formula Geral	Exemplo
Aldeídos	O	O	O
	-C-	R <sub>1</sub> -C-R <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>3</sub> (acetona)
Cetonas	O	O	O
	-C-H	R-C-H	H-C-H (metanal)

### Carboxilas

Este grupo é formado combinando um grupo carbonila e um grupo hidroxila. Os compostos do grupo carboxila são em sua maioria ácidos, devido à habilidade de doar íons de hidrogênio para formar substâncias básicas.

Tabela 2.4. Grupo funcional carboxil (YONG et al., 1992).

Derivado	Grupo Funcional	Formula Geral	Exemplo
Ácidos	O	O	O
	-C-OH	R-C-OH	CH <sub>3</sub> -C-OH (ácido acético)

Outros grupos funcionais orgânicos são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Outros grupos funcionais (YONG et al., 1992).

Derivado	Grupo Funcional	Formula Geral	Exemplo
Fenólicos	Ar-OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R-AR-OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{N-C}_5\text{H}_5\text{C-OH} \\ \text{(ácido antranílico)} \end{array}$
Aminos	-NH <sub>2</sub>	R-NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-NH}_2 \\ \text{(metilamina)} \end{array}$
Haletos	-Cl, -Br	R-Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl} \\ \text{(cloreto de etila)} \end{array}$

### 2.2.3 Teoria da camada dupla

O esquema da teoria da camada dupla difusa desenvolvida por Gouy e Chapman em 1910 é apresentado na Figura 2.6. A camada dupla difusa descreve a distribuição dos íons perto da superfície do argilo-mineral. Alguns autores que descrevem esta teoria são: Yong et al. (1992), Stumm e Morgan (1996), Evangelou (1998) e Hemsli (2001).

A interação entre a solução eletrolítica e a partícula do solo gera uma camada dupla elétrica. Os íons da solução eletrolítica dentro da camada dupla podem sentir forças elétricas de repulsão ou atração.

A carga elétrica superficial negativa do argilo-mineral cria forças elétricas de atração para os cátions e de repulsão para os ânions da solução eletrolítica, as quais modificam a distribuição de íons nas proximidades da partícula.

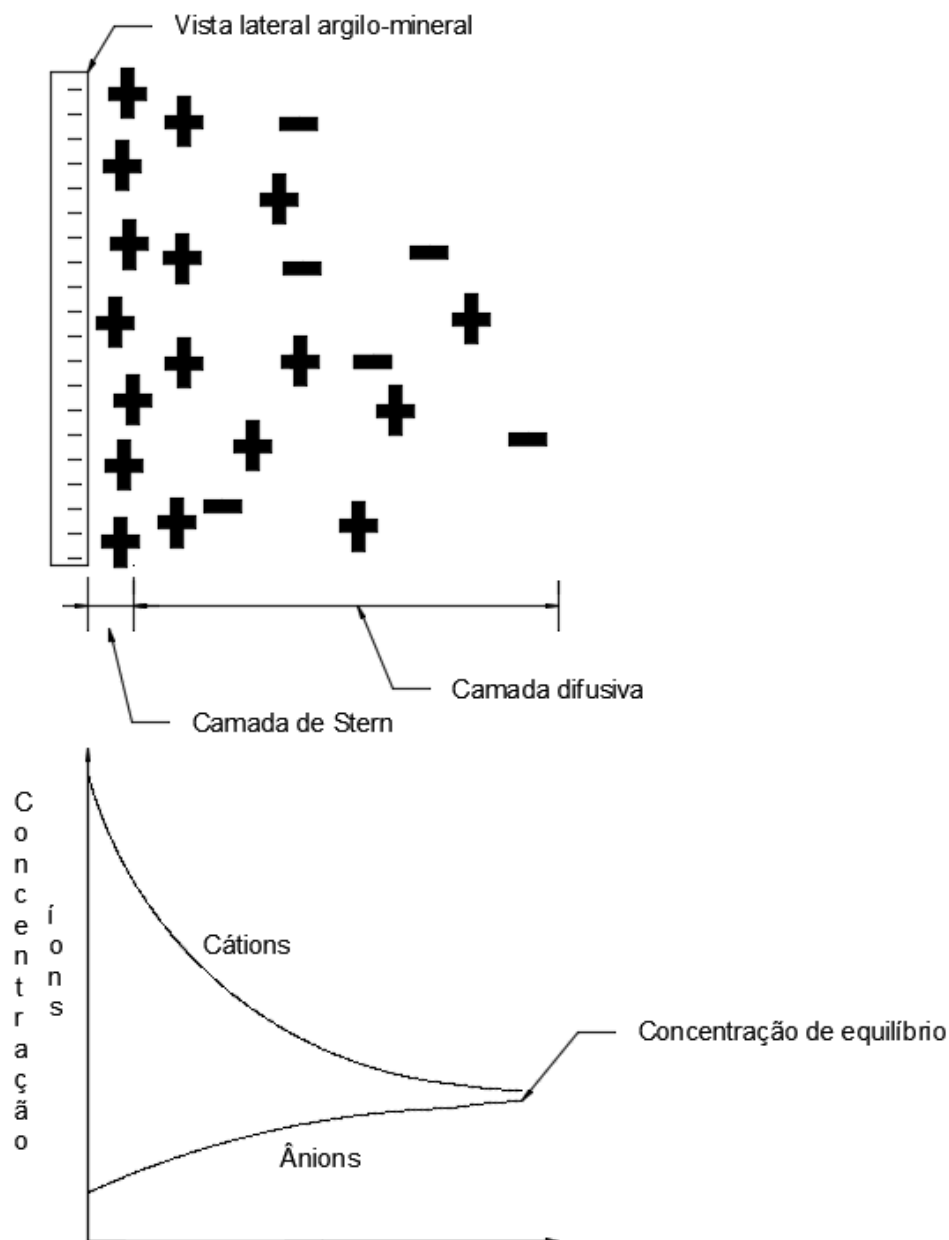
A uma distância suficientemente longe da partícula do argilo-mineral existe equilíbrio entre a quantidade de cátions e ânions, que corresponde à concentração da solução eletrolítica (Figura 2.6).

Outro efeito que acontece que afeta a distribuição de íons é a difusão iônica, da região de maior concentração de íons à de menor concentração. O sentido deste movimento de íons é contrário ao sentido das forças eletrostáticas. Por exemplo, a

difusão iônica tende a afastar da partícula os cátions que são atraídos eletricamente e vice-versa os ânions.

A distribuição de íons pode ser separada em duas zonas. A primeira é uma zona com íons adsorvidos à superfície conhecida como a camada de Stern e a segunda zona é onde ocorre a difusão (STUMM; MORGAN, 1996).

Figura 2.6. Camada dupla e interação dos íons (adaptado de HEMSI, 2001).



Devido às condições em que foi resolvida a equação de Poisson-Boltzmann para obter a espessura da camada dupla difusa, este resultado não fornece bons resultados para casos com elevados potenciais elétricos (pontos perto da superfície

carregada) e de elevadas concentrações de eletrólitos (STUMM; MORGAN, 1996; HEMSI, 2001).

A teoria de Gouy-Chapman, que supõe cargas pontuais, foi modificada por Stern incluindo o tamanho dos íons, pois desprezar o tamanho dos íons leva a superestimar a quantidade de íons que cabem nas regiões muito próximas à superfície das partículas. Esta modificação levou à criação da camada de Stern, na qual a função do potencial elétrico é linearizada, resultando que a concentração de íons da superfície carregada até o final da camada dupla varia de forma mais suave (STUMM, 1992).

O valor da espessura da camada dupla difusa é definido pela equação (2.36).

$$\text{espessura camada dupla difusa} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_b T}{2c_o z_i^2 e^2}} \quad 2.36$$

Onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do meio ( $\text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$  ou  $\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ );  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ );  $T$  é a temperatura absoluta (K);  $c_o$  é a concentração da solução eletrolítica ( $\text{mol/m}^3$ );  $z_i$  é a valência do íon;  $e$  é a carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19} \text{ C/elétron}$ ).

Este valor representa mais a posição do centro de cargas elétricas na camada dupla do que propriamente sua espessura.

Deve-se destacar que alterações na espessura da camada dupla relacionam-se diretamente com mudanças na permeabilidade do solo.

#### 2.2.4 Tipos de adsorção

A adsorção não inclui processos como precipitação de compostos químicos ou polimerização. Adsorção, precipitação e polimerização são exemplos de sorção, um termo geral para descrever mecanismos de retenção de solutos em uma superfície sólida (SPARKS, 2003).

No processo de adsorção de um soluto numa partícula carregada eletricamente são distinguidos três tipos de acumulação de massa apresentados na Figura 2.7 e descritos a seguir:

- Íons difusos adsorvidos: são os íons da solução eletrolítica sujeitos às forças de difusão iônica ou forças eletrostáticas e que ficam dentro da espessura da

camada difusa. Os íons permanecem hidratados e existe um desbalanceamento das cargas elétricas provenientes da soma de cátions e ânions.

- Complexo de esfera externo: denominado OCS pelo termo em inglês (*outer-sphere complex*). Neste caso os íons permanecem hidratados e não podem estabelecer ligações diretas com a superfície carregada. Os íons ficam ligados à superfície carregada unicamente por forças eletrostáticas. A diferença entre OCS e os íons difusos adsorvidos é que no caso de OCS os íons ficam dentro da camada de Stern.
- Complexo de esfera interno: denominado ICS pelo termo em inglês (*inner-sphere complex*). Neste caso os íons são desidratados, isto é perdem suas ligações com as moléculas de água, podendo estabelecer contato direto com a superfície da partícula carregada. São criadas ligações químicas do tipo covalente e/ou iônica entre o íon e o grupo ionizável do solo.

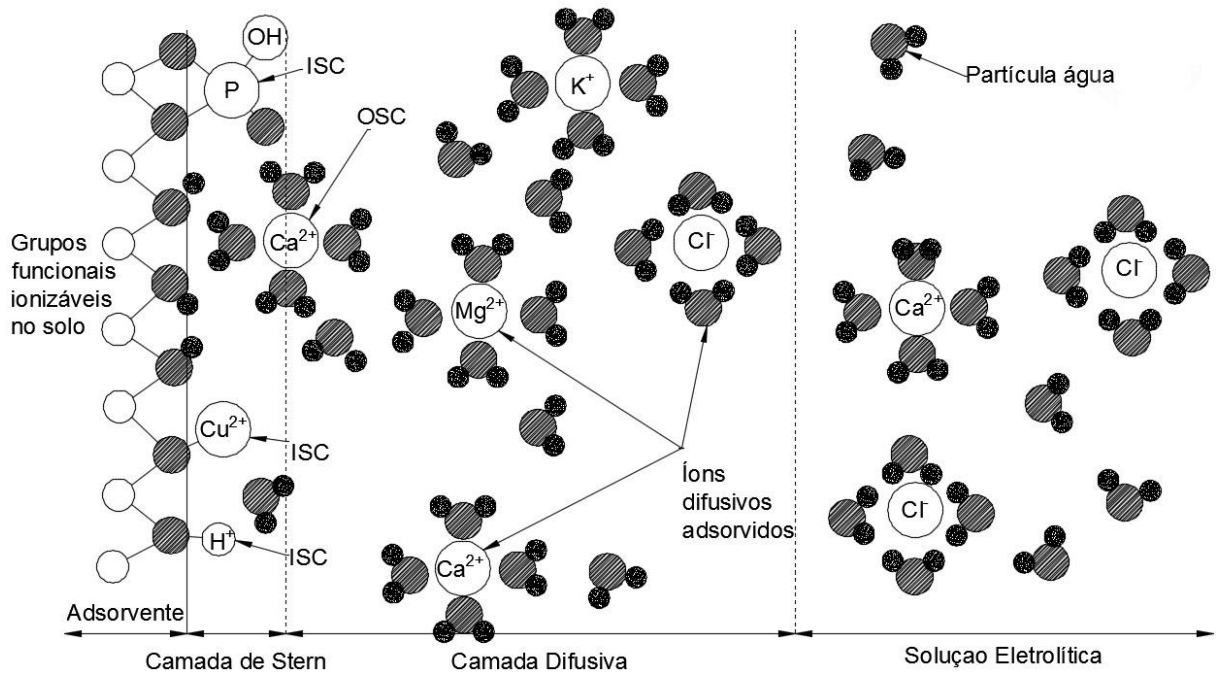
A adsorção de ICS geralmente ocorre mais devagar que a de OCS, mas ambos os tipos de adsorção podem ocorrer ao mesmo tempo. As ligações do complexo OCS são consideradas fracas quando comparadas com as ligações do complexo ICS.

Na maioria dos casos a adsorção de ICS é não reversível. Os complexos ICS podem incrementar, reduzir e neutralizar a carga na superfície carregada (SPARKS, 2003).

Na literatura se conhece a adsorção dos complexos ICS como adsorção específica, enquanto a adsorção dos complexos OCS e dos íons difusos adsorvidos é chamada de adsorção não específica (SPOSITO, 2008).

A adsorção específica também é conhecida como sorção química, enquanto a adsorção não específica também é conhecida como adsorção física. Os dois tipos podem ser distinguidos pela energia produzida na adsorção, sendo que quanto maior a energia, mais forte é a ligação. A sorção química exhibe energias maiores que 20 kcal/mol e a adsorção física apresenta energias menores que 10 kcal/mol (MCBRIDE, 1994 apud EVANGELOU, 1998).

Figura 2.7. Tipos de adsorção de íons na superfície carregada eletricamente.



Como mostrado na Figura 2.7 existem varios tipos de espécies químicas que podem ser adsorvidas especificamente:

- Ânion de  $\text{HPO}_4^{2-}$ : os oxigênios da molécula são aderidos à estrutura da partícula carregada eletricamente.
- Adsorção de  $\text{H}^+$  ou protonação: um grupo ionizável hidroxila presente na superfície carregada pode ser protonado a partir do átomo de oxigênio ( $\text{O}^-$ )
- Íon adsorvido  $\text{Cu}^{2+}$

Os íons indiferentes ou inertes são aqueles que interagem com uma superfície carregada apenas por meio de adsorção não específica (HEMSI, 2001). Este tipo de íon age apenas no sentido de balancear a carga externamente. Estes íons podem ser substituídos por outros íons da solução eletrolítica.

A capacidade de troca iônica somente considera a adsorção de íons indiferentes e trocáveis. Os íons que foram adsorvidos especificamente não fazem parte nem da capacidade de troca catiônica (CTC) nem da capacidade de troca aniônica (CTA)

### 2.2.5 Carga elétrica superficial total

A carga elétrica superficial total, segundo Sposito (1989), é a soma da carga elétrica superficial permanente e da carga elétrica superficial variável. A carga permanente é

proveniente da estrutura cristalina, de imperfeições nas superfícies dos argilo-minerais e substituições isomórficas. A carga variável deve-se à interação dos grupos funcionais com soluções eletrolíticas. A carga total na superfície está definida pela equação (2.37).

$$\sigma_T = \sigma_P + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad 2.37$$

Onde  $\sigma_T$  é a carga elétrica superficial total;  $\sigma_P$  é a carga elétrica superficial permanente;  $\sigma_H$  é a carga elétrica superficial devido à adsorção de próton de hidrogênio;  $\sigma_{IS}$  é a carga elétrica superficial específica de íons distintos do ion  $H^+$ ;  $\sigma_{OS}$  é a carga elétrica superficial não específica.

Os diversos componentes da carga elétrica total serão explicados a seguir.

### 2.2.6 Carga permanente

Este componente de carga é desenvolvido no momento da formação do argilo-mineral pelas substituições isomórficas. Exemplos de argilo-minerais que exibem carga permanente são: esmectita, vermiculita, mica e clorita.

Nos argilo-minerais do tipo 2:1 a parcela de carga permanente é importante devido aos valores altos de capacidade de troca catiônica. Para óxidos de metais, matéria orgânica ou argilo-mineral do tipo 1:1 como a caulinita, a contribuição desta parcela resulta pequena, como se mostra na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Valores de cargas elétricas permanentes (SPOSITO, 1989).

	$\sigma_P$ (cmol <sub>c</sub> /kg)
Argilo-mineral tipo 2:1	80 a 150
Óxidos de metal e argilo-mineral tipo 1:1	<2
Matéria orgânica	≈0

### 2.2.7 Carga variável

Óxidos de metais e outros minerais possuem carga variável ou carga dependente do valor de pH da solução. A carga variável é atribuída à ionização de  $H^+$  ou à adsorção de íons em geral.

### Carga elétrica superficial devida à adsorção de próton de hidrogênio $\sigma_H$

Esta parcela de carga elétrica inclui os íons de  $H^+$  e  $OH^-$  adsorvidos especificamente. Qualquer íon de  $H^+$  ou  $OH^-$  na nuvem difusa não forma parte deste grupo.

É um atributo relacionado à matéria orgânica, óxidos metálicos e argilo-minerais 1:1 presentes no solo. É definida como a diferença entre os moles de prótons e os moles de íons de hidróxidos que formaram complexos com os grupos funcionais do solo (SPOSITO, 2008). A adsorção desses íons é dependente do valor de pH da solução.

Nos argilo-minerais do tipo 2:1 esta parcela de carga é desprezível. Valores típicos de carga elétrica devido à adsorção de próton de hidrogênio são mostrados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Valores devido à adsorção de próton de hidrogênio (SPOSITO, 1989).

	$\sigma_H$ (cmol <sub>c</sub> /kg)
Argilo-mineral tipo 2:1	≈0
Oxidos de metal e argilo-mineral tipo 1:1	-70 a +40
Matéria orgânica	-900 a +100

### Carga elétrica superficial de íons distintos $\Delta q$

Esta parcela de carga elétrica inclui a adsorção específica de íons gerais excluindo os íons  $H^+$  e  $OH^-$  adsorvidos especificamente. Podem-se distinguir três tipos:

- $\sigma_{IS}$ : íons adsorvidos especificamente.
- $\sigma_{OS}$ : íons adsorvidos não especificamente, mas dentro da camada de Stern.
- $\sigma_D$ : íons adsorvidos não especificamente fora da camada de Stern.

A carga elétrica superficial de íons distintos resulta da soma dos três tipos citados anteriormente.

$$\Delta q = \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D \quad 2.38$$

A somatória é feita como a contribuição individual de cada íon dividida pela massa do solo. Nessa somatória podem existir números positivos ou negativos provenientes das cargas de cátions ou ânions adsorvidos.



A carga devida à adsorção na nuvem difusa,  $\sigma_D$ , não faz parte da carga elétrica total da partícula. A função desta parcela é estabelecer a eletronegatividade entre a partícula e a solução eletrolítica como se mostra na equação (2.39).

$$\sigma_T + \sigma_D = 0 \quad 2.39$$

### 2.2.8 Carga intrínseca

As parcelas de carga elétrica de uma partícula podem ser divididas em aquelas mais diretamente ligadas às características mineralógicas do solo e aquelas presentes na camada de Stern, segundo a Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Separação das parcelas de carga elétrica.

Carga intrínseca ( $\sigma_{int}$ )	$\sigma_{int} = \sigma_P + \sigma_H$
Carga elétrica na camada de Stern ( $\sigma_S$ )	$\sigma_S = \sigma_{IS} + \sigma_{OS}$

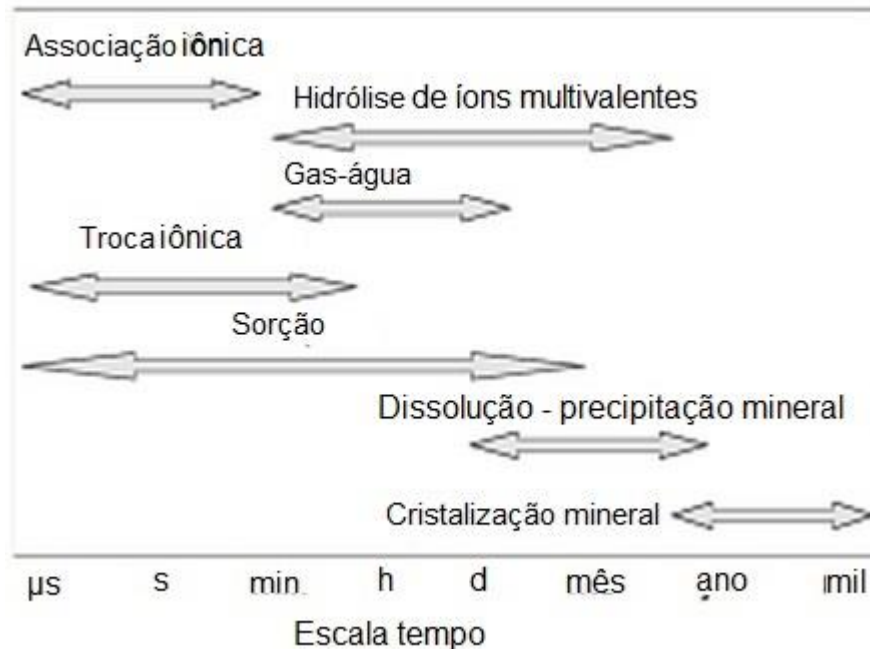
A carga intrínseca não inclui somente a parcela devida à estrutura mineralógica,  $\sigma_P$ , como também a parcela de carga devida à adsorção de próton de hidrônio,  $\sigma_H$ , a qual depende do grau de evolução do solo. Solos em avançado estágio de laterização são ricos em minerais que contêm muitos grupos ionizáveis tipo  $^-OH$ , o que torna predominante a carga variável de adsorção de  $H^+$  (SPOSITO, 1989; HEMSI, 2001).

## 2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que ocorre a adsorção de um íon ou molécula na superfície da partícula adsorvente. O fenômeno acontece de forma distinta quando o solo está ou não compactado, pois no solo compactado acontecem outros fenômenos de transporte de massa, sendo necessários maiores intervalos de tempo para estudar a cinética de adsorção.

Os fenômenos químicos que acontecem no solo dependem do tempo. A Figura 2.8 mostra que as reações no solo acontecem numa ampla variedade de escalas de tempo. Para atingir o equilíbrio nas reações são necessários microssegundos para associação iônica, troca iônica e alguns processos de sorção e até anos para dissolução e precipitação mineral.

Figura 2.8. Tempo necessário para atingir o equilíbrio para distintos tipos de reações no solo (adaptado de AMACHER, 1991).



Para a adsorção, que faz parte da sorção, normalmente a velocidade vai diminuindo conforme avança o tempo. A cinética da adsorção caracteriza-se por uma adsorção inicial rápida e uma diminuição considerável na velocidade até o tempo de equilíbrio. Em outras palavras, o aporte dos íons até os sítios de troca na superfície sólida muda com o tempo (HAERIFAR; AZIZIAN, 2012)

### 2.3.1 Mecanismos que governam a cinética de adsorção

Considerando-se a reação  $A^+ + BR = AR + B^+$ , onde  $A^+$  e  $B^+$  são cátions,  $BR$  é um adsorvente que tem o elemento B e  $AR$  um adsorvente que tem o elemento A, Boyd et al. (1947) descrevem a cinética de adsorção em um solo não estruturado em 5 passos: difusão de  $A^+$  através da solução até as partículas adsorventes, difusão de  $A^+$  nas partículas adsorventes, troca química de  $A^+$  com  $BR$  no sítio de troca, difusão inversa de  $B^+$  para fora do adsorvente e difusão de  $B^+$  até a solução. A adsorção que ocorre no sítio de troca acontece muito rapidamente em comparação aos outros passos. Portanto, a cinética de adsorção será governada pela difusão da solução até a partícula (difusão no filme) ou pela difusão dentro da partícula adsorvente (difusão intrapartícula).

Segundo Sparks (2003), em um solo compactado o transporte de íons ocorre em 6 diferentes etapas:

1. Transporte dos íons da solução até a interface líquido/sólido.
2. Transporte dos íons através de um filme líquido na interface entre a fase líquida e a partícula sólida.
3. Transporte nos macroporos (contendo líquido) nos quais não ocorrem processos de difusão.
4. Difusão dos íons ao longo das paredes dos poros até os sítios de troca.
5. Difusão dos íons até os microporos.
6. Difusão dos íons dos microporos até os sítios de troca.

A seguir são apresentados métodos para determinar o passo que governa a cinética de adsorção.

### 2.3.2 Modelos para determinar o mecanismo predominante na cinética de adsorção

#### Modelo de Boyd et al. (1947)

Segundo Boyd et al. (1947), a cinética de adsorção tem um comportamento distinto se é controlada pela etapa de difusão no filme ou pela etapa de difusão intrapartícula. As concentrações dos íons na solução determinam qual etapa controla a cinética.

Inicialmente define-se a porcentagem de adsorção de equilíbrio  $F$  segundo a equação:

$$F = \frac{q_t}{q_\infty} \quad 2.40$$

Onde  $q_t$  é a adsorção no tempo  $t$ ,  $q_\infty$  é a adsorção no equilíbrio para tempos prolongados.

Para concentrações altas (maiores que 0,1 M), a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula e o comportamento da cinética é descrito pela equação (2.41).

$$F_{di} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D \times n^2 \times t}{r_o^2}\right) \quad 2.41$$

Onde  $F_{di}$  é a porcentagem da adsorção de equilíbrio controlada pela difusão intrapartícula;  $D$  é o coeficiente de difusão;  $t$  é o tempo;  $r_o$  é a raio equivalente da partícula.

Para concentrações consideradas baixas (menores a 0,001 M) a cinética está controlada pela difusão no filme e segue a equação (2.42).

$$F_{df} = 1 - \exp\left(-\frac{R}{2,303}t\right) \quad 2.42$$

Onde  $F_{df}$  é a porcentagem da adsorção de equilíbrio controlada pela difusão no filme;  $R$  é a constante definida na equação (2.43).

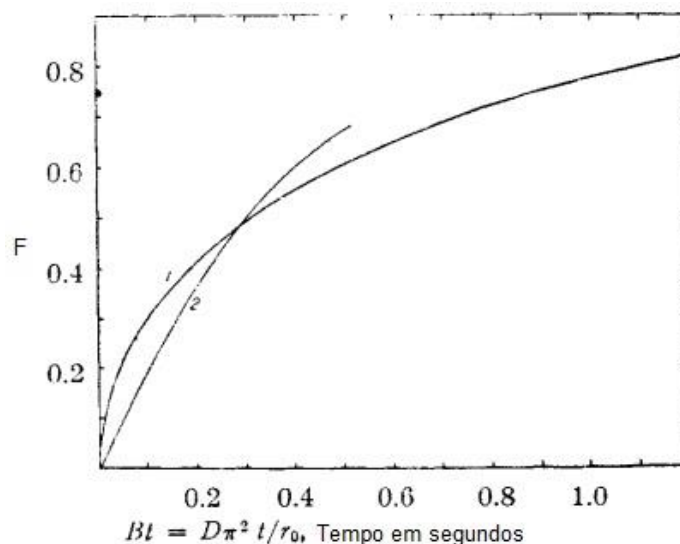
$$R = \frac{3D}{r_o \Delta r_o k} \quad 2.43$$

Onde  $\Delta r_o$  é a espessura do filme formado ao redor da partícula;  $k$  o coeficiente de distribuição que pode ser tomado como o coeficiente de distribuição linear  $k_d$ .

Os dois tipos de comportamentos são ilustrados na Figura 2.9. Para concentrações intermediárias, onde a cinética de adsorção é controlada tanto pela difusão intrapartícula como pela difusão no filme, o valor de  $F$  pode ser descrito pela equação (2.45).

$$F = F_{di} + F_{df} \quad 2.44$$

Figura 2.9. Curvas teóricas para a cinética de adsorção: Curva 1 - Cinética de adsorção controlada pela difusão intrapartícula; Curva 2 - Cinética de adsorção controlada pela difusão no filme (BOYD et al., 1947).



#### Modelo de Reichenberg (1953)

Este modelo determina a etapa que controla a cinética utilizando a equação (2.45) apud Hamayun et al. (2014):

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{m^2}\right) \exp(-m^2 Bt) \quad 2.45$$

Comparando-se a equação (2.41) do modelo de Boyd et al. com a equação (2.45) do modelo de Reichenberg, observa-se que estes modelos se igualam para B igual a  $\pi^2 D r_0^{-2}$ .

A equação (2.45) pode ser reordenada como:

$$\text{Para } F \geq 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad 2.46$$

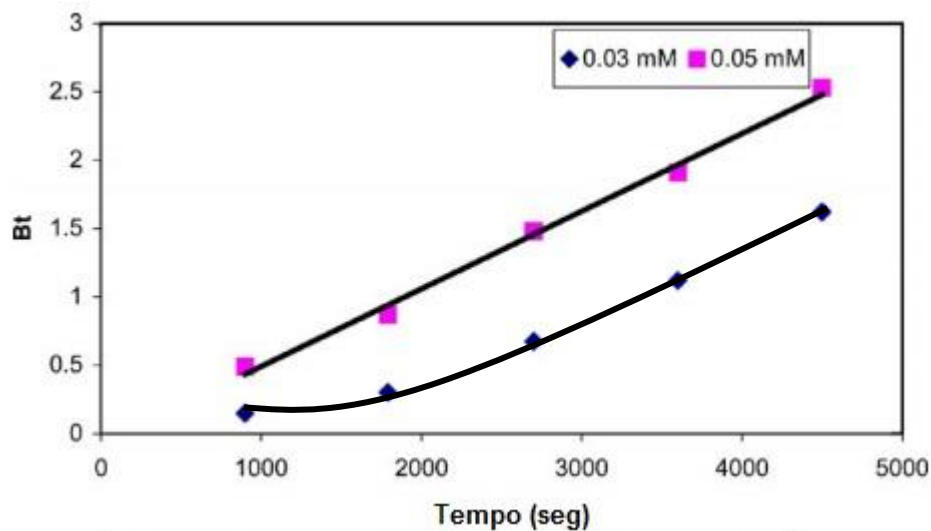
$$\text{Para } F < 0,85 \quad Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}} \right)^2 \quad 2.47$$

Pela curva de *tempo* (segundos) em função de *Bt* (mesmo fator do modelo de Boyd et al.) é possível determinar qual mecanismo controla a cinética:

- Se a curva for linear e passar pela origem, a cinética é controlada pela difusão intrapartícula e está associada a concentrações altas.
- Se for o caso de não linearidade, a cinética é controlada pela difusão no filme ou pelos dois mecanismos.

Como exemplo, na Figura 2.10, são apresentados os resultados obtidos por Gupta et al. (2004) de adsorção de malaquita em esgoto utilizando cinzas como adsorvente. Mostra-se que a adsorção correspondente a uma concentração de 0,05 mM possui linearidade e passa pela origem, indicando que a difusão intrapartícula controla a cinética. Para o caso de 0,03 mM não existe linearidade, o que indica que a difusão no filme controla a cinética de adsorção.

Figura 2.10. Adsorção de malaquita em cinzas (adaptado de GUPTA et al., 2004).



#### Modelo de Weber e Morris (1963)

O modelo desenvolvido por Weber e Morris em 1963 (apud OLADOJA et al., 2008) descreve a cinética de adsorção quando esta é controlada pela difusão intrapartícula, segundo a equação (2.48).

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad 2.48$$

Onde  $q_t$  é a massa adsorvida pelo adsorvente num tempo  $t$ ,  $k_i$  é a constante intrapartícula de cinética ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ).

Por meio da curva da massa adsorvida  $q_t$  em função da raiz do tempo  $t^{0,5}$  é determinado o mecanismo que controla a cinética de adsorção:

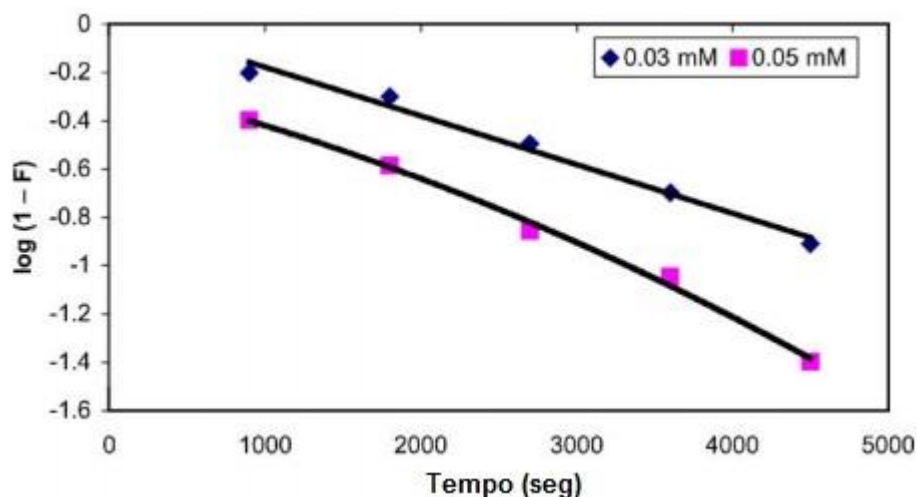
- Se a curva é linear passando pela origem, então a difusão intrapartícula controla a cinética de adsorção.
- Se a curva é linear, mas não passa pela origem, a difusão intrapartícula não é o único mecanismo que controla a cinética de adsorção. Um valor positivo do intercepto no eixo das ordenadas indica uma adsorção inicial rápida (FILIFE et al., 2013).
- Se a curva não for linear: ocorrem vários mecanismos que controlam a cinética de adsorção em distintos tempos. O primeiro passo é uma adsorção instantânea devida à adsorção externa (difusão no filme), a seguir ocorre uma adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula e o terceiro passo é um movimento lento dos íons até os poros menores.

#### Modelo de McKay (2004)

Gupta et al. (2004) também apresentam o gráfico de McKay (Figura 2.11), logaritmo de  $(1-F)$  em função do tempo. Os possíveis mecanismos que controlam a cinética de adsorção segundo este modelo são:

- A linearidade desta curva indica que a resistência externa (no filme) é maior que a interna (intrapartícula), fazendo que a difusão no filme controle a cinética.
- Caso não exista linearidade, a difusão intrapartícula controla a cinética de adsorção.

Figura 2.11. Modelo de Mckay da adsorção de malaquita em cinzas (GUPTA et al., 2004).



### 2.3.3 Fatores que influenciam a cinética de adsorção

A seguir são citados diversos fatores que afetam a cinética de adsorção.

#### Argilo-minerais do solo

O tipo de argilo-minerais que compõem o solo pode afetar severamente a cinética de adsorção. Por exemplo, a velocidade de adsorção é maior em solo com minerais como caulinita e montmorilonita que solo com vermiculita e mica (SPARKS, 2003). Isto devido à facilidade de acesso aos sítios de troca dos minerais: a caulinita tem sítios de troca planares externos e a montmorilonita tem sítios de troca internos bastante acessíveis para um íon.

#### Matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de metais

A matéria orgânica, assim como óxidos e hidróxidos metálicos, fornecem sítios de troca adicionais para a adsorção. A matéria orgânica tem maior carga variável que os óxidos e hidróxidos de metais, portanto potencialmente influencia mais na adsorção. A velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao teor de matéria orgânica (STRAWN; SPARKS, 2000).

#### Concentração de íon metálico na solução



Primeiramente é importante definir o que é considerado uma concentração alta e uma concentração baixa de uma solução. Boyd et al. (1947) definem uma concentração baixa como menor que 0,001 M e uma concentração alta é aquela maior que 0,1 M.

A adsorção é mais rápida e maior em concentrações baixas, pois existe grande quantidade de sítios de troca em relação aos íons.. Sua velocidade e magnitude diminuem à medida que aumenta a concentração, tendendo à constância para concentrações altas. Em ensaios tipo *Batch* o coeficiente de adsorção  $K_d$  diminui conforme aumenta a concentração (KNOCKE; HEMPHILL, 1980).

Para concentrações baixas, a cinética de adsorção é dependente da concentração. Em concentrações altas, a cinética de adsorção independe da concentração.

Para concentrações baixas, a quantidade de íons é pequena em comparação à quantidade de sítios de troca e existem muitos lugares para que ocorra adsorção. A cinética de adsorção é controlada pela difusão no filme que ocorre da solução até as partículas. Para concentrações altas, a quantidade de íons é alta em comparação à quantidade de sítios de troca e os íons competem entre si para chegar a um sítio de troca. Neste caso a cinética é controlada pela capacidade dos íons de chegar ao sítio de troca (difusão intrapartícula)

#### Tempo de contato das partículas adsorventes com a solução

A adsorção aumenta conforme aumenta o tempo de contato. Porém, a velocidade de adsorção diminui conforme aumenta o tempo. A adsorção é rápida inicialmente e fica mais lenta à medida que se aproxima do equilíbrio.

No começo da adsorção, há muitos sítios de troca à disposição e os íons têm que percorrer menores distâncias para chegar a um sítio de troca. Ao final da adsorção, muitos sítios de troca estão ocupados por íons adsorvidos; um íon livre precisa percorrer maior distância para encontrar um sítio de troca disponível, tornando mais lento o processo.

