

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA**

LIANA CAROLINA CARVALHO ROCHA

**ASPECTOS GEOTÉCNICOS E FÍSICO-QUÍMICOS EM BARREIRAS
REATIVAS PERMEÁVEIS: ESTUDOS LABORATORIAIS**

**São Carlos
2019**

LIANA CAROLINA CARVALHO ROCHA

ASPECTOS GEOTÉCNICOS E FÍSICO-QUÍMICOS EM BARREIRAS
REATIVAS PERMEÁVEIS: ESTUDOS LABORATORIAIS

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São Paulo,
como requisito para a obtenção do Título de
Mestre em Geotecnia

Orientador: Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

R672a Rocha, Liana Carolina Carvalho
Aspectos geotécnicos e físico-químicos em barreiras reativas permeáveis : estudos laboratoriais / Liana Carolina Carvalho Rocha; orientador Lázaro Valentin Zuquette. -- São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Geotecnia -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Zeólita. 2. Clinoptilolita. 3. Barreiras reativas permeáveis. 4. Remediação de água subterrânea. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **LIANA CAROLINA CARVALHO ROCHA.**

Título da dissertação: "Aspectos geotécnicos e físico-químicos em barreiras reativas permeáveis: estudo laboratoriais".

Data da defesa: 26/03/2019.

Comissão Julgadora:

Prof. Titular **Lázaro Valentin Zuquette**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Dra. **Janaina Barrios Palma**
(Arcadis Hidro Ambiente S.A.)

Profa. Dra. **Katia Vanessa Bicalho**
(Universidade Federal do Espírito Santo/UFES)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Profa. Associada **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Resultado:

APROVADA

APROVADA

APROVADO

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele nada seria possível.

À minha família, pelo apoio e incentivo, que mesmo de longe, estavam sempre presentes acompanhando.

À FAPESP- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro concedido.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette pela orientação, amizade, paciência e sugestões durante a elaboração deste trabalho.

À Prof. Dr. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues pela disponibilidade, ajuda e atenção sempre que precisei.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia, Oscar, José Luiz, Herivelto, Décio, Maristela, Álvaro, Cléver e Neiva pelos auxílios prestados a este trabalho e inesgotável boa vontade de ajudar. E em especial ao “Seu” Antônio pela grande contribuição e ensinamentos que contribuíram para este trabalho.

Ao Prof. Edenir Rodrigues Pereira Filho do Grupo de Análise Instrumental Aplicada da UFSCar por ter cedido o laboratório para realização do LIBS. E à Jeyne Castro pela ajuda e auxílio prestado.

A todos os colegas do Departamento da Geotecnia, que contribuíram imensamente nesse período em São Carlos. Em especial a Fabianne Ferrer, Fernanda Reis, Iviny Barros, Déborah Perotti, Nathalia Marques, Thaísa Kelles e Camila Amorim, por todo o apoio, alegria e aflições compartilhadas durante todo o curso.

Ao cafézinho e ao chocolate que sempre me deram a energia necessária para render mais um pouco.

Muito obrigada!

EPÍGRAFE

O conhecimento nos faz responsáveis.

Che Guevara

RESUMO

ROCHA, L.C.C. **Aspectos geotécnicos e físico-químicos em barreiras reativas permeáveis**: estudos laboratoriais. 2019. 252 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Esta pesquisa apresenta um estudo laboratorial sobre a aplicação de zeólitas da espécie clinoptilolita como reator em barreiras reativas permeáveis (BRPs). A metodologia experimental consistiu, primeiramente, na caracterização física, química, mineralógica e físico-química desse mineral em três faixas granulométricas distintas, que em seguida, foi avaliado quanto às suas características geotécnicas, hidráulicas, capacidade de adsorção para os elementos K^+ , Zn^{2+} e Cl^- e regeneração, por meio de ensaios de batch test, cinéticos, de condutividade hidráulica, percolação de solução contaminante e flushing. Os resultados obtidos foram integrados para determinação do arranjo mais apropriado para esse tipo de barreira, como também, para obtenção dos parâmetros de transporte de contaminantes e de sorção na zeólita. Para ajuste das isotermas de adsorção foram utilizados os modelos Linear, de Freundlich e Langmuir. Os dados obtidos por meio dos estudos cinéticos foram ajustados conforme os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para ambos os casos, os modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem foram os que melhor representaram o processo de adsorção da clinoptilolita ($r^2 > 0,99$). Os resultados indicam que a zeólita clinoptilolita apresenta elevada capacidade de adsorção para os íons analisados, exibindo a seguinte ordem de seletividade: $K^+ > Zn^{2+}$. Por outro lado, a eficiência de lavagem do material se revelou muito baixa, indicando que o material é apropriado para sistemas de BRPs com reatores trocáveis. De uma forma geral, o material analisado apresenta potencial satisfatório para o uso em barreiras reativas permeáveis na remediação de águas subterrâneas contaminadas.

Palavras-chave: Zeólita. Clinoptilolita. Barreiras reativas permeáveis. Remediação de água subterrânea.

ABSTRACT

ROCHA, L. C. C. **Geotechnical and physical-chemical aspects in permeable reactive barriers**: laboratory studies. 2019. 252 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

This research presents a laboratory study on the application of clinoptilolite zeolite specie as the reactor in permeable reactive barriers (PRBs). The experimental methodology consisted firstly in the physical, chemical, mineralogical and physical-chemical characterization of this mineral in three distinct grain sizes, which were then evaluated for their geotechnical, hydraulic, adsorption capacity of K^+ , Zn^{2+} and Cl^- and regeneration features, through experiments as batch test, kinetic, hydraulic conductivity, contaminant solution percolation and flushing. The results obtained were integrated to determine the most appropriate arrangement for this type of barrier, as well as to obtain the contaminant transport and sorption parameters through zeolite. To adjust the adsorption isotherms, Linear, Freundlich and Langmuir models were used. The data obtained through the kinetic studies were adjusted according to the pseudo-first-order, pseudo-second order and Elovich models. In both cases, the Langmuir and pseudo-second order models were the ones that best represented the adsorption process of clinoptilolite ($r^2 > 0.99$). The results indicated that the zeolite clinoptilolite presents high adsorption capacity for the analyzed ions, showing the following order of selectivity: $K^+ > Zn^{2+}$. On the other hand, the washing efficiency of the material has proved to be very low, indicating that the material is suitable for PRB systems with exchangeable reactors. In general, the analyzed material presents satisfactory potential for use in permeable reactive barriers in the remediation of contaminated groundwater.

Keywords: Zeolite. Clinoptilolite. Permeable reactive barriers. Groundwater remediation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4-1 - Zona não saturada e saturada.....	13
Figura 4-2- Esquema típico e possíveis causas da dispersão hidrodinâmica	17
Figura 4-3 - Fatores que afetam o mecanismo de dispersão mecânica	22
Figura 4-4 - Gráfico de D_h/D_0 versus P_e	24
Figura 4-5 - Curva característica do transporte de contaminantes com ou sem retardamento .	27
Figura 4-6 - Diferença entre os métodos de obtenção do fator de retardamento, para $R_d=H$ e $R_d=Vv$ quando $C/C_0=0,5$	29
Figura 4-7. Tipos de isotermas de adsorção	35
Figura 4-8. Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação qualitativa de Giles et al. (1960)	36
Figura 4-9 - Modelo de isoterma linear	37
Figura 4-10. Modelo de isoterma de Freundlich (a) e linearização do modelo (b)	38
Figura 4-11 - Modelo de isoterma de Langmuir (a) e linearização do modelo (b)	40
Figura 4-12 – Métodos de remediação implantados no Estado de São Paulo até novembro de 2007	46
Figura 4-13 - Configuração típica de uma barreira reativa permeável.....	47
Figura 4-14 – Modelo de barreira reativa permeável desenvolvida pelo ETI.....	49
Figura 4-15. Modelo de barreira reativa GeoSiphonTM.....	49
Figura 4-16 - Etapas de um projeto de Barreira Reativa Permeável (BRP).....	54
Figura 4-17 - Tipos de curvas de breakthrough.....	66
Figura 5-1 – Fluxograma da pesquisa	69
Figura 5-2 - Amostras de zeólitas utilizadas na pesquisa.....	72
Figura 5-3 - Ensaio de granulometria (peneiramento).....	74
Figura 5-4 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de ATD e ATG, respectivamente	77
Figura 5-5 - Etapas do ensaio de capacidade de adsorção: a) 20 g de zeólita (0,4 – 1,0 mm) dispostas dentro do béquer b) adiciona-se 100 mL de solução de K^+ 200 mg/L.....	82
Figura 5-6 - pHmetro Digimed utilizado para as leituras de pH	84
Figura 5-7 - Condutivímetro ANALYSER utilizado para determinação da CE	85
Figura 5-8 - Montagem das colunas	89
Figura 5-9 - Tubulações utilizadas no ensaio de coluna.....	89
Figura 5-10 - Ligações para passagem de contaminantes nas colunas.....	94
Figura 6-1 - Curvas granulométricas obtidas para as amostras da faixa de (a) 1,0 -3,0 mm; (b) 1,0-2,0 mm; (c) 0,4-1,0 mm	98
Figura 6-2 - Difratoograma obtido da lâmina sem tratamento através da técnica de DRX	100
Figura 6-3 - Difratoograma obtido da lâmina com tratamento térmico	101
Figura 6-4 - Difratoograma obtido da lâmina com tratamento de etileno-glicol.....	101
Figura 6-5 - Termograma da amostra de zeólita obtido através da análise de ATD	103
Figura 6-6 - Termograma obtido para a amostra de zeólita quando submetida a análise de ATG.....	103
Figura 6-7 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita analisada com ampliação de 38 vezes	106
Figura 6-8 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação de 65 vezes.....	106
Figura 6-9 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação de 500 vezes e identificação das áreas escolhidas para determinação da composição química	107
Figura 6-10 - Diagrama espectral da área 1 destacada	107
Figura 6-11 - Diagrama espectral da área 2 destacada	108
Figura 6-12 - Diagrama espectral da área 3 destacada	108

Figura 6-13 - Curva obtida do ensaio de capacidade de adsorção de zeólitas pelos íons K^+ e Zn^{2+}	111
Figura 6-14 - Curvas de capacidade de adsorção de potássio por partículas de zeólitas de diferentes faixas granulométricas	113
Figura 6-15 - Curvas de capacidade de adsorção de zinco pelas zeólitas nas três faixas granulométricas estudadas.....	113
Figura 6-16 - Resultado da análise de zeólita por espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS).....	116
Figura 6-17. Influência do tempo na capacidade de adsorção do K^+ pela zeólita estudada... 118	118
Figura 6-18. Isoterma de adsorção do K^+ para a zeólita clinoptilolita.	119
Figura 6-19. Isoterma linear obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ C$).....	120
Figura 6-20. Isoterma de Freundlich obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ C$)	121
Figura 6-21. Isoterma de Langmuir obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ C$)	121
Figura 6-22. Carregamento apresentado pela zeólita clinoptilolita em função do tempo de contato para as soluções de K^+ em diferentes concentrações á temperatura de $21 \pm 2^\circ C$, agitação de 140 min^{-1} , $pH \cong 5,5$	125
Figura 6-23. Ajuste dos dados de carregamento da zeólita clinoptilolita pelo modelo de pseudo-segunda ordem	127
Figura 6-24. <i>Breakthrough curve</i> em função do volume percolado (V_p) para o Cl^-	131
Figura 6-25. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo para o Cl^-	131
Figura 6-26. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 1.....	134
Figura 6-27. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 1.....	135
Figura 6-28. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 1	136
Figura 6-29. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 1	137
Figura 6-30. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 2.....	138
Figura 6-31. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 2.....	139
Figura 6-32. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 2	140
Figura 6-33. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 2	141
Figura 6-34. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 3.....	142
Figura 6-35. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 3.....	143
Figura 6-36. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 3	144
Figura 6-37. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 3	145
Figura 6-38. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 4.....	146

Figura 6-39. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 4.....	147
Figura 6-40. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 4	148
Figura 6-41. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 4	149
Figura 6-42. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 5.....	150
Figura 6-43. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 5.....	151
Figura 6-44. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 5	152
Figura 6-45. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 5	153
Figura 6-46. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 6.....	154
Figura 6-47. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 6.....	155
Figura 6-48. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 6	156
Figura 6-49. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 6	157
Figura 6-50. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 7.....	158
Figura 6-51. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 7.....	159
Figura 6-52. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 7	160
Figura 6-53. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 7	161
Figura 6-54. <i>Breakthrough curve</i> em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 3000 mg/L no ciclo 8.....	162
Figura 6-55. <i>Breakthrough curve</i> em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 3000 mg/L no ciclo 8.....	163
Figura 6-56. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 8	164
Figura 6-57. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 8	165
Figura 6-58. <i>Breakthrough curves</i> (C/C_0) em função de V_p em relação ao K^+ para todos os ciclos realizados na coluna 2	166
Figura 6-59. <i>Breakthrough curves</i> (C/C_0) em função do tempo em relação ao K^+ para todos os ciclos realizados na coluna 2	167
Figura 6-60. Curvas de concentração relativa em função de V_p obtidas na etapa de percolação de solução K^+ 1500 mg/L para os diferentes ciclos.....	175
Figura 6-61. Curvas de concentração relativa em função do V_p obtidas nas etapas de flushing para os diferentes ciclos.....	176
Figura 6-62. Valores de temperatura ($^{\circ}C$) durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1	180
Figura 6-63. Valores de pH durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1	180

Figura 6-64. Valores de condutividade elétrica (CE) durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1	181
Figura 6-65. Valores de temperatura (°C) durante o flushing no ciclo 1.....	183
Figura 6-66. Valores de pH durante o flushing no ciclo 1	184
Figura 6-67. Valores de condutividade elétrica (CE) durante o flushing no ciclo 1	185
Figura 6-68. Valores de condutividade hidráulica durante o flushing no ciclo 1.....	185
Figura 6-69. Curva de concentração relativa versus tempo obtida da reação da zeólita com solução de K ⁺ 1500 mg/L	189
Figura 6-70. Curva de concentração relativa versus tempo obtida da reação da zeólita com água destilada	190

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1. Coeficientes de autodifusão de alguns íons na condição diluição infinita em água	20
Tabela 4-2. Valores de referência do Fator de separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção	41
Tabela 4-3 – Principais características das técnicas de remediação pump-and-treat e BRP....	50
Tabela 5-1- Parâmetros para interpretação dos difratogramas de raios X para zeólitas.....	76
Tabela 5-2. Propriedades físicas das colunas montadas	91
Tabela 6-1. Valores médios e desvio padrão da composição química das amostras de zeólita avaliadas por meio da técnica de Fluorescência de raios X	104
Tabela 6-2. Razão Si/Al encontrada na literatura para zeólita da espécie clinoptilolita proveniente de diferentes regiões	104
Tabela 6-3. Valores de CTC externa determinados através do ensaio de adsorção de azul de metileno para as diferentes faixas granulométricas	110
Tabela 6-4. Valores do raio iônico, raio hidratado e da energia livre de hidratação do K^+ e do Zn^{2+}	112
Tabela 6-5. Propriedades físico-químicas das amostras de zeólita avaliadas.....	116
Tabela 6-6. Parâmetros das isotermas de adsorção do K^+ para a zeólita clinoptilolita	122
Tabela 6-7. Comportamento da temperatura e condutividade elétrica no batch test para o K^+ . Temperatura de $21^\circ C (\pm 2^\circ C)$ e $pH \cong 5,5$	124
Tabela 6-8. Constantes obtidas dos modelos cinéticos e ajustes para o processo de adsorção de potássio na zeólita clinoptilolita á temperatura de $21 \pm 2^\circ C$, agitação de 140 min^{-1} , $pH \cong 5,5$	126
Tabela 6-9. Características das colunas submetidas a ensaios de percolação de solução contaminante.....	130
Tabela 6-10. Dados relativos às curvas obtidas pela passagem de solução contaminante de K^+ em zeólita clinoptilolita em cada ciclo realizado.....	169
Tabela 6-11. Dados relativos à concentração de K^+ na etapa de flushing referentes a cada ciclo realizado.....	169
Tabela 6-12 – Valores do número de Peclet e dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica	187
Tabela 6-13 – Valores do fator de retardamento e do coeficiente de distribuição obtidos segundo a curva de concentração relativa e de forma analítica, respectivamente.....	188
Tabela 6-14. Resumo dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica, dispersão mecânica e de dispersividade	189
Tabela 6-15. Resultados das análises de fluorescência de raios-X das amostras de zeólita antes e depois da percolação da solução de íons K^+	191
Tabela 7-1. Resumo das principais conclusões obtidas nessa pesquisa.	193

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD- Análise térmica diferencial

ATG - Análise térmica gravimétrica

BRP – Barreira reativa permeável

CTC – capacidade de troca catiônica

CE – condutividade elétrica

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CNPS- Centro Nacional de Pesquisa de Solo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DKS – difusão, convecção e sorção

DRX – difração de raios X

EMPRABA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETI - Environmental Technology Institute

FRX – Fluorescência de raios X

LIBS - Espectroscopia de plasma gerado por laser

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MEV-EDS - microscópio eletrônico de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X

NABR- Níveis Aceitáveis Baseados em Risco

NBR – Normas Brasileiras

SF – fator de segurança considerada para as incertezas nas reações cinéticas e fluxo de águas subterrâneas;

USEPA – United States Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

- k - Advecção
- D_h - Dispersão hidrodinâmica
- D_m - Dispersão mecânica
- D_e - Difusão molecular
- q - Velocidade de Darcy
- n_e - Porosidade efetiva
- R_e - Número de Reynolds
- F_x - Fluxo unidimensional de solutos
- D_l - Dispersão longitudinal
- D_t - Dispersão transversal
- α - Coeficiente de dispersividade
- τ - Coeficiente de tortuosidade
- D^0 - Coeficiente de difusão na solução livre
- D_0 - Coeficiente de difusão iônica ou molecular no meio poroso
- W - Coeficiente de tortuosidade
- v_a - Velocidade média de advecção
- P_e - Número de Peclet
- d - Diâmetro médios dos grãos
- d_{50} - Valor de diâmetro correspondente a 50% da curva granulométrica
- d_{10} - Valor de diâmetro correspondente a 10% da curva granulométrica
- R_d - Fator de retardamento
- K_d - Coeficiente de partição ou distribuição
- ρ - Massa específica aparente seca do solo
- ρ_s - Massa específica dos sólidos
- ρ_d - Massa específica aparente seca do solo
- n - Porosidade
- °C - Graus Celsius
- pH - Potencial hidrogeniônico
- ppm - Partes por milhão
- C_0 - Concentração inicial
- C_e - Concentração no efluente

C_r - Concentração residente

b - Umidade volumétrica para solos não saturados

S - Massa de soluto sorvida por unidade de massa

V - Volume da solução

M - Massa de solo seca

K_f - Capacidade de adsorção máxima do adsorvente

N - Constante relacionada à declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio

N_F - Coeficiente exponencial de Freundlich

α - Constante de adsorção relacionada com a energia de ligação

β - Quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo

R_L - Parâmetro de equilíbrio

q_e - Concentração de metal de adsorvente no equilíbrio

q_t - Concentração de metal de adsorvente no tempo t

t - Tempo

k_1 - Constante da taxa de pseudo-primeira ordem

k_2 - Constante da taxa de pseudo-segunda ordem

N_{Al} - Número de átomos de alumínio por célula unitária de zeólita;

N_{Av} - Número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}/\text{mol}$)

V_c - volume da unitária

V_v - Volume de vazios

V_p - Volume percolado

L - Comprimento

erfc - Função erro complementar

D^* - Coeficiente de difusão efetivo

k - Condutividade hidráulica

λ - Comprimento de onda dos raios X incidente

θ - ângulo de difração

CTC_T - Capacidade de troca catiônica total

CTC_e - Capacidade de troca catiônica externa

k_{20} - Condutividade hidráulica a 20°C

k_T - Condutividade hidráulica a temperatura mensurada em $^\circ\text{C}$

μ_{20} - Viscosidade da água a 20°C

μ_T - Viscosidade da água a T em $^\circ\text{C}$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. GERAIS	3
2.2. ESPECÍFICOS	3
3. JUSTIFICATIVA	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1. CONTAMINANTES INORGÂNICOS – METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	7
4.1.1. Zinco	9
4.1.2. Potássio.....	11
4.1.3. Cloro	11
4.2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	12
4.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO	13
4.3.1. Advecção	15
4.3.2. Dispersão Hidrodinâmica (D_h).....	16
4.4. INTERAÇÃO ENTRE CONTAMINANTES E MEIO POROSO.....	25
4.4.1. Fator de retardamento.....	26
4.4.2. Fatores de retardamento	30
4.5. BATCH TEST	33
4.5.1. Isotermas de Adsorção.....	34
4.5.2. Isoterma linear	36
4.5.3. Isoterma de Freundlich.....	37
4.5.4. Isoterma de Langmuir	39
4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	41
4.6.1. Equação de Pseudo-Primeira Ordem.....	42
4.6.2. Equação de Pseudo-Segunda Ordem	43
4.6.3. Equação de Elovich	44
4.7. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	44

4.8.	BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRPs)	47
4.8.1.	Mecanismos associados à BRP	51
4.8.2.	Projeto de Barreira Reativa Permeável (BRP).....	53
4.8.3.	Dimensionamento de uma BRP	55
4.8.4.	Mecanismos de remoção dos contaminantes	56
4.8.5.	Materiais reativos em barreiras reativas	57
4.9.	ZEÓLITAS	58
4.9.1.	Características Gerais.....	58
4.9.2.	Tipos de Zeólitas.....	59
4.9.3.	Propriedades Físico-Químicas	61
4.9.4.	Zeólitas na Remoção de Metais Potencialmente Tóxicos	63
4.9.5.	Aplicação de Zeólitas em Sistemas de Barreiras Reativas Permeáveis	64
4.10.	ENSAIO DE COLUNA	65
5.	MATERIAS E MÉTODOS	69
5.1.	FLUXOGRAMA DA PESQUISA	69
5.2.	MATERIAIS	70
5.3.	MÉTODOS	71
5.3.1.	Preparação das amostras.....	72
5.3.2.	Caracterização física	73
5.3.3.	Caracterização mineralógica.....	75
5.3.4.	Caracterização química	78
5.3.5.	Caracterização físico-química	83
5.3.6.	<i>Batch test</i>	85
5.3.7.	Estudos cinéticos.....	87
5.3.8.	Ensaio geotécnicos	88
5.4.	TRATAMENTO DOS DADOS	97
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98

6.1.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL REATIVO (Zeólita)	98
6.1.1.	Caracterização física	98
6.1.2.	Caracterização mineralógica.....	99
6.1.3.	Caracterização química	104
6.1.4.	Caracterização físico-química.....	116
6.2.	ESTUDO DE EQUILÍBRIO: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	117
6.3.	APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	124
6.4.	ENSAIOS geotécnicos	128
6.4.1.	Ensaio de condutividade hidráulica saturada	128
6.4.2.	Ensaio de percolação de contaminantes	129
6.5.	determinação dos parâmetros de transporte de contaminantes	186
6.5.1.	Número de Peclet e dispersão hidrodinâmica	186
6.5.2.	Coefficiente de distribuição e fator de retardamento.....	187
6.5.3.	Coefficiente de dispersão mecânica e dispersividade	188
6.6.	EFICIÊNCIA DE LAVAGEM	189
6.7.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA APÓS PERCOLAÇÃO.....	191
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	193
	REFERÊNCIAS	197

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade e o crescimento das atividades humanas e industriais surge a preocupação da prática dessas atividades afetarem a qualidade dos recursos naturais, em especial das águas subterrâneas, que é a responsável pelo abastecimento de 96% da população mundial e pela manutenção dos canais de drenagem permanentes.

Apesar de este recurso natural representar tamanha importância, é cada vez mais comum a detecção de substâncias contaminantes na água subterrânea. Isto é constatado por meio dados divulgados no Painel de Qualidade Ambiental da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016), que indica que eventualmente tem-se detectado substâncias de chumbo, cobre e cromo nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo, além da presença de bário, selênio e vanádio em concentrações acima do nível aceitável, o que requer tratamentos mais complexos e de maior custo.

Neste contexto, surge a necessidade de tratar fontes poluidoras, tanto no solo, que na maioria das vezes é a fonte de origem, como na água subterrânea. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para a remediação de áreas contaminadas.

Dessa forma, surgiu no início de 1990 a tecnologia das Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs), desenvolvida pela Universidade de Waterloo no Canadá. Em 1991, foi instalada a primeira BRP em escala piloto, para o tratamento de uma pluma de solventes clorados em Borden, Ontário. E em 1994, instalou-se a primeira barreira reativa em escala comercial em Sunnyvale, Califórnia, também para o tratamento de clorados.

Considerada uma técnica promissora no tratamento passivo de contaminantes presentes na água subterrânea, essas barreiras devem ser construídas perpendicularmente as plumas de contaminação, direcionando o fluxo, de maneira que a água contaminada possa mover-se ao longo da barreira e interagir com o material reativo, promovendo ações que removam e/ou atenuem os contaminantes presentes a níveis aceitáveis pela legislação vigente.

Projetos de barreiras reativas permeáveis, assim como a maioria das técnicas de remediação, são constituídos por várias etapas. Uma das etapas principais é a determinação do material reativo que será utilizado na célula da barreira. É necessário que este material seja reativo o suficiente para que as reações físico-químicas adsorvam o contaminante durante um tempo de residência economicamente viável. Esse material deve, ainda, apresentar algumas características, tais como, boa estabilidade química e física, condutividade hidráulica

compatível com o meio, compatibilidade ambiental, viabilidade e baixo custo, que tornem o seu uso vantajoso (GAVASKAR et al., 2000).

Dentre os materiais que apresentam potencial para essa aplicação, as zeólitas, formam um grupo que vem sendo alvo de pesquisas, especialmente as da espécie Clinoptilolita (WOINARSKI et al., 2006). A sua elevada capacidade de troca catiônica e o alto poder de adsorção habilitam as zeólitas, dentre outras utilidades, para a recuperação de áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos (MONTE; RESENDE, 2005). Além do mais, zeólitas são abundantes na natureza e possuem baixo custo, se comparado a outros materiais comumente utilizados em barreiras reativas permeáveis.

Portanto, o desenvolvimento de estudos para avaliação da viabilidade do uso de zeólita em sistemas de barreiras reativas permeáveis torna-se relevante. Pois, além de ser uma técnica totalmente *in situ*, utilizará zeólita natural, um material de baixo valor econômico, como material reativo, e que poderá ser altamente eficaz na remediação de águas contaminadas.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

Este trabalho tem por objetivo o estudo das características física, química e mineralógica e das propriedades geotécnicas e hidráulicas de uma espécie de zeólita natural cubana, para ser aplicada como meio reativo em barreira reativa permeável, na remediação de águas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

2.2. ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- a) Caracterizar as propriedades física, química e mineralógica da zeólita;
- b) Determinar as propriedades índices e geotécnicas para barreiras reativas permeáveis;
- c) Avaliar, por meio de ensaios de capacidade de adsorção e batch test, a capacidade de adsorção dos íons K^+ e Zn^{2+} pela zeólita;
- d) Determinar, através de ensaios de coluna de carga constante, a capacidade total de remoção e o tempo de saturação da zeólita pelo potássio em solução;
- e) Determinar e analisar os parâmetros de transporte de solutos através da barreira,
- f) Avaliar a eficiência da zeólita na remoção e atenuação de contaminantes em solução para aplicação em sistemas de barreiras reativas permeáveis (BRPs).

3. JUSTIFICATIVA

A água subterrânea é a responsável pelo abastecimento de água potável à grande parte da população mundial. Porém, com o desenvolvimento acelerado, e por muitas vezes, mal planejado, as atividades humanas estão cada vez mais oferecendo risco à qualidade deste recurso natural.

Ao realizar um breve levantamento de metodologias para remediação/tratamento da água subterrânea constatou-se a existência de diversos deles, entretanto, observou-se também, o quão elevado são os níveis de limitações relacionados a cada um, principalmente no que diz respeito ao modo de tratamento (*in situ* ou *ex situ*), tempo de duração, custos envolvidos, entre outros.

Os poluentes quando lançados no solo, que é o meio receptor, atravessam pelos seus poros até que atinjam o lençol freático, contaminando a água subterrânea. A água, por ser um meio natural, apresenta diversos parâmetros que se alteram de acordo com as condições a que está submetida e com os elementos químicos em contato, tais como: condutividade elétrica, pH, composição química, dentre outros.

Logo, observa-se que o estudo de métodos de remediação para água subterrânea contaminada é de grande importância. Nesse contexto, surgiu a técnica de barreira reativa permeável, que consiste de um método passivo, *in situ*, e que necessita apenas da introdução de um material reativo no meio.

Dessa maneira, verifica-se a importância deste estudo e desenvolvimento do tema proposto para a dissertação da discente: “Aspectos geotécnicos e físico-químicos em barreiras reativas permeáveis: estudos laboratoriais”, onde se busca caracterizar uma espécie de zeólita natural para aplicação como meio reativo em barreiras reativas permeáveis.

Visto que zeólitas são largamente encontradas na natureza e possui baixo valor econômico, seu uso torna-se atrativo. Além do mais, o sistema de barreiras reativas permeáveis é uma tecnologia promissora, que pode ser aplicada em plumas contaminadas situadas em até 20 metros de profundidade. Esta técnica consiste na inserção do material reativo no subsolo, possibilitando a remoção de múltiplos contaminantes, sem a necessidade de bombeamento de água para a superfície, evitando assim maiores alterações no meio, tornando seu estudo e aplicação de grande relevância para a remediação de águas subterrâneas contaminadas.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CONTAMINANTES INORGÂNICOS – METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Contaminantes são definidos como substâncias orgânicas ou inorgânicas em concentrações acima do nível permitido, podendo gerar desequilíbrio ecológico. Yong (2001) classifica como poluentes os contaminantes considerados como ameaça ao meio ambiente e à saúde pública. Uma área contaminada é definida como “um local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, de forma planejada, acidental, ou até mesmo natural”, segundo CETESB (2009).

Os metais potencialmente tóxicos, ou metais pesados, como eram chamados antigamente, fazem parte de um importante grupo de contaminantes que afeta as águas subterrâneas. Na literatura, o termo metal pesado era utilizado para designar um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais. Esse termo foi mencionado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica do Dinamarquês Niels Bjerrum, cujo conceito foi baseado na densidade da forma elementar de um metal, classificando como “metais pesados” aqueles elementos que possuíam densidade acima de 7 g/cm^3 (MARTINS et al., 2011).

Posteriormente, Alloway (1990) classificou como metais pesados os elementos com densidades superiores a 6 g/cm^3 ou que possuem número atômico maior que 20. Enquanto que, Garcia, Hernandez e Costa (1990) consideram que $4,5 \text{ g/cm}^3$ é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado.

Existe também a tendência de assumir que todos os elementos denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou que apresentem propriedades ecotóxicas (DUFFUS, 2002). Porém, deve-se ter cautela ao assumir essas generalizações, uma vez que alguns desses metais são imprescindíveis às plantas e aos animais, sendo tóxicos apenas quando em concentrações excessivas. Como exemplo têm-se os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, que são essenciais às plantas, o Co às bactérias fixadoras de nitrogênio e o Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, aos animais (BERTON, 2000).

Quando se trata da contaminação por inorgânicos, que são os elementos bases para o desenvolvimento de uma sociedade (SALOMONS, 1995), a preocupação é redobrada, isto porque o uso da terra de maneira descontrolada para fins urbanos, atividades agrícolas, mineração, pecuária e industrial, expõe solos e águas a impactos negativos, como por

exemplo: descargas acidentais ou voluntárias de contaminantes, má disposição de produtos que podem gerar resíduos perigosos, lixeiras e/ou aterros sanitários não controlados, disposições atmosféricas resultantes das várias atividades, entre outras. Uma vez dispostos no solo, os metais potencialmente tóxicos interagem reagindo com outros contaminantes já presentes no meio ou ficam retidos no mesmo (SANTOS et al., 2006).

Os metais podem ser encontrados no solo em diversas formas: (i) dissolvidos na solução do solo; (ii) ocupando posições de trocas em compostos inorgânicos constituintes do solo; (iii) quimiossorvidos em compostos inorgânicos constituintes do solo; (iv) misturados com matéria orgânica; (v) precipitados ou associados com sólidos; (vi) presentes na estrutura de minerais secundários e (vii) presentes na estrutura de minerais primários (COSTA, 2006). Assim, os metais encontram-se presentes nas mais diversas formas que os conduzem a diferentes dinâmicas de comportamento.

Através do entendimento do comportamento desses elementos, torna-se possível compreender as interações químicas que ocorrem nas diversas técnicas de remediação atualmente empregadas na Geotecnia Ambiental, e que expressam grande relevância do ponto de vista ambiental.

Além disto, os metais quando ligados a compostos orgânicos e/ou inorgânicos podem formar complexos solúveis. Exemplos comuns de ligantes inorgânicos são os sulfatos, cloretos, hidroxilas, fosfatos, nitratos e carbonatos (SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- e CO_3^{2-}). Nos ligantes orgânicos encontrados no solo têm-se os aminoácidos e os constituintes solúveis de ácidos fúlvicos de baixo peso molecular, alifáticos e aromáticos. Uma vez formado esses complexos orgânicos, os metais podem alterar a sua mobilidade no interior do solo, pois muitos desses complexos estáveis são solúveis, incrementando assim o transporte de metais através do perfil do solo, favorecendo a contaminação do solo e da água subterrânea (COSTA, 2006).

Interações entre as reações químicas heterogêneas e aquosas e entre coagulação de partículas e o fenômeno da floculação ditam a mobilidade de metais potencialmente tóxicos. Dessa forma, hidrólise e complexação de dissolutos tendem a aumentar a solubilidade e, conseqüentemente, a mobilidade dos elementos, enquanto que os processos de precipitação e adsorção tendem a retardar o transporte e reduzir sua disponibilidade (SALOMONS, 1995).

Interações físicas, químicas e fatores eletrostáticos devem ser levados em consideração no entendimento dos fenômenos do processo de adsorção de solutos no solo. A adsorção exerce grande importância nas interações físico-químicas no solo, determinando a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos químicos que são retidos nas

superfícies das partículas sólidas dos solos, ou seja, a adsorção inclui os processos pelos quais um soluto liga-se a uma superfície sólida (FETTER, 1993), e por este motivo, é o primeiro processo que influencia o transporte de nutrientes e contaminantes no solo.

Neste sentido, na adsorção de metais potencialmente tóxicos, a carga do íon representa um fator de preferência, ou seja, considerando íons de diferentes valências, aqueles de carga maior apresentam preferência para a adsorção. Por exemplo: para os elementos Al^{3+} e Ca^{2+} , têm-se íons de valência diferentes, neste caso o íon alumínio (Al^{3+}) teria preferência na adsorção por apresentar a carga mais elevada. Em caso de se considerar os elementos pertencentes ao mesmo grupo da Tabela Periódica, ou seja, que possuem a mesma valência, os íons hidratados com menor raio de hidratação possuem preferência. Dessa maneira, para os elementos do grupo I da tabela periódica, a ordem de seletividade seria: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{H}$ (FETTER, 1993).

Outro fator de grande relevância, é que a estabilidade dos complexos formados é inteiramente dependente do pH do solo. Variações de pH podem resultar em implicações no processo de retenção de metais no solo. Quando há um aumento do pH no solo pode-se ter a formação de produtos de hidrólises, cujas afinidades para cargas permanentes e outros locais de troca são diferentes (CAVALLARO; McBRIDE¹, 1980 *apud* ADRIANO, 1986). Outra possibilidade é a ocorrência de hidrólise ou precipitação de íons de Al^{3+} que ocupam posições de troca, criando maiores possibilidades de substituições iônicas. Além desses fatores, existem alguns constituintes do solo que são diretamente dependentes do pH, como os óxidos de Fe e Al e a matéria orgânica, que podem fomentar um processo de adsorção estritamente ligado às condições de pH do solo (SILVA, 2013).

4.1.1. Zinco

O zinco (Zn) é um metal do grupo II B da tabela periódica, possui valência 2^+ , número atômico 30, massa atômica 65,38 e densidade $7,14\text{g/cm}^3$. É um elemento comum na crosta terrestre, encontrado no ar, solo, água e presente em quase todos os alimentos. Na maioria das vezes esse metal encontra-se associado ao cádmio, embora não seja tão tóxico como este último (OHNESORGE; WILHELM², 1991 *apud* CORREIA, 2007). Sua ocorrência se dá na forma de mineral acessório em minerais primários como a olivina, biotita,

¹ CAVALLARO; McBRIDE (1980) – *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 550.

² OHNESORGE; WILHELM (1991) – In: *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH Publ, Weinheim, Germany.

hornoblenda e magnetita, ou precipitado nos minerais secundários, na forma de fosfato, carbonato e hidróxido de zinco (SOUZA; FERREIRA, 1988).

O Zn é encontrado uniformemente em rochas magmáticas, com diminuição no seu teor nas rochas ácidas (40 a 60 ppm) e um considerável aumento nas rochas máficas (80 a 120 ppm). Se tratando de sedimentos argilosos e folhelhos, a concentração de Zn é reforçada, variando de 80 a 120 ppm. Por outro lado, nos arenitos e rochas carboníferas, a variação da concentração fica no intervalo de 10 a 30 ppm (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

A sua utilização em diversas ramificações da indústria está ligada principalmente a propriedade anticorrosiva desse mineral, destacando-se no setor da galvanização sendo utilizado como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. Compostos de zinco podem ainda ser empregados na produção de tintas, cerâmicas, entre outros produtos (JESUS, 2001).

No solo, o zinco geralmente encontra-se nos óxidos e argilominerais na forma trocável, já na matéria orgânica, pode ocorrer tanto complexado aos ácidos fúlvicos quanto na forma trocável (SPOSITO, 1989). Em solos formados por grãos maiores, textura grosseira, esse metal pode tornar-se móvel e contaminar os rios, lagoas e águas subterrâneas. Quando presente na água ocorre principalmente no estado de oxidação 2^+ , exibindo propriedades anfóteras, dissolvendo-se em ácidos para formar o cátion hidratado Zn (II), e em bases fortes para a formação de ânions de zincato $Zn(OH)^{-2}_4$ (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1980). Na forma dissolvida pode ocorrer como íon livre hidratado ou como complexo dissolvido e compostos de diferentes graus de estabilidade. Na forma suspensa, esse íon pode ser dissolvido de acordo com alterações nas condições da água (pH, potencial redox e especiação da solução) ou pode ser sorvido pela matéria orgânica em suspensão. Quando presente em alta concentração em águas contaminadas, a remoção do metal é feita por precipitação do hidróxido, em valores de pH acima de 8,0 (USEPA, 1979).

Apesar de ser um mineral essencial, com limite máximo para emissão em efluentes de 0,18 mg/L (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 1986), a exposição excessiva ao zinco pode trazer efeitos nocivos, principalmente quando combinada com outros metais. A absorção excessiva desse metal ao organismo pode resultar em um quadro de intoxicação, com sintomas de vômitos, diarreia e cólica. A inalação dos vapores de Zn na produção de solda e fabricação de ligas resulta em irritabilidade e lesão ao sistema respiratório (BRITO FILHO, 1988).

4.1.2. Potássio

O potássio (K) é um dos principais elementos químicos limitantes para o cultivo agrícola (NATCHTIGALL; VAN RAIJ, 2005), por esta razão aparece como nutriente obrigatório nas formulações de diversos fertilizantes (KAMINSKI et al., 2007). Além disso, este elemento está muito presente na alimentação em geral das pessoas (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2009). Por essas razões, o K^+ é um dos elementos mais encontrados nos aterros sanitários, e possível causador de problemas relacionados à contaminação dessas áreas.

No geral, considera-se que este íon possui pouca mobilidade no solo, apesar desta propriedade depender do tipo de solo e da capacidade de troca catiônica (CTC) do mesmo. Assim, grande parte do K^+ disposto no solo fica retido nas camadas de rochas superficiais. Por outro lado, quando ocorre o seu transporte até as camadas mais profundas, atingem-se as águas subterrâneas, que cada vez mais têm apresentado níveis elevados de metais potencialmente tóxicos na sua composição (SANTOS et al., 2006).

Um aumento no teor de potássio detectado em águas subterrâneas é indicador de uma possível poluição por esgotos sanitários e/ou por despejos industriais dispostos de maneira errônea, fazendo com que estes elementos contaminem o solo, que é o corpo receptor, e, posteriormente, as águas subterrâneas e os canais de drenagem, que são os responsáveis pelo abastecimento de água potável a grande parte da população mundial (CETESB, 2009).

A concentração de potássio encontrado nas águas naturais é relativamente baixo, usualmente em concentrações menores que 10 mg/L, devido ao fato de que rochas que contém esse elemento em sua composição são relativamente resistentes às ações do tempo. Usualmente, K^+ é encontrado na sua forma iônica e os sais são altamente solúveis. Valores da ordem de concentrações da ordem de grandeza de 100 e 25.000 mg/L podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente (CETESB, 2014).

4.1.3. Cloro

O cloro é um elemento pertencente à família dos halogênios, de peso atômico 35,43 e densidade de 3,21 g/L. Devido a sua alta reatividade, este elemento não é encontrado no seu estado puro na natureza, sendo encontrado na forma de cloretos e cloratos, sobretudo na forma de cloreto de sódio nas minas de sal gema e dissolvido nas águas do mar. Mais de 95% da sua produção é feita a partir do processo de cloro-álcali, que consiste na eletrólise do cloreto de sódio, NaCl, em solução aquosa (ALBANO, 2014).

Dentre as diversas aplicações que possui, a mais conhecida é a cloração de água potável, ou como descolorante nas indústrias e na produção de diversos produtos químicos. Sendo considerado um forte agente oxidante, reage diretamente com muitos elementos e compostos químicos.

De acordo com o CONAMA (1986) o limite deste elemento para uso em águas de Classe 1 e Classe 2 é de 250 mg/L. Na maioria dos estudos realizados com colunas de solos onde predominam minerais de cargas permanentes, os cloretos são utilizados como elemento traço.

4.2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O ciclo hidrológico é responsável pela dinâmica natural da água que a faz circular entre oceanos, atmosfera e continentes, de onde retorna, superficialmente e subterraneamente, ao oceano, formando assim as águas subterrâneas. A ação da gravidade e o tipo de densidade de cobertura vegetal são os principais fatores controladores deste ciclo, no solo e subsolo. Na atmosfera, rios, lagos, mares e oceanos, este ciclo é controlado pelos diversos elementos, como temperatura do ar, umidade relativa do ar, vento, insolação, além dos fatores climáticos (MANOEL FILHO et al., 2008).

Ao longo da dinâmica deste ciclo, ocorre o fenômeno de infiltração das águas da chuva, que se divide em: uma parcela que se direciona à zona não saturada, e, outra, sob ação da gravidade, atinge zonas mais profundas do subsolo, dando origem a zona saturada (Figura 4-1). Toda a água que circula por essa zona mais profunda, localizada abaixo da superfície freática, é conhecida como água subterrânea. Essa água pode ter sido originada tanto em rochas ígneas e metamórficas consolidadas, como também em rochas sedimentares não consolidadas, tais como areia e cascalho (TORRES; GAMA, 2005).

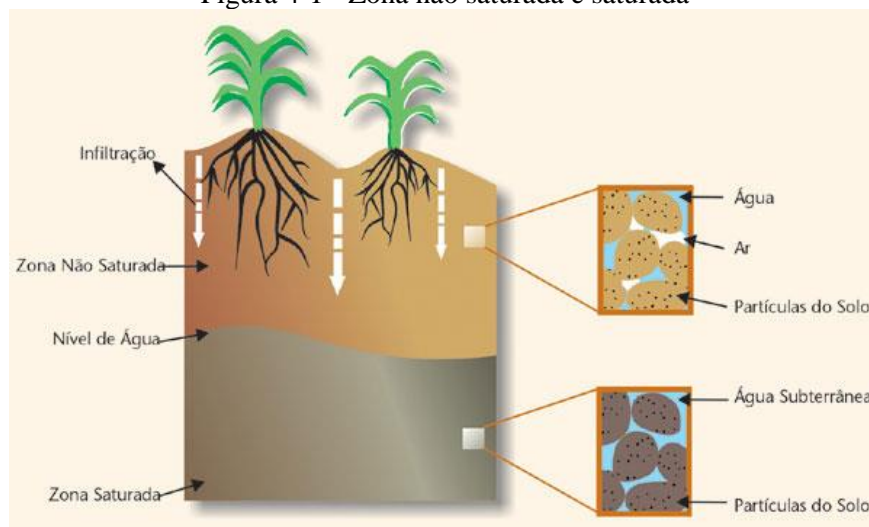
Devido à crescente, e na maioria dos casos, maus planejados, os processos de urbanização, e as atividades domésticas, urbanas, agrícolas e industriais, têm sido a origem de substâncias contaminantes para as águas subterrâneas. Assim, tem sido cada vez maior a quantidade e variedade de químicos orgânicos, pesticidas, metais potencialmente tóxicos, nitratos, bactérias e vírus encontrados nessas águas (ZAPOROZEC; MILLER, 2000).

Uma vez que os resíduos dessas atividades são despejados incorretamente na superfície do solo, a contaminação ocorre por infiltração através dos poros até atingir as águas da zona saturada, pela ação contínua da força da gravidade. Depois de alcançar a zona saturada, o poluente se movimenta no fluxo da água subterrânea.

No que diz respeito à distribuição espacial das contaminações, essa pode se desenvolver de duas maneiras: tendo como origem uma fonte pontual, que ocorre quando o poluente é emitido de um ponto bem caracterizado e restrito; ou de uma fonte difusa, quando o poluente é lançado por uma larga extensão de terreno, como é comum em áreas de irrigação e urbanas. Em geral, este segundo tipo de contaminação, de origem pontual, pode ser identificado mais facilmente, por apresentar plumas de contaminação mais concentradas e definidas. Entretanto, são as fontes de forma difusa que geralmente impactam áreas maiores e não apresentam plumas de contaminação definidas, o que dificulta suas caracterizações, impactando maior volume do aquífero (RIBEIRO et al., 2007).

Dessa forma, quando se pretende aplicar mecanismos de controle e remoção de contaminantes de águas subterrâneas em uma determinada área, é de extrema importância realizar uma análise das atividades potencialmente poluidoras sobre as águas daquele aquífero, assim, como também, identificar a localização da origem da contaminação, o modo de distribuição espacial (pontual ou difusa) e a delimitação da pluma de contaminação existente.

Figura 4-1 - Zona não saturada e saturada



Fonte: LNEG (2001).

4.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO

O transporte de solutos dissolvidos na água está relacionado a processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem devido a uma força diretriz. De acordo com Lerman (1979), o fluxo é a medição da parcela de transferência do elemento de um ambiente para outro ou de um estado físico-químico para outro, o que pode ser definido de acordo com a Equação 4-1:

$$\text{fluxo} = \text{fator de proporcionalidade} \times \text{força diretriz} \quad (\text{ML}^2\text{T}^{-1} \text{ ou } \text{MT}^{-1}) \quad [4-1]$$

em que: M – quantidade de material transportado em unidade compatível com o fluxo;

L – dimensão linear,

T – unidade de tempo.

Considerando-se especificamente o transporte de solutos em meios porosos, os principais mecanismos de transporte envolvidos são advecção (k) e a dispersão hidrodinâmica (D_h). Nesta situação, D_h inclui também a dispersão mecânica (D_m) e a difusão molecular (D_e). Além disso, a condutividade hidráulica (k), o coeficiente de dispersão mecânica (D_m) e o coeficiente de difusão molecular (D_e) são os fatores de proporcionalidade para cada mecanismo de transporte (FETTER, 1993). Como existe uma diferença nas forças diretrizes que governam cada um desses mecanismos é de extrema importância que eles sejam analisados separadamente (LERMAN, 1979).

Segundo Shackelford (1991), o coeficiente de difusão (D_e) pode ser obtido tanto através de métodos de regime permanente quanto transientes. No método de regime permanente admite-se que o equilíbrio químico seja alcançado enquanto as condições de contorno são mantidas, ou seja, quando a diminuição de massa da espécie química no reservatório fonte é igual ao incremento de massa da espécie no reservatório de coleta. Como exemplo deste tipo de ensaio tem-se o permeâmetro DKS (difusão, convecção, sorção).

Nos métodos de regime transiente, em geral, se utilizam soluções numéricas para a equação diferencial de advecção-dispersão, ou, para casos em que somente estiver ocorrendo o fenômeno da difusão, usa-se a 2ª Lei de Fick. Nesses casos, o coeficiente de difusão pode ser estimado através do ensaio de coluna, método da meia célula e o método do reservatório (SHACKELFORD, 1991).

De acordo com Fetter (1993) o fluxo advectivo-dispersivo unidimensional através de um solo saturado pode ser descrito pela Equação 4-2:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(D_h \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - \left(v_a \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [4-2]$$

Onde: D_h - coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química (L^2T^{-1});

v_a – velocidade linear de advecção (LT^{-1});

C – concentração da espécie química em solução (ML^{-3});

x – distância na direção de fluxo (L),

t – tempo (T).

4.3.1. Advecção

O processo de advecção consiste no movimento relativo do soluto causado pela água, que faz com que o material se desloque na direção das linhas de fluxo. O fluxo advectivo independe da composição química e está associado à velocidade própria do material ou meio no qual está sendo transportado (MENDONÇA, 2000). Cleary (1991) e Custódio e Carrera (1992) afirmam que advecção é o fenômeno mais elementar e intuitivo que influencia na contaminação de águas subsuperficiais.

Nas condições de escoamento laminar, a velocidade de Darcy (q) em meios porosos é descrita pela Lei de Darcy (Equação 4-3). Esse parâmetro leva em consideração apenas os canais não obstruídos do meio poroso, descrevendo velocidades macroscópicas. Ao dividir-se q pela porosidade efetiva do meio (η_e) obtêm-se a velocidade de percolação (Equação 4-4) que descreve a velocidade real do fluido (FETTER, 1993; FREEZE; CHERRY, 1979).

$$q = \frac{-Q}{A} = -k \frac{dh}{dl} = -Ki \quad [4-3]$$

$$v = \frac{q}{\eta_e} = \frac{Q}{A\eta_e} \quad [4-4]$$

Em que: Q – vazão (L^3T^{-1});

h – carga hidráulica (L);

l – comprimento do meio poroso (L);

i – gradiente hidráulico ().

A – área da seção transversal perpendicular à direção de fluxo (L^2).

Para Freeze e Cherry (1979), a velocidade de percolação admite que o fluido pode fluir apenas através dos poros interconectados do meio poroso. Enquanto que a velocidade de Darcy representa o fluxo volumétrico através da seção transversal total.

Como, na maioria dos casos, os problemas de contaminação envolvem diferentes tipos de fluidos, é necessário verificar se as condições de fluxo laminar são atendidas, para que se possa usar a Lei de Darcy (GODOY, 2013). Para a verificação dessas condições, Bear (1972) utiliza o cálculo do número de Reynolds, Re (Equação 4-5).

$$R_e = \frac{\rho v d}{\mu} \quad [4-5]$$

Em que: ρ – densidade (ML^{-3});

μ – coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$);

d – dimensão representativa para o meio poroso (tamanho médio dos poros, tamanho médio dos grãos, etc) (L),

v – velocidade do fluido (LT^{-1}).

O número de Reynolds é utilizado para estimar o regime de escoamento de determinado fluido dentro de um tubo ou superfície. Para valores de $R_e < 2000$, há um predomínio de escoamento laminar, enquanto que para $R_e > 2400$, tem-se escoamento do tipo turbulento. A Lei de Darcy é válida para valores de R_e entre 1 e 10 (BEAR, 1972).

Para o fluxo unidimensional de solutos (F_x), o processo advectivo é representado pela quantidade de água que flui multiplicada pela concentração (FETTER, 1993) (Equação 4-6). Dessa maneira, a velocidade é a força diretriz da advecção.

$$F_x = v_x \eta_e C \quad [4-6]$$

Em que: v_x – velocidade da água nos poros (LT^{-1}),

C – concentração do soluto (ML^{-3}).

Segundo Boscov (1997), pode-se assumir que a advecção é o mecanismo pelo qual o soluto é transportado por meio do movimento da água mantendo constante a concentração da solução.

4.3.2. Dispersão Hidrodinâmica (D_h)

A dispersão hidrodinâmica se baseia na tendência de espreadimento e equalização das concentrações com o tempo, e consiste no processo que faz com que os íons e moléculas sejam dispersos no meio (FETTER, 1994) (Figura 4-2). Para Knox, Sabatini e Carter (1993), o efeito da dispersão hidrodinâmica, em cadeia, consiste na redução do gradiente de concentração entre duas soluções diferentes do mesmo soluto, amenizando a interface entre as duas soluções.

Este processo pode ocorrer tanto na direção do fluxo, dando origem a dispersão longitudinal (D_l), quanto perpendicularmente ao fluxo, denominada de dispersão transversal (D_t). Knox, Sabatini e Carter (1993) afirmam que na maioria dos sistemas de fluxo, D_l tende a ser de 10 a 30 vezes maior que D_t . Segundo Fetter (1993) e Freeze e Cherry (1979) esses coeficientes são representados da seguinte maneira (Equações 4-7 e 4-8):

$$D_l = \alpha_l v_z + D^* \quad [4-7]$$

$$D_t = \alpha_t v_z + D^* \quad [4-8]$$

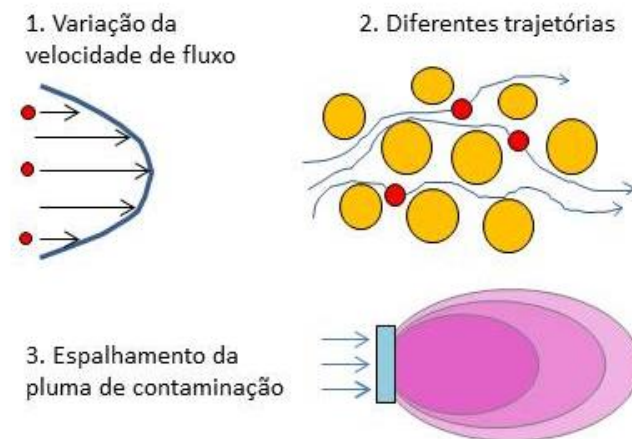
Em que: v_z – velocidade da água nos poros na direção z (LT^{-1});

α_l e α_t – coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal (L), respectivamente;

$\alpha_l v_z$ e $\alpha_t v_z$ – coeficientes de dispersão mecânica longitudinal e transversal (L^2T^{-1}), respectivamente,

D^* - coeficiente de difusão efetiva ($D^* = \tau D$) (L^2T^{-1}).

Figura 4-2- Esquema típico e possíveis causas da dispersão hidrodinâmica



Fonte: adaptado de ITRC (2011).

O fenômeno da dispersão hidrodinâmica consiste basicamente na medida da tendência do soluto à mistura com a água, exercendo controle direto sob a forma e o tamanho da pluma de contaminação (HASAN, 1996). Esse mecanismo pode ser medido pelo coeficiente de dispersividade, o qual não é uma propriedade real do material, e sim dependente da escala de análise (GILLHAM; CHERRY, 1982). O coeficiente de

dispersividade pode ser obtido dividindo-se a dispersão mecânica pela velocidade (Equação 4-9).

$$\alpha = \frac{D_m}{v} \quad [4-9]$$

A dispersão mecânica e a difusão molecular são os principais mecanismos que constituem o processo da dispersão hidrodinâmica. Assim, o coeficiente D_h , deve ser considerado como a soma destes dois (Equação 4-10).

$$D_h = D_e + D_m \quad [4-10]$$

Em que: D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química (L^2T^{-1});
 D_e – coeficiente de difusão efetivo da espécie química em meio poroso (L^2T^{-1}),
 D_m – coeficiente de dispersão mecânica (L^2T^{-1}).

Por meio da equação 4-10 observa-se que a dispersão hidrodinâmica tem duas componentes no fluxo unidimensional, sendo elas:

- Difusão molecular (D_e), que é comandada pelo gradiente de concentração gerado no interior da massa do fluido durante o fluxo, e
- Dispersão mecânica (D_m), que é aquela gerada pelo movimento do fluido durante o fluxo advectivo, devido a gradientes de velocidade.

Esses dois coeficientes podem ser expressos pelas Equações 4-11 e 4-12:

$$D_e = \tau D^0 \quad [4-11]$$

$$D_m = \alpha v \quad [4-12]$$

Em que: τ – coeficiente de tortuosidade (),
 D^0 – coeficiente de difusão na solução livre (L^2T^{-1}).

Essas duas componentes podem ocorrer simultaneamente ou separadamente e definem a dispersão hidrodinâmica. Em argilas compactadas (que têm velocidade de fluxo baixa) a dispersão mecânica é desprezível quando comparada à dispersão molecular. Por outro lado, em solos granulares (com velocidade de fluxo alta) ocorre o inverso.

4.3.2.1. Difusão molecular

O processo de difusão molecular ocorre devido à existência de diferentes gradientes de concentração em um fluido, nesse caso, a espécie química dissolvida em água se desloca da região de maior concentração para a região de menor concentração, visando que a concentração seja igualada em todo o fluido, ou seja, entre em equilíbrio.

A difusão molecular unidimensional de um soluto em meio poroso pode ser descrita pela 1ª Lei de Fick (Equação 4-13):

$$F = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad [4-13]$$

Onde: F – fluxo por difusão em solução livre ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$);

D_0 – coeficiente de difusão iônica ou molecular no meio poroso (L^2T^{-1}) (o sinal negativo demonstra que o movimento ocorre em sentido contrário ao do gradiente),

$\partial C / \partial x$ – gradiente de concentração (ML^{-4}).

Esse processo de difusão molecular ocorre mesmo em condições de ausência de gradiente hidráulico, por meio de transferência iônica no meio aquoso, chegando ao fim apenas quando não existir mais gradiente de concentração, em outras palavras, quando o fluido estiver em equilíbrio (HASAN, 1996).

Em solução livre, o transporte por difusão molecular é complexo, dependente de vários fatores, como da massa e raio molecular da espécie química, valência e raio iônico (para casos de migração de íons), da composição química, viscosidade e constante dielétrica da solução, além da concentração da espécie na solução e das condições de temperatura e pressão.

Na Tabela 4-1 são apresentados coeficientes de difusão em solução livre (D_0) para diferentes íons em diluição infinita em água, de modo que os íons não interagem entre si, sob três condições de temperatura (LERMAN, 1979).

Tabela 4-1. Coeficientes de autodifusão de alguns íons na condição diluição infinita em água

	D ₀ (10 ⁻⁶ cm/s)			Ânion	D ₀ (10 ⁻⁶ cm/s)		
	0°C	18°C	25°C		0°C	18°C	25°C
Cátion							
H ⁺	56,7	81,70	93,10	OH ⁻	25,60	44,90	52,70
Li ⁺	4,72	8,69	10,30	F ⁻		12,10	14,60
Na ⁺	6,27	11,30	13,30	Cl ⁻	10,60	17,10	20,30
K ⁺	9,86	16,70	19,60	Br ⁻	10,50	17,60	20,10
Rb ⁺	10,60	17,60	20,60	I ⁻	10,30	17,20	20,00
Cs ⁺	10,60	17,70	20,70	IO ₃ ⁻	5,05	8,79	10,60
NH ₄ ⁺	9,80	16,80	19,80	HS ⁻	9,75	14,80	17,30
Ag ⁺	8,50	14,00	16,60	S ²⁻		6,95	
Ti ⁺	10,60	17,00	20,10	HSO ₄ ⁻			13,30
Cu(OH) ⁺			8,30	SO ₂ ²⁻	5,00	8,90	10,70
Zn(OH) ⁺			8,54	SeO ₄ ²⁻	4,14	8,45	9,46
Be ²⁺		3,64	5,85	NO ₂ ⁻		15,30	19,10
Mg ²⁺	3,56	5,94	7,05	NO ₃ ⁻	9,78	16,10	19,00
Ca ²⁺	3,73	6,73	7,93	HCO ₃ ⁻	4,39		11,80
Sr ²⁺	3,72	6,70	7,94	CO ₃ ²⁻		7,80	9,55
Ba ²⁺	4,04	7,13	8,48	H ₂ PO ₃ ²⁻		7,15	8,46
Ra ²⁺	4,02	7,45	8,89	H ₂ PO ₄ ²⁻			7,34
Mnr ²⁺	3,05	5,75	6,88	PO ₄ ³⁻			6,12
Fe ²⁺	3,41	5,82	7,19	H ₂ AsO ₄ ⁻			9,05
Co ²⁺	3,41	5,72	6,99	H ₂ SbO ₄ ⁻			8,25
Ni ²⁺	3,11	5,81	6,79	CrO ₄ I ⁻	5,12	9,36	11,20
Cu ²⁺	3,41	5,88	7,33	MoO ₄ ²⁻			9,91
Zn ²⁺	3,35	6,13	7,15	WO ₄ ²⁻	4,27	7,67	9,23
Cd ²⁺	3,41	6,03	7,17				
Pb ²⁺	4,56	7,95	9,45				
UO ₂ ²⁺			4,26				
Y ³⁺	2,60		5,50				
La ³⁺	2,76	5,14	6,17				
Yb ³⁺			5,82				
Cr ³⁺		3,90	5,94				
Fe ³⁺		5,28	6,07				
Al ³⁺	2,36	3,46	5,69				
Th ³⁺		1,53					

Fonte: adaptado de Lerman (1979).

De acordo com Schnoor (1992), em geral, os valores de coeficientes de difusão variam de 1×10^{-9} a 2×10^{-9} m²/s à 25°C. Tais valores não alteram muito com a mudança de concentração, por outro lado, podem reduzir em até 50% com uma alteração de 5°C (STOKES; ROBINSON, 1966). Em vista disso, observa-se que a temperatura é um dos fatores de grande influência em transporte por difusão molecular.

O processo de difusão em solos, em especial aqueles de granulação fina, é bem menor do que em solução livre (MITCHELL, 1991). Este fato ocorre devido à tortuosidade das trajetórias de fluxo, a pequena quantidade de fluido para fluxo e a retenção de íons/moléculas nas superfícies das partículas do solo. Dentre esses fatores que afetam a difusão, destaca-se a tortuosidade da trajetória, a fluidez e a mobilidade, que por serem muito difíceis de quantificar separadamente, são todos englobados pelo coeficiente de tortuosidade.

Dessa maneira, o coeficiente de difusão efetivo é descrito de acordo com a Equação 4-14:

$$D_e = W \cdot D_0 \quad [4-14]$$

Em que: W – coeficiente de tortuosidade ($W < 1$),

D_0 – coeficiente de difusão na solução livre (L²T⁻¹).

Valores de coeficiente de tortuosidade podem ser obtidos através de ensaios laboratoriais, como o ensaio de coluna. De acordo com Van Genuchten e Wierenga (1986), para a maioria dos solos, os valores de tortuosidade variam entre 0,3 e 0,7, e são sempre menores do que 1. Quanto ao coeficiente de difusão efetiva, este é determinado de forma experimental e deve ser determinado em condições semelhantes às de campo para o mesmo solo e fluido.

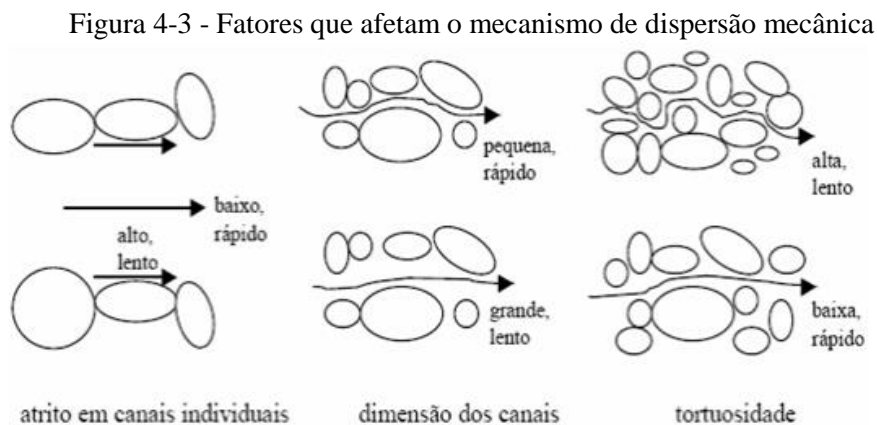
Em geral, o processo de difusão molecular é predominante em solos finos de baixa condutividade hidráulica e velocidade de fluxo, ocorrendo na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução, e tornando-se um processo complexo, onde os íons mantêm a neutralidade elétrica enquanto a difusão ocorre.

4.3.2.2. Dispersão mecânica

A dispersão mecânica, também conhecida como dispersão cinemática (MANGOLD; TSANG, 1991), ocorre durante a advecção, e consiste basicamente no espalhamento do soluto, causado pelo movimento do fluido no meio poroso (BEAR, 1972).

Este processo é desencadeado por diferentes velocidades de escoamento dos fluidos dentro de poros individuais, que normalmente são resultados da variação das formas e tamanhos dos poros nas linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas de solo causadas pela tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (BEAR, 1972; FREEZE; CHERRY, 1979).

Segundo Fetter (1993), o mecanismo de dispersão mecânica é afetado por três fatores distintos: 1) tamanho dos poros – o fluido se move mais rapidamente em poros mais estreitos; 2) comprimento da trajetória – o fluido não percorre trajetórias lineares, fazendo com que algumas partículas percorram trajetórias maiores devido à tortuosidade do solo; 3) atrito no poro – quando o fluido se movimenta ao longo dos poros há um aumento de velocidade à medida que esse se aproxima do centro do canal, e uma diminuição de velocidade quando este está próximo às bordas. Esses fatores estão ilustrados na Figura 4-3.