#### Diâmetro característico da partícula

Tanto a capacidade como a cinética de adsorção são incrementadas conforme diminui o diâmetro característico da partícula adsorvente. Para uma mesma massa de adsorvente, a área superficial é inversamente proporcional ao diâmetro

característico da partícula. Assim, com maior área superficial, existem mais sítios de troca disponíveis para que o íon seja adsorvido (KNOCKE; HEMPHILL, 1980).

### Temperatura

A energia de ativação aumenta conforme aumenta a temperatura da solução em contato com o solo, aumentando também a velocidade de adsorção. Também o coeficiente de distribuição  $k_d$  aumenta com a temperatura (GUPTA et al., 2004)

## **2.4 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SOLOS NÃO ESTRUTURADOS**

A seguir são apresentados modelos de cinética de adsorção para solos não estruturados, ou seja, que foram amolgados ou deformados de modo a destruir a estrutura natural ou compactada que apresentavam em campo, como é o caso de amostras de solo em ensaios de adsorção tipo *Batch*.

Uma limitação desses modelos é que contemplam unicamente a possibilidade de adsorção e não descrevem processos de dessorção de contaminantes a partir do solo, os quais ocorrem simultaneamente aos de adsorção.

### **2.4.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem (PFO)**

O modelo de pseudo-primeira-ordem, PFO pela sigla em inglês (*pseudo first order model*), foi desenvolvido empiricamente por Lagergren em 1898 (apud HO; MCKAY, 1998). É expresso pela equação (2.49).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.49$$

Onde  $q_t$  é a massa de soluto adsorvida no tempo (mg)  $t$ ;  $q_e$  é a massa de soluto adsorvida no equilíbrio para tempos curtos (mg);  $k_1$  é o coeficiente de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Considerando que no tempo inicial não há adsorção ( $q_t=0$  em  $t=0$ ), a integração da equação resulta na equação (2.50). Esta equação pode ser utilizada para ajustar dados experimentais, assim como a forma linearizada apresentada na equação (2.51).

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2.50$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad 2.51$$

A equação (2.51) corresponde a uma reta. Na curva do tempo em função de  $\ln(q_e - q_t)$ , a inclinação da reta corresponde ao valor de  $k_1$ .

A cinética de adsorção tem sido descrita pelo modelo PFO para distintos sistemas de adsorventes (cinzas, lodo de esgoto, folhas, carvão ativo, minerais, turfas, biopolímeros, entre outros) e adsorvatos (íons metálicos, corantes, compostos químicos, pesticidas, entre outros) conforme apresentado por Ho e McKay (1999), Teoh et al. (2012); Haerifar e Azizian (2013).

Azizian (2004) realizou uma análise teórica da cinética de adsorção chegando a fundamentar o modelo PFO. Definindo a cobertura relativa de superfície,  $\theta$ , segundo a equação (2.52), o autor deduziu analiticamente um modelo geral de cinética de adsorção mostrado na equação (2.52).

$$\theta = \frac{q_t}{q_m} \quad 2.52$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(C_o - \beta\theta)(1 - \theta) - k_{ds}\theta \quad 2.53$$

Onde  $q_m$  é a máxima massa de soluto que a partícula adsorvente é capaz de adsorver a (mg);  $k_a$  e  $k_{ds}$  são as constantes de adsorção e dessorção respectivamente;  $C_o$  é a concentração inicial de soluto na solução (mg/L);  $\beta$  é dado pela equação (2.54):

$$\beta = \frac{m_c q_m}{M_w V} \quad 2.54$$

Onde  $m_c$  é a massa do adsorvente (g);  $M_w$  é o peso molar da solução (g/mol);  $V$  é o volume da solução (L). O termo da equação (2.53),  $\theta\beta$ , refere-se à concentração do soluto na fase sólida.

Na equação (2.53) é evidente que quando o fator  $\beta$  for grande, existe grande quantidade de íons aderidos aos sólidos, o gradiente químico é negativo e o movimento de íons ocorreria dos sólidos para fase líquida.

Adotando-se a hipótese de que no tempo inicial a concentração do soluto na fase líquida é muito maior do que na fase sólida, isto é que  $C_o \gg \theta\beta$ , a equação (2.53) é transformada na equação (2.55).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_o (1 - \theta) - k_d \theta \quad 2.55$$

A equação (2.55) encontrada por Azizian (2004) corresponde à equação (2.53), que é a formula geral do modelo PFO, simplificada para  $\beta$  igual a zero.

A hipótese de que a concentração do soluto na fase líquida é muito maior que na fase sólida indica que o modelo PFO descreve bem a cinética de adsorção para soluções com concentrações iniciais altas.

Segundo a equação (2.55), a adsorção acontece mais rapidamente no começo, quando ainda existe uma grande quantidade de sítios de troca na partícula adsorvente. Conforme diminui a quantidade de sítios de troca, o valor de  $\theta$  tende a 1, diminuindo a parcela de adsorção na equação e aumentando a parcela de dessorção. Como resultado, uma menor velocidade de adsorção acontece em tempos avançados.

#### 2.4.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem (PSO)

Foi desenvolvido empiricamente por Ho e McKay (1999) e também analisado teoricamente por Azizian (2004). O modelo é denominado PSO pela sua sigla em inglês (*pseudo second order model*). O modelo é expresso pela equação (2.56).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 2.56$$

Onde  $k_2$  é o coeficiente de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Fazendo-se a mesma suposição do modelo PFO, de que no tempo inicial não há adsorção ( $q_t=0$  em  $t=0$ ), a integração da equação (2.56) é dada pela equação (2.57). Também é apresentada uma forma linearizada do modelo (Eq. 2.58).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 2.57$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 2.58$$

O coeficiente  $k_2$  é a inclinação da curva  $\ln(q_e - q_t)$  em função do tempo e depende da concentração inicial. Se o valor da concentração inicial aumenta, o valor do coeficiente  $k_2$  diminui (HO; MCKAY, 1999).

Alguns casos para os quais o modelo PSO foi adequado para descrever a cinética de adsorção de distintos sistemas de adsorventes e adsorvato são descritos por Ho (2006), Singh e Pant (2006), Teoh et al. (2012), Kim et al. (2015) e Kahn et al. (2015).

A explicação analítica do modelo feita por Azizian (2004) parte da equação de adsorção geral (2.53) descrita no modelo PFO. Para o caso do modelo PSO, é feita a hipótese de que a concentração de soluto na fase líquida não é grande o suficiente para desprezar o termo que descreve a concentração do soluto na fase sólida,  $\beta\theta$ . A equação (2.53) pode ser transformada na equação (2.59) ou na equação (2.60).

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a\beta\theta^2 - \left(\beta + C_o + \frac{1}{K}\right)k_a\theta + k_aC_o \quad 2.59$$

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \quad 2.60$$

Onde  $K$  é a constante de equilíbrio  $K=k_a/k_{ds}$ ;  $a=k_a\beta$ ;  $b=-(\beta+C_o+K^{-1})k_a$ ;  $f=k_aC_o$ . A solução das equações diferenciais (2.59) e (2.60) corresponde à equação (2.57), que descreve o modelo de PSO.

O modelo é considerado adequado para descrever a cinética de adsorção de soluções com concentrações baixas (AZIZIAN, 2004; HO, 2006).

### 2.4.3 Modelo Exponencial

Haerifar e Azizian (2013), baseados no comportamento exponencial da adsorção com o tempo, propuseram um modelo exponencial para descrever a cinética de adsorção.

$$\frac{dq_t}{dt} = k'q_e \left( \exp\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) - 1 \right) \quad 2.61$$

Onde  $k'$  é o coeficiente exponencial do modelo ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Integrando-se a equação (2.61) com a condição inicial ( $q_t=0$  em  $t=0$ ), obtém-se a equação (2.62).

$$q_t = q_e \ln(e - (e - 1) \times \exp(-k't)) \quad 2.62$$

### 2.4.4 Modelo Elovich e Zhabrova

Este modelo empírico foi desenvolvido por Elovich e Zhabrova (1939) para descrever a sorção química de um sistema gás-sólido, mas tem também descrito adequadamente a cinética de adsorção em sistemas líquido-sólido (TAYLOR; THON, 1952; AHARONI; TOMPKINS, 1970; KLUSACEK et al., 1989; JUANG;

CHEN, 1997; WU et al., 2009; FILIPE et al.; 2013). O modelo Elovich e Zhabrova é descrito pela equação (2.63).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad 2.63$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente que descreve a cinética inicial ( $\text{mg min}^{-1} \text{g}^{-1}$ );  $\beta$  é a constante de dessorção de Elovich e Zhabrova ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Utilizando a condição inicial ( $q_t=0$  em  $t=0$ ), a integração da equação (2.63) é dada pela equação (2.65). Chien e Clayton (1980) transformaram a equação (2.63) numa forma linear simplificada, para  $t\alpha\beta \gg 1$ , apresentada na equação (2.65).

$$q_t(t) = \frac{1}{\beta} \ln(t * \alpha * \beta + 1) \quad 2.64$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad 2.65$$

### 3 MATERIAIS

#### 3.1 LATOSSOLO ROXO

O solo utilizado nos ensaios tipo *Batch*, um Latossolo Roxo, foi coletado no Instituto Agrônomo de Campinas, localizado no município de Campinas, no estado de São Paulo. Na Figura 3.1 é mostrado o Latossolo Roxo, cuja cor avermelhada é produto da presença de óxidos de ferro e alumínio, característica de solos laterizados.

No sistema de taxonomia de solos norte-americano é classificado como um “*Oxisol*”, tipo de solo encontrado principalmente na América do Sul e África. Na sua formação, os *oxisols* sofreram intemperismo químico elevado devido especialmente às precipitações. São solos argilosos com teores elevados de óxidos de ferro e alumínio, laterizados e com porosidades elevadas. O principal argilo-mineral presente é a caulinita (MITCHELL, 1993; NOGAMI; VILLIBOR, 1995).

O solo é residual e origina-se da decomposição da rocha ígnea diabásio. Foi coletado no horizonte B, em uma profundidade entre 15 e 20 cm (OLIVEIRA, 1979). As condições climatológicas da região são de clima tropical com precipitação média anual de 1400 mm e temperatura média de 21°C. Na amostra coletada, observou-se a presença de algumas raízes.

O Latossolo apresenta porcentagem de óxidos de ferro elevada e microestrutura típica dos solos lateríticos (GABAS, 2005), com distribuição bimodal de poros (ARNOLD, 1987 apud BOSCOV, 2011).

O solo já foi utilizado na pesquisa de Hemi (2001) e caracterizado geotécnicamente, quimicamente e mineralógicamente como se apresentada a seguir. Alguns ensaios foram repetidos seguindo os procedimentos prescritos nas normas técnicas brasileiras.

Figura 3.1. Latossolo Roxo.



### 3.1.1 Ensaios geotécnicos

Os ensaios de caracterização geotécnica do Latossolo Roxo foram (HEMSI, 2001) no Laboratório de Mecânica de Solos Milton Vargas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os ensaios e as normas utilizadas foram: análise granulométrica (NBR 7181/84), massa específica dos grãos (NBR 6508/84), limite de liquidez (NBR 6459/84), limite de plasticidade (NBR 7180/84), compactação (NBR 7182/86) e determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440° C (NBR 13600/96). O ensaio de permeabilidade foi feito em câmara triaxial com carga constante.



Um resumo dos resultados obtidos é mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados dos ensaios de caracterização e propriedades geotécnicas (HEMSI, 2001 e GABAS, 2005).

Distribuição granulométrica (em massa)	Pedregulho (%)	0		
	Areia (%)	Grossa	Média	Fina
		0	6	15
	Silte (%)	30		
Argila (%)	49			
Massa específica dos grãos $\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,9			
Limite de liquidez, LL (%)	45			
Limite de plasticidade, LP (%)	30			
Índice de plasticidade, IP (%)	15			
Atividade de Skempton, A	0,31			
Teor de umidade ótimo (%)	26,3			
Massa específica seca máxima (g/cm <sup>3</sup> )	1,59			
Condutividade hidráulica no ponto ótimo da energia normal (m/s)	Entre $1 \times 10^{-9}$ e $6 \times 10^{-9}$			
Teor de matéria orgânica (%)	Entre 10,7 e 15,1 (Hemsi, 2001) 2,5 (Gabas, 2005)			

A distribuição granulométrica foi verificada novamente. Os resultados coincidiram na maior parte da curva, apresentando uma diferença máxima de 7% para o diâmetro de 0,001 mm. As curvas de distribuição granulométrica dos dois ensaios são mostradas na Figura 3.2.

O ensaio de limite de liquidez (LL) deu como resultado 43%, valor similar ao apresentado na Tabela 3.1 (45%). Os pontos experimentais do ensaio são apresentados na Figura 3.3.

Figura 3.2. Curva de distribuição granulométrica do Latossolo Roxo.

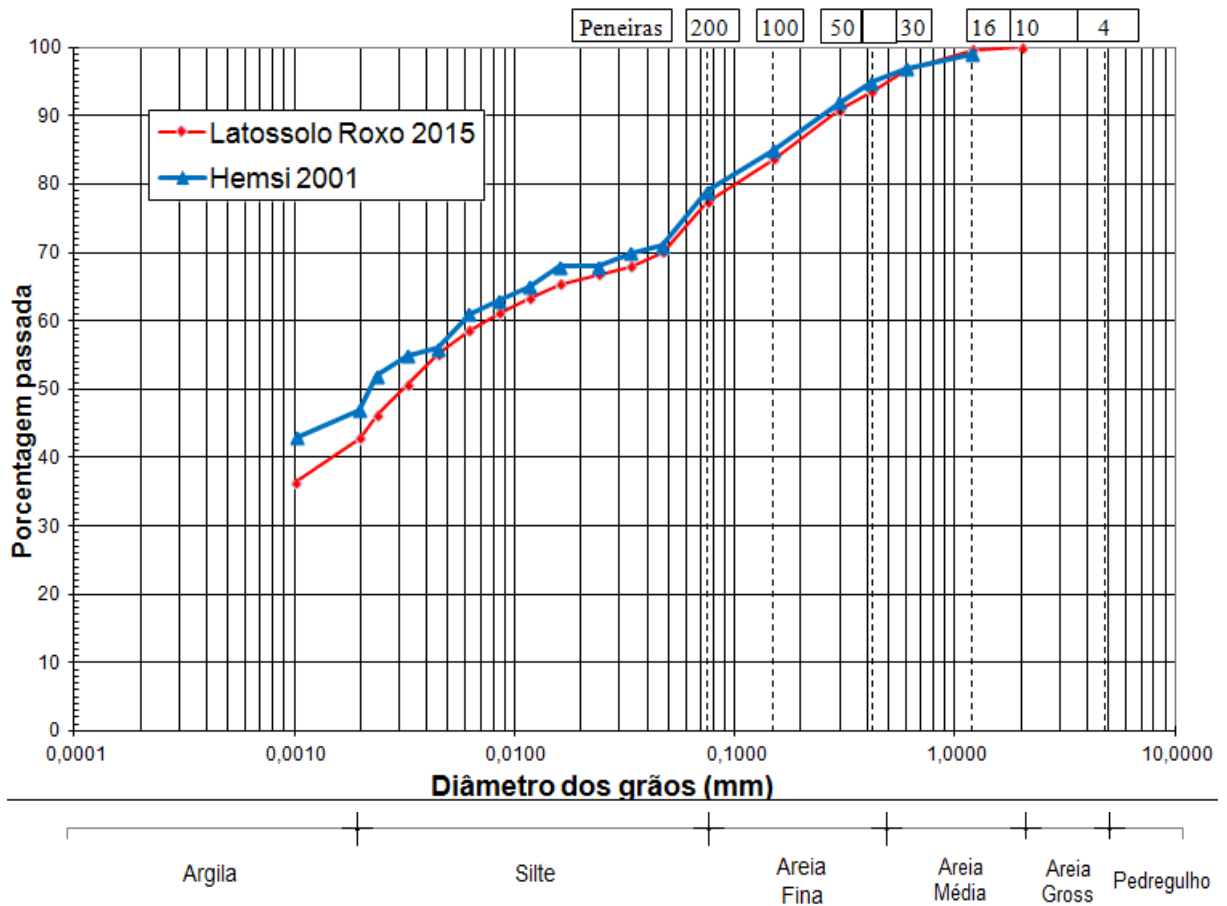
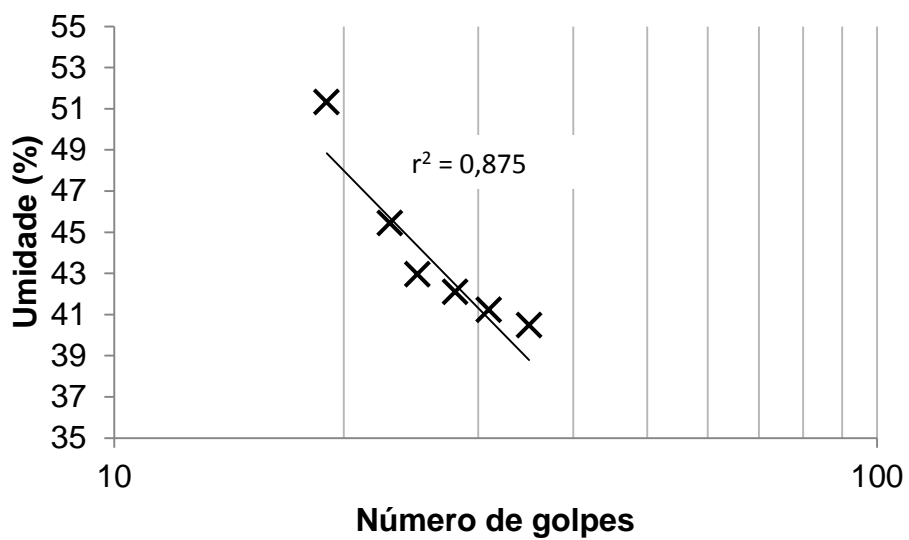


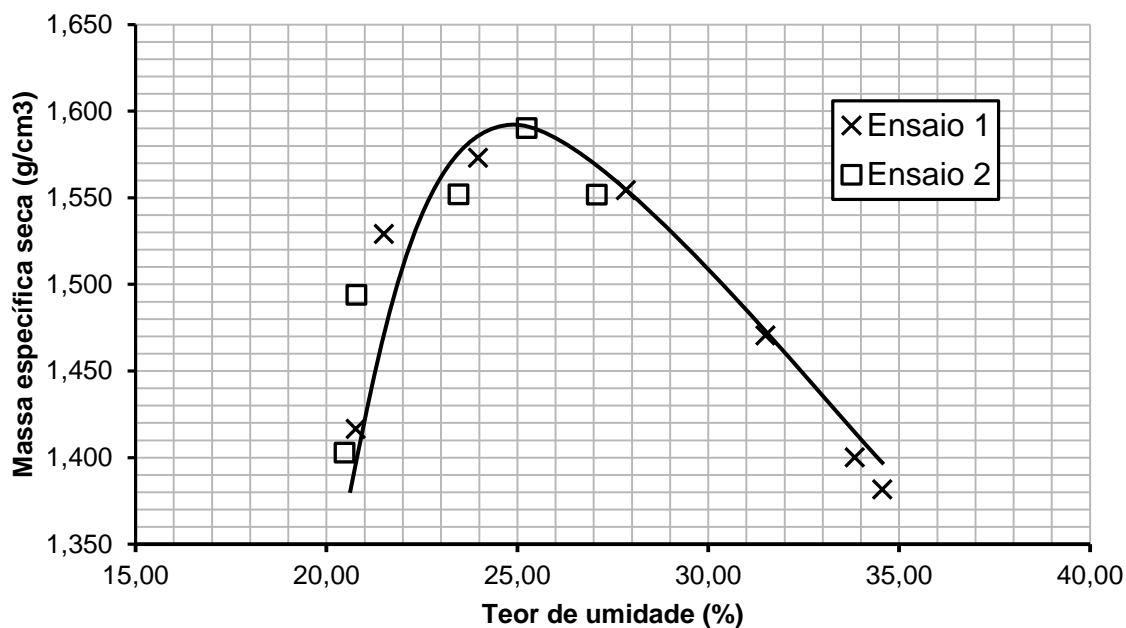
Figura 3.3. Ensaio de limite de liquidez do Latossolo Roxo.



Segundo os resultados da distribuição granulométrica e dos limites de consistência, o Latossolo Roxo é classificado como um silte de baixa compressibilidade ML.

Também foi feito novamente o ensaio de compactação, chegando-se a um valor de massa específica seca máxima,  $\rho_{dmax}$ , e umidade ótima,  $w_{ot}$ , de 1,59 g/cm<sup>3</sup> ou 15,6 kN/m<sup>3</sup> e 25%, respectivamente. Os resultados da compactação, mostrados na Figura 3.4, são similares aos apresentados na Tabela 3.1.

Figura 3.4. Ensaio de compactação tipo Proctor Normal.



A permeabilidade do Latossolo Roxo compactado no teor de umidade ótimo da energia normal é baixa, da ordem de  $1 \times 10^{-9}$  m/s, típica de solos argilosos.

O teor de matéria orgânica obtido em estufa a 440°C, entre 10% e 15% em massa seca, é incongruente com a inspeção visual do solo. Gabas utilizando o mesmo Latossolo roxo (2005) obteve teor de matéria orgânica de 2,5% pelo método de Walkley-Black (CAES, 2006), que é considerado mais adequado para determinar o teor de matéria orgânica de solos.

### 3.1.2 Ensaio químicos

A composição química semi-quantitativa do Latossolo Roxo apresentada por Hemsli (2001) foi obtida por ensaio de fluorescência de raios-X realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT-EPUSP) utilizando a fração do solo que passa na peneira #40. Os resultados são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Análise de Fluorescência de Raios-X para o Latossolo Roxo (HEMSI, 2001).

Elemento	Conteúdo (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	27,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,1
TiO <sub>2</sub>	4,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25
MnO	0,15
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
SO <sub>3</sub>	0,11
CaO	0,11
K <sub>2</sub> O	0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
CuO	0,03
Na <sub>2</sub> O	traços
MgO	traços

A capacidade de troca catiônica (CTC) do Latossolo Roxo é de 56,6 mmol<sub>c</sub>kg<sup>-1</sup> ou 5,66 meq/100g (GABAS, 2005). O pH obtido por Hemsí (2001) foi de 5,3 para água destilada e de 4,6 para cloreto de potássio. O  $\Delta\text{pH}$  (=  $\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) negativo indica a prevalência de cargas negativas (DEMATTE, 1989 apud LEITE, 2001).

### 3.1.3 Ensaio mineralógicos

Para determinar a composição mineralógica do Latossolo Roxo foram feitos dois ensaio de difração de raios-X, um no LCT-EPUSP e outro em laboratório comercial por recomendação da Colorado State University. Os resultados encontram-se Tabela 3.3 e na Tabela 3.4.

Tabela 3.3. Primeira determinação da composição mineralógica do Latossolo Roxo feito no Colorado State University (HEMSI, 2001).

Mineral	Fórmula química
Quartzo	$\text{SiO}_2$
Plagioclásio	$(\text{Na,Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
K-Feldspato	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$
Magnetita	Alpha- $\text{Fe}_3\text{O}_4$
Hematita	Alpha- $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Goethita	Alpha- $\text{FeOOH}$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Ilita/Mica	$\text{K}(\text{Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Tabela 3.4. Segunda determinação da composição mineralógica do Latossolo Roxo feito no LCT-EPUSP (HEMSI, 2001).

Mineral Identificado	Fórmula	Observação
Quartzo	$\text{SiO}_2$	-
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-
Anfibólio	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$	Possível presença
Anatásio	$\text{TiO}_2$	Possível presença

As duas determinações mineralógicas detectaram os minerais principais, como quartzo, hematita, gibbsita e caulinita. As análises química e mineralógica foram

coerentes, pois os elementos químicos principais do Latossolo Roxo (silício, oxigênio, ferro e alumínio) são os que formam os principais minerais no solo.

O ferro no solo está presente em óxidos de metal e hidróxidos como magnetita, hematita, goethita e ilmenita. O alumínio está presente especialmente na gibbsita e na caulinita.

O principal argilo-mineral no solo encontrado foi a caulinita, que tem configuração 1:1. O único argilo-mineral de configuração 2:1 detectado nas duas análises mineralógicas foi a illita, em baixa porcentagem. Gabas (2005), associando diversas técnicas de identificação mineral, encontrou neste solo também traços de esmectita.

O solo conta também com grande quantidade de óxidos de metais. A composição mineralógica indica que a adsorção de metais deve ocorrer na caulinita e nos óxidos de metais, que podem contribuir com a carga variável. A contribuição da matéria orgânica não deve ser muito significativa devido ao baixo teor estimado, de 2,5%.

A carga permanente superficial do solo deve ser baixa dada a pequena porcentagem de argilo-minerais tipo 2:1, mas a carga elétrica superficial variável pode ser importante, pois o solo possui óxidos de metais e matéria orgânica. Também devido aos altos teores de óxidos, o Latossolo Roxo deve apresentar adsorção específica considerável.

### **3.2 SAIS UTILIZADOS NAS SOLUÇÕES CONTAMINANTES**

Os metais pesados analisados no trabalho são cádmio e chumbo. Tanto o cádmio como o chumbo são tóxicos em qualquer concentração para o corpo humano.

Foram utilizados sais de chumbo e cádmio dissolvidos em água deionizada para produzir as soluções monoespécies nas concentrações de 2 mg/L, 200 mg/L e 2000 mg/L.

- Nitrato de Cádmio

Foi utilizado nitrato de cádmio (II) hidratado  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para análise da marca Casa Americana. A fabricação do nitrato de cádmio é feita dissolvendo alguma espécie de cádmio (metal, óxido, hidróxido ou carbonato) em ácido nítrico seguido de um processo de cristalização. O sal apresenta cristais sem cor e sem odor. Possui uma massa molar de 308,4 g/mol. Os cristais são solúveis em água, ácidos, alcoóis, éteres e acetonas. O sal é muito perigoso para a saúde, não é inflamável, é

pouco reativo e é oxidante. Na indústria é utilizado para dar brilho a vidros e porcelanas.

- Nitrato de Chumbo

Foi utilizado nitrato de chumbo (III)  $Pb(NO_3)_2$  para análise da marca Casa Americana. A fabricação do nitrato de chumbo é feita dissolvendo alguma espécie de chumbo (metal, óxido ou hidróxido) em ácido nítrico seguido de um processo de cristalização. O sal apresenta cristais com cor branca e sem odor. Possui uma massa molar de 331,20 g/mol. Os cristais são solúveis em ácidos, alcoóis e acetonas. O sal é muito perigoso para a saúde, não é inflamável, é pouco reativo e é oxidante. Na indústria é utilizado na fabricação de tintas, fogos de artifício e extração de ouro.

## 4 MÉTODOS

A proposta geral da metodologia da pesquisa é apresentada a seguir, tendo em vista que o objetivo da pesquisa é investigar a cinética da adsorção dos metais pesados cádmio e chumbo em um solo laterítico argiloso.

Realizaram-se ensaios de adsorção tipo *Batch* de cádmio e chumbo. Para cada metal, foram realizadas séries com concentrações de 2 mg/L, 200 mg/L e 2000 mg/L com tempos finais variando de 24 horas até 6 meses.

Com os resultados foram analisados os mecanismos que governam a cinética de adsorção e foram aplicados os modelos de cinética de adsorção PFO, PSO, Exponencial e Elovich e Zhabrova.

Por último foram feitos testes químicos de digestão ácida e extração para determinar a parcela adsorvida especificamente e não especificamente.

### 4.1 ENSAIOS DE ADSORÇÃO TIPO *BATCH*

Amostras do Latossolo Roxo foram colocadas em contato com soluções eletrolíticas e as suspensões foram agitadas durante tempos predeterminados para estudar a adsorção de metais no solo. Os cátions estudados foram  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Foram utilizadas soluções monoespécies para não haver competição entre os cátions. As condições dos ensaios são descritas a seguir.

#### Concentrações

As concentrações devem ser maiores que o limite de detecção da técnica analítica utilizada, o qual é de 0,1 mg/L. As concentrações utilizadas na pesquisa foram 2 mg/L, 200 mg/L e 2000 mg/L.

As concentrações dos experimentos correspondem a uma concentração intermediária (2 mg/L) e duas concentrações altas (200 mg/L e 2000 mg/L) segundo Boyd et al. (1947).



### Razão solo-solução eletrolítica

Foi utilizada uma relação de 20 g de solo seco em contato com 80 mL de solução eletrolítica, ou seja, uma razão solo solução 1:4.

### Quantidades de séries e tempos de contato

Um resumo das séries dos ensaios de adsorção tipo *Batch* de chumbo e cádmio no Latossolo roxo é apresentado na Tabela 4.1. Os tempos foram escolhidos mediante experiência de outros ensaios tipo *Batch* na literatura.

Tabela 4.1. Descrição das séries dos ensaios tipo *Batch*.

Nome da série	Concentração (mg/L)	Tempos analisados
S1-Cd	200	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8 e 24 horas
S2-Cd	2	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8 e 24 horas
S3-Cd	200	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8 e 24 horas, 4 dias, 1, 2, 3 semanas, 1, 2, 3 e 6 meses
S4-Cd	2000	30 min, 2, 4, 8 e 24 horas, 3 dias, 1, 2 semanas 1 e 2 meses
S1-Pb	200	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8 e 24 horas
S2-Pb	2	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8 e 24 horas
S3-Pb	200	5, 10, 15, 30 min, 2, 4, 8, 24 horas, 4 dias, 1, 2, 3 semanas, 1, 2, 3 e 6 meses
S4-Pb	2000	30 min, 2, 4, 8 e 24 horas, 3 dias, 1, 2 semanas 1 e 2 meses

### Preparação das amostras de solo

Para cada ensaio foi determinada a umidade do solo, para calcular a massa necessária para obter 20 g de massa seca. As amostras foram pesadas numa balança analítica com precisão de 0,0001 g.

As massas de solo de todas as amostras estão apresentadas no Apêndice A.1.

### Preparação das soluções

As soluções foram preparadas dissolvendo o sal correspondente em água deionizada. Para se obterem as concentrações desejadas, primeiro calculou-se a porcentagem de massa de cada elemento na massa molar do sal segundo a Tabela 4.2 para o nitrato de cádmio e a Tabela 4.3 para o nitrato de chumbo.

Tabela 4.2. Massa dos elementos do Nitrato de Cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Elemento	Quantidade	Peso total (g/mol)	Porcentagem
Cd	1	207,2	36,4%
N	2	28	9,1%
H	8	1	2,6%
O	10	160	51,9%
Soma		396,2	100%

Tabela 4.3. Massa dos elementos do Nitrato de Chumbo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Elemento	Quantidade	Peso total (g/mol)	Porcentagem
Pb	1	207,2	62,5%
N	2	28	8,5%
O	6	96	29%
Soma		331,2	100%

Foi utilizada a equação (4.1) para determinar a quantidade de sal necessária por cada litro de água deionizada para obtenção das concentrações desejadas.

$$\text{Massa de sal necessária (mg)} = \frac{\text{Concentração desejada } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Porcentagem de massa do cátion no sal}} \quad 4.1$$

As concentrações das soluções foram comprovadas por análise química antes de iniciar os ensaios.

As leituras de pH das soluções indicaram valores médios entre 4 e 5.

#### Amostras brancas e controle

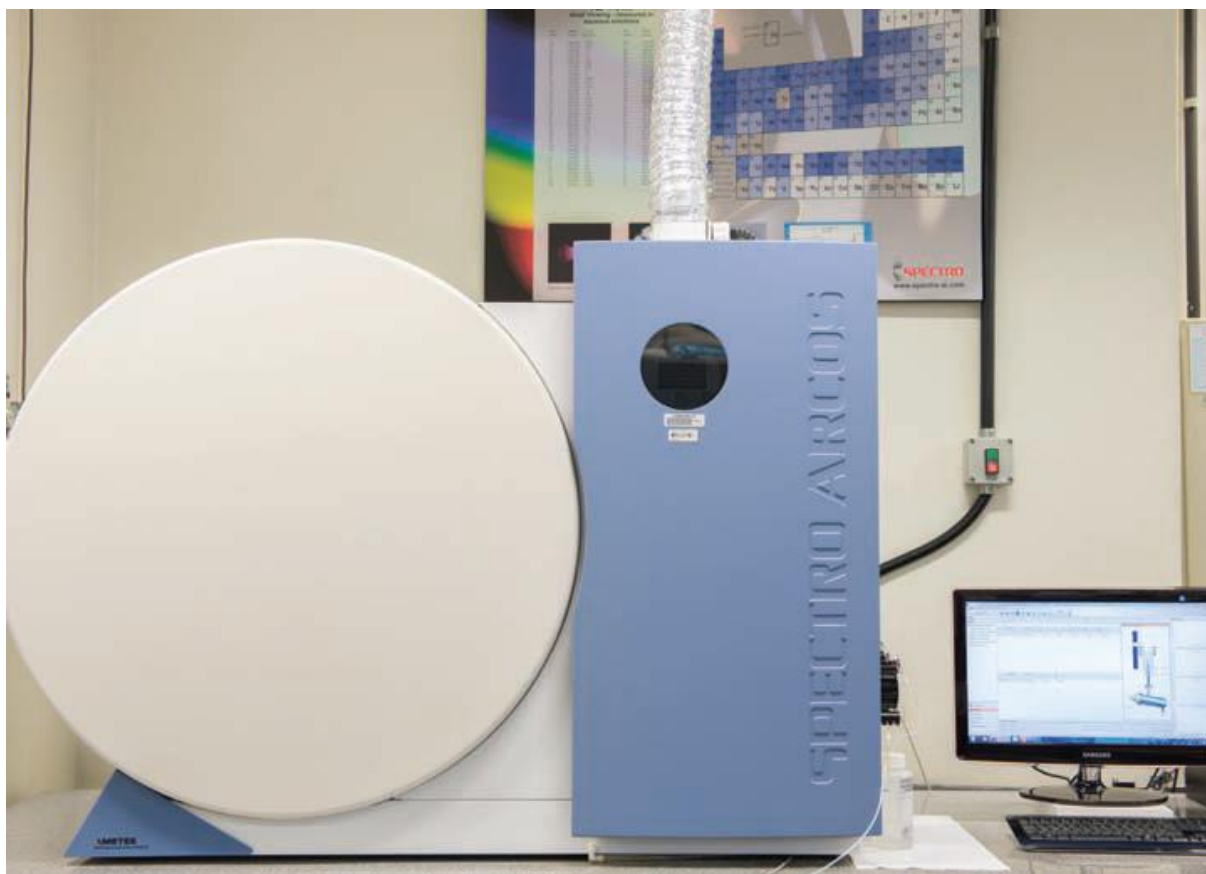
Foram feitas amostras brancas e controle. As amostras brancas são constituídas unicamente pela solução, ou seja, não contêm solo, porém passam por todas as etapas do ensaio. O objetivo é verificar se existe adsorção do metal nos recipientes ou no papel filtro.

As amostras controle contêm a solução de partida sem passar pelas etapas do ensaio, com a finalidade de verificar se há alteração na concentração do metal entre o momento da preparação da solução e o início do ensaio.

#### Técnica analítica utilizada

As análises químicas das soluções e da fase líquida das amostras dos ensaios de adsorção tipo *Batch* após a filtração foram realizadas por espectrometria óptica de emissão atômica na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1. Espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - Spectro, modelo Arcos com visão radial (ICP-OES).



### Procedimento

- As amostras de solo (20 g em massa seca) foram transferidas para recipientes de polipropileno (tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL).
- Foram adicionados 80 mL da solução de cádmio ou chumbo.
- As amostras foram agitadas em agitador horizontal de bandeja pelo tempo de contato estipulado.
- Filtrou-se a fase líquida das amostras utilizando papel filtro quantitativo com porosidade de 2  $\mu\text{m}$ .
- Levaram-se as amostras até o laboratório de análises químicas.
- Fizeram-se as diluições necessárias para a leitura no espectrômetro.
- Determinaram-se as concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no espectrômetro.

### Processo de filtração

Para a separação de fases utilizou-se o processo de filtração, uma vez que a centrifugação mostrou-se pouco eficiente para esse solo.

O processo de filtração está mostrado na Figura 4.2. Alguns problemas observados durante os primeiros ensaios levaram a um maior cuidado nas séries posteriores.

Nas primeiras séries (Cd-S1 e Pb-S1), esperou-se o tempo suficiente para que se filtrasse toda a fase líquida (80 mL aproximadamente), o qual variou entre as amostras. No momento de verter a suspensão do recipiente para o filtro, não se teve o cuidado de somente utilizar a fase líquida, de modo que parte do solo também caiu sobre o papel filtro. Isso fez com que os resultados tivessem alta variabilidade especialmente para tempos curtos.

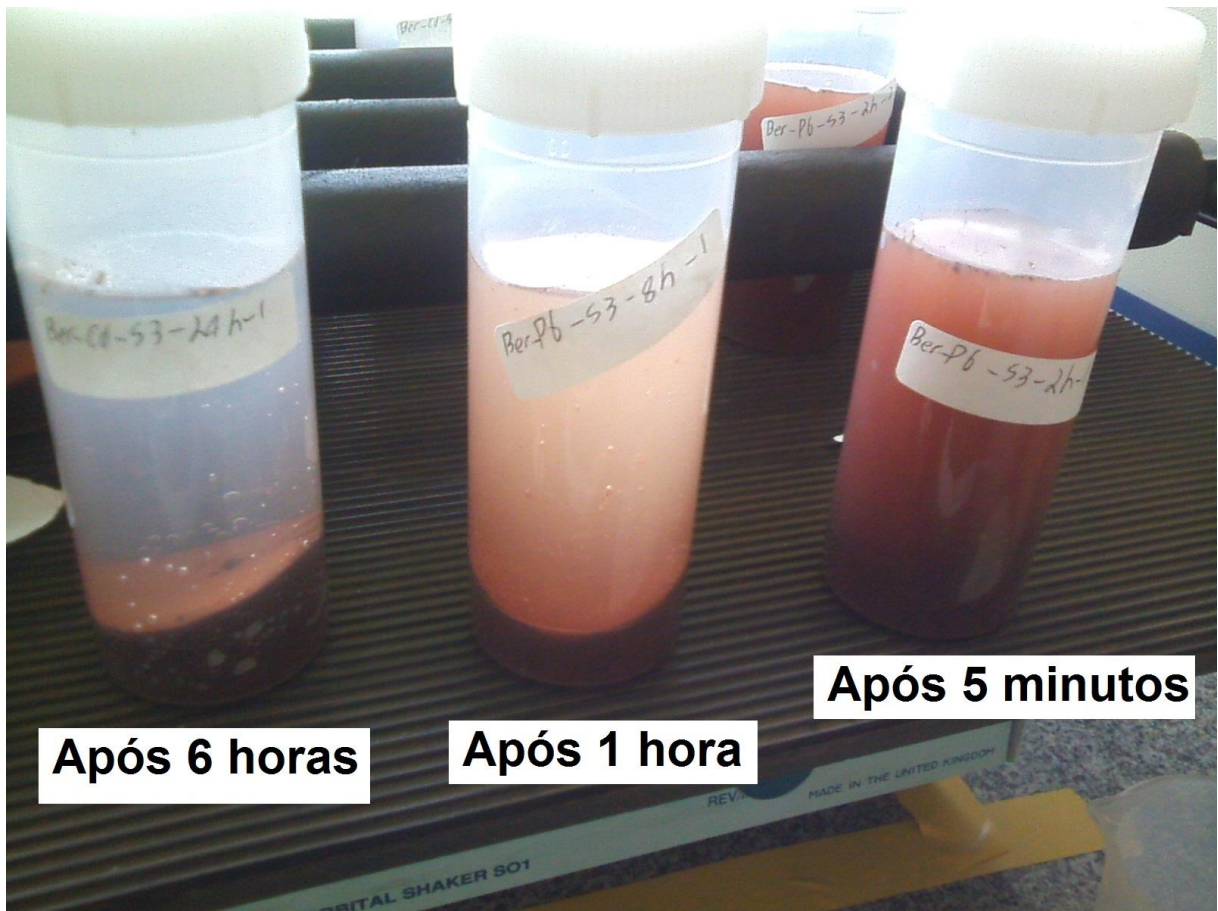
Figura 4.2. Processo de filtrado da fase líquida do ensaio de adsorção.



O objetivo da filtração é separar a fase líquida das partículas do solo. Se uma parte da fase sólida é vertida no filtro junto com a fase líquida, a adsorção do metal continua a ocorrer durante o tempo de filtração.

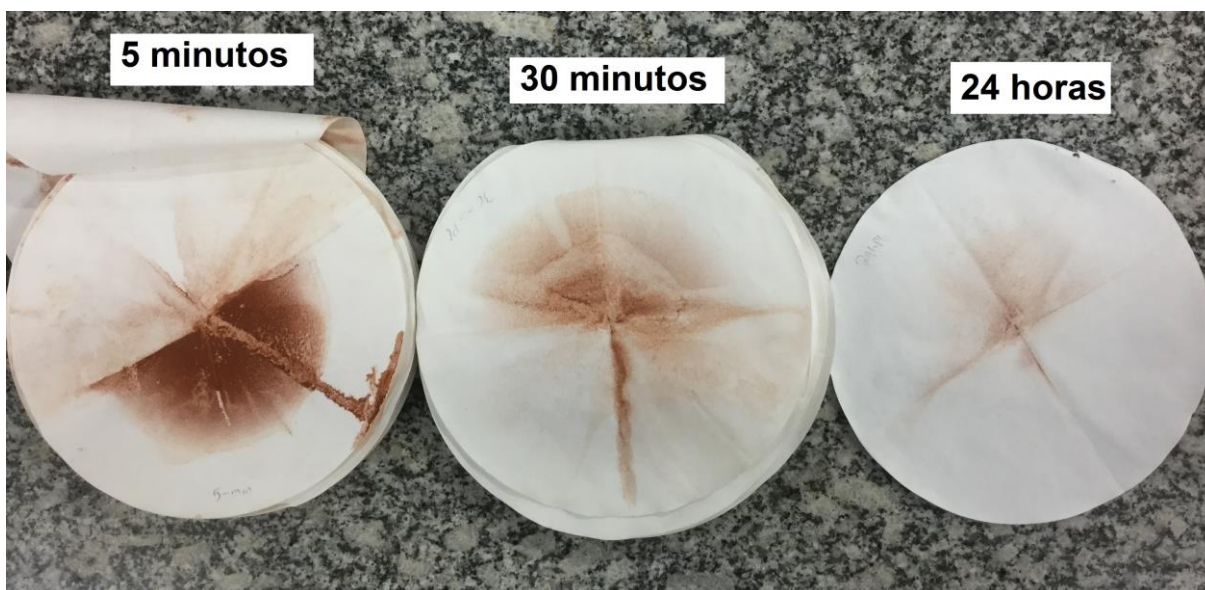
Também é mais difícil separar a fase líquida da sólida para tempos de contato curtos (5, 10 e 15 minutos), pois as fases ainda se encontram muito dispersas. A Figura 4.3 mostra que partículas finas continuam em suspensão nesses intervalos de tempo, sem se sedimentarem, o que faz com que maior quantidade de massa de solo seja vertida junto com a fase líquida no filtro.

Figura 4.3. Sedimentação das partículas finas no ensaio de adsorção.



Na Figura 4.4 é mostrado como ficaram os papéis filtro após a filtração das amostras correspondentes aos tempos de contato de 5 minutos, 30 minutos e 24 horas.

Figura 4.4. Estado dos papéis filtro para as amostras com tempo de contato de 5 minutos, 30 minutos e 24 horas



Para tempos de contato curtos, a adsorção que acontece durante a própria filtração pode causar uma grande variação nas leituras. Por exemplo, é bem mais crítico que a adsorção continue ocorrendo por mais 10 minutos durante a filtração para as amostras com tempo de contato de 5 minutos, do que para as amostras com tempo de contato de 24 horas.

Por esta razão foi adotado um tempo de filtração único de 10 minutos para todas as amostras das seguintes série e a fase líquida foi cuidadosamente vertida no filtro, lembrando-se que para a análise química são suficientes somente 15 a 20 mL de solução e que não é necessário verter todo o conteúdo do recipiente no filtro. A variação dos resultados diminuiu consideravelmente com essas precauções.

## 4.2 ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA

O objetivo destes ensaios é diferenciar a parcela de chumbo e cádmio adsorvida especificamente e não especificamente.

O ensaio de digestão ácida determina a quantidade de chumbo ou cádmio presente no solo nas fases solúvel, trocável, matéria orgânica e óxidos (CAMARGO, 2005). Este ensaio extrai as substâncias que não formam parte da estrutura dos grãos. O resultado deve ser similar à quantidade de soluto adsorvido obtida na seção 4.1, calculada indiretamente pela diferença de concentrações na fase líquida.

O ensaio de extração química determina a quantidade de chumbo ou cádmio adsorvido não especificamente, nas fases solúvel e trocável (CAMARGO, 2005).

As amostras analisadas foram as das séries com concentração inicial de 2000 mg/L e tempos de contato de 30 minutos, 24 horas e 1 mês.

Os ensaios foram feitos no Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A determinação das concentrações da fase líquida foi feita na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Foi utilizado o procedimento da norma USEPA SW846 3051a (2007) com adaptação do procedimento pelo IPEN.

#### Procedimento da digestão ácida

1. Após os ensaios tipo *Batch* retirar o solo e deixar secar no forno a 40° C.
2. Pesar 500 mg (com precisão de 1 mg) da amostra de solo seca e moída e transferir para os frascos de digestão.
  - a. A amostra deve estar bem moída e homogênea, preferencialmente moída em almofariz.
  - b. Para facilitar a transferência do material para o fundo do frasco de digestão, utilizar papel-manteiga na forma de canudo para evitar que a amostra fique aderida à parede do frasco.
3. Adicionar 9 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado e 3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Antes de fechar os frascos, deixar em repouso por cerca de 15 minutos. Entretanto, se ainda houver reação violenta, aguardar até que as condições reacionais se amenizem.
4. Colocar apenas seis frascos para a digestão simultânea no forno micro-ondas da marca Provecto Analítica modelo DGT 100 Plus.
  - a. Colocar sempre uma prova em branco (composta apenas por 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HCl) e uma amostra-controle (material de referência para solos) para cada bateria de amostras.
5. Programar o tempo e a potência conforme os passos abaixo (seguindo especificação do IPEN):  
Passo 1: dois minutos e potência de 250W



Passo 2: vinte minutos e potência de 600W

Passo 3: doze minutos e potência zero

6. Após o término da programação, resfriar os frascos deixando uma noite em repouso e retirar a tampa. A abertura deve ser cuidadosa e realizada sob exaustão.
7. Transferir a solução dos frascos quantitativamente, com água, para balões volumétricos de 50 mL, diluir com água e filtrar com papel de filtro faixa branca de porosidade 6  $\mu\text{m}$ . A tampa também contém solução, portanto deve ser lavada com água e transferida para o balão. Guardar a solução em frascos de 50 mL e resfriar em refrigerador a 5 °C para posterior determinação da concentração dos elementos por ICP-OES.
8. Após cada digestão, limpar os frascos com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado no forno de micro-ondas sob as mesmas condições de tempo e potência descritas anteriormente para evitar contaminação das amostras no frasco de digestão.

#### Procedimento da extração química

1. Após os ensaios tipo *Batch* retirar o solo e deixar secar no forno a 40° C.
2. Pesar 1 g de solo seco, peneirado quarteado e transferir para um tubo Falcon de 50 mL .
3. Adicionar 15 mL de  $\text{Ca}(\text{Cl})_2$  0,1 mol L<sup>-1</sup> .
4. Agitar no misturador horizontal (“shaker”) por 2 horas a temperatura ambiente com rotação de 170 rpm.
5. Centrifugar de 10 a 15 minutos com rotação de 2500 rpm.
6. Filtrar a vácuo em sistema Millipore ou similar, com filtro de membrana de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  de poro, 47 mm de diâmetro.
7. Guardar a solução em frascos de 50 mL e resfriar em refrigerador a 5 °C para posterior determinação da concentração dos elementos por ICP-OES da Central Analítica.
8. Acidificar a amostra com 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  Merck PA.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE GOVERNAM A CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos para determinar os mecanismos que governam a cinética de adsorção de Weber e Morris (1963), de Reichenberg (1953) e de Mckay (2004) foram aplicados aos dados experimentais de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo roxo.

Os passos para aplicar os modelos em cada ensaio de adsorção tipo *Batch* foram:

- Para cada ensaio foi determinada a massa adsorvida de equilíbrio,  $q_e$ , como a assíntota da curva da massa adsorvida,  $q$ , em função do tempo.
- Para o modelo de Weber e Morris (1963) foi construída a curva da massa de metal adsorvida ( $g$ ),  $q$ , em função da raiz do tempo (minutos<sup>0,5</sup>).
- Foi analisada a linearidade da curva para determinar o mecanismo que governa a cinética de adsorção.
- Para o modelo de Reichenberg (1953) foram determinados os valores de porcentagem da massa de equilíbrio adsorvida,  $F$ , segundo a equação (2.40).
- Foram determinados os valores do parâmetro  $Bt$  utilizando as equações (2.46) e (2.47) para os valores de  $F$  correspondentes.
- Foi feita a curva de  $Bt$  em função do tempo.
- Analisou-se a linearidade da curva para determinar o mecanismo que governa a cinética de adsorção.
- Para o modelo de Mckay (2004) foram determinados os valores de  $\log(F)$ .
- Foi traçada a curva de  $\log(F)$  em função do tempo.
- Analisou-se a linearidade da curva para determinar o mecanismo que governa a cinética de adsorção.

Para poder trabalhar com um valor único de massa de metal adsorvida,  $q$ , para cada tempo de contato foram calculados os valores médios da triplicata correspondente.

### 4.4 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos de cinética utilizados foram os de *pseudo-primeira-ordem*, *pseudo-segunda-ordem*, *Exponencial* e *Elovich e Zhabrova*. Os dados experimentais foram dos ensaios de adsorção tipo *Batch* no Latossolo Roxo, apresentados na seção 5.1.

Os passos para aplicar os modelos no ensaio de adsorção tipo *Batch* foram:

- Para cada modelo foram utilizadas duas metodologias: fixando o valor de  $q_e$  como o máximo valor de adsorção determinado no ensaio e ajustando o valor  $q_e$  matematicamente.
- Para o modelo *pseudo-primeira-ordem* com  $q_e$  fixo, foi feito um ajuste linear nas curvas de  $\ln(q_e - q)$  em função do tempo,  $t$ , para obter o coeficiente  $k_1$ . Os valores de  $q$  calculados pelo modelo PFO foram obtidos utilizando a equação (2.51).
- Para o modelo *pseudo-primeira-ordem* com  $q_e$  ajustado, foi utilizada a função *Solver* do programa computacional *Microsoft Excel* para calcular os valores de  $q_e$  e  $k_1$  mediante a equação (2.51) para obter o maior valor de  $r^2$ .
- Para o modelo *pseudo-segunda-ordem* com  $q_e$  fixo, o coeficiente  $k_2$  foi obtido como a inclinação da curva  $t/q$  em função do tempo,  $t$ . Os valores de  $q$  calculados pelo modelo PSO foram determinados utilizando a equação (2.57).
- Para o modelo *pseudo-segunda-ordem* com  $q_e$  ajustado, foi utilizada a função *Solver* do programa computacional *Microsoft Excel* para calcular os valores de  $q_e$  e  $k_2$  mediante a equação (2.57) para obter o maior valor de  $r^2$ .
- Para o modelo *Exponencial* com  $q_e$  fixo, os valores de  $q$  foram calculados utilizando a equação (2.62). O valor do coeficiente  $k'$  foi variado até obter o valor com maior coeficiente de determinação  $r^2$ .
- Para o modelo *Exponencial* com  $q_e$  ajustado, foi utilizado a função *Solver* do programa computacional *Microsoft Excel* para calcular os valores de  $q_e$  e  $k'$  mediante a equação (2.62) para obter o maior valor de  $r^2$ .
- Para o modelo *Elovich e Zhabrova* com  $q_e$  fixo, foram utilizadas curvas de  $q$  em função de  $\ln(t)$  para determinar a inclinação (parâmetro  $\beta^{-1}$ ) e o intercepto (parâmetro  $((\beta^{-1})\ln(\alpha\beta))$ ). Os valores de  $q$  calculados do modelo *Elovich e Zhabrova* foram determinados utilizando a equação (2.65).
- Para o modelo *Elovich e Zhabrova* com  $q_e$  ajustado, foi utilizado a função *Solver* do programa computacional *Microsoft Excel* para calcular os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  mediante a equação (2.65) para obter o maior valor de  $r^2$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO *BATCH*

Os resultados das fases líquidas nas amostras provenientes dos ensaios tipo *Batch* encontram-se no item A.1, incluindo os ensaios “brancos” e os controles das soluções.

Os resultados dos ensaios tipo *Batch* estão apresentados na forma de curvas de adsorção em função do tempo de contato, definindo-se adsorção segundo a equação 5.1.

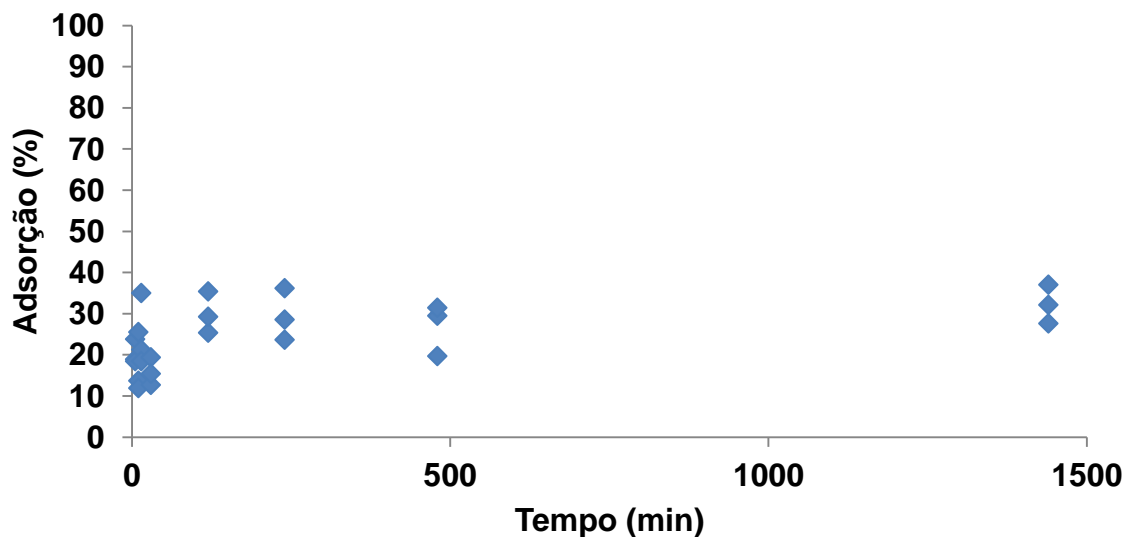
$$\text{Adsorção} = \frac{\text{massa adsorvida no solo (mg)}}{\text{massa inicial na solução (mg)}} \quad 5.1$$

#### 5.1.1 Série 1: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas

##### Cádmio

Os resultados para a série 1 de cádmio estão mostrados na Figura 5.1. Observa-se uma alta dispersão nas triplicatas até os 30 minutos de tempo de contato, dificultando a definição da tendência inicial do aumento da adsorção. Na técnica do ensaio tipo *Batch* é difícil medir com exatidão a adsorção para 5, 10 e 15 minutos, como explicado na seção 4.1. Aparentemente o sistema está em equilíbrio aos 1440 minutos ou 24 horas com um valor de adsorção de 32%, Porém o tempo onde se atinge esse equilíbrio não está bem definido, localizando-se provavelmente perto do 30 minutos. A adsorção inicial é de 20% para 5 minutos, quantidade elevada considerando-se que de 5 minutos até 1440 minutos houve um aumento na adsorção de apenas 12%.

Figura 5.1. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 1, concentração inicial 200 mg/L.

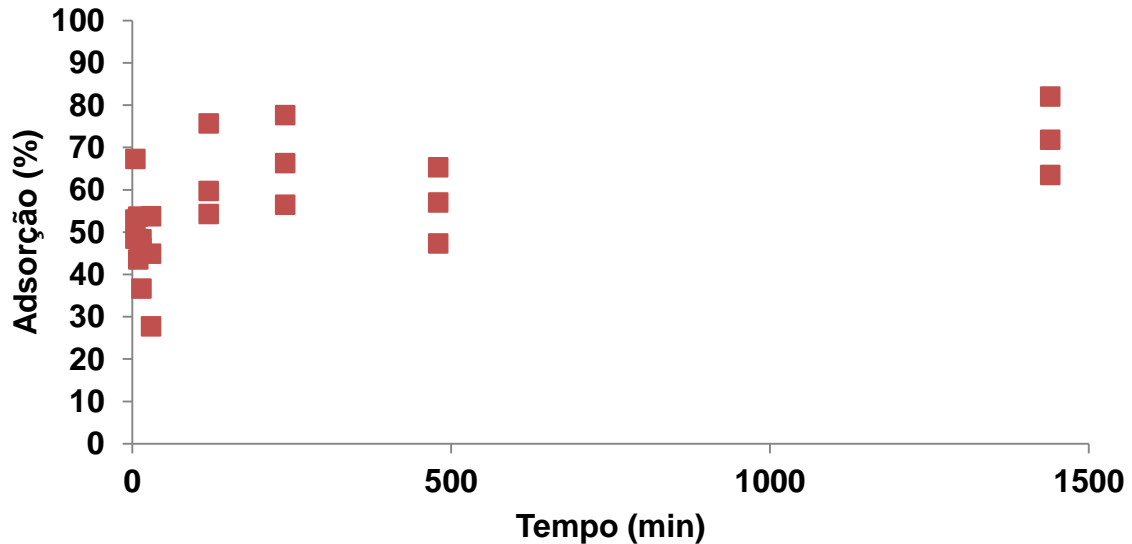


### Chumbo

Na série 1 de chumbo cujos resultados estão apresentados na Figura 5.2, também se observou uma alta dispersão das triplicatas nos primeiros 30 minutos de tempo de contato, ainda maior do que já ocorrido com a série 1 de cádmio.

A adsorção de chumbo foi maior do que a do cádmio. Ocorreu uma intensa adsorção inicial até os primeiros 30 minutos: em 5 minutos a adsorção era de 48% e em 24 horas atingiu-se aparentemente o equilíbrio com um valor de 72%. Observou-se uma diminuição na adsorção para a leitura de 8 horas, passando de 66% às 4 horas para 56% e a seguir aumentando para 72% às 24 horas.

Figura 5.2. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 1, concentração inicial 200 mg/L.

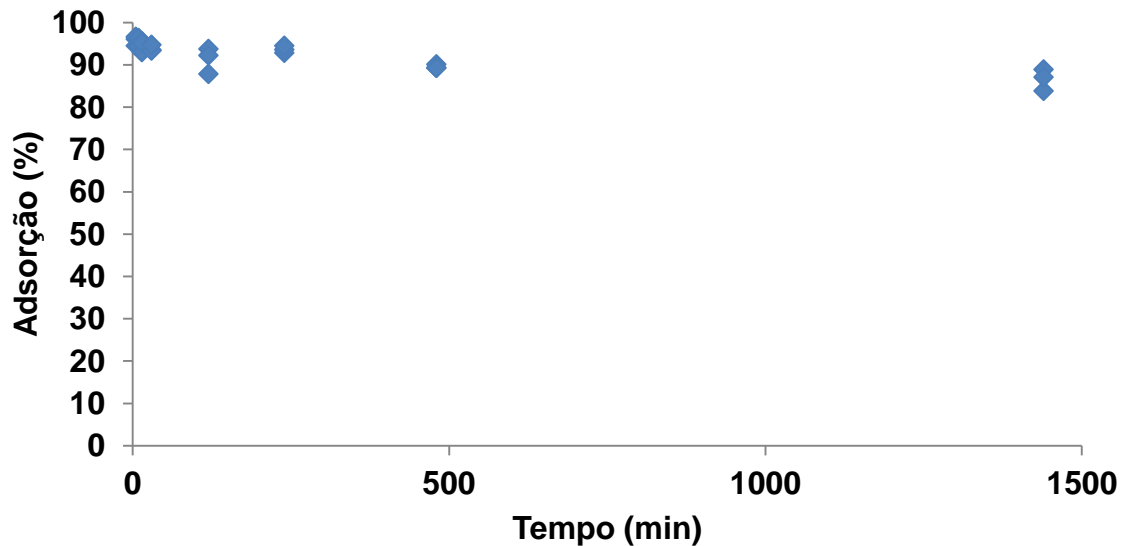


#### 5.1.2 Série 2: concentração inicial 2 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas

##### Cádmio

Os resultados da série 2 para cádmio são mostrados na Figura 5.3. Como a concentração inicial é menor do que na série 1, existe menor quantidade de cátions a serem adsorvidos na mesma quantidade de solo, aumentando a magnitude da adsorção. Todos os valores determinados de adsorção ao longo do tempo foram superiores a 80% e o equilíbrio foi atingido já para o tempo de contato de 5 minutos. Observou-se também uma diminuição na adsorção ao longo do tempo, que pode ser devida a dessorção após a intensa adsorção inicial; esse fenômeno também foi observado por Nascentes (2006).

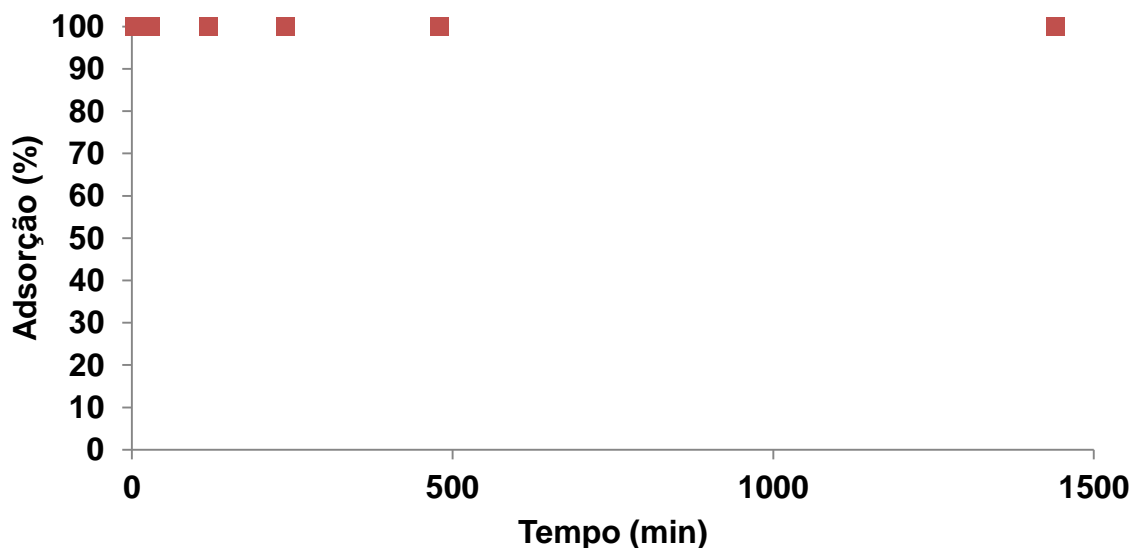
Figura 5.3. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 2, concentração inicial 2 mg/L.



### Chumbo

Na Figura 5.4 são mostrados os resultados para a série 2 de chumbo com uma concentração de 2 mg/L. Como esperado, com a menor concentração inicial aumentou a adsorção. A concentração na fase líquida resultou menor que o limite de detecção (0,07 mg/L) da técnica analítica para todos os pontos experimentais, indicando que todo o chumbo foi adsorvido pelo Latossolo Roxo nos primeiros 5 minutos. Com a técnica utilizada para os ensaios tipo *Batch*, porém, é difícil fazer medições para tempos menores.

Figura 5.4. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 2, concentração inicial 2 mg/L.



### 5.1.3 Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses

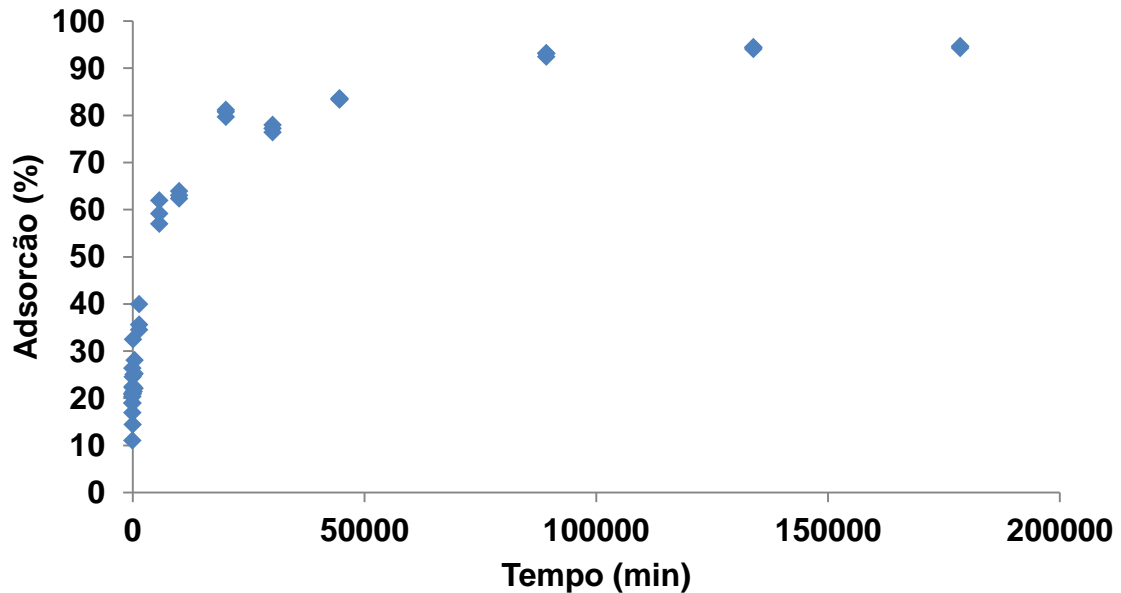
#### Cádmio

Na Figura 5.5 mostra-se a curva de adsorção de cádmio em função do tempo de contato a partir de uma solução de concentração inicial de 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses. Observa-se que o valor de adsorção atingido na série 1 para 24 horas não era uma adsorção de equilíbrio, pois nesta série com ensaio de maior duração a adsorção continuou a aumentar significativamente ao longo do tempo tendendo a um valor de equilíbrio após 2 meses. Neste caso, para 24 horas a adsorção foi de 40%, valor próximo ao obtido na série 1 para o mesmo tempo (32%), mas após 2 meses a adsorção atingiu um valor de 94%.

A variabilidade das triplicatas diminuiu com o tempo (como pode se constatar no Apêndice A.1.3), sendo os resultados para tempos prolongados bastante exatos.

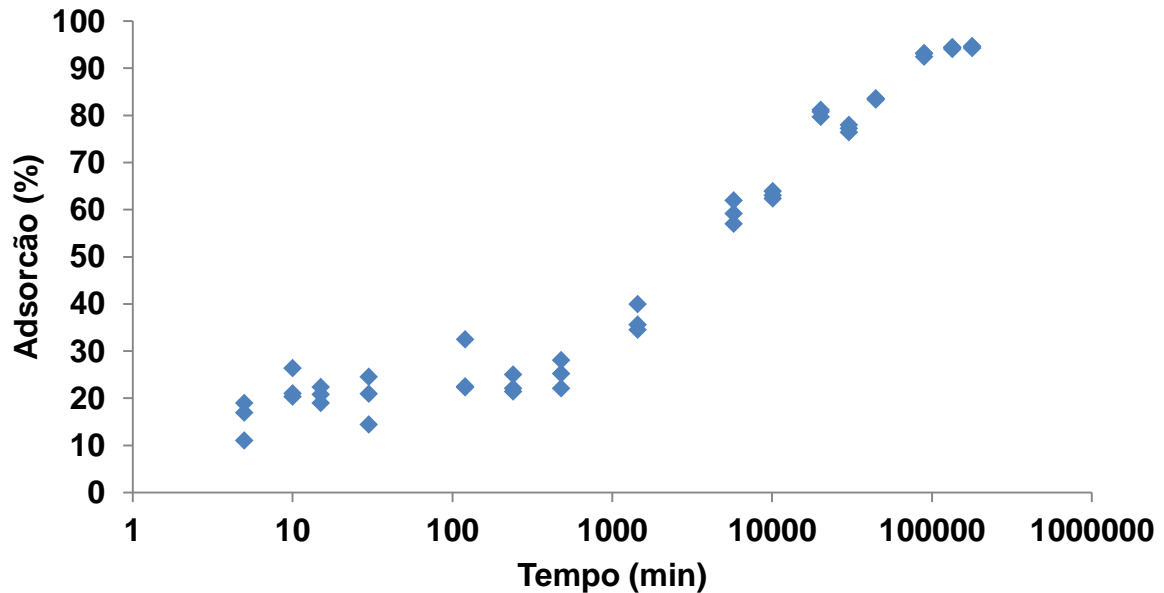


Figura 5.5. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L.



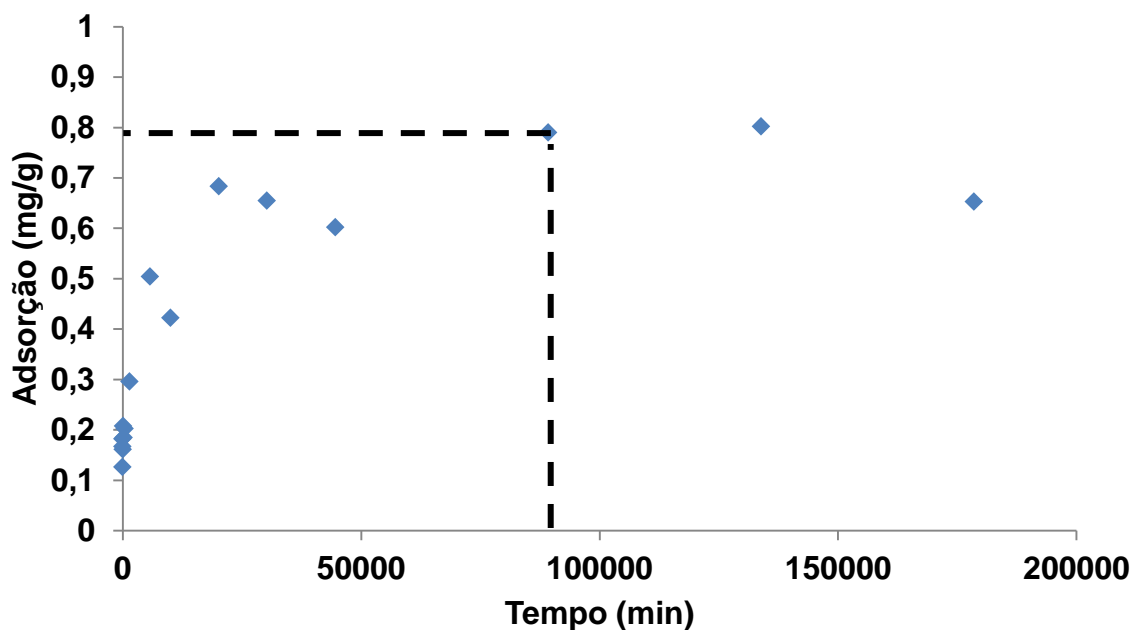
Na Figura 5.6 são mostrados os resultados de adsorção de cádmio na série 3 em função do tempo na escala logarítmica. A curva obtida sugere que existem dois tipos de mecanismos de adsorção, controlados por cinéticas diferentes, representados por dois trechos aproximadamente lineares com declividades diferentes ( $\Delta\text{adsorção}/\Delta\log t$ ): um trecho inicial com declividade de 0,04 até aproximadamente 1000 minutos e a seguir um aumento da intensidade da adsorção com declividade de 0,30, até atingir um patamar em 2-3 meses. É bom lembrar que, como o eixo do tempo está em escala logarítmica, na realidade a adsorção é mais rápida no primeiro trecho, onde a adsorção alcança um valor de 31% em 1000 minutos (menos de 1 dia), do que no segundo trecho, onde um aumento da adsorção de 63%, até chegar à adsorção máxima de 94%, demora 3 meses (129600 min).

Figura 5.6. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L e tempo em escala logarítmica.