Fonte: Fetter (1993).

O coeficiente de dispersão mecânica, D_m , é resultado do gradiente de velocidade que ocorre na seção transversal ao fluxo de água nos poros do solo, acarretando o deslocamento da espécie química dissolvida na direção paralela e transversal ao fluxo, reduzindo, dessa forma, o gradiente de concentração.

O mecanismo da dispersão mecânica pode ser descrito pela Equação 4-15:

$$D_m = \alpha \cdot v_a \quad [4-15]$$

Onde: α - coeficiente de dispersividade (L),

v_a – velocidade média de advecção (L^2T^{-1}).

Em meios porosos, a dispersão mecânica pode ser representada pela 1ª Lei de Fick (Equação 4-16):

$$F = -D_m \cdot (\partial C / \partial x) \quad [4-16]$$

Em que: F – fluxo da dispersão mecânica em meio poroso ($ML^{-2}T^{-1}$);

D_m – coeficiente de dispersão mecânica (L^2T^{-1}),

$\partial C / \partial x$ – gradiente de concentração (ML^{-4}).

Vale ressaltar que a Equação 4-16 é válida somente para casos onde a componente de difusão molecular é desprezível, tornando $D_h \cong D_m$. Rowe (1994) relaciona os mecanismos que dominam o transporte de solutos com a permeabilidade dos materiais. Para este autor, o processo de advecção é dominante sobre a difusão em ambientes de permeabilidade superior a 6×10^{-9} m/s. Enquanto que nos meios com materiais de permeabilidade de 5×10^{-11} a 6×10^{-9} m/s, tanto a difusão, quanto a advecção, são de grande relevância, ou seja, é onde ocorre a maior interação desses processos.

A importância relativa de cada uma dessas parcelas que compõe o D_h pode ser avaliada pelo número de Peclet. O número de Peclet é um número adimensional que associa a efetividade do transporte de massa por advecção com o processo de dispersão ou difusão.

O número de Peclet é definido pela Equação 4-17:

$$P_e = \frac{v_a \cdot d}{D_0} \quad [4-17]$$

Em que: P_e – número de Peclet;

D_0 – coeficiente de difusão na solução livre (L^2T^{-1});

v_a – velocidade média de advecção (LT^{-1}),

d – diâmetro médios dos grãos (L).

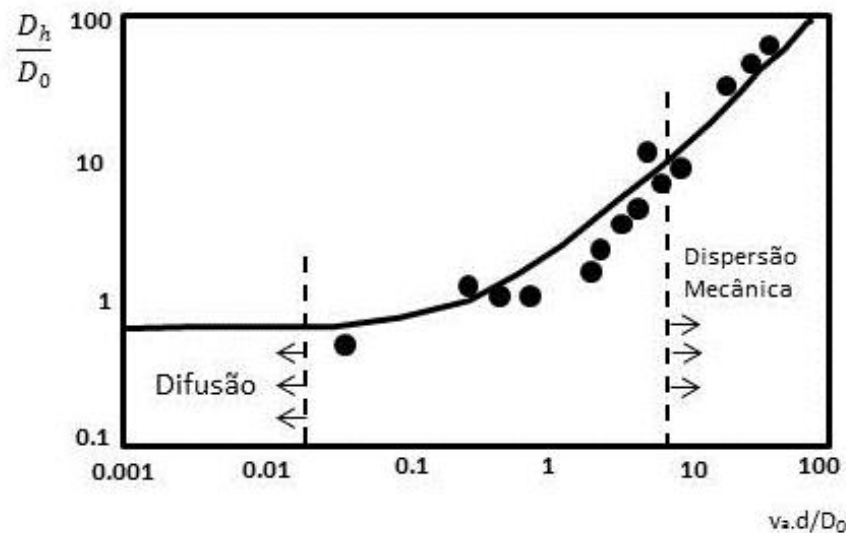
Fetter (1993) define que para solos homogêneos o diâmetro médio dos solos pode ser definido como o d_{50} da curva granulométrica, porém, quando se trabalha com solos finos, é a fração fina que comanda o comportamento do solo, dessa forma, nesses casos, Dantas e Ehrlich (2000) sugerem que se utilize d_{10} como o diâmetro médio dos grãos.

Mendonça (2000) afirma que a análise torna-se ainda mais correta quando este parâmetro é retirado através da curva granulométrica sem defloculante, pois nesse caso, representa a forma agregada como a fração fina encontra-se no solo. Este mesmo autor verificou ainda que a diferença obtida entre d_{50} , da curva com defloculante, e, d_{10} , na curva

sem defloculante, é muito pequena, não resultando em significativa alteração nos resultados finais de D_h e P_e .

O número de Peclet define a razão do transporte por advecção pelo transporte por difusão molecular em um ensaio de coluna. Na Figura 4-4 apresenta-se um gráfico desenvolvido por Perkins e Johnson (1963), em que relacionam D_h/D_0 com o número de Peclet com base em resultados experimentais. Ao analisar esse gráfico, percebe-se a importância relativa entre os processos de advecção, difusão e dispersão hidrodinâmica.

Figura 4-4 - Gráfico de D_h/D_0 versus P_e



Fonte: modificado de Perkins e Johnson (1963) em Fetter (1993).

Para fluxo igual à zero, $D_h=D_e$. Nestes casos, o fator de tortuosidade pode ser determinado analiticamente através da Equação 4-11. Para baixas velocidades de fluxo, a razão D_h/D_0 é praticamente a mesma de D_e/D_0 , resultando em valores constantes de aproximadamente 0,7, como é estimado experimentalmente para areias uniformes (FETTER, 1993). A linha horizontal visualizada na Figura 4-4 indica o campo de velocidades de fluxo baixas. Nesta região, o mecanismo predominante é a difusão molecular, e a dispersão mecânica torna-se desprezível. Dessa maneira, pode-se admitir que a razão D_h/D_0 seja igual ao fator de tortuosidade (τ).

A região compreendida entre P_e 0,04 a 6,0, representada na Figura 4-4, equivale a uma zona de transição na qual os efeitos de difusão e dispersão hidrodinâmica são considerados equivalentes.

Para casos em que $D_h \gg D_e$ as forças de advecção predominam sobre as difusivas, dessa maneira, $D_h \cong D_m$. Este caso faz com que o número de Peclet resulte em um valor alto, o que corresponde a altas velocidades de fluxo. No campo em que P_e é maior que 6 nota-se que

a dispersão mecânica predomina e os efeitos de difusão são ignorados, como pode ser observado na Figura 4-4.

Segundo estudos realizados por Perkins e Johnson (1963), com testes em amostras homogêneas, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ser definido pela Equação 4-18.

$$D_h = D_e + 1,75 \cdot d \cdot v_a \quad [4-18]$$

Assumindo a Equação 4-18 para uma mesma velocidade de fluxo, nos solos finos observa-se um predomínio de D_e , enquanto que para os solos grossos predomina D_m . Esta Equação é válida para solos saturados, homogêneos e não fraturados. Para siltes ou argilas = siltosas com condutividade hidráulica menor que 10^{-7} m/s, a dispersão mecânica é desprezada para gradientes hidráulicos menores que 1. Nos solos arenosos saturados com $K \leq 10^{-5}$ m/s ou menor, o coeficiente de difusão efetiva domina sobre o de dispersão mecânica em casos de gradientes menores que 0,01. Para solos arenosos de alta condutividade ou sujeitos a altos gradientes, D_m torna-se significativo (ROWE et al., 1995).

4.4. INTERAÇÃO ENTRE CONTAMINANTES E MEIO POROSO

As interações que ocorrem entre o solo e a solução têm influência direta no comportamento do solo, em relação à estrutura, resistência, compressibilidade, condutividade hidráulica e volume de vazios (BASSO, 2013). Assim, estudos sobre a compatibilidade, seja química e/ou física, entre o solo e a solução de solutos envolvem as mais diversas variáveis.

As reações entre contaminantes e o meio poroso estão relacionadas tanto ao processo do movimento do soluto no meio, como também aos processos físicos, químicos e biológicos que influenciam o transporte de contaminantes através dos poros do solo. Dentre os processos responsáveis pela interação solo-contaminante, destacam-se os mecanismos químicos de sorção.

O termo sorção, além de englobar processos de diversas naturezas, indica processos pelos quais os elementos são divididos entre as fases líquido-gasosa e a superfície das partículas sólidas, representando o processo geral de passagem de matéria para as partículas sólidas (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). No geral, processos de sorção são de natureza exotérmica, assim é esperado que um aumento na temperatura no sistema sólido-solução resulte em na diminuição da capacidade de sorção do mesmo (SHAH; TAILOR; SHAH, 2012).

Nos processos de sorção química (quimissorção) a interação entre soluto e sólido envolve a transferência de elétrons e a formação de uma única camada molecular adsorvida

entre esses dois elementos. Refere-se a processos de adsorção específica de alta afinidade, ocorrendo geralmente na camada interna do plano de Helmholtz, por meio de ligações covalentes (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992).

Diversos são os fatores que afetam o processo de sorção, dentre eles: a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. Dentre esses fatores, destacam-se a estrutura molecular ou natureza do adsorvente que exercem grande influência no grau de ordenamento do processo de adsorção que pode ocorrer e no tipo de processo, além disso, a localização dos grupos funcionais também afetam à adsorção (VASQUES, 2008). Outro fator que deve ser levado em consideração é o diâmetro molecular do adsorbato, pois compostos de maior diâmetro tendem a enfrentar maior dificuldade de difundir-se para o interior do sólido, e, conseqüentemente, reduzem o processo de adsorção.

Normalmente, a interação entre contaminantes e meio poroso causa o retardamento do transporte de poluentes no solo. Reações de adsorção-dessorção e precipitação-dissolução são as reações de maior importância na transferência de poluentes entre as fases líquidas e sólidas do sistema. Os processos de óxido-redução, complexação e quelação agem afetando a disponibilidade dos poluentes para os processos de transferência ou alterando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação (LANGE et al., 2002).

A quantificação do retardamento do transporte de poluentes no solo é realizada através da estimativa do coeficiente de retardamento, R_d , que é determinado como a razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação. Que será discutido a seguir juntamente com os mecanismos que interferem no retardamento de solutos no solo.

4.4.1. Fator de retardamento

Devido à influência de mecanismos físicos, químicos e biológicos da interação solução-contaminante, a velocidade de percolação do soluto no meio difere da velocidade real da água. O que pode ser observado pela Equação 4-19

$$R_d = \frac{v}{v_c} = \frac{vt_c}{L} \quad [4-19]$$

Em que: t_c – tempo necessário para o centro de massa do soluto que está migrando alcance o final da coluna de comprimento L .

O fator de retardamento é um dos principais parâmetros a ser obtido nos estudos de transporte de solutos em meios porosos. Em geral, para solutos que não interagem com o

meio, os chamados não reativos, $R_d = 1$, já para os solutos reativos, $R_d > 1$. Para as reações de sorção, com isoterma linear, o fator de retardamento é determinado por Freeze e Cherry (1979) como demonstrado na Equação 4-20.

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad [4-20]$$

No caso de isothermas não-lineares, R_d pode ser determinado pela Equação 4-21 (SHACKELFORD; DANIEL, 1991).

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d C_0^{N-1} \quad [4-21]$$

Onde: R_d – fator de retardamento ($ML^{-3}T^{-1}$);

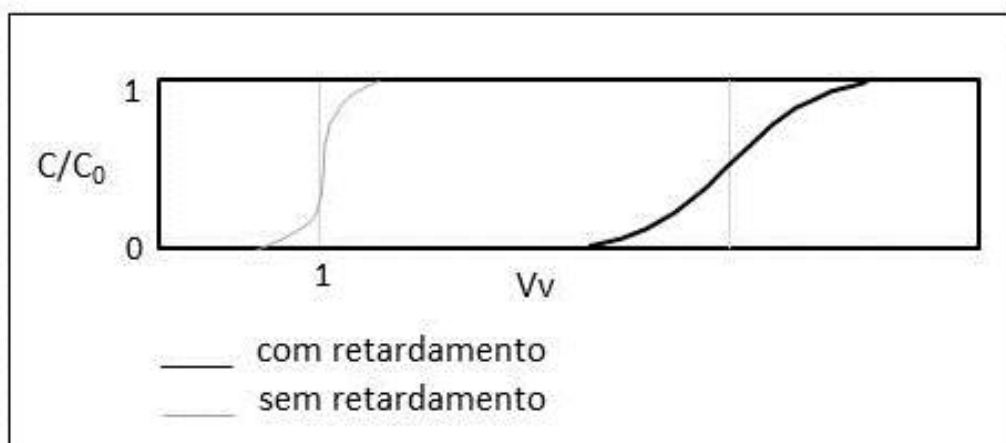
K_d – coeficiente de partição ou distribuição (L^3M^{-1});

ρ - massa específica aparente seca do solo (ML^{-3}),

n – porosidade.

As características do transporte para as situações com ou sem retardamento estão ilustradas na Figura 4-5.

Figura 4-5 - Curva característica do transporte de contaminantes com ou sem retardamento



Fonte: Freeze e Cherry (1979).

Valores de R_d podem ser determinados através de ensaios de coluna ou “*batch test*” por meio de diversos métodos. O método a ser utilizado depende de diversos fatores, como: o

comportamento do contaminante, os tipos de reações envolvidas na interação solução-soluto, da velocidade do fluxo da água e do soluto, do número de Peclet, dentre outros.

Dentre os métodos mais comuns para a determinação do fator de retardamento, têm-se: o método de concentração relativa igual a 0,5 ($C/C_0 = 0,5$) (FREEZE; CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993) e o método da área acima da curva de chegada (*breakthrough curve*) e as isotermas de sorção. Nas sessões seguintes, será feita breve descrição de cada um deles.

4.4.1.1. Método de concentração relativa igual a 0,5

Esse método proposto por Freeze e Cherry (1979) e Shackelford (1993) determina o valor de R_d a partir de ensaios de coluna. De acordo com este método, para uma fonte de concentração contínua, o fator de retardamento é igual ao volume de poros quando $C/C_0 = 0,5$. Isto é válido, pois se considera que neste caso o centro de massa ocorre quando $C/C_0 = 0,5$ (FREEZE; CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993).

Nesta metodologia assume-se que ocorra apenas fluxo advectivo a $C/C_0 = 0,5$, e, ainda, que este fluxo é de alta velocidade ($P_e \geq 50$), associando-se ao transporte miscível em materiais de granulação média a grossa (areia média a cascalhos). Assim, não fornece uma avaliação acursada do balanço de massa para colunas de solo finitas, a baixas taxas de fluxo. Além do mais, este método deve ser utilizado apenas quando se admite que a adsorção ocorre de forma rápida e reversível e que obedece a uma isoterma linear (FREEZE; CHERRY, 1979; SHACKELFORD, 1993).

4.4.1.2. Método da área acima da curva

Este outro método, também bastante utilizado para a estimativa do fator de retardamento, foi proposto baseado nas equações de Lapidus e Amundson (1952). Neste caso, é considerado o balanço de massa para uma coluna finita de seção transversal A constante e comprimento L , conforme mostrado na Equação 4-22.

$$v \int_0^t [C_0 - C_e(t)] dt = R_d \int_0^L C_r(x, t) dx \quad [4-22]$$

Em que: C_0 – concentração inicial (ML^{-3});

C_e – concentração no efluente (ML^{-3}),

C_r – concentração residente (ML^{-3}).

Ao dividir a Equação 4-22 por C_0 e integrando-se o termo à esquerda em relação ao volume de vazios, V_v , tem-se a Equação 4-23:

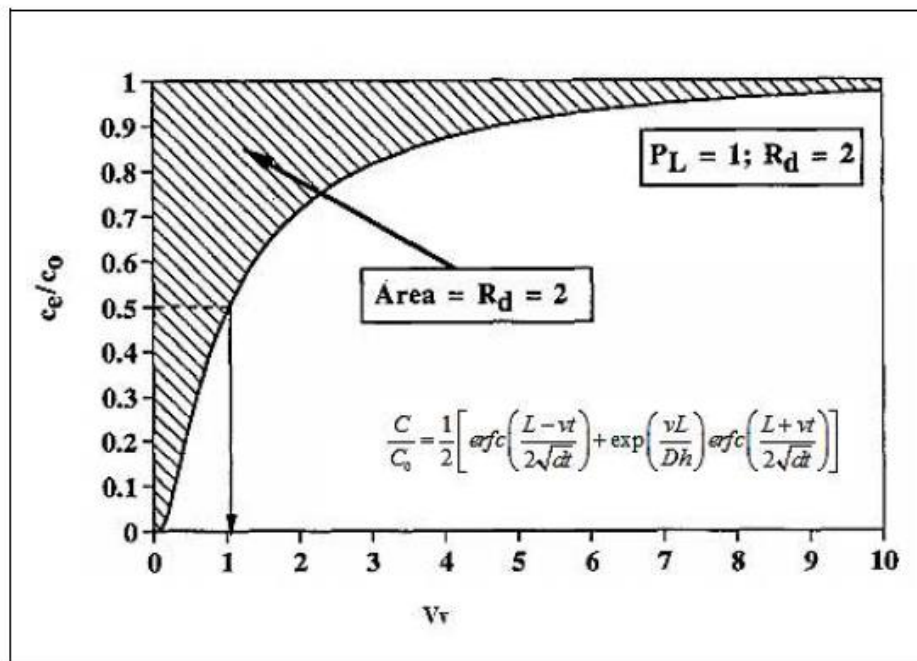
$$\int_0^{V_v} \left[1 - \frac{C_e(V_v)}{C_0} \right] dV_v = \frac{R_d}{C_0} \int_0^L Cr(x, t) dx \quad [4-23]$$

Para situações em que $V_v = \infty$ e $C_r(0 \leq x \leq L) \cong C_0$, a Equação 4-23 pode ser reescrita da seguinte maneira (Equação 4-24).

$$L \int_0^\infty \left[1 - \frac{C_e(V_v)}{C_0} \right] dV_v = R_d = H \quad [4-24]$$

Em que H , segundo Lapidus e Amundson (1952), é denominado de “holdup”, e definido como a área acima da curva de chegada (Figura 4-6). O H pode ser obtido de diferentes maneiras de acordo com o modelo analítico utilizado para representar a curva de chegada.

Figura 4-6 - Diferença entre os métodos de obtenção do fator de retardamento, para $R_d=H$ e $R_d=V_v$ quando $C/C_0=0,5$



Fonte: Modificado de Shackelford (1991).

Para casos em que o número de Peclet tem baixo valor, utiliza-se a Equação 4-25:

$$H = R_d \quad [4-25]$$

Para casos em que $P_e > 100$, utiliza-se a Equação 4-26.

$$H = R_d \left[1 + \left[\frac{1}{P} \right] \right] \quad [4-26]$$

De acordo com Shackelford (1991) e outros autores, apenas a Equação 4-26 permite uma correta avaliação do fator de retardamento para quaisquer valores de P_e , sendo que a Equação 4-25 geralmente apresenta grandes erros para $P_e < 10$.

As diferenças entre os valores de R_d , utilizando os dois métodos descritos, estão representadas na Figura 4-6.

4.4.1.3. Isotermas de sorção

Comumente, o método de isotermas de sorção é aplicado para a obtenção de R_d a partir de ensaios de batch test. Apesar de menos utilizado, pode ser empregado também em ensaios de coluna.

Para isoterma Linear (Equação 4-27):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad [4-27]$$

Em casos de isoterma de Freundlich (Equação 4-28):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_f C_{em}^{N-1} \quad [4-28]$$

Para isoterma de Langmuir (Equação 4-29):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{b S_m}{b C_{em}} \quad [4-29]$$

Em que: n – porosidade para solos saturados ();

b - umidade volumétrica para solos não saturados (L^3),

ρ_d – massa específica aparente seca do solo (ML^{-3}).

4.4.2. Fatores de retardamento

A retenção de substâncias no solo é denominada genericamente como sorção, termo este que não leva em consideração a natureza do processo, e deve ser utilizado quando há dificuldade de discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação e precipitação, representando, de maneira geral, o processo de transferência de matéria para as partículas sólidas (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). Para Sharma e Lewis (1994) o correto seria utilizar o termo “processos de perda ou ganho de massa de solutos” ao invés do termo sorção.

Em sua condição natural, a habilidade do solo em reter substâncias é bastante limitada. Em casos de fonte de contaminação de alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste momento, diz-se que o solo

atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade de substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). As reações que podem ocorrer ao longo desse processo são as reações de adsorção-dessorção, reações ácido-base, reações de solução-precipitação, reações de oxidação-redução, reações de complexação e reações de síntese celular microbiana (FREEZE; CHERRY, 1972).

Dentre as reações que o termo sorção engloba, vale conceituar duas principais para o entendimento deste trabalho. A primeira delas é a reação de adsorção, que inclui o processo no qual o soluto se liga a uma superfície sólida. Nesse mecanismo, cátions podem ser atraídos para superfícies minerais próximas carregadas negativamente e manterem-se lá por forças eletrostáticas, por meio do fenômeno de troca catiônica (FETTER, 1999). O segundo termo é a absorção, que ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, permitindo, assim, que o soluto possa entrar no interior da partícula e lá permanecer (FETTER, 1999).

A transferência do elemento para a fase sólida durante o fluxo acarreta a redução da velocidade de frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando no fenômeno chamado retardamento da frente de contaminação. O qual é diretamente influenciado pelos processos de adsorção, precipitação e complexação. A seguir será discutido cada um deles.

4.4.2.1. Adsorção / Dessorção

A adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, por outro lado, é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (LaGREGA et al., 1994). Além disso, este processo pode ser reversível, por diversos fatores, por exemplo, a dessorção de cátions e ânions, e em função da mudança de pH.

4.4.2.2. Precipitação / Dissolução

O processo de precipitação consiste basicamente no desprendimento de elementos antes em solução, que é desencadeado quando a sua concentração na solução excede o seu grau de solubilidade e o excesso sai de solução, precipitando. A precipitação é o processo inverso da dissolução, ou seja, é um processo reversível, se a concentração chegar a valores menores que o grau de solubilidade do elemento químico, pode então, ocorrer a dissolução da substância precipitada. Fatores como temperatura e pH afetam diretamente esses processos. Os produtos mais comuns desse tipo de processo são cátions ou ânions inorgânicos ou moléculas orgânicas polares ou apolares (LaGREGA et al., 1994).

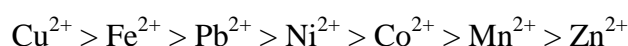
4.4.2.3. Complexação

Complexos são resultados das combinações entre cátions, os chamados de átomos centrais, e moléculas ou ânions, que contêm pares livres de elétrons, denominados de ligantes. Nos casos em que as bases contêm mais de um átomo ligante denomina-se como complexos multidentados de outros complexos, como exemplo, o oxalato e o citrato (MATTHESS et al., 1985).

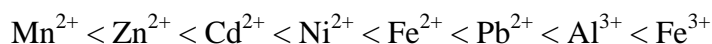
O processo de complexação ocorre quando cátions metálicos reagem com um ânion que funciona como um ligante inorgânico (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). Metais de transição e os metais alcalino-terrosos são grupos de íons metálicos comuns que podem ser complexados. Tratando-se das bases, os ligantes inorgânicos constituem-se na maioria dos ânions comuns, como o OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{3-} , PO_3^{3-} , CN^- , dentre outros. Na sua maioria, os complexos formados entre íons metálicos e ligantes inorgânicos são muito mais fracos do que aqueles formados com ligantes orgânicos.

As ligações covalentes, formadas no processo de complexação, são denominadas de covalentes coordenadas devido ao fato de que os elétrons para as ligações covalentes são fornecidos apenas pelos ligantes, e o composto formado ao final do processo é chamado de composto coordenado. O átomo ligante caracteriza a natureza nucleofílica do ligante formado. Nos casos em que o átomo ligante contém mais do que um átomo ligante, este terá uma capacidade de coordenação maior do que a capacidade de posicionamento, e denomina-se de ligante multidentado. Processo de complexação envolvendo esse tipo de ligante é chamado de quelação, e os complexos formados denominados de quelatos. A estabilidade desses complexos pode ser afetada por variados fatores, dentre eles o pH, que ao aumentar, acarreta um aumento da ionização dos grupos funcionais, resultando em uma maior estabilidade dos complexos formados (LEITE, 2000).

Tratando-se dos metais potencialmente tóxicos, o cobre (Cu) mantém-se estável em uma grande faixa de pH, e é o primeiro na ordem de estabilidade dos complexos formados por esses elementos (JONES; JARVIS, 1981):



Quanto às substâncias formadoras de complexos, pode-se estabelecer uma ordem crescente de estabilidade do complexo:



A complexação, seja ela por substâncias orgânicas ou inorgânicas, pode alterar a solubilidade dos compostos. Uma observação desse fato é feita nas soluções que se encontram

nos poros da zona saturada, que tendem a aumentar a solubilidade, quando na presença de ácidos fúlvicos, tartáricos, cítrico e salicílico, enquanto que na presença de ácidos húmicos, há a formação de quelatos de baixa solubilidade (MATTHESS et al., 1985).

4.5. BATCH TEST

O batch test, ou ensaio de equilíbrio em lote, é frequentemente utilizado nas pesquisas em laboratório para analisar a capacidade sorciva dos materiais em relação a elementos químicos em solução (USEPA, 1998). Este é um dos métodos mais comum para determinação do coeficiente de distribuição ou partição, K_d (SHACKELFORD, 1991).

Dessa maneira, a análise do material reativo que irá compor a barreira através do batch test é de extrema importância, pois permite escolher os materiais mais adequados para essa aplicação, como também realizar análises mais aprofundadas de materiais potenciais para este fim e para a correta aplicação em campo. Segundo Shackelford e Daniel (1991) a realização deste ensaio tem por objetivo a determinação da adsorção característica do solo com relação a íons específicos.

A metodologia desse ensaio consiste na mistura em série de uma quantidade conhecida de massa de solo com um volume de solução contaminante em concentrações variadas sob uma temperatura específica, em agitação contínua por um determinado período de tempo, até que o equilíbrio físico-químico seja atingido (USEPA, 1992).

A realização desse ensaio pode ser feita por duas possibilidades: 1) alterando-se a concentração de soluto em solução e mantendo-se constante a massa de solo; ou, 2) mantendo a concentração de soluto e variando-se as razões soluto/solução (USEPA, 1992). No instante em que se atinge o ponto de equilíbrio físico-químico, ou seja, quando não há mais retenção pelo material sorvente, separa-se o adsorvente e determina-se a quantidade da espécie química sorvida pelo solo utilizando a Equação 4-30.

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \times V \times 1000}{M} \quad [4-30]$$

Em que: S – massa de soluto sorvida por unidade de massa (MM^{-1});

C_0 – concentração inicial da solução (ML^{-3});

C_e – concentração final da solução em equilíbrio (ML^{-3});

V – volume da solução utilizada no ensaio (L^{-3}),

M – massa de solo seca adicionada ao recipiente (M).

Vale observar que nesse ensaio as partículas de sólidos encontram-se dispersas, sujeitas a maior exposição e, conseqüentemente, maior interação com o soluto, podendo não representar as condições reais de exposição, superestimando a capacidade de adsorção do material reativo em relação às situações reais (SHACKELFORD; DANIEL, 1991). Por este motivo, é aconselhável a realização de outros ensaios para níveis de comparação, como por exemplo, o ensaio de coluna.

Por outro lado, o aparato experimental deste ensaio é bastante simples, tanto na operacionalidade quanto na facilidade de realização, tornando a sua utilização uma vantagem em termos da praticidade, precisão e repetibilidade dos ensaios (POWELL et al., 1995; SHAH; TAILOR; SHAH, 2012). Entretanto, apesar de considerado simples, os parâmetros associados ao ensaio (por exemplo: a preparação das amostras, temperatura, pH, força iônica da solução, dentre outros) devem ser rigorosamente controlados, o que dificulta a sua uniformização (ROY; SARDAR; GUPTA, 2003).

Os resultados obtidos nesse ensaio são plotados na forma de curvas de quantidade de soluto adsorvida (S) versus concentração de equilíbrio (C_e), gerando as isotermas de adsorção que podem ser ajustadas de acordo vários modelos matemáticos. Dentre os modelos de ajuste mais utilizados estão a Isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir.

Os modelos de isoterma Linear e de Freundlich consideram que o solo possui uma capacidade de sorção infinita, o que não ocorre na prática, visto que a maioria dos solos possuem capacidade de sorção limitada, de acordo com a sua CTC. Portanto, admite-se que Langmuir é o modelo de isoterma que mais condiz com a realidade, fornecendo valores máximos de sorção para os solos (ARAÚJO, 2015). A seguir serão apresentadas as características de cada um desses modelos.

Vale salientar que não existe um modelo universal ou mais adequado para um determinado experimento, o procedimento padrão adotada é a avaliação das diversas propostas e a escolha daquela que melhor se ajuste aos dados experimentais obtidos.

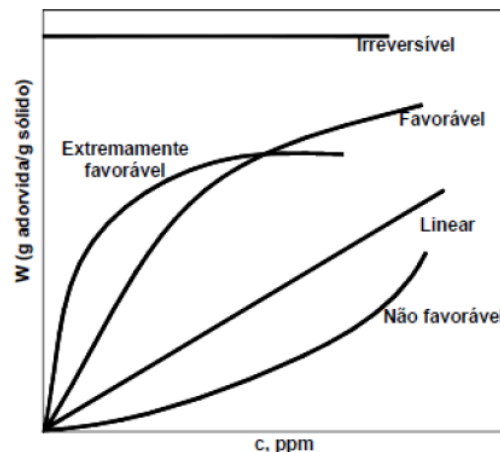
4.5.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam o equilíbrio atingido relacionando a concentração de um composto específico na fase fluida e a concentração no adsorvente, sob condições específicas de temperatura (de onde deriva o nome isotermas). A adsorção pode ser analisada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Estas são geralmente

representadas por equações matemáticas que relacionam a adsorção de solutos por sólidos do solo, em termos quantitativos, sob temperatura constante (FARAMARZI et al, 2004; OLIVEIRA et al., 2010; SOARES, 2004).

Uma ferramenta experimental muito utilizada para conhecer o tipo de interação que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente é a análise da forma que a isoterma adquire. As formas mais comuns de ocorrência das isotermas de sorção estão ilustradas na Figura 4-7.

Figura 4-7. Tipos de isotermas de adsorção



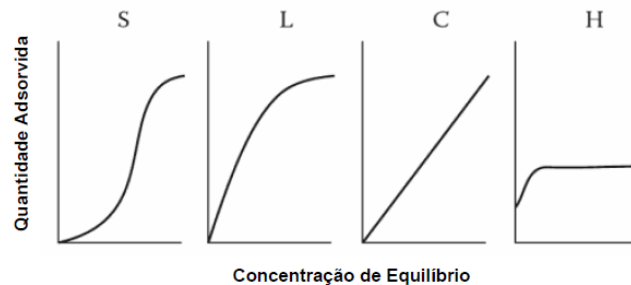
Fonte: adaptado de McCabe; Smith; Harriott (1993).

De acordo com McCabe, Smith e Harriott (1993) essas isotermas podem ser definidas da seguinte maneira:

- Não favorável: a massa de elementos retidos por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para altas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Linear: a massa de elementos retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Favorável: a massa de elementos retida por unidade de massa do adsorvente é alta mesmo para baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Extremamente favorável: a massa de elementos retida por unidade de massa do adsorvente é muito alta mesmo nos casos de baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase fluida,
- Irreversível: a massa de elementos retida por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

As isotermas de adsorção podem ainda ser classificadas de acordo com uma metodologia mais detalhada, proposta por Giles, MacEwan e Nakhwa (1960). Nesta classificação, os autores subdividem as isotermas em 4 (quatro) classes principais: S (Spherical), L (Langmuir), H (High Affinity) e C (Constant Partition), conforme mostrado na Figura 4-8.

Figura 4-8. Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação qualitativa de Giles et al. (1960)



Fonte: Tan (2011) adaptado de Giles, MacEwan e Nakhwa. (1960).

Em geral, isotermas de adsorção são frequentemente utilizadas para a determinação do R_d a partir de ensaios batch test, de acordo com o modelo de isoterma empregado, como será explicado a seguir.

4.5.2. Isoterma linear

Uma isoterma é considerada como linear quando existe uma relação direta entre a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente (S) e a concentração de equilíbrio (C_e). O modelo de isoterma linear é descrito pela Equação 4-31 e representado na Figura 4-7.

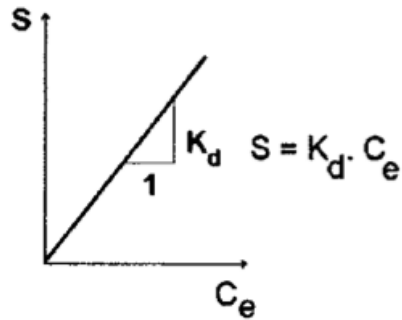
$$S = K_d \cdot C_e \quad [4-31]$$

Onde: S – quantidade de soluto adsorvida por massa unitária de solo (MM^{-1});

K_d – coeficiente de distribuição (LM^{-1}),

C_e – concentração final do soluto na solução de equilíbrio (ML^{-3}).

Figura 4-9 - Modelo de isoterma linear



Fonte: Modificado de Mendonça (2000).

O coeficiente de distribuição (K_d) consiste na inclinação da reta de sorção. Este parâmetro está relacionado a reações reversíveis do processo de adsorção e descreve a distribuição do soluto entre as fases sólidas e líquidas (OLIVEIRA, 2011). Para Soares e Casagrande (2000) o uso do K_d é pertinente pois permite uma avaliação das características de adsorção que possibilitam comparar diferentes tipos de materiais e/ou elementos, além de ser de simples medição e conceitualmente direto. Valores de K_d baixos apontam que a maior parte dos íons permanece em solução, por outro lado, altos valores de K_d indicam grande afinidade entre o adsorvente e os elementos na solução.

Em geral, a isoterma linear apresenta bons ajustes quando utilizado para baixas concentrações, principalmente aquelas que envolvem pequeno intervalo entre as concentrações. Para concentrações mais altas, o processo de sorção não é linear, pois não existe uma relação entre a concentração na fase sólida e a concentração na solução de equilíbrio. Desta maneira, este modelo apresenta duas limitações em seu uso: tem bons ajustes apenas para baixas concentrações, e, além disso, não define o limite superior da massa que pode ser adsorvida pelo solo, considerando como se este tivesse uma capacidade infinita.

A determinação do R_d para casos de isoterma Linear é feita por meio da Equação 4-32:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad [4-32]$$

Onde: n – porosidade para solos saturados ();

b – umidade volumétrica para solos não saturados (L^3),

ρ_d – massa específica aparente seca do solo (ML^{-3}).

4.5.3. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é também conhecido como modelo de Van Bemmelen. Trata-se de uma equação empírica que pode ser aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamadas (COONEY, 1999). Este modelo admite a existência de um número infinito de sítios de adsorção e que as espécies adsorvidas são acumuladas infinitamente na superfície heterogênea do adsorvente (FREUNDLICH, 1906; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001; TAGLIAFERRO et al., 2011).

O modelo de Freundlich parte do pressuposto que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície se torna coberta pelo soluto (BONH, 1979; SOARES, 2004).

Freeze e Cherry (1979) afirmam que este modelo deve ser aplicado para uma solução de soluto a baixas concentrações, ou moderadas em relação ao grau de solubilidade (FREEZE; CHERRY, 1979). Nesse modelo, a relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio é definida pela Equação 4-33.

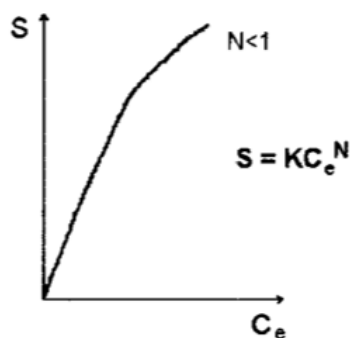
$$S = K_f \cdot C_e^{1/N} \quad [4-33]$$

Em que: K_f – proporcional à capacidade de adsorção máxima do adsorvente (ML^{-1}),

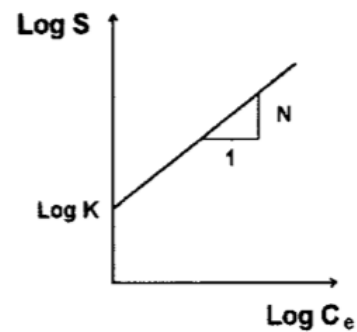
N – constante relacionada à declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

Ao plotar S versus C_e obtém-se uma curva, porém, ao plotar esses valores em um gráfico de escala logarítmica dupla, obtém-se uma relação linear, como é demonstrado nas Figuras 4-10a e 4-10b, respectivamente.

Figura 4-10. Modelo de isoterma de Freundlich (a) e linearização do modelo (b)



(a) Isoterma de Freundlich



(b) Linearização $\Rightarrow \log S = \log K + N \log C_e$

Fonte: adaptado de Fetter (1993).

A partir do gráfico de $\log(S)$ versus $\log(C_e)$, pode-se determinar as constantes da isoterma de Freundlich, conforme demonstrado na Equação 4-34.

$$\log S = \log K_f + \frac{1}{N_F} \log C_e \quad [4-34]$$

O coeficiente exponencial, N_F , determina a intensidade da adsorção ou a variação da capacidade do adsorvente com a concentração de soluto no equilíbrio. Quanto mais próximo N_F for de 1, mais favorável é a adsorção; para casos de $N_F < 1$, o processo de adsorção é desfavorável, e quando $N_F = 1$, a equação do modelo de Freundlich se simplifica ao modelo linear. A constante de Freundlich (K_F) indica a capacidade ou afinidade do adsorvente (SUFFET; McGUIRE, 1980).

Para alguns pesquisadores, os valores dos coeficientes K_f e N_F são dependentes do soluto, da natureza do meio poroso e das condições ambientais de pH, CE e temperatura. Tratando-se de uma relação empírica onde os valores de K_f e N_F dependem diretamente das unidades de S e C_e .

A principal limitação deste modelo está em não determinar a sorção máxima que pode ser realizada por parte do adsorvente (FETTER, 1993), ou seja, supõe uma sorção ilimitada, onde o solo nunca é saturado, o que é uma condição irreal.

4.5.4. Isoterma de Langmuir

Langmuir (1916) desenvolveu uma isoterma de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Segundo Sposito (1989) este modelo adota como hipótese energia de adsorção constante, onde as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. A adsorção ocorre em sítios bem definidos, o que significa que não há movimento da molécula na superfície do adsorvente. O processo de adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, equivalendo a uma monocamada de adsorbato.

Na concepção desta isoterma existe um limite máximo na capacidade de adsorção do solo com o aumento da concentração do soluto, existindo somente um número finito de sítios de adsorção (LANGMUIR, 1916). Este modelo é descrito pela Equação 4-36.

$$S = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot C_e}{(1 + \alpha \cdot C_e)} \quad [4-36]$$

Onde: α - constante de adsorção relacionada com a energia de ligação (ML^{-1}),

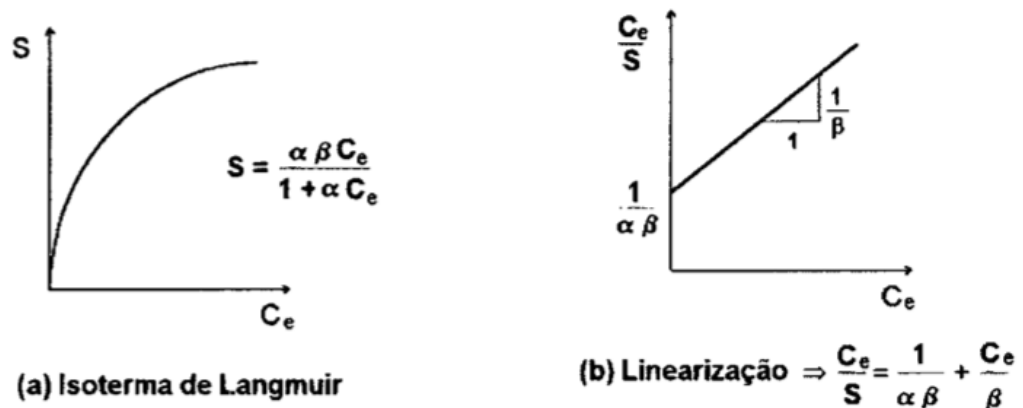
β - quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo (MM^{-1}).

Ao plotar S versus C_e obtém-se um gráfico curvilíneo, porém se os resultados forem plotados sob a forma de C/S versus C , obtém-se um gráfico linear (Figura 4-11), de onde pode-se obter os coeficientes α e β , conforme a equação linearização de Langmuir (Equação 4-37).

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{(\alpha\beta)} + \frac{C_e}{\beta} \quad [4-37]$$

Onde: $\frac{C_e}{x/m}$ em função de C_e é uma reta com interseção em $1/(\alpha\beta)$ e inclinação $1/\beta$.

Figura 4-11 - Modelo de isoterma de Langmuir (a) e linearização do modelo (b)



Fonte: adaptado de Fetter (1993).

Os parâmetros α e β são constantes que representam significado físico. O coeficiente α corresponde à taxa de sorção, seus altos valores indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente. O β refere-se ao somatório de todos os pontos disponíveis para sorção que podem ser ocupados.

O modelo de Langmuir permite ainda o cálculo de um fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), que consiste em um parâmetro adimensional constante que possibilita avaliar a forma da isoterma de acordo com seu valor (Tabela 4-2). R_L pode ser definido pela Equação 4-38.

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha C_0} \quad [4-38]$$

Tabela 4-2. Valores de referência do Fator de separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção

R_L	Processo de adsorção
Maior que 1	Não favorável
Igual a 1	Linear
Entre 0 e 1	Favorável
Igual a 0	Irreversível

Para baixos valores de concentração, observou-se que este modelo tende a apresentar uma relação linear entre a sorção e a concentração de equilíbrio, como pode ser constatado na análise da Figura 4-11a. Desta forma, para determinação acurada dos parâmetros deste modelo é necessário utilizar faixas mais amplas de concentração de solutos. Por outro lado, quando se assume valores elevados de concentração de equilíbrio, o valor da sorção praticamente não se altera com a variação da concentração de equilíbrio, ou seja, a sorção torna-se independente da concentração da substância na solução. Tal condição é assumida quando o solo atinge a sua capacidade máxima de sorção. Para valores intermediários de concentração de equilíbrio essa isoterma assume forma curvilínea.

Neste modelo, além de se considerar que o soluto entra em equilíbrio com a fase adsorvida, também considera-se a cinética ou termodinâmica de adsorção através do parâmetro α .

Uma limitação do modelo de Langmuir é que neste assume-se uma monocamada de adsorção, o que não é válido na prática, especialmente para altas concentrações, onde alguns tipos de estrutura na superfície podem estar sendo formados.

4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O conhecimento da cinética de adsorção é de grande relevância no tratamento de águas contaminadas, pois fornece informações importantes a cerca do processo de adsorção (FAUST; ALY, 1987; HO; MCKAY, 1999). Por meio desses estudos, permite-se descrever taxas de remoção de um soluto específico em solução, que, por sua vez, controla o tempo de residência do material adsorvido na interface líquido-sólido (HIGARASHI; KUNZ; MATTEI, 2008). Em termos práticos, esses estudos tornam possível a determinação do grau de contaminação e, assim, a avaliação da eficiência de remoção do poluente (CARDOSO, 2010; PETRONI, 2004), o que é vital para o bom desempenho de um projeto de BRP.

Segundo Ho e Mckay (1999) é incorreta a utilização de modelos cinéticos simples para representar o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, pois os mecanismos de transporte e reações químicas que ocorrem nessas superfícies são inseparáveis. Dessa maneira, diversos modelos foram desenvolvidos para determinar as constantes intrínsecas das taxas de cinética de adsorção. Tradicionalmente, as cinéticas de adsorção dos adsorvatos mais utilizadas são as descritas por Lagergren (LAGERGREN³ (1898) *apud* HO; MCKAY, 2000; VAGHETTI, 2009), que serão explicadas a seguir.

4.6.1. Equação de Pseudo-Primeira Ordem

A primeira equação utilizada para descrever a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido foi a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergreen (LAGERGREN⁶ (1898) *apud* HO; MCKAY, 2000) descrita conforme a Equação 4-38:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [4-38]$$

Onde: q_e e q_t - concentrações de metal de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (ML^{-3});

t – é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (T),

k_1 – constante da taxa de pseudo-primeira ordem (T^{-1}).

A integral da Equação 4-38 nas condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, e $q_t = t$ e $t = t$, resulta em:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad [4-39]$$

Segundo Ho e Mckay (1998) a aplicação da Equação 4-39 a resultados experimentais difere de uma equação de primeira ordem em dois aspectos:

- o parâmetro $k(q_e - q_t)$ não representa o número de sítios disponíveis,
- o parâmetro $\ln(q_e)$ é ajustável, o qual normalmente não coincide com o valor obtido do coeficiente linear obtido do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

³ LANGERGREN (1898) – Zur theori der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39.

Para a maioria dos casos encontrados na literatura, esse tipo de equação não tem um bom ajuste em todo o tempo de ensaio, sendo geralmente aplicado a apenas os 20 a 30 minutos iniciais do processo de sorção (HO; McKAY, 1998).

A linearização da Equação de pseudo-primeira ordem resulta na Equação 4-40 (LIM; LEE, 2015):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad [4-40]$$

As constantes k_1 e q_e são obtidas através do gráfico do $\log(q_e - q_t)$ versus t , correspondendo ao coeficiente angular e coeficiente linear, respectivamente.

4.6.2. Equação de Pseudo-Segunda Ordem

Se o processo de adsorção é um mecanismo de segunda ordem, em que a etapa limitante do processo é a adsorção química, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento de elétrons causado pelas forças covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorbato, a equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa como demonstrada na Equação 4-41 (HO; McKAY, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [4-41]$$

Em que: k_2 – constante da taxa de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Ao integrar a Equação 4-41 e aplicar as condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, dá-se origem a Equação 4-42:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [4-42]$$

A qual pode ser linearizada, resultando na Equação 4-43:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [4-43]$$

A taxa inicial de adsorção, h , pode ser obtida por meio da Equação 4-44:

$$h = k_2 q_e^2 \quad [4-44]$$

A obtenção das constantes q_e , h e k_2 pode ser feita através do gráfico de t/q_t versus t .

4.6.3. Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH⁴, 1934 *apud* NASCIMENTO et al., 2014), foi inicialmente desenvolvida para aplicação em cinéticas de quimiossorção de um gás na superfície de um material sólido (JACQUES et al., 2007), demonstrando grande eficiência em processos de cinética de adsorção lenta (WEBER; MORRIS; SANIT, 1963), sendo amplamente aplicada a adsorção de diferentes espécies químicas no meio líquido.

A equação de Elovich é válida para sistemas com adsorventes de superfícies heterogêneas, e pode ser expressa como na Equação 4-45:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [4-45]$$

Integrando a Equação 4-45 nas condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, resulta-se na Equação 4-46:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln(t_0) \quad [4-46]$$

Em que: β – constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção (g/mg);

α - taxa inicial de adsorção (mg/g min⁻¹),

$t_0 = 1/\alpha\beta$

A linearização da Equação de Elovich resulta na Equação 4-47 (LIM; LEE, 2005):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad [4-47]$$

As constantes α e β correspondem ao coeficiente linear e angular da reta gerado no do gráfico de q_t versus $\ln(t)$, respectivamente.

4.7. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Os avanços tecnológicos e de desenvolvimento populacional e industrial têm resultado em números alarmantes sobre a contaminação de águas e solos. A detecção de áreas contaminadas têm se tornado cada vez mais comum. Na realidade, a maioria dos solos atualmente apresenta algum tipo de contaminação. A questão é discernir quando a contaminação do solo representa um risco inaceitável, seja pela existência em si de uma espécie contaminante, ou pelo uso pretendido do solo (TAVARES, 2009).

⁴ ROGINSKY; ZELDOVICH (1934) – **Acta Physicochim.** USSR, n.1, v. 554.

CETESB (2001) define uma área contaminada como: “Uma área é dita contaminada quando há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias e/ou resíduos que nela tenham sido dispostos, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma natural ou mesmo acidental, e que resultem em impactos negativos sobre os bens a proteger”.

A necessidade de reutilização das áreas onde foram desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras, como o caso de derramamento de combustíveis, tem se intensificado, sobretudo em regiões densamente povoadas e industrializadas. A sua reutilização de forma indiscriminada representa um grave aumento de risco à população como um todo e ao meio ambiente, pois podem funcionar como fontes dinâmicas de contaminação secundária, extrapolando os contaminantes para além da área afetada e para outros meios, estendendo seus efeitos deletérios (GÜNTHER, 2006).

Após a investigação preliminar de uma área com possivelmente contaminada, é necessário estabelecer, a critério do órgão ambiental, quais as medidas deverão ser tomadas a fim de proteger os possíveis receptores de risco identificados no entorno da área e a recuperação da mesma. Em geral, essas medidas são determinadas a partir de critérios observados na investigação preliminar da área, dentre eles: a natureza do(s) contaminante(s), sua toxicidade, além dos possíveis efeitos que estes podem provocar a pessoas e ao meio ambiente no seu entorno (CETESB, 2004).

A partir de então, é necessário a adoção de técnicas de remediação que atendam os critérios estabelecidos pelos órgãos ambientais responsáveis e pelas leis vigentes e que sejam compatíveis com as características intrínsecas do sítio contaminado e do contaminante a ser removido. Muitas vezes faz-se necessário a aplicação de mais de um mecanismo de remediação, seja para a atenuação de um único ou múltiplos contaminantes (PUGAS, 2015).

Um processo de remediação de solos contaminados consiste na redução dos teores de contaminantes a níveis seguros e/ou compatíveis com a proteção à saúde humana (BLOWES; PTACEK; JAMBOR, 1997). Com isso, tem-se estabelecidos valores orientadores para cada substância potencialmente tóxica que possa ser encontrada no solo. No Brasil, esses valores estão listados nas tabelas de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo, aprovadas pela CETESB em 2016.

A escolha de qual técnica de remediação deve ser usada deve ser baseada na heterogeneidade física do solo, na extensão da pluma contaminante, na localização das fontes primárias e possíveis fontes secundárias de contaminantes, existência de zonas de descarga, além da presença do contaminante em fases imiscíveis, residual ou adsorvida no meio geológico (TAVARES, 2009).

De acordo com CETESB (2001) técnicas de remediação podem ser agrupadas em dois grupos: 1) medidas de contenção ou isolamento da área contaminada e 2) medidas para o tratamento dos meios contaminados. Ambos os grupos visam à eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente estipulados.

Devido à crescente necessidade de disponibilidade de áreas, apenas o isolamento da área contaminada não tem sido uma opção, dessa maneira, os mecanismos de remediação para tratamento dos meios contaminados tem sido os mais utilizados. Dentre estes, as técnicas de remediação *in situ* tem ganhado destaque frente aos mecanismos *ex situ*, tão propagados anteriormente, devido ao fato de que técnicas *in situ* não provocam uma possível contaminação secundária, já que o tratamento é realizado no próprio local, não necessitando do transporte do material contaminado até o sítio de tratamento, como ocorre nas técnicas *ex situ* (FURTADO, 2008).

A Figura 4-12 demonstra as técnicas mais utilizadas para remediação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, de acordo com dados publicados pela CETESB⁵ (2007 *apud* SANTOS, UNGARI; SANTOS, 2008).

Figura 4-12 – Métodos de remediação implantados no Estado de São Paulo até novembro de 2007



Fonte: CETESB⁶ (2007 *apud* SANTOS, UNGARI; SANTOS, 2008).

⁵ CETESB (2007) – **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série Relatórios.**

Como se pode observar apesar das técnicas *in situ* estarem ganhando destaque como técnicas de remediação eficazes, no Brasil os mecanismos *ex situ* ainda são os mais utilizados. Tal fato, na maioria das vezes, está ligado a fatores econômicos e facilidades na execução e operação das técnicas *ex situ*.

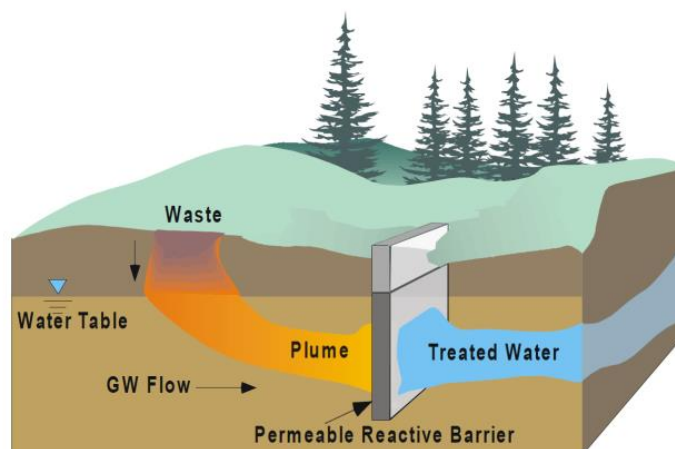
Ainda assim, as barreiras reativas permeáveis, classificadas como *in situ*, vêm exibindo propriedades que tornam seu uso vantajoso, e que merecem ser investigadas, conforme é feito a seguir.

4.8. BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRPs)

Barreiras reativas permeáveis é uma tecnologia que foi primeiramente desenvolvida pela Universidade de Waterloo, no início da década de 90. Esse tipo de barreira vem surgindo como uma alternativa eficiente e aprimorada do método *pump-and-treat* para remediação de águas subterrâneas. Geralmente, este processo não necessita de qualquer energia externa, sendo classificado como técnica passiva e *in situ* (GAVASKAR, 1999), além de possuir baixo custo e facilidade operacional.

A técnica da BRP consiste na introdução de meios reativos no subsolo, interceptando a pluma contaminada, que à medida do fluxo da água, ocorre contato entre os poluentes e o meio reativo, proporcionando a atenuação das cargas contaminantes presentes na pluma (GUSMÃO, 1999; TAZIOLI et al., 2002)(Figura 4-13). Em geral, BRPs são utilizadas para casos de plumas de contaminação de proporções limitadas, mobilizadas pelo fluxo de água subterrânea (TAZIOLI et al., 2002).

Figura 4-13 - Configuração típica de uma barreira reativa permeável



Fonte: USEPA (1998).

⁶ CETESB (2007) - **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série Relatórios.**

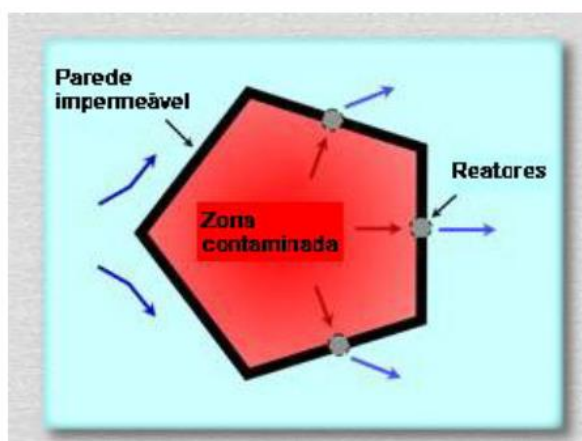
Segundo Vidic (2001) as BRPs podem ser de três tipos de configuração: permanentes, semipermanentes ou trocáveis. As barreiras permanentes são aquele tipo de barreira em que seus reatores (meio reativo) não necessitam serem trocados, pois estes tratam os contaminantes completamente, e, após o tratamento, permanecem no local onde foram construídas. No caso das semipermanentes, depois de finalizada a remediação estas são retiradas do local e o terreno é reconstituído. Enquanto que as trocáveis, como o próprio nome já diz, seus reatores precisam ser renovados à medida que vão perdendo a eficiência. A definição de qual configuração será utilizada deve levar em consideração que os processos físicos, químicos e biológicos promovidos pela barreira podem diminuir a eficiência com o tempo em função da saturação do meio reativo (GAVASKAR, 1999).

Quanto às paredes, estas podem ser contínuas ou do tipo *funnel-and-gate* (GUSMÃO, 1999). As contínuas são aquelas que se estendem perpendicularmente ao fluxo do contaminante. Normalmente esse tipo de parede é aplicado em aquíferos rasos, com pluma de contaminação estreita e tratamento de baixo custo. Este modelo minimiza a velocidade de fluxo e maximiza o contato entre o contaminante e o material reativo.

As paredes do tipo *funnel-and-gate* são recomendadas para casos em que a direção da pluma de contaminação não está perfeitamente definida e/ou apresenta variações cíclicas. Este tipo de parede consiste em paredes verticais de baixa permeabilidade, que direcionam o fluxo da água subterrânea para uma espécie de funil, ocasionando um aumento na velocidade do fluxo, o que pode interferir no tempo de contato ente contaminante e material reativo, porém permitindo que o reator tenha menor dimensão. Além de possibilitar zonas de tratamento adicionais ou zonas de monitoramento (DAY; O'HANNESIN; MARSDEN, 1999; GAVASKAR, 1999).

Outros tipos de configurações de barreiras reativas permeáveis apresentam-se como aprimoramento das duas configurações clássicas, anteriormente debatidas. Uma variação da barreira tipo *funnel-and-gate* foi desenvolvida pelo Environmental Technology Institute (ETI), na qual a configuração prevê o enclausuramento da área contaminada por meio da instalação de reatores em pontos estratégicos (Figura 4-14).

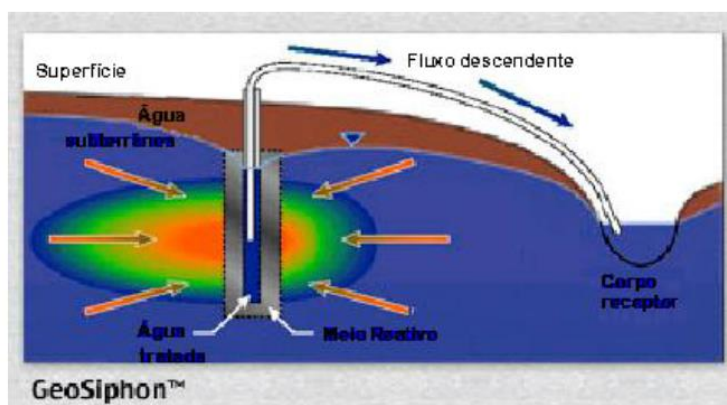
Figura 4-14 – Modelo de barreira reativa permeável desenvolvida pelo ETI



Fonte: ETI (2005).

Outro tipo de configuração, patenteada pela empresa Westinghouse Savannah River Co. com o nome de “GeoSiphon” (Figura 4-15), o reator empregado tem geometria tubular, no qual a pluma contaminada é tratada ao percolar pelo meio reativo, forçada por um gradiente de pressão exercido pelo dispositivo de sifonamento (ETI, 2005).

Figura 4-15. Modelo de barreira reativa GeoSiphon™



Fonte: ETI (2005).

Em teoria, a técnica de barreira reativa permeável apresenta uma série de vantagens em relação ao mecanismo da pump-and-treat. Na Tabela 4-4 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens das duas técnicas.

Tabela 4-3 – Principais características das técnicas de remediação pump-and-treat e BRP.

	Pump-and-treat	Barreira reativa permeável (BRP)
Vantagens	Menor custo de instalação Maior controle do tratamento Fornecimento de água	Baixo custo de operação e manutenção Tratamento passivo Não necessita de área na superfície (in situ)
Desvantagens	Elevado custo de operação e manutenção Tempo de operação excessivamente longo Impossível a completa remoção de contaminantes Necessita de contínuo fornecimento de energia externa para a operação do sistema Transporte do material contaminado (ex situ) Enfrenta problemas técnicos e legais no bombeamento da água	Elevado custo de instalação Tempo de operação excessivamente longo Pode ser necessária a troca do meio reativo Pode ocorrer obstrução da barreira devido à precipitação de substâncias inorgânicas ou microorganismos

Fonte: Gusmão (1999).

Dessa forma, as vantagens da utilização da técnica de BRP tem tornado crescente o interesse na utilização deste mecanismo para a remediação de solos e águas contaminados (SILVA, 2009). Um fator de grande relevância para a escolha do uso deste tipo de técnica é qual o material reativo que será utilizado, pois este deve atender a diversos critérios, tanto do sítio em que será inserido como do contaminante que deve ser removido.

De acordo com Gusmão (1999) dois aspectos são considerados fundamentais no projeto de barreira reativa permeável: a vazão e a velocidade de fluxo do contaminante através do meio reativo. Assim, o projeto de BRP deve tentar maximizar a vazão percolada através do material, no sentido de impedir que haja fuga de contaminante da zona de tratamento. A velocidade de fluxo através do material reativo, entretanto, deve ser minimizada, para que se tenha um maior tempo de residência dos contaminantes e seus subprodutos dentro da zona de tratamento e, conseqüentemente, uma maior degradação.

Em geral, no sistema de BRP é possível a remediação de qualquer contaminante desde que sejam conhecidos os processos de alteração de fase e que condições geoquímicas e microbiológicas sejam atendidas favoravelmente, além do uso do material reativo apropriado (GUERIN et al., 2002). Barreiras de diversos tamanhos e formas podem ser implantadas, desde que sejam projetadas com base nos critérios hidrogeológicos específicos do sítio e nos contaminantes presentes na água subterrânea.

No projeto ainda deve ser realizada uma análise de custo-benefício da viabilidade da aplicação da BRP na área contaminada. Os custos devem incluir os processos de implementação, tais como, material reativo, mão-de-obra, construção, etc., e os processos de operação e manutenção, como monitoramento e troca do material reativo, quando necessário.

A interação entre a BRP e o material reativo pode ocorrer por meio de diversos mecanismos de remoção, como, por exemplo, sorção, adsorção, precipitação e degradação biótica e abiótica. Estes mecanismos fazem com que a carga de contaminantes seja reduzida a níveis ambientalmente aceitáveis ou controláveis.

Como todos os sistemas, as barreiras reativas permeáveis apresentam algumas desvantagens, como, por exemplo, o alto custo para escavação do local e instalação da barreira, o que limita a sua aplicabilidade a aquíferos superficiais ou de pouca profundidade, além dos poucos estudos disponíveis sobre o desempenho desse sistema em longo prazo. O desempenho em longo prazo é um fator de grande relevância já que a eficiência da barreira pode diminuir ao longo do tempo devido à redução da permeabilidade causada pela precipitação de material e a colmatação de poros (CUNNINGHAM; RENHARD, 2002).

4.8.1. Mecanismos associados à BRP

4.8.1.1. Parâmetros que caracterizam um BRP

Um sistema de barreira reativa permeável nada mais é do que uma parede composta de material reativo, ou mistura de dois ou mais materiais, que permite a passagem de água entre seus poros, possibilitando a ocorrência de reações químicas de diversos tipos, com o objetivo de remover o(s) contaminante(s) presentes na água percolante.

Para o correto funcionamento de uma BRP, existem dois parâmetros determinantes:

1) a massa específica aparente seca (ρ_d) que determina o arranjo volumétrico das partículas dentro da barreira, e que, conseqüentemente, estipula a sustentação do material durante a vida útil da barreira. A ρ_d pode ser obtida através de diversos ensaios geotécnicos, como o de índices de vazios máximo e mínimo. Ao realizar estes ensaios, torna-se claro a percepção da formação de diferentes arranjos volumétricos. Algumas vezes devido ao uso de diferentes granulometrias, ou, até mesmo, em condições de uso de uma mesma faixa granulométrica, nos casos de formação de caminhos preferenciais e/ou arranjos volumétricos mais compactos (para caso de amostras com diferentes graus de compactação), normalmente formados por partículas menores.

2) a adsorção. A adsorção é o processo responsável pela remoção de contaminantes na maioria das barreiras reativas permeáveis (GAVASKAR et al., 2000). Este mecanismo é indicado para referir-se aos processos pelos quais os solutos (íons, moléculas ou compostos) são repartidos entre a fase líquido-gasosa e a superfície das partículas sólidas. Nesse processo, é considerado adsorvato, a substância no estado adsorvido, e adsorvativo, o elemento a ser adsorvido. O solo sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Além dessas propriedades, os parâmetros de fluxo de transporte de contaminantes em meio poroso, dentre eles, o fator de retardamento, o coeficiente de dispersão e o coeficiente de distribuição, devem ser determinados para a caracterização da relação existente entre o material reativo a ser utilizado e o contaminante que deve ser removido da pluma contaminada à qual será remediada com a instalação da BRP.

Outro aspecto de grande relevância é a permeabilidade da barreira. BRPs devem ser projetadas para serem mais permeáveis do que os materiais do aquífero, de maneira que os contaminantes presentes na pluma possam fluir facilmente sem alterar significativamente a hidrologia das águas locais (POURCQ, 2015).

4.8.1.2. Dados necessários para o Projeto de BRP

Para a instalação de uma barreira é necessário identificar todos os dados necessários para o projeto de instalação e operação. A área de instalação deve ser delimitada no que concerne as suas características hidrológicas do aquífero sob investigação.

Os parâmetros associados ao fluxo das águas permitem determinar a zona de captação das águas subterrâneas, além da localização, orientação, configuração e dimensões que a barreira reativa permeável deve atender. As medições hidrológicas auxiliam a estimar a velocidade e direção do fluxo das águas no possível local em que será instalada a BRP (GAVASKAR et al., 2000). A obtenção de dados acerca da estratigrafia e litologia local também são de grande importância para a projeção da barreira.

Segundo a USEPA (1998), informações sobre localização e distribuição da pluma contaminante são úteis para aprofundar a compreensão acerca da vida útil do sistema de BRP. De uma maneira geral, a pluma contaminante deve ser delimitada nas suas três dimensões para que o contaminante seja adequadamente capturado. Além da delimitação em termos de profundidade e largura da pluma, devem ser feitas identificação da concentração média e máxima do contaminante presente e da movimentação da pluma contaminada. Os processos de adsorção/dessorção, reações químicas, dispersão e movimento vertical da pluma, devem

ser corretamente caracterizados, pois podem afetar significativamente na propagação da contaminação subterrânea local.

Para maximizar o desempenho da BRP, deve-se avaliar a composição química das águas subterrâneas com relação aos parâmetros de potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido, potencial redox (Eh) e espécies químicas presentes no meio (Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Cl, SO_4^{2-} , NO_3^-) (ITRC, 2005). Tais informações são necessárias, pois servem de subsídio para determinar se as condições do local são propícias ou não à formação de precipitados inorgânicos, ou outros problemas que possam interferir no desempenho da barreira.

A avaliação geotécnica é outro fator de grande importância na elaboração do sistema de BRP. As propriedades do solo e do material reativo a ser utilizado em uma BRP determinam a capacidade desta em manter uma integridade estrutural durante seu ciclo de vida. Os estudos laboratoriais realizados em laboratórios de Geotecnia (por exemplo, ensaios de granulometria, teor de umidade, dentre outros), fornecem ao projeto subsídios na identificação dos fatores que devem ser considerados na instalação de um sistema de BRP.

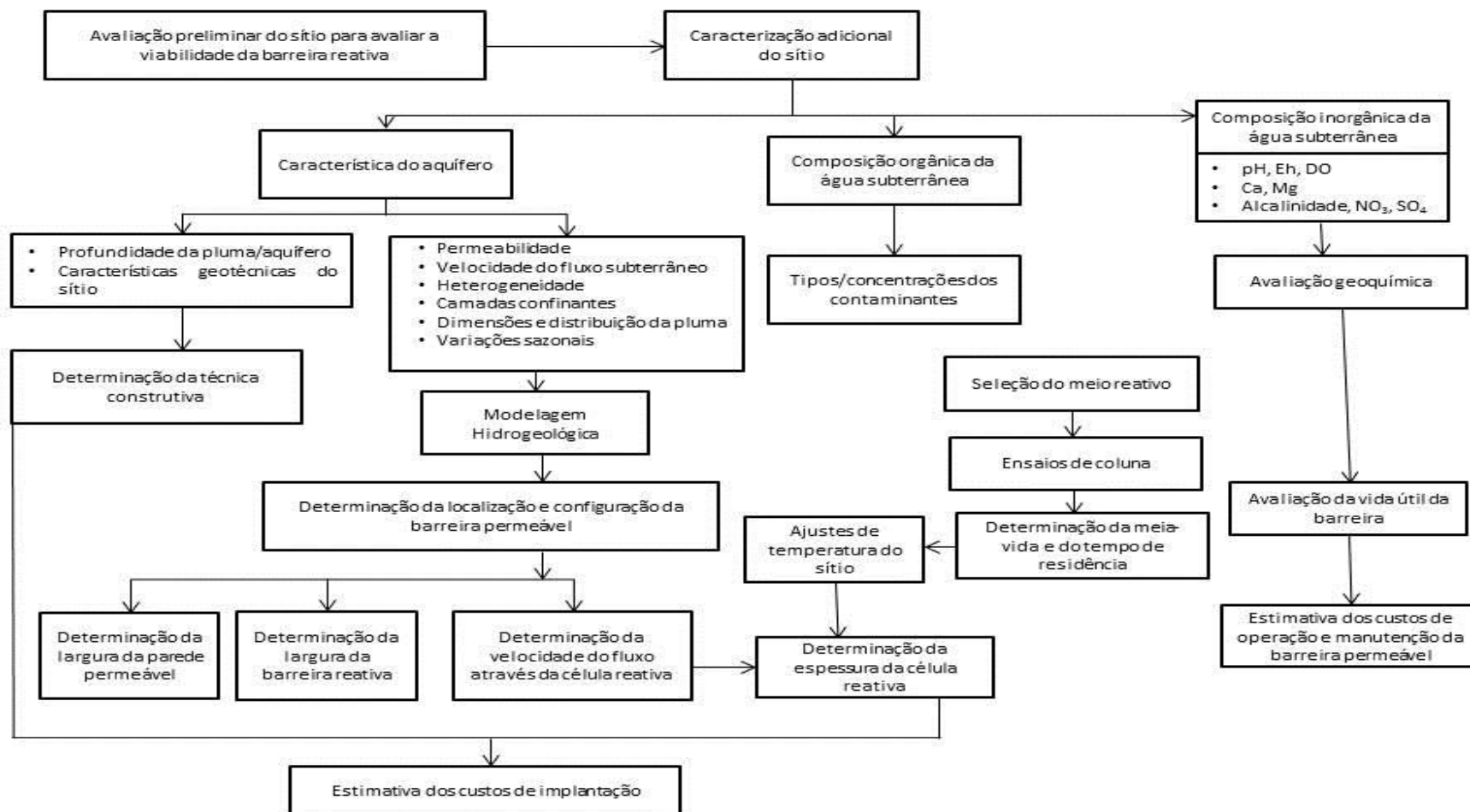
4.8.2. Projeto de Barreira Reativa Permeável (BRP)

Um sistema BRP é uma barreira *in situ* inserida na subsuperfície para interceptar a pluma contaminada e converter elementos tóxicos em não tóxicos (USEPA, 1998). O projeto de uma BRP é constituído por várias etapas. A primeira etapa consiste na caracterização dos aspectos geológicos, hidrogeológicos, geotécnicos e ambientais da área contaminada. Em seguida, a partir desses dados, realiza-se a avaliação e escolha de materiais que apresentam potencial para serem utilizados como célula reativa na BRP.

Na etapa posterior, faz-se o dimensionamento dos aspectos hidráulicos, geoquímicos e geotécnicos para determinação do projeto final da barreira reativa permeável.

O fluxograma apresentado na Figura 4-16 representa as principais etapas da elaboração de um projeto de um sistema de BRP.

Figura 4-16 - Etapas de um projeto de Barreira Reativa Permeável (BRP).



Fonte: Adaptado de Gavaskar (1999).

4.8.3. Dimensionamento de uma BRP

Em geral, o dimensionamento de uma barreira reativa permeável é realizado em etapas consecutivas. Inicialmente é necessária uma avaliação técnica e econômica do projeto. Em seguida, realiza-se a caracterização do aquífero onde a barreira será instalada, a seleção do material reativo por meio de estudos laboratoriais (ensaios de coluna e *batch test*), define-se o design da barreira, o método de construção, o plano de monitoramento, e por fim realiza-se uma análise econômica de todo o projeto (GAVASKAR et al., 2000).

Um aspecto chave no dimensionamento de barreiras é o entendimento das características do aquífero e do sítio em que a barreira será instalada, o que inclui a geologia, hidrogeologia, geoquímica, atividade microbial e o delineamento da pluma contaminada. Os contaminantes a serem tratados e suas características também devem ser considerados para o melhor desempenho da barreira (ERTO et al., 2011; McMAHON et al., 1999; POWELL et al., 1998).

Outro fator de grande importância no dimensionamento de um sistema de BRP é a condutividade hidráulica. É de extrema importância se assegurar que a condutividade hidráulica da barreira, incluindo o meio reativo, seja no mínimo duas vezes a permeabilidade do aquífero. Barreiras com alta permeabilidade são recomendadas para evitar problemas com alterações na condutividade hidráulica com o tempo, causadas devido a possível precipitação de óxidos, hidróxidos, carbonatos e/ou outros metais que podem interceptar as camadas reativas da barreira (USEPA, 1998).

Depois de definidos todos os aspectos discutidos acima, dois outros fatores devem ser levados em consideração: a espessura da barreira e o tempo de residência do contaminante no sistema (OBIRI-NYARKO et al., 2014), os quais são mutualmente dependentes entre si. A espessura da barreira diz respeito à zona necessária para capturar e atuar na remoção/atenuação do contaminante sem permitir o escape deste. O tempo de residência consiste no tempo necessário para que o contato entre o contaminante e o material reativo atinja o tratamento desejado (FRTR, 2002; GILLHAM et al., 2010; OTT, 2000).

Segundo Gillham et al. (2010) e Ott (2000), o tempo de residência, t_{res} , para reações de primeira ordem, pode ser calculado pela Equação 4-48.

$$t_{res} = \left[\frac{-\ln(C_T/C_0)}{k} \right] \quad [4-48]$$

Em que: C_T – concentração após a passagem na barreira (ML^{-3});

C_0 – concentração do contaminante que entra na barreira (ML^{-3}),

k – taxa de reação.

A espessura da barreira, b , para reações de primeira ordem, é calculada utilizando a Equação 4-49.

$$b = v_a \times t_{res} \times SF \quad [4-49]$$

Onde: SF – fator de segurança considerada para as incertezas nas reações cinéticas e fluxo de águas subterrâneas;

b – espessura da barreira (L).

O design da barreira deve assegurar tempo de residência suficiente para o tratamento adequado do contaminante de interesse. Valores máximos de concentração, velocidade e taxa de degradação (decaimento) devem ser considerados para estimativa do tempo de residência. Entretanto, para o design final da barreira ser economicamente viável deve se alcançar as dimensões mínimas da barreira (ERTO et al., 2011; HENRY et al., 2008; KACIMOV et al., 2011).

4.8.4. Mecanismos de remoção dos contaminantes

De acordo com Roehl et al. (2005), os principais processos envolvidos na remoção de poluentes em barreiras reativas permeáveis são a degradação, a precipitação e a sorção. Normalmente, segundo esse mesmo autor, esses processos acontecem de forma combinada, sendo agrupados em duas categorias pelas abordagens usadas para barreiras reativas: as barreiras redutoras e as barreiras de sorção.

As barreiras chamadas de redutoras são aquelas que induzem a redução do elemento químico, ou pelo menos, parte dele, pelos processos de decomposição ou imobilização. Enquanto que as barreiras de sorção, incluem tanto as barreiras de adsorção, troca iônica, co-precipitação, formação de solução sólida, dentre outras, que funcionem na redução/remoção do contaminante sem que altere o estado químico do mesmo (ROEHL et al., 2005).

Outro ponto que vale ser destacado é a identificação do tipo e da concentração de contaminantes para se investigar sua capacidade de sorção ou degradação por meio de um determinado tipo de material utilizado como reator na barreira (GAVASKAR, 1999).

4.8.5. Materiais reativos em barreiras reativas

O material reativo a ser usado na BRP varia de acordo com o tipo de contaminante a ser tratado. Entretanto, sabe-se de alguns meios reativos que vem sendo amplamente usados, como o ferro com valência zero (Fe^0), carvão ativado, geothita, zeólitas, entre outros (HUANG et al., 2015).

Na elaboração de projetos de BRPs são requeridos alguns ensaios para avaliar o desempenho do material reativo. Em geral, segundo Blowes et al. (2000), Powell et al. (1998) a escolha do material reativo adequado para esse tipo de sistema deve baseada em alguns requerimentos básicos:

- o material deve ser suficientemente reativo de modo que promova as reações químicas necessárias durante o tempo de residência do contaminante na barreira. Do contrário, será realizada apenas uma remoção parcial do contaminante, inclusive podendo resultar na formação de subprodutos mais nocivos que o próprio contaminante;
- o material reativo na zona de tratamento deve ser suficientemente abundante e possuir uma reatividade e permeabilidade garantidas ao longo de todo o processo de dissolução do contaminante através das fontes secundárias. Caso a vida útil do material reativo ser menor que o tempo necessário para o contaminante, a barreira deve ser projetada de tal maneira que seja possível a troca do meio reativo;
- a seleção da granulometria do material reativo deve ser feita levando-se em consideração não apenas a sua reatividade, mas também a sua permeabilidade;
- o material reativo não pode lançar contaminantes adicionais no aquífero; e,
- o material reativo deve ser disponível em quantidades suficientes e por um preço viável.

De acordo com Gavaskar et al. (1998), com o ensaio de *batch test* testa-se a capacidade de sorção do material reativo em relação ao contaminante, da mesma maneira que

no ensaio de coluna pode-se estimar a meia-vida da reação de degradação ou sorção. Os resultados desses ensaios, portanto, podem definir a espessura necessária da camada do meio reativo.

Em geral, no design de uma barreira reativa permeável, quando diminui o tamanho da partícula do material reativo, a reatividade do material aumenta, porém, a permeabilidade através do material diminui. Por esta razão, é de grande importância para o design da BRP, encontrar o tamanho adequado da partícula do material reativo (PARK et al., 2002).

As zeólitas, especialmente as da espécie clinoptilolita, tem sido bastante utilizadas como meio reativo em BRP. Tal fato está ligado a elevada capacidade de troca catiônica que esse material apresenta, tornando-a material potencial para esse tipo de uso, como será explicado na sessão a seguir.

4.9. ZEÓLITAS

O nome zeólita vem do grego zein que significa “ferver” e lithos que significa “pedra”, fazendo então alusão a uma característica peculiar deste mineral quando aquecido. Zeólitas foram descobertas pelo mineralogista Axel Fredrick Cronsted em 1756, e desde então, foram reconhecidas aproximadamente 50 espécies naturais, e pelo menos, 150 espécies sintetizadas em laboratório (MING; MUMPTON, 1989).

4.9.1. Características Gerais

De acordo com o Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, zeólita é toda substância cristalina que tem na sua estrutura um arcabouço de tetraedros interligados, constituído por quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion.

Estes arcabouços contêm cavidades abertas, na forma de canais, geralmente preenchidas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, em geral, trocáveis. As dimensões desses canais são suficientemente grandes para permitir a passagem de certos elementos, dessa forma, apenas íons com diâmetro menor são adsorvidos em seu interior. Essa característica e a geometria específica das cavidades e dos canais dá origem à seletividade iônica das zeólitas (BERNAL; LOPEZ-REAL, 1993).

Em geral, zeólitas são consideradas alumino-silicatos hidratados, de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. O que ocorre nesse mineral é o processo de substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , que tem uma carga positiva a menos, resultando em uma carga líquida negativa no lugar de cada átomo de alumínio (BRECK, 1974). A carga residual negativa é neutralizada pela adsorção eletrostática de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, como, por exemplo, sódio, cálcio, potássio e magnésio.

4.9.2. Tipos de Zeólitas

Sabe-se da existência de diversas metodologias para a classificação de zeólitas. Para esta pesquisa utilizou-se a classificação de Breck (1974), que é mundialmente aceita por cientistas. Dentro desta metodologia as zeólitas são divididas em termos de unidades fundamentais de construção secundária, as chamadas SUB's. As quais dizem respeito às estruturas formadas pelas ligações das unidades primárias (tetraedros) tais como, anéis, cadeias, folhas e estruturas dimensionais. Segundo esta classificação as zeólitas se dividem em 7 grupos:

- Grupo 1 (S4R – anel simples de 4 tetraedros). Exemplos: analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita e (P);
- Grupo 2 (S6R – anel simples de 6 tetraedros). Exemplos: erionita, offretita, levyna e sodalita hidratada;
- Grupo 3 (D4R – anel duplo de 4 tetraedros). Exemplos: A, N-A e ZZ-4;
- Grupo 4 (D6R – anel duplo de 6 tetraedros). Exemplos: faujasita, cabazita, gmelinita e (X, Y, ZK-5, L);
- Grupo 5 (T_5O_{10}). Exemplos natrolina, esolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita e edingtonita;
- Grupo 6 (T_8O_{10}). Exemplos: mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita e bikitaita;
- Grupo 7 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$): heulandita, clinoptilolita, estilbita e brewsterita.

As espécies mais comuns de zeólita natural são as clinoptilolita e a heulandita que fazem parte do grupo 7 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$). A clinoptilolita, de fórmula molecular $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2,3}\text{Al}_3(\text{AlSi})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e relação Si/Al variando entre 4,0 e 5,3 (KOWALCZYK et al, 2006), é um aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio hidratado, pertencente ao mesmo grupo da heulandita, conjuntamente com a estilbita e a brewsterita, dentre outras (GUNTER et al., 2004). A heulandita, de fórmula molecular $(\text{Na}, \text{Ca})_{2,3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, é uma das espécies de zeólitas mais encontrada na natureza conjuntamente com a clinoptilolita. Uma das principais diferenças entre

essas duas espécies é a estabilidade térmica. Enquanto que a heulandita mantém sua estrutura até 350°C, a clinoptilolita é estável até 500°C (ZHAO et al., 1998).

Para Gunter et al. (2004), diferenças petrológicas é outro aspecto de distinção entre essas duas espécies. Em geral, as clinoptilolitas são formadas em ambientes sedimentares da alteração de tufos, e a heulandita origina-se em vesículas nos basaltos. A relação Si/Al na estrutura tetraedral também exerce grande influência na diferenciação entre clinoptilolitas e heulanditas, nessa classificação, os cristais com relação Si/Al > 4,0 fazem parte do grupo das clinoptilolita e os < 4,0 das heulanditas.

Gottardi e Galli (1985) adotam uma classificação similar à de Breck (1974), subdividindo a família de zeólitas em:

- Zeólitas fibrosas (natrolina, escolecita, thomsonita, edingtonita, gonnardita);
- Zeólitas com anel de conexão simples de 4 tetraedros (analcima, wairakita, laumontita, viseita);
- Zeólitas com anel de conexão supla de 4 tetraedros (gismondina, phillipsita, garronita, amicita);
- Zeólitas com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros (gmelinita, cabazita, erionita, faujasita, levinita);
- Zeólitas do grupo da mordenita (mordenita, dachiardita, ferrierita);
- Zeólitas do grupo da heulandita (heulandita, clinoptilolita, estilbita, barrerita).

Existe ainda a classificação de Baerlocher, Meier e Olson (2001) que classifica a zeólita de acordo com a configuração geométrica da estrutura cristalina. Para isso este autor utiliza três códigos, como por exemplo: CHA (cabazita, wilhendersonita), ERI (erionita), FAU (faujasita), HEU (clinoptilolita, heulandita), MOR (mordenita), dentre outros.

Zeólitas são materiais de natureza heterogênea, dessa forma, mesmo aquelas que pertencem à mesma espécie podem apresentar diferentes composições, conforme pode ser visto na Tabela 4-5. Presume-se que a diferenciação na composição química da zeólita seja causada pelas interferências do local de origem, ou seja, da associação de outros minerais presentes no local de origem no processo de formação da zeólita.

Tabela 4-5. Composição química da zeólita da espécie clinoptilolita provenientes de diferentes locais

Amostra	Origem	Mineral predominante	Si/Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
1	USA	Clinoptilolita	5,6	67,4	10,6	2,23	4,19	0,59	1,7	0,45
2	USA	Clinoptilolita	3,7	69,5	16,6	4,49	1,32	2,40	4,33	0,89
3	Turquia	Clinoptilolita	5,3	71,0	11,8	3,4	2,4	0,4	1,7	1,4
4	Europa	Clinoptilolita	5,1	70,78	12,34	2,80	2,41	1,48	0,92	0,67

Fonte: Modificado de Langwaldt (2008).

4.9.3. Propriedades Físico-Químicas

Em geral, zeólitas naturais apresentam alta CTC, ocasionado devido ao desequilíbrio de cargas que atraem cátions de forma a manter a sua neutralidade estrutural, e uma afinidade particular por cátions de metais potencialmente tóxicos, como o Sr-90 e o Cs-137, além de outros isótopos reativos presentes em soluções (CHALUPNIK et al., 2013).

O parâmetro da CTC é função da razão Si/Al, e é expresso em número de cátions, por unidade de massa ou volume, disponível para a troca catiônica (KLEINUBING, 2006; SCHOBENHAUS et al., 1997). De acordo com Sparks (1990), a CTC pode ser definida como o número máximo de contra-íons (cátions, para uma superfície carregada negativamente, e ânions para uma superfície positivamente carregada) da dupla camada elétrica, por unidade de troca, sob condições específicas. Os íons de cargas opostas, em excesso, são chamados de íons trocáveis e são responsáveis por substituírem aqueles de carga similares. O processo de substituição de cátions trocáveis engloba os íons que se associam aos sítios de carga negativa dos sólidos dos solos, através de forças eletrostáticas. Essas substituições podem ocorrer nos diversos constituintes dos solos, como os argilo-minerais e nas frações não-argilosas (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). Em geral, os íons de troca das zeólitas constituem-se na sua maioria em íons de sódio, potássio e cálcio, que por serem inofensivos, são adequados para a remoção de metais potencialmente tóxicos indesejáveis (CURKOVIC; CERJAN-STEFANOVIC; FILIPAN, 1997).

A diferença na capacidade de adsorção entre diferentes espécies de zeólitas, em geral, está relacionada à capacidade de troca catiônica e superfície específica de cada espécie. Como também, a aspectos externos, tais como pH da solução, temperatura em que ocorre a reação.

Com a diminuição do tamanho da partícula de zeólita, a eficiência de remoção é levemente aumentada. Isto ocorre porque a probabilidade do contato entre as partículas de zeólitas com o contaminante é maior e o caminho que o íon contaminante tem que percorrer até o site de troca é diminuído. Contudo, a variação de eficiência devido à variação da granulometria das partículas é muito baixa, o que indica que a diferença de área específica desse material não varia muito mesmo com alteração da granulometria, o que provavelmente ocorre por este ser um material extremamente poroso (PARK et al., 2002). De acordo com esse mesmo autor, a escolha da granulometria apropriada do material depende mais da permeabilidade do que da reatividade do material.

Para a classificação de materiais tropicais quanto a CTC pode-se realizar o ensaio de ΔpH e ponto de carga zero. Nessa classificação, o material pode ser dividido em dois grupos: no sistema silicatado ou sistema óxido. Para aqueles que têm predomínio de carga negativa, que é o caso da zeólita da espécie clinoptilolita, o material se enquadra no grupo do sistema silicatado, com predomínio de CTC permanente e baixos teores de óxidos de Fe, Al e Atofana.

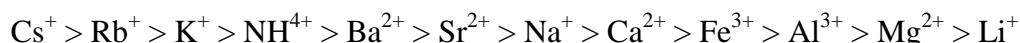
No geral, as zeólitas apresentam propriedades específicas resultado da composição química e estrutura cristalina, que variam de um grupo para outro, e favorecem as mais diversas aplicações tecnológicas. Por essa razão, embora se tenha aproximadamente 50 espécies de zeólitas naturais reconhecidas, mais de uma centena de diferentes tipos foram produzidas em laboratório (MONTE; RESENDE, 2005).

Dessa forma, apesar de zeólitas naturais serem largamente encontradas no meio ambiente, a investigação por zeólitas sintéticas tem sido cada vez maior devido a demanda de material de alta qualidade e pureza (AMBROZOVA et al., 2017). Nos últimos anos sabe-se de diversos estudos que têm contribuído para a modificação de zeólitas (ALIREZA; SANAZ, 2014; TOMECKOVÁ et al., 2012). Em geral, essas modificações podem ser de diferentes formas: induzir o material produzido a ter maior eficiência perante um elemento específico, aumento da capacidade de troca catiônica, aumento da eficiência nos processos de oxidação e redução, organização da estrutura da zeólita, possibilitando a entrada e/ou saída de íons específicos.

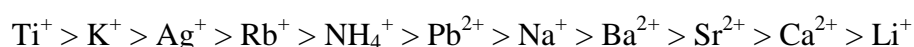
Para Monte e Resende (2005), dentre as principais vantagens de se utilizar zeólitas sintéticas é que estas apresentam uniformidade no tamanho e formato dos canais e composição química pré-definida. Porém, como são de alto custo, quando comparadas as naturais, as zeólitas sintéticas normalmente são empregadas em processos de catálise de

hidrocarbonetos e na indústria de detergentes, processos que exigem características mais uniformes de estrutura e composição.

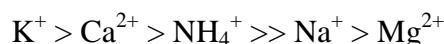
A remoção de elementos químicos pelo processo de troca de íons da zeólita é afetado por vários fatores, dentre eles: a espécie de zeólita utilizada, o contaminante e a competição catiônica na solução, pH, temperatura, tempo de retenção e o tamanho da partícula da zeólita (LANGWALDT, 2008). De acordo com Ames (1960; 1964a; 1964b), a seletividade da clinoptilolita por diferentes cátions segue a seguinte ordem:



Breck (1974) propôs a seguinte ordem de seletividade para a chabazita:



Lavah e Green (1998) propuseram ainda outra ordem de seletividade para a chabazita:



A ordem de seletividade indica quais os elementos que possuem maior afinidade com o mineral. No caso das zeólitas observa-se que o cátion K^+ é um importante competidor tanto para a espécie clinoptilolita quanto a chabazita. Dessa maneira, a concentração de potássio em solução afeta diretamente o processo de adsorção exercido por essas espécies.

4.9.4. Zeólitas na Remoção de Metais Potencialmente Tóxicos

O uso de partículas de zeólita na área ambiental tem se tornado cada vez maior. Tal fato é comprovado pelos estudos de Shinzato et al. (2009), Sprynskyy et al. (2006), Stylianou et al. (2007), que reportam a aplicação de zeólitas para a remoção de metais potencialmente tóxicos em águas subterrâneas.

O motivo no aumento do uso desse mineral é que este possui propriedades físicas, químicas e estruturais que o qualificam para ser utilizado como reator em sistemas de barreiras reativas permeáveis. Dentre as características que o qualifica como potencial material reativo para uso em BRP destaca-se a alta capacidade de troca catiônica, adsorção e seletividade.

A estrutura das zeólitas permite alto grau de substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , e assim, quanto maior a substituição, maior a deficiência de carga na estrutura e maior o número de átomos de metais alcalinos e alcalino-terrosos necessários para manter a neutralidade elétrica (MUMPTON, 1985). Segundo Bosso (2001), quanto menor for a razão Si/Al, maior será a capacidade de troca catiônica da zeólita.

Dessa maneira, a CTC da zeólita está diretamente ligada a razão Si/Al da estrutura cristalina do material. A capacidade máxima teórica de troca catiônica desse material pode ser estimada, por meio de cálculos, através da Equação 4-50.

$$CTC_T = \frac{N_{Al}}{N_{Av} \cdot \rho V_c} \quad [4-50]$$

Em que: CTC_T - capacidade teórica máxima de troca catiônica (cmolc/kg de zeólita);

N_{Al} - número de átomos de alumínio por célula unitária de zeólita;

N_{Av} - número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ /mol);

ρ - densidade da zeólita (g/cm^3),

V_c - volume da unitária (cm^3).

Como já mencionado, em geral, a CTC da zeólita é dependente de diversos fatores, dentre eles: tamanho do íon e configuração e/ou dimensão dos canais que permitem ou não a entrada de um cátion numa estrutura particular, a densidade da carga da estrutura aniônica, a valência (carga iônica) e a concentração da solução eletrolítica do meio (PABALAN; BERTETTI, 2001).

Em razão do maior número de cargas negativas do que positivas na estrutura do material zeolítico, a adsorção é principalmente de cátions. No entanto, existem alguns sítios com cargas positivas que podem atrair ânions, principalmente, óxidos de ferro e alumínio.

4.9.5. Aplicação de Zeólitas em Sistemas de Barreiras Reativas Permeáveis

Devido às propriedades de elevada CTC, alto grau de adsorção e excelente peneira molecular (GRCE; PAVELIC, 2005), zeólitas têm sido empregadas nos mais diversos setores, incluindo agricultura, proteção ambiental, farmacêutico, tecnologias de petróleo e construção (SCHUTH; SING; WEITKAMP, 2002).

Entretanto, são poucas as informações disponíveis na literatura sobre a aplicação desse material para a remoção de contaminantes em sistemas de barreira reativa permeável, sabendo-se apenas de estudos em nível de escala laboratorial. O estudo de Browman (1999) testou um surfactante de zeólita modificada para a remediação de uma pluma contaminada com Cr^{4+} e tetracloroetano (PE). Nesse estudo, os resultados obtidos pelo autor indicaram que tanto o Cr^{4+} quanto o PE foram removidos da água antes contaminada.

Seliman e Borai (2011) desenvolveram um estudo em escala piloto para analisar a eficiência de zeólitas naturais do tipo chabazita e mordenita, em adsorver e imobilizar os metais cobre, zinco e níquel em soluções multielementares, com o intuito de fazer comparações entre as propriedades dessas duas espécies de zeólitas, com as comumente utilizadas para tratamento de resíduo em BRPs. Os resultados obtidos indicaram que a afinidade da chabazita e da mordenita seguiram a seguinte ordem de seletividade: $Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$, revelando que essas espécies possuem potencial para o controle de metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas.

Lee et al. (2010) investigaram os fatores que afetam a performance de zeólitas em sistemas de BRPs. Os autores executaram ensaios de condutividade hidráulica por meio de ensaios de colunas de 2,4 cm de diâmetro e 20,0 cm de altura. Foram utilizados três diferentes grupos (1, 2 e 3) de zeólitas em três faixas granulométricas distintas (0,15-0,42; 0,42-0,84; e, 0,84-2,00 mm), obtendo um valor de $1,0 \text{ g/cm}^3$ para o peso específico seco das amostras. Os valores de condutividade hidráulica encontrados por esses autores, foram da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ a $1 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, para as partículas de 0,84-2,0 e 0,15-0,42 mm, respectivamente.

Outros estudos realizados por Gtsitsishvili et al. (1992), Jun et al. (2009) e Kesraoui-Ouki et al. (1994) revelam que zeólitas naturais são minerais que exibem grande potencial para serem empregadas como material reativo em sistemas de BRP, na remediação de água subterrânea contaminada por metais potencialmente tóxicos, sobretudo devido a sua elevada capacidade de troca catiônica e seu baixo custo.

4.10. ENSAIO DE COLUNA

Os ensaios de coluna são realizados em permeâmetros ou células, para a determinação dos parâmetros de transporte de espécies químicas em meios porosos. A vantagem de utilização deste ensaio é por representar uma situação semelhante às condições de campo, em que as amostras estruturadas não permitem que a superfície das partículas esteja totalmente exposta para as interações com os contaminantes.

O objetivo principal da execução deste ensaio é a determinação das características de sorção e dos parâmetros de transporte de contaminantes do solo, como o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h) e o fator de retardamento (R_d) e do coeficiente de distribuição (K_d), para uma determinada espécie química e um dado solo (SHACKELFORD, 1995).

Os valores de D_h e R_d são funções do solo e da espécie química. Assim, Shackelford (1993) alerta que para uma correta avaliação desses parâmetros deve-se estar atento à boa correlação inerente à teoria do transporte e as condições do ensaio de coluna.

Os resultados de ensaios de coluna são geralmente apresentados na forma de gráficos denominados de curvas de chegada (*breakthrough curve*). Nesse tipo de gráfico são apresentadas as concentrações relativas (C/C_0) versus o volume de vazios ou volume de poros (V_v e V_p , respectivamente) ou tempo (t) de percolação (Figura 4-17). O volume de poros (V_p) para uma determinada coluna pode ser determinado através das Equações 4-51 e 4-52.

Figura 4-17 - Tipos de curvas de breakthrough



Fonte: Shackelford (1991).

$$V_p = \frac{V}{n} \quad [4-51]$$

$$V_p = \frac{Qt}{ALn} \quad [4-52]$$

Em que: V – volume de líquido percolado (L^3);

V_v – volume de vazios do solo (L^3);

Q – vazão (L^3T^{-1});

t – tempo (T);

A – área da seção transversal da coluna de solo (L^2);

L – comprimento da coluna (L);

n – porosidade total ().

O formato da curva de chegada revela o processo de transporte de contaminantes que está ocorrendo no material. Ou seja, quanto maior for a declividade das curvas, mais rápido

acontece o transporte de solutos, e, infere-se, que está ocorrendo o processo de advecção. Por outro lado, quando as curvas se apresentam mais horizontalizadas, indica-se um meio com alta dispersividade de soluto.

A determinação dos parâmetros D_h e R_d é feita através do ajuste entre curvas teóricas do tipo $c_r(x,t)$, baseada em soluções analíticas, e curvas medidas de $c_r(x,t)$, obtidas em laboratório através de ensaios de coluna. Os valores que apresentarem o melhor ajuste entre as curvas teóricas e obtidas representam o valor estimado para D_h e R_d .

Em geral, em um ensaio de coluna, estabelece-se uma condição de fluxo em regime permanente. Depois de atingida a condição de regime permanente, a solução de entrada no reservatório (em geral, água) deve ser trocada pela solução contaminante. A concentração e o volume percolado são medidos ao longo do ensaio. Plota-se os valores de concentração relativa (C/C_0) versus volume de poros percolado (V/V_v) ou a curva *breakthrough*.

Uma das formas de calcular o D_h é ajustando a solução teórica de Ogata (1970) (Equação 4-53) aos dados experimentais e, por fim, pode-se calcular o coeficiente de difusão efetivo através da Equação 4-54.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{L-vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) + \exp \left(\frac{vL}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{L+vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right] \quad [4-53]$$

$$D^* = D_h - \alpha \times v_x \quad [4-54]$$

Em que: L – comprimento da coluna (L);
 v – velocidade linear média (LT^{-1}),
 t – tempo (T),
 erfc – função erro complementar,
 D^* - coeficiente de difusão efetivo.

Azevedo et al. (2002) apresentam uma variante para o cálculo do D_h através do ensaio de coluna. Nesse caso, enquadram-se situações onde o 2º membro da Equação de Ogata e Banks pode ser desconsiderado, resultando numa equação simplificada (Equação 4-55).

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{x-v_x't}{2\sqrt{D't}} \right) \right] \quad [4-55]$$

A Equação 4-54 deve ser usada somente em casos de transporte puramente advectivos. Nestas situações, é possível ainda, obter o valor de D_h através da *breakthrough curve*, quando a tangente b , da curva experimental C/C_0 versus V_p é conhecida no ponto $C/C_0=0,5$, utilizando-se a Equação 4-56.

$$D_h = \frac{v_x \times L}{4 \times R^2 \times b^2} \quad [4-56]$$

Outro parâmetro que pode ser obtido através do ensaio de coluna é o fator de retardamento, conforme já foi descrito no item 4.4.1.

Oliveira (2011) realizou ensaio de coluna com três tipos distintos de zeólitas naturais (clinoptilolita, clinoptilolita/modernita e arenito zeolítico). Os dois primeiros tipos estavam na faixa granulométrica de 1,0 a 3,0 mm, enquanto que o arenito zeolítico foi utilizado “tal qual” coletado, com partículas na escala $>0,038$ a 1,0 mm. Nos ensaios, o autor utilizou os contaminantes Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em sistemas monoelementar e multielementar. Ao final do ensaio, relatou-se que as clinoptilolitas e as clinoptilolita/modernitas apresentaram uma grande eficiência na remoção desses metais, indicando esses materiais como apropriados para a remediação de águas contaminadas. O autor ressalta que os ensaios de coluna são os mais indicados para estimar os parâmetros envolvidos no transporte de contaminantes e a capacidade adsorptiva de materiais reativos, pois esse sistema permite representar condições similares de densidade e porosidade do solo com as condições encontradas em campo.

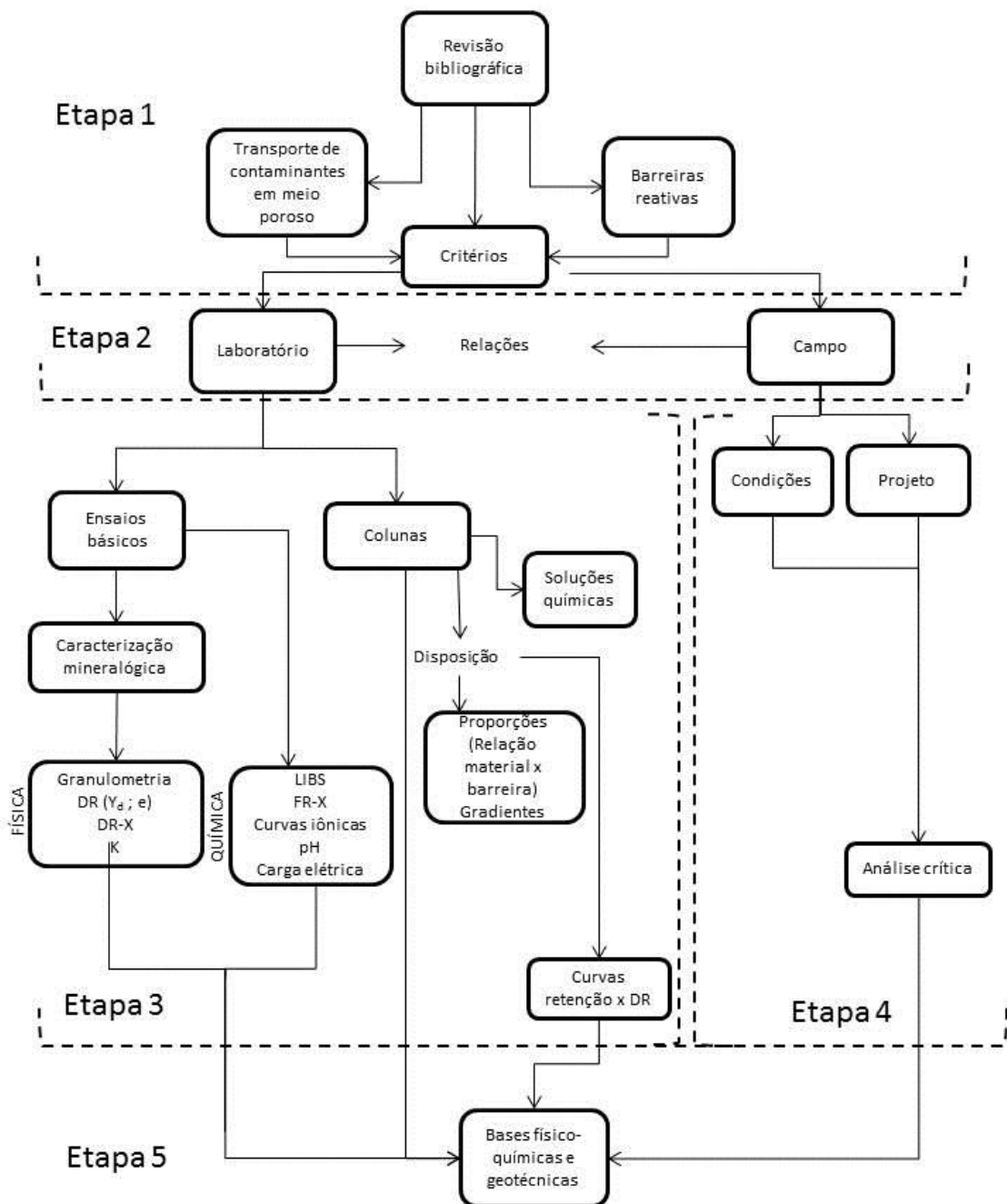
Basso et al. (2009), Godoy (2013), Leite (2000), Leite (2001), Mendonça (2000), Zuquette et al. (1997), entre outros, são alguns dos estudos que utilizaram o ensaio de coluna para analisar o transporte de contaminantes no solo.

5. MATERIAS E MÉTODOS

5.1. FLUXOGRAMA DA PESQUISA

Este estudo foi realizado por meio de etapas sequenciais e complementares. Na Figura 5-1 apresenta-se o fluxograma das principais etapas necessárias no desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 5-1 – Fluxograma da pesquisa



Fonte: Autor.

Conforme pode ser visto no fluxograma (Figura 5-1) apresentado, esta pesquisa está dividida em cinco (5) etapas principais. A primeira delas consiste no levantamento de pesquisas e trabalhos bibliográficos que servem como base para o desenvolvimento deste estudo. Na segunda fase, são feitas as relações entre os trabalhos de campo e laboratoriais necessários a pesquisa. A terceira etapa se trata da metodologia experimental do estudo, que consiste, inicialmente, na caracterização básica da zeólita (propriedades físicas, químicas e mineralógicas). E em seguida, a realização de ensaios de capacidade de adsorção com íons de K^+ e Zn^{2+} , e ensaios de coluna de carga constante com percolação de solução de cloreto de potássio (KCl). Na quarta fase, foi realizada uma análise crítica das condições de campo e de projeto necessárias para a instalação de um sistema de barreira reativa permeável. Por fim, na quinta etapa, são analisadas as bases físico-químicas e geotécnicas obtidas para o material analisado, como também aquelas essenciais a um sistema de barreira reativa permeável, desta forma é possível relacionar se o material analisado apresenta potencial para ser empregado como reator neste tipo de sistema. Nesta etapa é feita também uma análise geral da eficiência de um sistema de barreira reativa permeável constituída pela zeólita em estudo.

5.2. MATERIAIS

Para a realização deste projeto, foram utilizadas amostras de zeólita natural provenientes dos depósitos sedimentares da região de Tasajeras, Cuba. Esse material foi obtido em sua forma comercial, após processamento industrial, nas faixas granulométricas de 0,4 a 1,0 mm e 1,0 a 3,0 mm.

As soluções base para a realização deste trabalho foram obtidas através da dissolução de sais de cloreto de potássio (KCl), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e cloreto de amônio (NH_4Cl) em água destilada.

Ensaio de caracterização básica e geotécnicos necessários ao estudo foram desenvolvidos, em sua maioria, nas dependências dos laboratórios de Solos do Departamento de Geotecnia - EESC, assim como as análises químicas necessárias que foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do mesmo departamento, com o uso dos equipamentos disponíveis no local.

Alguns ensaios e análises foram realizados tiveram que serem realizados em laboratórios de outros locais, conforme está mencionado na descrição de cada um deles.

5.3. MÉTODOS

A metodologia experimental adotada está dividida em várias etapas. A primeira delas consiste na caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas da zeólita (material reativo). Em seguida, são realizados ensaios para a avaliação do desempenho e eficiência da zeólita por meio de ensaios de capacidade de adsorção, *batch test*, cinética e de coluna (condutividade hidráulica e percolação de solução contaminante + flushing). Esses ensaios visam avaliar a eficiência do uso desse material como meio reativo em barreiras reativas permeáveis para a remoção e atenuação de contaminantes e/ou metais potencialmente tóxicos.

O ensaio de coluna teve início com a montagem das colunas, com partículas de zeólita nas diferentes faixas granulométricas investigadas, que posteriormente, foram submetidas à saturação. A partir disso, foi executado o ensaio de condutividade hidráulica em todas as colunas montadas, a fim de determinar qual arranjo mais representava as condições reais encontradas no meio natural e aquelas essenciais a sistemas de barreiras reativas permeáveis, em termos físicos e de condutividade hidráulica.

Depois de verificadas as condições obtidas em cada coluna, aquelas que estavam preenchidas por partículas de zeólita de 1,0 a 2,0 mm resultaram em valores de K mais representativos do meio natural. Dessa forma, foram essas colunas que foram submetidas à próxima etapa do ensaio de coluna, que consistiu na percolação de solução contaminante alternada com o processo de flushing. Essa etapa do ensaio teve duração de 8 ciclos (percolação de solução contaminante + flushing) sucessivos.

As concentrações utilizadas nesses ensaios variaram de acordo com o objetivo do ensaio. No geral, procurou-se trabalhar com concentrações elevadas, acima das encontradas no meio, a fim de alcançar condições limitantes para o uso de zeólita como material reativo na atenuação de contaminantes em águas subterrâneas, e, além disso, para que os valores determinados nessa pesquisa possam servir de subsídio para diversas situações.

Através dos resultados obtidos em laboratório são traçadas curvas iônicas (C/C_0 versus volumes percolados ou C/C_0 versus tempo de ensaio). Além das curvas de temperatura, pH, condutividade elétrica (CE) e condutividade hidráulica (k), que foram monitoradas ao longo de todos os ensaios, e que servem para análise de possíveis alterações das propriedades físico-químicas no decorrer destes.

A partir da integração dos dados obtidos, por meio das análises de caracterização e dos ensaios geotécnicos e hidráulicos, foram determinados os parâmetros de transporte de contaminantes através de um sistema de BRP, utilizando zeólita como meio reativo. Por fim, os valores estimados são comparados com resultados disponíveis na literatura e avaliados quanto à sua representatividade.

5.3.1. Preparação das amostras

Amostras de zeólita natural (Figura 5-2) foram obtidas em sua forma comercial nas faixas granulométricas de 0,4 a 1,0 mm e 1,0 a 3,0 mm. Porém, com o intuito de trabalhar com mais faixas granulométricas, optou-se por fracionar parte do material, formando um terceiro grupo, formado por partículas com granulometria de 1,0 a 2,0 mm.

Anteriormente a realização dos ensaios, foi realizada a homogeneização e quarteamo do material inicial, com o intuito de se obter pequenas amostras representativas do material total.

Todas as amostras foram encaminhadas para análises laboratoriais de caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas, e realização dos ensaios geotécnicos e hidráulicos, tal qual como foram recebidas, sem nenhum tratamento prévio.

Para a realização das análises química, a zeólita foi seca em estufa a 90°C de temperatura durante 24 horas, e, em seguida, moída em almofariz de ágata, para obtenção de partículas passantes na peneira N°200 (partículas <0,074 mm), quando necessário pelo procedimento do ensaio.

Os ensaios estão sendo realizados de acordo com as metodologias descritas a seguir.

Figura 5-2 - Amostras de zeólitas utilizadas na pesquisa



Fonte: Autor.

5.3.2. Caracterização física

A caracterização física da zeólita será feita por meio dos ensaios de análise granulométrica, densidade relativa, massa específica dos sólidos e índice de vazios máximo e mínimo. Vale mencionar, que todos os ensaios foram realizados em triplicadas e com o branco, quando necessário. Para evitar repetibilidade, quando os ensaios gerarem resultados similares, os dados serão apresentados pelos valores médios, por outro lado, quando apresentarem alguma variação significativa que possa alterar o resultado final, esses serão apresentados de forma individual.

Os ensaios de caracterização física foram realizados no Laboratório de Solos do Departamento de Geotecnia da EESC – USP, baseados em metodologias que melhor atenderam o tipo de material com o qual se está trabalhando e de acordo com as normas vigentes.

5.3.2.1. Análise granulométrica

Após o quarteamento, amostras de zeólita, representativas das três faixas granulométricas em estudo, foram submetidas a ensaios de análise granulométrica com o sentido de confirmar a granulometria deste material. A curva granulométrica foi obtida de acordo com as metodologias preconizadas na NBR 7181/1984 – Solo – Análise Granulométrica. Como o material em estudo não possui porção de finos, não foi necessário a realização da parte de sedimentação descrita nesta norma, apenas a parte de peneiramento, conforme visto na Figura 5-3.

Figura 5-3 - Ensaio de granulometria (peneiramento)



Fonte: Autor.

5.3.2.2. Massa específica dos sólidos (ρ_s)

A determinação da massa específica dos sólidos (ρ_s) foi realizada de acordo com a norma da ABNT NBR 6508/1984 (método do picnômetro) – Grãos de solos que passam na peneira de 4,8mm – Determinação da massa específica – Método de ensaio.

5.3.2.3. Ensaio de vazios máximo e mínimo

A determinação da massa específica aparente seca das partículas (ρ_d) se deu por meio dos ensaios de índices de vazios máximo e mínimo, que foram executados com base nas normas NBR 12004 e NBR 12051, respectivamente.

Esses ensaios foram executados com o uso de cilindros de metal de aproximadamente 1000 cm³ de volume, que foram preenchidos com partículas de zeólita de acordo com o objetivo do ensaio. Neste caso, realizou-se a compactação do material no interior do cilindro para a obtenção do índice de vazios mínimo, e o lançamento do material para a determinação do índice de vazios máximo. Como o objetivo desses ensaios era a obtenção de um único valor de massa específica aparente seca, que pudesse caracterizar o empacotamento das partículas de zeólita para cada faixa granulométrica analisada, o valor de ρ_d utilizado neste estudo é o valor médio obtido através destes dois ensaios.

Os ensaios de índices de vazios máximo e mínimo possuem grande relevância para dimensionamento de barreiras, pois por meio destes pode-se estimar valores de ρ_d , os quais possibilitam avaliar qual o melhor empacotamento das partículas de cada conjunto, no sentido de orientar a preparação das colunas para os ensaios de percolação de contaminantes.

5.3.3. Caracterização mineralógica

A análise mineralógica das amostras foi realizada através dos ensaios de difratometria de raios X (DRX), análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravitacional (ATG), conforme descritos a seguir.

5.3.3.1. Difratometria de raios X

A identificação da estrutura cristalina das amostras de zeólita foi feita pelo método da difratometria de raios X. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X no mineral, desencadeando o processo de difração, que ocorre de maneira distinta em cada mineral, devido ao fato de que cada um possui seu próprio modelo de difração no seu plano estrutural, permitindo assim a sua identificação.

A Lei de Bragg relaciona a distância entre os planos que originam a difração, característica única de cada mineral, com o ângulo de difração, que define a difração como (Equação 5-1):

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad [5-1]$$

Em que: n é a ordem de reflexão;

λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes;

d é a distância interplanar; e,

θ é o ângulo de difração.

Moore e Reynolds (1997) divulgaram parâmetros para interpretação dos difratogramas de raios X de zeólitas, como pode ser visto na Tabela 5-1. Dessa forma, a partir dos picos visualizados nos difratogramas obtidos do DRX utiliza-se a Lei de Bragg para a identificação do mineral analisado, como também se pode fazer uma comparação direta entre os dados observados na Tabela 5-1 e os obtidos por meio dos difratogramas.

Tabela 5-1- Parâmetros para interpretação dos difratogramas de raios X para zeólitas

Heulandita			Clinoptilolita		
d	I	2 θ	d	I	2 θ
8,96	100	9,9	8,95	13	9,9
7,94	12	11,1	4,65	19	19,1
5,26	10	16,8	3,98	61	22,3
5,10	70	16,8	3,91	63	22,7

Fonte: Adaptado de Moore e Reynolds (1997).

Legenda: d – distância basal ((Ångström), I – intensidade, 2 θ - posição (graus)

Neste estudo, a difratometria da zeólita foi realizada pelo método do pó, para isso, foi necessária a preparação de três lâminas não orientadas, para cada amostra, de acordo com as metodologias de Azaroff e Buerger (1953) e Leite (2001). As lâminas foram submetidas a tratamentos distintos: uma foi seca ao ar em temperatura ambiente; uma recebeu tratamento térmico de 550°C por uma hora, e, a outra foi tratada com etilenoglicol.

Essa diferenciação entre os processos que as lâminas são submetidas é de grande importância, pois visa possibilitar a distinção entre grupos de argilominerais com a mesma distância interplanar ou dentro de um mesmo grupo (WILSON, 1939).

Segundo esse mesmo autor, o tratamento químico com etilenoglicol é realizado pelo fato que alguns argilominerais o adsorve entre suas camadas basais, acarretando em um aumento na distância interplanar basal do mineral. O tratamento térmico é utilizado para possibilitar analisar alterações na distância interplanar basal e no comportamento dos argilominerais em temperaturas entre 500 e 600°C (WILSON, 1939). As alterações causadas por esses diferentes tratamentos devem ser associadas para facilitar a identificação dos argilominerais presentes no material em estudo.

Depois da preparação das lâminas, as mesmas foram encaminhadas para o Instituto de Física de São Carlos – IFSC no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos para confecção dos difratogramas. O equipamento utilizado foi do tipo Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, com varredura normal de 5° a 80°, com passo de 0,02/segundo, velocidade de 2°/minuto e tensão de 40 kv e 60 mA, em ânodo de Cu.

Os difratogramas obtidos através da análise das amostras foram interpretados a partir do cálculo da distância interplanar basal pela Lei de Bragg e pelas tabelas disponíveis em Moore e Reynolds (1997).

5.3.3.2. Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravitacional (ATG)

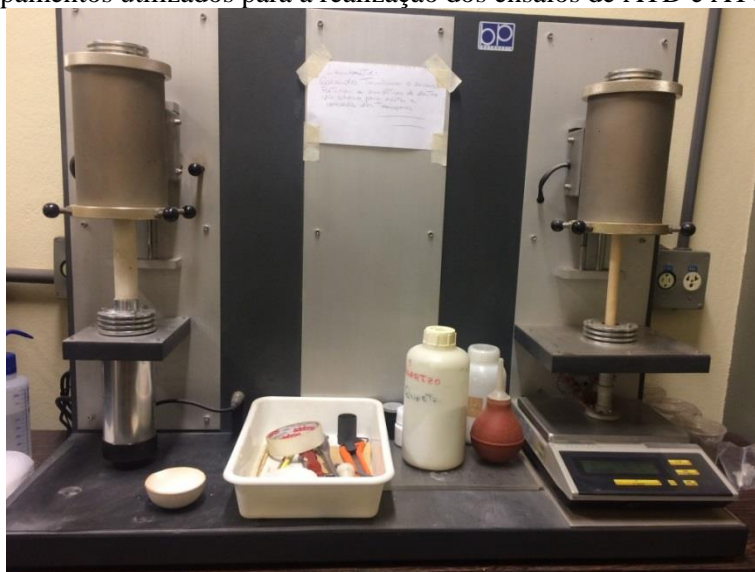
Os ensaios de ATG e ATD são baseados na avaliação da variação de energia em função da variação de temperatura e na variação da massa da amostra em função da variação da temperatura, respectivamente. Os resultados desses ensaios indicam comportamentos em termos de propriedades físicas ou de uma reação química em função da temperatura, os quais possibilitam identificar os minerais presentes na amostra (RIBEIRO et al., 2006).

Na análise térmica diferencial (ATD) a amostra é submetida a aquecimento uniforme e com velocidade constante. A temperatura da amostra é registrada e comparada com a de um material inerte. Na análise térmica gravimétrica (ATG) a amostra também é submetida a um aquecimento com velocidade constante, porém, para essa análise, a mudança de massa da amostra é medida em função da temperatura.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC – USP, com o equipamento da BP Engenharia – Modelo RB 3000-20 (Figura 5-4). Foram utilizadas aproximadamente 1,0 g de amostra de zeólita, seca á 60 °C, para cada ensaio de ATD e 5 g para cada análise de ATG.

Com as amostras corretamente posicionadas, utilizou-se o programa da BP Engenharia para dar prosseguimento aos ensaios em forma de análises sequenciais (primeiramente o ensaio de ATD e em seguida, ATG). Para estas duas análises, utilizou-se a mesma programação: velocidade de aquecimento de 12,5 °/min até atingir a temperatura de 1000°C, quando se deu por finalizado o ensaio.

Figura 5-4 - Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de ATD e ATG, respectivamente



Fonte: Autor.

5.3.4. Caracterização química

Para a caracterização química das amostras de zeólita foram realizados ensaios de fluorescência de raios X (FRX), microscópio eletrônico de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), capacidade de troca catiônica total (CTC total) e externa (CTC externa), capacidade de adsorção e espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS).

Da mesma forma que os ensaios previamente discutidos, esses ensaios foram executados baseados em metodologias da literatura e procedimentos normativos que melhor se adequam ao material estudado. A seguir são abordados cada um dos ensaios de caracterização química realizados.

5.3.4.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Jazidas de zeólita são muito heterogêneas, por isso, a avaliação da composição química elementar é um ponto importante na caracterização, principalmente para verificar a presença de elementos que podem afetar as análises quanto às condições de adsorção. Nesse sentido, utilizou-se a técnica da fluorescência de raios X para determinar a composição química elementar das amostras analisadas, visto a possibilidade de utilizar amostras sem a necessidade de solubilizá-las para obter uma solução aquosa.

O procedimento de preparo para determinação dos elementos das amostras foi por meio de pastilhas prensadas para análise direta. Inicialmente três amostras foram moídas até que as partículas atingissem tamanho menor que a peneira N° 200 (partículas <0,074 mm), e em seguida foram enviadas para análise no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos – IQSC. O equipamento utilizado foi um Espectômetro de Fluorescência de Raios X marca Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de Ródio (4 kw). Os resultados desse ensaio permitem obter informações qualitativas (identificação elementar) e quantitativas (quantificação elementar).

5.3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

A morfologia da zeólita foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS) no Instituto de Química de São Carlos - IQSC. Para a execução deste ensaio, foram preparadas pastilhas com

amostras de partículas de zeólita <0,074 mm, que posteriormente, foram recobertas com carbono no processo de evaporação, com o propósito de torná-las condutoras.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440, modelo 7060, operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. Para a análise de Energia Dispersiva foi utilizado um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, Isis System Series 300, com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440. Para a calibração, utilizou-se padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320x320 µm. A quantificação dos elementos foi realizada em modo semi-quantitativo.

5.3.4.3. Capacidade de troca catiônica total (CTC total)

A zeólita apresenta duas possibilidades de obtenção de Capacidade de Troca Catiônica, a Total, que envolve tantos os aspectos internos quanto externos, e que está relacionada à superfície específica total, ou seja, considera toda a superfície disponível para que ocorram reações nas partículas; e a externa, que está ligada somente a área de superfície externa da zeólita.

Os métodos mais frequentes para a determinação da CTC de elementos cristalinos são a saturação com acetato de amônio (AMAS) (BAIN; SMITH, 1987; CHAPMAN, 1965) e a adsorção de azul de metileno (MBA) (PEJON, 1992). Entretanto, devido à forma cristalina das zeólitas, Kitsopoulos (1997) sugere que o MBA não é apropriado para estimar a CTC total de zeólitas, visto que, usualmente, a molécula de azul de metileno tem tamanho maior do que os canais da estrutura zeolítica, não permitindo assim que este entre no seu interior, sendo indicado para determinação de CTC da área externa. O AMAS, por outro lado, envolve a saturação da zeólita com íons de NH₄⁺, que facilmente realizam troca com os cátions presentes na estrutura da zeólita.

A metodologia do AMAS foi inicialmente introduzida por Schollenberger e Dreibelbis (1930 *apud* KITSOPOULOS, 1999), Schollenberger e Simon (1945 *apud* KITSOPOULOS, 1999) e Peech (1945 *apud* KITSOPOULOS, 1999) para estimar a CTC de solos. Melhorias da técnica foram realizadas por Chapman (1965), que descreve a técnica conforme foi realizado nesta pesquisa:

Inicialmente, amostras são submetidas a sucessivos processos de saturação com solução de íons de amônio (2 mol.L^{-1}) pH 7 para determinação das bases trocáveis. Em seguida, a amostra é tratada com solução de cloreto de potássio (2 mol.L^{-1}), e a quantidade de íons de NH_4^+ que sai da estrutura da zeólita é analisada na solução.

Íons de K^+ foram determinados em fotômetro de chama da marca MICRONAL modelo B26. As bases trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram analisadas em espectrofotômetro de emissão atômica por plasma acoplado. Íons de amônio foram analisados com eletrodo seletivo METROHM, AG.

Para o cálculo da capacidade de troca catiônica total, foi empregada a Equação 5-2.

$$CTC = \frac{(C-C_0).V}{m} \quad [5-2]$$

Em que: CTC – capacidade de troca catiônica;

C – concentração do cátion (ML^3);

C_0 – concentração do cátion no branco (ML^3);

V – volume da solução trocadora (L^3),

m – massa de zeólita.

Os valores de CTC são expressos em centimols de carga de íons por unidade de massa do material adsorvente em quilograma (cmolc kg^{-1}).

5.3.4.4. Capacidade de troca catiônica externa (CTC externa)

Para determinação da capacidade de troca catiônica externa das amostras de zeólita utilizou-se o método de adsorção de azul de metileno de acordo com as metodologias descritas por Pejon (1992).

O azul de metileno consiste em um corante orgânico que, quando em solução aquosa, dissocia-se em ânion cloreto e cátion azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$). Seu uso se dá para a caracterização do comportamento físico-químico da fração fina dos solos com finalidades geotécnicas (PEJON, 1992).

Com o objetivo de avaliar a influência do tamanho das partículas na CTC externa, ensaios de adsorção de azul de metileno foram realizados com diferentes intervalos de tamanho de partículas: 1,0-3,0 mm; 1,0-2,0 mm; 0,4-1,0 mm; e, <0,074 mm (fração passante na peneira N°200).

Através das informações obtidas nesse ensaio, calculou-se a CTC externa para as diferentes amostras, representando as diferentes faixas granulométricas, por meio da Equação 5-3:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{M} \quad [5-3]$$

Onde: V é o volume da solução de azul de metileno utilizada (mL);

C é a concentração da solução (N); e,

M é a massa de solo seco (M).

5.3.4.5. Capacidade de adsorção

A determinação da capacidade de adsorção de quaisquer materiais utilizados como reator em barreira reativa permeável é um dos requisitos fundamentais para dimensionamento e correto funcionamento do sistema de BRP. Nesse sentido, amostras de zeólita foram submetidas a ensaios prévios de capacidade de adsorção com soluções de íons de potássio (K^+) e zinco (Zn^{2+}). Este ensaio foi executado conforme descrito a seguir:

Inicialmente, 20 g de zeólita, de cada faixa granulométrica estudada (0,4 – 1,0; 1,0 – 2,0; 1,0 – 3,0 mm), foram dispostas dentro de um béquer de 250 mL (Figura 5-6a), no qual se adicionou 100 mL de solução de íons K^+ de concentração de 200 mg/L (Figura 5-6b). No decorrer do ensaio, houve monitoramento constantemente da temperatura, que não sofreu variações significativas, se mantendo em torno dos 20°C. Pequenas alíquotas (2 mL) de solução foram retiradas ao longo do ensaio, em diferentes intervalos de tempo, a fim de quantificar a concentração de K^+ . Nas primeiras 8 horas, foram retiradas alíquotas a cada hora de ensaio, após esse tempo, retirou-se mais três alíquotas, uma com 12 horas, outra com 24 horas e a última com 48 horas de ensaio, quando se deu por finalizado. A concentração de íons K^+ nas amostras coletadas foi determinada em fotômetro de chama MICRONAL modelo B26.

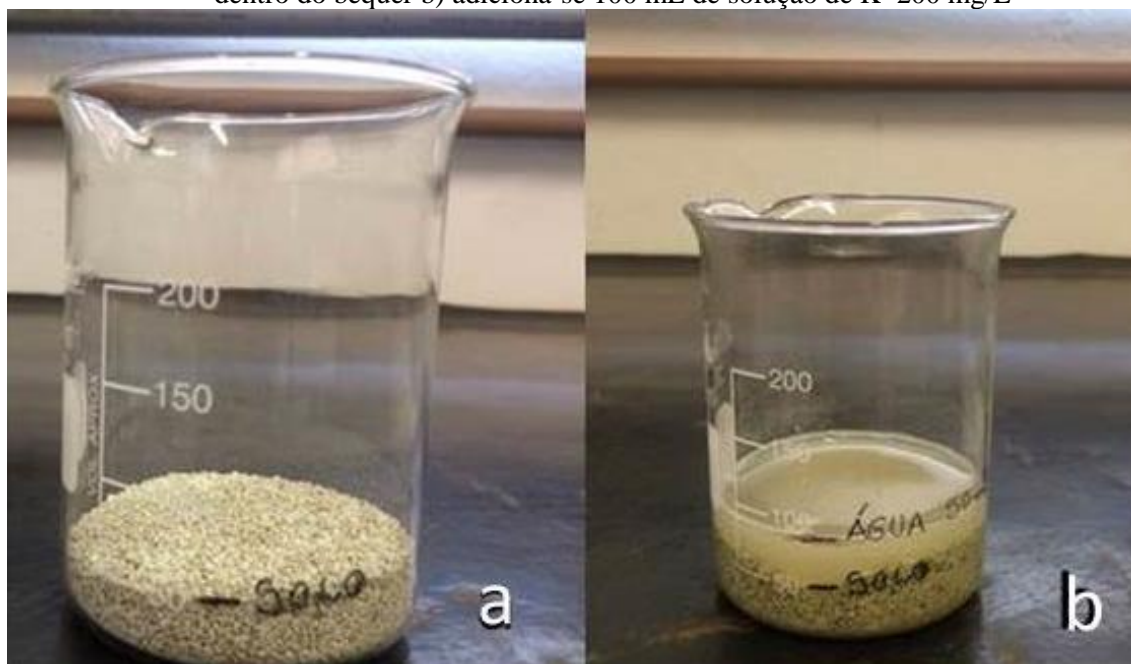
O mesmo procedimento descrito acima foi realizado com solução de Zn^{2+} 200 mg/L. Para meios de comparação, as coletas e análises foram realizadas no mesmo intervalo de tempo para os dois íons, não importando se haviam ou não entrado em estado de equilíbrio ao final do ensaio. A determinação da concentração de Zn^{2+} nas alíquotas coletadas foi feita por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado.

Vale destacar que o emprego de diferentes tamanhos de partículas de zeólitas nesse ensaio foi para analisar a existência de alguma relação entre capacidade de adsorção e tamanho da partícula, e para os casos positivos, avaliar de que forma é feita essa relação.

Posteriormente a realização dos ensaios de capacidade de adsorção, as amostras de zeólita foram encaminhadas para análises químicas novamente, como os ensaios de FRX e LIBS.

Vale ressaltar que este ensaio não seguiu a uma metodologia da literatura por ausência da mesma. Dessa maneira, todos os parâmetros adotados e procedimentos descritos foram estabelecidos diretamente para avaliar a capacidade de adsorção da zeólita estudada.

Figura 5-5 - Etapas do ensaio de capacidade de adsorção: a) 20 g de zeólita (0,4 – 1,0 mm) dispostas dentro do béquer b) adiciona-se 100 mL de solução de K^+ 200 mg/L



Fonte: Autor

5.3.4.6. Espectroscopia de plasma gerada por laser (LIBS)

Amostras de zeólita foram submetidas à análise de espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS) para identificação dos elementos constituintes da amostra. Preliminarmente foi realizado o preparo das amostras, que consistiu na obtenção de partículas $<0,074$ mm, por meio da moagem, em seguida, foram feitas pastilhas desse material, que então foram encaminhadas para a técnica de LIBS.

Espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS), também conhecida como plasma induzido por laser espectroscopia (LIPS) consiste em uma técnica espectro-analítica,

na qual o feixe de luz proveniente de um laser pulsado é focalizado diretamente na amostra para a geração de um microplasma de alta temperatura (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006; SINGH; THAKUR, 2006). A energia emitida por este plasma transporta grande contribuição dos elementos atômicos presentes no mesmo. Dessa forma, um espectrômetro é utilizado para a captura do espectro emitido pelo plasma proveniente da amostra em análise, e, através desta análise espectral, identificam-se os elementos constituintes da amostra, como também, determina suas abundâncias relativas na amostra em estudo (YAMAMOTO et al., 1996).

A versatilidade da técnica LIBS para análise de multi-elementos e sua aplicabilidade a diferentes tipos de amostras (sólido, líquido e gasoso) o tornam atraente na detecção e quantificação de poluentes perigosos usando excitação remota in-situ (UNNIKRISHNAN et al., 2010).

Para esta pesquisa, o ensaio de LIBS foi realizado no Laboratório de Análise Instrumental Aplicada da Universidade Federal de São Carlos – GAIA/UFSCar. O equipamento utilizado na análise foi o J200 da Applied Spectra, com laser Nd-YAG, detector CCD (Charge Coupled Device), duração de pulso de 10 nano segundos, com potência máxima de 100 mJ, delay time de 0 a 2 micro segundos, spot size de 50 a 250 micro metros e tempo de aquisição de sinais de 1,05 micro segundos.

5.3.5. Caracterização físico-química

As análises físico-químicas das amostras de zeólita incluíram ensaios de pH em água e em KCl 1N e condutividade elétrica (CE).

Como os demais ensaios, esses também foram realizados com base em metodologias e normas vigentes que atendem o tipo de material estudado. Todos eles foram realizados no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia – EESC, seguindo a norma da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/Centro Nacional de Pesquisa de Solo - EMBRAPA/CNPS (1997).

Ensaio de caracterização físico-química foram realizados tanto antes quanto depois dos ensaios de percolação de soluções contaminantes, com o intuito de se analisar possíveis alterações na zeólita estudada.

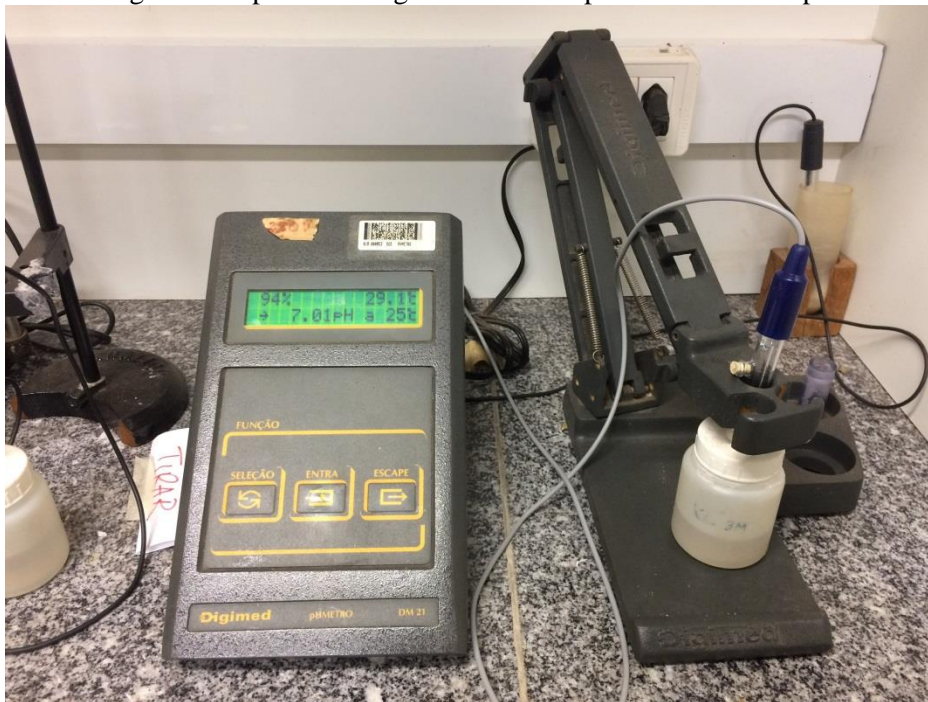
5.3.5.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH de uma solução é a medição da alcalinidade e acidez ou a concentração de íons hidrogênio (H^+) calculada em escala logarítmica variando de 1 (mais ácido) a 14 (alcalino)

(PALMER, 1996). O pH do solo é a concentração do H^+ na solução presente nos poros do solo.

Neste estudo, foram feitas medições de pH das soluções de zeólita em água e em KCl 1 N, na proporção 1:2,5 de sólido:líquido (água ou KCl), de acordo com a metodologia da EMPRABA/CNPS (1997). As leituras foram realizadas com um pHmetro da marca Digimed modelo DM21, calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0 em eletrodo de vidro combinado da marca Digimed, modelo HI 1131 (Figura 5-7).

Figura 5-6 - pHmetro Digimed utilizado para as leituras de pH



Fonte: Autor

A determinação do ΔpH foi feita de acordo com a metodologia de Mekarú e Uehara (1972), através da Equação 5-4:

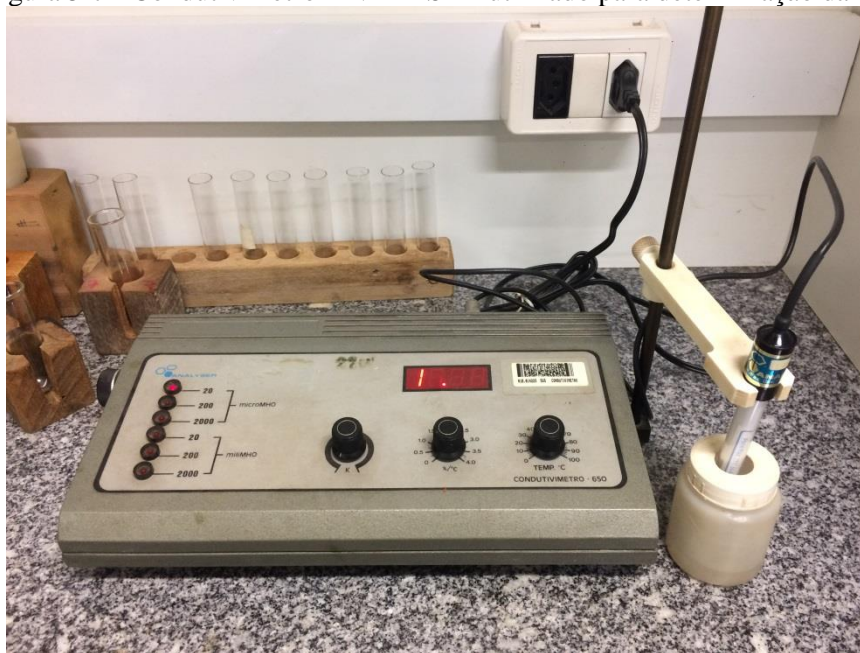
$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O} \quad [5-4]$$

Na qual os valores de pH considerados são obtidos por meio de pastas aquosas formadas pela zeólita com a solução em questão.

5.3.5.2. Condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica foi mensurada por meio de um condutivímetro da marca ANALYSER modelo 650 (Figura 5-8), calibrado com solução de KCl 0,01 M em célula de condutividade da marca ANALYSER modelo 7A04. Optou-se por utilizar a mesma proporção sólido:líquido da utilizada para as análises de pH, ou seja, 1:2,5.

Figura 5-7 - Condutivímetro ANALYSER utilizado para determinação da CE



Fonte: Autor.

5.3.6. *Batch test*

O *batch test* foi realizado com o objetivo de avaliar o poder sorcivo da zeólita estudada, tendo em vista sua aplicação em barreiras reativas permeáveis na remediação de águas contaminadas. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia – EESC, de acordo com o método recomendado pela USEPA (1992) na norma EPA/530/SW-87/006-F.

Sabe-se que de acordo com a metodologia da USEPA (1992) a execução do *batch test* constitui-se de três etapas distintas: determinação da razão solo:solução, determinação do tempo de equilíbrio e o ensaio de equilíbrio propriamente dito.

Entretanto, a partir dos dados obtidos nos ensaios previamente realizados, em especial o alto valor de CTC do material analisado (180 cmolc/kg), e levando-se em consideração as faixas de concentração das soluções contaminantes utilizadas nesta pesquisa,

optou-se por trabalhar com a razão solo:solução de 1:20, devido ao fato de que razões menores não permitiriam observações significativas a respeito da capacidade de adsorção do material analisado.

Como mencionado anteriormente, este ensaio pode ser realizado por meio de 2 possibilidades: 1) alterando-se a concentração de soluto em solução e mantendo-se constante a razão solo:solução; ou, 2) mantendo a concentração de soluto e variando-se as razões solo:solução. Ao se trabalhar com solos e/ou materiais reativos o indicado é que se mantenha uma razão solo:solução fixa e varie a concentração da solução (USEPA, 1992), desta maneira, é possível analisar o quão reativo é o material e qual o seu poder sorcivo em relação ao íon em análise nas diferentes concentrações.

Portanto, a execução do ensaio de *batch test*, nesta pesquisa, consistiu em adicionar 2,5 g de zeólita (1,0 - 2,0 mm) em 50 ml de solução de K^+ de concentrações iniciais conhecidas (C_0) em tubos de polietileno, mantidos em agitação constante, em mesa agitadora, por 24 horas (tempo de equilíbrio ótimo) seguidas à $21 \pm 2^\circ C$ e faixa de $pH \cong 5,5$.

Posteriormente, os tubos de ensaio foram levados à centrífuga para separação das fases líquida e sólida que foi realizada com papel filtro Whatman 42 (125 mm). O sobrenadante foi então armazenado em recipiente identificado e guardado em refrigeração até a realização de análise química. Zeólita e água também foram colocadas em reação, constituindo o branco do ensaio.

As soluções contaminantes utilizadas nesse ensaio foram obtidas através da diluição dos sais de cloreto potássio (KCl) em água destilada em concentrações iniciais variando de 500 a 5000 mg/L.

A concentração de íons K^+ nas amostras foi determinada em fotômetro de chama MICRONAL modelo B26. Análises da concentração do íon contaminante, temperatura, pH e CE foram realizadas antes e depois do ensaio para todas as amostras. A quantidade de soluto adsorvida será determinada pela Equação 4-30.

Com os resultados obtidos neste ensaio gerou-se as isotermas de adsorção (curvas de concentração de equilíbrio (C_e) versus quantidade de soluto adsorvida (S)). Os dados obtidos neste estudo foram ajustados conforme três modelos teóricos de isotermas linearizadas: Linear, Freundlich e Langmuir. A partir das quais foram determinados os parâmetros de transporte de contaminantes em meios porosos, como o coeficiente de distribuição, K_d , e o fator de retardamento, R_d , e os demais parâmetros de sorção. O modelo mais adequado para representar a relação entre zeólita e o metal analisado foi selecionado baseado na comparação

entre os valores dos coeficientes de determinação (r^2), sendo os melhores valores aqueles mais próximos de 1.

Vale ressaltar, que a escolha na utilização de partículas de zeólita de tamanho no intervalo de 1,0 a 2,0 mm para a realização ensaio, foi feita a partir da análise dos resultados obtidos dos ensaios previamente executados, dos quais se concluiu que a faixa granulométrica de zeólita que apresentou melhor comportamento hidráulico e químico, ou seja, maior compatibilidade com sistemas de barreiras reativas permeáveis foram às partículas de 1,0 a 2,0 mm. Por esta razão, ensaios de *batch test* foram realizados apenas com partículas pertencentes a essa faixa granulométrica.

5.3.7. Estudos cinéticos

Para avaliar a velocidade de adsorção do K^+ pela zeólita em estudo, estudos cinéticos foram conduzidos em condições constantes de temperatura $21 \pm 2^\circ C$, $pH \cong 5,5$ e agitação mantida em 140 min^{-1} . Foram utilizadas soluções de cloreto de potássio nas concentrações de 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg/L colocadas em contato com a zeólita por um período total de 24 horas. Alíquotas foram coletadas continuamente após percorridos 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 960 e 1440 minutos.

Em cada intervalo de contato, recolheu-se cerca de 2 mL de solução a qual foi separada do material sólido por filtração em papel filtro Whatman nº 42. A concentração de K^+ residual, assim como nas soluções iniciais foi determinada por fotômetro de chama MICRONAL modelo B26. Com os dados obtidos, concentração inicial e concentrações finais de K^+ nas soluções, determina-se os valores de carregamento, q_t , na zeólita referente a cada tempo de contato, por meio da Equação 5-5.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad [5-5]$$

Onde: C_0 e C_f – as concentrações da solução inicial e no final, respectivamente;

V – volume da solução aquosa (L);

m – massa de zeólita utilizada.

A partir dos obtidos, construiu-se um gráfico de carregamento da zeólita (q_t) em função do tempo. As curvas obtidas foram ajustadas segundo os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 4-40), pseudo-segunda ordem (Equação 4-43) e Elovich (Equação 4-47).

5.3.8. Ensaio geotécnicos

Os ensaios geotécnicos realizados neste estudo foram o ensaio de condutividade hidráulica e o de coluna de carga constante. Amostras de zeólita foram submetidas a esses ensaios com o intuito de estimar os parâmetros relacionados ao fluxo de água e de transporte de contaminantes em meios porosos.

Esses ensaios foram realizados nas dependências do Laboratório de Solos do Departamento de Geotecnia – EESC, USP. Anteriormente a realização dos ensaios foi necessária à montagem das colunas. A seguir são apresentados todos os procedimentos e equipamentos utilizados para a montagem e execução desses ensaios.

5.3.8.1. Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica (k) é um dos parâmetros que exerce grande influência no funcionamento e performance dos sistemas de BRPs, e, conseqüentemente na eficiência do mesmo. A relação exercida entre k e o tempo de residência do contaminante dentro da barreira é a maior dificuldade ao desenvolver um projeto de BRP. Por essa razão, ensaios de condutividade hidráulica foram realizados dentro de colunas, nas quais haviam sido arranjadas as partículas de zeólita, a fim de determinar arranjos que resultem em valores de k compatíveis com o meio natural, onde devem ser aplicadas as BRPs.

O desenvolvimento do ensaio de condutividade hidráulica ocorreu conforme descrito a seguir.

5.3.8.1.1. Montagem das Colunas

Amostras de zeólita, nas diferentes faixas granulométricas estudadas (0,4 – 1,0 mm; 1,0 – 2,0 mm; 1,0 – 3,0 mm), foram moldadas no interior de tubos cilíndricos de PVC de diâmetro médio de 9,7 cm e altura de 15 cm (Figura 5-9a). Com o auxílio de um funil, distribuiu-se de forma uniforme a massa de partículas de zeólita no interior da coluna (Figura 5-9b). Nas extremidades dos tubos foram acopladas tampas de PVC (Figura 5-9c), onde em cada uma dessas tampas, havia duas placas circulares de plástico contendo diversos furos, coladas uma a outra, e entre elas um tecido do tipo silk screen 120 fios, que tem como função bloquear a passagem de partículas de solo que poderiam causar o entupimento das mangueiras ligadas a esse sistema. Para vedar a coluna, foram utilizados dois *o'rings*, um em cada extremidade do anel cilíndrico, e as tampas superior e inferior, foram rosqueadas e, as

colunas, fixadas em uma base de metal com o uso de tirantes com roscas e parafusos (Figura 5-9d).

Após a montagem, as colunas foram dispostas sobre uma bancada e mangueiras de borracha foram ligadas a cada extremidade dos corpos de prova, para entrada e saída de água (Figura 5-10a). As mangueiras utilizadas são conectadas a um distribuidor de água (Figura 5-10b) que está ligado a um regularizador de nível (Figura 5-10c), alimentando continuamente os corpos de prova com água destilada durante todo o ensaio de condutividade hidráulica.

Figura 5-8 - Montagem das colunas



Fonte: Autor.

Figura 5-9 - Tubulações utilizadas no ensaio de coluna



Fonte: Autor.

5.3.8.1.2. Obtenção da condutividade hidráulica saturada (k)

As características físicas referentes aos corpos de prova montados no interior das colunas são apresentadas na Tabela 5-2. Destaca-se que foram utilizadas diferentes faixas granulométricas de zeólita neste ensaio a fim de se determinar qual o arranjo, e conseqüentemente, valor de k, melhor atende as condições necessárias de um sistema de BRP. Após a montagem, os corpos foram dispostos sobre uma bancada e alimentados com água destilada até a saturação que durou média de uma semana. A partir de então, iniciou-se o ensaio para estimativa da k da zeólita.

A saturação das colunas foi realizada com fluxo ascendente, e durante esse período, diversos procedimentos foram executados, como a retirada das bolhas de ar presentes no interior das amostras, manutenção constante do gradiente hidráulico (fixado em 1,7) e controle das características físico-químicas da água (pH em torno de 7,1 e CE cerca de 0,06 Mho) que alimenta o sistema.

Após as amostras estarem saturadas, o sentido do fluxo da água foi invertido, para a completa finalização do processo de saturação e início do ensaio de condutividade hidráulica. As colunas foram monitoradas ao longo do ensaio até a estabilização total da k, que durou cerca de 10 dias. Durante esse tempo, também foram realizados análises e controle de pH e CE, tanto do influente, quanto do efluente.

Tabela 5-2. Propriedades físicas das colunas montadas

Coluna	Faixa granulométrica (mm)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm ³)	M _{úmida} (g)	M _{seca} (g)	ρ_s (kN/m ³)	ρ_d (kN/m ³)	n	e	k ₂₀ (m/s)
1	0,4 – 1,0	15,1	9,71	1117,61	1306	1209,26	22,87	10,76	0,53	1,13	7,89E-05
2	0,4 – 1,0	15,12	9,77	1132,95	1250	1213,59	22,87	10,70	0,53	1,14	1,64E-04
3	1,0 – 2,0	15,06	9,65	1101,16	1160	1126,21	22,87	10,29	0,55	1,22	6,04E-05
4	1,0 – 2,0	15,15	9,79	1140,85	1282	1256,86	22,87	11,07	0,52	1,07	3,20E-05
5	1,0 – 2,0	15,02	9,75	1120,61	1144	1122,67	22,87	10,00	0,56	1,29	2,47E-05
6	1,0 – 2,0	15,02	9,75	1123,28	1226	1124,19	22,87	10,07	0,56	1,27	8,14E-05
7	1,0 – 3,0	45,77	18,04	11693,88	12900	11653,12	22,87	9,97	0,56	1,29	8,35E-05
8	1,0 – 3,0	15,14	9,71	1121,33	1192	1165,77	22,87	10,46	0,54	1,19	1,71E-04
9	1,0 – 2,0	15,14	9,75	1129,29	1168	1135,52	22,87	10,03	0,56	1,28	3,06E-05
10	1,0 – 3,0	15,17	9,73	1127,16	1214	1186,71	22,87	10,51	0,54	1,18	9,17E-05
11	0,4 – 1,0	15,13	9,88	1159,36	1200	1173,02	22,87	10,11	0,56	1,26	2,95E-04
12	1,0 – 2,0	15,12	9,69	1114,47	1220	1129,19	22,87	10,14	0,56	1,25	8,81E-05
13	1,0 – 2,0	15,04	9,74	1119,80	1258	1135,29	22,87	10,25	0,55	1,23	1,11E-05
14	1,0 – 2,0	15,15	9,73	1124,90	1206	1116,24	22,87	10,20	0,55	1,14	6,19E-05

Fonte: Autor.

Os resultados gerados nesse ensaio, quando combinados com os outros previamente obtidos nesta pesquisa, permitiram a determinação dos parâmetros de fluxo de cada coluna (condutividade hidráulica saturada, a vazão, a velocidade de Darcy e a velocidade linear média) (FREEZE; CHERRY, 1979; REICHARDT, 1985).

O cálculo da k foi feito por meio da Equação 5-6.

$$k = \frac{(Q \times L)}{(\Delta H \times A \times \Delta t)} \quad [5-6]$$

Em que: Q – vazão (L^3T^{-1});

L – altura da coluna (L);

ΔH – carga hidráulica (L);

A – área da coluna (L^2),

Δt – tempo (T).

Dentre os fatores que interferem na k estão às características do fluido percolante, como o peso específico e a viscosidade da água, que variam em função da temperatura e exercem influência significativa nos valores de k . Para padronização dos dados obtidos, optou-se por adotar o coeficiente de condutividade hidráulica correspondente a 20°C, por meio da Equação 5-7:

$$k_{20} = \frac{\mu_T}{\mu_2} k_t \quad [5-7]$$

Onde: k_{20} – condutividade hidráulica a 20°C;

k_T – condutividade hidráulica a temperatura mensurada em °C;

μ_T – viscosidade da água a T em °C,

μ_{20} – viscosidade da água a 20°C.

5.3.8.2. Ensaio de coluna

Ensaio de coluna de carga constante foram realizados com o objetivo de determinar a capacidade de remoção de contaminantes em solução pela zeólita e o tempo de vida útil deste material como reator, além da obtenção dos parâmetros de transporte de solutos através da zeólita.

Os resultados obtidos no ensaio de condutividade hidráulica possibilitaram a análise das características físicas referentes a cada uma das colunas montadas. A partir disso, optou-se por realizar ensaios de percolação de contaminantes somente com as colunas que apresentaram permeabilidade compatível com a do meio natural, em geral.

Desta forma, as colunas selecionadas para a percolação de solução contaminante foram aquelas que apresentaram condutividade hidráulica saturada em torno de 10^{-3} m/s, valor similar k de areias médias, facilmente encontradas nos solos. No geral, as colunas que apresentaram esses valores de K estavam preenchidas por partículas de zeólita de tamanho de 1,0 a 2,0 mm, sendo assim, essa foi a faixa granulométrica utilizada neste ensaio.

5.3.8.2.1. Percolação de solução contaminante

Nesta pesquisa foi utilizada solução de íons de potássio (K^+) e cloreto (Cl^-) que foi obtida por meio da diluição do sal de cloreto de potássio (KCl) em água destilada. Durante a preparação das soluções, houve um monitoramento contínuo do pH e da CE da água destilada que estava sendo utilizada, que se manteve em torno de 7,1 e 2,49 μS , respectivamente.

Os ensaios de coluna ocorreram com o uso de 2 colunas: uma com a passagem de solução de cloreto de potássio de 2865 mg/L (sendo 1500 mg/L referente a íons de K^+ e 1365 mg/L de Cl^-) e a outra com água, o branco do ensaio.

Para a passagem dos íons contaminantes as mangueiras que estavam anteriormente conectadas na tampa superior das colunas foram desconectadas do distribuidor de água e, ligadas diretamente nos reguladores de nível (Figura 5-11a) que estavam abastecidos com soluções de cloreto de potássio, que por sua vez, estavam conectados a reservatórios com 50 litros de solução (Figura 5-11b). O esquema total da passagem de solução contaminante nas colunas pode ser visto na Figura 5-11c. A coluna submetida à passagem de água destilada permaneceu ligada ao distribuidor, conforme mostrado anteriormente.

Figura 5-10 - Ligações para passagem de contaminantes nas colunas



Fonte: Autor.

Ao longo do ensaio, os percolados de cada coluna, equivalentes ao volume de vazios de cada uma dessas, são coletados e armazenados em recipientes plásticos. Essas amostras são então, imediatamente submetidas a análises de pH, CE e temperatura, e, posteriormente, a análises de concentração dos íons contaminantes em análise.

Depois de atingido a condição de $C/C_0=1$ para o íon em análise, permitiu-se a passagem de mais $20 V_v$ a fim de se observar a geração de elementos adicionais e/ou outros processos químicos no sistema. A coluna com passagem de água foi submetida ao mesmo tempo de ensaio.

A partir dos resultados obtidos foi feita análise das concentrações relativas (C/C_0) e a obtenção das curvas chegada ou *breakthrough curve* (C/C_0 versus volumes percolados (V_p) pela solução contaminante e C/C_0 versus tempo). Além disso, foram traçadas as curvas de C/C_0 versus temperatura, C/C_0 versus pH e C/C_0 versus CE. A partir dessas curvas foi possível a determinação dos parâmetros de transporte de solutos na zeólita (coeficiente de distribuição, K_d , dispersão hidrodinâmica, D_h e fator de retardamento, R_d).

5.3.8.2.2. Flushing

Para avaliar a capacidade de regeneração e reuso da zeólita estudada, após a percolação das soluções contaminantes nas colunas, estas foram submetidas ao procedimento de flushing (lavagem). O procedimento adotado ocorreu da seguinte maneira:

Quando a coluna, submetida à percolação de solução contaminante, atingiu $C/C_0=1$, as mangueiras foram invertidas novamente, ou seja, induziu-se a passagem de água destilada no corpo de prova já saturado por solução contaminante. Os percolados, referentes a cada volume de vazios da coluna, foram coletados para determinação da concentração do íon em análise (o contaminante percolado anteriormente na amostra), e, da mesma forma que nas etapas anteriores, foi realizado monitoramento constante das variáveis influenciáveis no sistema (temperatura, pH e CE).

Além da concentração do íon em análise e das variáveis de controle do sistema, durante o procedimento de flushing foram feitas leituras da condutividade hidráulica, para análise de eventuais alterações devido à variação da solução percolada.

O procedimento de flushing é dado por finalizado quando os últimos 20 V_v percolados não apresentarem variação significativa na concentração do contaminante em análise no percolado coletado.

Da mesma forma que na percolação de solução contaminante, os resultados obtidos no flushing também foram traçados na forma de curvas de concentração relativa (C/C_0) versus volumes percolados (V_p) ou C/C_0 versus tempo. As curvas de C/C_0 versus temperatura, C/C_0 versus pH e C/C_0 versus CE também foram obtidas para esse ensaio. Por meio da análise desses dados será possível estimar a eficiência de lavagem da zeólita e, conseqüentemente, o período de vida útil deste material dentro do sistema de BRP.

O procedimento de submeter às colunas à passagem de solução contaminante e posteriormente ao flushing é aqui denominado como ciclo. Neste estudo foram realizados 8 ciclos na coluna em análise, ou seja, essa mesma coluna foi submetida a 8 ciclos sucessivos (passagem de solução contaminante + percolação de água destilada). Exceto no último ciclo, que foi realizado com solução de KCl 5730 mg.L^{-1} (3000 mg/L referentes a K^+ e 2730 mg/L de Zn^{2+}), os demais ciclos foram realizados com solução de KCl 2865 mg/L .

5.3.8.2.3. Obtenção dos parâmetros a partir do ensaio de coluna

Os parâmetros de transporte de contaminantes foram calculados a partir das *breakthrough curves* obtidas para o íon em análise por meio do ensaio de coluna com percolação de solução contaminante. Para a estimativa desses parâmetros também foram utilizados os dados obtidos na montagem de cada uma das colunas, quando necessário.

O fator de retardamento foi obtido experimentalmente, através das curvas de concentração relativa C/C_0 versus volumes percolados (V_p), no qual se considera R_d , para solutos reativos, igual à área acima da curva de chegada (*breakthrough curve*). O coeficiente

de distribuição, por sua vez, foi estimado analiticamente, a partir da Equação 4-20 ($R_d=1+(\rho/n).K_d$). Para este cálculo, valores de massa específica e porosidade foram retirados da montagem das colunas.

O número de Peclet foi determinado de acordo com a Equação 4-17 ($P_e=v_a d/D_0$). Para este cálculo, o coeficiente de difusão em espécie livre (D_0) foi retirado da Tabela 4-1 de acordo com o íon em análise. O valor do diâmetro médio dos grãos, d , utilizado é definido de acordo com o tipo de material em estudo, neste caso, por se tratar de um material homogêneo e que não apresenta fração fina, o diâmetro médio dos grãos foi definido como o d_{50} retirado da curva granulométrica.

O cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi feito de forma analítica por meio da Equação 4-18 ($D_h=D_e +1,75.d.v_a$). Com o valor de D_h estimado anteriormente, a dispersão mecânica foi estimada indiretamente através da Equação 4-10 ($D_h= D_m + D_e$). E por fim, o coeficiente de dispersividade foi obtido através da Equação 4-12 ($D_m =\alpha.v_a$).

5.3.8.2.4. Análise da eficiência de lavagem da zeólita

Para comprovar os dados obtidos por meio do ensaio de coluna sobre a eficiência da zeólita, ensaio semelhante ao de capacidade de adsorção foi realizado. Porém, nesta fase, amostras de zeólitas após reagirem com solução contaminante foram dispostas em água destilada.

O procedimento do ensaio consistiu em: 20 g de zeólitas clinoptilolita foram dispostas dentro de um béquer com 1000 mL de solução contaminante de K^+ 1500 mg/L, onde permaneceram em contato por 10 dias. Durante este período, alíquotas de 2 mL foram retiradas para monitoramento das variáveis físico-químicas e análise da concentração de K^+ .

Após os 10 dias, as partículas de zeólita, agora “contaminadas”, foram dispostas dentro de um béquer com 2000 mL de água destilada. Novamente, alíquotas de 2 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo para determinação das variáveis físico-químicas e concentração de íons K^+ na solução.

Do mesmo modo que nos anteriores, a execução deste ensaio foi feito à temperatura constante $21\pm 2^\circ\text{C}$ e pH entre 4,5 e 5,5.

5.3.8.2.5. Análise química após percolação

Posteriormente a realização dos ensaios de capacidade de adsorção, partículas de zeólita foram retiradas do interior do béquer e encaminhadas para análises da composição química por meio nos ensaios de FRX e LIBS. Esses testes foram realizados com o intuito de observar qual o tipo de alteração que ocorre no interior das partículas ao serem submetidas a trocas catiônicas.

5.4. TRATAMENTO DOS DADOS

Os resultados obtidos nos ensaios realizados foram tratados de acordo com a aplicação de cada um, e, posteriormente, foram comparados com os resultados disponíveis na literatura, para avaliação da representatividade dos dados obtidos por esta pesquisa.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste estudo foram feitas análises a cerca das propriedades e características apresentadas pela zeólita sob investigação, com o objetivo de diagnosticar as características específicas deste material que podem tornar ou não seu uso viável em sistemas de BRPs, para a remoção de metais potencialmente tóxicos de plumas de águas subterrânea contaminadas. A seguir serão apresentados os principais resultados obtidos nas análises laboratoriais a que foram submetidas à zeólita nesta pesquisa.

Vale lembrar que todos os ensaios foram realizados em triplicadas. Quando os resultados obtidos foram similares entre si, estes serão apresentados em termos dos valores médios obtidos. Por outro lado, aqueles que apresentaram alteração significativa, serão mencionados individualmente.

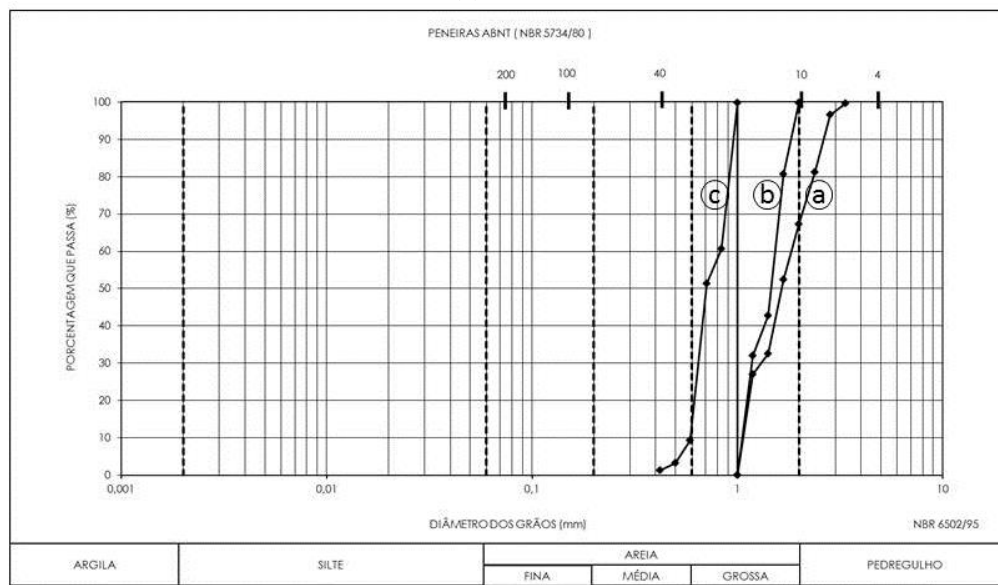
6.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL REATIVO (ZEÓLITA)

6.1.1. Caracterização física

6.1.1.1. Análise granulométrica

As curvas de distribuição das partículas obtidas para as três faixas granulométricas estudadas estão representadas na Figura 6-1.

Figura 6-1 - Curvas granulométricas obtidas para as amostras da faixa de (a) 1,0 -3,0 mm; (b) 1,0-2,0 mm; (c) 0,4-1,0 mm



Fonte: Autor.

Através da observação das curvas granulométricas apresentadas na Figura 6-1, pode-se perceber que, o material, independentemente da faixa granulométrica, pode ser considerado como bem graduado, possuindo partículas distribuídas ao longo de toda a faixa que está inserido. Outra observação válida é a semelhança na curva entre os materiais de 1,0-3,0 mm e 1,0-2,0 mm, o que já era esperado, devido ambos terem sido obtidos do mesmo volume inicial.

6.1.1.2. Massa específica dos sólidos (ρ_s)

O ensaio de massa específica dos sólidos (ρ_s), realizado com as amostras de zeólita, resultou em um valor médio de $22,87 \text{ kN/m}^3$, com desvio padrão de $0,005 \text{ kN/m}^3$. Este valor está de acordo com os valores indicados por Ming e Mumpton (1989), que afirmam que as zeólitas possuem massa específica dos sólidos no intervalo de $22,0$ a $24,0 \text{ kN/m}^3$.

6.1.1.3. Massa específica aparente seca (ρ_d)

Os valores médios de massa específica aparente seca (ρ_d), obtidos por meio dos ensaios de índices de vazios máximo e mínimo, apresentaram-se entre $10,01$ a $11,00 \text{ kN/m}^3$. Os maiores valores de ρ_d foram encontrados para as menores partículas ensaiadas (faixa granulométrica de $0,4$ a $1,0 \text{ mm}$), valores intermediários foram determinados para o intervalo de partículas de $1,0$ a $2,0 \text{ mm}$ e os menores valores de massa específica seca foram obtidos para as partículas de tamanho de $1,0$ a $3,0 \text{ mm}$. Isto se deve ao fato que partículas menores tendem a um arranjo mais efetivo dos grãos.

6.1.2. Caracterização mineralógica

6.1.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

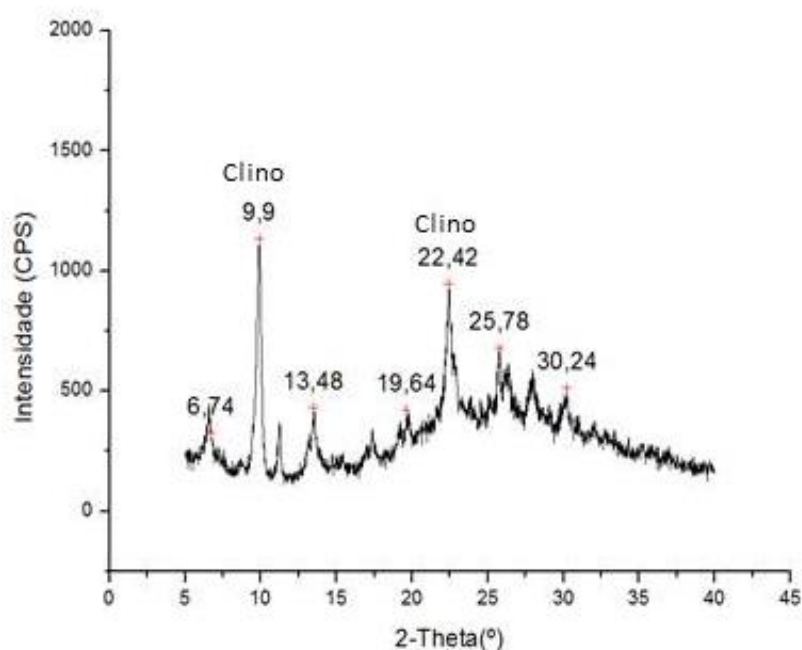
Os difratogramas de Raios X foram gerados por uma Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, com varredura normal de 5° a 80° , com passo de $0,02/\text{segundo}$, velocidade de $2^\circ/\text{minuto}$ e tensão de 40 kv e 60 mA , em ânodo de Cu.

A Figura 6-2 apresenta o difratograma da zeólita, obtido através da lâmina seca em temperatura ambiente, ou seja, sem tratamento. Através da análise deste difratograma e da utilização da Equação da Lei de Bragg (Eq. 5-1) conclui-se que a espécie mineral dominante da amostra é a clinoptilolita de acordo com os picos em $2\theta=9,9^\circ$ e $22,42^\circ$. Observa-se também a presença de outros minerais, como o quartzo, feldspatos e argilominerais.

Rodríguez-Fuentes et al. (1998) ao estudarem zeólitas da espécie clinoptilolita, provenientes do mesmo depósito sedimentar, também relacionaram a presença desse mineral associado a minerais de quartzo, feldspato, montmorillonita e modernita. Estes resultados demonstram que a associação de minerais provenientes do local de origem aos depósitos de zeólita é muito comum.

No relatório “Sedimentary Zeolite Deposites in Cuba” publicado pela International Zeolite Association (IZA) encontra-se uma relação dos minerais presentes em cada um dos depósitos sedimentares de zeólita situados em Cuba (BRITO-ROJAS; COUTIN-CORREA; RODRÍGUES-FUENTES, 2018). Segundo este relatório, os depósitos da região de Tasajeras estão compostos predominantemente por zeólitas do tipo clinoptilolita, podendo ocorrer uma pequena presença de zeólitas da espécie mordenita.

Figura 6-2 - Difratoograma obtido da lâmina sem tratamento através da técnica de DRX
Legenda: Clino - clinoptilolita

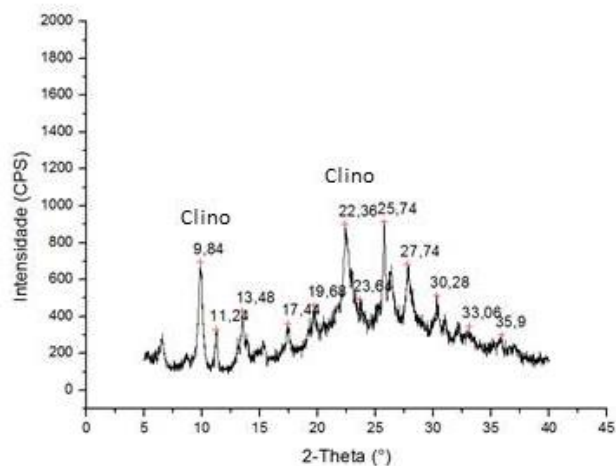


Fonte: Autor.

A Figura 6-3 apresenta o difratograma obtido através do tratamento térmico. Pode-se observar que o tratamento térmico a 550°C não resultou em nenhuma alteração significativa na estrutura da amostra, que manteve os picos principais, apenas com uma intensidade menor. Todavia, não se encontrou na literatura qualquer relação a respeito desse aspecto apresentado por alguns minerais. De maneira geral, o comportamento observado nesse difratograma é

típico de zeólitas da espécie clinoptilolita que mantêm sua integridade estrutural até 700°C (FERNÁNDEZ, 2004).

Figura 6-3 - Difratoograma obtido da lâmina com tratamento térmico

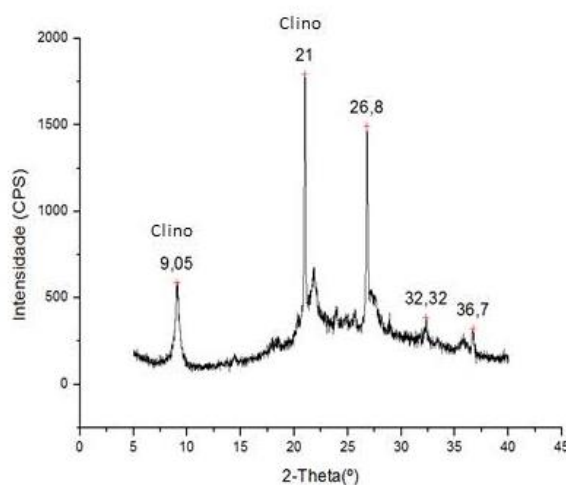


Legenda: Clino – clinoptilolita

Fonte: Autor.

A Figura 6-4 apresenta o difratograma da zeólita obtido por meio do tratamento com etileno-glicol. Neste difratograma, observa-se que na lâmina que recebeu tratamento de etileno-glicol os picos mais representativos da amostra sofreram deslocamento, quando comparados à lâmina natural, o que indica que ocorreu uma expansão dos minerais presentes. Este comportamento é típico da espécie da clinoptilolita de acordo com os estudos de Fernández (2004), Papadopoulou et al. (2006) e Vucelic et al. (1973, 1974), e também de alguns argilominerais que estão associados a amostra.

Figura 6-4 - Difratoograma obtido da lâmina com tratamento de etileno-glicol



Legenda: Clino – clinoptilolita

Fonte: Autor.

Por fim, comparando-se os dados dos difratogramas obtidos por meio da técnica de DRX, conclui-se que não houve deslocamento significativo dos picos, mesmo variando-se o procedimento de obtenção das lâminas (procedimento geral, tratamento térmico e com etileno-glicol). Tal comportamento é indicativo da presença e do predomínio de zeólitas da espécie clinoptilolita (MOORE; REYNOLDS, 1997).

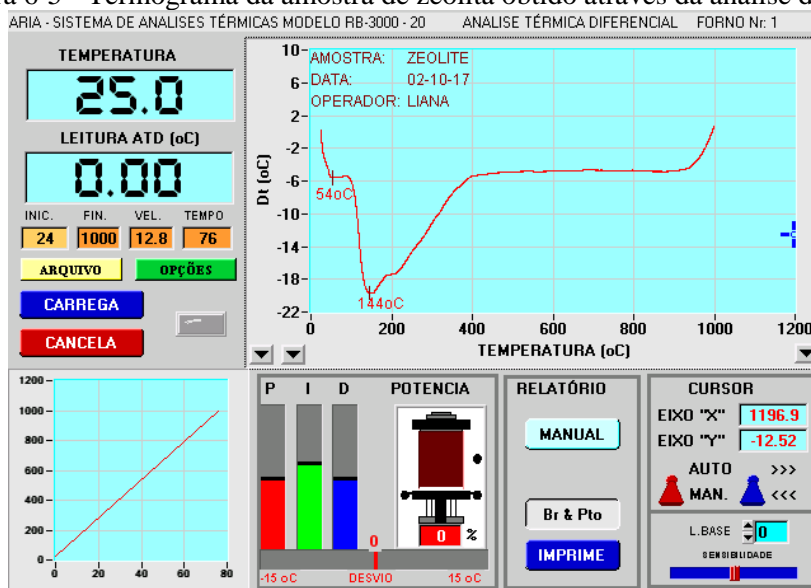
6.1.2.2. Análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG)

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de estrutura porosa, portanto, possuem diferentes formas de água na sua estrutura cristalina. Ming e Mumpton (1989) estudaram o comportamento térmico da clinoptilolita quando submetido a ensaios de ATD e ATG. Estes autores relataram que esta espécie de zeólita exibe forte desidratação térmica centrada em aproximadamente 130°C e baixos efeitos de desidratação após 400°C.

Mumpton (1977) em sua investigação sobre a desidratação de zeólita clinoptilolita por meio da análise térmica diferencial (ATD) afirmou que além do amplo pico endotérmico entre 0 e 400°C, essa espécie de zeólita não apresenta mais nenhuma reação endotérmica quando submetida até 1000°C.

A Figura 6-5 apresenta o termograma obtido para a amostra de zeólita no ensaio de análise térmica diferencial (ATD). Ao analisar o gráfico, observam-se dois picos endotérmicos, um a 54°C e outro a 144°C. Observa-se também, que estes picos são bem amplos, em especial o segundo, e que a partir dos 400°C, não há mais nenhuma variação na amostra. Este comportamento condiz com as características descritas por Mumpton (1977) para a zeólita da espécie clinoptilolita.

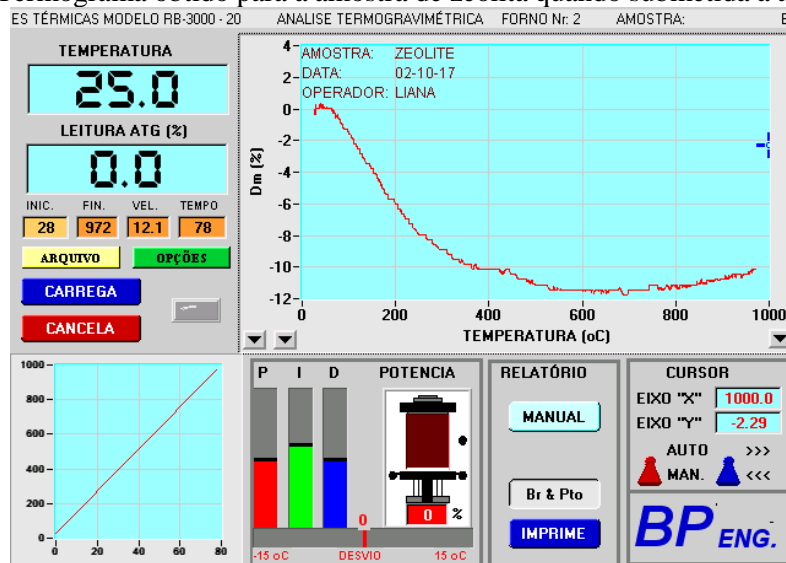
Figura 6-5 - Termograma da amostra de zeólita obtido através da análise de ATD



Fonte: Autor.

O gráfico obtido por meio da análise de ATG da zeólita está representado na Figura 6-6. Da mesma forma que no ensaio de ATD, o ensaio de ATG representa a perda de água da amostra, em suas diferentes formas. Ou seja, esta perda gradativa de massa até os 550°C, observada no gráfico, representa a perda de todas as formas de água que estavam presentes na amostra. Esta é uma característica comumente observada em zeólita da espécie clinoptilolita e que condiz com os estudos de Mumpton (1977) que afirma não ter visto nenhuma quebra significativa na curva de perda de massa nas zeólitas desta espécie.

Figura 6-6 - Termograma obtido para a amostra de zeólita quando submetida a análise de ATG



Fonte: Autor.

6.1.3. Caracterização química

6.1.3.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Os dados obtidos através da análise de fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 6-1. Pode-se observar que a composição fundamental da zeólita é formada por íons de silício, alumínio e oxigênio, além de íons de Mg, K, Ca, Ti, Fe, Zn e Ba em menor quantidade.

Tabela 6-1. Valores médios e desvio padrão da composição química das amostras de zeólita avaliadas por meio da técnica de Fluorescência de raios X

Óxidos	%massa/massa	Desvio Padrão (%)
MgO	0,715	0,081
Al ₂ O ₃	10,107	0,025
SiO ₂	79,280	0,185
K ₂ O	2,083	0,014
CaO	4,564	0,052
TiO ₂	0,418	0,008
Fe ₂ O ₃	2,676	0,052
ZnO	0,010	0,001
BaO	0,147	0,002
Si/Al	6,8	0,126

Fonte: Autor.

A razão Si/Al verificada neste ensaio condiz com o relatório do Subcomitê sobre zeólitas da Associação Internacional Mineralógica, que relaciona uma razão Si/Al ≥ 4 para zeólita da espécie clinoptilolita (COOMBS, 1997). Porém, esse valor está acima dos valores encontrados na literatura (Tabela 6-2). Tudo indica que esta razão Si/Al encontrada foi proporcionada pela presença de outros minerais associados à amostra, como demonstrados nos dados de DRX, ou ainda a impurezas, que também são detectados pela técnica de FRX.

Tabela 6-2. Razão Si/Al encontrada na literatura para zeólita da espécie clinoptilolita proveniente de diferentes regiões

Origem	Si/Al	Autor
Clinoptilolita – USA	5,1	JHA e SINGH (2012)
Continua		

Conclusão		
Clinoptilolita – Equador	4,67	BUENAÑO et al. (2017)
Clinoptilolita – Cuba	6,3	BARROS et al. (1997)
Clinoptilolita – México	5,22	HERNÁNDEZ; CORONA; ROJAS (2000)
Clinoptilolita – Turquia	4,6	ÇANLI e ABALI (2016)
Clinoptilolita – Croácia	4,37	CERJAN-STEFANOVIC et al (2004)
Clinoptilolita - Cuba	3,78	OLIVEIRA (2011)

Fonte: Autor.

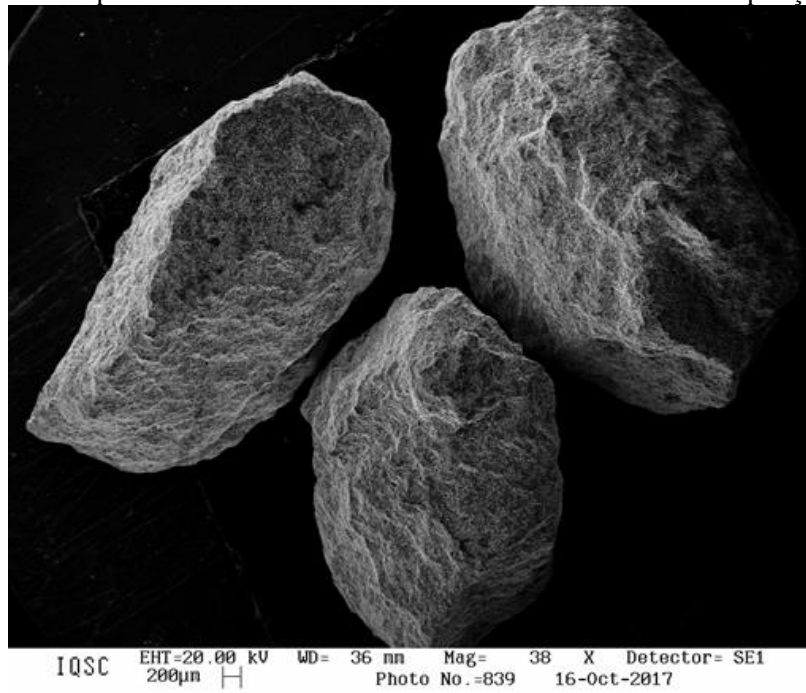
A razão Si/Al é uma característica que representa grande importância na avaliação de zeólitas. Esta propriedade está relacionada diretamente com a capacidade de troca catiônica (CTC) e a seletividade exercida por este mineral. Altos valores de CTC são observados para zeólitas com baixa razão Si/Al, enquanto que zeólitas com alta concentração de alumínio em sua estrutura possuem preferência por cátions pequenos ou altamente carregados (COLELLA, 1996; RUPP, 1996).

Conforme mencionado anteriormente, embora a técnica de fluorescência de raios X ser comumente empregada para determinação da composição química de solos e minerais, esta é um procedimento analítico que, em geral, detecta os íons presentes na amostra, podendo estes estarem ou não associados a estrutura cristalina, ou até mesmo a impurezas (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010). Desta maneira, a razão Si/Al e os cátions trocáveis determinados por meio dessa técnica são pertencentes à amostra e não necessariamente a estrutura cristalina da zeólita. Além disso, cabe destacar, que este procedimento analítico possui uma limitação na detecção de elementos de menor número atômico que o sódio (número atômico igual a 11), assim, elementos com número atômico menor não são detectados por esta técnica.

6.1.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

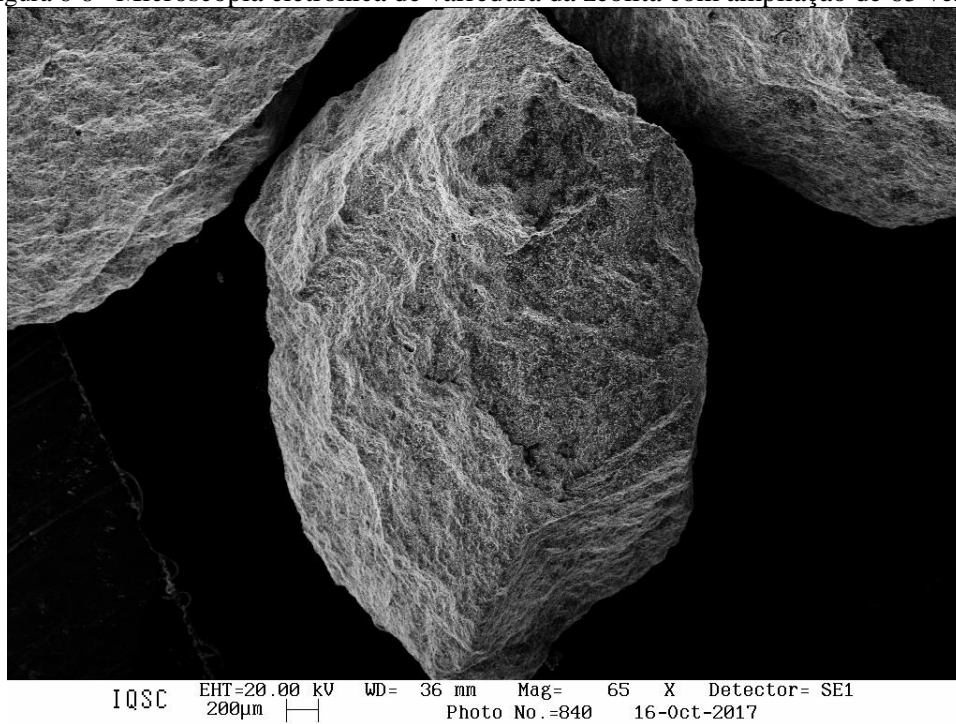
Amostras de zeólita também foram submetidas à técnica de MEV para análise da sua estrutura interna, e ao espectrômetro de energia dispersiva, para determinação semiquantitativa da composição química dos elementos estruturais observados no material zeolítico. Micrografias com diferentes ampliações foram feitas durante esse ensaio, conforme são apresentadas nas Figuras 6-7, 6-8 e 6-9.

Figura 6-7 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita analisada com ampliação de 38 vezes



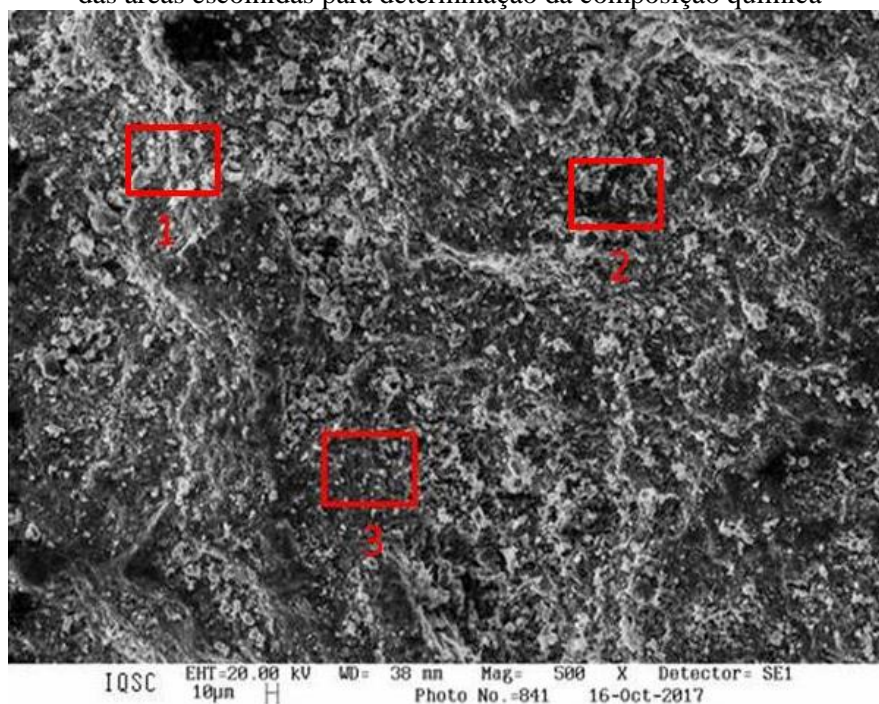
Fonte: Autor.

Figura 6-8 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação de 65 vezes



Fonte: Autor.

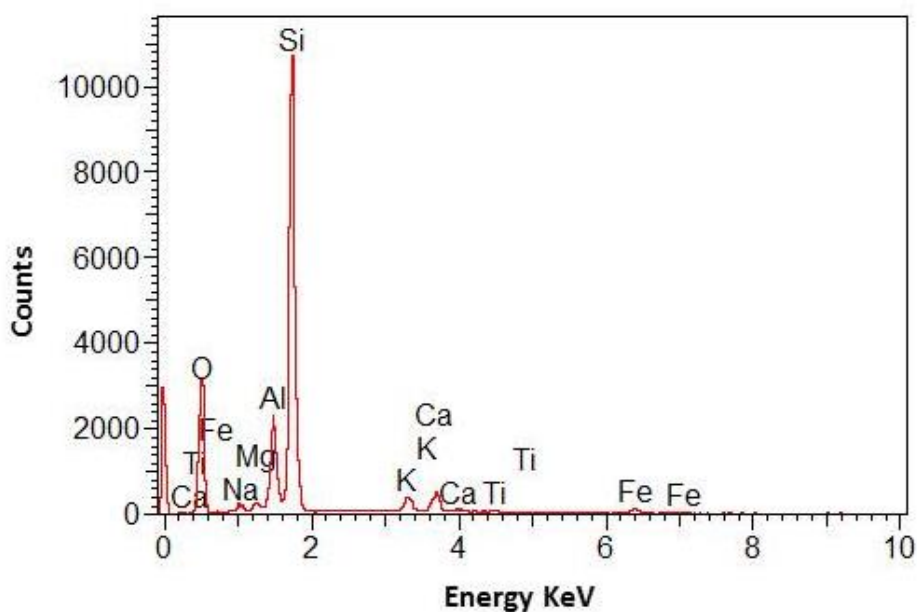
Figura 6-9 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita com ampliação de 500 vezes e identificação das áreas escolhidas para determinação da composição química



Fonte: Autor.

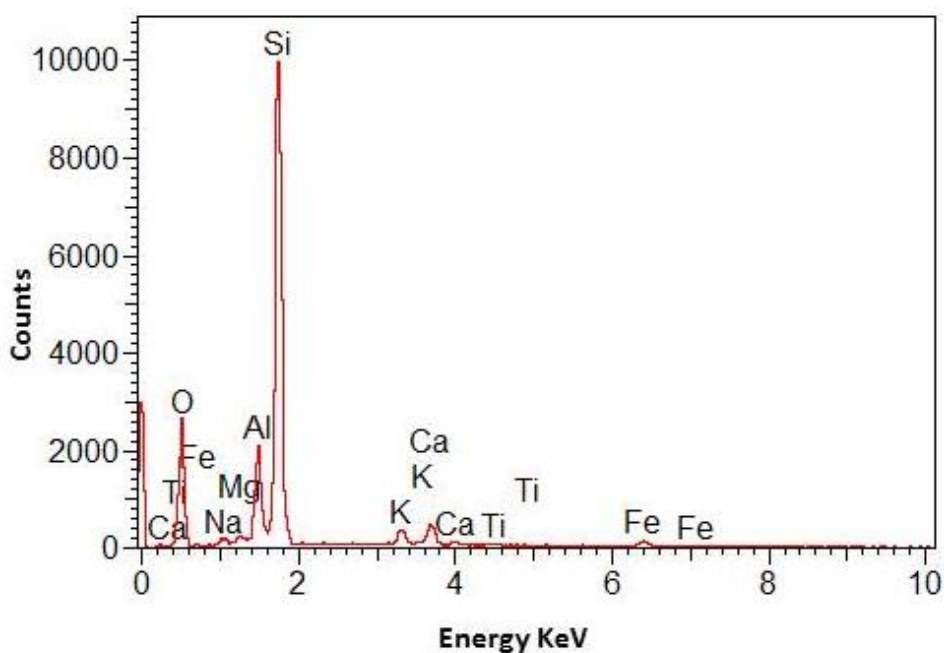
As áreas 1, 2 e 3 destacadas na Figura 6-9 têm suas composições química ilustradas nos diagramas espectrais nas Figuras 6-10, 6-11 e 6-12, respectivamente.

Figura 6-10 - Diagrama espectral da área 1 destacada



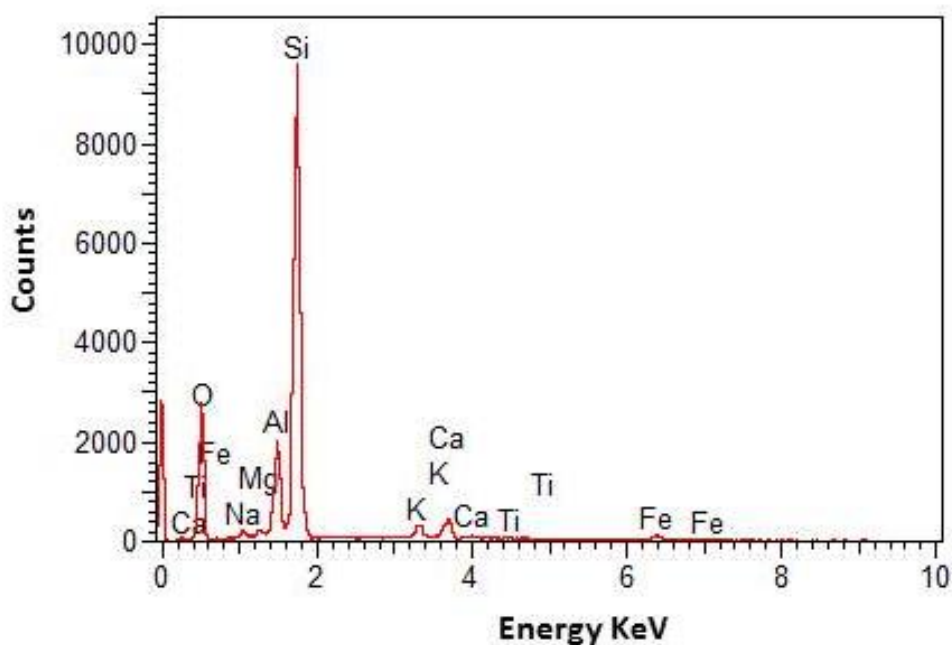
Fonte: Autor.

Figura 6-11 - Diagrama espectral da área 2 destacada



Fonte: Autor.

Figura 6-12 - Diagrama espectral da área 3 destacada



Fonte: Autor.

Através da análise dos diagramas espectrais apresentados conclui-se que as áreas analisadas apresentam composição química bastante similar entre si, indicando que a zeólita

estudada é um material de composição química homogênea, não apresentando grandes variações em sua composição. Além disso, a grande quantidade de Si e Al observada nesses diagramas, associada a menores quantidades de Ca, K, Mg, Fe e Ti, revela a composição fundamental das zeólitas estudadas, também condizentes com os dados obtidos através dos outros ensaios de caracterização química realizados.

Porém, vale ressaltar, que os resultados obtidos através das diferentes técnicas realizadas não podem ser utilizados para comparação entre si, pois cada um dos métodos aplicados possuem suas vantagens e limitações de uso, sendo dessa forma, a comparação entre eles inadequada.

Em geral, as micrografias obtidas através do ensaio de MEV mostraram a presença de partículas irregulares e de tamanhos variados com a presença de material amorfo (não cristalino) com pequenas esferas disformes. De acordo com Izidoro (2008), isto se dá devido à presença de outros minerais associados à estrutura da zeólita, fato comumente observado nesses minerais.

A divisão de grãos como vista nas micrografias acima é característica da clinoptilolita. As placas de tamanho variado consistem nos grãos individuais de cristais da clinoptilolita, e os grãos mais finos do mineral correspondem aos agregados. A clivagem observada é resultado da filtração da solução hidrotermal (KOWALCZYK et al., 2006), e é o fenômeno principal responsável pela mesoporidade da zeólita, que apresenta grãos em formas de longas barras paralelas à superfície com espessura entre 25-100 nm, 200-400 nm de largura e 350-1000 nm de comprimento (MANSOURI et al., 2013).

6.1.3.3. Capacidade de troca catiônica total (CTC total)

A determinação da CTC total da zeólita foi feita por meio do método experimental de saturação com amônio, conforme descrito por Chapman (1965), cujos resultados foram aplicados na Equação 5-2, resultando em um valor de CTC de 180 cmolc/kg.

Em termos gerais, esse valor encontra-se entre os dados vistos na literatura. Farkas, Rozic e Barbaric-Mikocevic (2004) estimaram a CTC de uma zeólita da espécie clinoptilolita proveniente da região de Krapina na Croácia em 145,6 cmolc/kg, utilizando o mesmo método de saturação com solução de cloreto de amônio para obtenção da CTC. Oliveira (2011) estimou uma CTC de 173,5 cmolc/kg para uma zeólita clinoptilolita com partículas de 1,0 – 3,0 mm. Kitsopoulos (1999) ao analisar várias amostras de clinoptilolita provenientes de Santorini, Turquia, encontrou valores que variaram de 109,71 a 200,37 cmolc/kg.

Por outro lado, Correia et al. (2010) e Soares (2010) relataram um valor de CTC próximo a 99,0 cmolc/kg e 97,0 cmolc/kg, respectivamente, para a mesma espécie, ambos utilizando solução extratora de acetato de amônio para clinoptilolita procedentes de diferentes regiões da Europa. Encontrou-se também, autores como Barros (1996) e Langwaldt (2008), que estimaram valores de CTC total de 230 e 222 cmolc/kg, respectivamente, para zeólita da espécie clinoptilolita.

De acordo com Barros (1996), valores de CTC de zeólitas naturais tendem a apresentar grandes variações devido ao fato de que materiais naturais apresentam impurezas, como também, podem estar associados a outros minerais específicos da região de origem.