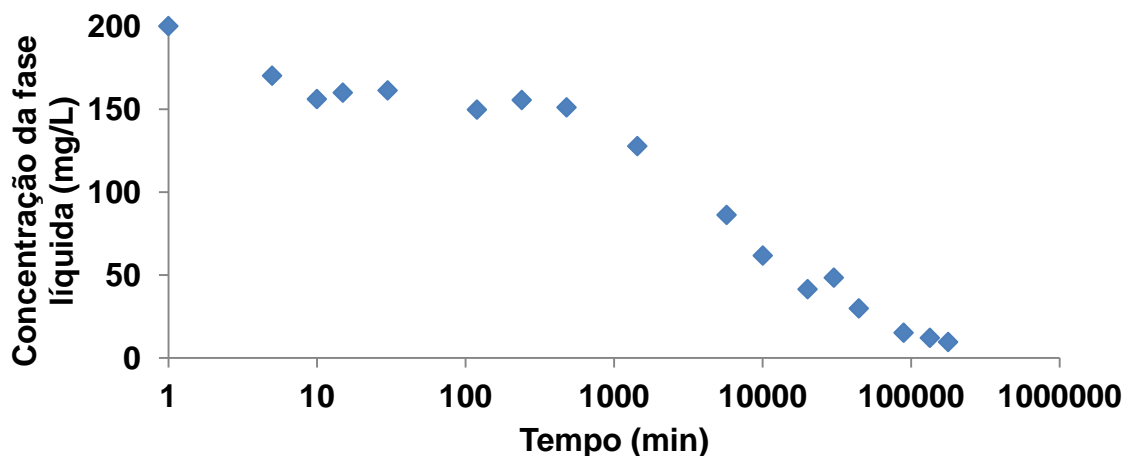
Na Figura 5.7 a adsorção está apresentada como massa de cádmio adsorvida por massa seca de solo. Observa-se neste caso que a capacidade de adsorção máxima de cádmio pelo solo é de 0,8 mg/g. A curva é crescente com o tempo e tende a um valor máximo final. No ponto final ocorreu uma aparente diminuição do valor de massa de cádmio adsorvida por massa seca de solo, mas isso é devido a que a concentração da solução de partida dessa triplicata foi menor do que as demais (Apêndice A.1.3) e que nesse tempo a adsorção já se encontrava em equilíbrio. Uma pequena variação na solução inicial, portanto, resultou em um valor de massa de cádmio adsorvida menor, de 0,65 mg/g.

Figura 5.7. Adsorção de cádmio por massa seca de solo para a série 3.



A variação da concentração de cádmio na fase líquida durante o ensaio tipo *Batch* está apresentada na Figura 5.8. Aqui também fica evidente a existência de diferentes mecanismos de adsorção ocorrendo ao longo do tempo. A concentração na fase líquida decresce de 200 a 170 mg/L nos primeiros cinco minutos e até 140 mg/L em 1000 minutos, com declividade ( $\Delta c/\Delta \log t$ ) de 0,04. A partir desse tempo, a concentração decresce até 12 mg/L (declividade de 0,29), após 6 meses de tempo de contato.

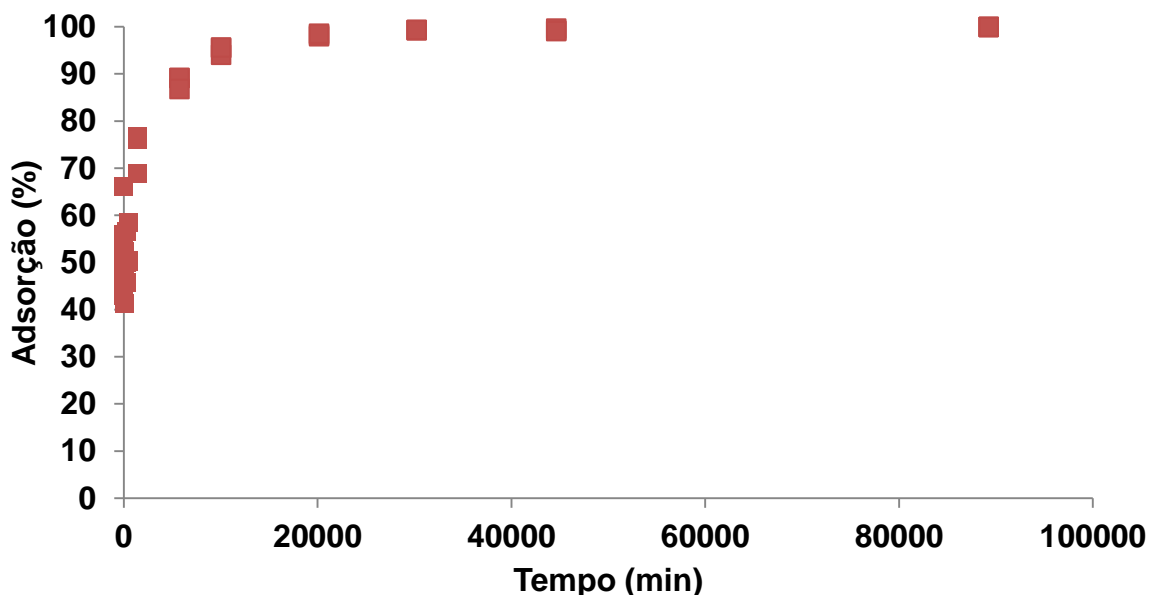
Figura 5.8. Variação da concentração de cádmio na fase líquida da série 3.



### Chumbo

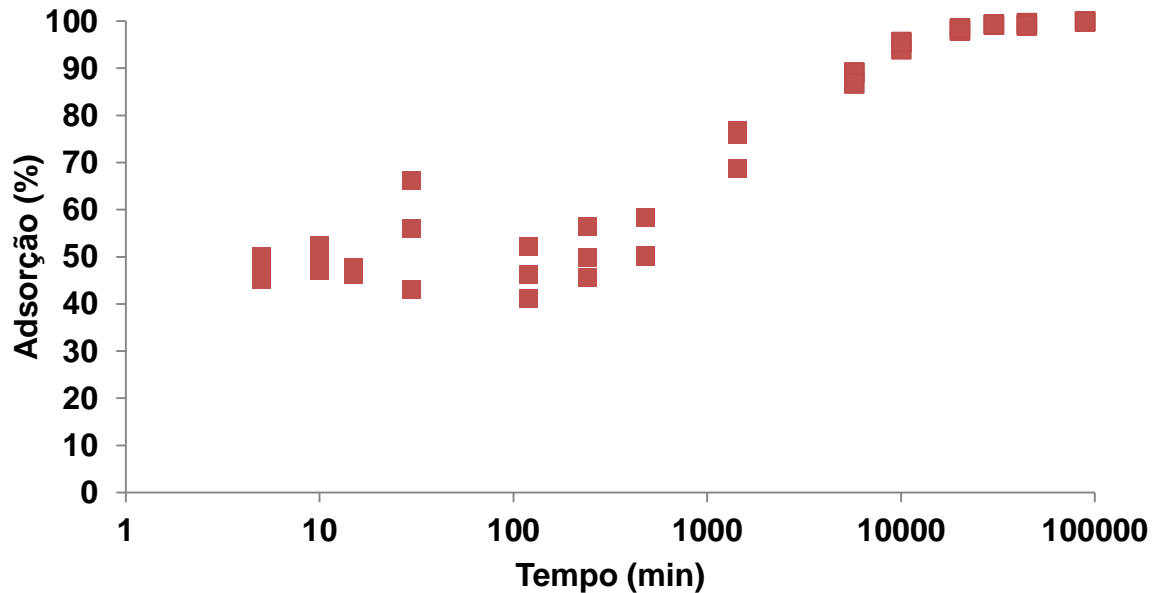
Os resultados de adsorção de chumbo para a série 3 encontram-se na Figura 5.9. Assim como no caso de cádmio, não ocorreu realmente o suposto equilíbrio em 24 horas observado na série 1. Neste caso a adsorção foi de 74% em 24 horas, passando para 100% em 2 meses. Os resultados para 3 meses e 6 meses não foram medidos, porque em tempos de contato menores a massa total de chumbo já tinha sido adsorvida

Figura 5.9. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L.



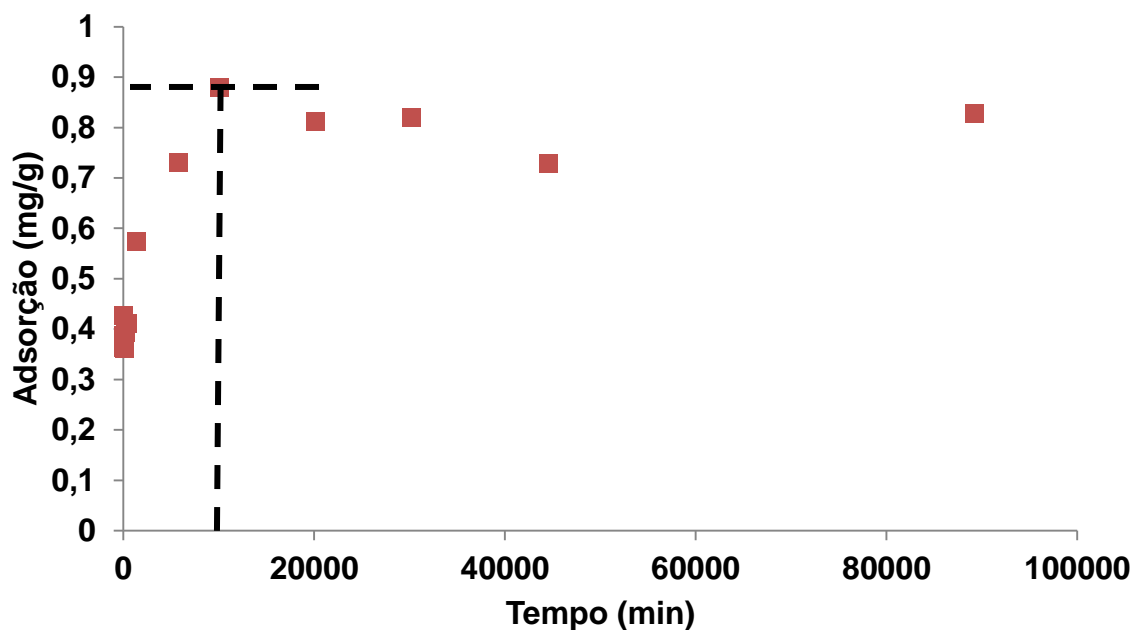
Na Figura 5.10 é apresentada a adsorção em função do tempo em escala logarítmica. É possível observar a dupla curvatura da curva obtida, com adsorção praticamente constante até 240 minutos, um intenso aumento na adsorção após esse tempo até os 20160 minutos, e um patamar com 100% de adsorção para tempos mais elevados. O trecho inicial até aproximadamente 240 minutos tem declividade de 0,07 e a seguir há um aumento da intensidade da adsorção com declividade de 0,28, até atingir um patamar em 20160 minutos ou 2 semanas.

Figura 5.10. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 3, concentração inicial 200 mg/L e tempo em escala logarítmica.



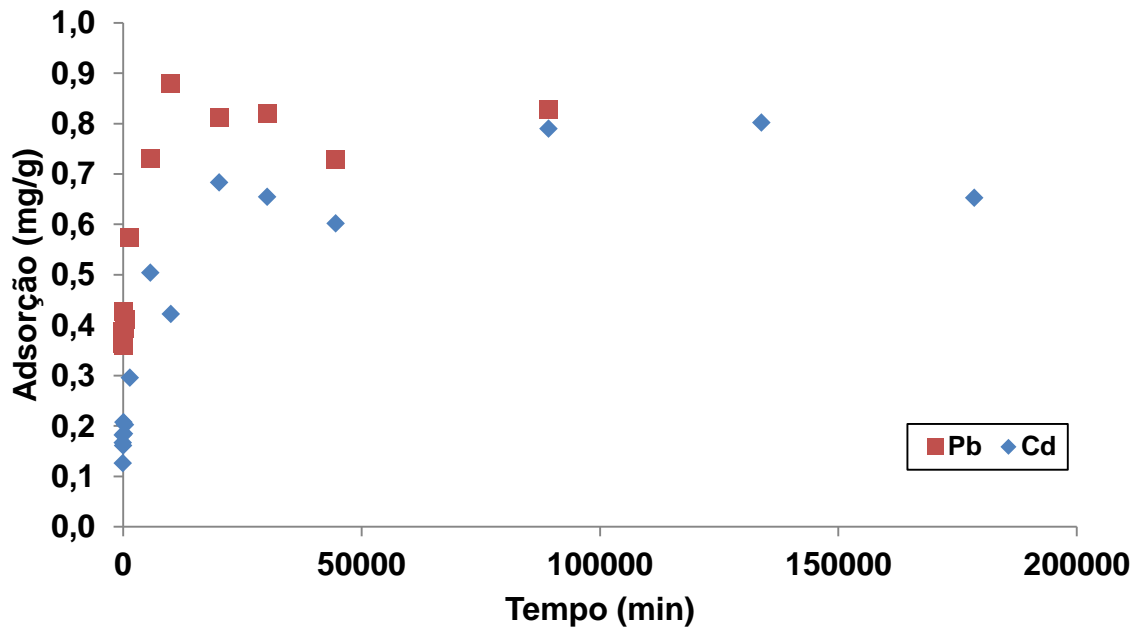
Na Figura 5.11 a adsorção está apresentada como massa de cádmio adsorvida por massa seca de solo. Observa-se que o valor máximo atingido é de 0,9 mg/g, ligeiramente superior ao obtido para o cádmio. A curva é crescente em função do tempo tendendo a um valor máximo final, com algumas oscilações que podem ser explicadas pelas diferenças nas soluções de partida (Apêndice A.1).

Figura 5.11. Adsorção de chumbo por massa seca de solo para a série 3.



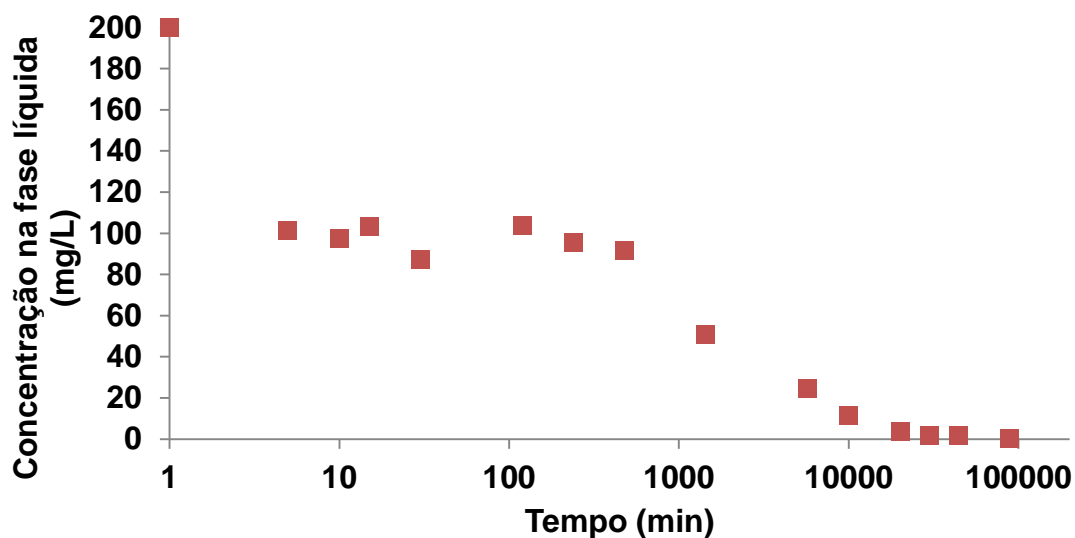
Na Figura 5.12 se mostram os resultados de adsorção por massa seca de solo para cádmio e chumbo. O valor máximo atingido pelos dois metais foi muito semelhante, ligeiramente maior para o chumbo, para soluções de partida de concentração igual a 200 mg/L. Porém, os tempos para atingir a capacidade máxima foram muito distintos, sendo menor para o chumbo. Em ensaios tipo *Batch* de 24 horas de duração, como recomendado pela norma ASTM D4646 - 16, o solo pode aparentar ter uma capacidade de retenção muito superior para o chumbo do que para o cádmio.

Figura 5.12. Comparação adsorção de cádmio e chumbo por massa seca de solo para a série 3.



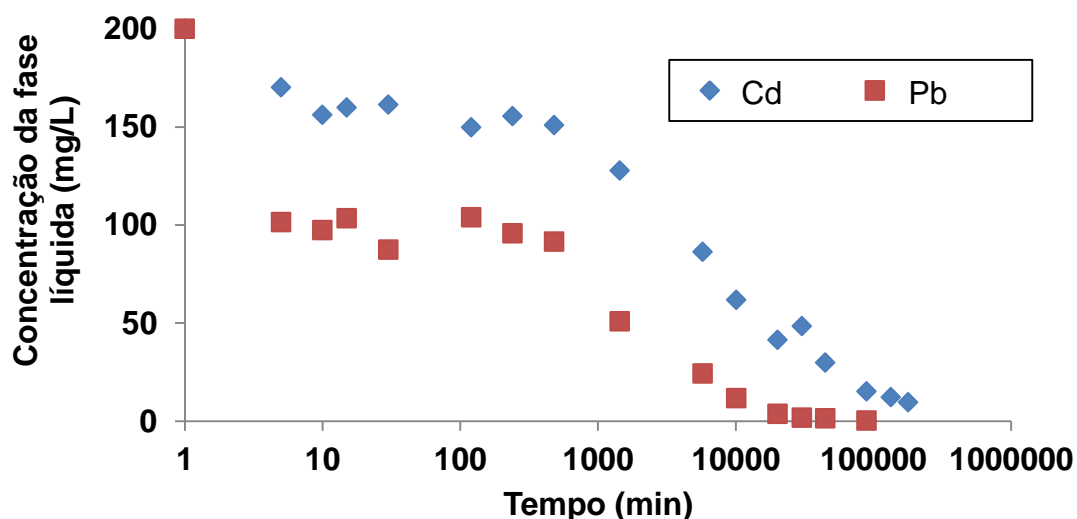
Como se mostra na Figura 5.13, também é possível observar uma dupla curvatura associada aos diferentes tipos de mecanismos de adsorção. A concentração na fase líquida decresce de 200 a 100 mg/L nos primeiros cinco minutos e até 95 mg/L em 240 minutos, com declividade ( $\Delta c/\Delta \log t$ ) de 0,01. A partir desse tempo, a concentração decresce até quase 0 mg/L (declividade de 0,25), após 2 semanas de tempo de contato.

Figura 5.13. Variação da concentração de chumbo na fase líquida da série 3.



Comparando-se a variação das concentrações de chumbo e cádmio na fase líquida em função do tempo em escala logarítmica, conforme apresentado na Figura 5.14, observam-se comportamentos análogos das curvas, a menos dos primeiro cinco minutos, nos quais a adsorção de chumbo é mais intensa do que a de cádmio. Após cinco minutos a concentração decresce de maneira praticamente constante em função do logaritmo do tempo até cerca de 1000 minutos para o cádmio e 240 minutos para o chumbo. A seguir, a variação da concentração em função do logaritmo do tempo sofre uma alteração brusca até ser atingido o equilíbrio (2 semanas para o chumbo e 2 meses para o cádmio).

Figura 5.14. Variação da concentração de cádmio e chumbo na fase líquida da série 3.



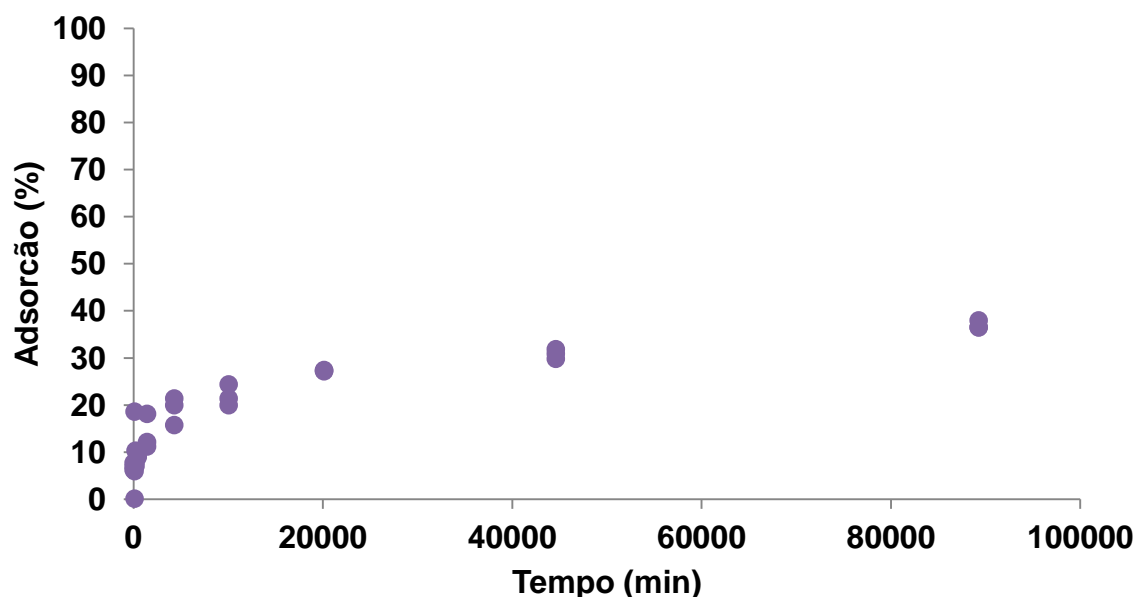


#### 5.1.4 Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses

##### Cádmio

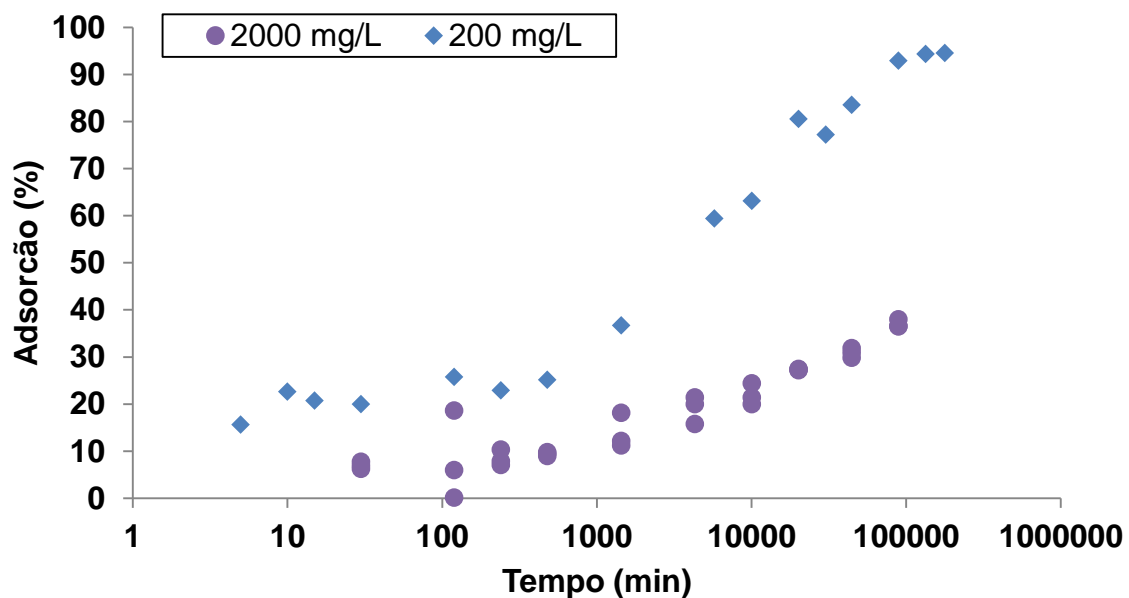
No caso da série 4, como era de se esperar para uma concentração de 2000 mg/L, a adsorção é menor comparada com a série de 200 mg/L, pois existe maior quantidade de massa de soluto a ser adsorvida pela mesma quantidade de adsorvente. Os resultados na Figura 5.15 mostram também uma elevada adsorção inicial. Neste ensaio o equilíbrio parece não ter sido atingido e o valor de adsorção para 2 meses é 38%. Também se observa uma menor dispersão dos dados com o aumento do tempo.

Figura 5.15. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para série 4, concentração inicial 2000 mg/L.



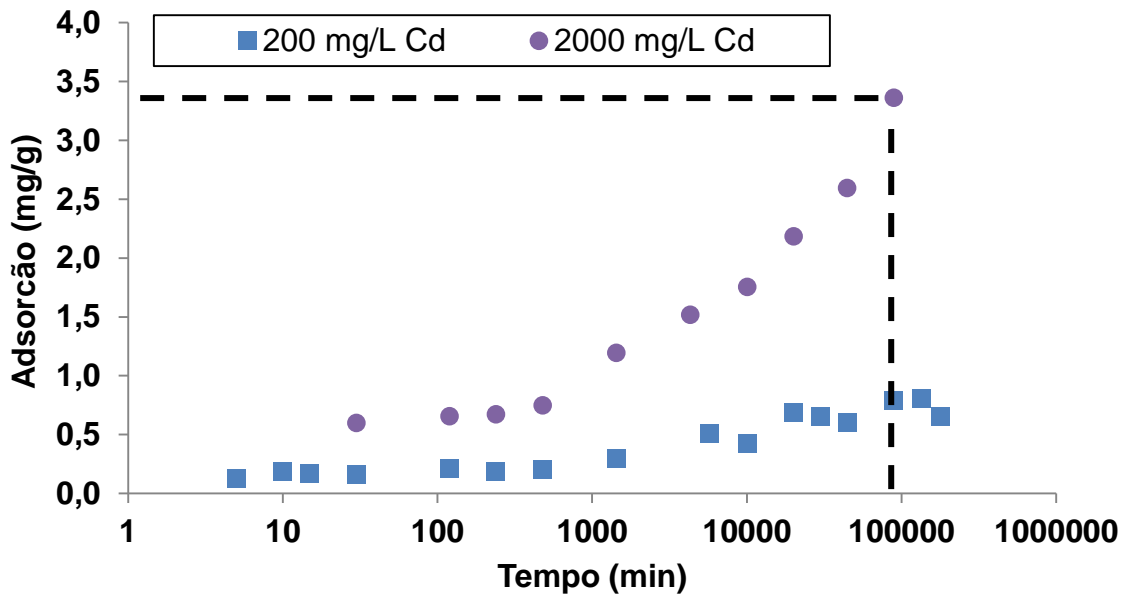
Utilizando a Figura 5.16 para comparar as séries 3 e 4, observam-se a adsorção maior para a série de 200 mg/L e a dupla curvatura nas duas curvas, a qual corresponde provavelmente a dois tipos de comportamentos de adsorção. Considerando-se que as curvas tenham comportamentos semelhantes, é de se supor que a série de 2000 mg/L ainda não atingiu a adsorção de equilíbrio.

Figura 5.16. Adsorção de cádmio no Latossolo roxo para as séries 3 e 4, concentração inicial 2000 mg/L e tempo em escala logarítmica.



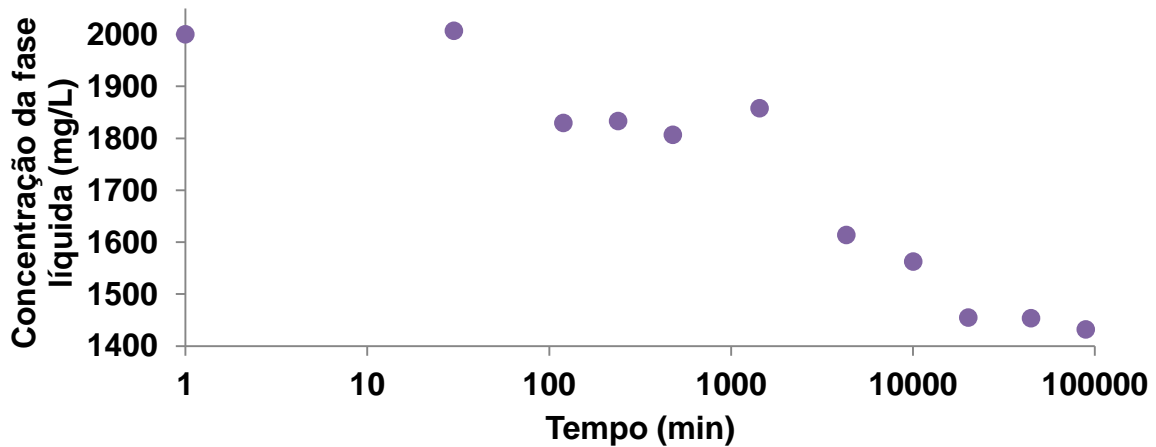
Da Figura 5.17 pode-se apreciar que na série de 200 mg/L o equilíbrio (0,8 mg/g) foi atingido e quase todo o cádmio foi adsorvido (94% de adsorção). Para a série de 2000 mg/L o valor máximo de adsorção por massa seca de solo foi de 3,36 mg/g e o desenvolvimento da adsorção em função do tempo sugere que o solo é capaz de adsorver ainda mais, pois não foi atingido o equilíbrio.

Figura 5.17 Adsorção de cádmio por massa seca de solo para as séries 3 e 4.



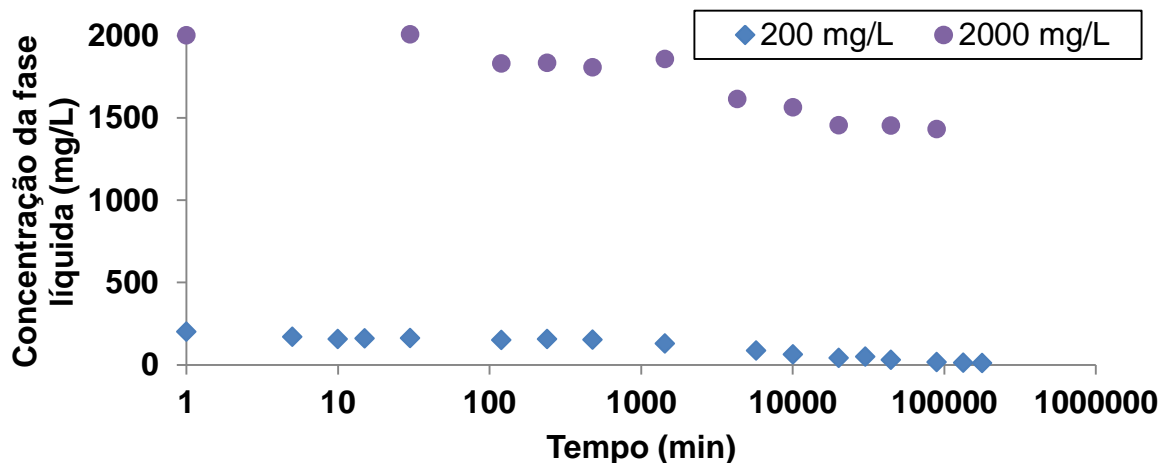
A variação da concentração na fase líquida é mostrada na Figura 5.18. No segundo ponto, correspondente a 30 minutos, parece não ter ocorrido diminuição da concentração na fase líquida por adsorção. Na realidade, esse ponto foi obtido com uma solução de partida de 2100 mg/L e a ele corresponde um valor de adsorção de 7%. Assim como nas curvas anteriores (Figura 5.14), observa-se uma dupla curvatura.

Figura 5.18. Variação da concentração de cádmio na fase líquida da série 4.



É difícil comparar a variação da concentração da fase líquida em função do tempo das séries de 200 mg/L e 2000 mg/L devido à escala, como se mostra na Figura 5.19. As curvas parecem ser paralelas e apresentam dois trechos com declividades diferentes, mais baixa nos instantes iniciais e maior após 24 horas.

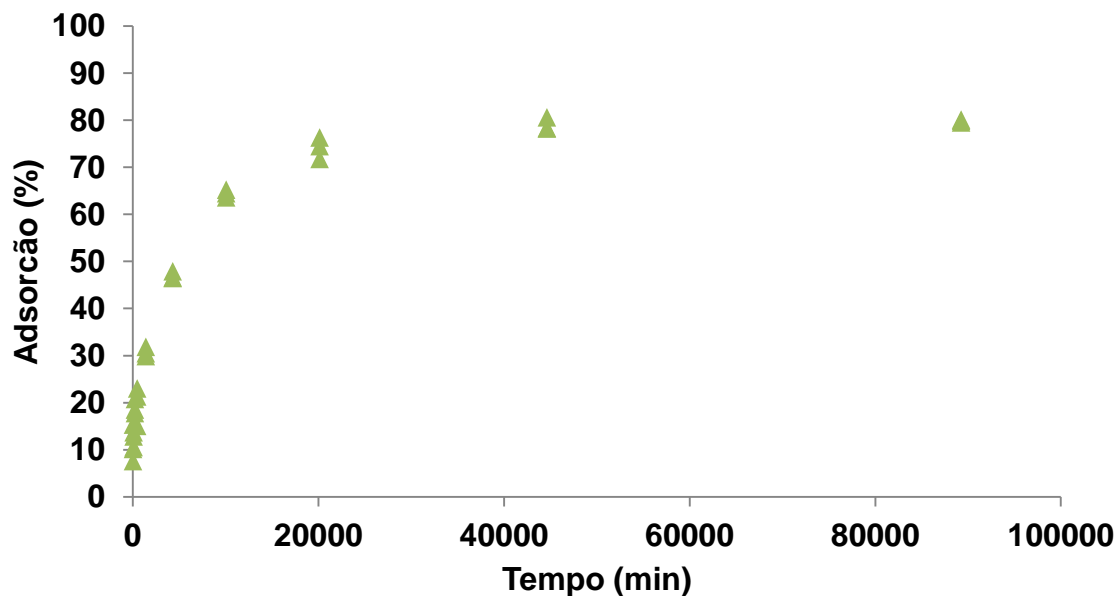
Figura 5.19. Variação da concentração de cádmio na fase líquida das séries 3 e 4.



### Chumbo

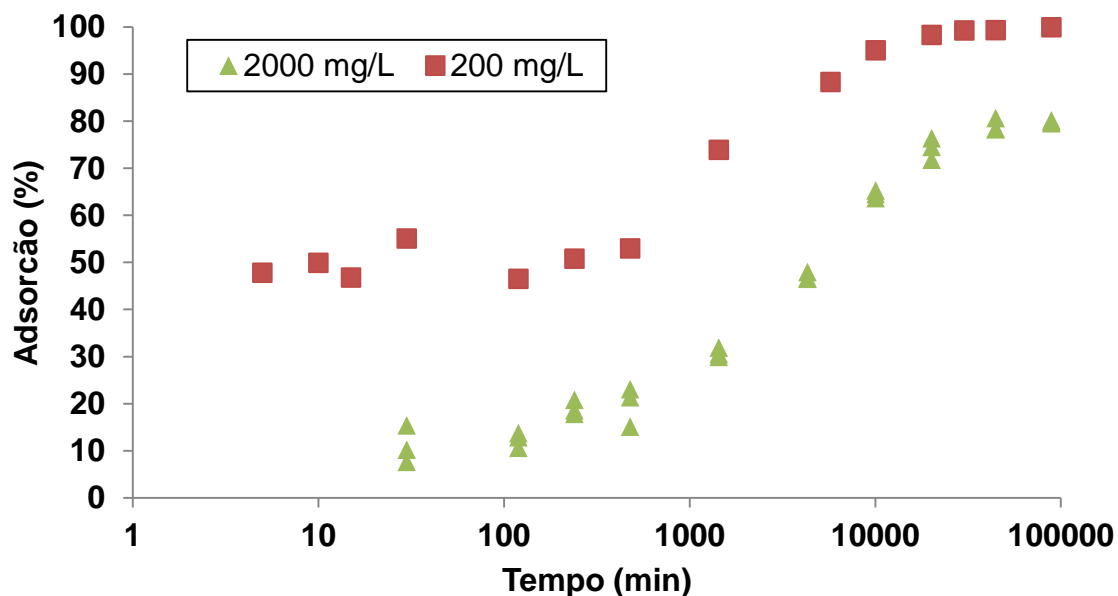
Os resultados de adsorção de chumbo com uma concentração inicial de 2000 mg/L encontram-se na Figura 5.20. Neste caso, ao contrário do cádmio, aparentemente foi atingida a adsorção de equilíbrio com um valor de 80%. As reações de Pb acontecem mais rapidamente.

Figura 5.20. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para série 4, concentração inicial 2000 mg/L.