Vale mencionar que a capacidade de adsorção das zeólitas não é relacionada apenas à CTC, porquanto considera também outros fatores, como o tamanho e a forma das aberturas que controlam o acesso aos canais e cavidades, ao tamanho das moléculas adsorvidas, ao tamanho, número e posição dos cátions trocáveis que compensam a carga aniônica e pela presença de defeitos estruturais. Além desses fatores, a granulometria do adsorvente também exerce influencia na capacidade final de adsorção (FERNÁNDEZ, 2004).

6.1.3.4. Capacidade de troca catiônica externa (CTC externa)

Valores de CTC externa foram determinados por meio do método de adsorção de azul de metileno, executado para os diferentes intervalos de tamanho de partículas de zeólita estudadas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6-3.

Tabela 6-3. Valores de CTC externa determinados através do ensaio de adsorção de azul de metileno para as diferentes faixas granulométricas

Faixa granulométrica (mm)	CTC externa (cmolc/kg)
1,0 – 3,0	2
1,0 – 2,0	2
0,4 – 1,0	9
<0,074	18

Fonte: Autor.

De acordo com os valores de CTC externa, obtidos por meio do ensaio de adsorção de azul de metileno, é possível afirmar que o tamanho das partículas de zeólita exerce influencia direta na capacidade de adsorção externa desse mineral. Isto se deve ao fato de que em um mesmo volume de material, partículas menores estão em maior quantidade, ou seja,

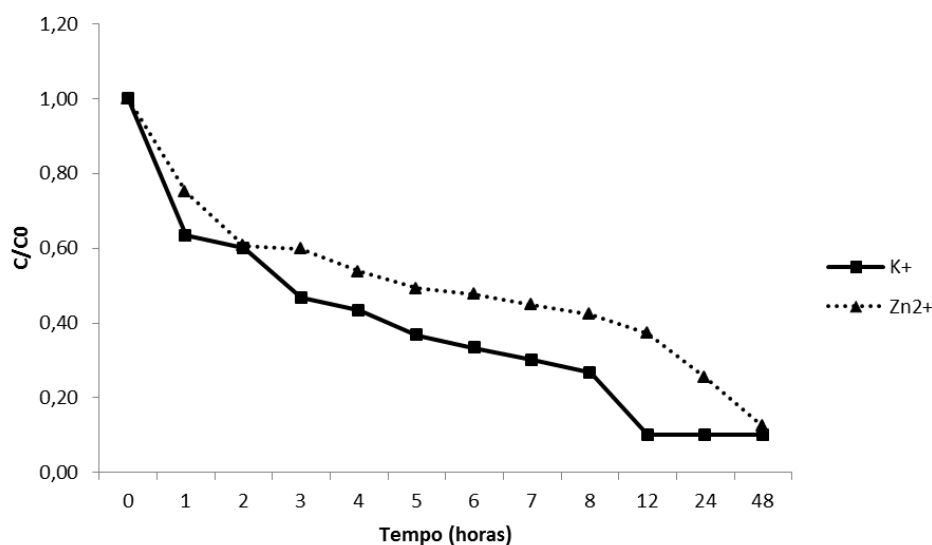
maior área externa disponível para a ocorrência de reações, resultando assim em uma maior capacidade de adsorção externa para menores faixas granulométricas.

Langwaldt (2008) ressalta a mesma conclusão ao afirmar que partículas de zeólita de 0,355 mm apresentaram uma capacidade de adsorção externa maior quando comparadas àquelas inseridas na faixa granulométrica de 2,5 mm. O autor relata ainda, que durante a realização de ensaios os valores de capacidade de adsorção diminuía conforme se aumentava a granulometria das partículas ensaiadas.

6.1.3.5. Capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção da zeólita pelos íons K^+ e Zn^{2+} foi testada previamente com partículas de zeólita de granulometria de 1,0 a 2,0 mm. Nesse ensaio utilizou-se soluções de ambos os íons em concentração igual a 200 mg/L, em sistemas monoelementares, ou seja, os íons foram analisados separadamente. Os resultados obtidos foram traçados na forma de curvas como podem ser observados na Figura 6-13.

Figura 6-13 - Curva obtida do ensaio de capacidade de adsorção de zeólitas pelos íons K^+ e Zn^{2+}



Fonte: Autor.

Em geral, podem-se distinguir duas partes distintas no processo de adsorção das zeólitas para ambos os íons analisados. A primeira refere-se às primeiras horas de ensaio, onde o processo de adsorção desenvolve-se de forma consideravelmente rápida. Na segunda parte, a adsorção continua ocorrendo, porém em menor razão.

Comparando-se as curvas obtidas para os dois íons analisados, conclui-se que a adsorção de Zn^{2+} ocorreu mais lentamente do que a do K^+ . Esta ocorrência muito provavelmente está ligada ao fato que o Zn^{2+} possui menor raio iônico e maior energia de hidratação do que o K^+ (Tabela 6-4). De acordo com Panayotova e Velikov (2002) zeólitas apresentam preferência de adsorção para íons com maior raio iônico e menor energia de hidratação, o que explicaria a menor afinidade constatada para o Zn^{2+} .

Tabela 6-4. Valores do raio iônico, raio hidratado e da energia livre de hidratação do K^+ e do Zn^{2+}

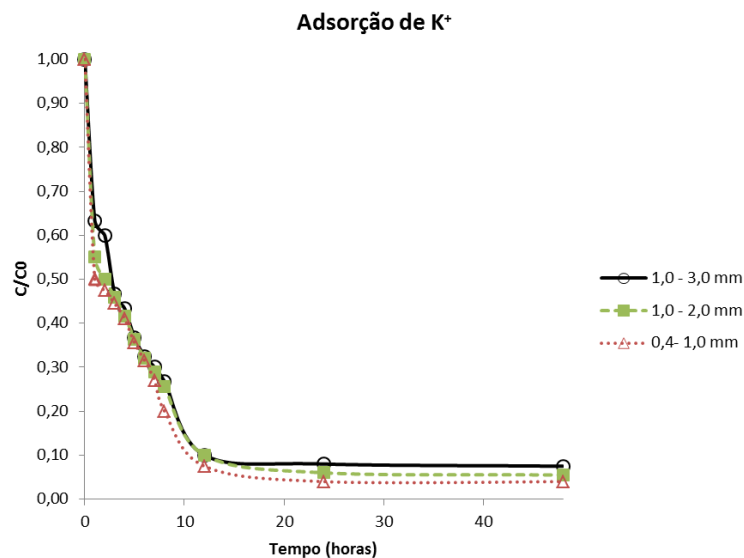
	Raio iônico (Å)	Raio iônio hidratado (Å)	Energia livre de hidratação (kJ/mol)
K^+	1,38	3,31	-321
Zn^{2+}	0,83	4,30	-2044

Fonte: Lee (1999) e Shinzato (2009).

Vários outros fatores influenciam na capacidade de adsorção das zeólitas e na série de seletividade exibida por esses minerais. Por exemplo, o arranjo da estrutura cristalina da zeólita permite apenas a entrada de íons menores do que as dimensões dos canais formados pelas unidades tetraédricas, portanto, determinando com quais íons a zeólita pode interagir. A composição original dos cátions trocáveis presentes nas zeólitas (Ca, Mg, Na e K) é outra característica que pode influenciar no acesso de cátions à sua estrutura. O entupimento dos poros, resultado da acumulação de partículas finas de metais na superfície zeolítica, também deve ser levado em consideração, pois impede o acesso dos elementos à estrutura, afetando o processo de adsorção de metais potencialmente tóxicos. Existem ainda os fatores relacionados à solução contaminante (pH, temperatura, concentração dos íons) que interferem diretamente no processo de adsorção.

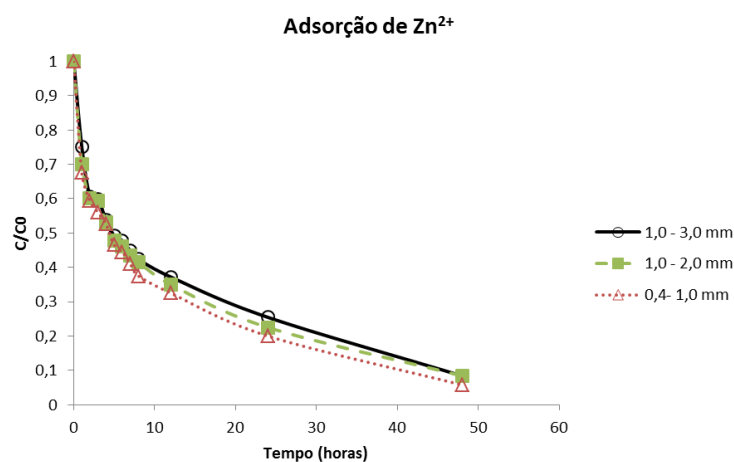
A influência do tamanho das partículas da zeólita na capacidade de adsorção foi verificada frente às diferentes faixas granulométricas analisadas neste estudo. Nas Figuras 6-14 e 6-15 apresentam-se os dados obtidos na forma de gráficos de C/C_0 versus tempo, para cada uma das faixas granulométricas analisadas (1,0-3,0; 1,0-2,0; 0,4-1,0 mm) em relação à capacidade de adsorção dos íons de K^+ e Zn^{2+} , respectivamente. As soluções de K^+ e Zn^{2+} empregadas nesses ensaios tem a mesma concentração utilizada anteriormente, 200 mg/L.

Figura 6-14 - Curvas de capacidade de adsorção de potássio por partículas de zeólitas de diferentes faixas granulométricas



Fonte: Autor.

Figura 6-15 - Curvas de capacidade de adsorção de zinco pelas zeólitas nas três faixas granulométricas estudadas



Fonte: Autor.

Como já era esperado, da mesma forma que nos gráficos anteriores, percebe-se a existência de duas partes distintas no processo de adsorção, mesmo com o uso de diferentes granulometrias. Sendo a primeira fase referente ao contato inicial entre zeólita e soluto, ocorrendo de forma rápida. E a segunda parte com o processo de adsorção desenvolvendo de forma mais lenta.

Em geral, observa-se que independente do tamanho das partículas utilizadas, o processo de adsorção para ambos os íons, apresentaram resultados positivos para o uso da

zeólita na remoção desses íons em solução. Como pode ser visto, desde a primeira fase do processo de adsorção, as partículas maiores exibiram menor capacidade de adsorção para ambos os íons. Em relação ao K^+ , partículas de 1,0 a 3,0 mm apresentaram eficiência de remoção de aproximadamente 92,5% em comparação a 94,5% e 96% para as partículas de 1,0 a 2,0 mm e 0,4 a 1,0 mm, respectivamente. Para o Zn^{2+} , a eficiência apresentada pelas partículas de zeólita de 1,0 a 3,0 mm foi de 87,6%, contra 91,6% e 94,25% para as faixas de 1,0 a 2,0 mm e 0,4 a 1,0 mm.

O mesmo fato foi constatado por Langwaldt (2008) em seu estudo com soluções de amônio. O autor afirmou que o tamanho da partícula de zeólita empregado exerceu grande influência na eficiência do processo de adsorção principalmente nos primeiros 60 minutos de ensaio. Segundo o mesmo, partículas de zeólita com tamanho de 0,355 mm apresentaram resultado 3 vezes melhor do que partículas de 2,0 mm, quando submetidas a adsorção de amônio. Higarash, Kunz e Mattei (2008) também afirmam em seus estudos que a capacidade de adsorção da zeólita aumenta com o decréscimo no tamanho das partículas na remoção de $N-NH_4^+$ em solução aquosa. Esses autores atribuem essa ocorrência ao fato de que a troca de íons aumenta com a diminuição no tamanho das partículas, pois os cátions presentes em partículas menores se encontram mais acessíveis para as trocas em meio aquoso.

Por outro lado, Oliveira (2011) relata que ao trabalhar com zeólita clinoptilolita em duas faixas granulometrias distintas (0,4 a 1,0 mm e 1,0 a 3,0 mm), e ambas as faixas apresentarem pequena diferença em relação à área de superfície externa (BET), $129,42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $132,30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente, as partículas de maiores dimensões apresentaram capacidade de adsorção máxima um pouco superior. O mesmo fato foi observado por Berber-Mendonza et al. (2006) que relatou que partículas de zeólita mexicana da espécie clinoptilolita de granulometria de 0,69 mm apresentaram capacidade de adsorção maior do que aquelas de 0,20 mm.

De toda forma, convém mencionar, que embora seja comum na literatura que partículas de tamanhos maiores possuem menor área externa e, conseqüentemente, uma capacidade de adsorção menor, isso nem sempre é aplicável para as zeólitas, pois este material possui uma estrutura extremamente porosa, com grande capacidade de adsorção na superfície interna. Assim, quando considerada apenas reações que ocorrem na superfície externa, como no caso do ensaio de CTC externa, espera-se uma variação nos valores de acordo com o tamanho da partícula utilizada, porém, o mesmo não é válido quando

consideradas reações que ocorrem tanto nas superfícies internas quanto externas, como no caso das reações de adsorção.

Além disso, muitos autores afirmam que essa pequena distinção entre a capacidade de adsorção da zeólita associada aos diferentes tamanhos de partículas, pode estar relacionada a outras variáveis, relativas à interação entre zeólita e solução contaminante, que interferem diretamente na capacidade adsorptiva das mesmas.

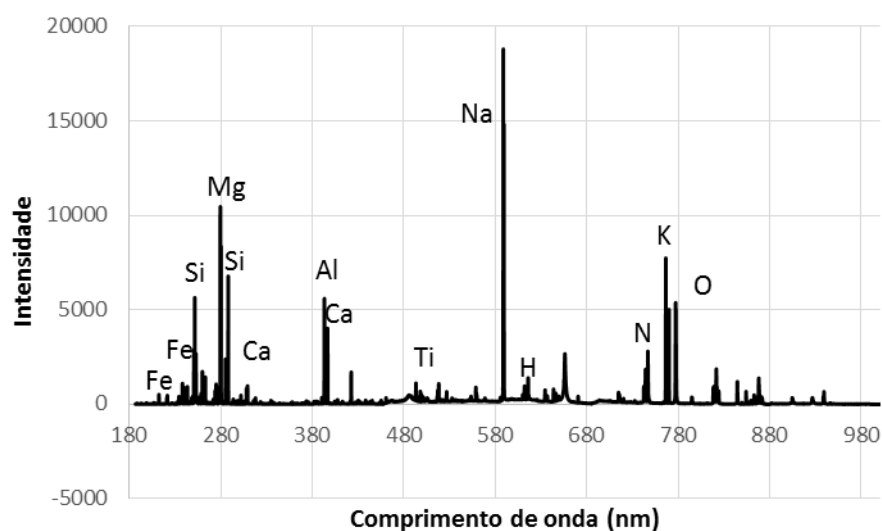
6.1.3.6. Espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS)

A composição química das amostras de zeólita foi determinada pela técnica de LIBS, o resultado obtido na análise está representado na Figura 6-16, por meio de um gráfico de comprimento de onda *versus* intensidade. Vale ressaltar que a presença do mesmo elemento químico em diferentes picos é devido ao fato de que elementos podem possuir mais de um comprimento de onda característico, fato que acontece com o Silício que é representado por dois picos no gráfico obtido.

Através do gráfico apresentado pode-se observar a presença dos mesmos elementos encontrados nas demais técnicas utilizadas para determinação da composição química das amostras estudadas. Contudo, observa-se também a presença do elemento sódio (Na^+), o qual não tinha sido detectado pelas outras análises. Esse pico de Na^+ pode estar relacionado tanto a real presença do elemento, o qual é muito sensível pela técnica de LIBS, quanto a alguma interferência externa sofrida na amostra, como o contato da mão com a amostra, dentre outros fatores, que resultam na detecção deste elemento na análise de LIBS.

Vale destacar que o LIBS determina apenas as abundâncias relativas dos elementos químicos presentes na amostra, não podendo, portanto, ser utilizado para geração de dados quantitativos sobre a composição do material analisado. Para realizar tal análise seria necessário um número muito maior de ensaios, além do emprego de ferramentas de estatística aplicada, o que não coube ser feito nesta pesquisa, já que o intuito da realização do LIBS foi apenas como ensaio confirmatório da composição química da zeólita, previamente definida pelas outras técnicas utilizadas, como a FRX que permite a obtenção de resultados semi quantitativos.

Figura 6-16 - Resultado da análise de zeólita por espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS)



Fonte: Autor.

6.1.4. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química foi efetuada com o propósito de entender as reações que poderiam ocorrer entre os solutos e o material em estudo. Na Tabela 6-5 é apresentado um resumo das características físico-químicas da zeólita analisada.

Tabela 6-5. Propriedades físico-químicas das amostras de zeólita avaliadas

pH		Δ pH	C.E (μ s/cm)
pH (água)	pH _(KCl)		
6,4	3,8	-2,6	2,25

Fonte: Autor.

Quando em contato com água o potencial hidrogeniônico (pH) da zeólita se apresentou próximo a neutralidade ($\cong 6,4$). Tal fato possui grande relevância para a utilização desse material em sistemas de BRPs, visto que as águas subterrâneas possuem pH entre 5,5 e 8,5 (ZIMBRES, 2011), procura-se a utilização de materiais com pHs próximos com o intuito de não alterar as condições encontradas em campo.

Considerando os dados de pH em água e em KCl, os resultados indicam que na zeólita estudada predomina a existência de cargas negativas, o que favorece a adsorção de cátions. O valor estimado para a condutividade elétrica (CE) da clinoptilolita, relativamente

alto quando comparado com outros tipos de zeólitas, indica que existem altas concentrações de sais dissolvidos neste material.

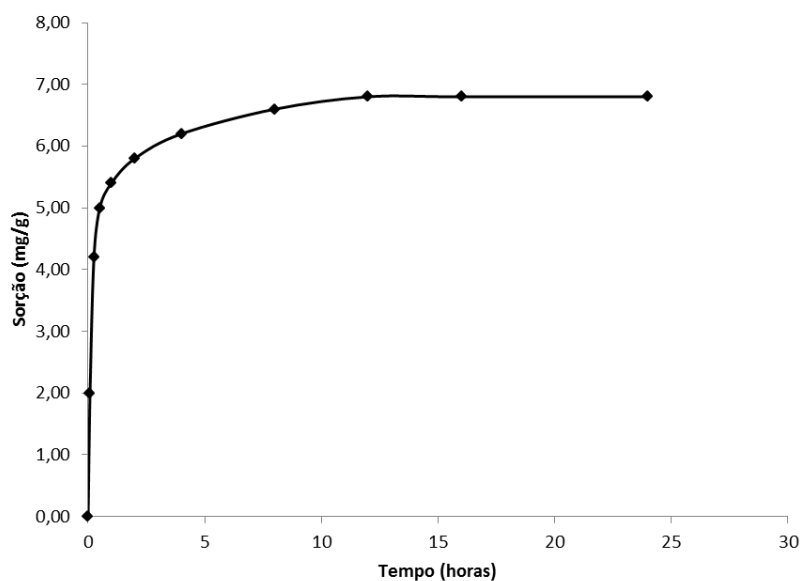
6.2. ESTUDO DE EQUILÍBRIO: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Considerando a importância de se conhecer a capacidade de adsorção de um elemento pelo material que será utilizado como célula reativa da BRP, neste estudo objetivou-se estudar a adsorção de potássio em zeólita através da execução do *batch test*. Anteriormente a realização do ensaio propriamente dito, algumas etapas foram realizadas, conforme descritas a seguir.

Devido às análises prévias dos ensaios anteriormente realizados, especialmente o elevado valor de CTC (180 cmolc/kg) apresentado pelo material em análise, não se achou necessário a realização de ensaios para a determinação da razão zeólita:solução. Dessa forma, optou-se por utilizar a razão solo:solução de 1:20, visto que razões menores poderiam comprometer a análise da capacidade de adsorção do material analisado nas condições estimadas. Vale ressaltar que esta razão atende as normas regidas pela USEPA (1992), que indica que a razão solo:solução utilizada deve ser aquela em que a capacidade de adsorção do solo apresenta de 10 a 30% para a concentração mais alta da solução contaminante utilizada no ensaio.

O tempo de equilíbrio no *batch test* deve ser aquele em que a variação da concentração após um intervalo de tempo t não ultrapasse o limite de 5% (USEPA, 1992). Assim, para determinação do tempo de equilíbrio necessário foram realizados testes prévios. Na Figura 6-17 apresenta-se a curva referente à influência do tempo necessário para atingir o equilíbrio na adsorção de K^+ pela amostra de zeólita clinoptilolita.

Figura 6-17. Influência do tempo na capacidade de adsorção do K^+ pela zeólita estudada



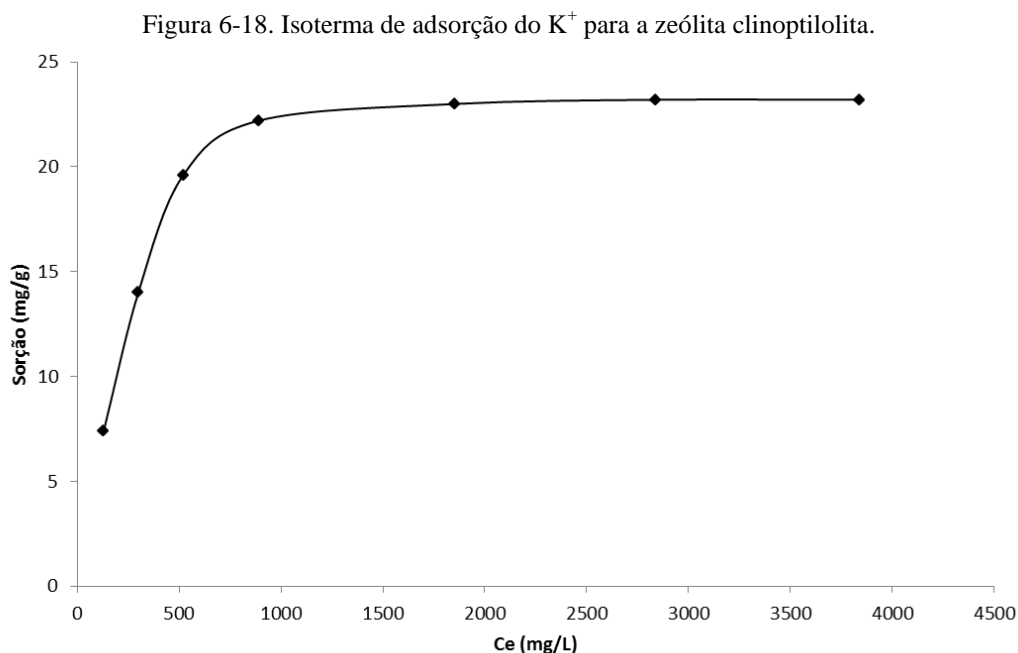
Fonte: Autor.

Conclui-se ainda do gráfico, que a relação entre zeólita e solução contaminante atinge o equilíbrio logo nas primeiras horas de ensaio, em cerca de 4 horas de contato. Após esse período, observa-se uma remoção gradual durante todo o processo. Logo o tempo de equilíbrio ótimo foi determinado em 4 horas, em seguida o equilíbrio químico foi atingido. Porém, como ainda é possível observar uma pequena taxa de remoção após esse tempo, optou-se por utilizar o tempo de equilíbrio de 24 horas, a fim de retratar melhor o cenário de capacidade de adsorção da zeólita.

Outro parâmetro que exerce influencia direta nas reações de adsorção é o pH. Da mesma maneira, a influência do pH já tinha sido previamente analisada nos ensaios de capacidade de adsorção realizados, nos quais foram observados que maiores valores de capacidade de adsorção foram obtidos em intervalos de pH de 4,5 a 5,5. Por essa razão, ensaios de batch test foram conduzidos nesta faixa. Além disso, é fato comum na literatura que zeólitas da espécie clinoptilolita apresentam máxima capacidade de adsorção na faixa de pH entre 4,5 a 7,0 (GOTTARDI; GALLI, 1985; KLEINUBING, 2006; OLIVEIRA, 2011; SOARES, 2010). Ressalta-se ainda que o pH natural das águas subterrâneas se encontra muito próximo a essa faixa (ZIMBRES, 2011), por essa razão, a importância de avaliar o comportamento da zeólita neste mesmo intervalo de pH.

A partir dos dados de equilíbrio obtidos gerou-se a isoterma nas condições pré-determinadas (Figura 6-18). Para ajuste foram utilizados os modelos de Isoterma Linear, de

Freundlich e de Langmuir em suas formas linearizadas, conforme demonstrado nas Figuras 6-19, 6-20 e 6-21.



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na isoterma da Figura 6-18 indicam que a zeólita clinoptilolita possui grande capacidade de adsorção pelo K^+ , chegando a apresentar uma eficiência máxima de 78% na adsorção deste íon (19,5 mg/g). Esses dados corroboram com os valores averiguados na literatura para as zeólitas clinoptilolitas. Soares (2010) ao analisar a capacidade de adsorção dessa espécie de zeólita verificou valores de 16,81 mg/g, para este mesmo íon. Oliveira (2011) observou em seu estudo valores de capacidade de adsorção máxima da zeólita clinoptilolita para o Pb^{2+} de 56,3 mg/g e 12,014 mg/g para o Cd^{2+} . Todos esses valores são justificáveis quando se analisa o estudo de Soares (2010) que ao testar a capacidade de adsorção da clinoptilolita frente a diversos íons, sugeriu a seguinte ordem de seletividade: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > K^+ > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Dessa forma, espera-se que a capacidade de adsorção pelo K^+ esteja entre os valores observados pelos íons de Pb^{2+} e Cd^{2+} .

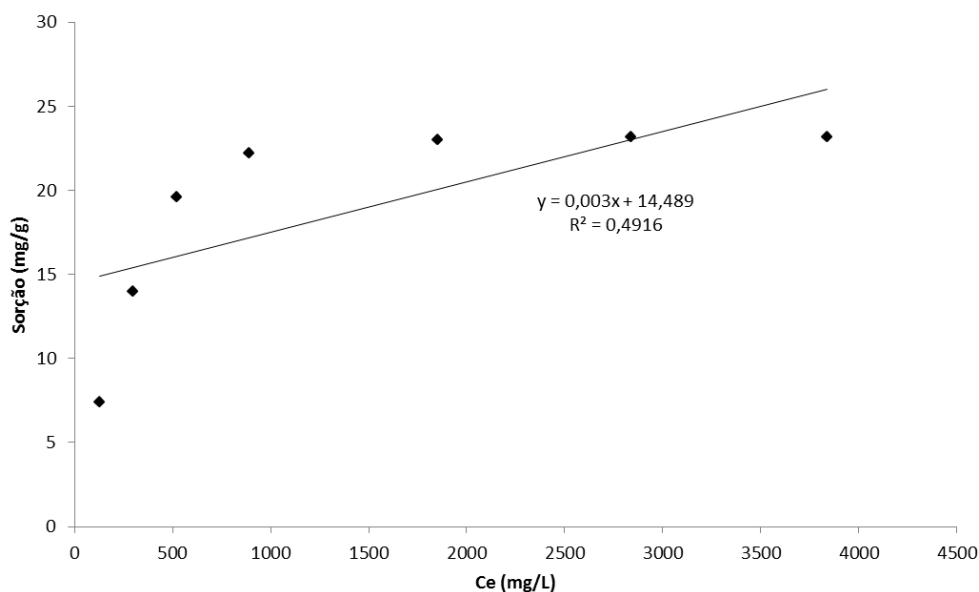
Silva (2016) em seu estudo com K^+ também obteve elevados percentuais de remoção deste íon pela zeólita. Com uma amostra de 50 g de material, o autor afirmou uma eficácia de 68,33% na remoção de K^+ ao reagir com uma solução de concentração de 1 mol/L. Além

disso, associa esse fato as características do cátion que possui propriedades de se mover nos canais da zeólita e ser trocado em solução.

Quanto à forma da isoterma apresentada na Figura 6-18 observa-se um perfil convexo, indicando que este não é um caso de Isoterma Linear. Segundo Barros (1996), isotermas convexas representam processos de adsorção favoráveis, pois grandes taxas de adsorção podem ser obtidas em baixas quantidades de adsorventes.

Além do mais, a forma da isoterma segue o modelo de Langmuir, se enquadrando nas isotermas do tipo “L”, de acordo com a classificação de Giles, MacEwan e Nakhwa (1960). Admitindo-se, dessa forma, que o processo de adsorção de K^+ pela zeólita clinoptilolita ocorre sobre a superfície do material, a qual contém número finito de idênticos canais de adsorção, além de energias de adsorção uniformes sobre a superfície. De toda maneira, para possibilitar comparações, o ajuste da isoterma foi realizado pelos 3 modelos mencionados, conforme mostrado nas figuras a seguir.

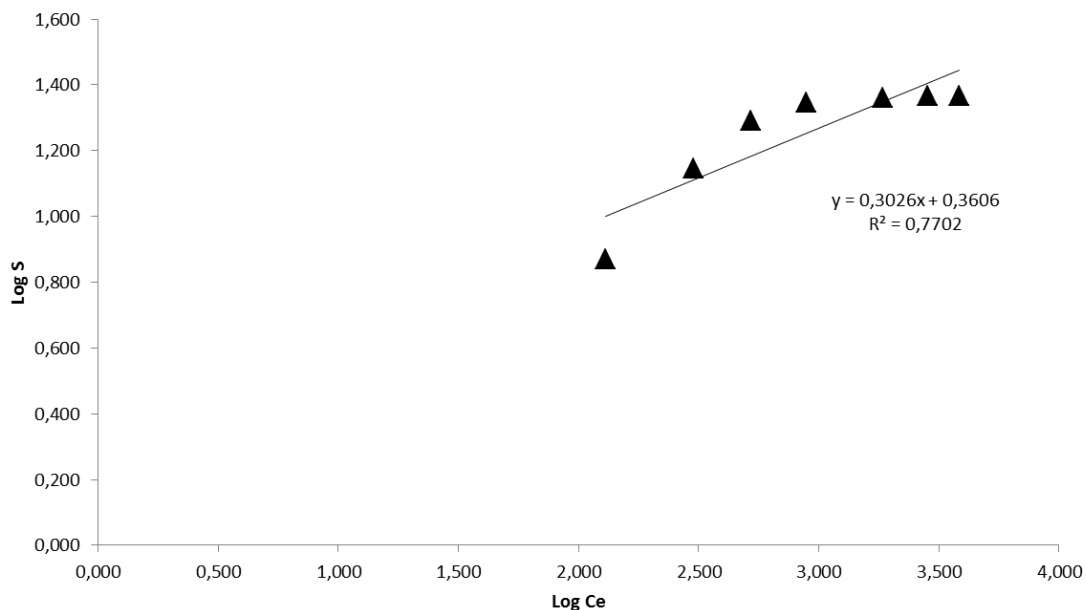
Figura 6-19. Isoterma linear obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor.

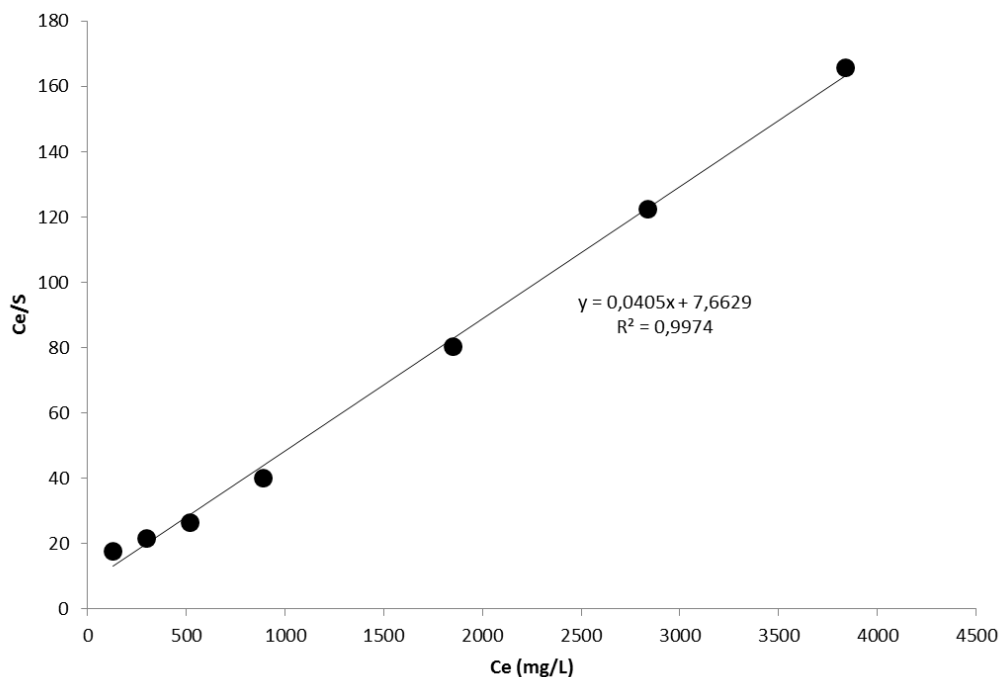
Como já era de se esperar, o modelo de Isoterma Linear não apresentou um bom ajuste a isoterma obtida pelo ensaio. Tal fato reflete que a capacidade de adsorção da zeólita pelo íon K^+ não segue uma ordem linear, ou seja, o aumento na quantidade de concentração do soluto não indica um aumento na capacidade de adsorção pelo adsorvente.

Figura 6-20. Isoterma de Freundlich obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor.

Figura 6-21. Isoterma de Langmuir obtida pela adsorção de potássio (K^+) em zeólita clinoptilolita. Faixa de pH entre 4,5 – 5,5, temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ\text{C}$)



Fonte: Autor.

A partir do ajuste feito para os modelos de Freundlich e Langmuir determinou-se os parâmetros de sorção para cada um deles. Os principais resultados obtidos estão resumidos na Tabela 6-6. Através dos dados obtidos por meio dos diferentes modelos de ajuste conclui-se que os melhores valores de r^2 encontrados são para o modelo de Langmuir ($r^2 > 0,99$),

indicando que esse é o modelo que melhor representa o processo de adsorção de K^+ pela zeólita clinoptilolita. Dessa forma, optou-se por utilizar o modelo de Langmuir para avaliar a capacidade de adsorção da zeólita para o íon K^+ .

Tabela 6-6. Parâmetros das isotermas de adsorção do K^+ para a zeólita clinoptilolita

Isoterma Linear			Modelo de Freundlich				Modelo de Langmuir				
K_d (l/g)	r^2	R_d	K_F (l/g)	N_F	r^2	R_d	α (l/mg)	β (mg/g)	r^2	R_L	R_d
0,003	0,492	1,006	2,294	3,305	0,770	1,05	0,0053	24,69	0,997	0,540	1,10

Fonte: Autor.

Através da Isoterma Linear obteve-se o parâmetro K_d , o coeficiente de partição. Sabe-se que baixos valores de K_d são associados aos casos em que a maior parte do soluto permanece em solução, por outro lado, altos valores de K_d indicam grande afinidade dos sólidos dos adsorventes por esse elemento. É fato comum também na literatura, que zeólitas exibem seletividade pelo íon K^+ , por essa razão, esperou-se valores de K_d elevados que representassem essa afinidade. Entretanto, isto não ocorreu, refletindo mais uma vez que a isoterma Linear não é a mais indicada para representar o processo de adsorção entre a clinoptilolita e K^+ .

Através da isoterma de Freundlich foi possível determinar a capacidade da zeólita em reter o soluto (K_F), e obter a constante de intensidade da adsorção (N_F), que indica a afinidade da zeólita pelo soluto. Valores de $1/N_F$ indica o grau de heterogeneidade da superfície, quanto mais baixo esse valor, mais heterogênea a superfície, para a zeólita em estudo $1/N_F = 0,4755$ o que demonstra que a superfície zeolítica possui um grau de heterogeneidade moderado.

Dentre os parâmetros calculados, a equação de Langmuir permitiu a obtenção de um parâmetro qualitativo, a Energia de Ligação (α), que indica o comportamento da zeólita em relação ao íon de interesse. Segundo Bueno (2007) bons adsorventes são aqueles que possuem um alto valor de β e uma isoterma íngreme, ou seja, um baixo valor de α . Seguindo essa relação, e considerando os valores obtidos, conclui-se que a zeólita estudada é um bom adsorvente para o K^+ .

Além disso, o modelo de Langmuir forneceu também o parâmetro R_L , que de acordo com o valor obtido (0,540) se enquadra na classe de adsorção favorável, o que pode ser observado na Tabela 4-2. Ocorrência similar foi constatada por Soares (2010) que obteve $R_L = 0,40$ para a adsorção do K^+ pela zeólita clinoptilolita. Resultados similares sobre o processo

de adsorção de zeólitas clinoptilolita aplicados aos modelos de Freundlich e Langmuir vêm sendo reportados na literatura (BIBIANO-CRUZ et al., 2016; LIU et al., 2010; MITTAL et al., 2007).

Valores para o fator de retardamento, R_d , também foram calculados para todos os modelos utilizados. Sabe-se que, em geral, $R_d = 1$ indicam solutos não reativos e $R_d > 1$ refletem solutos reativos. Como já discutido, a Isotherma Linear não apresentou um bom ajuste dos dados, logo o valor de R_d obtido por este método não deve ser considerado. Os valores de R_d apresentados para os modelos de Freundlich e Langmuir na Tabela 6-6 são a média dos valores de R_d estimados para cada uma das concentrações de equilíbrio obtidas no *batch test*. Dessa forma, os valores de R_d médios acabam tornando-se valores relativamente baixos, devido ao fato que o aumento na concentração da solução diminui o R_d . O mesmo fato também foi comprovado por Barros (1996), Lins (2008) e Qi Du et al. (2005). Vale ainda lembrar, que os valores das concentrações das soluções contaminantes iniciais são bastante elevados quando se comparado a outros estudos na literatura, fato que justificaria os valores de R_d obtidos, que apesar de se apresentarem bastante próximos a 1, são referentes a um soluto reativo. Outro fator que deve ter contribuído para esses resultados é a linearização dos modelos utilizados. Ao linearizar esses modelos, os dados obtidos apresentam uma faixa de distorção maior do que quando aplicados em sua forma não-linear.

Ao contrário do observado por Oliveira (2011) e Tavares (2009), neste ensaio não foi possível observar o fenômeno da dessorção. Isto pode ter ocorrido por inúmeros fatores, dentre eles, acredita-se que o fato das concentrações das soluções contaminantes utilizadas serem elevadas não permitiu a ocorrência desse processo, ou ainda, pode estar relacionado ao período de tempo de execução do ensaio e o comportamento do íon em análise.

No geral, ao avaliar o comportamento das variáveis temperatura e CE das soluções nos intervalos de tempo determinados, notou-se que não ocorreram alterações significativas entre os períodos de tempo analisados (Tabela 6-7). Vale ressaltar que os valores de CE estão diretamente ligados a concentração da solução, portanto, espera-se que os valores de CE aumentem conforme aumenta-se a concentração, o que foi comprovado na Tabela 6-7. Cabe ainda destacar que valores CE bastante elevados são resultados das altas concentrações utilizadas na pesquisa.

Tabela 6-7. Comportamento da temperatura e condutividade elétrica no batch test para o K⁺. Temperatura de 21°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e pH $\cong 5,5$

Concentração inicial (C ₀) (mg/L)	Inicial		Final (24 horas)	
	Temperatura (°C)	CE (mS)	Temperatura (°C)	CE (mS)
500	19,9	1,746	22,8	1,984
1000	20,3	2,26	22,6	3,85
1500	19,8	5,06	21,9	5,83
2000	19,7	6,69	22,2	7,24
3000	20,2	8,44	21,8	11,64
4000	20,2	12,38	22,6	16,12
5000	20,1	15,76	22,3	19,54

Fonte: Autor.

As diferenças observadas nas variáveis temperatura e CE podem ser devido a muitos fatores, dentre eles: a presença de impurezas associadas à estrutura da zeólita, o teor de zeólita na amostra, o tipo de zeólita, a heterogeneidade dos sítios ativos, o arranjo estrutural da zeólita, a natureza do metal em análise e as diferentes condições experimentais utilizadas para a determinação da capacidade adsortiva da zeólita (GEDIK, 2006).

Nas amostras consideradas como “brancos” não foram observadas variações significativas da concentração de K⁺. Sendo assim, inferiu-se que as remoções ocorridas durante o *batch test* estão relacionadas apenas à zeólita, portanto, os resultados referentes as amostras do branco não foram considerados.

Vale salientar, que as concentrações utilizadas no estudo são relativamente altas em relação às concentrações comumente verificadas nos sites contaminados. Por essa razão, ao utilizar a zeólita em campo, esta deve apresentar um comportamento diferenciado, ou seja, a saturação da capacidade de adsorção da zeólita não deve ocorrer em um tempo mínimo. Outro ponto importante é que ensaios do tipo batch test tendem a superestimar a capacidade de sorção dos materiais, visto que no procedimento de execução do experimento as partículas ficam totalmente expostas ao soluto, não representando fidedignamente as condições encontradas em campo.

6.3. APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

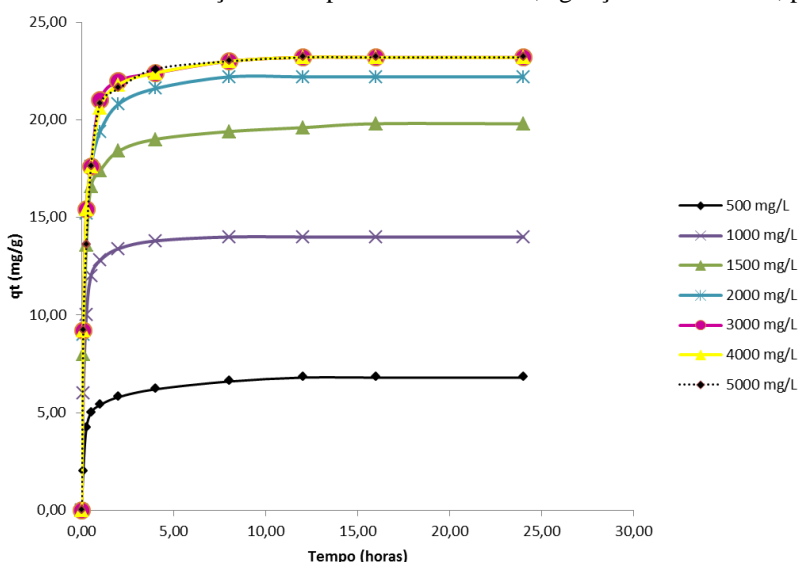
A fim de se obter maiores informações sobre o processo de adsorção de potássio pela zeólita clinoptilolita, ensaios de cinética de adsorção foram executados. De acordo com Nandi et al. (2009) são vários os fatores que influenciam na dinâmica da cinética de adsorção, dentre estes,

valem considerar a interferência da concentração, temperatura, tempo de contato e agitação nas reações observadas.

Com o intuito de melhor representar o meio natural, condições de temperatura e agitação foram mantidas constantes, $21\pm 2^\circ\text{C}$ e 140 min^{-1} , respectivamente. As concentrações das soluções utilizadas foram variadas a fim de se avaliar o comportamento da zeólita em relação a esse parâmetro nos tempos analisados.

Na Figura 6-22 apresentam-se os carregamentos obtidos pela zeólita em função do tempo de contato com a solução de K^+ para as diferentes concentrações avaliadas, visando à determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção.

Figura 6-22. Carregamento apresentado pela zeólita clinoptilolita em função do tempo de contato para as soluções de K^+ em diferentes concentrações à temperatura de $21\pm 2^\circ\text{C}$, agitação de 140 min^{-1} , $\text{pH} \cong 5,5$



Fonte: Autor.

Pela análise da Figura 6-22, observa-se que o processo de adsorção inicia imediatamente após o contato entre zeólita e solução de K^+ . Esse processo se desenvolve de maneira muito rápida, e se torna mais lento à medida que se aproxima do estado de equilíbrio. Logo nos primeiros 15 minutos de contato, porcentagens de remoção de 42% e 45,3% são obtidas para as concentrações de 500 e 2000 mg/L, respectivamente.

Tal comportamento é explicado pelo fato de que no início do ensaio a maioria dos sítios de adsorção da zeólita estão disponíveis, porém, à medida que o processo vai se desenvolvendo estes vão sendo ocupados, dificultando o acesso e causando um efeito de repulsão entre os íons adsorvidos e os remanescentes em solução (BIBIANO-CRUZ et al., 2016; ZOU et al., 2006).

Tratando-se ainda sobre o tempo de contato necessário, pode-se afirmar que nas condições adotadas no ensaio, o equilíbrio entre zeólita e solução de K^+ , independente da concentração da solução utilizada, foi atingido após cerca de 8 horas de contato. Após esse tempo, observou-se ainda remoção de K^+ , porém em taxas bem menores, não alterando significativamente a concentração do íon em análise. Dessa forma, o tempo de equilíbrio para a construção das isotermas de adsorção da zeólita clinoptilolita pelo K^+ foi de 8 horas.

As porcentagens de remoção depois de atingido o equilíbrio foram de 66%, 65%, 64,66%, 55,5%, 38,3%, 28,75% e 23% para as concentrações de 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg/L, respectivamente. Observa-se que quanto maior a concentração, menor é a eficiência de remoção. Isto já era esperado, visto que ao aumentar a concentração da solução, a quantidade de íons presentes é maior, e, conseqüentemente, a disputa pelos canais é mais elevada.

Os dados experimentais obtidos nos estudos de cinética foram ajustados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Dessa forma, possibilitou-se que os valores de carregamento obtidos para cada modelo fossem comparados aos valores experimentais determinados por meio da Equação 5-5. Foi possível também determinar os valores das constantes de velocidade para cada uma das concentrações analisadas. Todas essas informações estão resumidas na Tabela 6-8.

Tabela 6-8. Constantes obtidas dos modelos cinéticos e ajustes para o processo de adsorção de potássio na zeólita clinoptilolita á temperatura de $21 \pm 2^\circ C$, agitação de 140 min^{-1} , $\text{pH} \cong 5,5$

Concentração (mg/L)	q_e experimental (mg/g)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich		
		k_1 (1/s)	q_e (mg/g)	r^2	k_2 (1/s)	q_e (mg/g)	r^2	α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	β (g/mg)	r^2
500	6,9	0,016	4,817	0,968	0,009	6,882	0,999	1,605	0,926	0,949
1000	14,0	0,018	9,739	0,898	0,008	14,12	0,999	11,54	0,590	0,875
1500	19,8	0,006	7,031	0,693	0,002	20,16	0,994	3,141	0,325	0,701
2000	22,1	0,016	12,78	0,842	0,004	22,42	0,999	9,880	0,337	0,811
3000	23,2	0,009	9,528	0,828	0,004	23,20	0,999	22,33	0,363	0,800
4000	23,5	0,003	7,521	0,720	0,003	23,47	0,999	5,198	0,291	0,924
5000	23,6	0,003	6,116	0,664	0,004	23,36	0,999	8,863	0,312	0,895

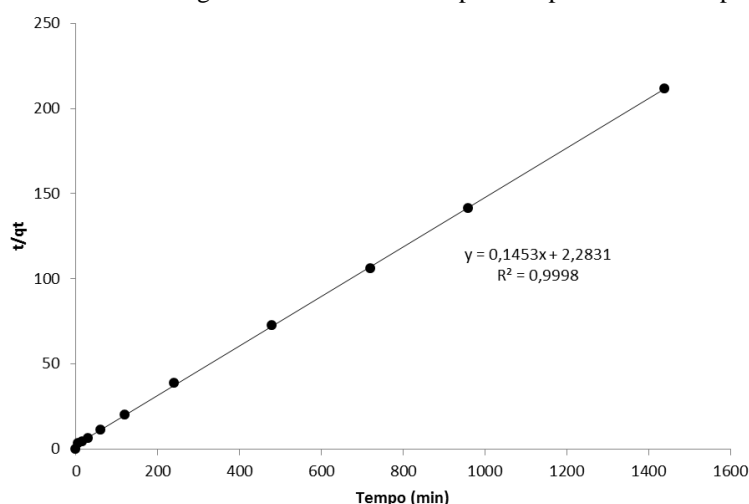
Fonte: Autor.

Vale ressaltar que os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não diferenciam as etapas que se desenvolvem no processo de adsorção, eles apenas sugerem se o controle do processo é físico ou químico.

Apesar dos ajustes feitos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Elovich resultarem em valores de coeficientes de correlação (r^2) consideravelmente bons, quando comparados aos obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, esses valores tornam-se baixos. Contudo, vale mencionar que a Equação de Elovich ainda resultou em melhores coeficientes de correlação do que o modelo de pseudo-primeira ordem. Além disso, os valores de carregamento calculados pela pseudo-primeira ordem apresentam-se baixos em comparação com os obtidos experimentalmente, o que indica que a melhor representação da cinética de adsorção entre a zeólita clinoptilolita pelo o potássio não é bem representada por este modelo.

Por outro lado, ao observar os dados da Tabela 6-8 percebe-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representa claramente o processo de adsorção de K^+ na zeólita analisada, resultando em altos valores de r^2 ($> 0,99$) quando os dados experimentais foram ajustados por esse modelo. Tal fato pode também ser observado na isoterma apresentada na Figura 6-23.

Figura 6-23. Ajuste dos dados de carregamento da zeólita clinoptilolita pelo modelo de pseudo-segunda ordem



Fonte: Autor.

De acordo com Qiu et al. (2009) o modelo de pseudo-primeira ordem melhor representa dados em que o limite da capacidade de adsorção é baseado em parâmetros físicos, como a concentração da solução. Enquanto que para o modelo de pseudo-segunda ordem a limitação está relacionada a fatores químicos. Do mesmo modo, Taty-Costodes et al. (2003) afirmam que processos de adsorção que se adequam ao modelo de pseudo-segunda ordem refletem um tipo de comportamento no qual a adsorção química ocorre através da partilha ou troca de elétrons entre o sólido e o soluto. Qiu et al. (2009) afirmam também que no modelo de Elovich pressupõe-se que a capacidade de adsorção do adsorvente diminui exponencialmente com o aumento da espécie adsorvida.

Higarash, Kunz e Mattei (2008) ao empregarem zeólitas para a remoção de N-NH_4^+ também afirmaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor representou o comportamento cinético de sorção avaliado no sistema, apresentando para todos os dados obtidos uma boa correlação ($r^2 > 0,95$).

Em geral, a melhor representação do processo de adsorção da zeólita pelo modelo de pseudo-segunda ordem é fato comum na literatura, também sendo constatado por outros autores como Bibiano-Cruz et al. (2015), Figueiredo (2014), Jaskūnas, Subacius e Slinksiene (2015), Lim e Lee (2015), dentre outros.

6.4. ENSAIOS GEOTÉCNICOS

Ensaio geotécnicos foram realizados com o objetivo de se obter os parâmetros de fluxo de água e de transporte de contaminantes através da zeólita estudada. Como também, para a verificação da capacidade de adsorção de íons de potássio (K^+) e cloro (Cl^-) pelo zeólita clinoptilolita avaliada neste estudo, em condições mais próximas as encontradas em campo.

Para a realização desses ensaios foi necessário à montagem de colunas. As características físicas de cada uma das colunas montadas estão apresentadas na Tabela 5-2.

6.4.1. Ensaio de condutividade hidráulica saturada

Como mencionado anteriormente, foram montadas colunas com amostras de zeólita em diferentes faixas granulométricas. Isto foi feito com o objetivo de se obter diferentes arranjos volumétricos, a fim de avaliar qual deles melhor representaria a situação necessária para um sistema de barreiras reativas permeáveis. Levando-se em consideração, que a permeabilidade dentro desse sistema deve ser igual ou maior a do meio em que está inserido.

Os arranjos volumétricos formados pelas partículas em cada coluna são diretamente responsáveis pelos valores de k obtidos. Presume-se que a variação observada nos valores de k seja resultado tanto dos diferentes tamanhos de partículas de zeólita empregadas nas colunas, como também pode estar associada à formação de arranjos sob diferentes graus de compactação, o que explicaria diferentes valores de k mesmo para as colunas preenchidas por partículas do mesmo tamanho. Além do mais, partículas menores tendem a melhor se arranjar, criando diferentes arranjos, e conseqüentemente, diferentes valores de k .

Os resultados de k estimados variaram da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} cm/s. Tais valores são considerados compatíveis com valores de k de grande parte dos materiais arenosos utilizados em barreiras reativas permeáveis (DOMENICO; SCHWARZ, 1998), como também são compatíveis com a condutividade hidráulica apresentada pelos materiais arenosos que perfazem grande parte do subsolo brasileiro.

Uma das condições básicas, que deve ser atendida por sistemas de BRP, é que a barreira deve ser tão permeável quanto o meio geológico em que estará inserida, facilitando assim o fluxo de água através desta. Logo, vale ressaltar, que este estudo é voltado para aquíferos com permeabilidade não muito acima dos valores aqui mencionados.

6.4.2. Ensaio de percolação de contaminantes

A segunda parte dos ensaios geotécnicos consiste na percolação de solução contaminante em ensaios de coluna à carga constante. De acordo com a USEPA (1998), este tipo de ensaio é indicado para a projeção e execução de BRPs, pois determinam as taxas de contaminantes removidos, como também, o tempo necessário do material na célula para que ocorram as reações de troca necessárias.

Após a caracterização e análise das propriedades hidráulicas e geotécnicas exibidas pelas partículas de diferentes granulometrias da zeólita analisada, optou-se por utilizar as colunas preenchidas por partículas de tamanho de 1,0 a 2,0 mm para a percolação de soluções contaminantes. Essa escolha foi baseada principalmente nos valores de condutividade hidráulica saturada obtidos nas colunas, já que os diferentes tamanhos de partículas de zeólita clinoptilolita não apresentaram significativas distinções entre as características de adsorção desse mineral (92,5%, 94,5% e 96% de eficiência na remoção de K^+ em solução para as partículas de 1,0-3,0, 1,0-2,0 e 0,4-1,0 mm, respectivamente, segundo o ensaio de capacidade de adsorção realizado nesse estudo).

Dessa forma, as colunas submetidas à percolação de solução contaminante foram aquelas que apresentaram valores de K na ordem de 10^{-3} cm/s. De acordo com Libardi (2005) valores de K nessa faixa são similares a meios constituídos por areia média, material que perfaz grande parte do território brasileiro.

Duas colunas, com as características resumidas na Tabela 6-9, preenchidas por partículas de zeólita de 1,0 a 2,0 mm foram submetidas a ensaios de percolação de solução contaminante em colunas de carga constante.

A temperatura, por ser de grande relevância neste tipo de ensaio, em que fisicamente influencia na viscosidade dinâmica da água interferindo na condutividade hidráulica, e quimicamente, exerce influência sob a solubilidade dos solutos, alterando a concentração dos sais e os mecanismos de remoção, foi mantida sob condição constante, $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

A coluna 1 foi submetida à percolação de água destilada, consistindo no branco do ensaio, e a coluna 2 à passagem de solução de cloreto de potássio (KCl). Ao longo do ensaio foi feito monitoramento contínuo da condutividade hidráulica (K) e das variáveis físico-químicas (temperatura, pH e CE), a fim de se observar qualquer alteração que possa influenciar no sistema.

Tabela 6-9. Características das colunas submetidas a ensaios de percolação de solução contaminante.

Coluna	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Volume (cm ³)	M _{úmida} (g)	M _{seca} (g)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_d (g/cm ³)	n	e	K ₂₀ (cm.s ⁻¹)
1	15,06	9,65	1101,16	1160	1126,21	2,287	1,029	0,55	1,22	6,04E-03
2	15,14	9,75	1129,29	1168	1135,52	2,287	1,003	0,56	1,28	3,06E-03

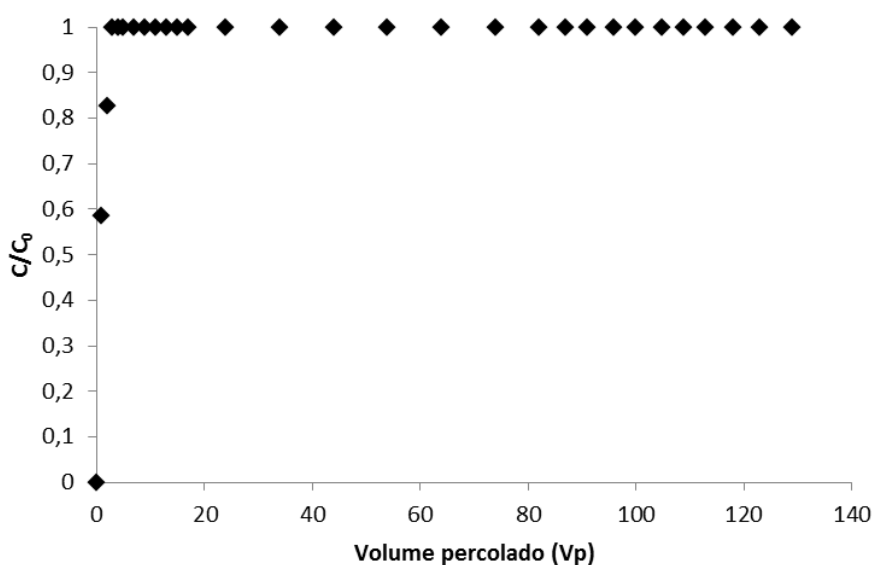
Fonte: Autor.

No ensaio de coluna à carga constante, as análises foram realizadas individualmente para cada íon sob investigação, dessa forma, possibilita-se obter uma melhor compreensão do comportamento de cada um dos íons avaliados. A solução contaminante utilizada foi uma solução de cloreto de potássio em concentração de aproximadamente 2865 mg/L, sendo, deste total, 1500 mg/L referente à íons de K⁺ e 1365 mg/L de íons de Cl⁻.

Análises foram realizadas primeiramente em relação aos íons de Cl⁻ que encontravam-se na solução inicial em concentração igual a 1365 mg/L. Após iniciado o ensaio, amostras do efluente foram coletadas a cada volume de vazios (V_v) e encaminhadas para análise química das variáveis físico-químicas (temperatura, pH e CE), e, posteriormente, da concentração do Cl⁻ em solução.

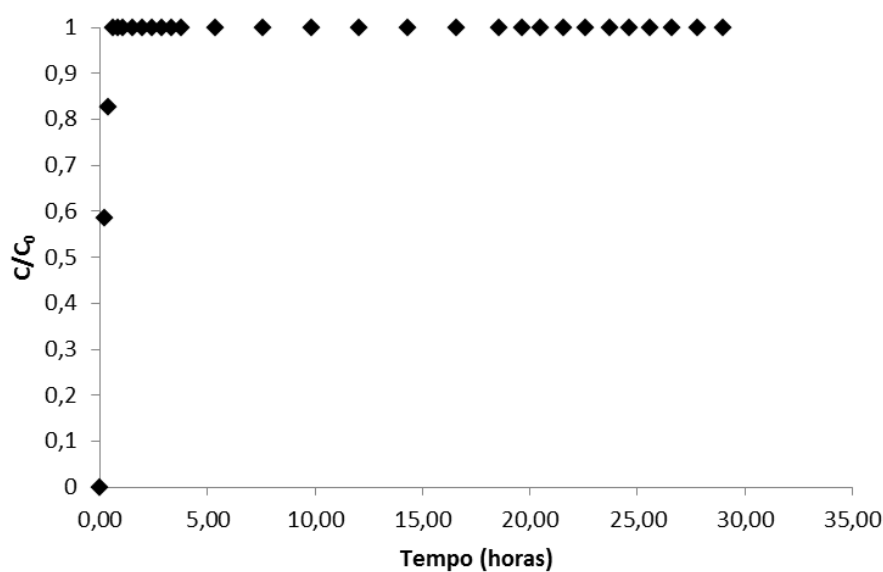
Com os dados obtidos, foram construídas as *breakthrough curves* ou curvas de concentração relativa (C/C₀ versus volume percolado (V_p) e C/C₀ versus tempo) para o íon em análise. As Figuras 6-24 e 6-25 representam as curvas de concentração relativa obtidas para o Cl⁻.

Figura 6-24. *Breakthrough curve* em função do volume percolado (V_p) para o Cl^-



Fonte: Autor.

Figura 6-25. *Breakthrough curve* em função do tempo para o Cl^-



Fonte: Autor.

Por meio da análise das curvas demonstradas, observa-se que o Cl^- quando em solução aquosa em contato com a zeólita clinoptilolita não funciona como um elemento reativo, mas sim como uma espécie de elemento traço. Ou seja, aquele elemento que não reage com o adsorvente, por essa razão, a sua concentração final se iguala a concentração inicial logo nos primeiros V_v coletados, como se pode observar nas curvas apresentadas.

Para comprovar a condição de elemento traço, o elemento químico deve apresentar valor de coeficiente de $R_d=1$, o que o classifica como não reativo. Dessa forma, para o Cl^- ,

calculou-se o coeficiente de retardamento através da *breakthrough curve* obtida no ensaio. Nesse caso, o fator de retardamento é igual a $C/C_0=0,5$, ou seja, $0,5C_0$. Nesta condição, o valor de R_d obtido foi de 0,982, muito próximo à unidade, o que confirma a condição de elemento traço do Cl^- em relação à zeólita clinoptilolita estudada. A partir disso, infere-se que a zeólita clinoptilolita não apresenta reações de adsorção significativas quanto a este íon, sua passagem ocorre de forma muito rápida na coluna.

Com isto e para evitar repetibilidade dos dados, apenas a primeira curva obtida em relação ao Cl^- será demonstrada nesse ensaio (Figuras 6-24 e 6-25), já que as demais seguiram as mesmas condições observadas.

Da mesma forma que para o Cl^- , análises foram realizadas para o íon K^+ . Amostras do efluente foram coletadas a cada V_v e imediatamente submetidas à análise das variáveis físico-químicas (temperatura, pH e CE) e, posteriormente, determinação da concentração de K^+ em solução. A solução inicial utilizada tinha concentração iônica de 1500 mg/L para o K^+ . O ensaio de percolação de solução contaminante teve fim quando a concentração relativa se igualou a 1, ou seja, quando a concentração da solução efluente atingiu a concentração do influente, $C/C_0 = 1$, durante os últimos 20 V_v percolados. A intenção da análise do efluente depois de atingida a condição de $C/C_0 = 1$ era observar a formação de algum elemento adicional e/ou ocorrência de outro processo químico. Pois, de acordo com Gavaskar (1999), o material reativo a ser utilizado na célula da barreira não deve produzir substâncias e/ou elementos adicionais que tornem seu uso desvantajoso.

Posterior à passagem de solução contaminante, a mesma coluna foi submetida ao processo de flushing, que consiste na percolação de água destilada na coluna, com o objetivo de analisar a eficiência de lavagem/regeneração da zeólita estudada.

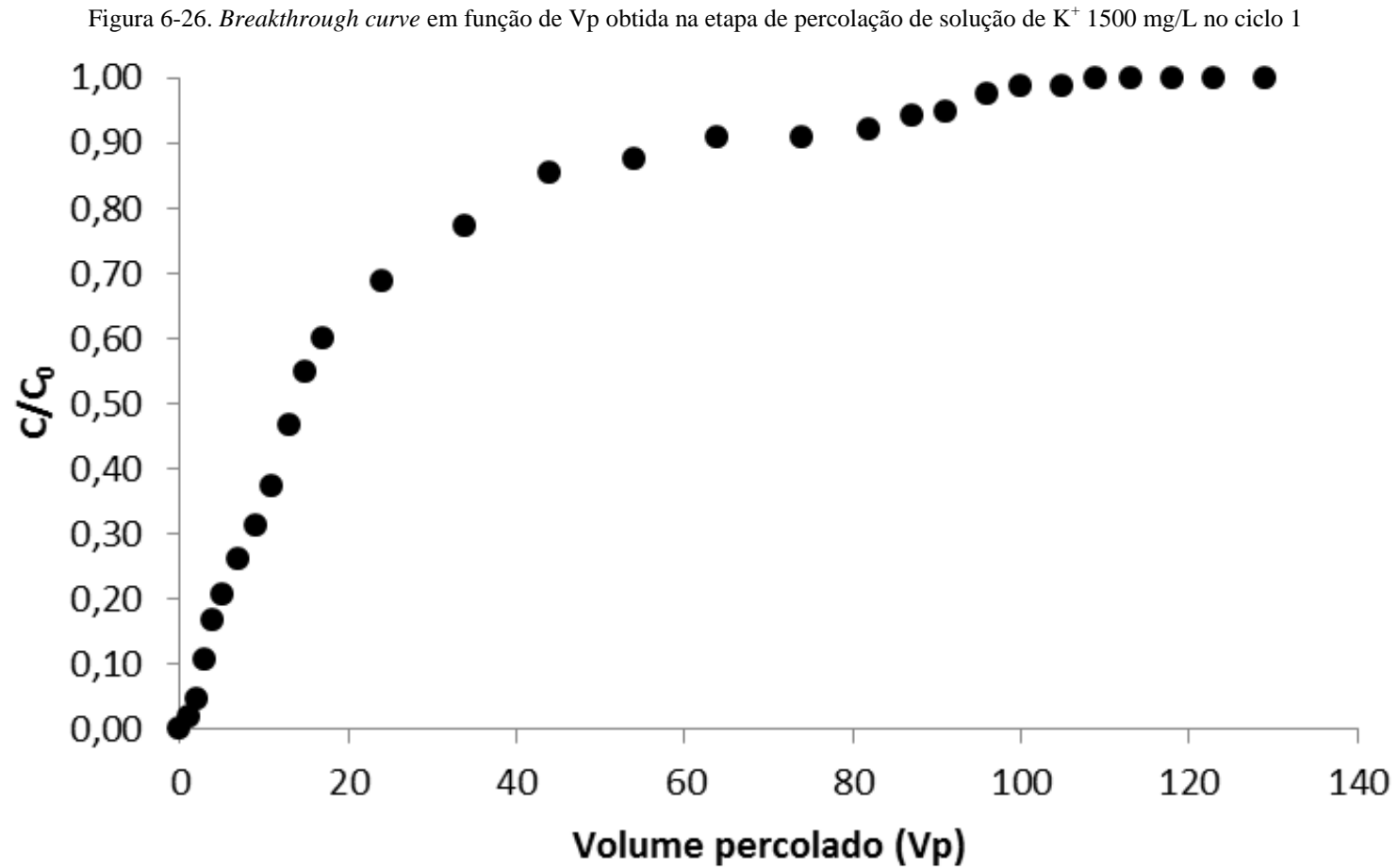
Este ciclo (percolação de solução contaminante + flushing) foi repetido sucessivamente por 8 vezes na coluna ensaiada. A ideia deste procedimento de ensaio foi observar qual o comportamento da zeólita frente a diversas condições. Ou seja, para o primeiro ciclo, analisou-se a capacidade de adsorção do material natural, sem nenhum tipo de interferência. Nos ciclos subsequentes o material foi submetido à lavagem, e a partir disso analisou-se o quão eficiente é a lavagem/regeneração da zeólita e quais as vantagens/desvantagens desse processo. Além do mais, submeter o material em análise a ciclos sucessivos possibilita refletir o comportamento do material no meio natural, que estará em constante dinâmica, recebendo cargas constantes de materiais e/ou elementos contaminante.

Vale mencionar que a concentração das soluções iniciais utilizadas foram a mesma de 1500 mg/L de K^+ até o ciclo 7. No ciclo 8, a concentração da solução inicial foi dobrada (3000 mg/L de K^+). Esse procedimento foi realizado com o intuito de analisar alguma mudança no comportamento da zeólita frente a uma concentração maior de íons.

A partir dos dados obtidos, foram construídas as curvas de concentração relativa (C/C_0 versus V_p e C/C_0 versus tempo) em relação ao K^+ , tanto nas fases de percolação de solução contaminante quanto no flushing, conforme apresentado nas Figuras 6-26 a 6-57, a seguir.

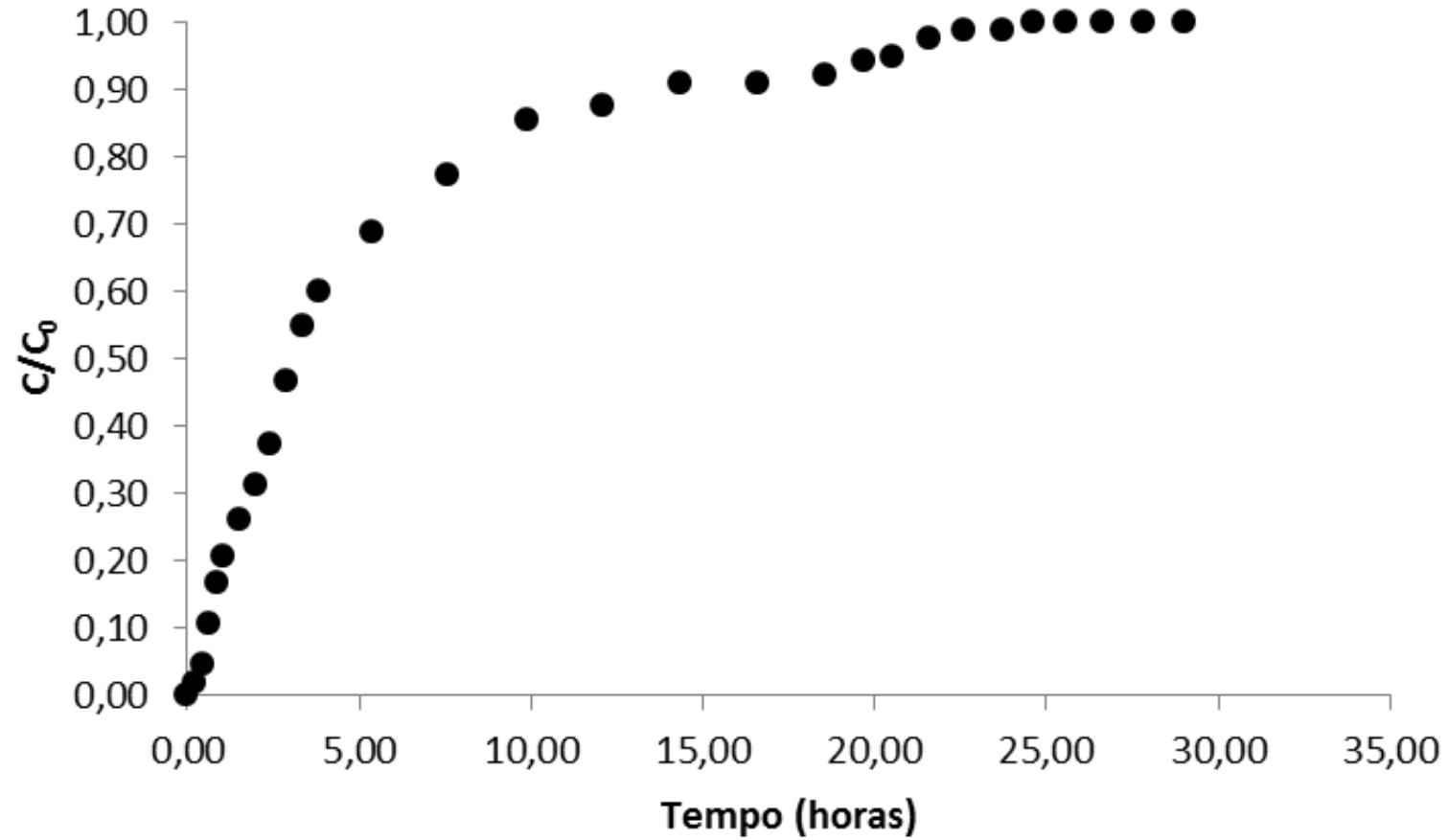
A fim de facilitar o entendimento dos dados obtidos, as curvas são apresentadas individualmente para cada ciclo realizado. Nas Figuras 6-58 e 6-59, ao final da sessão, apresenta-se um gráfico contendo todas as curvas obtidas, assim pode-se visualizar por completo o estudo realizado. Além disso, nas Tabelas 6-10 e 6-11 são apresentados todas as características e parâmetros referentes às curvas obtidas.

6.4.2.1. Ciclo 1

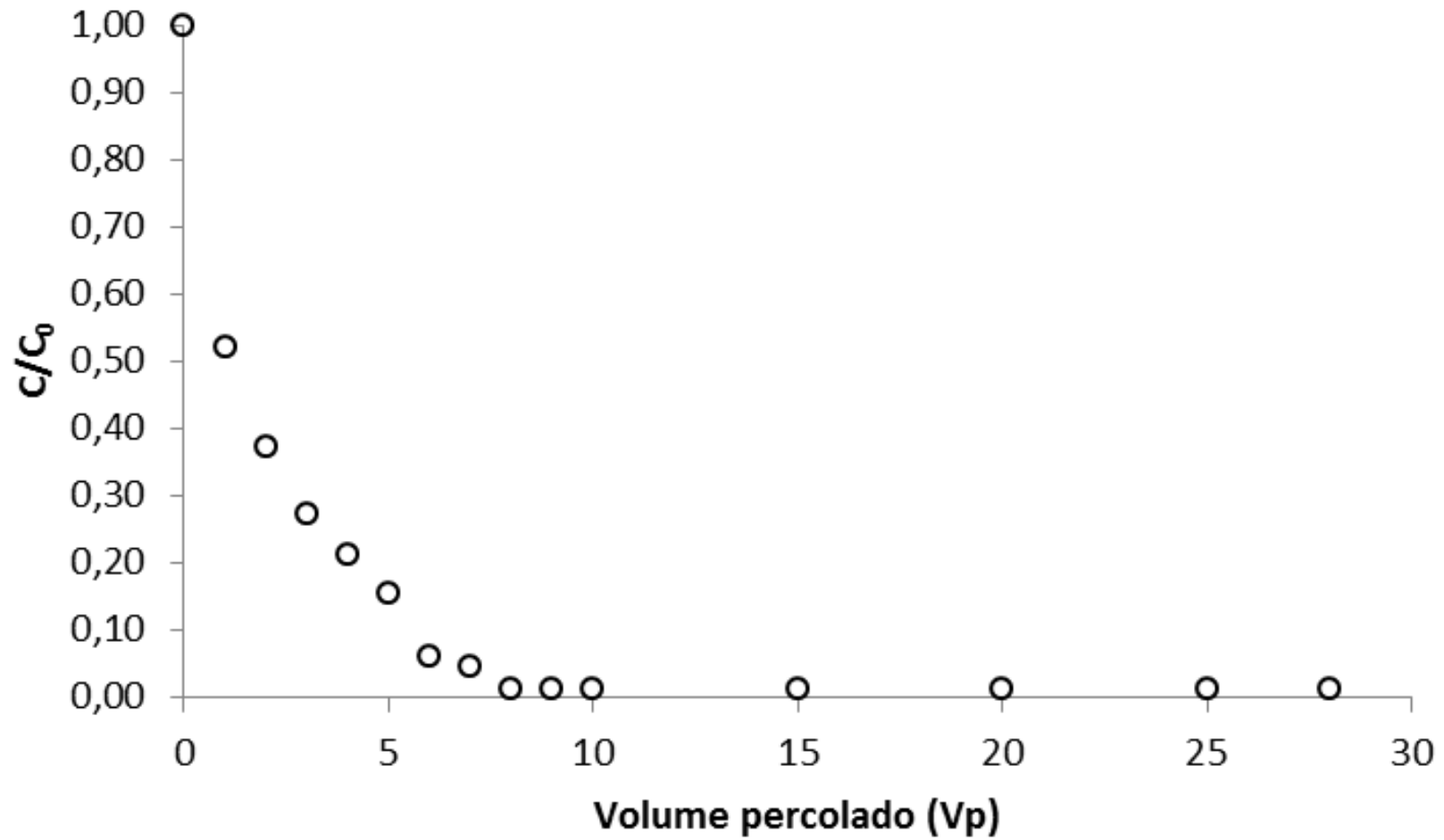


Fonte: Autor.

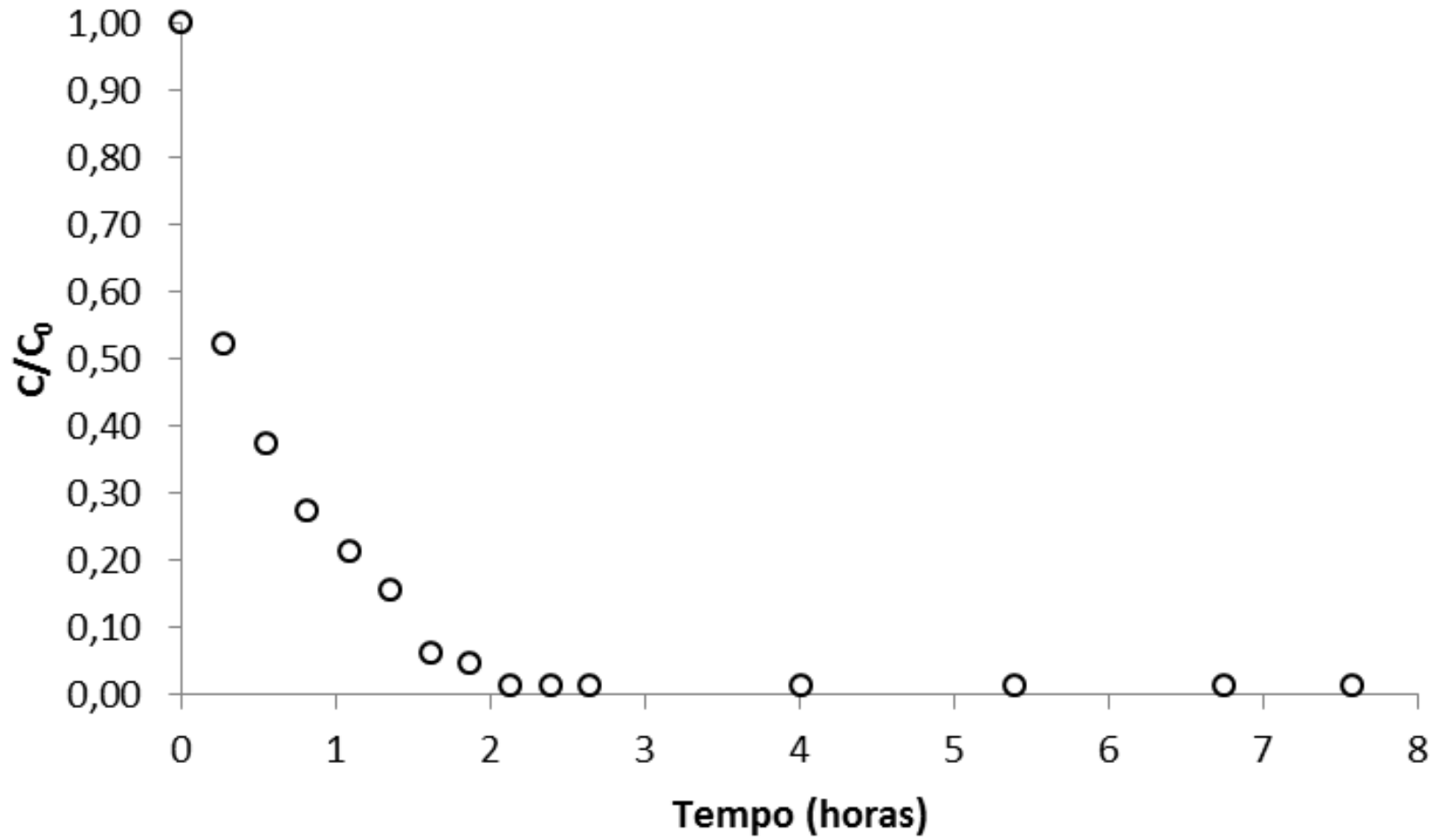
Figura 6-27. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 1



Fonte: Autor.

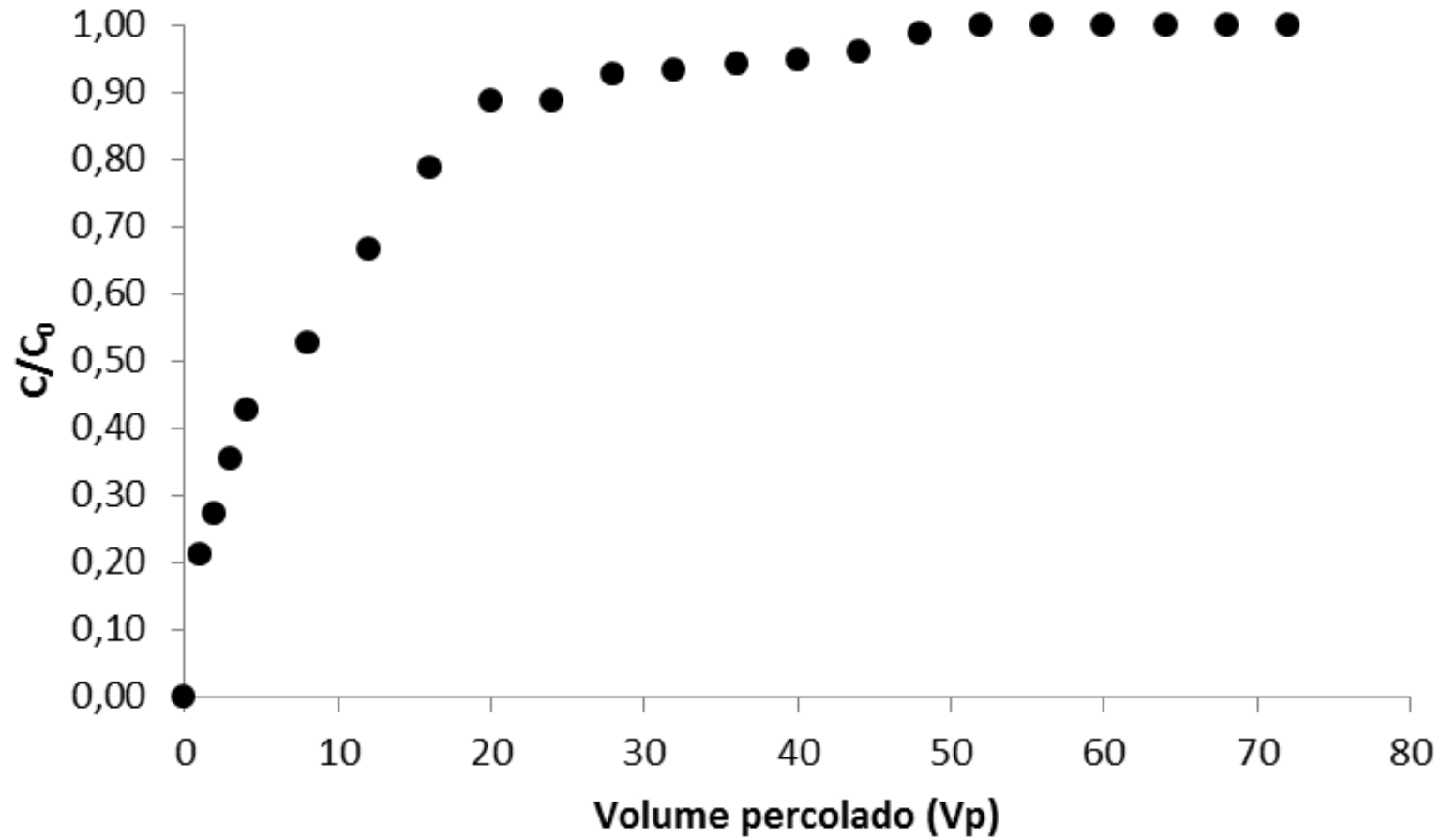
Figura 6-28. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 1

Fonte: Autor

Figura 6-29. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 1

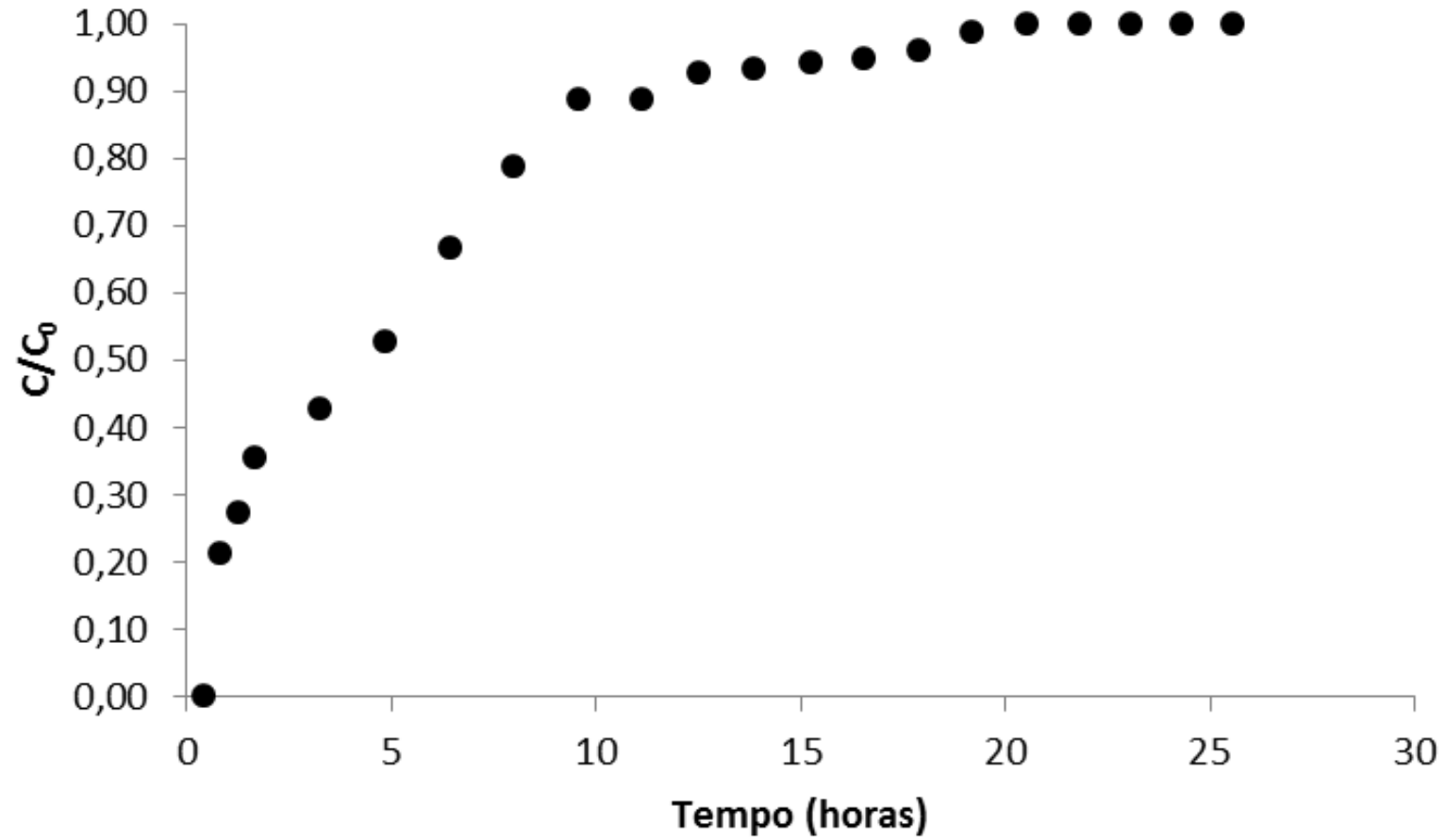
Fonte: Autor.

6.4.2.2. Ciclo 2

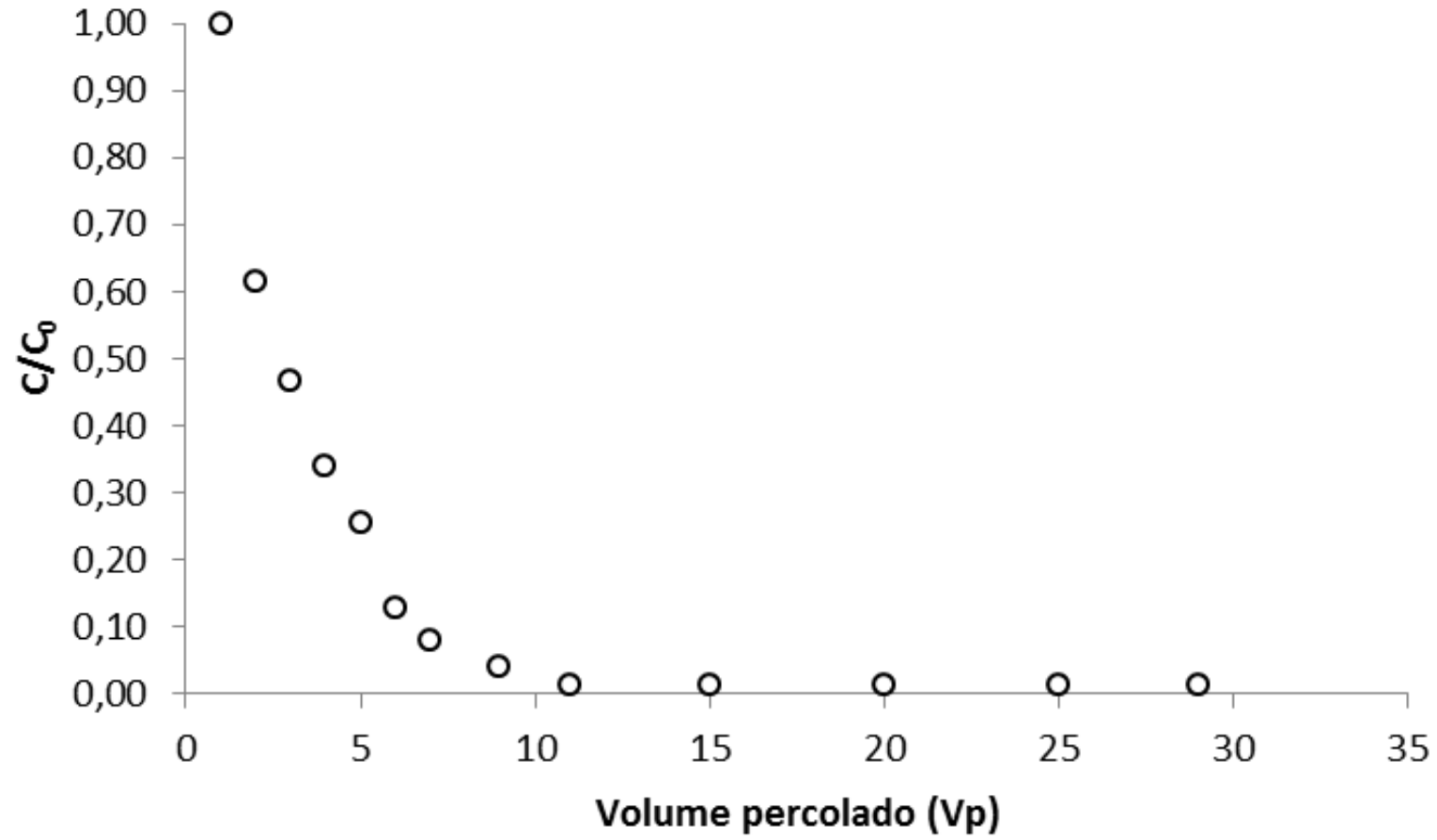
Figura 6-30. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 2

Fonte: Autor.

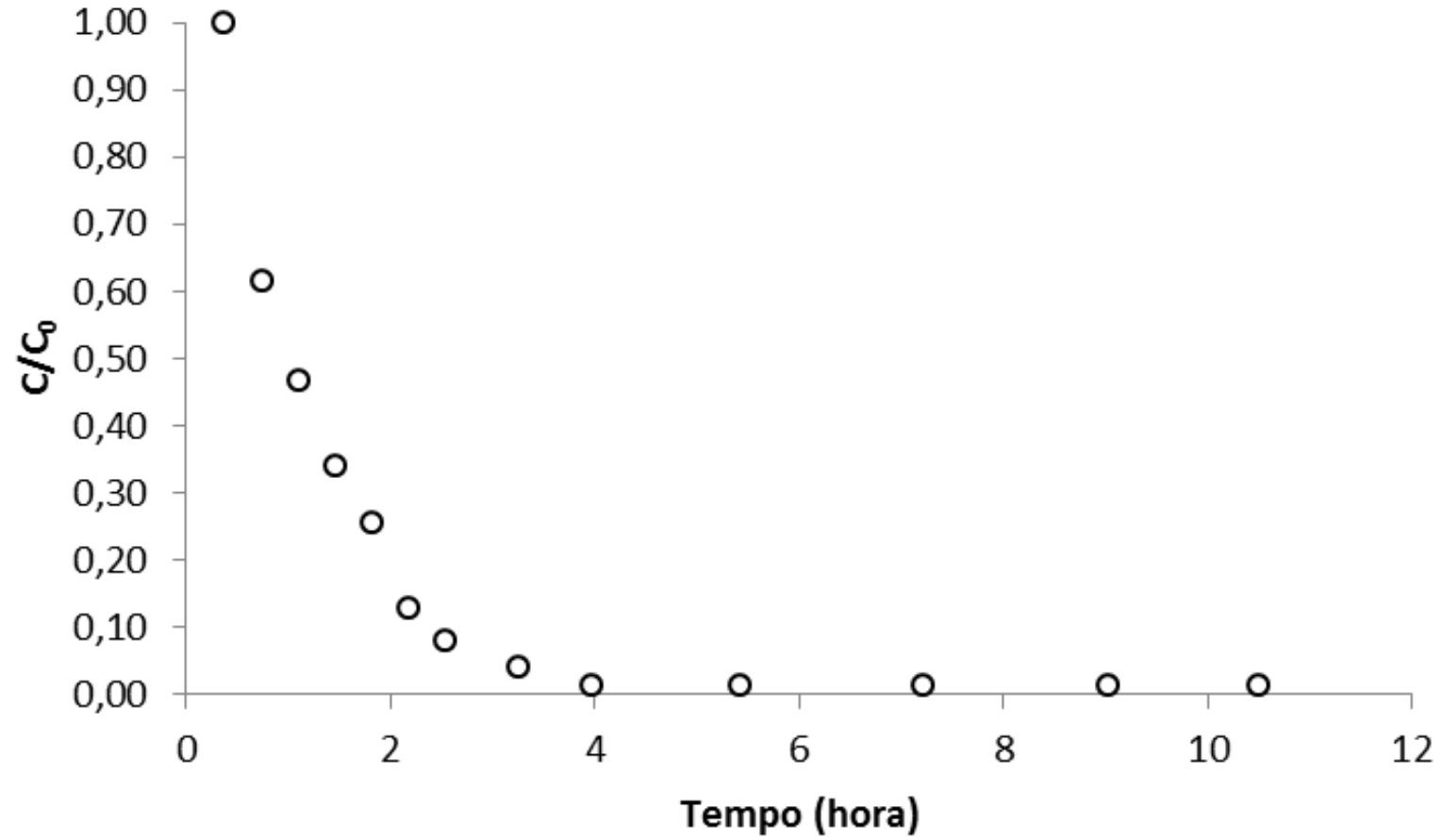
Figura 6-31. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 2



Fonte: Autor.

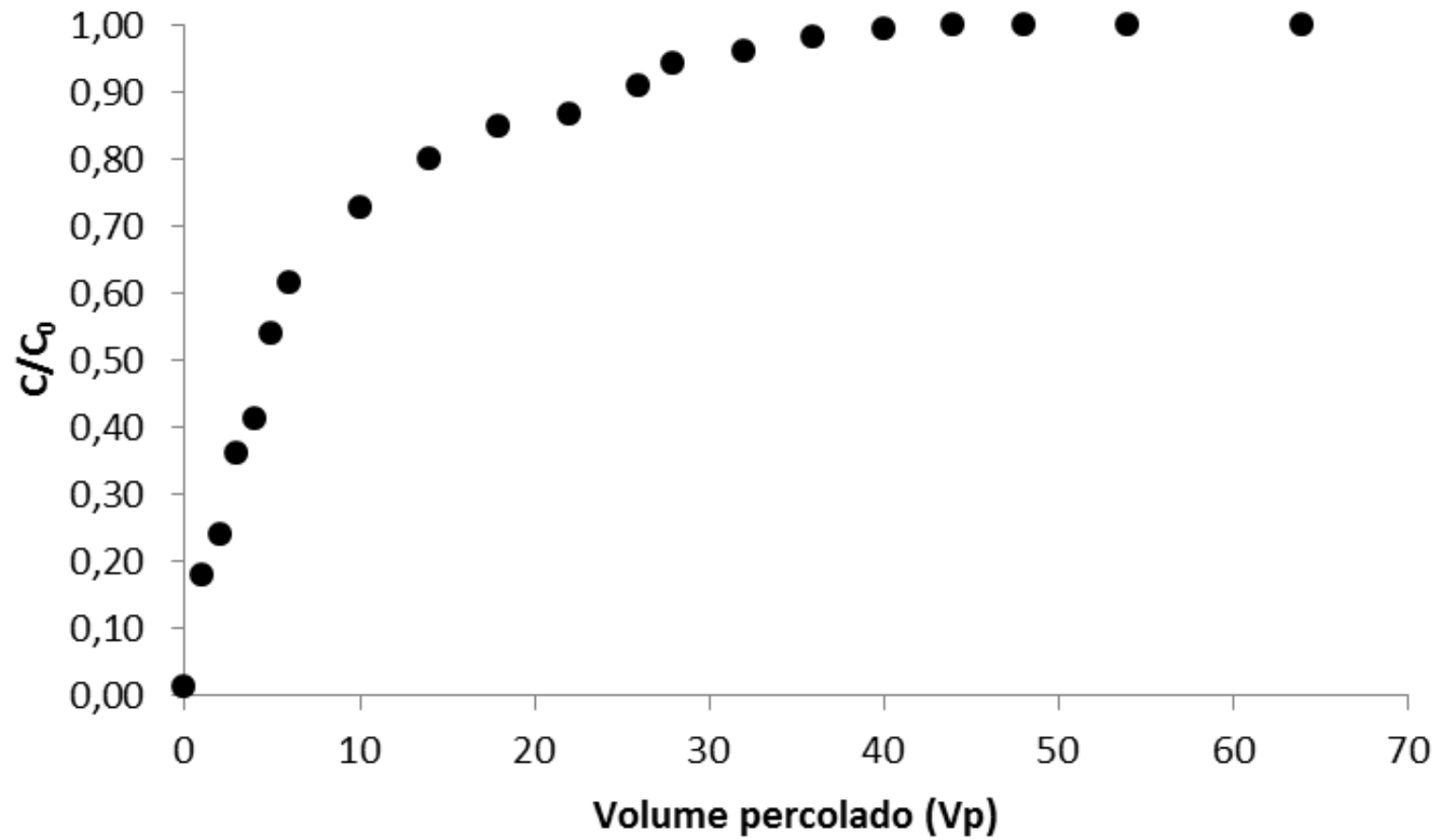
Figura 6-32. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 2

Fonte: Autor.

Figura 6-33. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 2

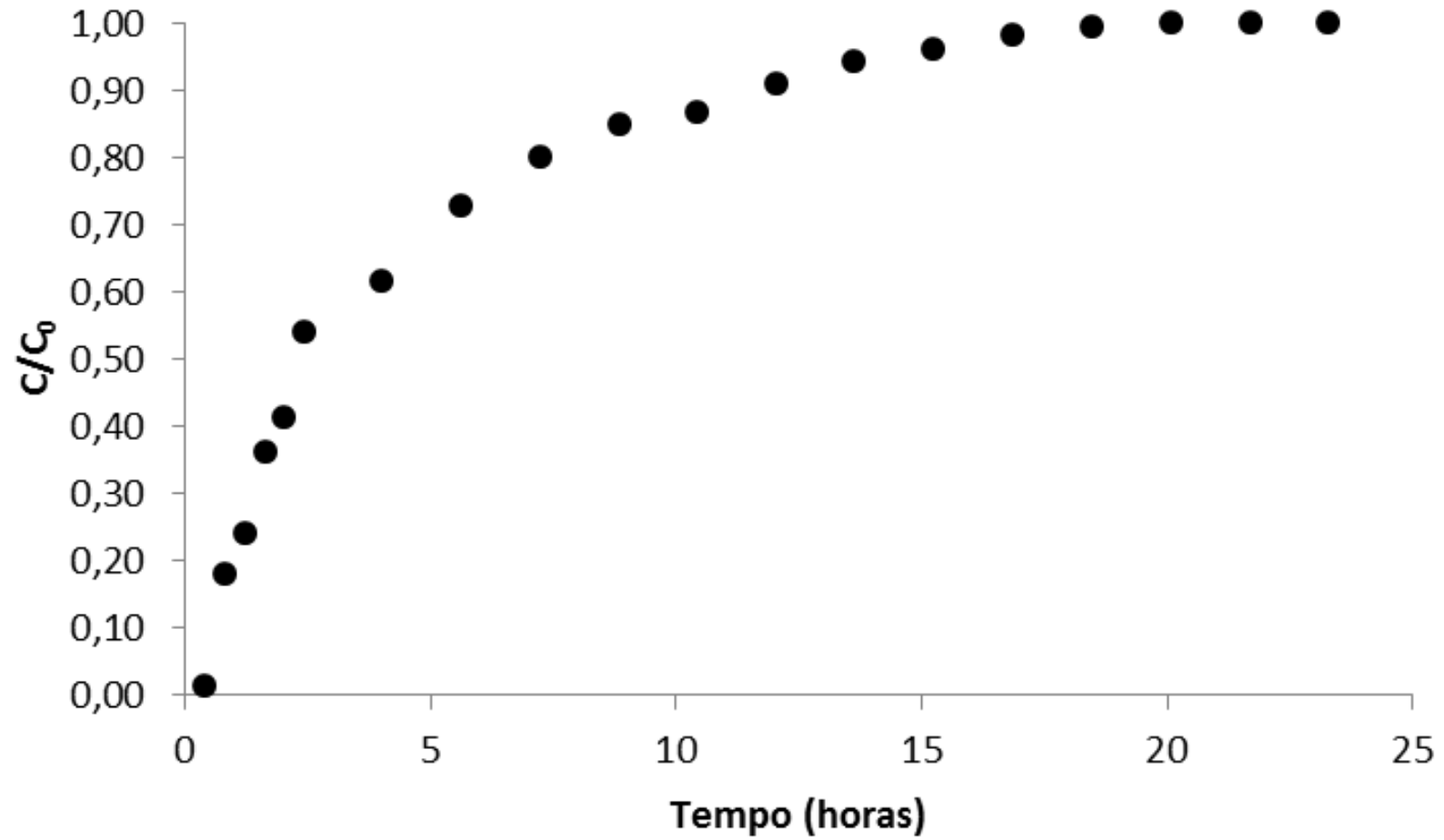
Fonte: Autor.

6.4.2.3. Ciclo 3

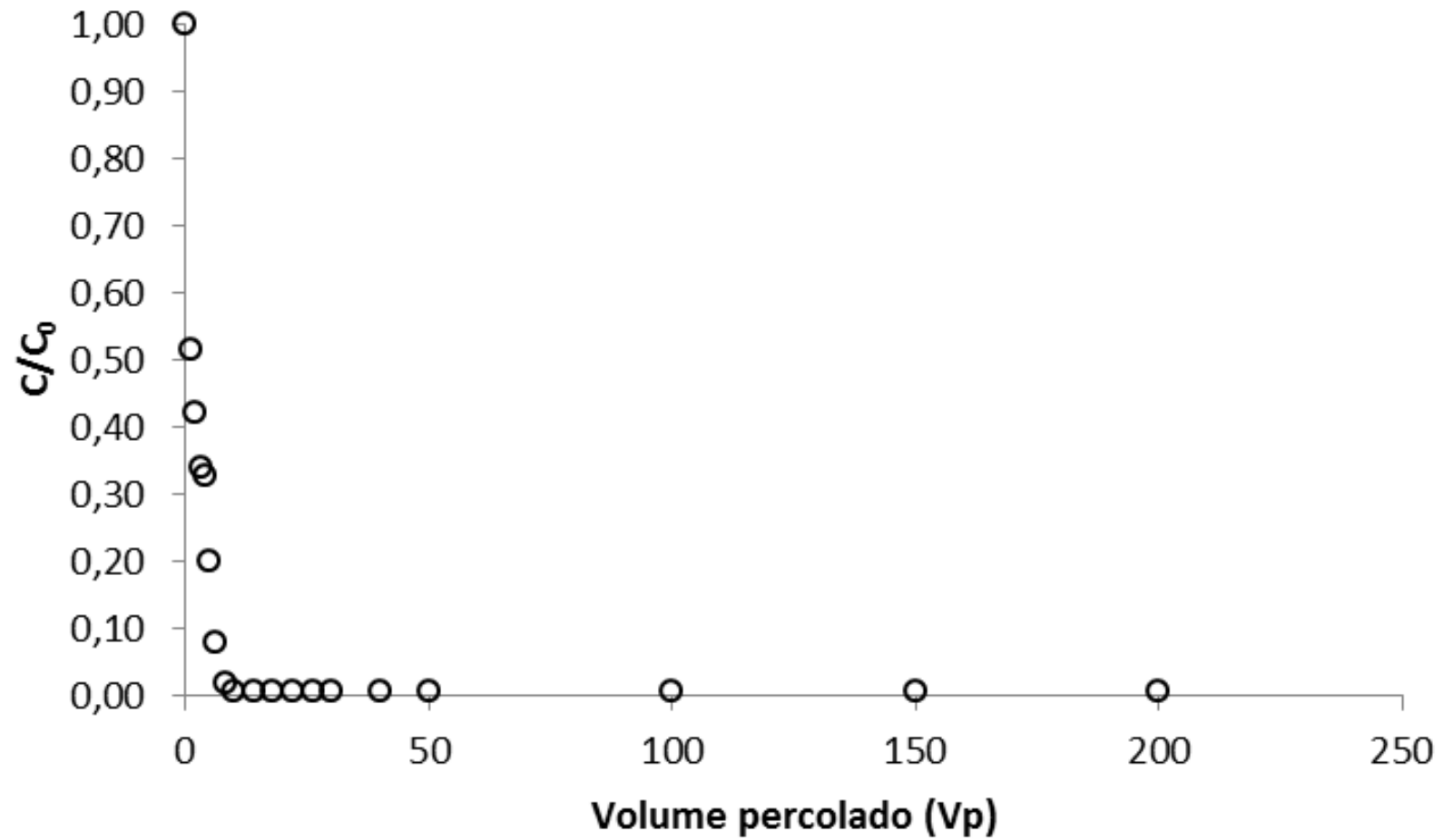
Figura 6-34. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 3

Fonte: Autor.

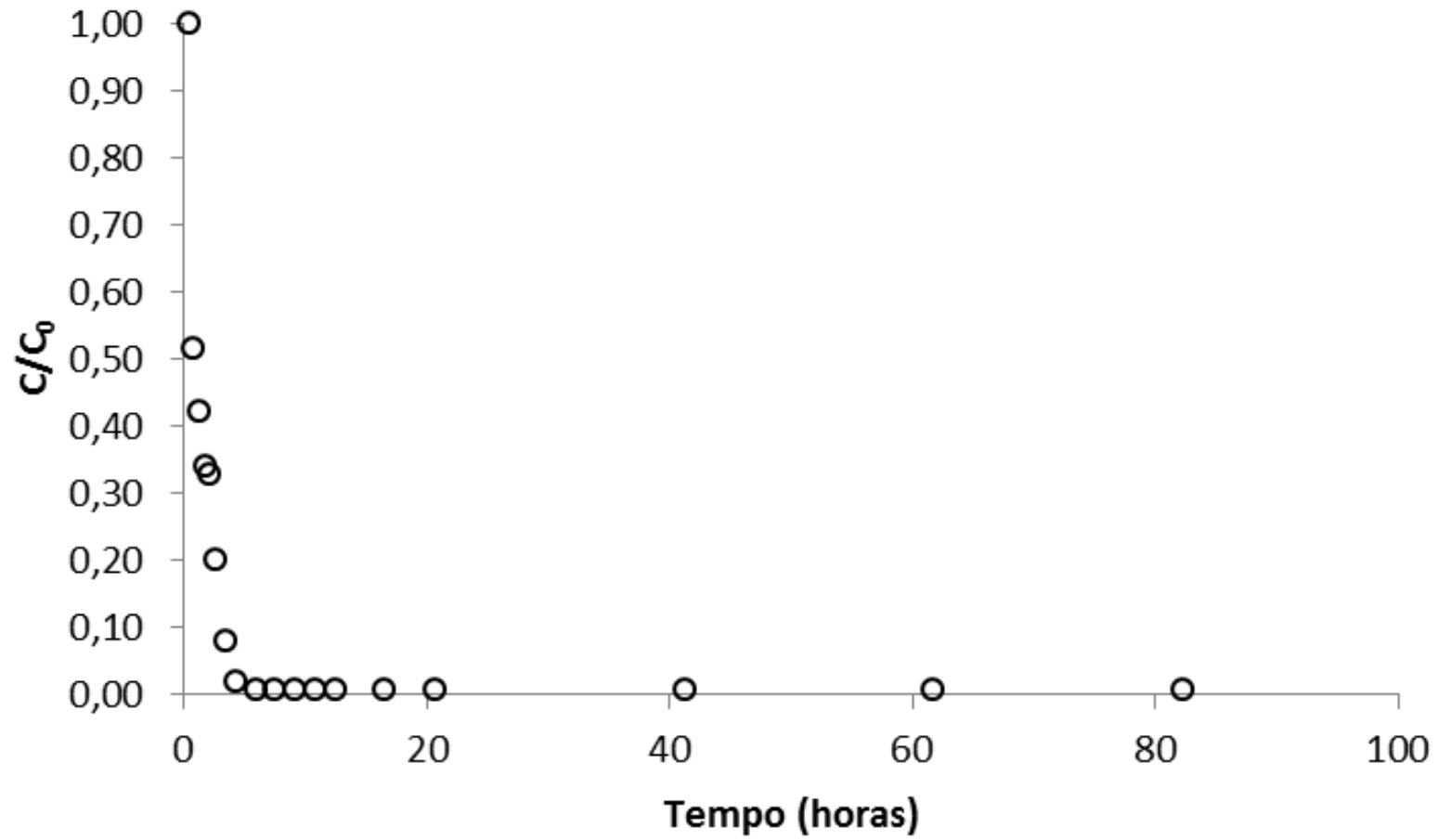
Figura 6-35. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 3



Fonte: Autor.

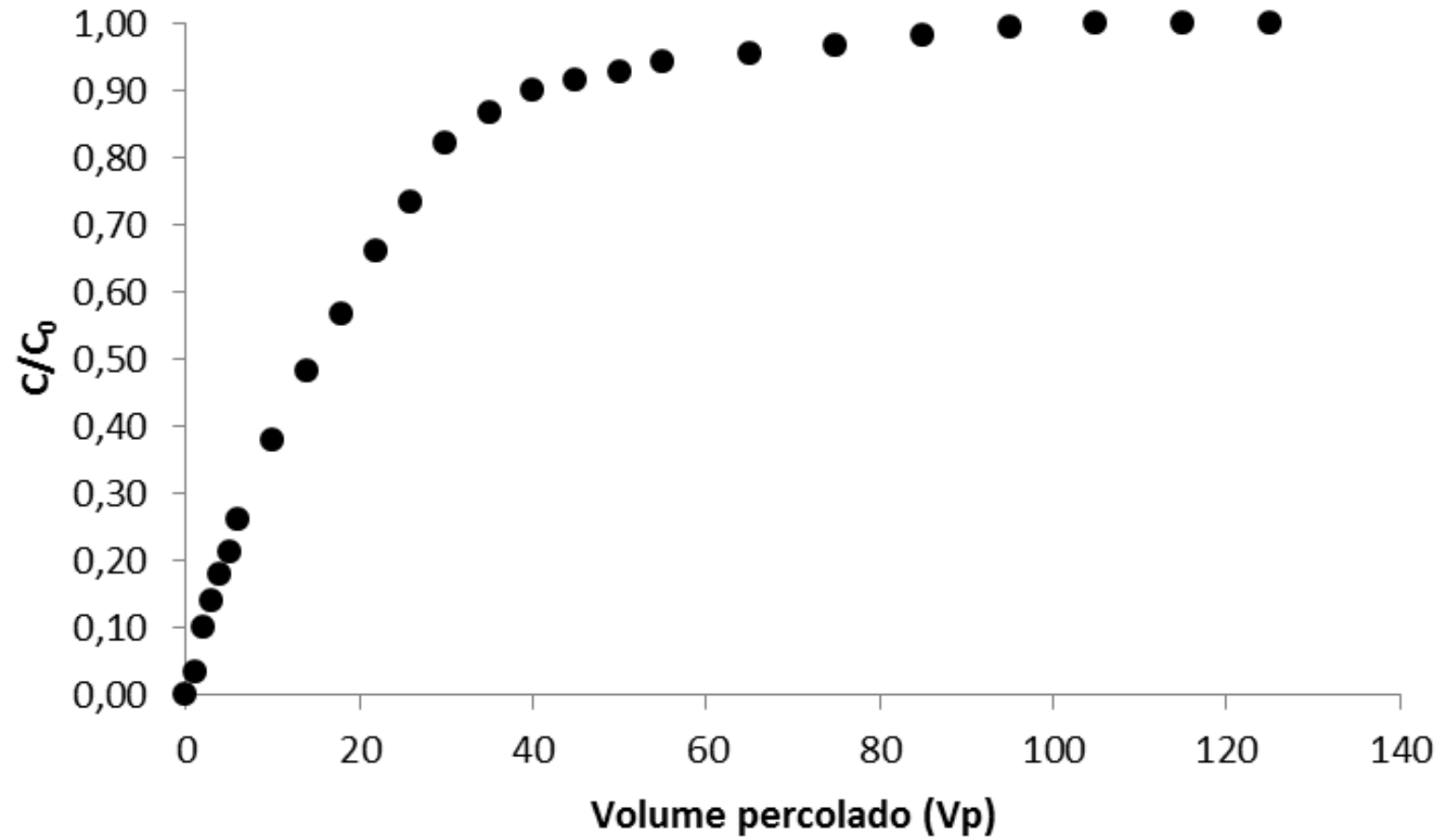
Figura 6-36. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 3

Fonte: Autor.

Figura 6-37. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 3

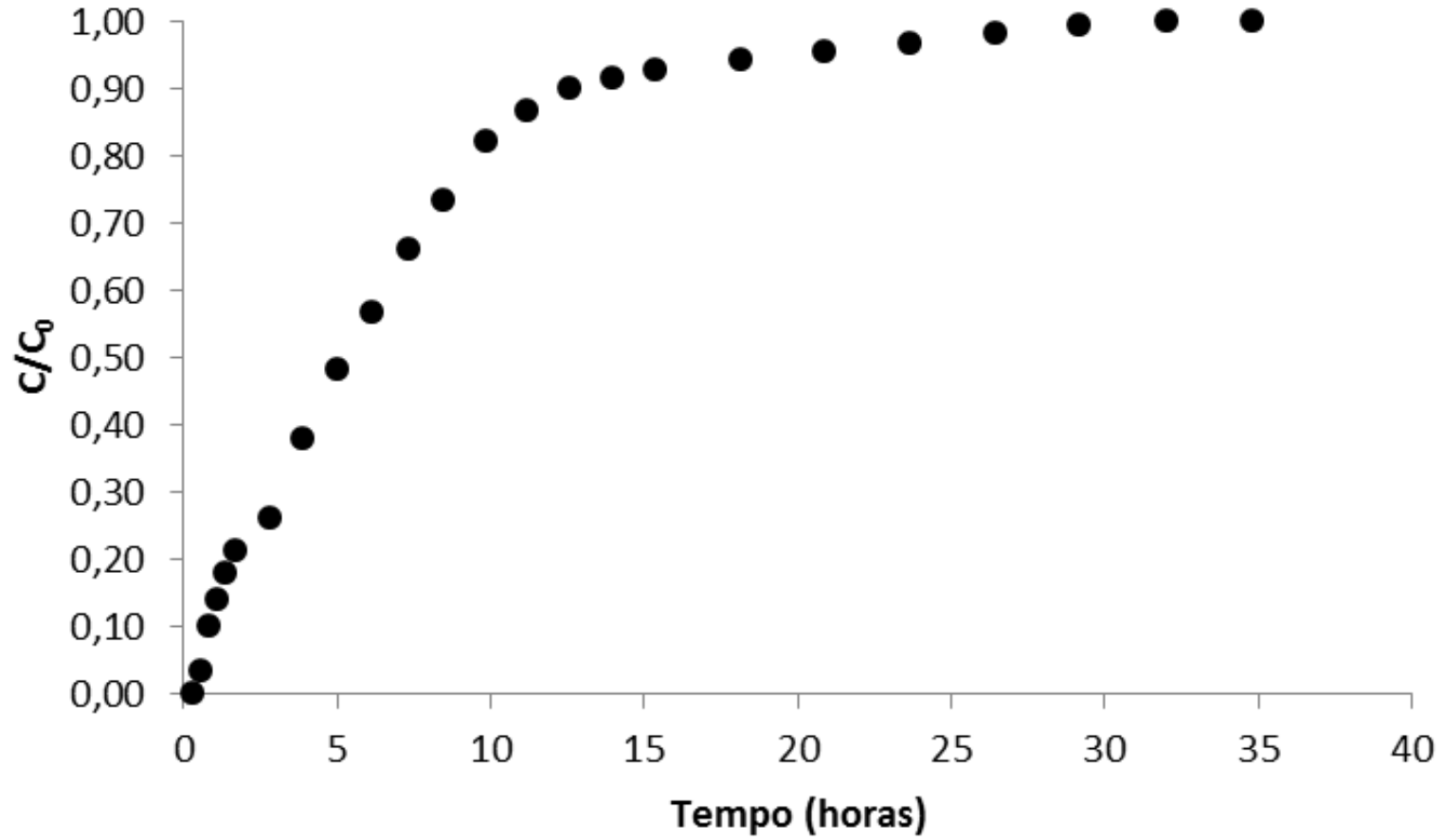
Fonte: Autor.

6.4.2.4. Ciclo 4

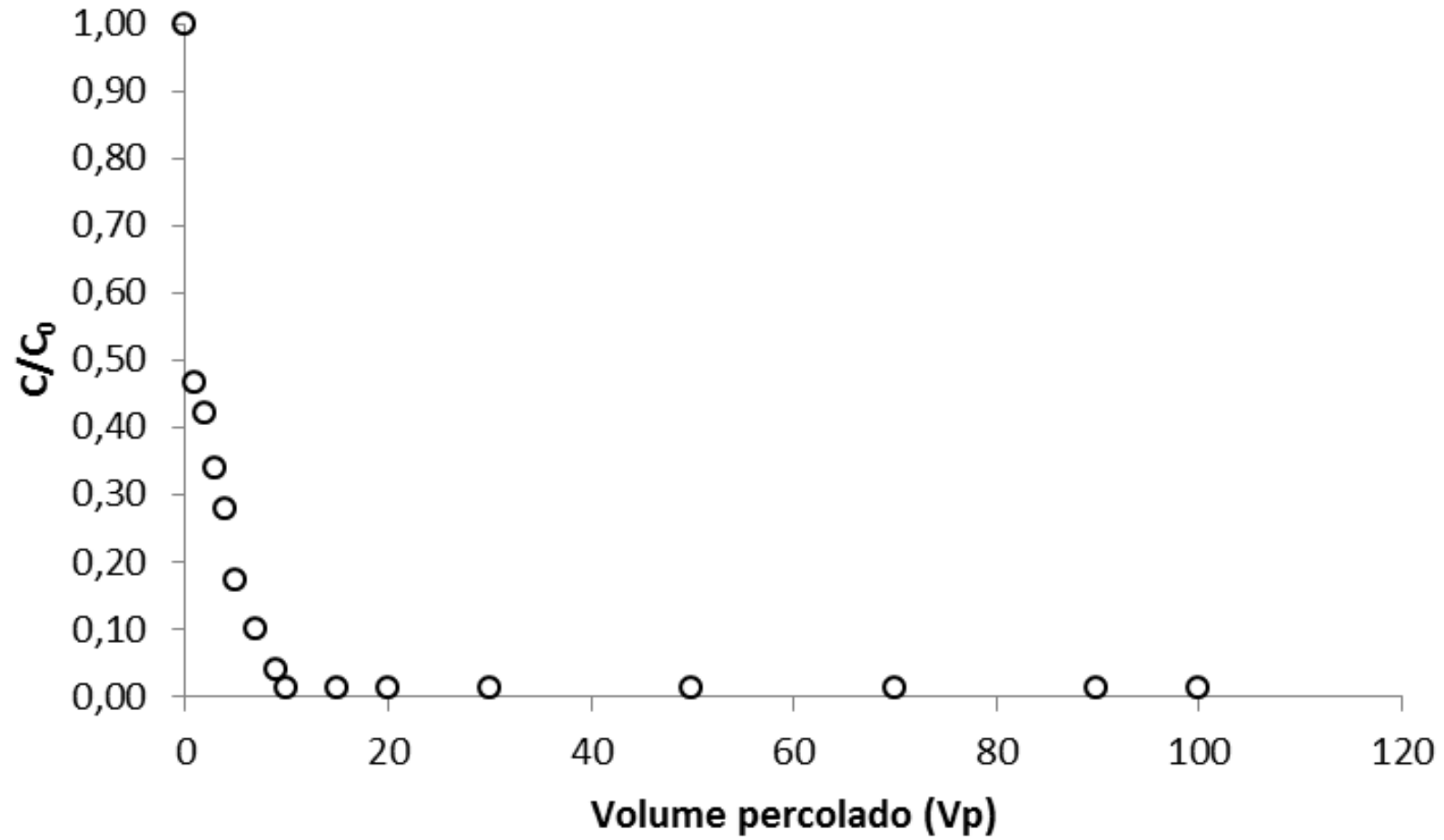
Figura 6-38. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 4

Fonte: Autor.

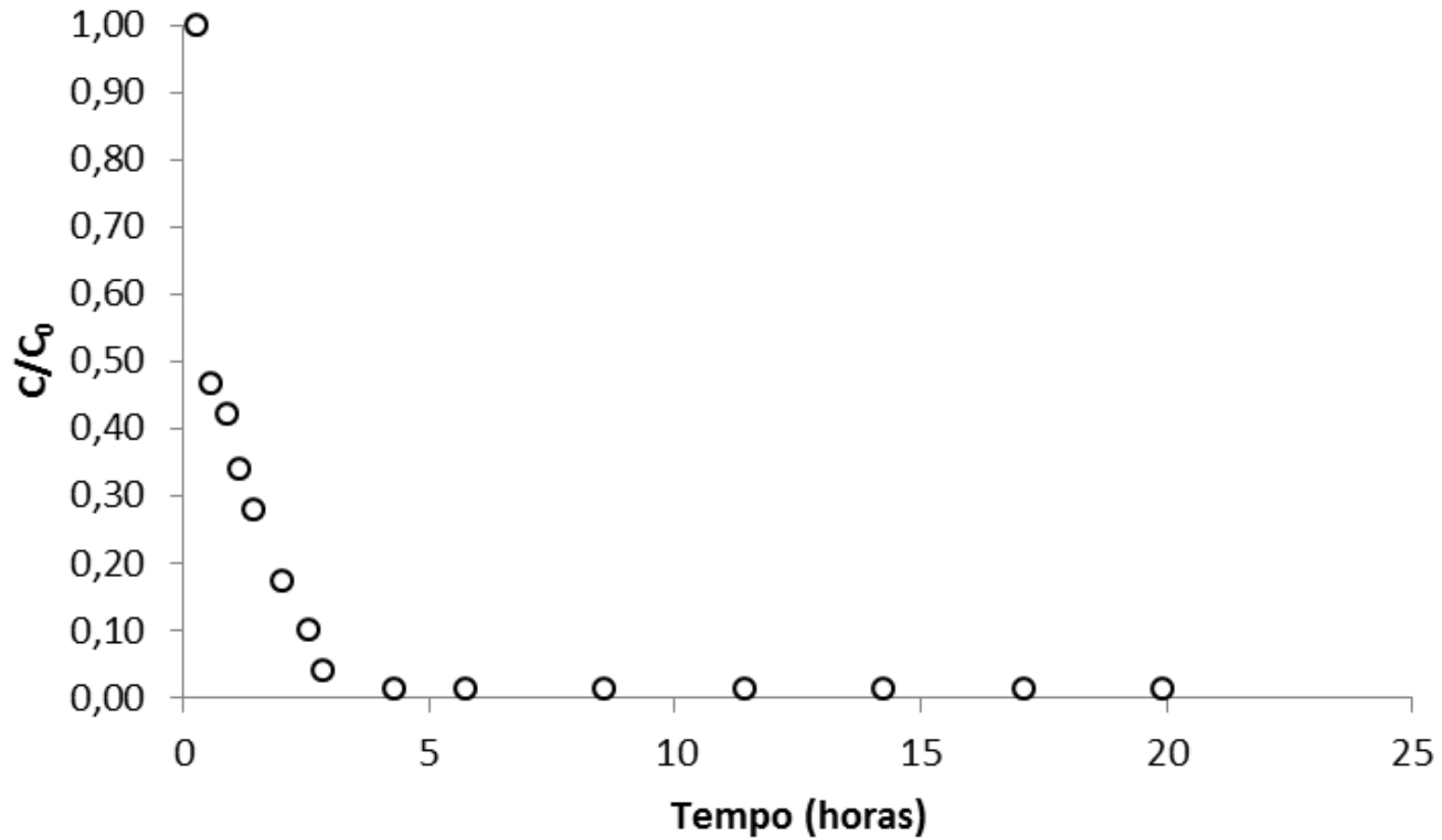
Figura 6-39. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 4



Fonte: Autor.

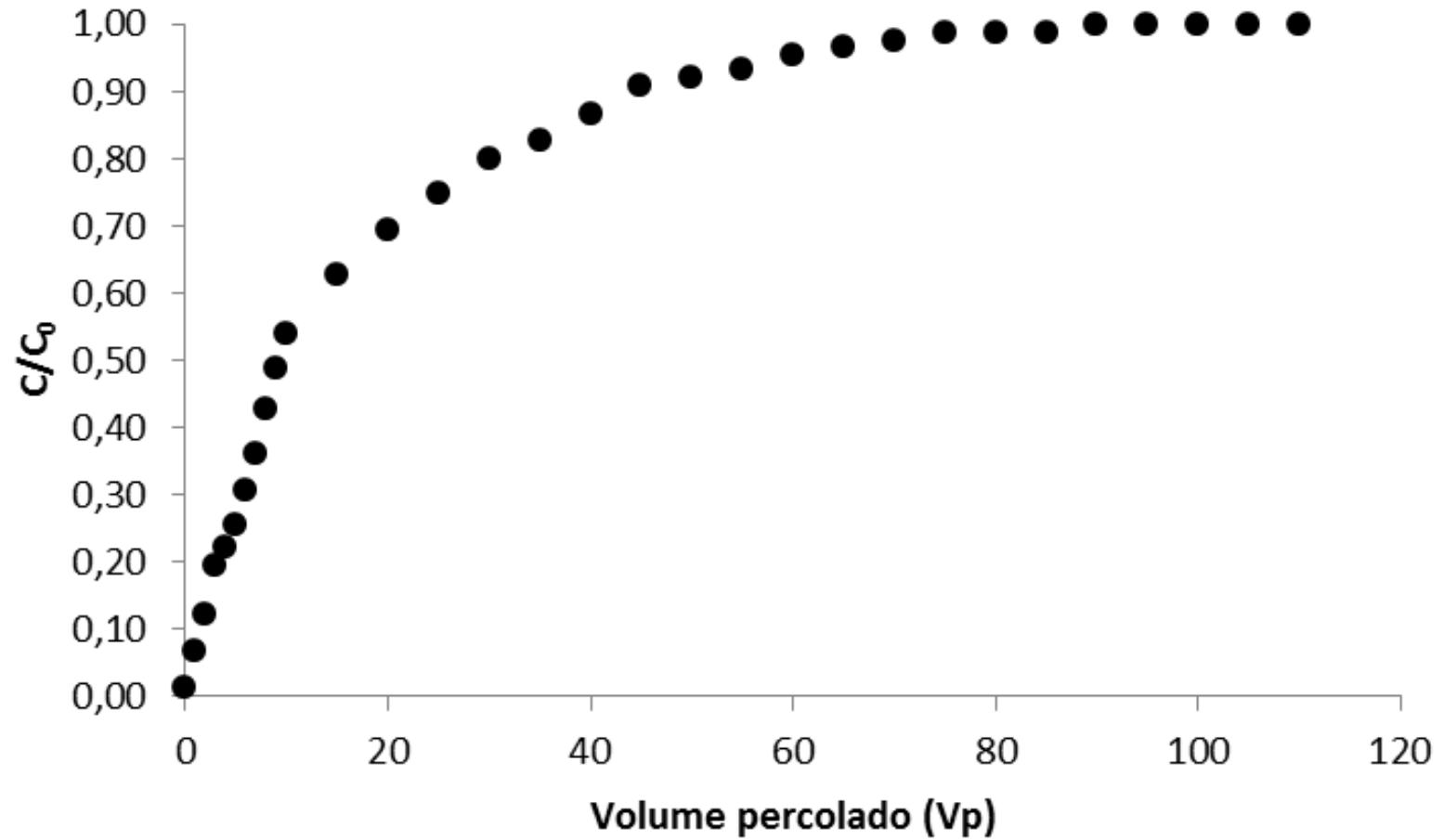
Figura 6-40. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 4

Fonte: Autor.

Figura 6-41. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 4

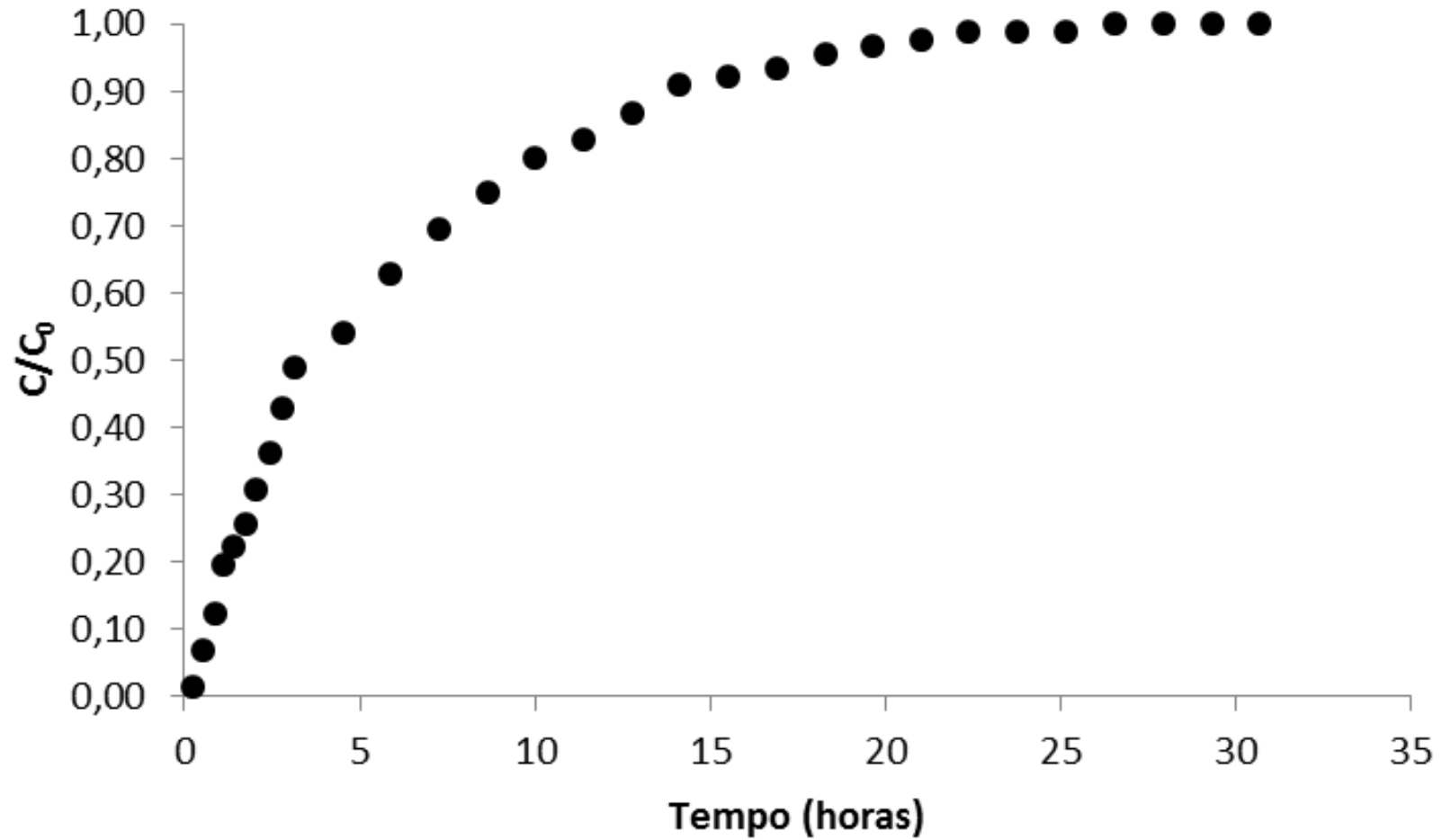
Fonte: Autor.