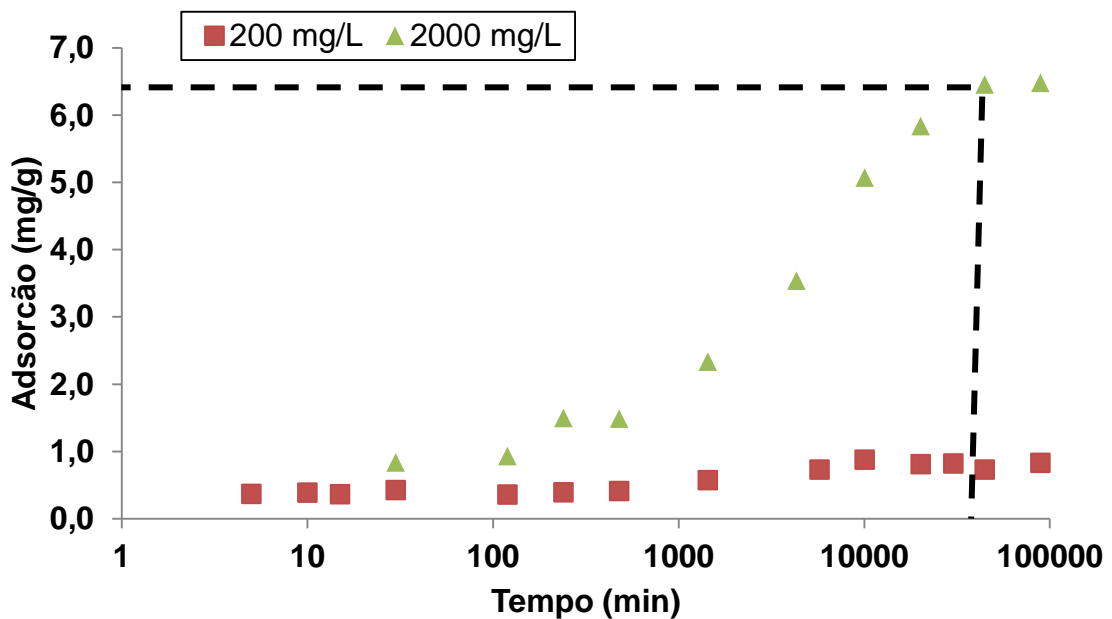
Comparando os resultados de adsorção de chumbo em função do tempo para 200 e 2000 mg/L na Figura 5.21, observa-se uma maior adsorção para 200 mg/L. As curvas apresentam uma dupla curvatura e atingem um valor de equilíbrio.

Figura 5.21. Adsorção de chumbo no Latossolo roxo para as séries 3 e 4, concentração inicial 2000 mg/L e tempo em escala logarítmica.



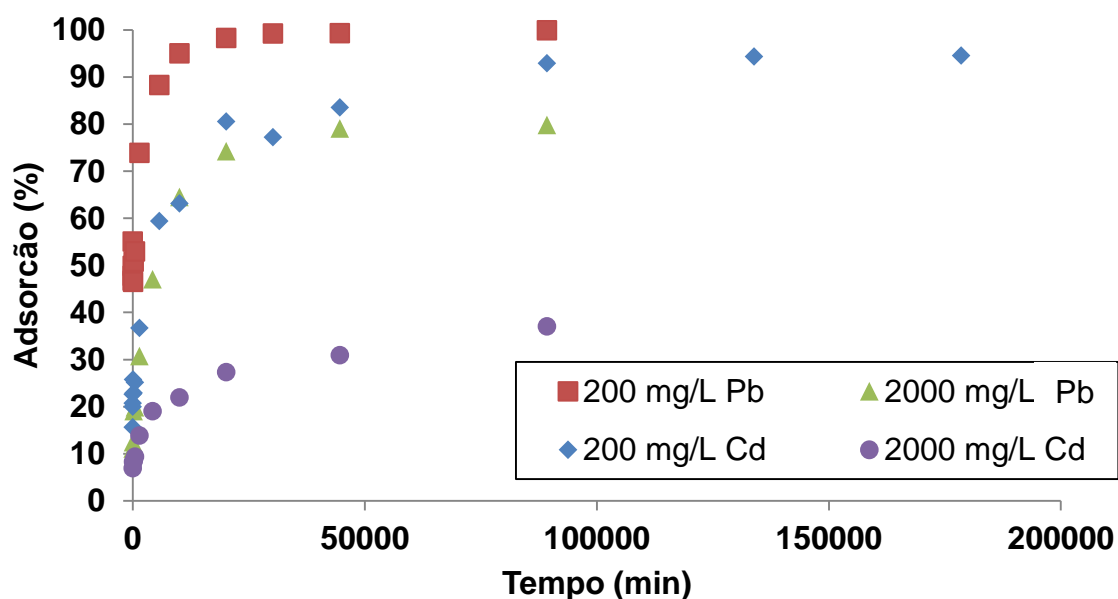
Igual no caso do cádmio, a Figura 5.22 mostra que o solo adsorveu mais chumbo por massa seca na série 3. Ambas as curvas atingiram um patamar indicando equilíbrio de adsorção, na série 3 devido a que todo o chumbo foi adsorvido e na série 4 devido a que a máxima capacidade de adsorção do solo foi atingida para a concentração de partida de 2000 mg/L, com um valor de 6,5 mg/g.

Figura 5.22. Adsorção de chumbo por massa seca de solo para as séries 3 e 4.



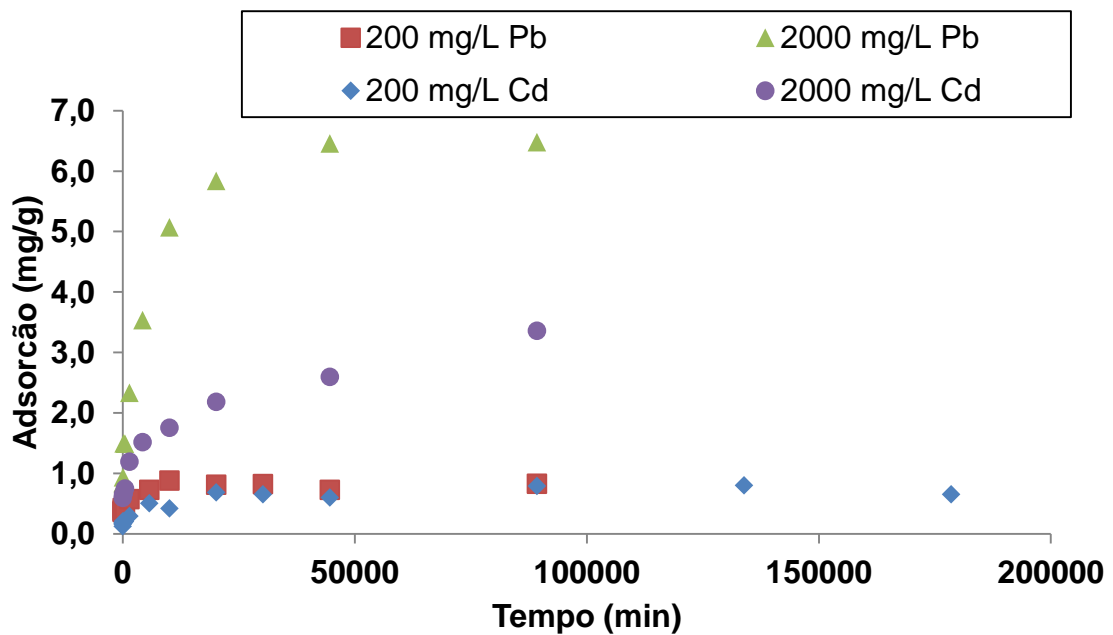
Comparando-se as curvas de adsorção em função do tempo das séries 3 e 4 tanto para cádmio como para chumbo na Figura 5.23 é possível definir que: para 200 mg/L o chumbo é levemente mais adsorvido que o cádmio no equilíbrio, mas com uma velocidade maior; para 2000 mg/L o chumbo é significativamente mais adsorvido que o cádmio, embora a curva de cádmio não tenha atingido o equilíbrio; e que quanto menor a massa inicial de metal maior o valor de adsorção no equilíbrio.

Figura 5.23. Comparação da adsorção de cádmio e chumbo para as séries 3 e 4.



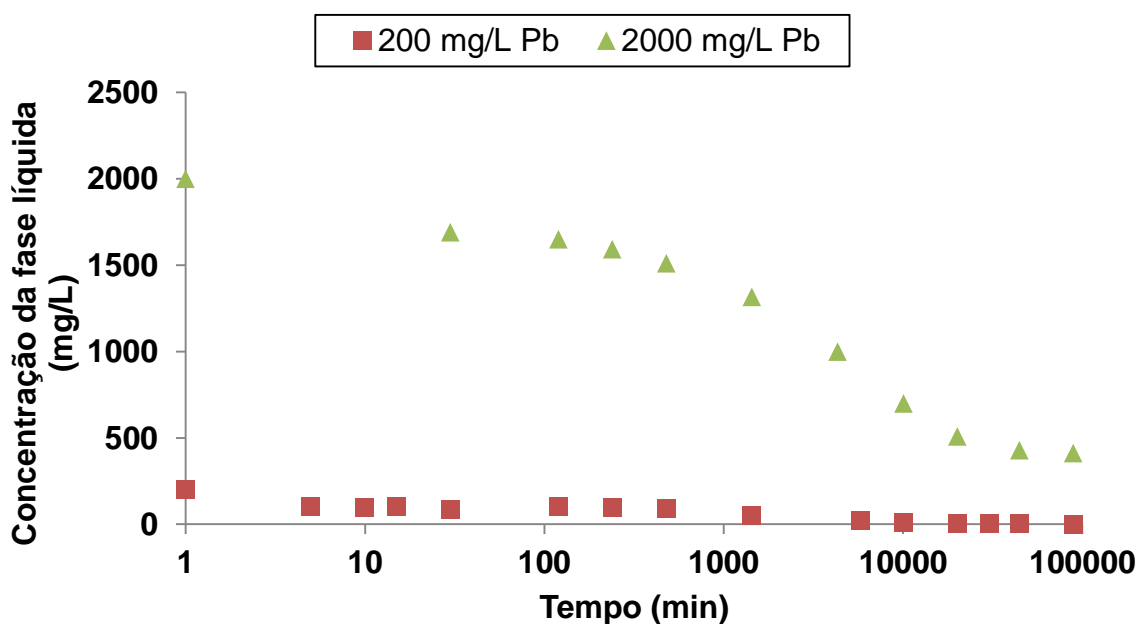
Expressando a adsorção por massa de soluto adsorvida por massa seca de solo na Figura 5.24, observa-se que o solo tem maior capacidade para adsorver chumbo (6,56 mg/g ou 80% da massa total de soluto) do que cádmio (3,36 mg/g ou 37% da massa total de soluto) para a concentração de partida de 2000 mg/L. Por outro lado, a adsorção de cádmio após 2 meses ainda não atingiu o equilíbrio e o solo é capaz de ainda adsorver mais cádmio. Para a concentração de 200 mg/L, os valores obtidos para os dois metais são muito semelhantes (~0,8 mg/g) e correspondem a valores de adsorção próximos de 100%.

Figura 5.24. Comparação adsorção de cádmio e chumbo por massa seca de solo para as séries 3 e 4.



A variação da concentração na fase líquida em função do logaritmo do tempo das séries 3 e 4 de chumbo é apresentada na Figura 5.25, na qual é clara a dupla curvatura da curva da série de 2000 mg/L, mas devido à escala é difícil compará-la com a curva da série de 200 mg/L.

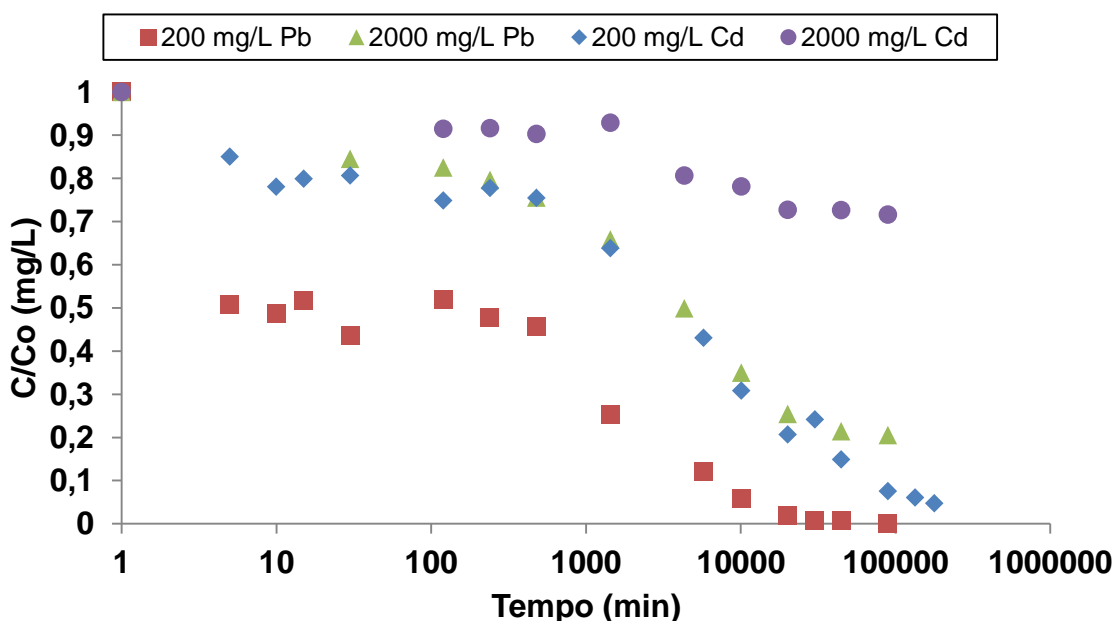
Figura 5.25. Variação da concentração de chumbo na fase líquida das séries 3 e 4.





A Figura 5.26 mostra a variação da concentração na fase líquida relativa à concentração inicial em função do logaritmo do tempo para todos os ensaios, possibilitando a comparação entre metais e entre séries. Todas as curvas têm dupla curvatura, com redução mais significativa da concentração na fase líquida nos primeiros cinco minutos, atingindo nas primeiras 24 horas 75% para 200 mg/L Pb, 35% para 200 mg/L Cd e 2000 mg/L Pb, e 10% para 2000 mg/L Cd. Os valores finais de redução de variação da concentração da fase líquida foram aproximadamente 100% para as séries de 200 mg/L, e de 80% para chumbo e 20% para cádmio nas séries de 2000 mg/L.

Figura 5.26. Concentração de cádmio e chumbo na fase líquida das séries 3 e 4 em função do tempo em escala logarítmica.



## 5.2 RESULTADOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA

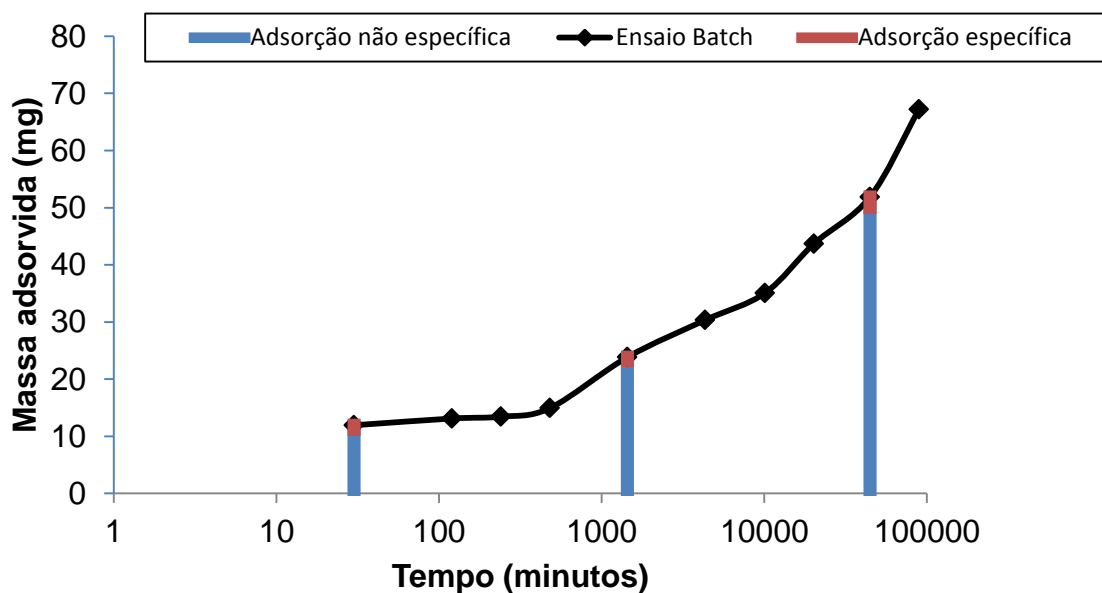
Os resultados das análises químicas das amostras provenientes dos ensaios de digestão e extração encontram-se no Anexo A.2.

### Cádmio

Os resultados dos ensaios químicos, mostrados na Figura 5.27, indicam que para o cádmio a maior parte da adsorção aconteceu na fase trocável ou como adsorção não específica: os resultados da extração mostram que a adsorção não específica é

de 6%, 2% e 4% para 30 minutos, 24 horas e 1 mês de tempo de contato respectivamente. A pequena variação apresentada pode ser atribuída à variabilidade do ensaio. Observa-se também que as massas adsorvidas obtidas pelos ensaios químicos coincidem com as massas adsorvidas calculadas nos ensaios *Batch*.

Figura 5.27. Tipo de adsorção de cádmio no Latossolo roxo para 2000 mg/L.

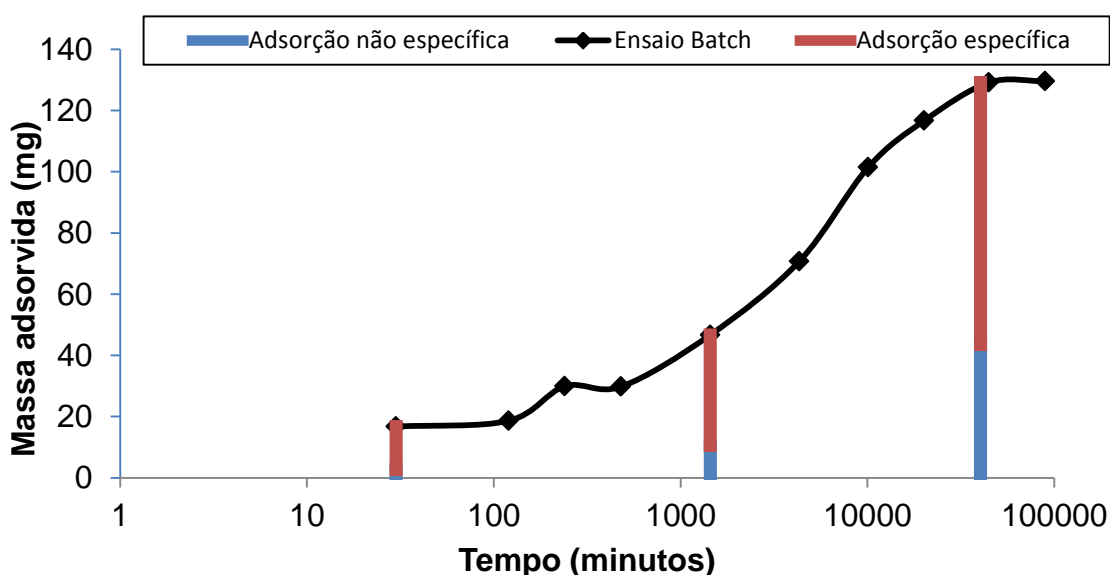


Portanto, a adsorção não específica de cádmio foi de aproximadamente 95% da massa total adsorvida de 3,35 mg/g em pH entre 4 e 5. Gabas (2005) obteve 74% de cádmio adsorvido não especificamente em amostra do mesmo Latossolo Roxo contaminado com 0,032 mg/g em pH 5,6. Kaasalainen et al. (2003), investigando a contaminação de metais pesados em solos cultivados da Finlândia, observaram 58% de adsorção não específica para contaminação de cádmio de 0,00011 e 0,00014 mg/g em dois solos com respectivamente 82% (solo II1) e 67% (solo III1) de finos. Camargo (2005) obteve de 0 a 10% de adsorção não específica para contaminação de cádmio entre 0,00008 e 0,00088 mg/g em um solo superficial de Figueira, Paraná. Embora o cádmio seja considerado um dos metais em posição mais baixa na escala de seletividade de adsorção por solos, os dados apresentados mostram que nem sempre a adsorção não específica é a fração mais importante e que existe uma dependência com a concentração da contaminação.

### Chumbo

Os resultados dos ensaios de extração sequencial para o chumbo, apresentados na Figura 5.28, indicam um comportamento totalmente distinto do cádmio, pois a maior parte da adsorção observada é do tipo específica, com porcentagens de 83%, 77% e 66% para 30 minutos, 24 horas e 1 mês de tempo de contato respectivamente. Neste caso a adsorção específica não pode ser considerada constante como no caso do cádmio, pois aumenta em valor absoluto e diminui percentualmente com o tempo de contato. Mais uma vez, as massas adsorvidas obtidas pelos ensaios de extração sequencial coincidem com as massas adsorvidas calculadas nos ensaios *Batch*.

Figura 5.28. Tipo de adsorção de chumbo no Latossolo roxo para 2000 mg/L.



Portanto, a adsorção específica de chumbo foi de mais de 66% da massa total adsorvida de 6,47 mg/g em pH entre 4 e 5. Gabas (2005) obteve 71% de chumbo adsorvido especificamente em amostra do mesmo Latossolo Roxo contaminado com 2,074 mg/g em pH 5,6. Kaasalainen et al. (2003), investigando a contaminação de metais pesados em solos cultivados da Finlândia, observaram 100% de adsorção específica para contaminação de chumbo de 0,006 e 0,008 mg/g em dois solos com respectivamente 82% (solo II1) e 67% (solo III1) de finos. Camargo (2005) obteve de 98 a 100% de adsorção específica para contaminação de chumbo de no máximo 0,018 mg/g em amostras de um solo superficial de Figueira, Paraná. É conhecido que o chumbo é um metal adsorvido especificamente, o que é comprovado pelos

dados apresentados. Percebe-se pelos dados experimentais, porém, que a porcentagem de adsorção específica diminuiu com o tempo e/ou a quantidade de massa adsorvida.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE CONTROLAM A CINÉTICA

Os resultados dos ensaios *Batch* de longa duração mostraram que existem dois comportamentos de adsorção, o primeiro que se expressa com uma adsorção inicial elevada nos primeiros minutos e praticamente constante até 8 ou 24 horas e o segundo, a partir desse ponto, por um aumento gradual na adsorção com velocidade decrescente até o equilíbrio, que pode demorar de 2 semanas a 2 meses, dependendo da concentração e do metal.

Os modelos de cinética de adsorção e os mecanismos que controlam a cinética encontrados na literatura e descritos na seções 2.3.2 e 2.4 sempre se referem á adsorção de curta duração que acontece no máximo 24 horas de duração. Portanto, neste item serão determinados os mecanismos que controlam a cinética de adsorção somente considerando os valores até 24 horas, que correspondem ao primeiro comportamento de adsorção observado nos ensaios *Batch* de longa duração.

Realmente, as tentativas de ajustes dos modelos que indicam os mecanismos que controlam a cinética de adsorção para a série completa de dados, apresentadas no Anexo A.3 para o caso de cádmio, indicam que os mecanismos que controlam a cinética da adsorção de longa duração não estão contemplados nos modelos estudados.

Devido a que o limite de duração do primeiro comportamento de adsorção não está bem definido, serão considerados dois casos: tempo máximo de 8 horas e tempo máximo de 24 horas. Os valores utilizados correspondem às médias das triplicatas da série 3 para cádmio e chumbo apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores médios de adsorção para a série 3.

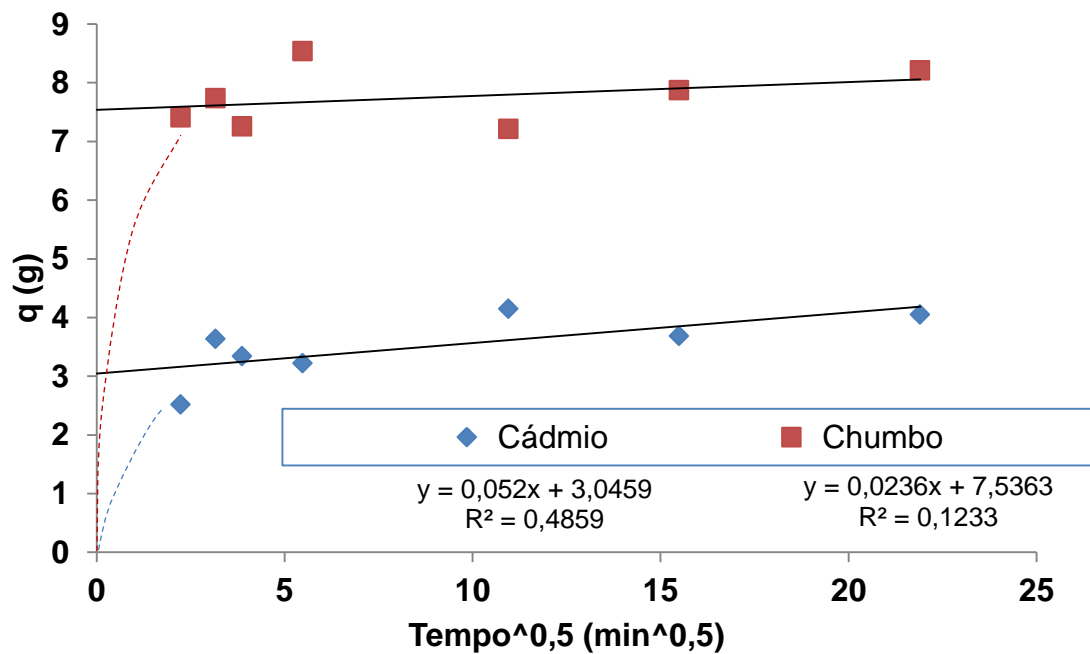
Tempo de contato	Adsorção (%)	
	Cádmio	Chumbo
5 minutos	16	48
10 minutos	23	50
15 minutos	21	47
30 minutos	20	55
2 horas	26	46
4 horas	23	51
8 horas	25	53
24 horas	37	74

#### Modelo de Weber e Morris

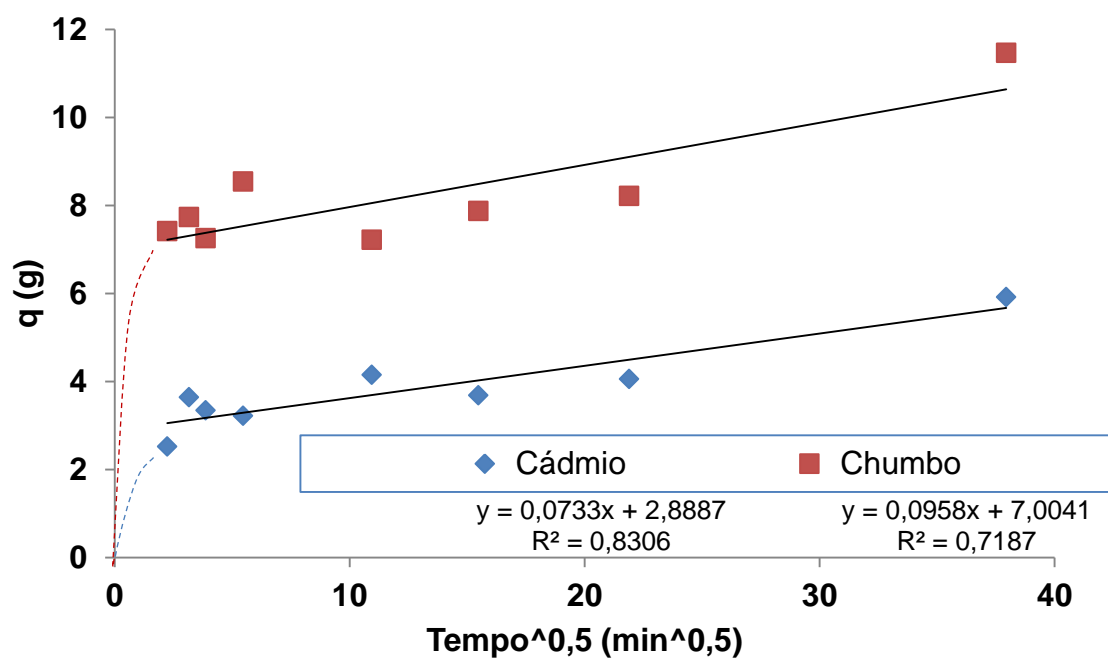
Os resultados da aplicação do modelo estão apresentados na Figura 5.29. Para o tempo de equilíbrio de 8 horas (Figura 5.29) as curvas de massa adsorvida em função da raiz do tempo de contato, tanto para o cádmio como para o chumbo, têm comportamento não linear (baixo coeficiente de determinação), indicando que ocorrem etapas sequenciais que controlam a cinética de adsorção: o primeiro passo é uma adsorção instantânea devida à adsorção externa (difusão no filme), a seguir ocorre uma adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula e o terceiro passo é um movimento lento dos íons até os poros menores.

Para o tempo de equilíbrio de 24 horas (Figura 5.29 b), o coeficiente de determinação do ajuste linear é maior ( $r^2 = 0,83$  para o cádmio e  $r^2 = 0,72$  para o chumbo), e as retas não passam pela origem, indicando que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo que controla a cinética de adsorção. O elevado valor de intercepto indica uma elevada velocidade de adsorção inicial.

Figura 5.29. Aplicação do modelo intrapartícula nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.



a)

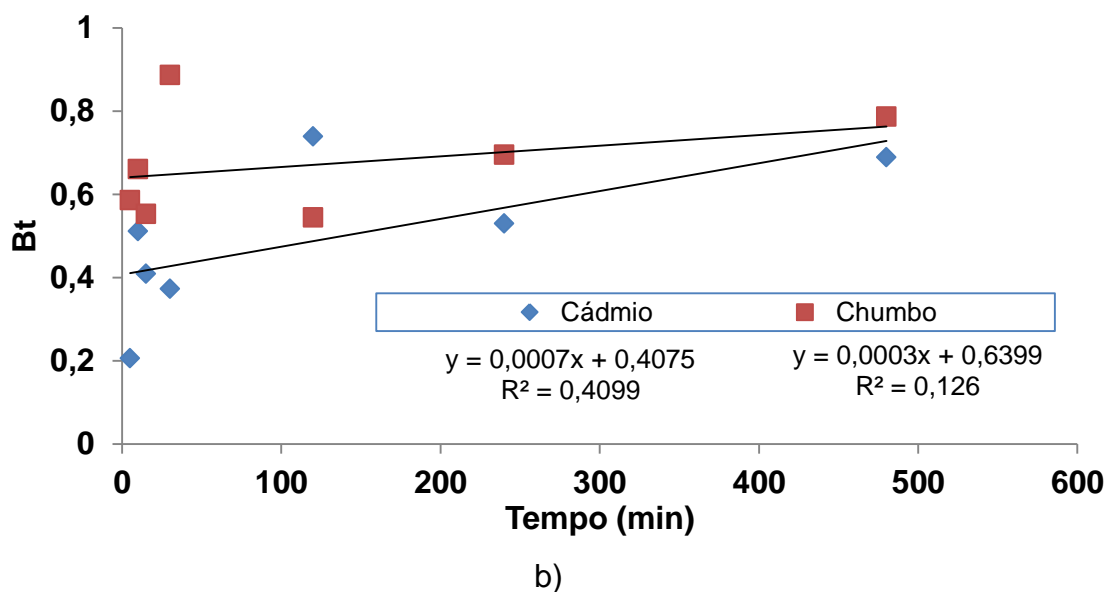
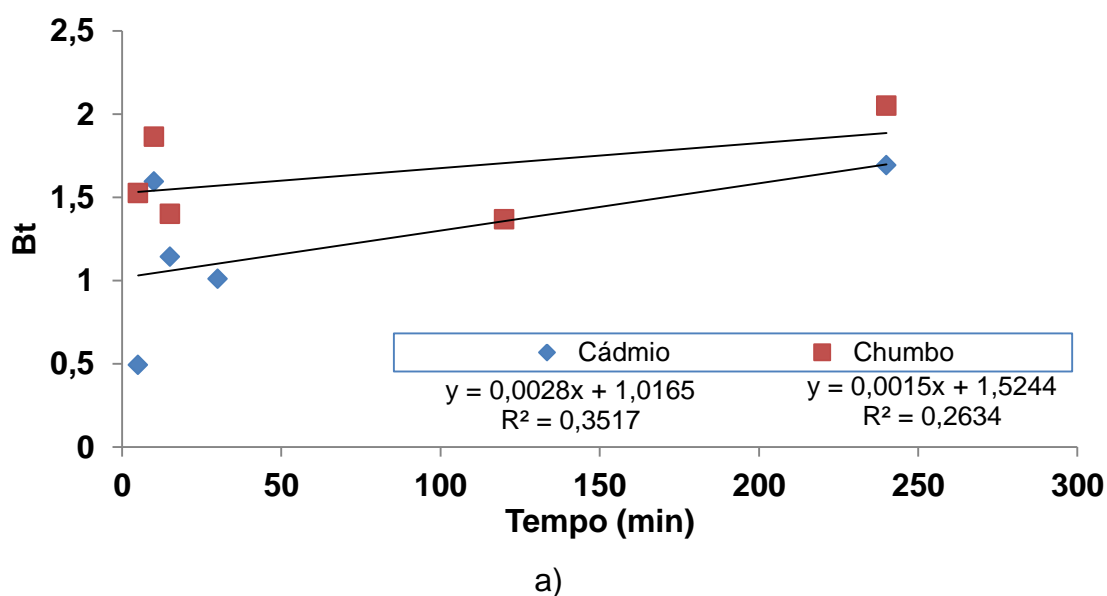


b)

### Modelo de Reichenberg

O resultado da aplicação do modelo é apresentado na Figura 5.30. Para tempo de equilíbrio de 8 horas (Figura 5.30 a), assim como para o tempo de equilíbrio de 24 horas (Figura 5.30 b), tanto o cádmio como o chumbo, as curvas de Bt (eq. 2.62) em função do tempo têm comportamento não linear, com coeficientes de determinação  $r^2$  bastante baixos, indicando que a cinética de adsorção é controlada pela difusão no filme.

Figura 5.30. Aplicação do modelo de Reichenberg nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.

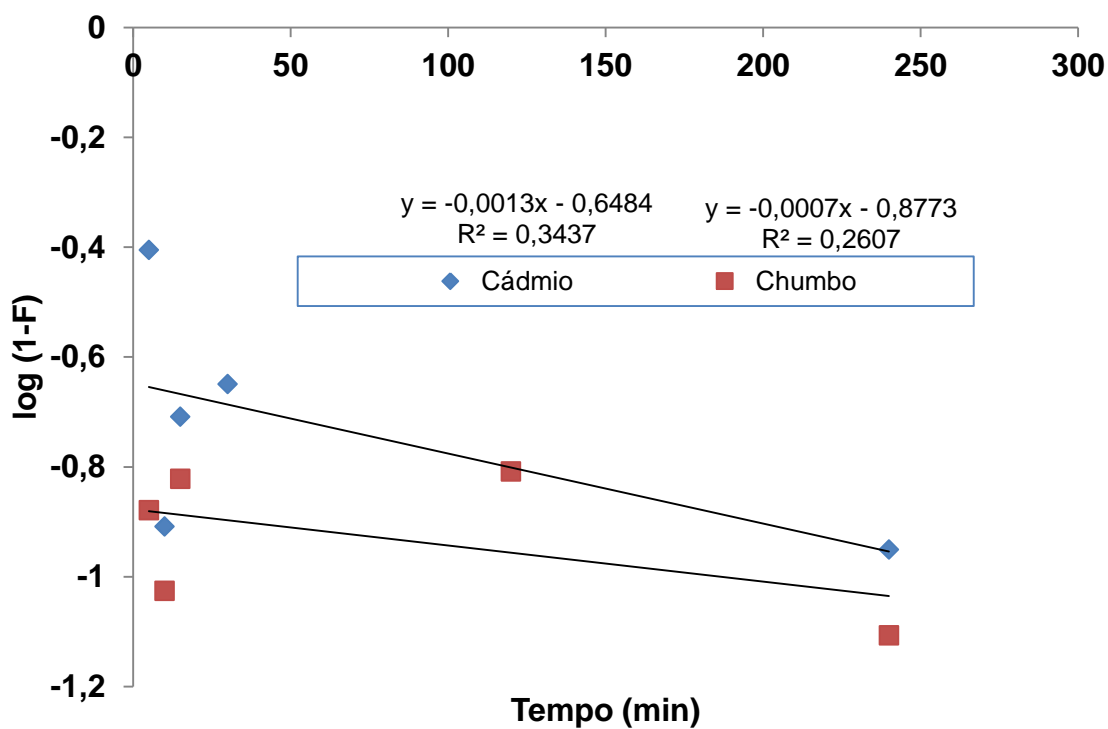




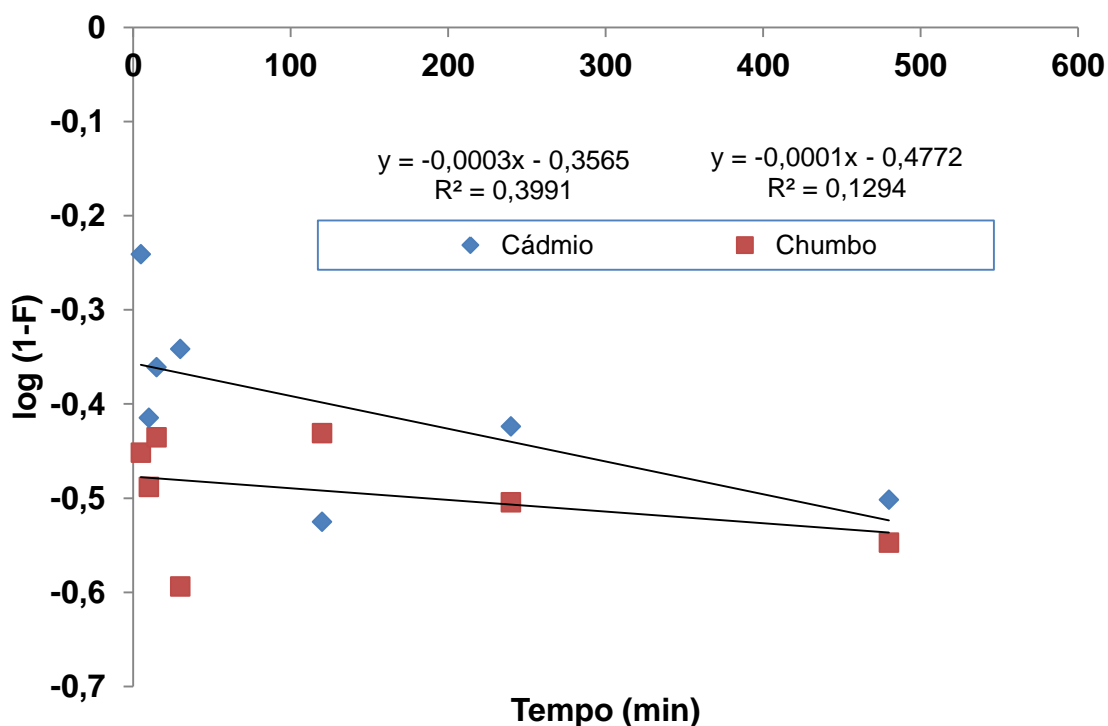
### Modelo de Mckay

O resultado da aplicação do modelo é apresentado Figura 5.31. Para tempo de equilíbrio de 8 horas (Figura 5.31 a), assim como para o tempo de equilíbrio de 24 horas (Figura 5.31 b), tanto o cádmio como o chumbo, as curvas de  $\log(1-F)$  (eq. 2.58) em função do tempo têm comportamento não linear, com coeficientes de determinação  $r^2$  bastante baixos, indicando que a difusão intrapartícula controla a cinética de adsorção.

Figura 5.31. Aplicação do gráfico de Mckay nos dados de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.



a)



b)

O resumo dos resultados está apresentado na Tabela 5.2.

O Latossolo Roxo é um adsorvente com uma estrutura complexa, pois consiste de uma mistura de minerais (quartzo, caulinita, óxidos de metais e matéria orgânica), sendo que a caulinita forma microagregados cimentados pelos óxidos de metais. Pode-se supor que a estrutura seja importante na cinética de adsorção, portanto tanto a difusão no filme como a difusão intrapartícula devem controlar a cinética de adsorção para tempos de contato até 24 horas.

Tabela 5.2. Mecanismo que controlam a cinética de adsorção

Modelo	Weber e Morris		Reichenberg		Mckay	
	8 horas	24 horas	8 horas	24 horas	8 horas	24 horas
Cádmio	Difusão no filme e difusão intrapartícula acontecendo sequencialmente	Difusão no filme e difusão intrapartícula acontecendo no mesmo tempo	Difusão no filme		Difusão intrapartícula	
Chumbo						

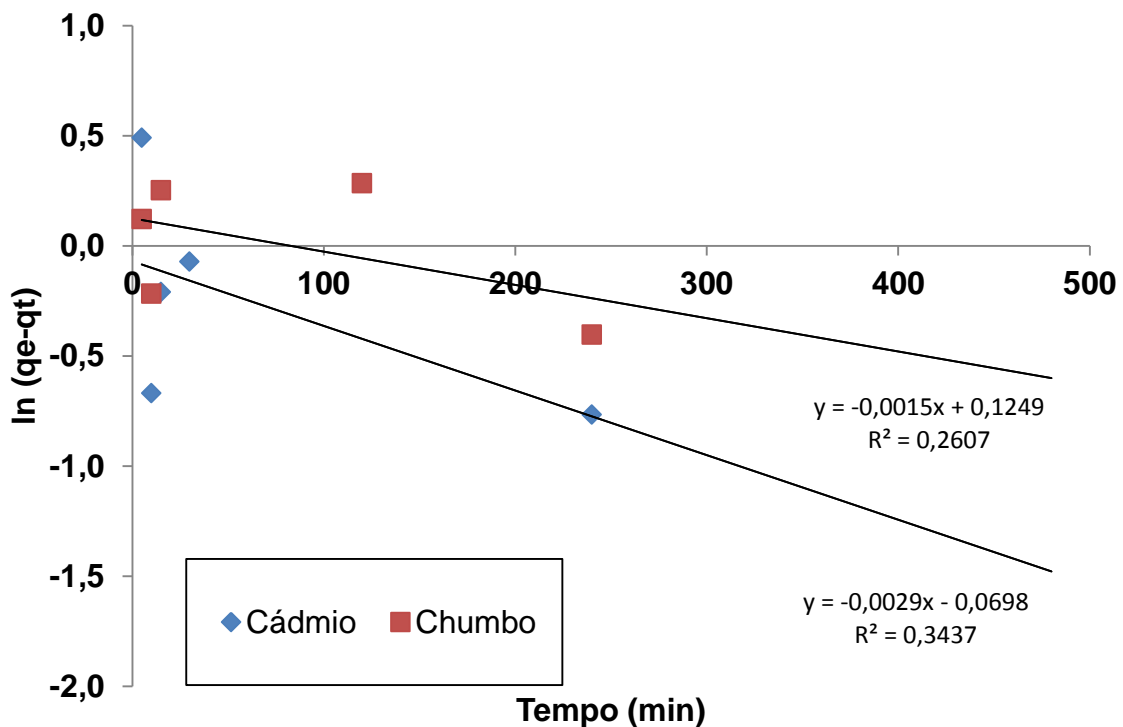
## 5.4 APLICAÇÃO DOS MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos de cinética de adsorção também foram analisados para dois casos: tempos máximos de adsorção de 8 horas e 24 horas. Não foi possível ajustar os modelos de cinética de adsorção às séries completas com os resultados de longa duração, o que confirma a suposição de que esses modelos foram desenvolvidos para representar a adsorção que ocorre em ensaios tipo Batch usuais, de 24 horas.

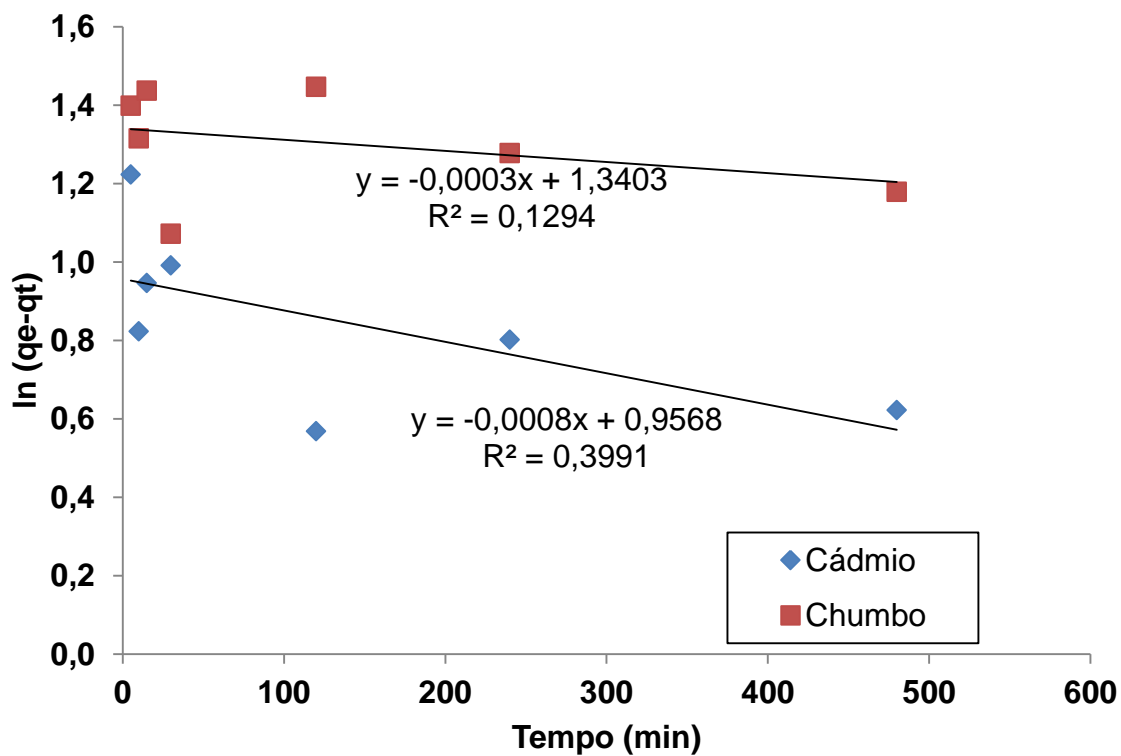
Para cada tempo, consideraram-se ainda dois casos:  $q_e$  fixo, estimado por meio das assíntotas das curvas de adsorção em função do tempo, e  $q_e$  obtido pelo próprio método de ajuste. O objetivo é mostrar a variação na modelagem com esta decisão.

Os gráficos necessários para aplicação dos modelos PFO, PSO e Elovich e Zhabrova segundo a seção 2.4. aos dados da série 3 para chumbo e cádmio são apresentados respectivamente na Figura 5.32, Figura 5.33 e Figura 5.34. O modelo exponencial não precisa de nenhum gráfico.

Figura 5.32. Gráfico  $\ln(q_e - q_t)$  em função do tempo para cádmio e chumbo utilizado no modelo pseudo-primeira-ordem com  $q_e$  fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.

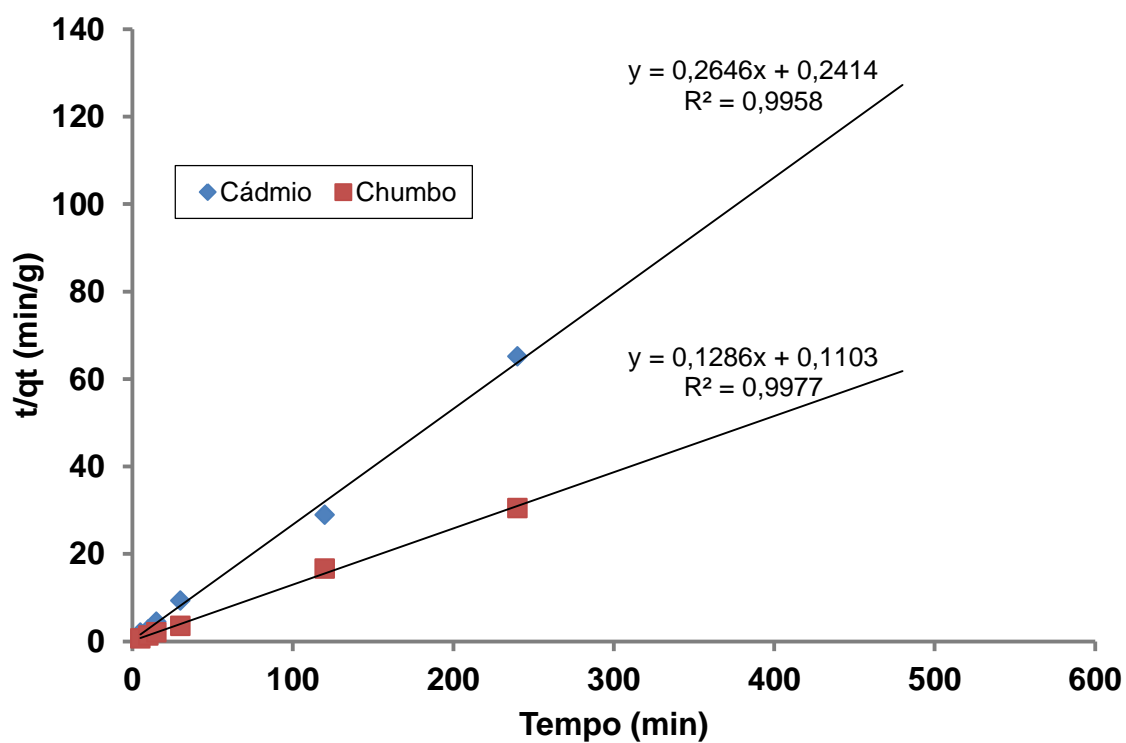


a)

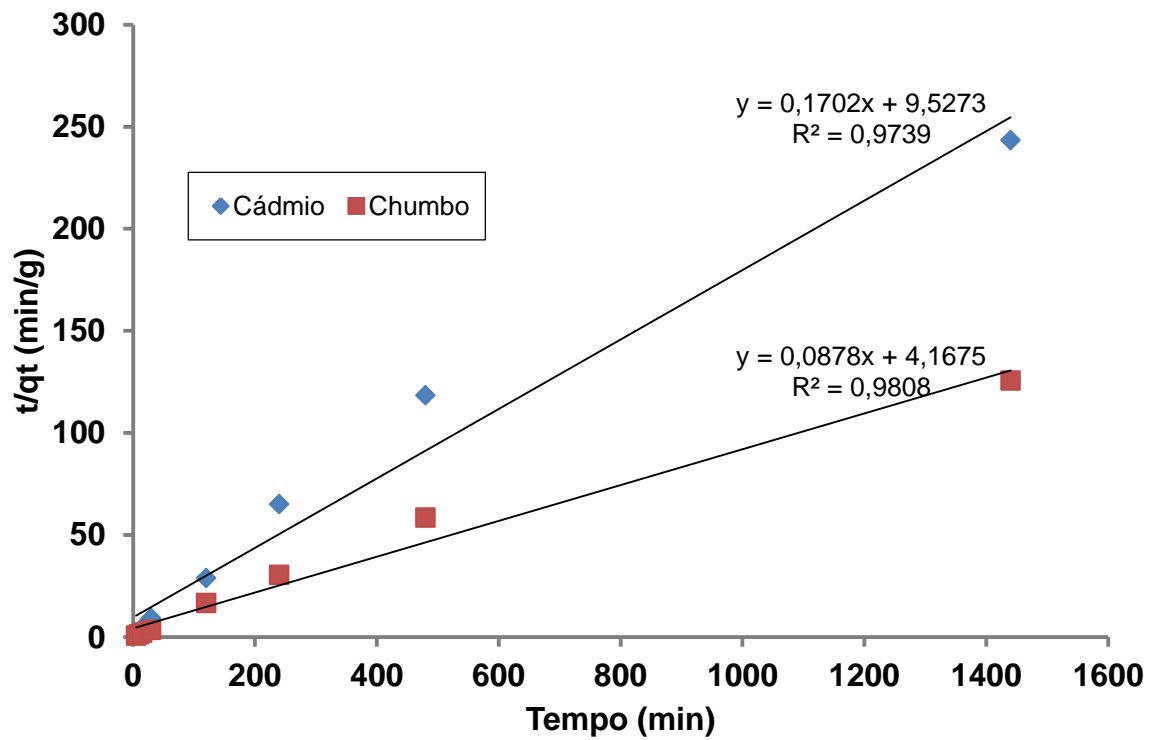


b)

Figura 5.33. Gráfico  $t/q_t$  em função do tempo para cádmio e chumbo utilizado no modelo pseudo-segunda-ordem com  $q_e$  fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.

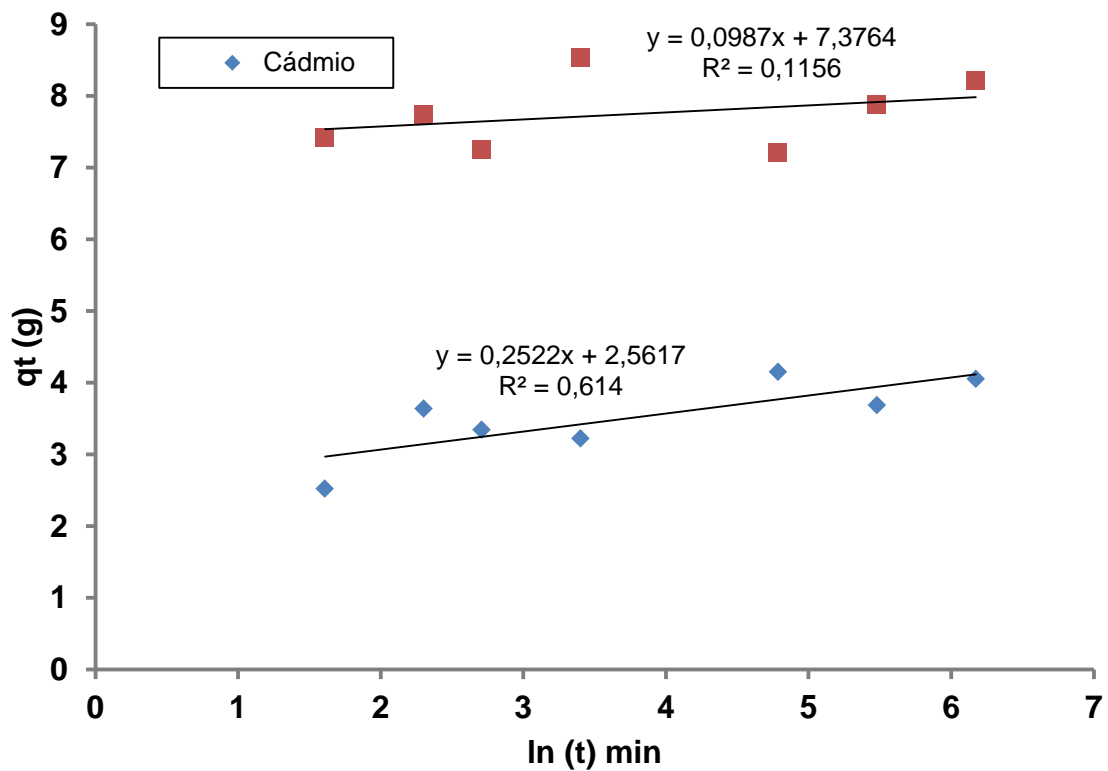


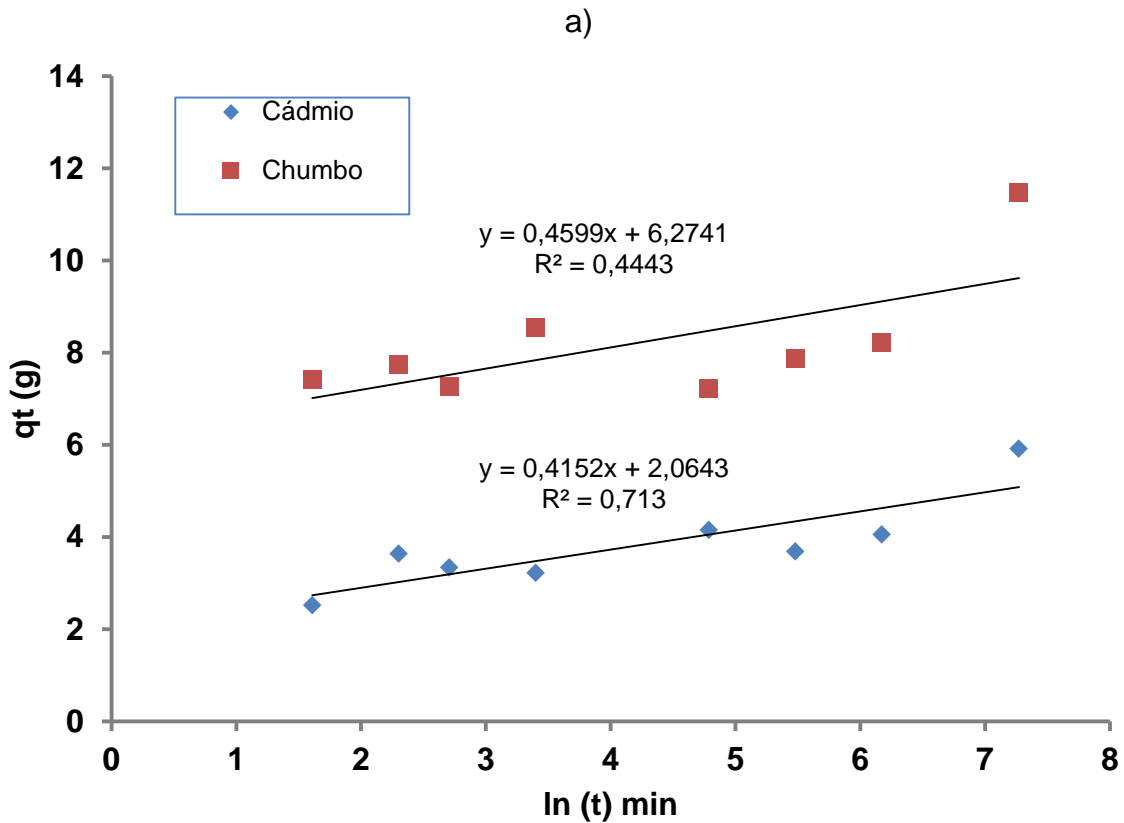
a)



b)

Figura 5.34. Gráfico  $q_t$  em função de  $\ln(t)$  para cádmio e chumbo utilizado no modelo Elovich e Zhabrova com  $q_e$  fixo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.





b)

### Cádmiio

Os modelos de cinética de adsorção de cádmio ajustados para os ensaios *Batch* de cádmio no Latossolo roxo são apresentados na Figura 5.35 e na Tabela 5.3. O coeficiente de determinação  $r^2$  foi calculado segundo a equação (5.2):

$$r^2 = 1 - \frac{\sum(v_c - v_{exp})^2}{\sum(v_{exp} - \bar{v})^2} \quad 5.2$$

Onde  $v_c$  é o valor calculado;  $v_{exp}$  é o valor experimental;  $\bar{v}$  é o valor médio dos dados experimentais.

Para o tempo máximo de contato de 480 minutos ou 8 horas, os resultados para  $q_e$  fixo e  $q_e$  ajustado foram bastante similares para todos os modelos, com exceção do modelo PFO com  $q_e$  fixo. Considerando  $q_e$  fixo como o máximo valor de adsorção, o modelo PFO resultou num ajuste pobre devido à baixa intensidade inicial de adsorção do modelo.

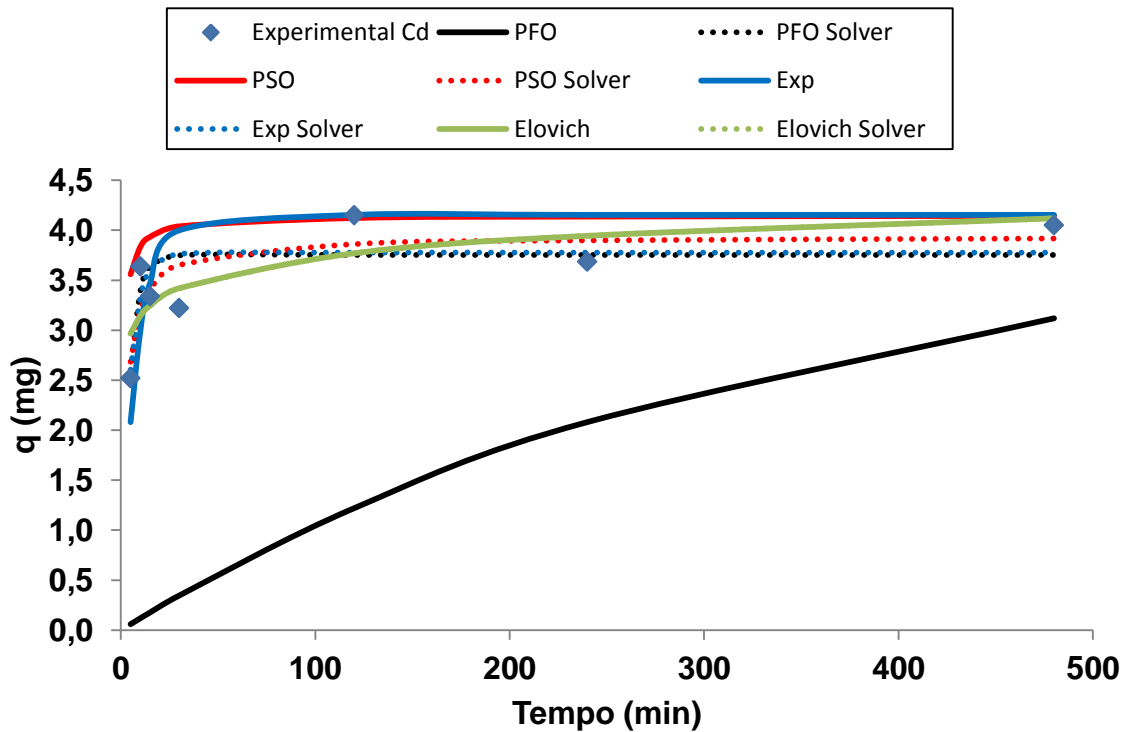
Para  $q_e$  ajustado, os modelos PFO, PSO e Exponencial tiveram comportamento muito parecidos, com valores de  $q_e$  final um pouco abaixo do dado experimental. Para o modelo Elovich e Zhabrova o comportamento foi idêntico ao caso com  $q_e$  fixo.

Para o tempo máximo de contato de 1440 minutos ou 24 horas, devido a um aparente equilíbrio depois de 2 horas seguido por aumento às 24 horas, os resultados dos modelos foram bastante distintos para  $q_e$  fixo e para  $q_e$  ajustado (Figura 5.35 b).

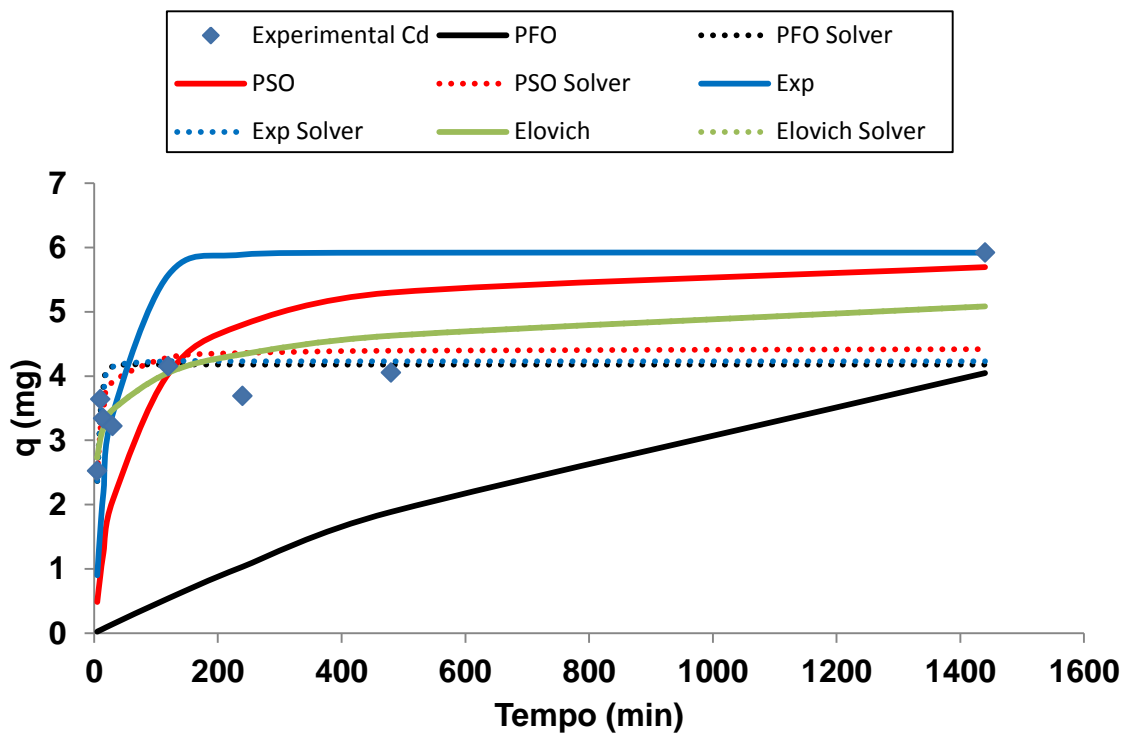
Para o modelo PFO com  $q_e$  fixo valem as mesmas observações que no caso de tempo máximo de contato de 8 horas. Os modelos PSO e Exponencial reproduziram bem as condições do ensaio até 2 horas de duração, quando aparentemente ocorreu o equilíbrio. Porém, como a adsorção aumentou de 8 para 24 horas, estes modelos superestimaram a adsorção após 2 horas para chegar ao valor fixado de  $q_e$ . O modelo Elovich e Zhabrova, com  $r^2$  de 0,71, tentou reproduzir o comportamento experimental entre o valor de 2 horas e o valor de  $q_e$  final, superestimando os valores de 4 horas e subestimando o valor de 24 horas.

Para  $q_e$  ajustado, os modelos PFO, PSO e Exponencial se ajustaram muito bem aos dados experimentais até 8 horas, mas ficaram bastante longe do último ponto experimental. É importante mencionar que os três modelos chegaram a um valor final de adsorção praticamente idêntico. Embora com um bom ajuste visual, os modelos obtiveram valores de  $r^2$  mais baixos que o caso anterior por causa do último ponto. O modelo Elovich e Zhabrova produziu curvas idênticas com  $q_e$  ajustado e  $q_e$  fixo.

Figura 5.35. Modelos de cinética de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.



a)



b)

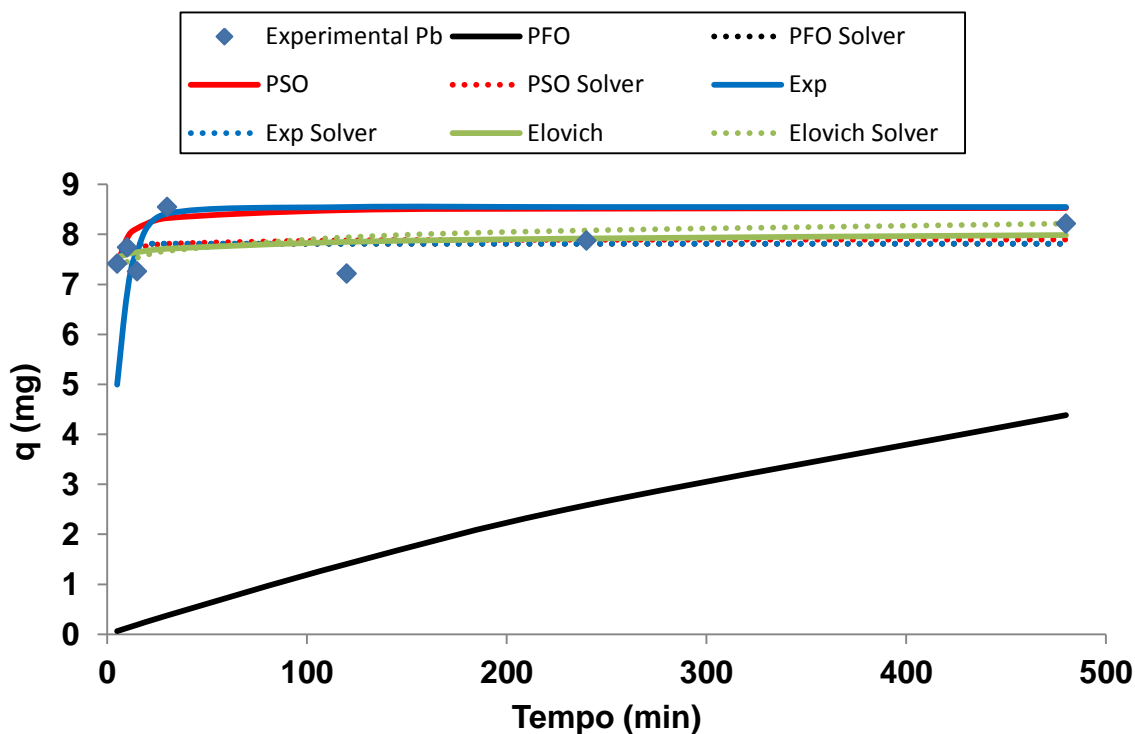


Os resultados dos modelos de cinética de adsorção de chumbo são apresentados na Figura 5.36 a) para o tempo máximo de 8 horas e na Figura 5.36 b) para o tempo máximo de 24 horas.

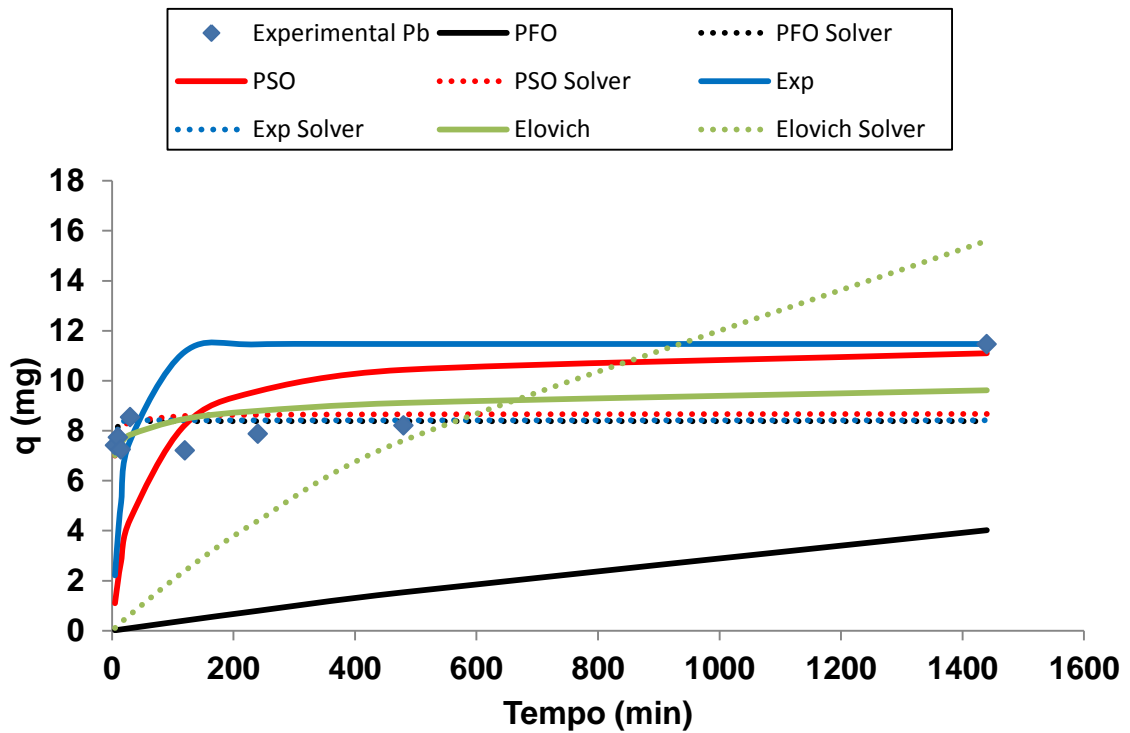
Para 8 horas todos os modelos tanto para  $q_e$  fixo como para  $q_e$  ajustado tiveram um bom ajuste visual, com exceção de PFO para  $q_e$  fixo. Apesar do bom ajuste visual, devido às oscilações dos dados experimentais os valores de  $r^2$  obtidos apresentados na Tabela 5.3 foram baixos.

Para 24 horas todas as observações feitas para o cádmio são válidas para o chumbo. A única exceção foi o modelo Elovich e Zhabrova com  $q_e$  ajustado, que deu uma curva de adsorção com uma intensidade inicial baixa, mas uma adsorção final excessiva.

Figura 5.36. Modelos de cinética de adsorção de chumbo no Latossolo Roxo a) tempo máximo 8 horas b) tempo máximo 24 horas.



a)



b)

Comparando os coeficientes dos modelos de adsorção aplicados ao Latossolo roxo apresentados na Tabela 5.3, observa-se que os modelos são muito sensíveis ao valor de  $q_e$ . Devido ao aumento da adsorção às 24 horas, resultante do comportamento de longa duração discutido no item 5.2, também os coeficientes obtidos com os dados até 8 horas e até 24 horas foram muito diferentes.

Todos os modelos foram ajustados com coeficientes de determinação  $r^2$  baixos ou até negativos, devido a que em geral a adsorção foi elevada nos minutos iniciais e ficou praticamente constante até as 8 horas, enquanto todos os modelos são curvas crescentes com o tempo.