6.4.2.5. Ciclo 5

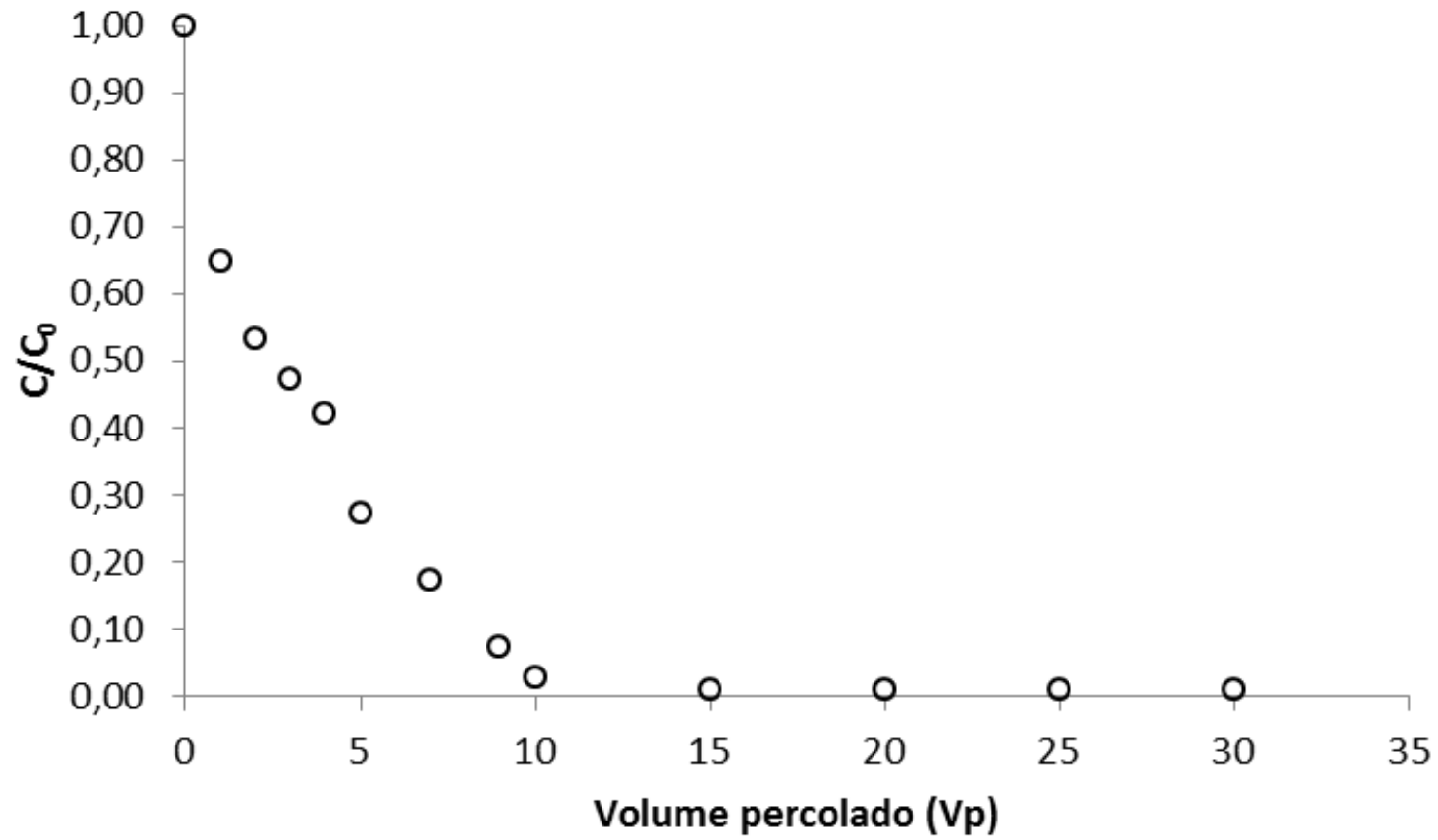
Figura 6-42. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 5

Fonte: Autor.

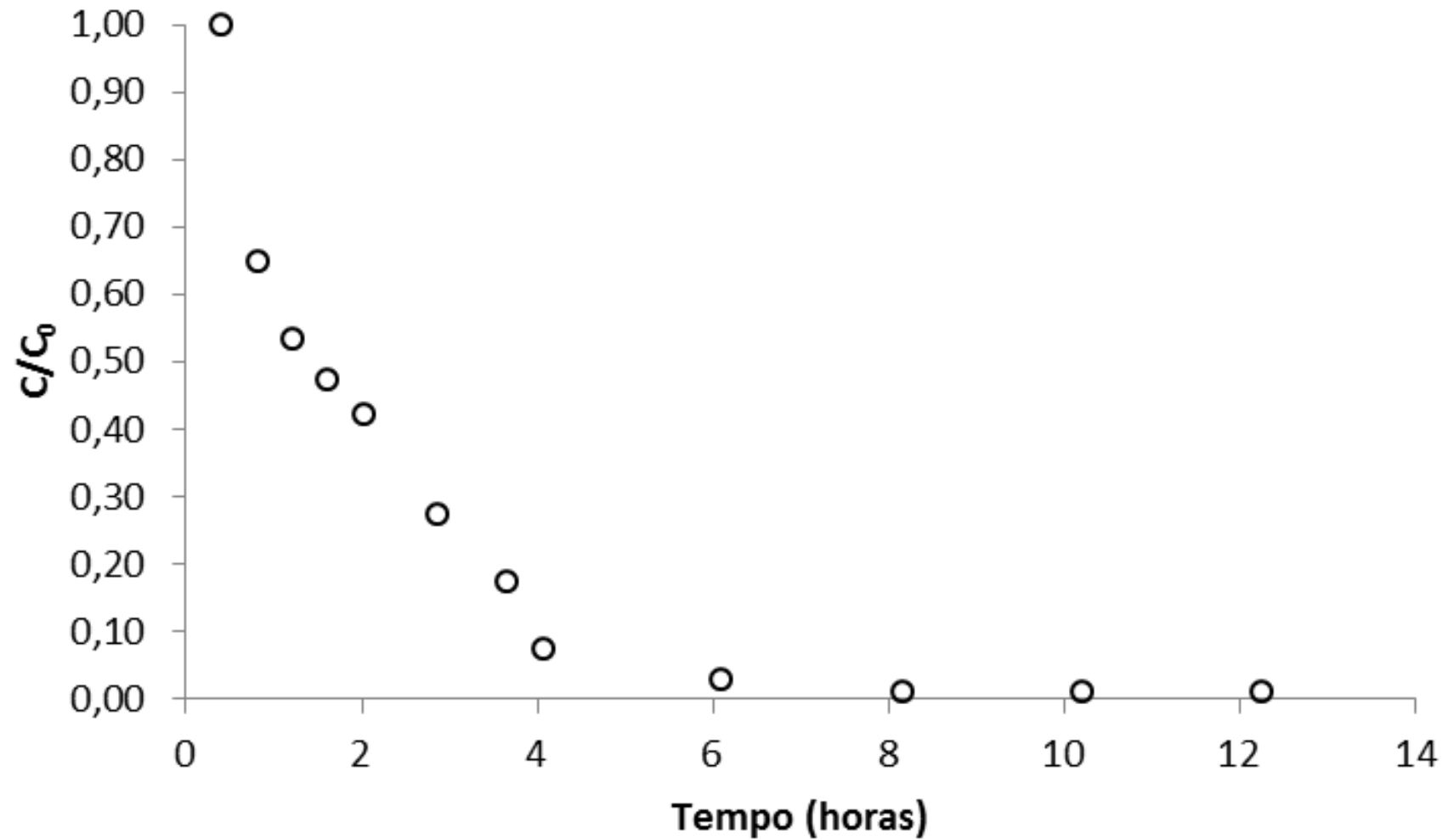
Figura 6-43. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 5



Fonte: Autor.

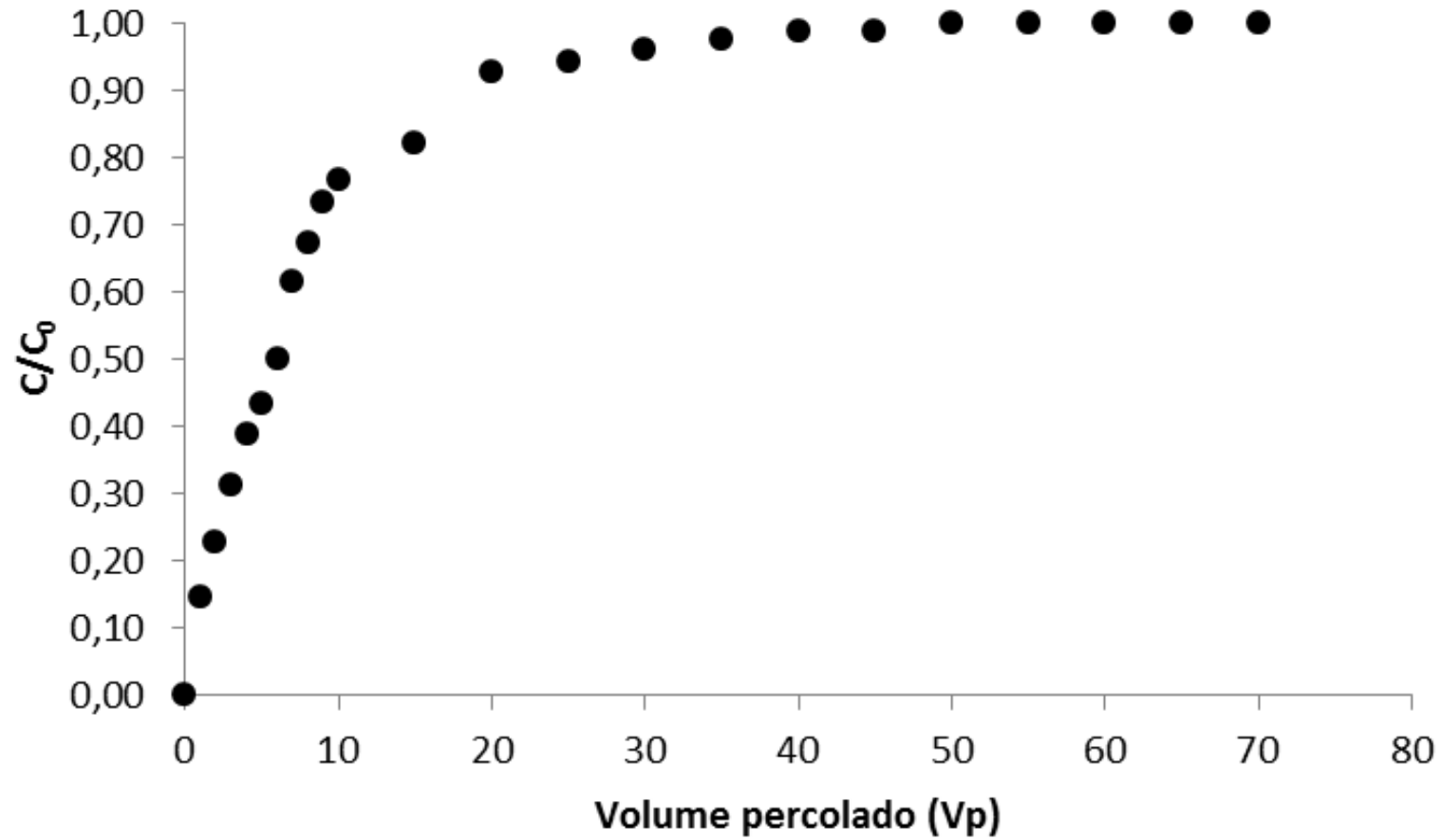
Figura 6-44. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 5

Fonte: Autor.

Figura 6-45. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 5

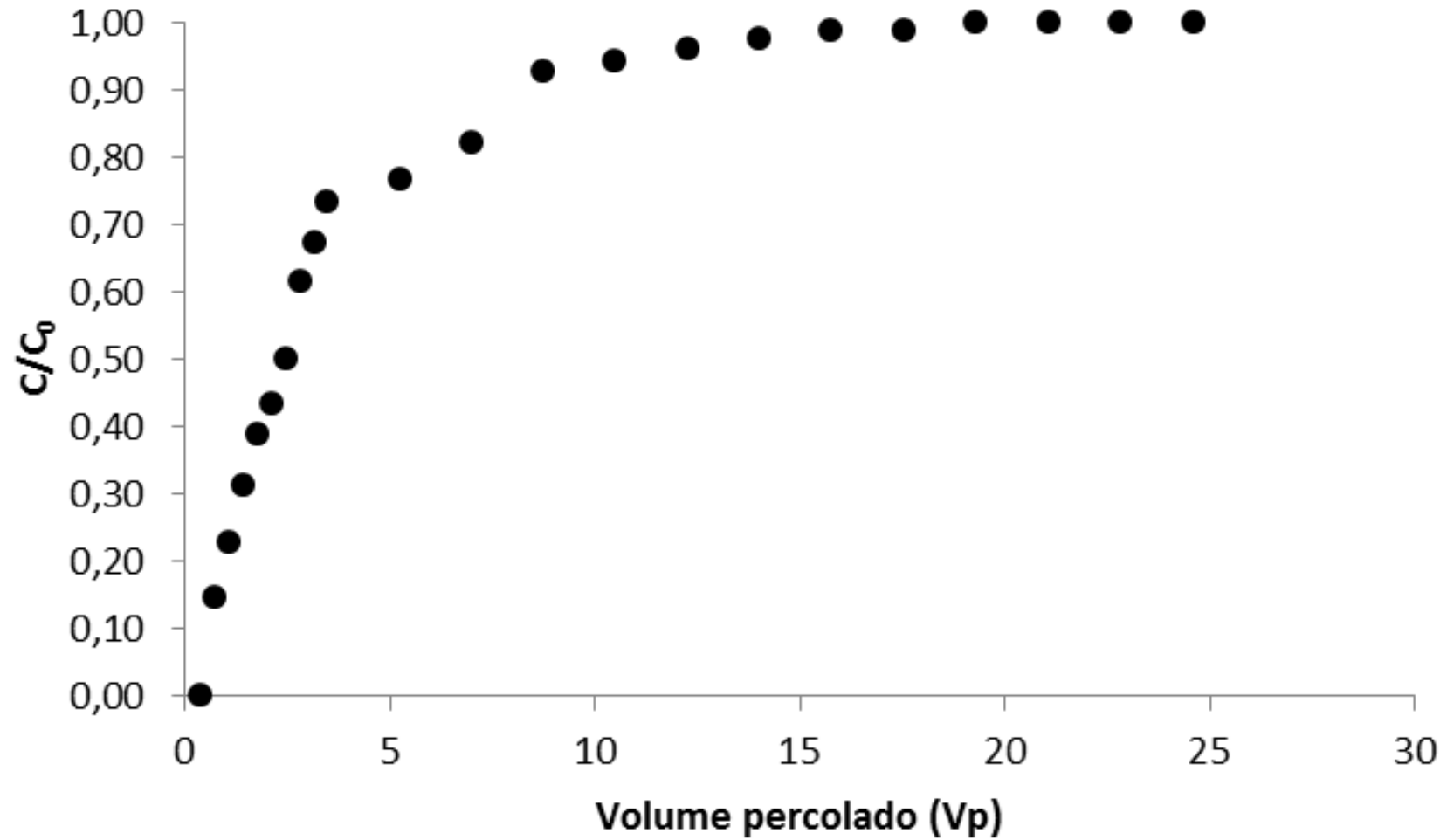
Fonte: Autor.

6.4.2.6. Ciclo 6

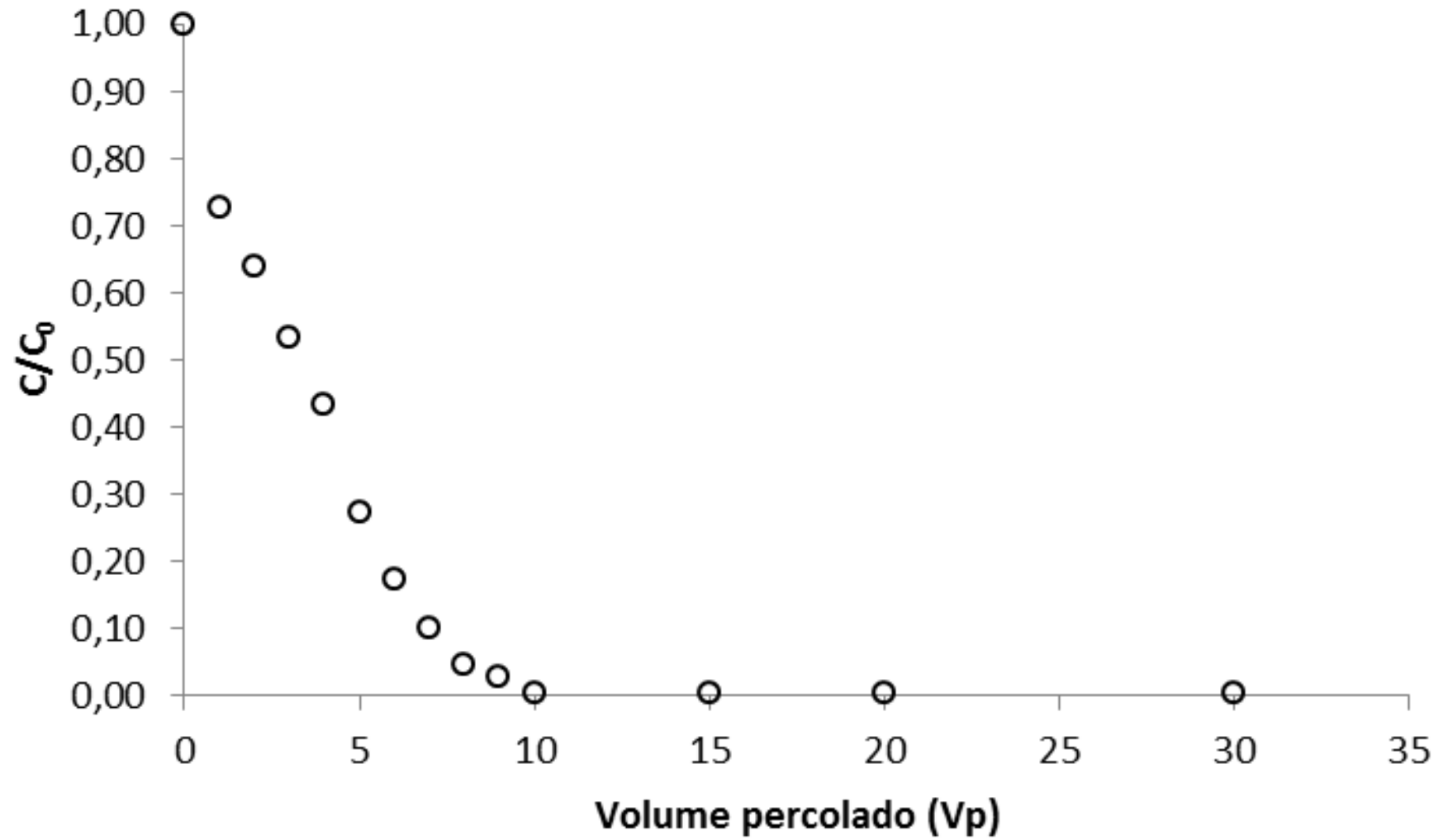
Figura 6-46. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 6

Fonte: Autor.

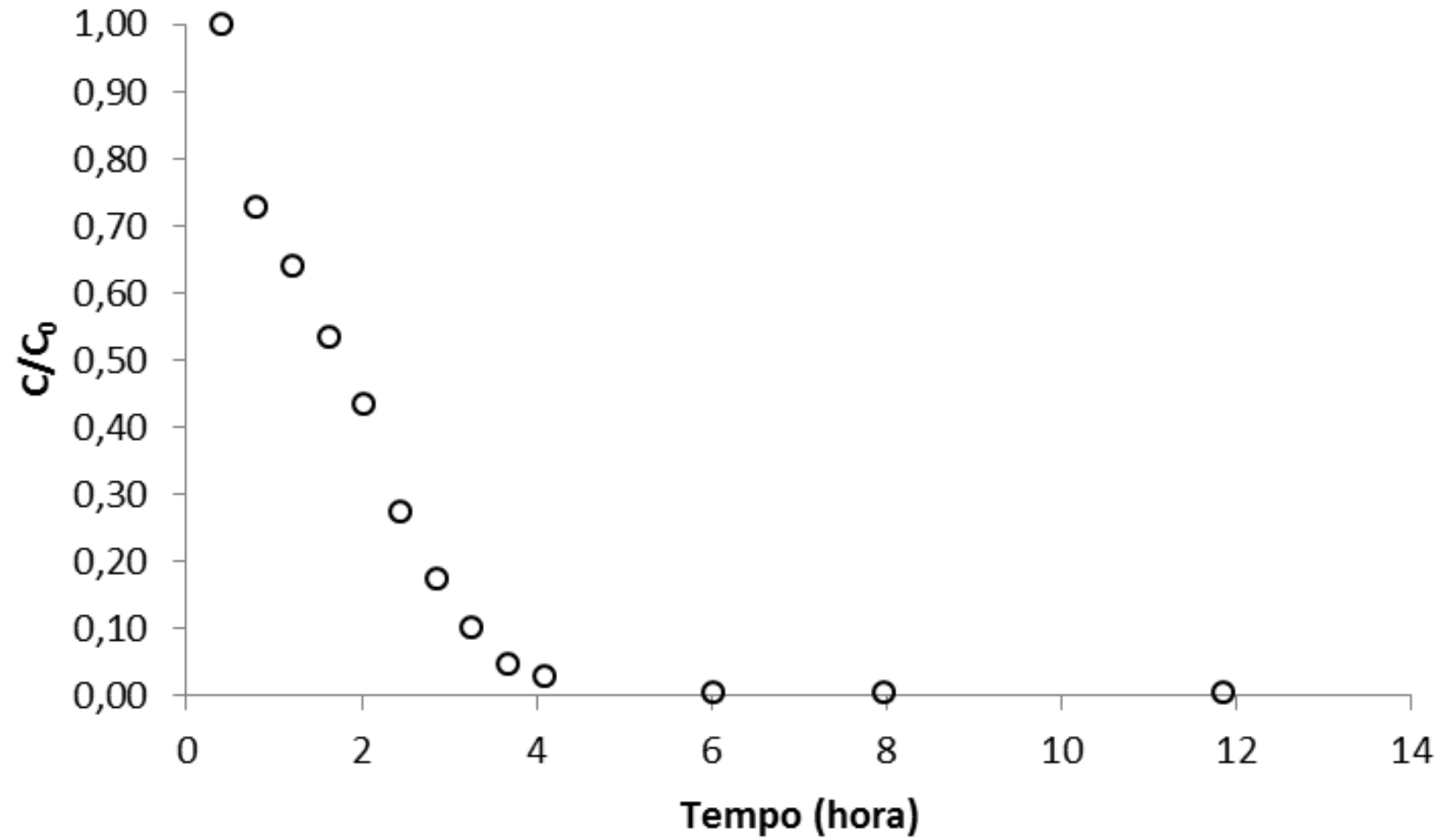
Figura 6-47. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 6



Fonte: Autor.

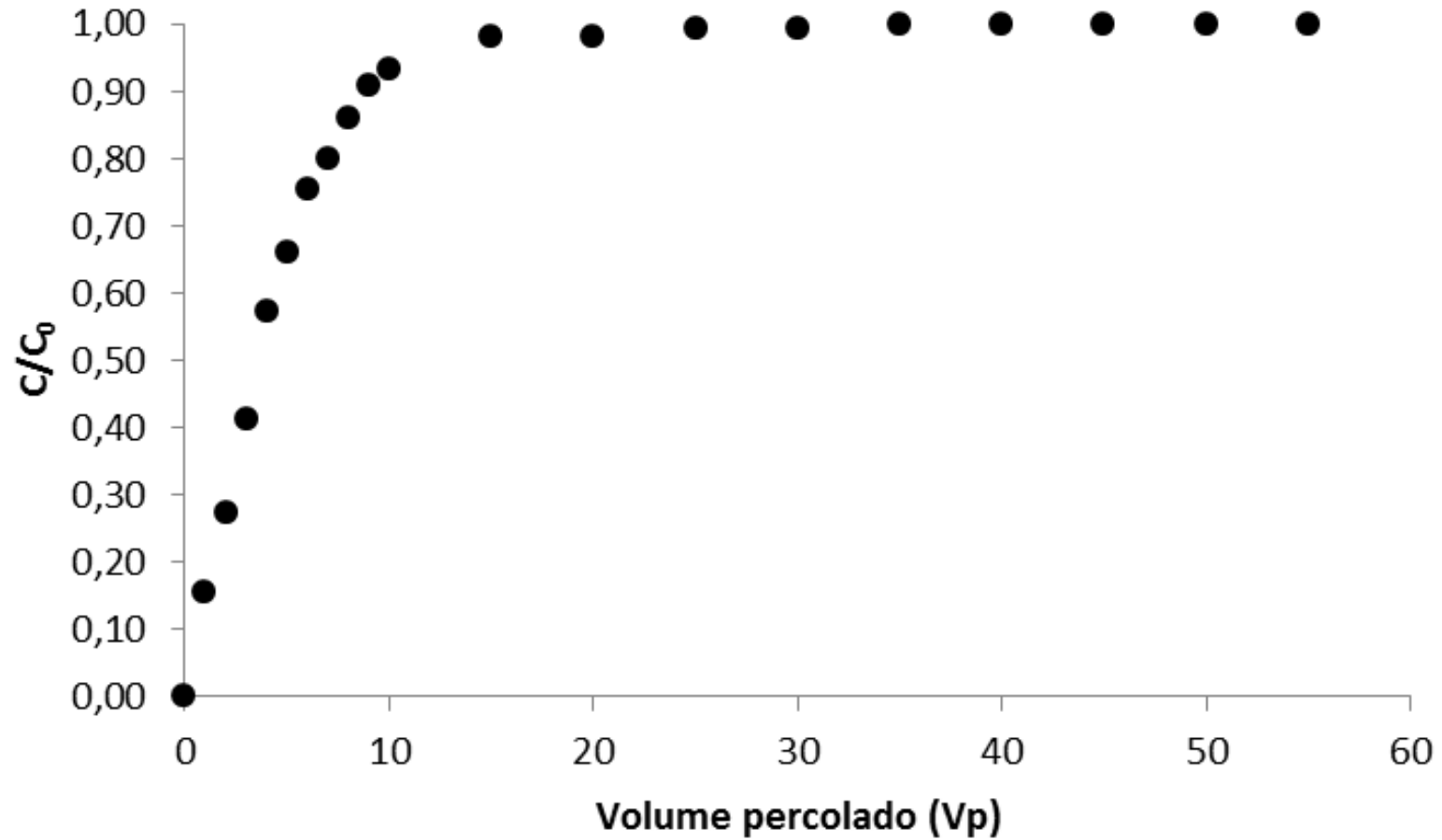
Figura 6-48. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 6

Fonte: Autor.

Figura 6-49. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 6

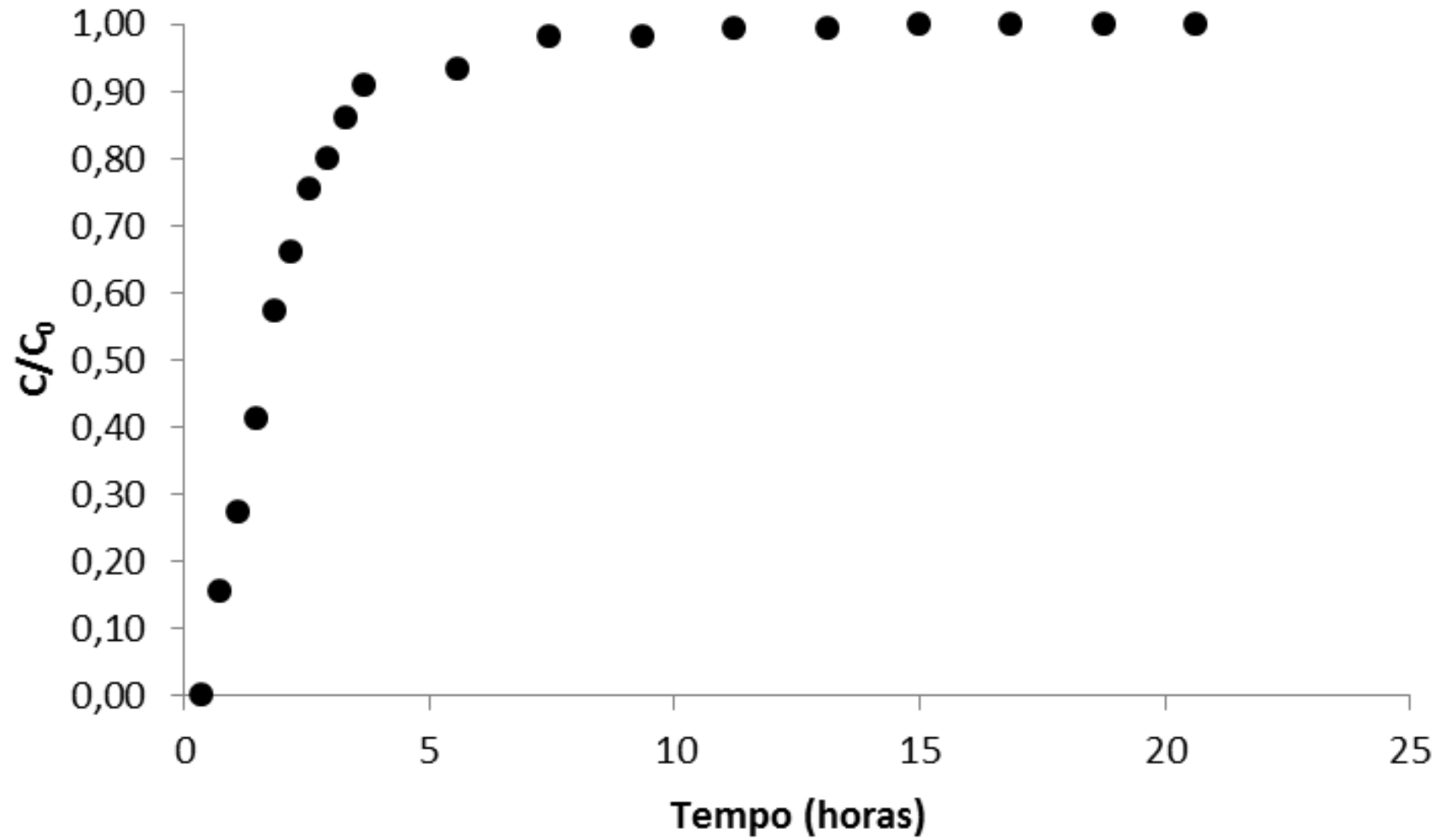
Fonte: Autor.

6.4.2.7. Ciclo 7

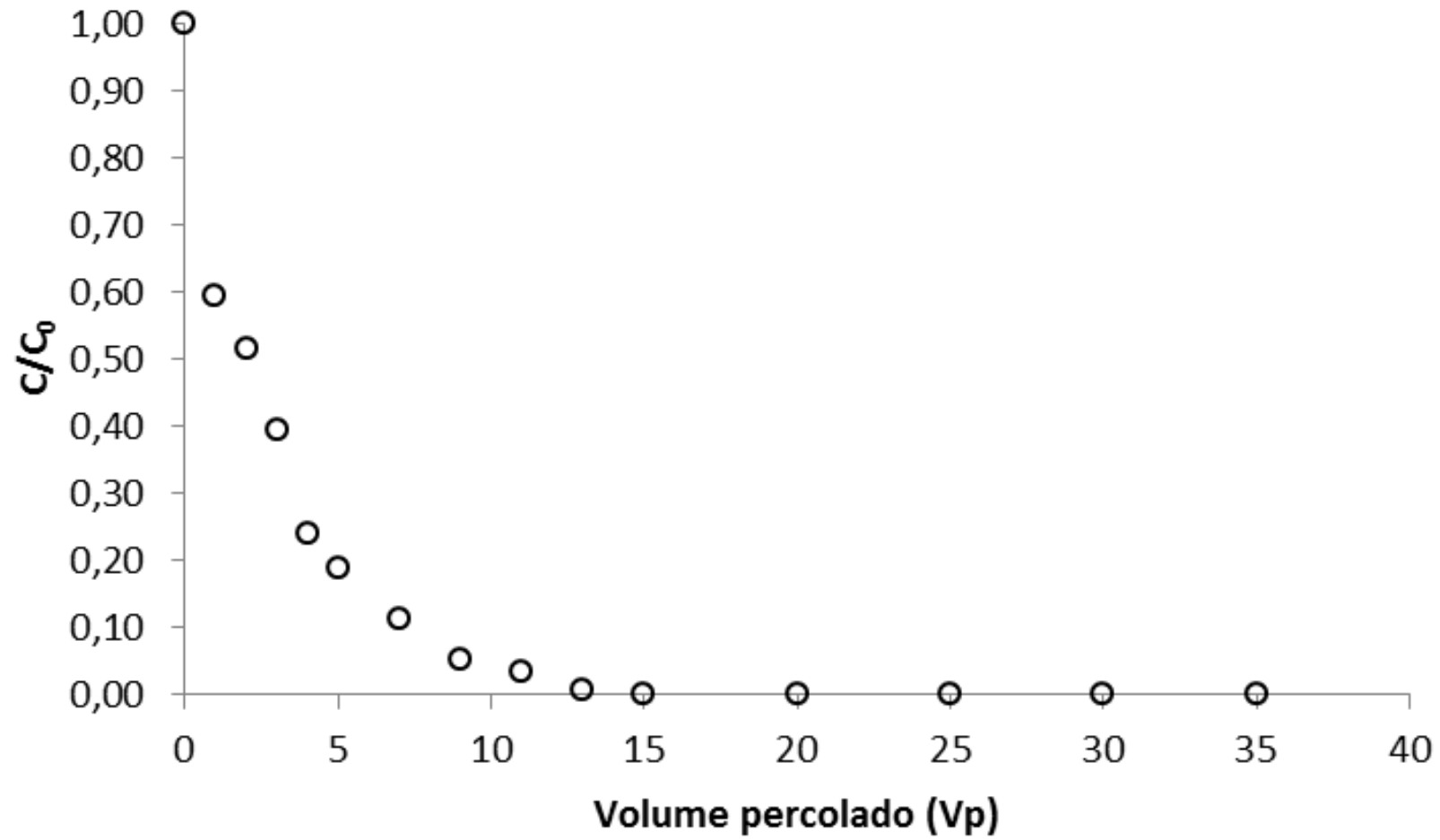
Figura 6-50. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 7

Fonte: Autor.

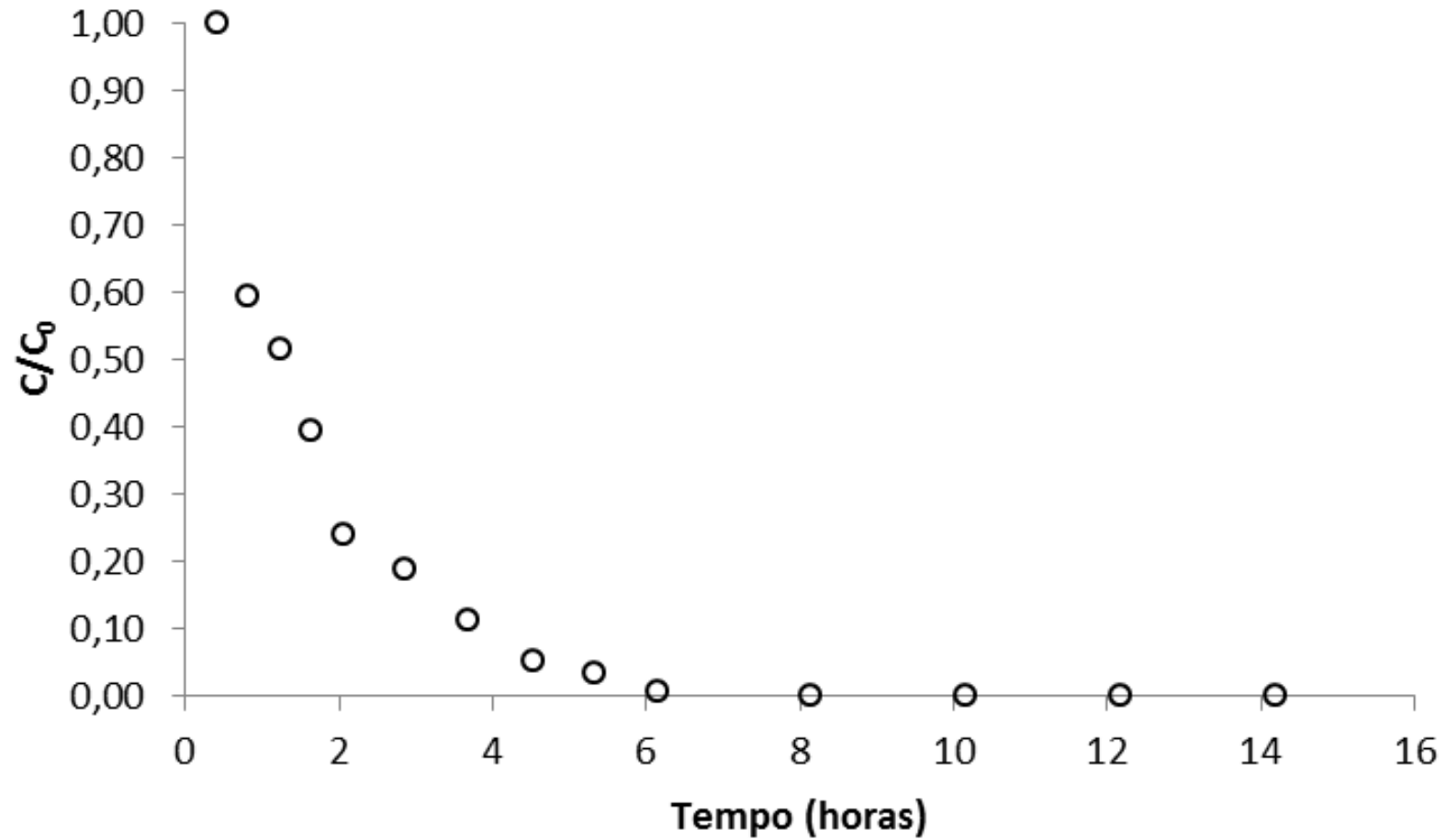
Figura 6-51. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 1500 mg/L no ciclo 7



Fonte: Autor.

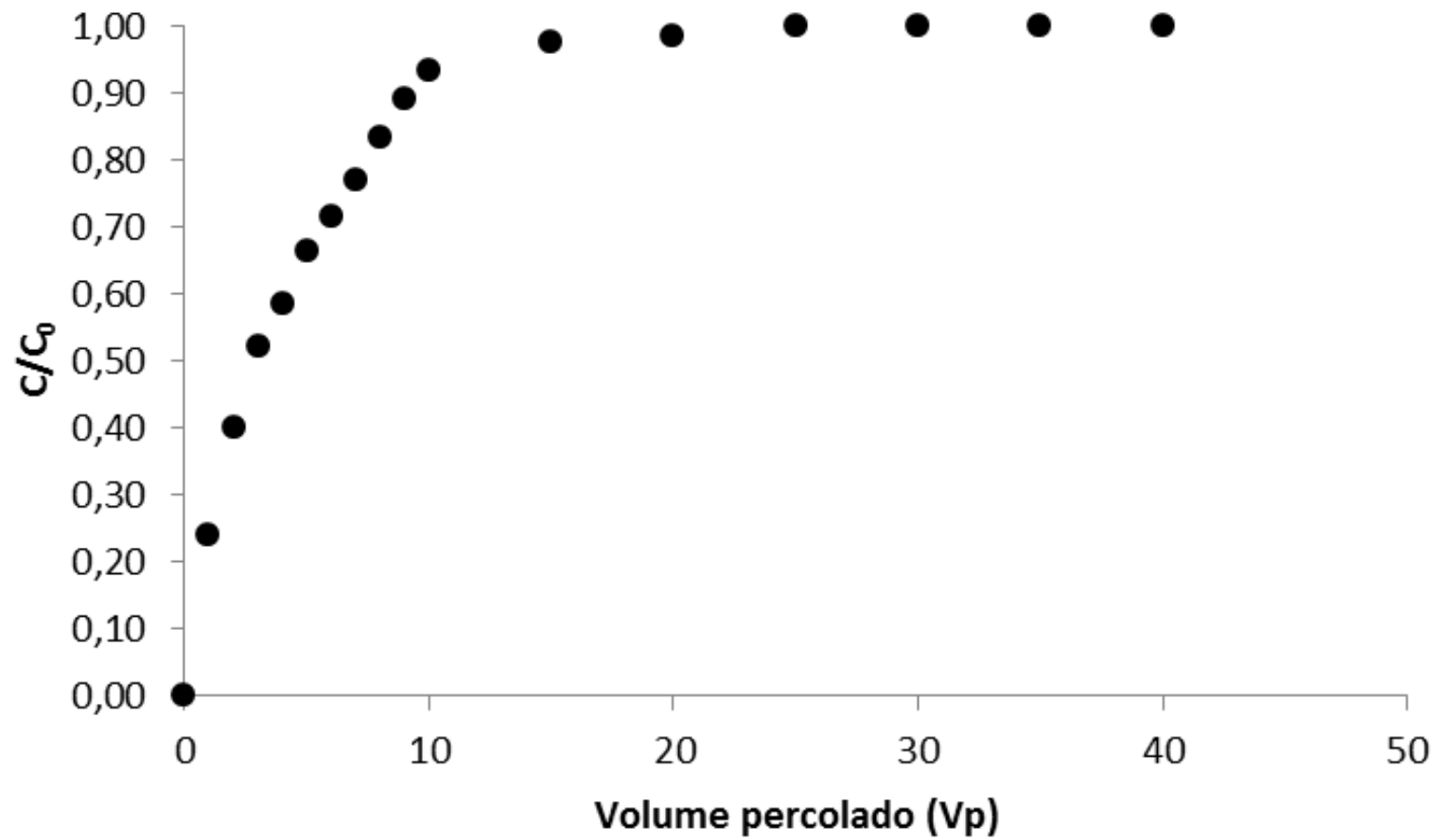
Figura 6-52. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 7

Fonte: Autor.

Figura 6-53. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 7

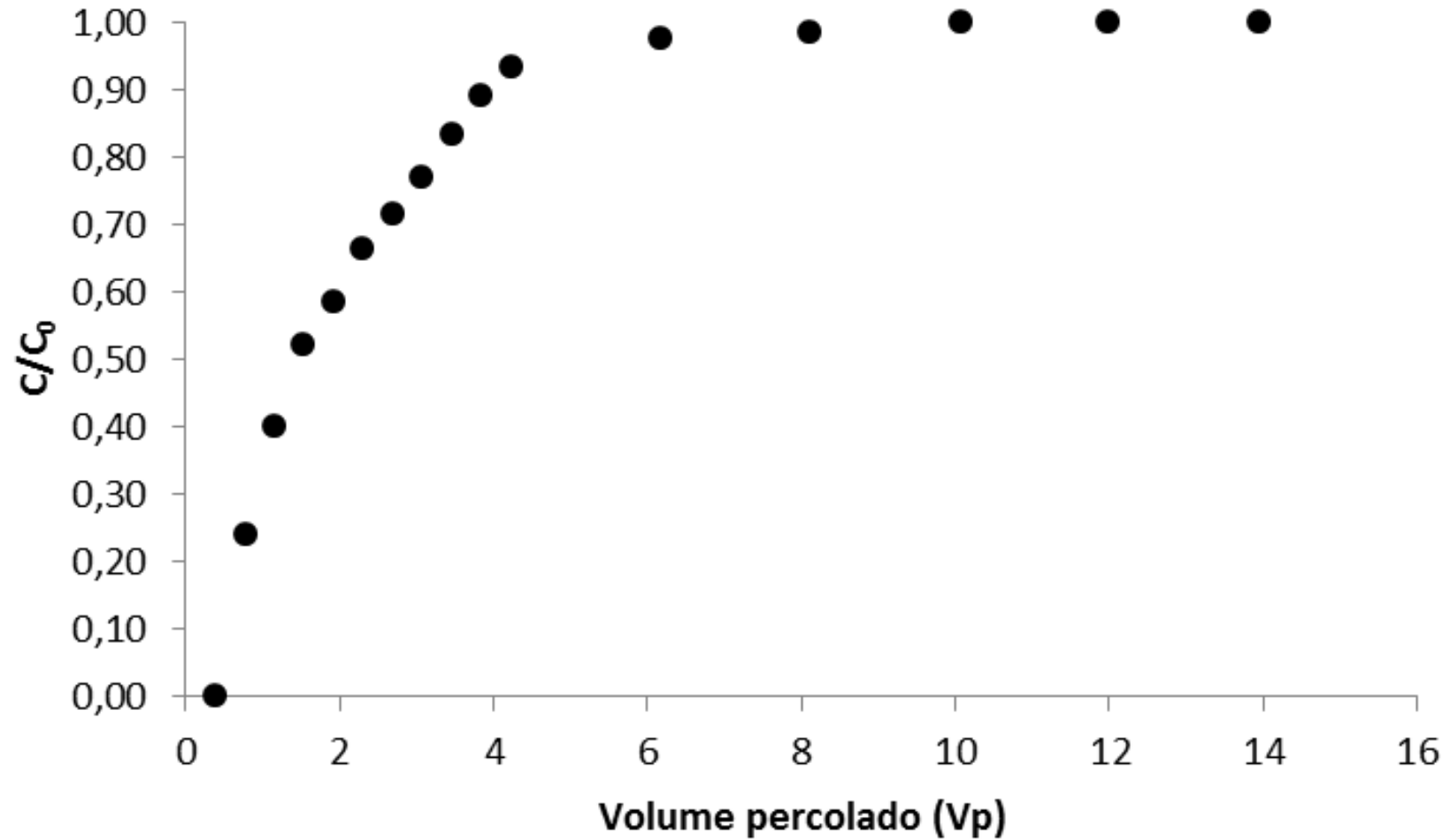
Fonte: Autor.

6.4.2.8. Ciclo 8

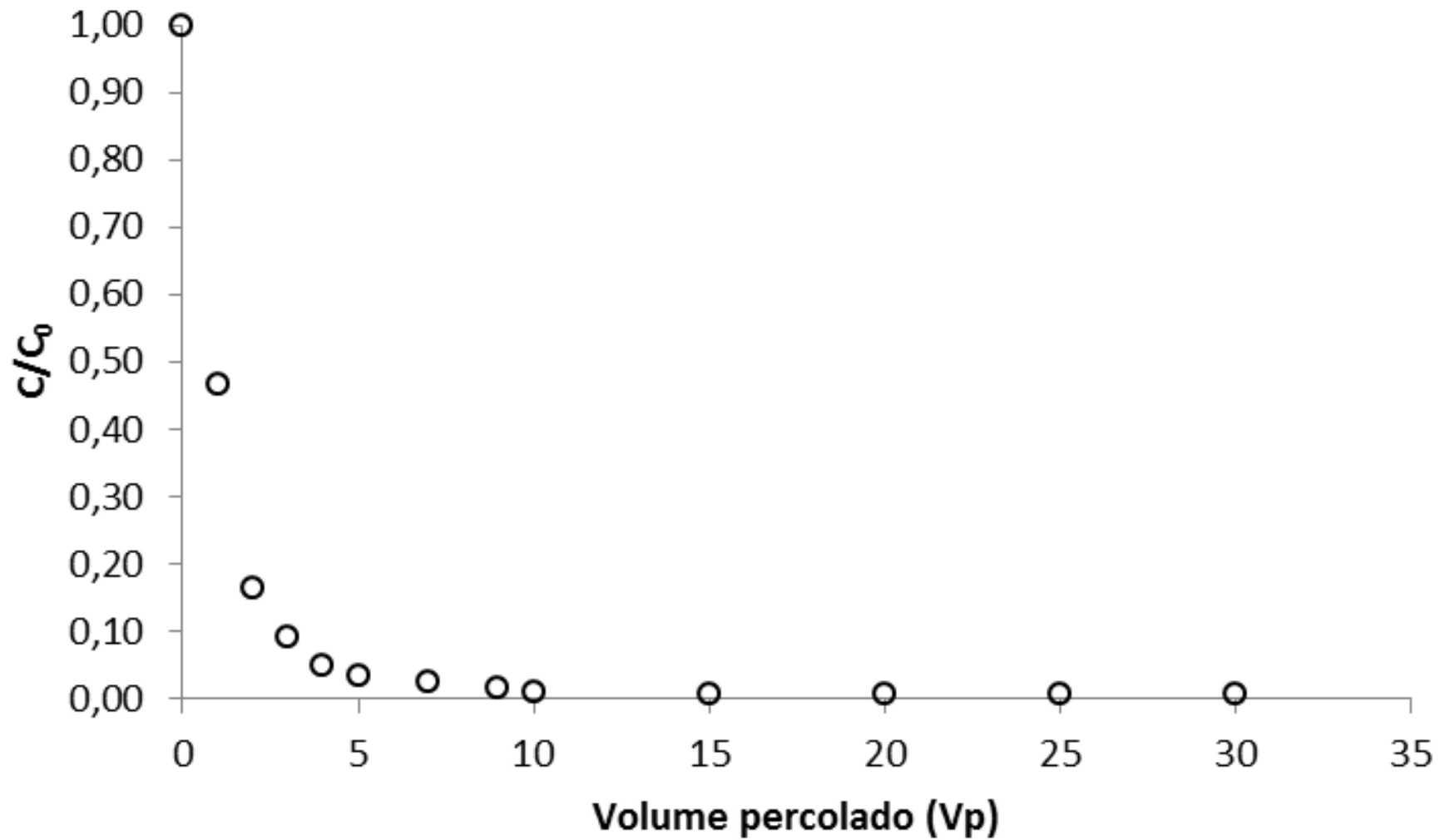
Figura 6-54. *Breakthrough curve* em função de V_p obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 3000 mg/L no ciclo 8

Fonte: Autor.

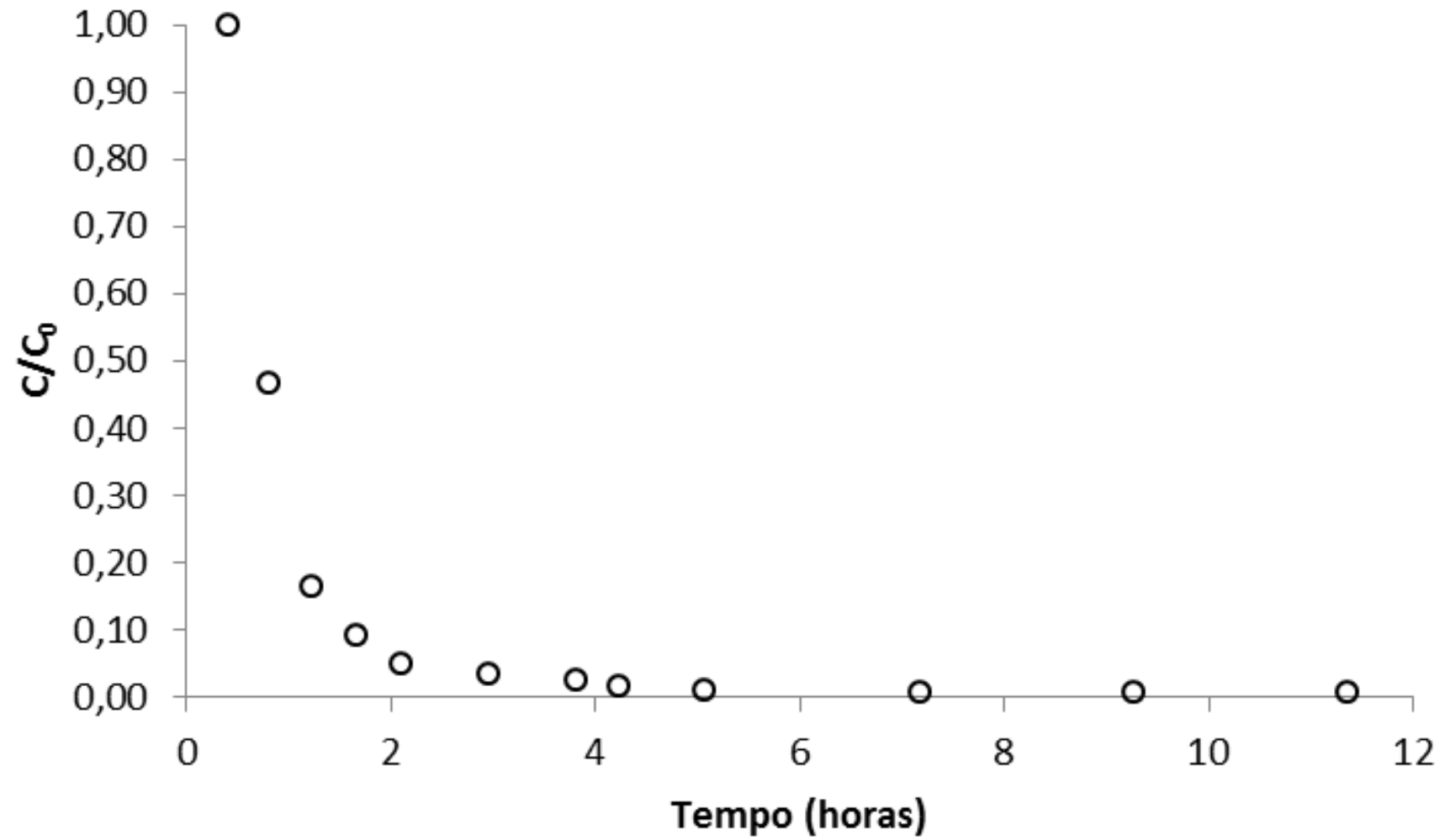
Figura 6-55. *Breakthrough curve* em função do tempo de ensaio obtida na etapa de percolação de solução de K^+ 3000 mg/L no ciclo 8



Fonte: Autor.

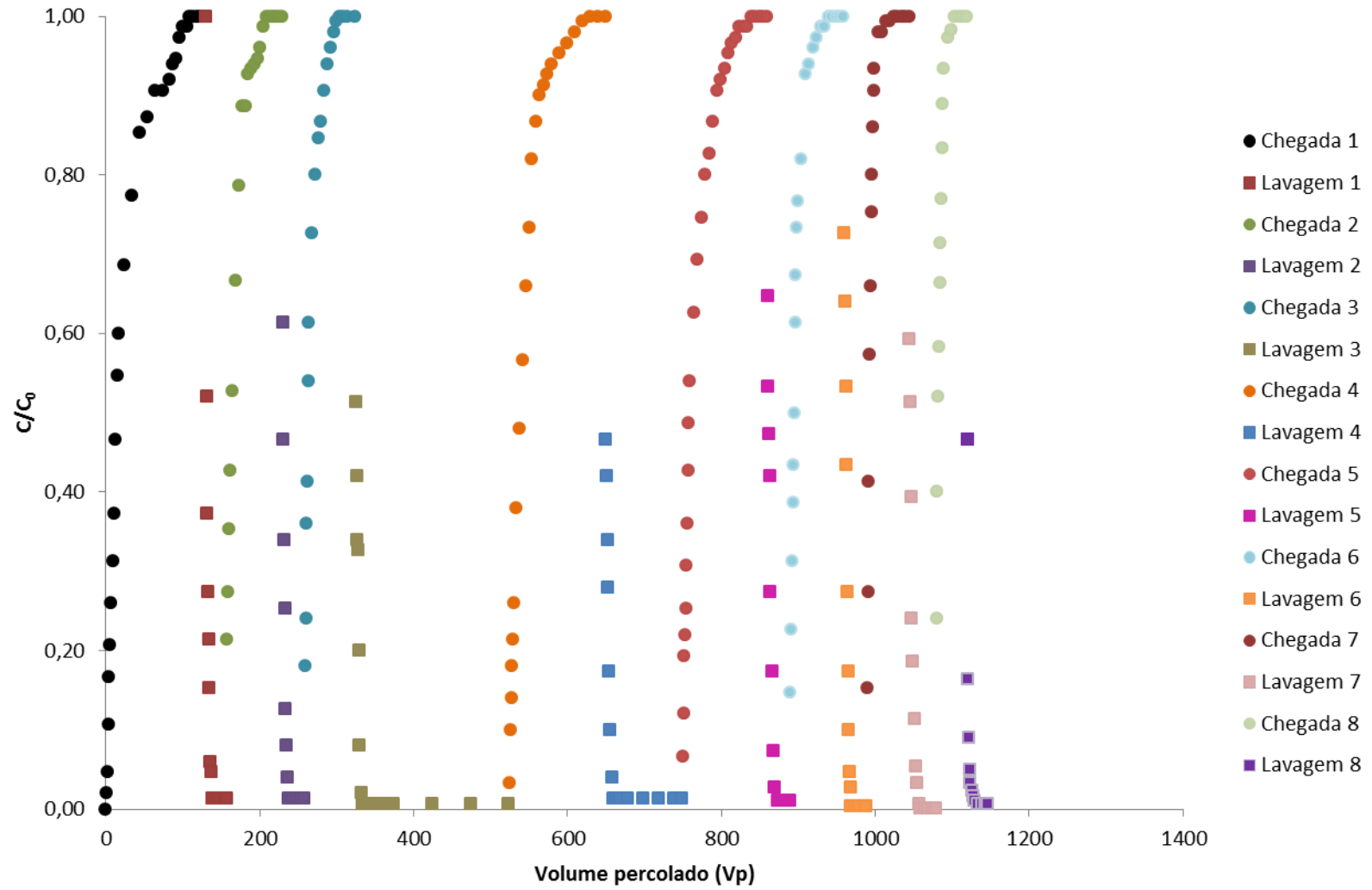
Figura 6-56. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função de V_p obtida na etapa de flushing no ciclo 8

Fonte: Autor.

Figura 6-57. Curva de concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de ensaio obtida na etapa de flushing no ciclo 8

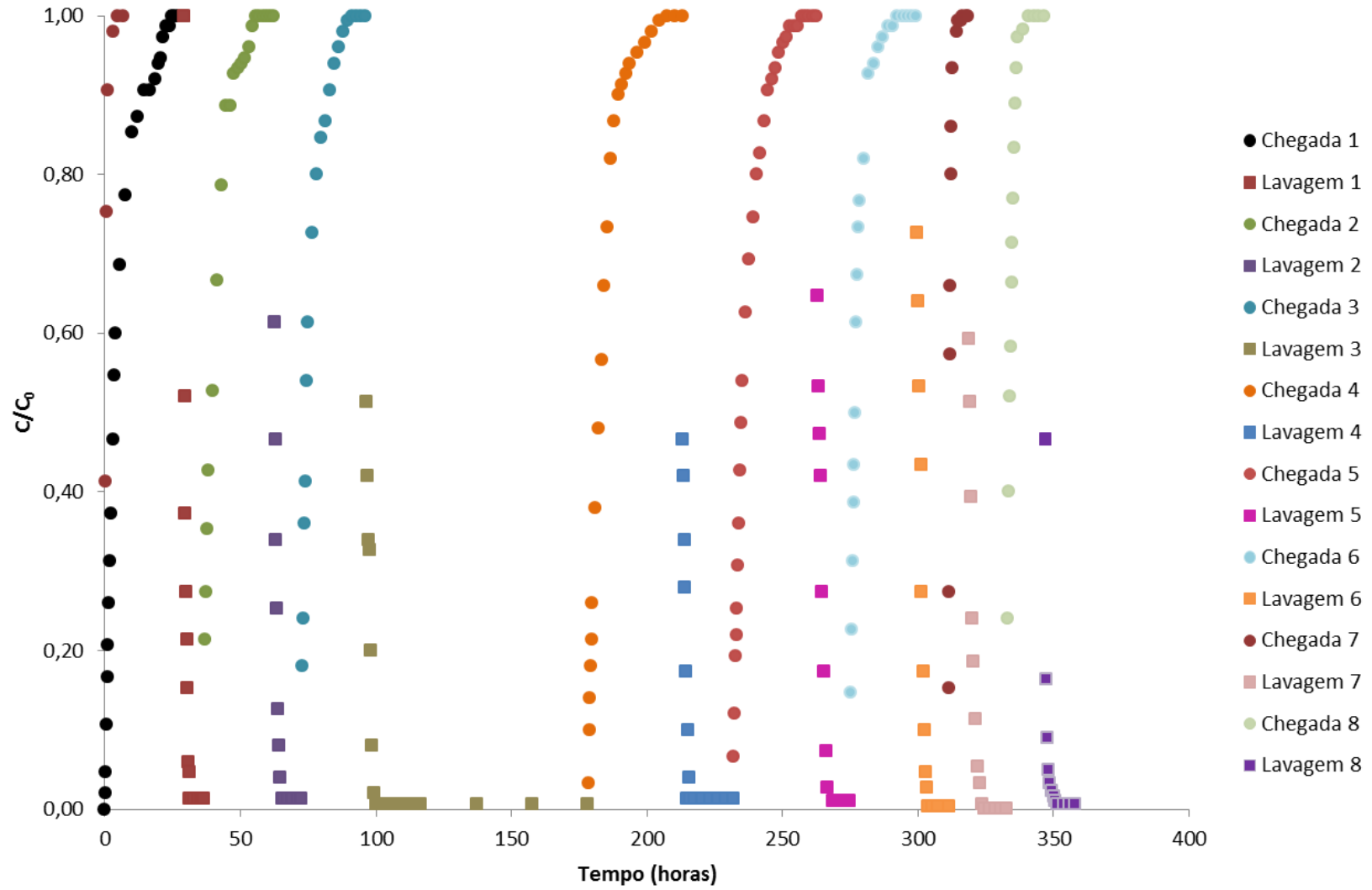
Fonte: Autor.

Figura 6-58. Breakthrough curves (C/C_0) em função de V_p em relação ao K^+ para todos os ciclos realizados na coluna 2



Fonte: Autor.

Figura 6-59. Breakthrough curves (C/C_0) em função do tempo em relação ao K^+ para todos os ciclos realizados na coluna 2



Fonte: Autor.

As *breakthrough curves* obtidas na etapa de percolação de solução contaminante possibilitam calcular a quantidade de K^+ que foi adsorvido pela zeólita clinoptilolita no ensaio de coluna. Sabe-se que existem duas maneiras para se efetuar esse cálculo:

- 1) através da integral da *breakthrough curve*,
- 2) pela soma dos trapézios existentes abaixo da *breakthrough curve*.

Em ambos os casos, obtêm-se os valores correspondentes à área abaixo da curva e conhecendo-se a área total do gráfico, determina-se a área acima da curva, que, por sua vez, corresponde à quantidade de material adsorvido no ensaio.

Para este ensaio, optou-se por calcular a quantidade de K^+ adsorvido pela zeólita clinoptilolita, por meio da soma dos trapézios abaixo da *breakthrough curve*, porquanto considerou-se esses valores mais representativos do ensaio realizado, que muitas vezes não era tão bem representado pelas curvas de tendência, o que acabaria interferindo na qualidade dos dados obtidos. Dessa forma, optou-se por esse método para aferir maior exatidão aos dados. Os resultados obtidos, bem como aqueles estimados, para cada uma das etapas realizadas estão apresentados nas Tabelas 6-10 e 6-11.

Tabela 6-10. Dados relativos às curvas obtidas pela passagem de solução contaminante de K⁺ em zeólita clinoptilolita em cada ciclo realizado

Ciclo	C ₀ (mg/L)	Breakthrough Curve						
		Volume percolados (Vp)	Área abaixo da curva	Área total	Área acima da curva (Rd)	Área acima da curva (mg)	Potássio adsorvido total (mg)	CTC total ocupada (%)
1	1500	129	105,60	129	23,40	22252	22252	27,14
2	1500	72	61,69	72	10,31	9804	29773	36,31
3	1500	64	55,50	64	8,50	8083	35289	43,04
4	1500	125	105,30	125	19,70	18733	50504	61,59
5	1500	110	92,43	110	17,57	16708	63693	77,68
6	1500	70	61,80	70	8,20	7798	67972	82,90
7	1500	55	50,40	55	4,60	4374	69018	84,18
8	3000	40	35,70	40	4,30	8178	74343	90,67

Fonte: Autor.