O coeficiente  $r^2$  (eq. 5.2) compara as diferenças entre os valores calculados pelo modelo e os valores correspondentes medidos com as diferenças entre os valores medidos e sua média. Considera-se que um modelo explica bem a variação dos dados experimentais para valores de  $r^2$  entre 0,9 e 1. Valores baixos de  $r^2$  indicam que uma pequena porcentagem da variação entre os valores medidos é explicada pelo modelo, ou seja, o modelo representa insatisfatoriamente o fenômeno. Valores de  $r^2$  negativos indicam que o modelo é muito inadequado para descrever a adsorção, pois a variação dos valores medidos em relação à média é menor do que

a diferença entre valores calculados pelo modelo e valores medidos. Este foi o caso do PFO: como em 5 minutos a adsorção já estava próxima do equilíbrio, a variação dos valores em torno da média era muito menor do que a distância entre valores medidos e modelo.

Em outro caso para 8 horas de tempo de contato embora um bom ajuste visual as oscilações dos dados experimentais, aumentaram a distância entre os valores medidos e calculados, diminuindo o valor de  $r^2$ .

Tabela 5.3. Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo Roxo.

Cd	Tempo max 8 h		Tempo max 24 h		Tempo max 8 h		Tempo max 24 h	
	$q_e$ fixado		$q_e$ fixado		$q_e$ ajustado		$q_e$ ajustado	
Modelo	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente
PFO	<0	$k_1=0,0029$	<0	$k_1=0,0008$	0,31	$k_1=0,2330$	0,27	$k_1=0,1670$
PSO	0,42	$k_2=0,2900$	0,17	$k_2=0,0030$	0,35	$k_2=0,1090$	0,37	$k_2=0,0560$
Exponencial	0,72	$k'=0,0950$	0,14	$k'=0,0200$	0,31	$k'=0,1720$	0,29	$k'=0,1150$
Elovich e Zhabrova	0,61	$\alpha=6502$ $\beta=3,97$	0,71	$\alpha=59,9$ $\beta=2,40$	0,31	$\alpha=14984$ $\beta=1,722$	0,71	$\alpha=137,5$ $\beta=1,046$

Pb	Tempo max 8 h		Tempo max 24 h		Tempo max 8 h		Tempo max 24 h	
	$q_e$ fixado		$q_e$ fixado		$q_e$ ajustado		$q_e$ ajustado	
Modelo	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente	$r^2$	Coefficiente
PFO	<0	$k_1=0,0015$	<0	$k_1=0,0003$	0,03	$k_1=0,5900$	0,06	$k_1=0,3950$
PSO	0,44	$k_2=0,1499$	0,16	$k_2=0,0018$	0,04	$k_2=0,3730$	0,14	$k_2=0,0960$
Exponencial	0,54	$k'=0,1240$	0,15	$k'=0,0260$	0,03	$k'=0,4990$	0,08	$k'=0,2950$
Elovich e Zhabrova	0,12	$\alpha=2,8 \times 10^{31}$ $\beta=10,13$	0,34	$\alpha=386763$ $\beta=2,17$	0,11	$\alpha=1,1 \times 10^{15}$ $\beta=2,198$	<0	$\alpha=0,051$ $\beta=0,036$

$k_1$  em  $\text{min}^{-1}$ ,  $k_2$  em  $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $k'$  em  $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\alpha$  em  $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\beta$  em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Alguns coeficientes dos modelos obtidos em outros casos experimentais são apresentados na Tabela 5.4. O coeficiente  $k_1$  pode variar numa faixa de 3-0,05  $\text{min}^{-1}$ ; para os resultados obtidos parece que os coeficientes no caso de  $q_e$  fixo são baixos, o que explica as intensidades baixas de adsorção. Para  $q_e$  ajustado os valores de  $k_1$  foram maiores para chumbo que para cádmio, aproximadamente 2-3 vezes.

Todos os coeficientes  $k_2$  obtidos para o modelo PSO parecem estar dentro de uma faixa normal (0,001-0,83 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>). Neste caso os coeficientes para os dados de 8 horas foram maiores que para os dados de 24 horas.

O coeficiente  $k'$  para o modelo exponencial variou de 0,02 a 0,17 para o cádmio e de 0,03 a 0,50 para o chumbo, porém não foram encontrados dados na literatura para comparação.

Todos os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  para o modelo Elovich e Zhabrova parecem estar dentro dos valores normais, com exceção dos resultados obtidos para  $\alpha$  no caso de chumbo com  $q_e$  fixado. É importante mencionar que para o coeficiente  $\alpha$  foi encontrado uma ampla variedade de resultados. (from 10<sup>-2</sup> mg min<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> to 10<sup>+8</sup> mg min<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>) para distintos materiais e condições experimentais.

Tabela 5.4. Coeficientes de modelos de cinética de adsorção para casos experimentais.

Modelo	Adsorvente	Soluto	Parâmetro	Referencia
PFO	Vermiculita	Cádmio	$k_1=0.059 \text{ min}^{-1}$	Mathialagan & Viraraghavan <sup>b</sup>
	Perlita	Cádmio	$k_1=3.29 \text{ min}^{-1}$	Mathialagan & Viraraghavan <sup>a</sup>
	Carvão ativo	Chumbo	$k_1=0.017-0.049 \text{ min}^{-1}$	Abdulkarima & Al-Ru
	Bentonita	Chumbo	$k_1=0.05 \text{ min}^{-1}$	Ozcan, Gok & Ozcan
PSO	Vermiculita	Cádmio	$k_2=0.123 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Mathialagan & Viraraghavan <sup>b</sup>
	Bagaço	Cádmio	$k_2=0.033 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Low, Lee & Liew
	Perlita	Cádmio	$k_2=0.8 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Mathialagan & Viraraghavan <sup>a</sup>
	Carvão ativo	Cádmio	$k_2=0.01-0.001 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Krishnan & Anirudhan
	Bagaço	Chumbo	$k_2=0.025 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Low, Lee & Liew
	Zeólita	Chumbo	$k_2=0.83 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Bektas & Kara

	Bentonita	Chumbo	$k_2=0.01-0.001 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Ozcan, Gok & Ozcan
	Hidróxido de ferro	Arsênio	$\alpha=3-0.045 \text{ mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $\beta=4-0.196 \text{ mg g}^{-1}$	Banerjee et al
Elovich e Zhabrova	Solo tropical	Arsênio	$\alpha=4 \times 10^2 \text{ mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $\beta=0.19 \text{ mg g}^{-1}$	Goh & Lim
	Solo tropical	Selênio	$\alpha=2 \times 10^7 \text{ mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $\beta=0.05 \text{ mg g}^{-1}$	Goh & Lim
	Bentonita	Chumbo	$\alpha=3 \times 10^8 \text{ mg min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ $\beta=0.211 \text{ mg g}^{-1}$	Ozcan, Gok & Ozcan

Considerando-se que todos os modelos foram ajustados com coeficientes de determinação  $r^2$  baixos ou até negativos para os resultados até 24 horas, e que não foi possível ajustá-los para os resultados de longa duração, procedeu-se a uma análise mais detalhada da cinética de adsorção para tentar determinar uma função matemática que melhor represente os resultados obtidos.

## 5.5 RESULTADOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

### 5.5.1 Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses

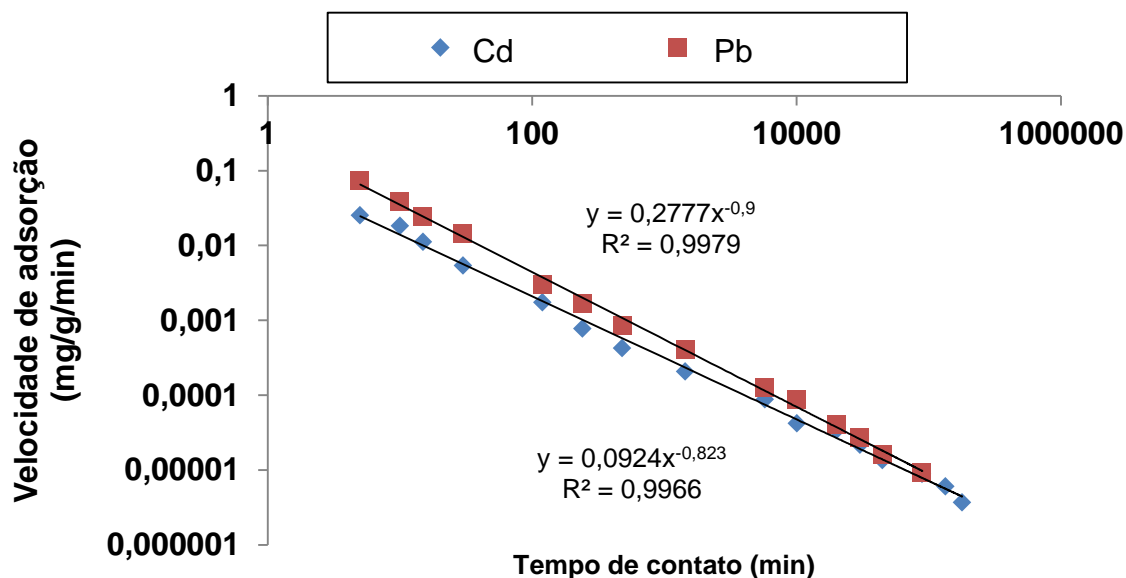
A cinética de adsorção para a série 3 é apresentada na Figura 5.37. Observa-se um comportamento totalmente linear da velocidade de adsorção em função do tempo no gráfico na escala log-log. Os coeficientes de determinação  $r^2$  com valores perto de um indicam que as cinéticas de adsorção podem ser descritas por uma função potência com expoente negativo.

É interessante mencionar que as velocidades de adsorção dos dois metais diminuem 2 ordens de magnitudes já nos primeiros 100 minutos; isto significa que inicialmente existe uma grande velocidade de adsorção nos primeiros 5-10 minutos seguida por uma diminuição contínua da velocidade de adsorção e esta diminuição é constante em função do tempo na escala dilog.

No caso da série 3 a velocidade de adsorção de chumbo é maior que a de cádmio. Para 5 minutos a velocidade de adsorção de chumbo é 3 vezes maior que a de cádmio, com valores de 0,075 mg/g/min e de 0,025 mg/g/min respectivamente. Já

para 2 meses as velocidades de adsorção são mais próximas, com valores de  $9,3 \times 10^{-6}$  mg/g/min para chumbo e  $8,8 \times 10^{-6}$  mg/g/min para cádmio.

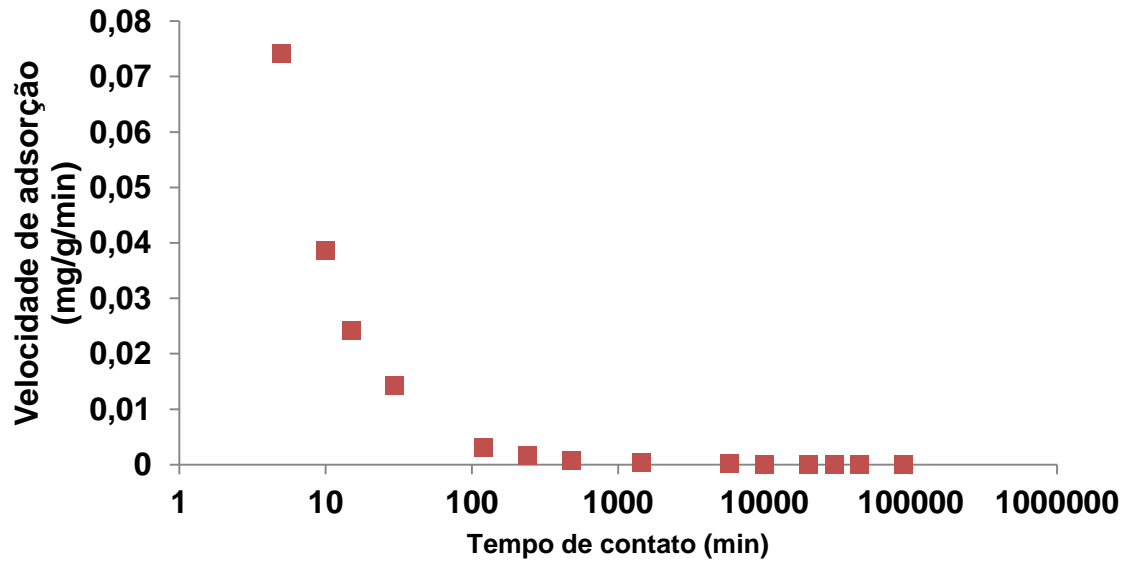
Figura 5.37. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para a série 3.



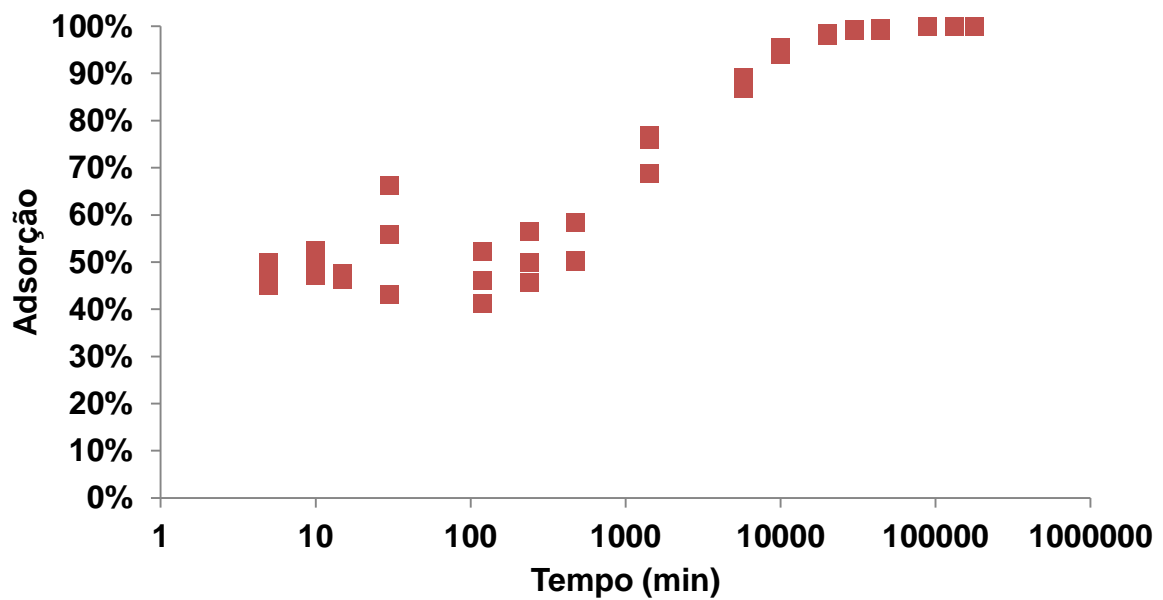
A dupla curvatura observada nas curvas de adsorção em função do tempo em escala logarítmica pode ser explicada pelo tipo de função que descreve a cinética de adsorção.

A adsorção em determinado intervalo de tempo pode ser calculada como a integral da curva de velocidade de adsorção em função do tempo. Na Figura 5.38 a, onde se mostra o exemplo da série 3 de chumbo, existe uma velocidade de adsorção elevada para 5 minutos, o que corresponde a uma elevada adsorção inicial (Figura 5.28 b). Até os 100 minutos a velocidade de adsorção diminui 25 vezes e esta redução tão rápida faz com que a adsorção pareça constante na curva de adsorção em função do tempo até 480 minutos ou 8 horas. A partir desse tempo, a velocidade continua a diminuir (Figura 5.27), porém devido à escala logarítmica do tempo (Figura 5.28 b), observa-se o aumento da adsorção continua até o equilíbrio ou até toda a massa de soluto disponível ter sido adsorvida.

Figura 5.38. Cinética de adsorção para a série 3 de chumbo. a) Velocidade de adsorção b) Adsorção.



a)



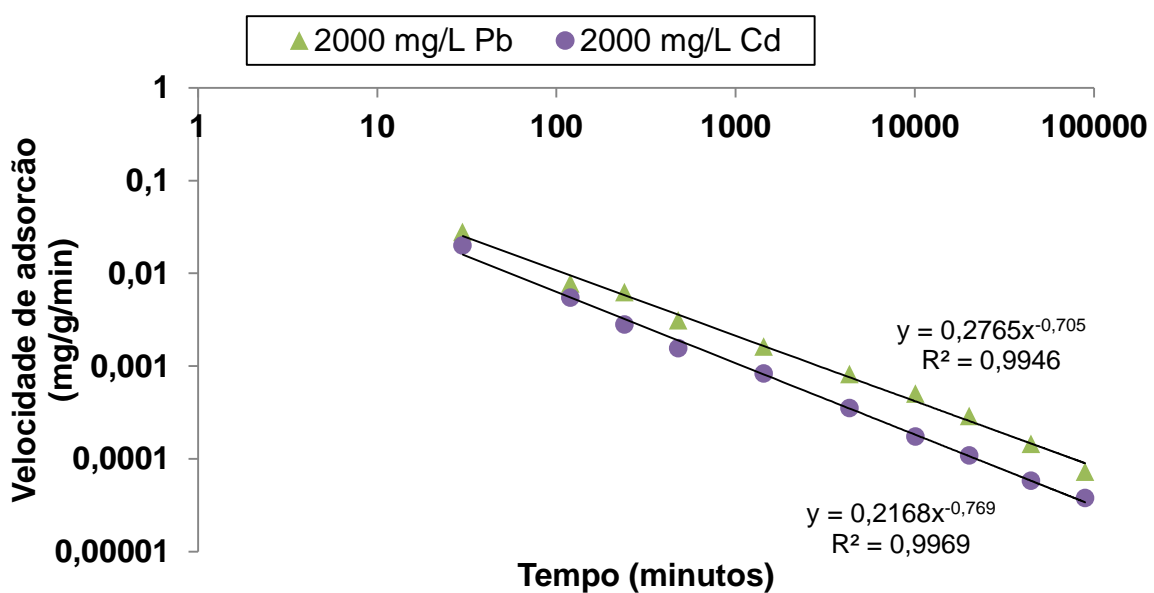
b)

### 5.5.2 Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses

Os resultados de cinética de adsorção para a série de 2000 mg/L se apresentam na Figura 5.39. Neste caso as velocidades de adsorção dos dois metais também seguem um comportamento linear na escala log-log, e podem ser descritos por funções potência com expoente negativo com coeficientes de determinação  $r^2$  elevados. Igual que o caso anterior a velocidade de adsorção de chumbo é maior do que a de cádmio, ou seja, o chumbo é adsorvido mais rapidamente que o cádmio.

Para 30 minutos a velocidade de adsorção de chumbo é bem parecida com a de cádmio, com valores de 0,027 mg/g/min e de 0,020 mg/g/min respectivamente. Já para 2 meses a velocidade de adsorção do chumbo é duas vezes maior que a de cádmio com valores de  $7,3 \times 10^{-5}$  mg/g/min e  $3,8 \times 10^{-5}$  mg/g/min respectivamente.

Figura 5.39. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para a série 4.

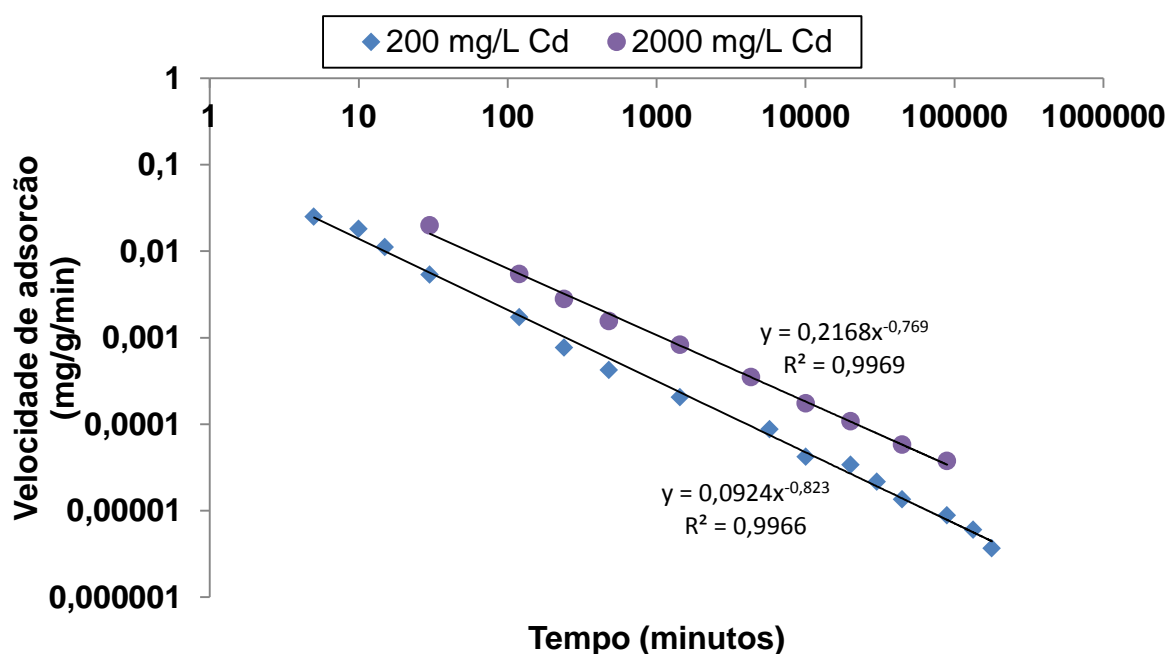


Na Figura 5.40 se comparam as cinéticas de adsorção de cádmio para as série 3 e 4. Observa-se que a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L é maior que a da série de 200 mg/L e as curvas de velocidade de adsorção em função do tempo em escala dilog são paralelas. Este resultado era esperado devido a que na série de 2000 mg/L existe maior quantidade de massa para ser adsorvida.



Para 30 minutos a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L foi de 0,020 mg/g/min e de 0,005 mg/g/min para a série de 200 mg/L. Já para 2 meses a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L foi de  $3,8 \times 10^{-5}$  mg/g/min e para a série de 200 mg/L de  $8,8 \times 10^{-6}$  mg/g/min, ou seja a relação de 4 vezes com a velocidade da série de 2000 mg/L se manteve.

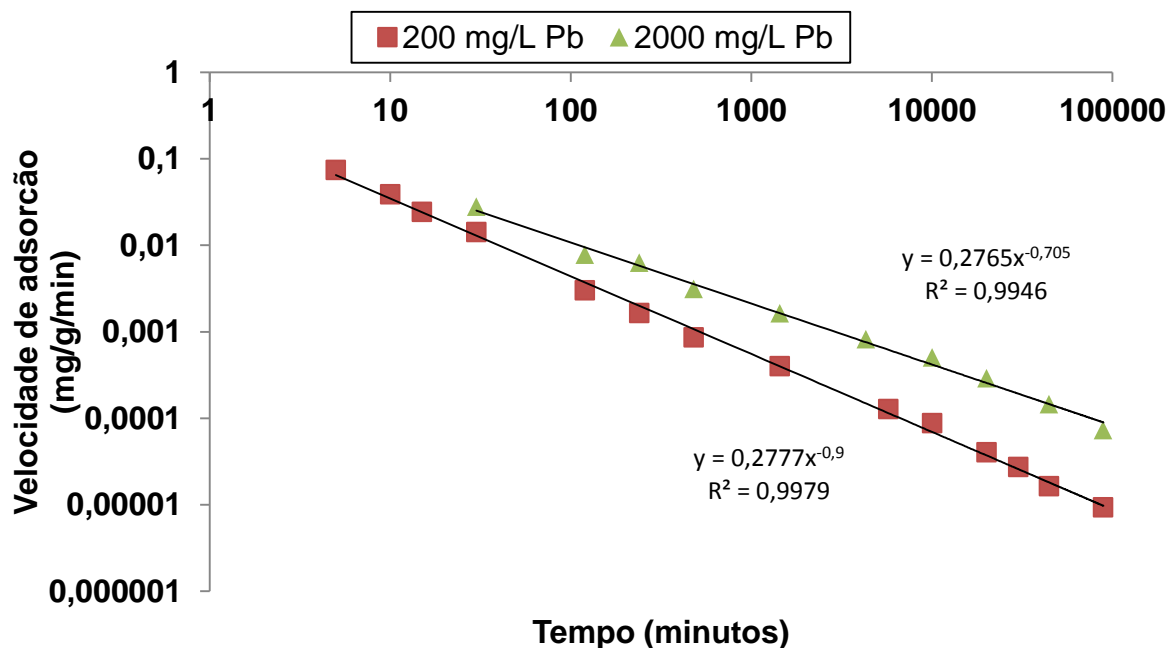
Figura 5.40. Cinética de adsorção de cádmio para as séries 3 e 4.



Na Figura 5.41 se comparam as cinéticas de adsorção de chumbo para a série 3 e 4. Como o cádmio, para o chumbo se observa que a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L é maior que a da série de 200 mg/L; neste caso, a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L parece diminuir menos rapidamente que a série de 200 mg/L.

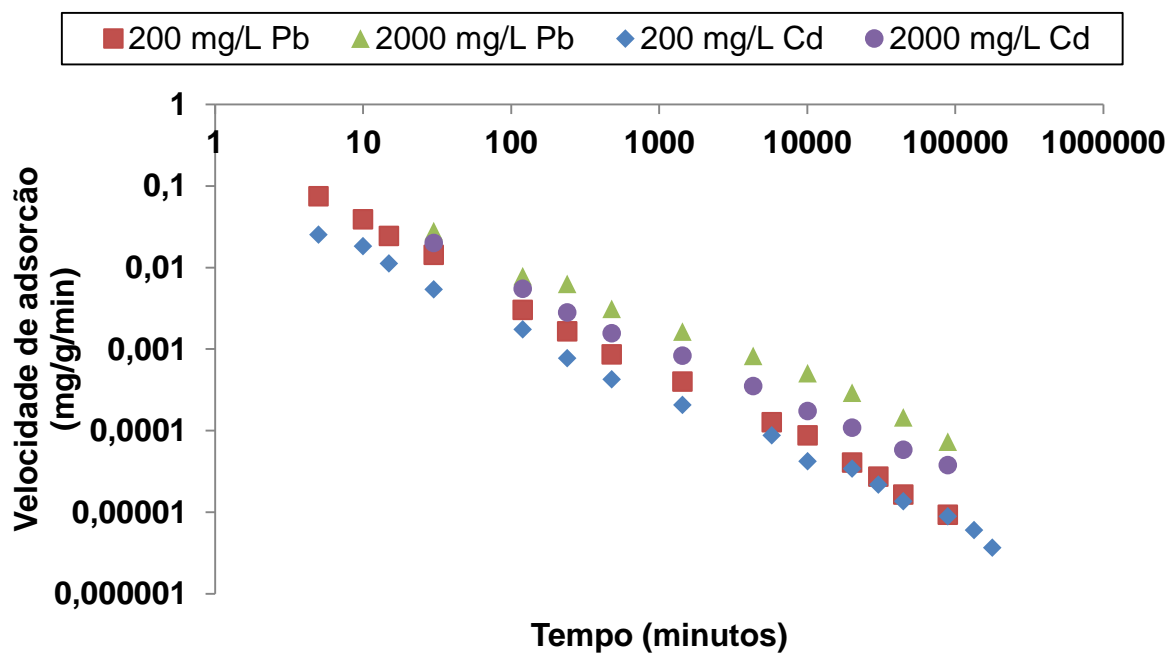
Para 30 minutos a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L é 2 vezes maior, com um valor de 0,027 mg/g/min e de 0,014 mg/g/min para a série de 200 mg/L. Já para 2 meses a velocidade de adsorção da série de 2000 mg/L é quase uma ordem de magnitude maior que a série de 200 mg/L com valores de  $7,3 \times 10^{-5}$  mg/g/min e  $9,3 \times 10^{-6}$  mg/g/min respectivamente.

Figura 5.41. Cinética de adsorção de chumbo para as séries 3 e 4.



A Figura 5.42 mostra todas as curvas de cinética de adsorção obtidas. Novamente a ordem de cinética de adsorção é: Pb>Cd e 2000mg/L>200mg/L. As curvas são paralelas, mas parece que existe uma pequena separação entre as curvas de 200 mg/L e as curvas de 2000 mg/L nos tempos prolongados.

Figura 5.42. Cinética de adsorção de cádmio e chumbo para as séries 3 e 4.



As equações correspondentes às curvas de cinética de adsorção da Figura 5.42 são:

Tabela 5.5. Curvas de cinética de adsorção em termos de grau de adsorção.

Equação	Metal	Concentração inicial (mg/L)
$\frac{dS}{dt} = 0,092 t^{-0,82}$	Cd	200
$\frac{dS}{dt} = 0,278 t^{-0,90}$	Pb	200
$\frac{dS}{dt} = 0,217 t^{-0,77}$	Cd	2000
$\frac{dS}{dt} = 0,277 t^{-0,71}$	Pb	2000

S é o grau de adsorção (Eq. 2.20) em mg/g e t é o tempo em minutos.

Dos resultados das curvas de cinética de adsorção observa-se que o modelo geral de cinética de adsorção pode ser descrito como:

$$\frac{dS}{dt} = A t^{-B} \quad 5.3$$

O significado dos parâmetros A e B da Eq. 5.3 deverá ser explorado em trabalhos posteriores.

## 6 CONCLUSÕES

Apresentam-se, a seguir, as principais conclusões do trabalho por tópicos: ensaios tipo *Batch*, cinética de adsorção, ensaios de digestão e extração química, mecanismos predominantes na cinética de adsorção, modelos de cinética de adsorção, considerações gerais e recomendações para futuras pesquisas.

### 6.1 ENSAIOS TIPO *BATCH*

A concentração inicial de 2 mg/L é muito baixa para estudos de cinética de adsorção de cádmio e chumbo no Latossolo roxo, pois a adsorção é muito rápida em função da quantidade de soluto disponível. Nos primeiros 5 minutos toda a massa de chumbo e 90% da massa de cádmio já tinham sido adsorvidos.

Para concentração inicial de 200 mg/L existiu grande dispersão nas triplicatas nos ensaios para tempos menores do que 15 minutos, devido ao processo de separação entre fases. Os procedimentos de separação demoram alguns minutos, o que deixa impreciso o tempo de contato, justamente num intervalo em que adsorção aumenta muito rapidamente em função do tempo. Nesta pesquisa, utilizou-se filtração para separação de fases, mas esses comentários também são válidos para centrifugação. Isto é uma limitação do ensaio tipo *Batch* para o estudo de cinética de adsorção.

Por outro lado, a adsorção é muito intensa nos primeiros 15 minutos e permanece praticamente constante por tempos superiores até 8-24 horas. Para 2 meses de tempo de contato, observa-se que adsorção volta a aumentar significativamente, entre 2 e 3 vezes o valor de adsorção às 24 horas, tanto para cádmio como para chumbo. Percebeu-se uma dupla curvatura na curva de adsorção em função do logaritmo do tempo, o que sugere dois tipos de adsorção controlados por cinéticas distintas.

Em 24 horas a adsorção de chumbo é maior que do cádmio: para a concentração de 200 mg/L a adsorção foi de 74% e 32% respectivamente e para a concentração de 2000 mg/L, de 37% e 12% respectivamente. Esses seriam os resultados obtidos num ensaio *Batch* convencional, de 24 horas de duração. Porém, aos dois meses a adsorção de chumbo e cádmio foi de: 100% e 94% para concentração inicial de 200 mg/L e de 80% e 30% para a concentração de 2000 mg/L, sendo que a concentração de cádmio ainda não havia-se estabilizado.

Para a concentração de 200 mg/L, a massa final de metal adsorvida por massa seca de solo foi igual a 0,8 mg/g para o chumbo e 0,7 mg/g para o cádmio. Para a concentração de 2000 mg/L, esses valores foram de 3,35 mg/g para o cádmio e 6,47 mg/g para o chumbo.

## **6.2 ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA**

Aproximadamente 95% da adsorção do cádmio correspondem à adsorção não específica. Os ensaios mostraram que esta porcentagem não muda com o tempo e que quanto maior a quantidade adsorvida, também maior a quantidade adsorvida não especificamente.

Este estudo com comparação de casos na literatura sugere que a porcentagem de adsorção não específica para cádmio é proporcional à concentração do contaminante na fase sólida.

A adsorção específica de chumbo varia com o tempo, com porcentagens de 83%, 77% e 66% para 30 minutos, 24 horas e 1 mês de tempo de contato respectivamente nesta pesquisa.

Não foi encontrada uma relação entre a concentração do contaminante na fase sólida e os níveis de adsorção específica para chumbo, tanto nesta pesquisa quanto na literatura.

A velocidade de adsorção maior para o chumbo que para o cádmio é explicada devido a que o chumbo é mais adsorvido especificamente.

## **6.3 DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS QUE PREDOMINAM NA CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

Os modelos para determinar o mecanismo que predominam a cinética de adsorção foram ajustados unicamente aos dados de adsorção até 24 horas, pois os modelos não levam em conta a adsorção de longo prazo que ocorre depois de 24 horas.

Quanto aos mecanismos que controlam a cinética de adsorção, segundo o modelo de Weber e Morris, tanto a difusão no filme como a difusão intrapartícula controlam a cinética de adsorção. Observaram-se conclusões contrárias entre os modelos de Reichenberg e Mckay com resposta binária. É de supor que como o Latossolo roxo é uma estrutura complexa, ambos os processos controlem a cinética de adsorção.

## 6.4 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos de cinética de adsorção tiveram resultados bastante distintos para os casos de  $q_e$  fixo ou  $q_e$  ajustado. No caso de  $q_e$  fixo o modelo PFO apresentou uma intensidade inicial muito baixa, o que resultou num ajuste ruim. Para  $q_e$  fixo e tempo máximo de contato 8 horas, os modelos PSO, Exponencial e Elovich e Zhabrova se ajustaram bem visualmente aos dados experimentais. Para  $q_e$  fixo e tempo de contato 24 horas, os modelos PSO e Exponencial se ajustaram bem aos dados até 2 horas mas superestimaram a adsorção para tempos maiores, para os quais o modelo Elovich e Zhabrova calculou uma intensidade um pouco menor. Para o caso de  $q_e$  ajustado, os modelos PSO, PFO e Exponencial deram resultados muito parecidos.

Os valores negativos do coeficiente de determinação  $r^2$  obtidos para alguns casos indicam que o modelo é inadequado para descrever a adsorção, pois a variação dos valores medidos em relação à média é menor do que a diferença entre valores calculados pelo modelo e valores medidos. Em alguns casos existiu um bom ajuste visual, mas obteve-se um valor baixo de  $r^2$ , devido às oscilações nos dados experimentais.

Todos os coeficientes obtidos nos modelos para o caso de  $q_e$  ajustado ficaram dentro do intervalo esperado. No caso de  $q_e$  fixo para o modelo PFO e Elovich e Zhabrova foram obtidos coeficientes fora do intervalo de casos experimentais.

## 6.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção pode ser muito bem representada por uma função potência com expoente negativo, o que significa que as velocidades de adsorção são muito intensas no começo e decrescem com o tempo.

A cinética de adsorção pode ser descrita pela velocidade de adsorção  $v$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) em função do tempo  $t$  (min):  $v = 0,092 t^{-0,82}$  para cádmio e concentração inicial de 200 mg/L,  $v = 0,278 t^{-0,90}$  para chumbo e concentração inicial de 200 mg/L,  $v = 0,217 t^{0,77}$  para cádmio e concentração inicial de 2000 mg/L e  $v = 0,277 t^{-0,71}$  para chumbo e concentração inicial de 2000 mg/L. Todas as funções obtiveram coeficientes de determinação maiores do que 0,995. A velocidade de adsorção foi definida como a variação do grau de adsorção em um intervalo de tempo ( $dS/dt$ ).

A adsorção de chumbo acontece mais rápido que a adsorção de cádmio no Latossolo roxo, ou seja, as velocidades de adsorção são maiores. Esta conclusão foi observada para todas as concentrações: 2 mg/L, 200 mg/L e 2000 mg/L.

De modo geral as velocidades de adsorção com concentração inicial de 2000 mg/L são maiores do que as velocidades com concentração inicial de 200 mg/L, isto devido a que na concentração inicial de 2000 mg/L existe maior quantidade de soluto chegando aos sítios de troca.

## 6.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa mostra que ensaios convencionais tipo *Batch*, de 24 horas, subestimam o valor de adsorção. Os ensaios tipo *Batch* devem ser realizados para tempos mais prolongados para considerar a adsorção de longo prazo.

A evolução da adsorção no tempo é caracterizada por uma elevada adsorção inicial de curto prazo, permanecendo praticamente constante até 8-24 horas. A seguir ocorre um aumento na adsorção até o valor de equilíbrio de longo prazo.

Os valores de adsorção de chumbo e cádmio resultaram muito parecidos para tempos prolongados. Portanto, realmente não é que o chumbo seja mais adsorvido pelo solo estudado, mas que os metais têm cinéticas distintas e demoram tempos distintos para atingir o mesmo valor de adsorção.

A cinética de adsorção é muito bem representada por uma função potência com expoente negativo. A velocidade de adsorção é elevada no início e diminui ao longo do tempo.

Existem outros mecanismos que afetam o movimento dos íons até o sítio de troca nas partículas, além de difusão no filme e difusão intrapartícula. Possivelmente devido à microestrutura típica dos solos lateríticos, a trajetória dos íons até o sítio de troca é complexa e não pode ser descrita como uma monocamada.

É importante enfatizar que os resultados obtidos são característicos para o tipo de adsorvente utilizado (Latosolo roxo) e para os solutos utilizados (cádmio e chumbo).

## 6.7 RECOMENDAÇÕES

Em projetos de revestimentos de argila, remediação ou *clay liners* é utilizado um valor constante de adsorção proveniente de um ensaio tipo *Batch* de 24 horas, o qual não

é adequado embora seja conservador. O correto seria utilizar uma função de adsorção, que pode ser obtida mediante ensaios tipo *Batch* com tempos de contato prolongados, ou seja, caracterizando-se a função de cinética de adsorção.

Para a continuação da pesquisa sugerem-se:

- Fazer ensaio de adsorção tipo *Batch* com soluções multiespécies. Como geralmente os contaminantes são produtos que contêm muitos tipos de elementos químicos que competem pela adsorção, é necessário verificar se as funções de cinética de adsorção se alteram com a utilização de soluções multiespécies.
- Variar o pH da solução contaminante em função de casos de estudo. Os resultados deste trabalho correspondem a um pH entre 4 e 5.
- Comprovar a influência da estrutura do Latossolo roxo na cinética de adsorção observada nesta pesquisa. A realização de ensaios de tomografia e imagens de microscopia eletrônica de varredura podem caracterizar melhor os sítios de troca.
- Realizar ensaios em solo estruturado ou compactado (ensaios de coluna) com distintos tempos de contato para ver a influência de outros fenômenos de transporte de massa e ajustar o parâmetro de adsorção para tempos prolongados.



## 7 REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, M., AND ABU AL-RUB, F. (2004). Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits. **Adsorption Science & Technology**, 22(2), 119-134.

ABNT (1984). Solo- Análise Granulométrica. - **NBR 7181/84**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 13 pp.

ABNT (1984). Solo - Determinação da massa específica. - **NBR 6508/84**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 8 pp.

ABNT (1984). Solo - Determinação do limite de liquidez. - **NBR 6459/84**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 6 pp.

ABNT (1984). Solo - Determinação do limite de plasticidade. - **NBR 7180/84**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 3 pp.

ABNT (1986). Solo – Ensaio de compactação. - **NBR 7182/86**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 10 pp.

ABNT (1996). Solo – Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C. - **NBR 13600/96**. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 2 pp.

ALLEN, H. E., PERDUE, E. M., AND BROWN, D. S. (1993). **Metals in groundwater**. CRC Press.

AHARONI, C., AND TOMPKINS, F. C., (1970). Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation **Advances in Catalysis**, volume 21: pp 1-49.

AMACHER, M.C. (1991). Methods of obtaining and analyzing kinetic data. **In Rates of Soil Chemical Processes SSSA Spec. Publ.**, volume. 27, pp 19-59.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2006). Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments, **ASTM D4646-16**.

AZIZIAN, S. (2004). Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, volume 276: pp 47–52.

BANERJEE, K., AMY, G. L., PREVOST, M., NOUR, S., JEKEL, M., GALLAGHER, P. M., AND BLUMENSCHNEIN, C. D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of

adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). **Water Research**, 42(13), 3371-3378.

BEKTAŞ, N., AND KARA, S. (2004). Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, 39(3), 189-200.

BOSCOV, M.E.G., (2008). **Geotecnia Ambiental**. 1. ed. Oficina de Textos, Sao Paulo, Brasil. pp. 63-91.

BOSCOV, M.E.G. (2010). Brazilian experience in geo-environmental applications of tropical soils **6ICEG - 6th International Congress on Environmental Geotechnics**, *Anais*, Keynote Lecture, volume1: pp. 328-341, Nova Delhi, India.

BOSCOV, M.E.G. (2011). Aplicações geoambientais de solos tropicais”. **REGEO/GEOSSINTÉTICOS 2011 - VIII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e VII Simpósio Brasileiro de Geossintéticos**, Palestra convidada, Belo Horizonte.

BOYD, G. E, MYERS, L. S. AND ADAMSON, A. W. (1947). The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. III. Performance of Deep Adsorbent Beds under Non-Equilibrium Conditions<sup>1</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, volume 69(11): pp 2849–59.

CAMARGO, I. M. C. (2005). **Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no cálculo do risco à saúde humana, utilizando o modelo C-Soil**. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CHIEN, S. H., AND CLAYTON, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. **Soil Science Society of America Journal**, 44(2), 265-268.

ELOVICH, S. Y., AND ZHABROVA, G. M., (1939). Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. **J. Phys. Chem**, volume 13: pp 1716-1775.

EVANGELOU, V. P. (1998). **Environmental soil and water chemistry**. Editado por Wiley Inter-Science, Ames, Iowa, E.U.A.

FETTER, C.W., (1988). **Applied Hydrogeology**. Editado por Macmillan Publishing company, Ohio, E.U.A.

FILIPPE, M. S., COSTA, A. E., VIDAL, M., AND SANTOS B. H., (2013). Influence of soil copper content on the kinetics of thiram adsorption and on thiram leachability from soils **Chemosphere**, volume 90: pp 432-440.

GABAS, S. G. (2005). **Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, São Paulo.

GOH, K. H., AND LIM, T. T. (2004). Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. **Chemosphere**, 55(6), 849-859.

GOYER, R., GOLUB, M., CHOUDHURY, H., HUGHES, M., KENYON, E., AND STIFELMAN, M. (2004). Issue paper on the human health effects of metals. **US Environmental Protection Agency**, Risk Assessment Forum, Washington, DC, USA.

GUPTA, V. K., MITTAL, A., KRISHNAN, L., AND GAJBE, V.. 2004. Adsorption Kinetics and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Bottom Ash. **Separation and Purification Technology**, volume 40(1): pp 87–96.

HAERIFAR, M., AND AZIZIAN, S. (2012). Fractal-like adsorption kinetics at the solid/solution interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, volume 116(24): pp 13111-13119.

HAERIFAR, M, AND AZIZIAN, S (2013). An Exponential Kinetic Model for Adsorption at Solid/solution Interface. **Chemical Engineering Journal**, volume 215–216: pp 65–71.

HAMAYUN, M., MAHMOOD, T., NAEEM, A., MUSKA, M., DIN, S. AND WASEEM, M. (2014). Equilibrium and Kinetics Studies of Arsenate Adsorption by FePO<sub>4</sub>. **Chemosphere**, volume 99: pp 207–15.

HEMSI, P. S. (2001). **Um estudo da adsorção de poluentes em um latossolo Paulista considerando a carga variável e o ponto de carga**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo.

HO, Y. S., (2006). Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. **Journal of Hazardous Materials**, volume 136(3): pp 681–89

- HO, Y. S., AND MCKAY, G. (1998). Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, volume 70(2): pp 115–24.
- HO, Y. S., AND MCKAY, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, volume 34(5): pp 451–65.
- JUANG, R., AND CHEN, M., (1997). Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, volume 36(3): pp 813–20.
- KAASALAINEN, M., AND YLI-HALLA, M. (2003). Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. **Environmental Pollution**, 126(2), 225-233.
- KHAN, T., KHAN, E., AND SHAHJAHAN. (2015). Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto Binary Iron-Manganese Oxide Coated Kaolinite: Non-Linear Isotherm and Kinetics Modeling. **Applied Clay Science**, volume 107: pp 70–77.
- KIM, H., KANG, S., PARK, S., AND PARK, H. S. (2015). Adsorption Isotherms and Kinetics of Cationic and Anionic Dyes on Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide Macrostructure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, volume 21: pp 1191–96.
- KLUSACEK, K., HUDGINS, R., AND SILVESTON, P., (1989). Multiple steady states of an isothermal catalytic reaction with Elovich adsorption **Chemical Engineering Science** volume 44: pp 2377-2381.
- KNOCKE, W. R., AND HEMPHILL, L. H. (1981). Mercury(II) Sorption by Waste Rubber. **Water Research**, volume 15(2): pp 275–82.
- LAMBE, T.W. AND WHITMAN, R.V., (1979) **Soil Mechanics, SI Version**. Editado por John Wiley & Sons, Nova York. E.U.A.
- LEITE, A. L. (2001). **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LOW, K. S., LEE, C. K., AND LIEW, S. C. (2000). Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, 36(1), 59-64.
- MATHIALAGAN, T., AND VIRARAGHAVAN, T. (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. **Journal of Hazardous Materials**, 94(3), 291-303.

MATHIALAGAN, T., AND VIRARAGHAVAN, T. (2003). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. **Separation Science and Technology**, 38(1), 57-76.

MITHCELL, J. K. (1993). **Fundamentals of Soil Behavior**. 2<sup>a</sup> Edição, Editado por John Willey & Sons, Nova York, E.U.A.

NASCENTES, R. S. (2006). **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

NOGAMI, J. S., E VILLIBOR, D. F, (1995). **Pavimentacao de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. Editado por Editora Vilibor, São Paulo.

OLADOJA, N. A., ABOLUWOYE, C. O., AND OLADIMEJI, Y. B., (2008). Kinetics and Isotherm Studies on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, volume 32: pp 303-312.

ÖZCAN, A. S., GÖK, Ö., AND ÖZCAN, A. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. **Journal of Hazardous materials**, 161(1), 499-509.

OLIVEIRA, J. B., MENK, J. R. F. AND ROTTA, C. L. (1979). **Levantamento Pedológico Semidetalhado dos Solos do Estado de São Paulo, Quadricula de Campinas** SEPREN, IBGE, Rio de Janeiro.

SHACKELFORD, C. D., AND DANIEL, D. E. (1991). Diffusion in saturated soil. I: Background. **Journal of Geotechnical Engineering**, volume 117(3): pp 467-484.

SPARKS, D. L. (2003). **Environmental soil chemistry**. Editado por Academic Press. California, E.U.A.

STRAWN, D. G., AND SPARKS, D. L. (2000). Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. **Soil Science Society of America Journal**, 64(1), 144-156.

SINGH, T., AND PANT, K., (2006). Kinetics and Mass Transfer Studies on the Adsorption of Arsenic onto Activated Alumina and Iron Oxide Impregnated Activated Alumina. **Water quality research journal of Canada**, volume 41(2): pp 147-56.

SPOSITO, G. (1984). **The Surface Chemistry of Soils**. Editado por Oxford University Press, Nova York, E.U.A.

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

SPOSITO, G. (2008). **The chemistry of soils**. 2<sup>a</sup> Edição. Editado por Oxford University Press, Nova York, E.U.A.

STRAWN, D. G., AND SPARKS, D. L. (2000). Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. **Soil Science Society of America Journal**, 64(1), 144-156.

STUMM, W. (1992) **Chemistry of Solid-Water Interface**. Editado por John Willey and Sons, Nova York, E.U.A.

STUMM, W. AND MORGAN, J. J. (1996) **Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3<sup>a</sup> Edição. Editado por John Willey and Sons, Nova York, E.U.A.

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

TEOH, Y. P., KHAN, M. A AND CHOONG, T. S. Y. (2013). Kinetic and Isotherm Studies for Lead Adsorption from Aqueous Phase on Carbon Coated Monolith. **Chemical Engineering Journal**, volume 217: pp 248–55.

USEPA (2007). Method SW846 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, **U.S. Environmental Protection Agency**, 30 p.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2009). RCRA Glossary of Terms. **Region 8/Solid and Hazardous Waste Program**, 14 p.

WU, F., TSENG, R., AND JUANG, R., (2009). “Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems”. **Chemical Engineering Journal**, volume 150: pp 366–373.

YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O., AND WARKENTIN, B. P. (1992). **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier Science Publishers.

## A. APÊNDICES

### A.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS TIPO BATCH NO LATOSSOLO ROXO

#### A.1.1 Série 1: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas

##### Cádmio

Tabela A.1. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 1 de cádmio.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Cd-1	5 min	20,0060	161,8
Cd-2	5 min	20,0049	152,1
Cd-3	5 min	20,0076	162,6
Cd-4	10 min	20,0069	172,2
Cd-5	10 min	20,0005	175,8
Cd-6	10 min	20,0036	148,6
Cd-7	15 min	19,9974	157,1
Cd-8	15 min	20,0001	129,7
Cd-9	15 min	19,9986	162,7
Cd-10	30 min	20,0075	174,2
Cd-11	30 min	20,0064	160,8
Cd-12	30 min	20,0085	168,8
Cd-13	2 horas	20,0025	149,0
Cd-14	2 horas	20,0050	128,9
Cd-15	2 horas	20,0065	141,2
Cd-16	4 horas	19,9988	142,6
Cd-17	4 horas	19,9980	127,3
Cd-18	4 horas	20,0034	152,3
Cd-19	8 horas	20,0044	160,3
Cd-20	8 horas	20,0034	140,7
Cd-21	8 horas	19,9964	136,8
Cd-22	24 horas	20,0036	135,5
Cd-23	24 horas	20,0018	144,3
Cd-24	24 horas	19,9994	125,7
Cd-25			
(branco)			221,2
Cd-26			
(branco)			215,3
Cd-27			
(branco)			215,9
Cd-55			
(controle)			198,4
Cd-56			
(controle)			199,9

Chumbo

Tabela A.2. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 1 de chumbo.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Pb-1	5 min	20,0056	103,6
Pb-2	5 min	19,9972	94,4
Pb-3	5 min	20,0043	65,8
Pb-4	10 min	20,0004	113,5
Pb-5	10 min	20,0036	103,7
Pb-6	10 min	20,0034	93,1
Pb-7	15 min	20,0045	107,8
Pb-8	15 min	20,0024	103,9
Pb-9	15 min	20,0016	127,3
Pb-10	30 min	19,9976	145,3
Pb-11	30 min	20,0016	93,0
Pb-12	30 min	20,0011	110,7
Pb-13	2 horas	20,0005	48,9
Pb-14	2 horas	20,0008	91,8
Pb-15	2 horas	20,0034	80,9
Pb-16	4 horas	20,0047	44,9
Pb-17	4 horas	19,9985	87,4
Pb-18	4 horas	20,0014	67,8
Pb-19	8 horas	19,9983	86,5
Pb-20	8 horas	20,0007	106,0
Pb-21	8 horas	19,9995	69,7
Pb-22	24 horas	20,0010	56,6
Pb-23	24 horas	20,0041	36,2
Pb-24	24 horas	19,9978	73,4
Pb-25 (branco)			211,0
Pb-26 (branco)			214,0
Pb-27 (branco)			218,1
Pb-55 (controle)			201,8
Pb-56 (controle)			200,1



### A.1.2 Série 2: concentração inicial 2 mg/L e tempo máximo de contato de 24 horas

#### Cádmio

Tabela A.3. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 2 de cádmio.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Cd-28	5 min	20,0001	0,073
Cd-29	5 min	19,9995	0,063
Cd-30	5 min	19,9986	0,102
Cd-31	10 min	20,0025	0,102
Cd-32	10 min	20,0017	0,102
Cd-33	10 min	19,9981	0,068
Cd-34	15 min	19,9993	0,082
Cd-35	15 min	19,9978	0,131
Cd-36	15 min	19,9990	0,09
Cd-37	30 min	19,9996	0,121
Cd-38	30 min	19,9982	0,123
Cd-39	30 min	19,9986	0,098
Cd-40	2 horas	19,9981	0,116
Cd-41	2 horas	19,9965	0,227
Cd-42	2 horas	20,0044	0,144
Cd-43	4 horas	19,9997	0,133
Cd-44	4 horas	20,0006	0,119
Cd-45	4 horas	20,0029	0,102
Cd-46	8 horas	20,0027	0,184
Cd-47	8 horas	20,0002	0,199
Cd-48	8 horas	19,9976	0,199
Cd-49	24 horas	19,9967	0,207
Cd-50	24 horas	20,0012	0,301
Cd-51	24 horas	20,0026	0,241
Cd-52 (branco)			0,266
Cd-53 (branco)			0,409
Cd-54 (branco)			0,375
Cd-57 (controle)			1,831
Cd-58 (controle)			1,894

Chumbo

Tabela A.4. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 2 de chumbo.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Pb-28	5 min	20,0010	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-29	5 min	20,0020	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-30	5 min	20,0023	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-31	10 min	19,9990	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-32	10 min	20,0025	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-33	10 min	20,0024	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-34	15 min	20,0007	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-35	15 min	20,0003	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-36	15 min	19,9988	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-37	30 min	19,9983	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-38	30 min	20,0014	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-39	30 min	19,9973	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-40	2 horas	19,9995	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-41	2 horas	20,0028	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-42	2 horas	20,0021	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-43	4 horas	19,9983	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-44	4 horas	19,9995	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-45	4 horas	20,0020	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-46	8 horas	19,9988	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-47	8 horas	19,9977	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-48	8 horas	19,9990	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-49	24 horas	20,0029	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-50	24 horas	19,9985	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-51	24 horas	20,0027	Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-52 (branco)			Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-53 (branco)			Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-54 (branco)			Abaixo do limite detecção (0,07 mg/l)
Pb-57 (controle)			1,424
Pb-58 (controle)			1,619

### A.1.3 Série 3: concentração inicial 200 mg/L e tempo máximo de contato de 6 meses

#### Cádmio

Tabela A.5. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de cádmio.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Cd-59	5 min	19,9955	179,4
Cd-60	5 min	20,0029	163,4
Cd-61	5 min	20,0008	167,5
Cd-62	10 min	20,0043	148,5
Cd-63	10 min	19,9958	160,5
Cd-64	10 min	19,9974	159,2
Cd-65	15 min	19,9969	163,4
Cd-66	15 min	19,9959	159,6
Cd-67	15 min	19,9973	156,5
Cd-68	30 min	19,9957	159,3
Cd-69	30 min	19,9999	172,4
Cd-70	30 min	19,9983	152,1
Cd-71	2 horas	19,9956	156,7
Cd-72	2 horas	20,0032	156,3
Cd-73	2 horas	19,9994	136,1
Cd-74	4 horas	19,9958	151,1
Cd-75	4 horas	19,9986	157,0
Cd-76	4 horas	19,9981	158,3
Cd-77	8 horas	19,9979	150,7
Cd-78	8 horas	20,0011	145,0
Cd-79	8 horas	19,9955	157,0
Cd-80	24 horas	20,0005	121,0
Cd-81	24 horas	19,9986	132,0
Cd-82	24 horas	19,9989	129,8
Cd-114	4 dias	19,9972	80,7
Cd-115	4 dias	19,9975	91,2
Cd-116	4 dias	20,0010	86,6
Cd-89	1 semana	19,9993	61,8
Cd-90	1 semana	20,0032	62,9
Cd-91	1 semana	19,9966	60,3
Cd-117	2 semanas	20,0008	43,2
Cd-118	2 semanas	19,9983	40,8
Cd-119	2 semanas	19,9957	40,0
Cd-120	3 semanas	20,0033	50,1
Cd-121	3 semanas	20,0006	46,7
Cd-122	3 semanas	20,0021	48,4
Cd-92	1 mês	19,9959	29,6
Cd-93	1 mês	20,0005	29,8
Cd-94	1 mês	20,0032	30,0
Cd-95	2 meses	19,9500	16,1
Cd-96	2 meses	19,9489	14,6
Cd-97	2 meses	19,9489	14,5

Tabela A.6. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de cádmio (cont.)

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Cd-98	3 meses	19,9485	12,0
Cd-99	3 meses	19,9499	11,7
Cd-100	3 meses	19,9499	12,5
Cd-101	6 meses	19,9982	9,9
Cd-102	6 meses	19,9986	9,2
Cd-103	6 meses	19,9959	9,4
Cd-83 (branco)			201,8
Cd-84 (branco)			200,0
Cd-85 (branco)			196,4
Cd-86 (controle)	Controle amostras todas amostras até 24 h		204,6
Cd-87 (controle)	Controle amostras todas amostras até 24 h		196,0
Cd-88 (controle)	Controle amostras todas amostras até 24 h		204,0
Cd-104	Controle 1 sem		183,0
Cd-105	Controle 1 sem		151,4
Cd-106	Controle 1 mês		184,9
Cd-107	Controle 1 mês		175,5
Cd-108	Controle 2-3 mês		213,5
Cd-109	Controle 2-3 mês		210,6
Cd-110	Controle 2-3 mês		213,5
Cd-111	Controle 2-3 mês		210,6
Cd-112	Controle 6 meses		169,2
Cd-113	Controle 6 meses		176,1
Cd-123	Branco 1 mês		224,1
Cd-124	Branco 1 mês		255,3
Cd-125	Branco 1 mês		257,1

Chumbo

Tabela A.7. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de chumbo.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Pb-59	5 min	19,9948	100,5
Pb-60	5 min	19,9954	106,5
Pb-61	5 min	20,0048	97,0
Pb-62	10 min	19,9982	102,5
Pb-63	10 min	19,9967	92,5
Pb-64	10 min	19,9958	96,9
Pb-65	15 min	20,0043	101,7
Pb-66	15 min	19,9956	104,5
Pb-67	15 min	20,0026	103,8
Pb-68	30 min	19,9964	65,7
Pb-69	30 min	19,9981	85,6
Pb-70	30 min	20,0006	110,5
Pb-71	2 horas	19,9961	92,9
Pb-72	2 horas	20,0033	104,5
Pb-73	2 horas	20,0032	114,2
Pb-74	4 horas	20,0032	97,1
Pb-75	4 horas	19,9996	84,3
Pb-76	4 horas	19,9972	105,4
Pb-77	8 horas	19,9975	80,9
Pb-78	8 horas	20,0033	96,7
Pb-79	8 horas	20,0006	96,5
Pb-80	24 horas	19,9966	46,5
Pb-81	24 horas	20,0038	45,2
Pb-82	24 horas	20,0024	60,6
Pb-114	4 dias	20,0029	22,6
Pb-115	4 dias	20,0014	22,6
Pb-116	4 dias	20,0006	27,4
Pb-89	1 semana	20,0006	10,6
Pb-90	1 semana	19,9998	13,9
Pb-91	1 semana	20,0040	10,3
Pb-117	2 semanas	20,0038	4,2
Pb-118	2 semanas	19,9985	3,7
Pb-119	2 semanas	20,0012	3,1
Pb-120	3 semanas	20,0013	1,6
Pb-121	3 semanas	20,0012	1,7
Pb-122	3 semanas	20,0012	1,5
Pb-92	1 mês	19,9959	1,6
Pb-93	1 mês	20,0020	0,8
Pb-94	1 mês	20,0025	1,8

Tabela A.8. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 3 de chumbo (cont.).

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Pb-95	2 meses	19,9503	0,1
Pb-96	2 meses	19,9502	0,2
Pb-97	2 meses	19,9491	0,2
Pb-83 (branco)			192,2
Pb-84 (branco)			189,4
Pb-85 (branco)			184,1
Pb-86 (controle)	Controle amostras de 24 h para abaixo		191,1
Pb-87 (controle)	Controle amostras de 24 h para abaixo		195,2
Pb-88 (controle)	Controle amostras de 24 h para abaixo		195,8
Pb-104	Controle 1 sem		187,8
Pb-105	Controle 1 sem		182,4
Pb-106	Controle 1 mês		189,1
Pb-107	Controle 1 mês		177,7
Pb-108	Controle 2-3 mês		208,2
Pb-109	Controle 2-3 mês		205,2
Pb-123	Branco 1 mês		225,4
Pb-124	Branco 1 mês		223,8
Pb-125	Branco 1 mês		222,8

#### A.1.4 Série 4: concentração inicial 2000 mg/L e tempo máximo de contato de 2 meses

##### Cádmio

Tabela A.9. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 4 de cádmio.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Cd-224	30 min	20,0038	2007,4
Cd-225	30 min	20,0043	1989,4
Cd-226	30 min	20,0037	2021,8
Cd-227	2 h	19,9995	1873,8
Cd-228	2 h	19,9974	1621,7
Cd-229	2 h	20,0030	1990,7
Cd-230	4 h	20,0033	1859,8
Cd-231	4 h	20,0011	1794,6
Cd-232	4 h	20,0034	1842,7
Cd-233	8 h	19,9963	1804,5
Cd-234	8 h	20,0020	1798,4
Cd-235	8 h	19,9980	1815,2
Cd-236	24 h	19,9960	1764,4
Cd-237	24 h	19,9977	1893,6
Cd-238	24 h	20,0010	1913,8
Cd-239	3 dias	20,0024	1566,6
Cd-240	3 dias	20,0038	1678,8
Cd-241	3 dias	20,0021	1595,2
Cd-242	1 semana	20,0042	1601,4
Cd-243	1 semana	20,0043	1512,4
Cd-244	1 semana	20,0019	1572,0
Cd-245	2 semanas	19,9993	1453,8
Cd-246	2 semanas	20,0037	1457,2
Cd-247	2 semanas	19,9968	1451,6
Cd-248	1 mês	19,9993	1432,0
Cd-249	1 mês	19,9970	1474,8
Cd-250	1 mês	19,9967	1451,6
Cd-251	2 meses	20,0041	1444,0
Cd-252	2 meses	20,0009	1441,2
Cd-253	2 meses	20,0042	1409,2
Cd-254	Controle 2 meses		2379,3
Cd-255	Controle 2 meses		2163,8
Cd-256	Controle 1 mês		2004,1
Cd-257	Controle 1 mês		2198,3
Cd-258	Controle 2 semanas, 1 semana, 4 horas		1975,0
Cd-259	Controle 2 semanas, 1 semana, 4 horas		2025,3
Cd-260	Controle 2 h, 8h, 3 dias		1955,9
Cd-261	Controle 2 h, 8h, 3 dias		2029,2
Cd-262	Controle 30 min, 24 h		2117,8
Cd-263	Controle 30 min, 24 h		2192,8

Chumbo

Tabela A.10. Resultados dos ensaios tipo Batch para a série 4 de chumbo.

Amostra	Tempo de contato	Massa de solo seco (g)	Concentração final (mg/L)
Pb-224	30 min	20,0021	1607,8
Pb-225	30 min	20,0001	1706,2
Pb-226	30 min	20,0001	1755,6
Pb-227	2 h	19,9974	1640,9
Pb-228	2 h	20,0038	1682,7
Pb-229	2 h	20,0036	1624,0
Pb-230	4 h	19,9955	1558,2
Pb-231	4 h	20,0030	1602,6
Pb-232	4 h	19,9994	1616,8
Pb-233	8 h	20,0033	1598,6
Pb-234	8 h	20,0014	1449,4
Pb-235	8 h	19,9982	1481,6
Pb-236	24 h	19,9991	1332,2
Pb-237	24 h	19,9952	1320,2
Pb-238	24 h	19,9994	1295,0
Pb-239	3 dias	20,0007	981,0
Pb-240	3 dias	20,0039	1005,6
Pb-241	3 dias	20,0025	1007,8
Pb-242	1 semana	20,0034	683,8
Pb-243	1 semana	20,0039	715,6
Pb-244	1 semana	20,0027	698,4
Pb-245	2 semanas	20,0040	555,2
Pb-246	2 semanas	20,0016	465,8
Pb-247	2 semanas	19,9968	502,4
Pb-248	1 mês	20,0000	396,4
Pb-249	1 mês	20,0010	442,6
Pb-250	1 mês	20,0047	445,6
Pb-251	2 meses	20,0016	404,5
Pb-252	2 meses	20,0042	409,8
Pb-253	2 meses	19,9964	416,7
Pb-254	Controle 2 meses		2029,7
Pb-255	Controle 2 meses		2030,4
Pb-256	Controle 1 mês		2069,8
Pb-257	Controle 1 mês		2014,8
Pb-258	Controle 2 semanas, 1 semana, 4 horas		1994,8
Pb-259	Controle 2 semanas, 1 semana, 4 horas		1938,6
Pb-260	Controle 2 h, 8h, 3 dias		1882,5
Pb-261	Controle 2 h, 8h, 3 dias		1881,7
Pb-262	Controle 30 min, 24 h		1941,0
Pb-263	Controle 30 min, 24 h		1857,2



## A.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIGESTÃO E EXTRAÇÃO QUÍMICA

### A.2.1 Extração química

Tabela A.11. Resultados da extração química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.

Amostra	Nome	Concentração final (mg/L)	Massa metal para 15 mL e 1,0 g de solo seco (mg)	Massa metal para 20 g de solo seco (mg)
30 min	Cd-224	73,66	1,105	22,098
	Cd-225	81,14	1,217	24,342
	Cd-226	95,02	1,425	28,506
24 h	Cd-236	138,95	2,084	41,685
	Cd-237	133,93	2,009	40,179
	Cd-238	125,94	1,889	37,782
1 mês	Cd-248	205,63	3,084	61,689
	Cd-249	222,62	3,339	66,786
	Cd-250	222,74	3,341	66,822
Branco	B1	0	0	
	B2	0	0	

Tabela A.12. Resultados da extração química para as amostras de chumbo com concentração inicial de 2000 mg/L.

Amostra	Nome	Concentração final (mg/L)	Massa metal para 15 mL e 1,0 g de solo seco (mg)	Massa metal para 20 g de solo seco (mg)
30 min	Pb-224	13,03	0,195	3,909
	Pb-225	21,61	0,324	6,483
	Pb-226	31,87	0,478	9,561
24 h	Pb-236	51,08	0,766	15,324
	Pb-237	52,49	0,787	15,747
	Pb-238	57,64	0,865	17,292
1 mês	Pb-248	153,52	2,303	46,056
	Pb-249	169,41	2,541	50,823
	Pb-250	164,82	2,472	49,446
Branco	B1	0	0	
	B2	0	0	

### A.2.2 Digestão química

Tabela A.13. Resultados da digestão química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.

Amostra	Nome	Concentração (mg/L)	Massa metal para 50 mL e 0,5 g de solo seco (mg)	Massa metal para 20 g de solo seco (mg)
30 min	Cd-224	13,41	0,671	26,82
	Cd-225	12,84	0,642	25,68
	Cd-226	13,66	0,683	27,32
24 h	Cd-236	22,75	1,138	45,50
	Cd-237	18,92	0,946	37,84
	Cd-238	19,57	0,979	39,14
1 mês	Cd-248	33,88	1,694	67,76
	Cd-249	34,48	1,724	68,96
	Cd-250	32,90	1,645	65,8
Branco	B30min	0		
	B24h	0		
	B1mes	0		
	R30min	0,327	0,016	0,654
Referencia	R24h	0,337	0,017	0,674
	R1mes	0,342	0,017	0,684

Tabela A.14. Resultados da digestão química para as amostras de cádmio com concentração inicial de 2000 mg/L.

Amostra	Nome	Concentração (mg/L)	Massa metal para 50 mL e 0,5 g de solo seco (mg)	Massa metal para 20 g de solo seco (mg)
30 min	Pb-224	18,41	0,921	36,82
	Pb-224	21,66	1,083	43,32
	Pb-226	21,68	1,084	43,36
24 h	Pb-236	36,42	1,821	72,80
	Pb-237	35,01	1,752	70,01
	Pb-238	35,43	1,771	70,80
1 mês	Pb-248	70,37	3,519	140,74
	Pb-249	73,92	3,696	147,84
	Pb-250	72,61	3,630	145,20
Branco	B30min	0	0	
	B24h	0	0	
	B1mes	0	0	
	R30min	11,05	0,553	22,106
Referencia	R24h	11,30	0,565	22,602
	R1mes	11,53	0,576	23,056

Tabela A.15. Resumo dos resultados dos ensaios de extração e digestão química das amostras com concentração inicial de 2000 mg/L.

Amostra	Nome	Massa metal adsorvida pelo solo (mg)	Massa metal adsorvida não especificamente (mg)	Massa metal adsorvida especificamente (mg)	Porcentagem adsorção não específica (%)	Porcentagem adsorção específica (%)
30 min	Cd-224	26,8	22,1	4,7	82	18
	Cd-225	25,7	24,3	1,3	95	5
	Cd-226	27,3	28,5	-1,2	100	0
	Pb-224	36,8	3,9	32,9	11	89
	Pb-225	43,3	6,5	36,8	15	85
	Pb-226	43,4	9,6	33,8	22	78
24 h	Cd-236	45,5	41,7	3,8	92	8
	Cd-237	37,8	40,2	-2,3	100	0
	Cd-238	39,1	37,8	1,4	97	3
	Pb-236	72,8	15,3	57,5	21	79
	Pb-237	70,0	15,7	54,3	22	78
	Pb-238	70,8	17,3	53,5	24	76
1 mês	Cd-248	67,8	61,7	6,1	91	9
	Cd-249	69,0	66,8	2,2	97	3
	Cd-250	65,8	66,8	-1,0	100	0
	Pb-248	140,7	46,1	94,7	33	67
	Pb-249	147,8	50,8	97,0	34	66
	Pb-250	145,2	49,4	95,8	34	66

### A.3 MECANISMOS QUE CONTROLAM NA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA ADSORÇÃO DE LONGA DURAÇÃO

Figura A.1. Aplicação do modelo intrapartícula para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo.

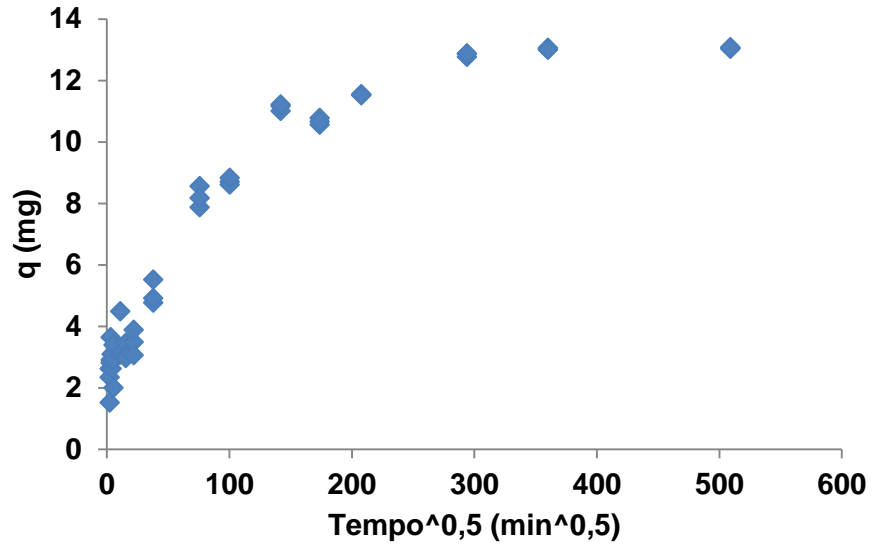


Figura A.2. Aplicação do modelo de Reichenberg para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo.

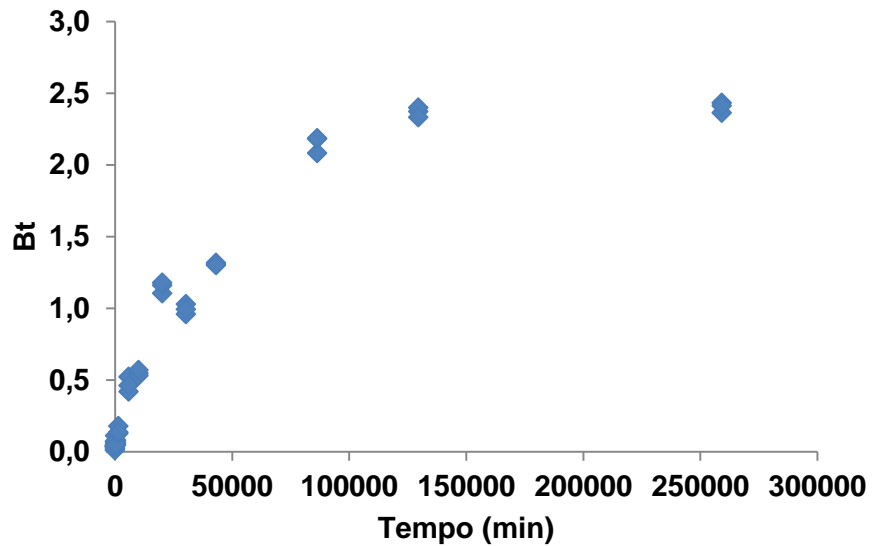


Figura A.3. Aplicação do modelo de Mckay para longa duração nos dados de adsorção de cádmio no Latossolo Roxo.