Tabela 6-11. Dados relativos à concentração de K⁺ na etapa de flushing referentes a cada ciclo realizado

Ciclo	C ₀ (mg/L)	Flushing					
		Volume percolados (Vp)	Área abaixo da curva	Potássio lavado (mg)	Potássio total adsorvido ao final do ciclo (mg)	CTC ao final do ciclo (%)	Eficiência de lavagem (%)
1	1500	28	2,4	2282,22	19969,43	24,35	11,43
2	1500	29	2,7	2567,50	27205,96	33,18	9,44
3	1500	200	3,7	3518,42	31770,40	38,75	11,07
4	1500	100	3,7	3518,42	46985,20	57,30	7,49
5	1500	30	3,7	3518,42	60174,53	73,39	5,85
6	1500	30	3,5	3328,24	64643,88	78,84	5,15
7	1500	35	3	2852,78	66165,36	80,70	4,31
8	3000	30	1,5	2852,78	71490,54	87,19	3,99

Fonte: Autor.

A partir das curvas apresentadas, observa-se que no primeiro ciclo foram necessários mais de 100 Vv percolados para que a concentração do efluente em relação a K^+ fosse igual à do influente, $C=C_0$. Por outro lado, quando se observa a curva traçada em função de C/C_0 versus tempo de ensaio, conclui-se que foram necessárias apenas 29 horas de ensaio para que essa condição fosse atingida.

Tal fato é explicado pelo valor da condutividade hidráulica saturada da coluna, que está em torno de $3,06 \times 10^{-5}$ m/s. Este valor de K possibilita que o fluxo de solução contaminante no corpo prova ocorra de forma rápida, passando diversos Vv em um tempo relativamente pequeno. Porém, mesmo nessas condições, o percentual de C/C_0 mostrou resultados positivos em relação ao processo de adsorção da zeólita clinoptilolita pelo K^+ .

Vale ainda mencionar, que valores de K na faixa de 10^{-3} m/s, são característicos de areias médias, material que perfaz grande parte do subsolo brasileiro. Além do mais, valores de K mais baixos resultariam em longo tempo de ensaio, podendo não permitir a realização de todos os ensaios requeridos a tempo do mestrado, já que é um período relativamente curto. Lins (2008) é um exemplo deste tipo de situação, que ao utilizar valores de K em torno de 10^{-6} m/s, levou cerca de 160 horas para a obtenção de $C/C_0=0,7$ em uma única curva de chegada.

A partir da análise das formas das curvas obtidas, conclui-se que, inicialmente, o processo de adsorção ocorreu de forma mais rápida, ou seja, a presença de K^+ no efluente foi constatada logo nos Vv iniciais, atingindo $C/C_0=0,5$ ainda nos primeiros 15 Vv percolados. Entretanto, passado esse contato inicial entre solução e zeólita, a adsorção passou a se desenvolver de forma mais lenta, sendo necessários 109 Vv percolados para que a concentração do efluente fosse a mesma do influente, $C/C_0=1$.

Shah, Tailor e Shah (2012) relatam que o processo de adsorção tende a ocorrer mais rapidamente nos volumes de vazios iniciais da passagem de solução contaminante visto a grande quantidade de sítios disponíveis e ao elevado gradiente de concentração da solução contaminante. Depois de um tempo, os sítios remanescentes na superfície dos sólidos são de difícil acesso e enfrentam problemas a serem ocupados pelos íons em solução devido à existência de forças repulsivas entre as moléculas do soluto na superfície do sólido e os íons na solução. Além disso, o processo aproxima-se da fase de equilíbrio, desenvolvendo-se lentamente.

Um fato que merece atenção é que apesar da concentração relativa ser igual a 1, ou seja, $C/C_0=1$, a quantidade de material adsorvido no interior da coluna é inferior à capacidade de troca catiônica (CTC) apresentada pelo material, ou seja, nem todas as cavidades

disponíveis para troca na estrutura zeolítica foram totalmente ocupadas pelos íons de K^+ , mesmo que a concentração do influente apresente valor semelhante à do efluente.

Muitos fatores podem estar ligados a esta ocorrência, dentre eles interferências advindas das variáveis físico-químicas, da natureza do elemento químico, as dimensões e forma dos canais disponíveis na estrutura da zeólita, e principalmente, a relação exercida entre a zeólita e o K^+ . Presume-se também que o tempo de contato exerce grande influência nesse fato, pois devido alta permeabilidade da coluna, o tempo de contato entre zeólita e contaminante torna-se relativamente curto não sendo o suficiente para que reações de adsorção mais complexas ocorram.

Aharoni e Sparks (1991) relatam em seus estudos que as reações de adsorção incluem processos químicos que envolvem a formação ou ruptura de ligações químicas, acompanhadas de processos de transporte, como o deslocamento de solutos e adsorventes entre as fases líquida e sólida e na interface. Para esses autores, em reações do tipo adsorção-dessorção, comumente exercidas pela zeólita, um soluto originalmente na fase líquida liga-se a superfície sólida, ou vice-versa, o adsorvente ligado a superfície torna-se um soluto na solução.

No geral, o processo de adsorção nesse tipo de material compreende seis fases distintas, sendo elas: 1) transporte de solutos na solução do solo; 2) transporte através do filme que envolve a interface sólido-líquido; 3) transporte de solutos para os microporos; 4) difusão do soluto na superfície do sólido; 5) difusão de solutos em microporos obstruídos, 6) difusão na partícula sólida (AHARONI; SPARKS, 1991).

Portanto, infere-se que a velocidade do fluxo da solução contaminante, e conseqüentemente, o tempo de contato entre zeólita e íons K^+ , não permite a ocorrência de todos os processos ligados às reações de adsorção, os quais seriam necessários para ocupação da CTC total do material. Dessa maneira, os valores de concentração do efluente se igualam aos do influente, mesmo sem que ocorra ocupação total dos canais disponíveis para troca, visto que aqueles de acesso mais difícil necessitariam de maior tempo e ocorrência de mais reações para serem ocupados.

Essa mesma ocorrência foi registrada por Correia et al. (2010) que ao realizarem ensaio de capacidade de adsorção com dois tipos de zeólita (Zeopura, proveniente de Cuba e Zeobasalto com origem no município de Urupema/SC) relataram que a quantidade máxima de Zn^{2+} removido da solução aquosa foi inferior a capacidade máxima de adsorção das zeólitas em análise. Esses autores relacionaram tal ocorrência ao tipo de interação exercido entre os

íons em solução e a superfície das partículas, além das condições específicas de temperatura, força iônica, pH, CTC e das características da espécie química envolvida, que definem a quantidade de cátions que pode ser adsorvido por troca de íons na solução pela fase sólida.

Kitsopoulos (1999) sugere que a saturação completa de zeólita utilizando solução de NH_4OAc ocorre em 12 dias. Tal período é totalmente inviável ao tratar-se de barreiras reativas permeáveis, pois, para isso, a pluma contaminada teria que permanecer por um longo período de tempo em contato com o material sólido. Dessa maneira, infere-se que o tempo de residência do contaminante em contato com a zeólita dentro da coluna não foi suficiente para que ocorresse a saturação completa desse material, por outro lado, refere-se a um tempo de residência viável em um sistema de BRP.

Com o objetivo de analisar qual o comportamento exibido pela zeólita clinoptilolita depois de atingida a condição de $C/C_0=1$, o ensaio teve continuidade por mais 20 V_v . Este período serviu para observar a formação de elementos químicos adicionais ou até mesmo outros tipos de reações químicas, como a dessorção.

Neste estudo, nenhuma alteração significativa foi apresentada neste período. A zeólita em análise manteve a condição de $C/C_0=1$ pelos 20 V_v finais percolados, mantendo inclusive, a relação $C/C_0=1$, mesmo sem ter alcançado a saturação completa do material, conforme foi explicado. A partir disso, pode-se inferir que não houve a formação de elementos adicionais e/ou ocorrência do processo de dessorção na interação entre zeólita clinoptilolita e íons de K^+ .

Nas curvas apresentadas referentes ao flushing, verifica-se que após o primeiro volume de vazios percolado percebe-se de imediato uma grande diminuição da concentração de íons K^+ no efluente analisado. No ciclo 1, a concentração de K^+ que inicialmente correspondia a 1500 mg/L foi estimada em 780 mg/L ainda neste primeiro momento. Nas coletas posteriores a concentração continuou a diminuir, chegando em 20 mg/L no décimo volume de poros percolados e mantendo-se até os 30 V_v , quando o ensaio foi finalizado.

Seguindo o mesmo procedimento realizado nas curvas de chegada de contaminante, durante o flushing prosseguiu-se com a percolação de água no corpo de prova por mais 20 V_v , com o intuito de analisar a formação de elementos adicionais e/ou ocorrência de outros processos químicos. Como constatado na passagem de solução contaminante, a zeólita clinoptilolita avaliada não apresentou nenhum comportamento diferente após entrar em equilíbrio com a solução passante.

Como já mencionado, no primeiro ciclo foi necessária a percolação de mais de 100 V_v para que $C/C_0=1$. Porém, esta mesma afirmação não é válida para todos os ciclos. Pelo contrário, os ciclos subsequentes tiveram duração cada vez menor, ou seja, a concentração do efluente se igualava a do influente com menos V_v percolados. Ao analisar os dados, concluiu-se que tal fato está diretamente ligado à quantidade de V_v percolados com água destilada, ou seja, a quantidade de água que passa na coluna no processo de flushing.

Chegou-se nessa conclusão após observar que quando submetida a um processo de flushing de pouca duração, e, conseqüentemente, menos V_v e quantidade de água destilada percolada no interior da coluna. Mesmo apresentando valores de concentrações de K^+ baixos, nas coletas do flushing, a coluna a ser submetida a passagem de solução contaminante novamente, apresenta uma capacidade de adsorção bem menor do que a anterior.

Para comprovar essa afirmativa, alguns ciclos (ciclo 4 e 5) foram realizados após longo processo de flushing, ou seja, após percolação de grande quantidade de água, e, conseqüentemente, maior tempo de contato entre zeólita e água destilada. Após esses ciclos, observou-se que a capacidade de adsorção da zeólita foi bem maior, quando comparado com aqueles realizados após curto processo de flushing. Acredita-se que são muitas as variáveis que influenciam para esse fato, dentre elas, a que mais parece ser determinante para isso é que quando realizado em curto período de tempo (o que entende-se também, poucos V_v percolados e percolação de menor quantidade de água) o processo de flushing é capaz de realizar a lavagem apenas daqueles íons que estão ligados à estrutura por ligações químicas fracas, como que se ocorresse apenas uma lavagem da superfície externa do mineral. Por outro lado, quando submetida a um longo período de flushing o processo de lavagem que ocorre na coluna é muito mais intenso, ocorrendo tanto na área externa quanto interna, liberando maior quantidade de canais disponíveis para as próximas reações de adsorção.

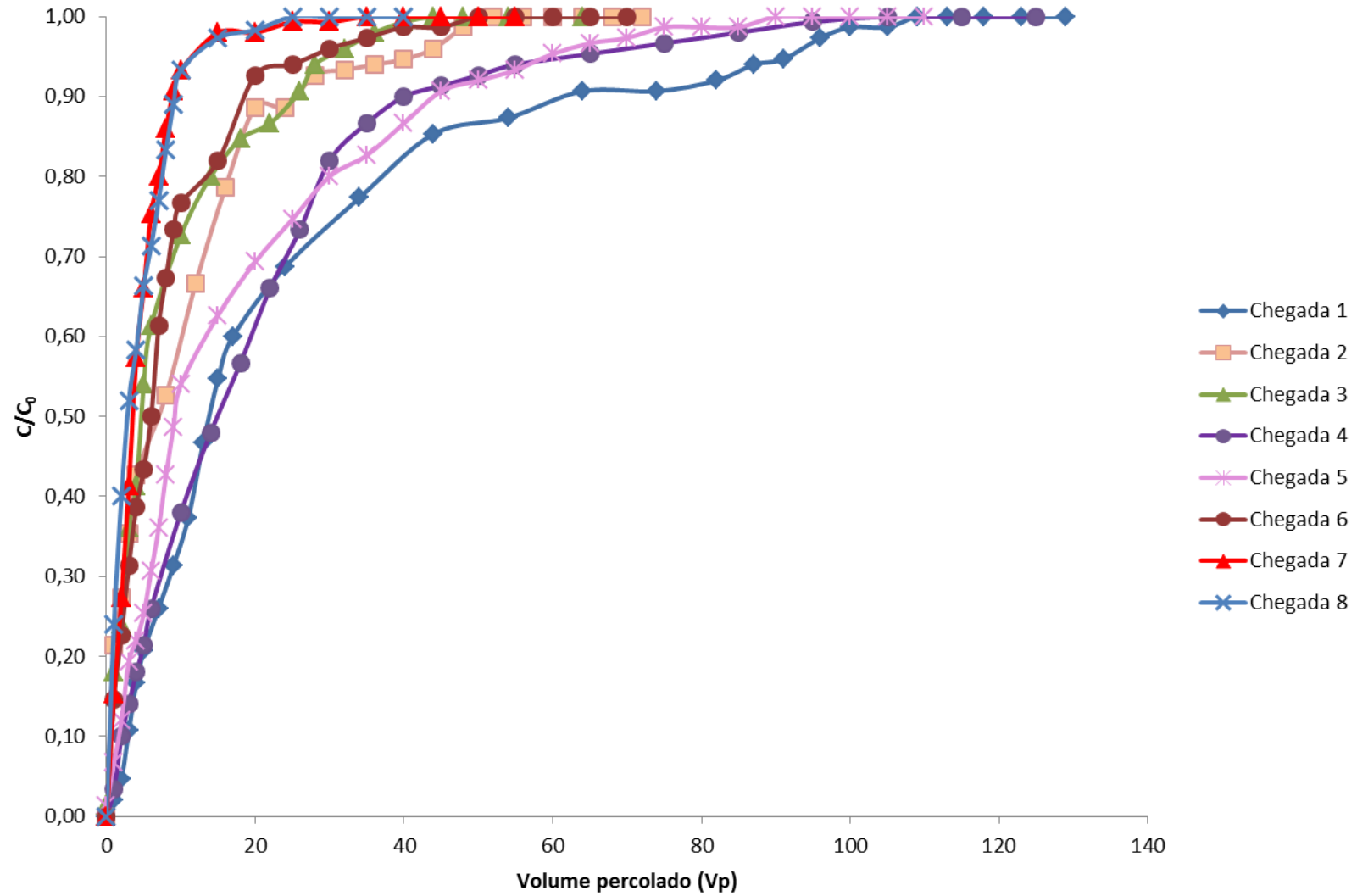
Duas hipóteses são inferidas a partir do contexto visualizado: 1) quando submetida a ciclos sucessivos a estrutura da zeólita vai sendo ocupada por íons, restando cada vez menos canais disponíveis para as próximas reações de adsorção; 2) a duração do processo de flushing influencia diretamente na quantidade de material adsorvido no ciclo subsequente, ou seja, quanto maior for o período de flushing, maior será a quantidade de material que será adsorvido na próxima percolação de solução contaminante.

A respeito das formas das curvas obtidas, conclui-se que as curvas iniciais, representativas da percolação de solução contaminante, apresentam formas bem semelhantes entre si, demonstrando a ocorrência de um processo de adsorção inicial rápido, e logo após,

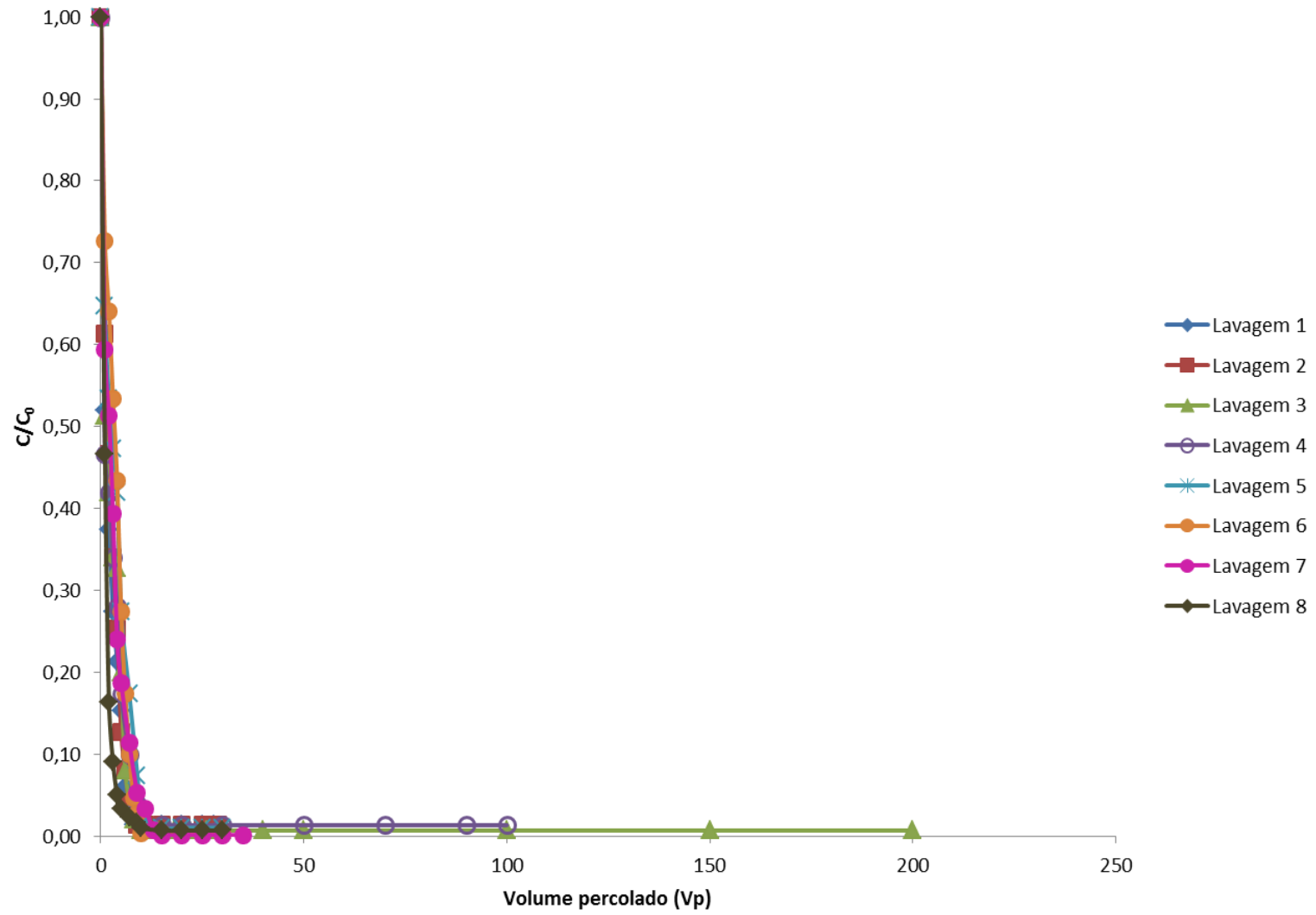
reações de adsorção contínuas, porém mais lenta, ao longo de todo o ensaio. Todavia, com o passar dos ciclos essas curvas vão modificando sua forma progressivamente (Figura 6-60), o que se torna bastante visível nas curvas referentes aos ciclos 7 e 8. Nestes ciclos obtiveram-se curvas em que a fase de adsorção inicial mostrou-se próxima a um processo linear, indicando que com o passar dos ciclos o processo de adsorção foi desenvolvendo-se de forma menos eficaz. Acrescenta-se ainda a esse fato, a concentração da solução inicial ser maior no ciclo 8, o que não acarretou mudanças direta na dinâmica dos ciclos, entretanto a detecção de íons de K^+ no efluente ocorreu bem mais rápido que nos ciclos anteriores, fazendo com que o ciclo 8 tivesse uma duração menor. Presume-se ainda, que isto ocorreu devido ao aumento na dificuldade de acesso aos canais livres para adsorção. No período em que grande parte da CTC do material encontra-se ocupada (78,84% ao final do ciclo 6), grande parte dos canais para adsorção encontram-se preenchidos, dificultando o acesso aos outros canais, e ainda, aumentando a disputa entre os íons para a ocupação dos mesmos.

Quanto às formas exibidas pelas curvas representativas do flushing, observou-se que estas têm formas bem semelhantes entre si, não refletindo qualquer distinção ou indicando a ocorrência de diferentes tipos de reação e/ou processos entre estas (Figura 6-61). No geral, a única diferença observada entre essas curvas é a área abaixo de cada uma delas, que está relacionada à quantidade de íons que foi deixada a estrutura no processo de flushing, e que está associada às características de cada um dos ciclos realizados.

Figura 6-60. Curvas de concentração relativa em função de Vp obtidas na etapa de percolação de solução K⁺ 1500 mg/L para os diferentes ciclos



Fonte: Autor.

Figura 6-61. Curvas de concentração relativa em função do V_p obtidas nas etapas de flushing para os diferentes ciclos

Fonte: Autor.

Os dados da Tabela 6-10 são referentes às *breakthrough curves* obtidas na etapa de percolação de solução contaminante para o íon K^+ . No geral, a zeólita clinoptilolita estudada apresenta boa capacidade de adsorção em relação ao íon K^+ , como pode ser observado na quantidade de material adsorvido por massa de zeólita demonstrados nesta Tabela.

Convém salientar que a extrapolação da quantidade de massa de K^+ em termos de CTC foi feita a partir do valor de CTC da zeólita estudada (180 cmolc/kg) e da quantidade de massa de zeólita utilizada na coluna. Para a coluna 2, por exemplo, estimou-se que a quantidade de massa de íons K^+ que representaria 100% da CTC ocupada é de aproximadamente 81993,6 mg. Para este cálculo, levou-se em consideração a massa atômica do elemento em estudo. Dessa forma, considera-se que 81993,6 mg corresponde a quantidade máxima de massa de K^+ que as partículas de zeólita presentes no interior da coluna podem adsorver.

Da mesma forma que o constatado em relação à quantidade de material adsorvido, os valores de CTC total ocupada vão aumentando a cada ciclo. Essa observação reflete diretamente na eficiência do processo de lavagem, que está apresentada na Tabela 6-11. A partir dos valores obtidos infere-se que a eficiência do processo de flushing é muito pequena. A porcentagem de CTC ocupada mesmo após longo processo de flushing teve uma variação consideravelmente pequena, o que torna este processo ineficiente, visto que é preciso o uso de grande quantidade de água, e conseqüentemente, um maior tempo de contato entre zeólita e água para que as reações necessárias ocorram, inviabilizando assim a lavagem desse material.

O reuso de zeólitas é um tema que vem ganhando destaque. Higarash, Kunz e Mattei (2008) testaram a regeneração de zeólitas utilizando solução salina de NaCl de 10 mg/L em agitação magnética por 30 minutos e posteriormente submetida a 72 horas de repouso. Os autores concluíram que após esse procedimento, as zeólitas perderam cerca de 10% da sua capacidade inicial de remoção. Entretanto, os autores ressaltam que para realização do processo de regeneração seria necessário a remoção total do adsorvente da planta.

Lins (2008) testou a regeneração de zeólitas com uma solução básica de cloreto de sódio 1 M, processo que durou média de 55-60 volumes de vazios, com valores de k na faixa de $3,12 \times 10^{-6}$ m/s. Após a regeneração, a zeólita avaliada pelo autor apresentou CTC 58% menor do que aquela obtida para o material natural. Segundo o autor, o número de ciclos de regeneração não foi suficiente para uma eficiente troca entre os íons da zeólita e da solução.

Tendo em vista esse contexto, conclui-se que a regeneração da zeólita ainda precisa de investigações a fim de tornar esse processo viável ou não. Por outro lado, acredita-se que o

uso de elementos químicos para tal realização não deve ser o indicado, já que para isto, tem-se que adicionar elementos químicos ao meio. E mesmo que em pequenas quantidades, o acúmulo desses elementos pode vir a causar maiores prejuízos.

Tratando-se dos valores obtidos para o coeficiente de retardamento, R_d , estimados pelo método da área acima da curva, observa-se que estes vão decrescendo à medida que o ensaio vai se desenvolvendo, em outras palavras, quanto mais solução é percolada na coluna, o valor de R_d diminui. Cabe uma interessante análise aqui a cerca da dinâmica desse parâmetro que também é diretamente influenciado pelo processo de flushing. Da mesma forma que observado que a quantidade de material adsorvido aumenta após um longo processo de flushing, o R_d também aumenta. Presume-se que os fatores influenciáveis são os mesmos para ambos os casos. Quando o material sólido encontra-se com grande quantidade de íons já adsorvidos no seu interior, a sua capacidade de adsorção é comprometida, diminuindo assim o valor de R_d .

Esse mesmo fato foi constatado por Lins (2008), que ao realizar ensaio de coluna com zeólita fausajita e lixiviado com concentração de nitrogênio amoniacal igual a 264 mg/L, relatou que na primeira passagem o R_d apresentado pela coluna foi de 280, e no segundo ciclo o R_d obtido foi de aproximadamente 4. Além disso, outro fator que deve ser levado em consideração é a concentração da solução utilizada. Soares (2010) verificou em sua pesquisa com zeólita clinoptilolita que os valores de R_d e concentração da solução inicial são inversamente proporcionais, dessa forma, quanto maior a concentração da solução, menor será o R_d .

É importante salientar que, como já esperado, os valores de R_d estimados por meio do ensaio de coluna foram maiores do que aquele determinado através das isotermas do batch test, o que se presume que seja reflexo da condição do ensaio propriamente dito. No batch test as partículas sólidas encontram-se totalmente expostas ao soluto, fato que não ocorre no ensaio de coluna, que por essa razão, melhor representa a condição de campo (SHACKELFORD, 1995). Vale notar que, menores valores de condutividade hidráulica iriam proporcionar maiores valores de R_d , o que provavelmente estaria relacionado ao maior tempo de exposição química do contaminante com a zeólita, proporcionando maior interação química (BASSO, 2013). Porém, maiores valores de K podem não ser um atrativo para a condição de barreiras permeáveis.

Outro fato relevante que influencia na quantidade de K^+ adsorvido é que a composição fundamental da zeólita é íons de alumínio, sílica e oxigênio. Como o alumínio

apresenta valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), ao realizar a substituição destes cátions, a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa. Esta carga é então balanceada pelos cátions trocáveis, que para as zeólitas normalmente são o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , assim esses íons permanecem livres na estrutura zeolítica e tem facilidade para se moverem e serem trocados por outros cátions em solução (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). O que explica a grande afinidade constatada entre a zeólita clinoptilolita e os íons de K^+ neste estudo.

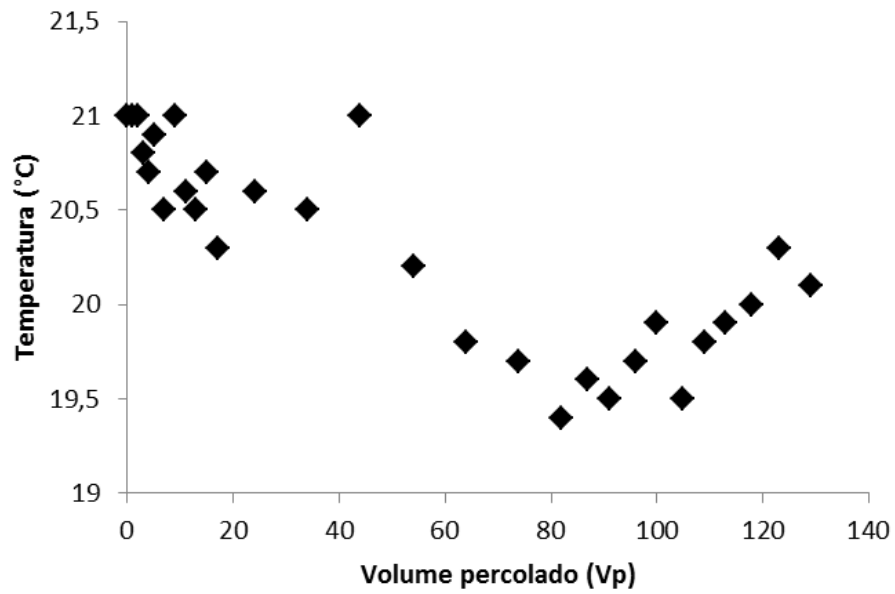
Sardá (2006) considera ainda que existem algumas especificidades na estrutura da clinoptilolita que as tornam seletivas para cátions específicos, em todos esses casos, observa-se que o K^+ é um cátion de preferência desse mineral. Vale ressaltar que pode existir algumas exceções relacionadas a impurezas ou variações na composição química do mineral (BRECK, 1974).

As análises realizadas no efluente da coluna 1, submetida à passagem de água, o “branco” do ensaio, apresentaram logo nos primeiros V_v percolados, indícios do íon cálcio (Ca^{2+}) na sua análise, ainda que em concentração relativamente baixa. Muito possivelmente, esse fato está ligado ao cálcio que estava presente na estrutura da zeólita e que quando em contato com água, reagiu com o H^+ , resultando na expulsão de parte do Ca^{2+} da estrutura zeolítica. Porém, após curto período de tempo, as concentrações do elemento cálcio não foram mais detectadas nas análises do efluente, indicando que este elemento entrou em equilíbrio com a água destilada passante na coluna.

Quanto aos outros parâmetros analisados na coluna 1, tanto no influente quanto no efluente, não exibiram alterações significativas, aferindo-se que não ocorreram interferências advindas de reações entre o material da coluna e a zeólita clinoptilolita. Portanto, não se obteve dados relevantes dessa coluna que pudessem interferir nos resultados encontrados por esta pesquisa, não necessitando aqui serem demonstrados. Por outro lado, conclui-se que todas as reações observadas na coluna submetida à percolação de solução contaminante é função direta da relação entre solução contaminante e zeólita.

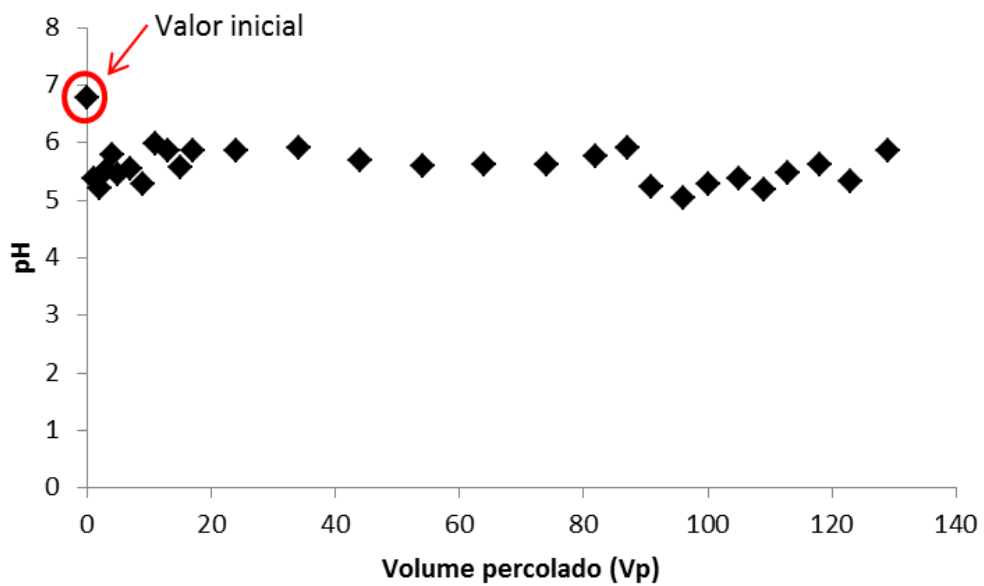
Em relação às variáveis físico-químicas, os dados de temperatura, potenciais hidrogeniônicos (pH) e condutividade elétrica (CE) mensurados ao longo do ensaio de percolação de solução contaminante referente ao ciclo 1, estão demonstrados nas Figuras 6-62, 6-63 e 6-64, respectivamente.

Figura 6-62. Valores de temperatura (°C) durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1



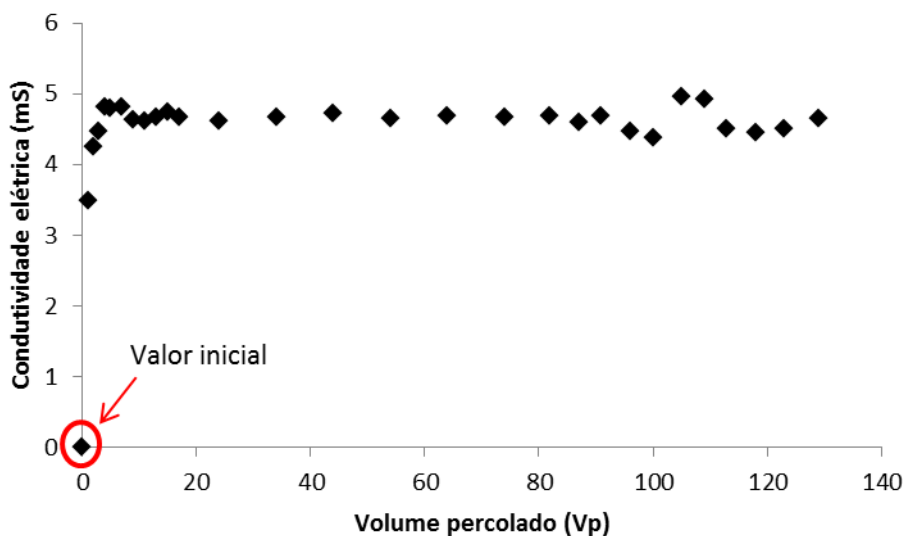
Fonte: Autor.

Figura 6-63. Valores de pH durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1



Fonte: Autor.

Figura 6-64. Valores de condutividade elétrica (CE) durante a percolação de solução de KCl no ciclo 1



Fonte: Autor.

Com relação ao monitoramento da temperatura, observou-se que esta se manteve constantemente entre 19,4 e 21°C, apresentando variação de 1,6°C no decorrer da passagem de solução contaminante. Apresentando valores mais elevados no início do ensaio, na fase mais rápida do processo de adsorção, fatores que estão diretamente ligados, pois a aumento de temperatura, aumenta a capacidade de adsorção. Do mesmo modo, quando o processo de adsorção torna-se mais estável, observa-se uma queda nos valores de temperatura. Além do mais, as oscilações verificadas são justificáveis pelo período em que os ensaios foram realizados e provavelmente são devidas às oscilações diárias de temperatura.

O mesmo fato foi observado por Curkovic, Cerjan-Stefanovic e Filipan (1997), que relatam que o aumento de temperatura durante o processo de adsorção com zeólita natural resultou em aumento da capacidade de adsorção e, conseqüentemente, em maior eficiência de remoção de metais potencialmente tóxicos em solução. Por outro lado, sabe-se que em alguns estudos, como os de Karadag et al. (2006) e os de Langwaldt (2008), a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento de temperatura. O que os autores atribuíram ao fato do processo de adsorção ter natureza exotérmica. Entretanto, o efeito exercido pela variação de temperatura é muito pequeno e ainda requer mais estudos, especialmente a baixas temperaturas.

Em relação ao pH, verificou-se que no início do ensaio este estava mais alto quando comparado com os pHs das soluções feitas inicialmente. No entanto, nota-se que com o passar do tempo há tendência à estabilização de pH, sendo que este é menor quanto maior for a

concentração da solução percolante, provavelmente devido a maior quantidade de íons em solução. No geral, o percolado coletado apresentou valores de pH entre 5,05 e 5,98, muito próximo ao valor de pH da solução inicial (pH=5). Ressalta-se que o valor de pH inicial destacado na Figura 6-63 é efeito da passagem de água que estava sendo anteriormente realizada na coluna.

Oren e Kaya (2006) relatam que ao avaliarem duas zeólitas provenientes das regiões de Gordes e Bigadic, na Turquia, constataram que a elevação de pH de 4 para 6 propiciou um incremento na quantidade de material adsorvido para a zeólita de Bigadic. Esse mesmo fato foi observado por Correia et al. (2010) que constataram que ao utilizar solução de Zn^{2+} de concentração 1,235 mg/L o aumento de pH de 4,5 para 5,5 proporcionou um aumento de 2% na porcentagem de Zn^{2+} removido da solução aquosa, porém, o mesmo não ocorreu para uma solução de concentração maior, Zn^{2+} 39 mg/L, sendo que neste caso o aumento do pH não influenciou a quantidade de Zn^{2+} adsorvido. Dessa forma, devido as concentrações utilizadas na pesquisa serem expressivamente mais altas, quando comparadas as trabalhadas por Correia et al. (2010), assume-se que a variação de pH observada nesta pesquisa não exerceu influencia significativa nas reações de adsorção que ocorreram nos ensaios de coluna. Além do mais, maiores taxas de adsorção apresentadas pela zeólita na faixa de pH de 4,5 a 5,5, já foram previamente confirmadas por esse estudo, através dos ensaios de capacidade de adsorção, e por outros autores como Mohapatra et al. (2009), Oliveira (2011) e Soares (2010).

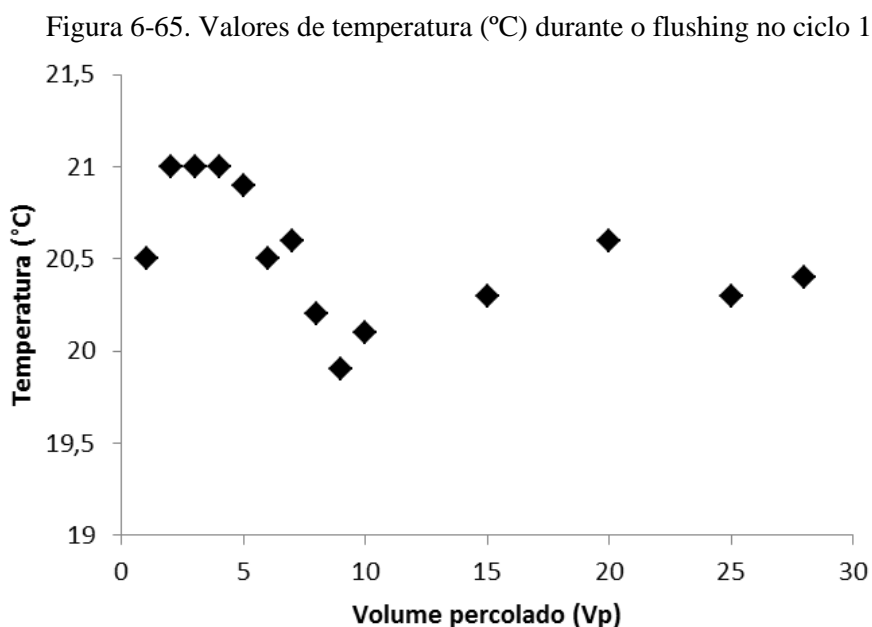
O primeiro valor obtido para a condutividade elétrica (CE) foi bem baixo em relação aos demais (Figura 6-64), tal fato é reflexo da passagem de água destilada que antes estava sendo realizada na coluna. Para os demais volumes de vazios, a CE apresentou valores entre 3,49 a 4,95 mS, apresentando apenas uma maior variação nos primeiros Vv percolados no ensaio, no contato inicial entre solução e zeólita, e logo depois, entrando em equilíbrio ao longo de todo o ensaio. Vale ressaltar que durante a fase de saturação das colunas, como também no ensaio de condutividade hidráulica, quando a coluna foi submetida apenas a passagem de água destilada, os valores de CE estimados eram de aproximadamente de 2,45 μ S, ordem de 1000 vezes menor do que os apresentados no contato entre zeólita e solução contaminante. Tal fato comprova a relação direta entre quantidade de sais disponíveis na solução e os valores de CE apresentados, ou seja, quanto maior for a quantidade de sais presentes na solução, maior serão os valores de CE estimados.

Em geral, o comportamento observado para as variáveis (temperatura, pH e CE) também foi observado por Oliveira (2011) ao realizar ensaio de coluna com amostras de

zeólitas clinoptilolita. O autor revelou não perceber grandes variações nas faixas de pH e CE uma vez depois que a solução contaminante estava em contato com o material sólido.

A condutividade hidráulica média estimada para a coluna com passagem de solução contaminante foi de $4,61 \times 10^{-5}$ m/s com desvio padrão de $3,62 \times 10^{-6}$. Na coluna submetida à percolação de água destilada se obteve K médio de $3,91 \times 10^{-5}$ m/s com desvio padrão de $9,75 \times 10^{-5}$ ao longo de todo o ensaio.

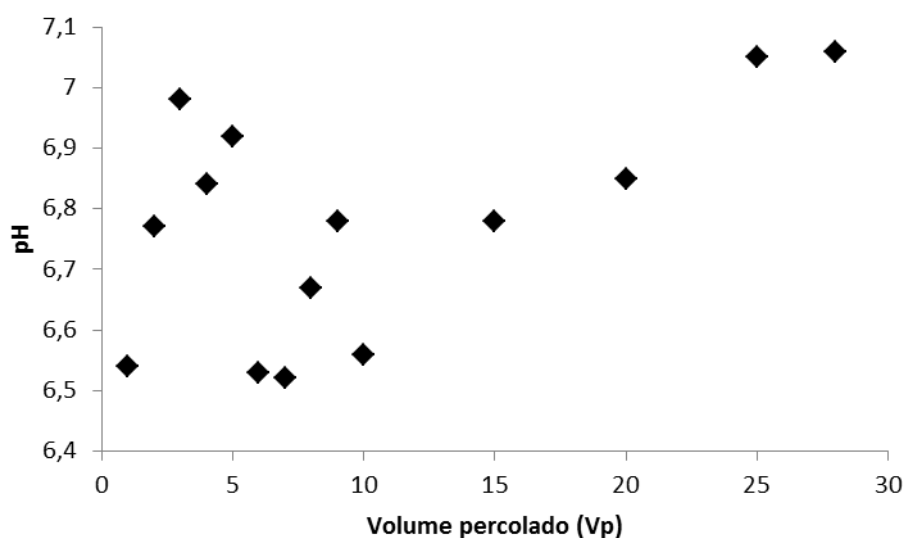
O monitoramento das variáveis físico-químicas e da condutividade hidráulica saturada adotado para o flushing foi o mesmo executado na percolação com solução contaminante. Os dados obtidos podem ser vistos nas Figuras 6-65, 6-66, 6-67 e 6-68.



Fonte: Autor.

Assim como observado na variação de temperatura referente à etapa de percolação de solução contaminante, os valores mostram uma pequena alteração no contato inicial, após isso, os valores apresentam-se estabilizados. A variação de temperatura durante o flushing foi de 19,4 a 21°C. Novamente, acredita-se que essa variação ocorreu devido às oscilações diárias de temperatura.

Figura 6-66. Valores de pH durante o flushing no ciclo 1

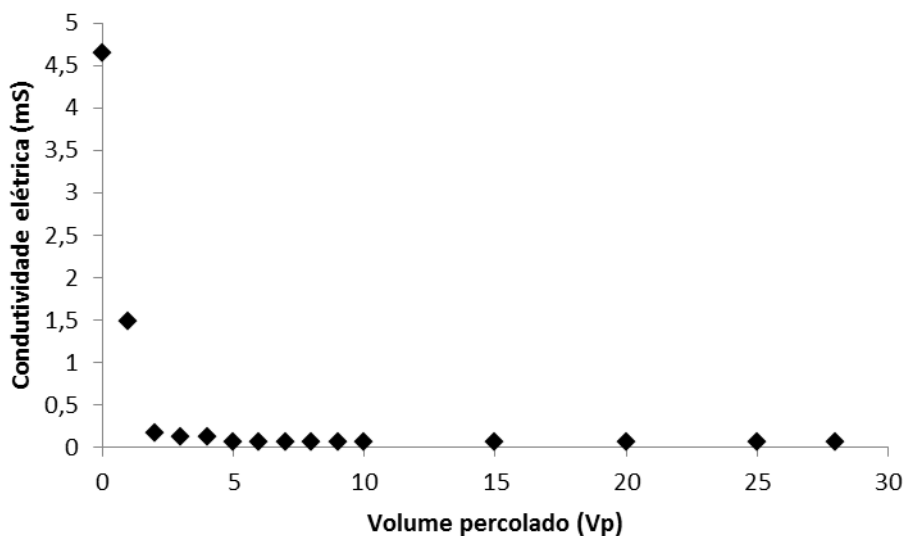


Fonte: Autor.

O pH da água destilada de entrada se manteve em torno de 6,9 a 7,1, e quando em contato com a zeólita, durante o processo de flushing, o pH dessa reação se mostrou alcalino ou próximo da neutralidade, com valores entre 6,09 e 7,06. Presume-se ainda que a variação observada nos valores de pH seja decorrente das trocas iônicas que estão ocorrendo com a passagem de água no interior da coluna, dessa forma, quanto mais íons são liberados da estrutura da zeólita, menor é o pH do efluente.

O fato da reação entre zeólita e água apresentar valores de pH alcalinos é um ponto muito positivo no uso de zeólitas em barreiras reativas permeáveis para a remoção de contaminantes de águas subterrâneas. Visto que águas subterrâneas geralmente apresentam valores de pH entre 5,5 e 8,5 (ZIMBRES, 2011). Portanto, a inserção de zeólita no meio não acarretaria alteração significativa nesse parâmetro.

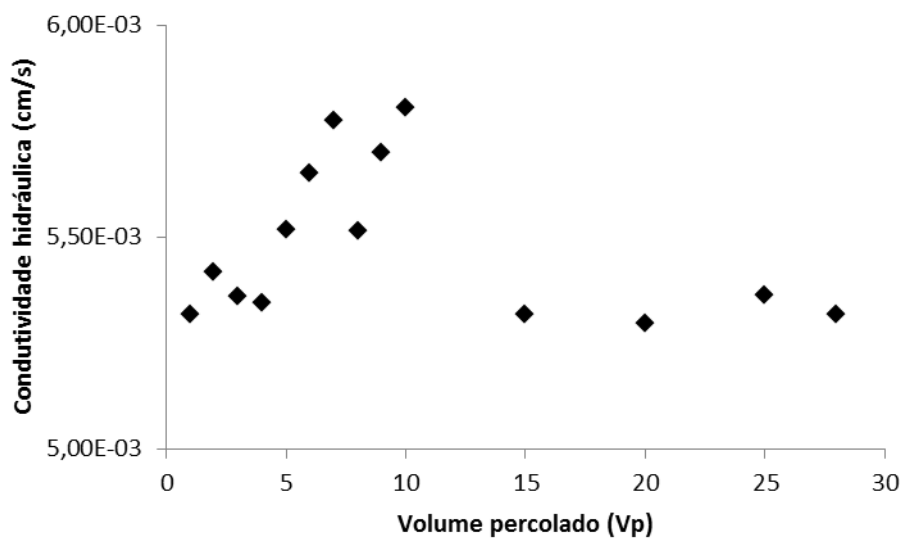
Figura 6-67. Valores de condutividade elétrica (CE) durante o flushing no ciclo 1



Fonte: Autor.

Ao contrário do observado no início da percolação com solução contaminante, a condutividade elétrica na etapa de flushing, logo no primeiro volume de vazios, apresentou uma queda significativa, diminuindo ao longo do processo até atingir valores muito baixos. Ressalta-se que o primeiro ponto, referente ao ponto zero representado no gráfico, é reflexo da passagem de solução de contaminante antes realizada na coluna. Como mencionado anteriormente, isto explica bem dinâmica entre sais dissolvidos e CE, ou seja, com a passagem de água destilada a quantidade de sais dissolvidos diminui no interior da coluna, resultando na diminuição dos valores de CE.

Figura 6-68. Valores de condutividade hidráulica durante o flushing no ciclo 1



Fonte: Autor.

A condutividade hidráulica não apresentou variações significativas no decorrer do flushing, como pode ser visto na Figura 6-68. O valor médio obtido para k foi de $5,48 \times 10^{-5}$ m/s e desvio padrão de $1,83 \times 10^{-6}$. Quando comparados os valores de k obtidos por meio da passagem de solução contaminante e do flushing observa-se uma pequena diminuição desses valores durante o flushing. O que é baseado no fato da condutividade hidráulica está ligada as características do líquido passante, assim essa variação já era esperada. Porém, por ser uma variação muito pequena, não se observou nenhuma influência desse parâmetro nos demais.

Os valores das variáveis físico-químicas mensurados e as alterações observadas não apresentaram diferenças significativas de um ciclo para o outro. Por essa razão, não se achou necessário apresentar gráficos relativos a cada um deles.

Tendo em vista todo o contexto observado, conclui-se que as zeólitas clinoptilolitas apresentam alto potencial para serem utilizadas como meios reatores em sistemas de BRPs. Esse mineral, além de apresentar alta CTC, possui uma estrutura cristalina que exerce função seletiva, podendo ser muito eficaz na remoção de específicos elementos químicos. Considera-se ainda, que apesar de apresentar pouca eficiência no processo de lavagem, o material apresenta longo período de vida útil, visto que as concentrações utilizadas neste estudo estão muito acima das concentrações encontradas no meio. Por fim, o material pode ser utilizado como reator do tipo trocável, assim, uma vez atingida a sua saturação, realiza-se a troca do material, que se torna vantajosa, visto que o material não possui alto custo comercial.

A partir dos dados obtidos no ensaio de coluna, foram também calculados os parâmetros de transporte de contaminantes, conforme apresentados na sessão a seguir.

6.5. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

A partir das curvas e dados obtidos nos ensaios geotécnicos foram estimados os parâmetros de transporte de contaminantes através da zeólita estudada. A seguir é demonstrado como foram calculados cada um destes parâmetros a partir do ensaio de coluna executado.

6.5.1. Número de Peclet e dispersão hidrodinâmica

O número de Peclet foi determinado segundo a Equação 4-17 ($P_e = v_a d / D_0$). O coeficiente de difusão em espécie livre (D_0) foi retirado da Tabela 4-1 para o potássio (LERMAN, 1979). Uma dificuldade para a determinação deste parâmetro era saber

exatamente qual diâmetro dos grãos usar. Fetter (1993) afirma que d é o diâmetro médio dos grãos ou d_{50} retirado da curva granulométrica tradicional, por outro lado, alguns autores sugerem que d seria d_{10} retirado da curva granulométrica sem defloculante. Porém, por se tratar de um material homogêneo, como é o caso da zeólita estudada, e, além disso, este material não apresentar fração fina, o diâmetro médio dos grãos foi definido o d_{50} . Vale ressaltar que a diferença obtida entre d_{50} e d_{10} é muito pequena, não alterando significativamente o resultado final para os parâmetros número de Peclet e a dispersão hidrodinâmica. A velocidade de fluxo utilizada foi a determinada no ensaio de coluna.

O cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi feito de forma analítica através da Equação 4-18 ($D_h = D_e + 1,75 \cdot d \cdot v_a$). Como os valores do coeficiente de difusão são desprezíveis para altas velocidades de fluxo, estes não foram considerados para a obtenção do D_h . Os demais parâmetros (v_a e d) foram os mesmos utilizados para a determinação do número de Peclet. Na Tabela 6-12 são apresentados os valores do número de Peclet e coeficientes de dispersão hidrodinâmica calculados para o ensaio realizado.

Tabela 6-12 – Valores do número de Peclet e dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica

v (cm/s)	v_a (cm/s)	n	d_{50} (cm)	Peclet	D_h (cm ² /s)
5,202E-03	9,289E-03	0,56	0,16	75,83	2,60E-03

Fonte: Autor.

Com base no número de Peclet e no D_h estimados, pode-se colocar esses dados no gráfico de número de Peclet versus D_h/D_0 apresentado na Figura 4-4, e conclui-se que, este ensaio encontra-se no terceiro campo do gráfico, representado pelas altas velocidades de fluxo, região em que a dispersão mecânica é o mecanismo predominante ($P_e > 10$), e a difusão molecular é desprezível.

6.5.2. Coeficiente de distribuição e fator de retardamento

O fator de retardamento pode ser obtido de duas formas, uma delas é através da Equação 4-20 ($R_d = 1 + (\rho/n) \cdot K_d$), em que utiliza-se os parâmetros de massa específica aparente seca e porosidade obtidos na montagem das colunas. A segunda forma de obtenção do fator de retardamento é analiticamente, através das curvas de concentração relativa C/C_0 versus V_v percolados obtidas no ensaio de coluna. Nesse caso, o R_d para solutos reativos corresponde à

área acima da *breakthrough curve* obtida. Este segundo método foi o utilizado por esta pesquisa.

Vale ressaltar que como foram executados vários ciclos de passagens de solução contaminante na mesma coluna, a área obtida acima da curva de breakthrough, ou seja, o valor de R_d apresentou variação, devido a inúmeros fatores, dentre eles, a quantidade de material previamente adsorvido que dificultava o acesso dos canais nos próximos ciclos, a duração do processo de flushing, como também a influência das variáveis físico-químicas. Por esta razão e para permitir o cálculo dos demais parâmetros do transporte de solutos na coluna ensaiada, nesta sessão será apresentado um valor médio de R_d , correspondente a média dos valores obtidos em todos os ciclos.

Através do valor de R_d obtido experimentalmente, têm-se a opção de utilizar a Equação 4-20 ($R_d=1+(\rho/n).K_d$) para estimar o coeficiente de distribuição correspondente. Na Tabela 6-13 estão apresentados os valores do fator de retardamento e do coeficiente de distribuição médio calculados segundo os dados obtidos através do ensaio realizado.

Tabela 6-13 – Valores do fator de retardamento e do coeficiente de distribuição obtidos segundo a curva de concentração relativa e de forma analítica, respectivamente

Índices físicos		R_d	K_d (l/g)
ρ (g/cm ³)	n	12,07	6,01
1,003	0,56		

Fonte: Autor.

6.5.3. Coeficiente de dispersão mecânica e dispersividade

A dispersão mecânica pode ser obtida indiretamente utilizando a Equação 4-10 ($D_h = D_m + D_e$). Para este cálculo utiliza-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtido anteriormente. O coeficiente de difusão efetiva foi novamente desprezado, por se tratar de uma condição em que predomina altas velocidades de fluxo, dessa maneira $D_h \cong D_m$.

A dispersividade foi obtida através da Equação 4-12 ($D_m = \alpha.v_a$), em que a velocidade de advecção ($v_a = v/n$) utilizada é a do ensaio.

Na Tabela 6-14 é apresentado um resumo dos valores de coeficiente de dispersividade, dispersão hidrodinâmica e dispersão mecânica, obtidos através dos ensaios ou calculados indiretamente.

Tabela 6-14. Resumo dos coeficientes de dispersão hidrodinâmica, dispersão mecânica e de dispersividade

v (cm/s)	n	v _a (cm/s)	D _h (cm ² /s)	D _m (cm ² /s)	α
5,202x10 ⁻³	0,56	9,289x10 ⁻³	2,60x10 ⁻³	2,60x10 ⁻³	2,8x10 ⁻¹

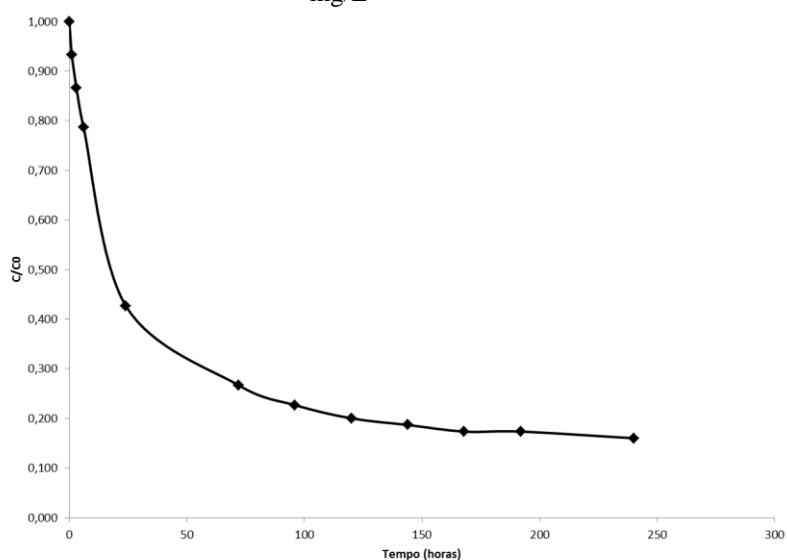
Fonte: Autor.

Os altos valores de dispersividade concordam com a forma da curva obtida no ensaio, que reflete que os fenômenos de dispersão mecânica dominam para essa faixa de velocidade.

6.6. EFICIÊNCIA DE LAVAGEM

Os dados obtidos no ensaio para avaliação da eficiência de lavagem da zeólita clinoptilolita estão apresentados a seguir nas Figuras 6-69 e 6-70.

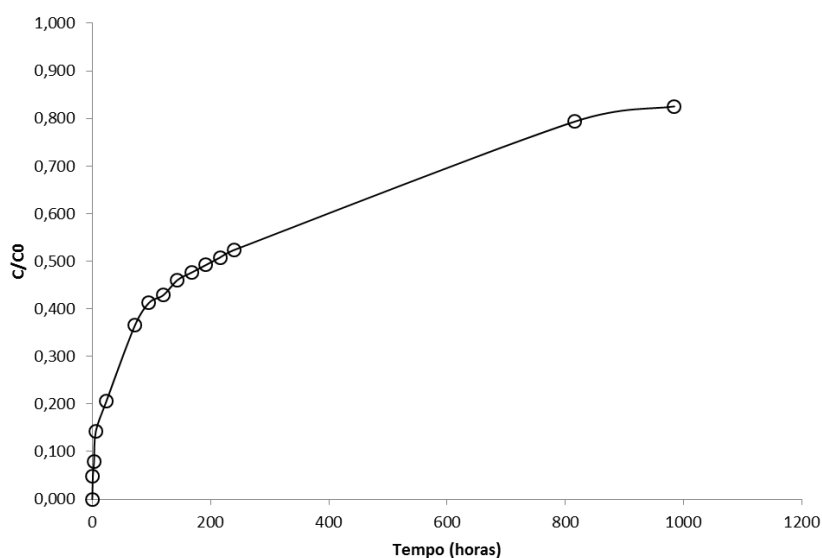
Figura 6-69. Curva de concentração relativa versus tempo obtida da reação da zeólita com solução de K⁺ 1500 mg/L



Fonte: Autor.

A partir da Figura 6-69 percebe-se que após 10 dias de contato entre zeólita e solução contaminante, a relação C/C_0 foi de aproximadamente 0,16, o que corresponde a 240 mg/L. Sabendo-se que a concentração da solução inicial era de 1500 mg/L de K⁺, infere-se que nesse momento as partículas de zeólita tinham adsorvido o equivalente a 1260 mg/L de K⁺. Com posse desses dados, passou-se para a fase seguinte.

Figura 6-70. Curva de concentração relativa versus tempo obtida da reação da zeólita com água destilada



Fonte: Autor.

A reação entre água destilada e zeólita foi analisada por um período de tempo muito mais longo, 41 dias de ensaio. A Figura 6-70 representa a concentração de íon K^+ determinado na água, ou seja, a concentração de potássio presente na água, que anteriormente encontrava-se com zero íons desse elemento. Nesse caso, a detecção de K^+ é devida unicamente aos íons de K^+ que estão deixando a estrutura da zeólita.

Ao analisar a curva obtida conclui-se que no logo nos tempos de contato inicial há perda de grande quantidade de íons K^+ para a água, porém, após esse contato inicial, a quantidade de íons de potássio que deixam a estrutura da zeólita tem uma razão bem menor, embora o processo continue ocorrendo ao longo do tempo de contato entre zeólita e água.

Mais uma vez infere-se que essa perda inicial de íons da estrutura da zeólita corresponda a aqueles íons que estavam ligados por ligações químicas fracas, em sua maioria, os íons ligados à superfície externa desse mineral. Nesse contexto, essa perda mais gradual de íons K^+ está associada aos íons que estavam ligados à estrutura interna do mineral por meio de ligações químicas mais fortes, e que precisaram de maior tempo de contato para deixarem a estrutura. Tal análise fica clara ao observar o incremento da relação C/C_0 com o do tempo, como pode ser visualizado no gráfico.

As análises das variáveis físico-químicas não apresentaram variações significativas nos intervalos analisados, porquanto não se achou necessário apresentá-las.

De maneira geral, os dados obtidos nesse ensaio foram condizentes com os obtidos por meio do ensaio de coluna, dos quais se pode concluir que para apresentar uma lavagem

eficiente a zeólita precisa de um longo tempo de reação com água. Para o contexto dos ensaios de coluna, pode-se associar também o tempo de contato com a quantidade de água percolada na coluna.

6.7. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA APÓS PERCOLAÇÃO

Na Tabela 6-15 é apresentado o resultado da análise química, obtido para as amostras de zeólita clinoptilolita previamente submetidas ao ensaio de capacidade de adsorção com solução contaminante de K^+ 200 mg/L, através da análise de FRX. Nesta mesma tabela são apresentados os dados de caracterização química da amostra natural, ou seja, antes da passagem de solução contaminante, para possibilitar a comparação entre esses dados.

Tabela 6-15. Resultados das análises de fluorescência de raios-X das amostras de zeólita antes e depois da percolação da solução de íons K^+

Elementos	Natural	Contaminada
	100% m/m	
Mg	0,716	0,423
Al	9,735	8,433
Si	72,47	70,066
K	4,331	8,113
Ca	8,489	6,423
Ti	0,384	0,380
Fe	3,488	3,338
Zn	0,023	0,021
Ba	0,364	0,341
Cl	-	2,462

Fonte: Autor.

Pelos dados apresentados na Tabela 6-15 é possível constatar que a contaminação da zeólita não alterou significativamente a composição química fundamental desse mineral (Si e Al), o que se justifica pelo fato desses íons pertencerem a estrutura cristalina da zeólita, não podendo serem substituídos. Por outro lado, verificam-se alterações significativas para os íons de compensação (Mg^{2+} e Ca^{2+}). Vale mencionar que o K^+ também é um íon de compensação da zeólita, porém como é o íon de análise na pesquisa, não será tratado como tal.

Analisando as trocas ocorridas, observa-se que as alterações mais significativas foram para o Ca^{2+} , seguidas pelos íons de Mg^{2+} . Em geral, a zeólita perdeu uma quantidade desses íons, dando espaço para os íons de K^+ , que antes estavam em solução. Tal fato é

justificado pela afinidade da zeólita, que de acordo com Ames⁷ (1960) *apud* Sarioglu (2005), obedece a seguinte ordem: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Para Karagad et al. (2008) ao se tratar dos íons de compensação, a ordem de seletividade exibidas pelas zeólitas foi: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Tais afirmações estão de acordo com o encontrado por essa pesquisa e com Lins (2008), que obteve os mesmo resultados de ordem de afinidade para a zeólita.

Os valores obtidos no FRX também foram correlacionados com a CTC apresentada pela zeólita clinoptilolita em estudo (180 cmoc/kg). A partir desses dados, pode-se estimar que o aumento de íons K^+ verificado na amostra contaminada em relação à amostra natural, representa 4,30% da CTC total do material. Em outras palavras, apenas 4,30% da capacidade de troca catiônica total da zeólita foi ocupada por íons de K^+ durante o ensaio. Vale ressaltar que a presença do íon cloreto (Cl^-) é devido ao uso de sais de cloreto de potássio como reagente base no preparo das soluções para a realização do ensaio.

Este mesmo fato não pôde ser constatado através da análise de LIBS, a qual não apresentou variação significativa entre os resultados obtidos das amostras, natural e contaminada. Muito provavelmente isto ocorreu devido à análise de LIBS realizada neste estudo ser de caráter semiquantitativo, portanto, não é capaz de detectar pequenas variações nas amostras analisadas.

⁷ AMES (1960) - AMES, L. L. The cation sieve properties of clinoptilolite. **American Mineralogist**, v.45, p.689-700, 1960.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na tabela 7-1 estão resumidas as principais informações obtidas por esse estudo.

Tabela 7-1. Resumo das principais conclusões obtidas nessa pesquisa.

Faixa granulométrica	1,0 a 2,0 mm
Massa específica dos sólidos (ρ_s)	22,87 kN/m ³
Massa específica aparente seca (ρ_d)	10,01 a 11,00 kN/m ³
Mineralogia	Clinoptilolita
Composição química	Alumínio, silício e oxigênio
CTC total	180 cmolc/kg
CTC externa	2 a 18 cmolc/kg
Seletividade	Maior afinidade pelo K ⁺ do que para o Zn ²⁺
Condutividade hidráulica	Aproximadamente 10 ⁻⁵ m/s Dependente do arranjo volumétrico
Capacidade de adsorção	A duração do flushing anterior a passagem de solução contaminante é determinante para a quantidade de soluto que será adsorvida O tamanho das partículas exerce pouca influência quanto às reações de adsorção Cl ⁻ é elemento traço
Parâmetros de transporte de contaminantes	$R_d = 12,07$ e $D_h = 2,60 \times 10^{-3}$ cm ² /s
Modelo de isoterma	Langmuir
Cinética	Pseudo-segunda ordem
Processo de adsorção	Dividido em 2 etapas principais: a primeira se desenvolve de forma rápida; a segunda ocorre em menor razão, porém continuamente
Eficiência de lavagem	Relativamente baixa
Fator de retardamento	Inversamente proporcional à concentração da solução contaminante Diferente para o batch test e para o ensaio de coluna devido às condições de operação de cada ensaio
Tempo de vida útil do material	Não se pode inferir
Eficiência do material	Positiva
Indicação	Utilizar em BRP de configuração trocável

- Baseada na classificação de Breck (1974) o mineral estudado é predominantemente uma zeólita da espécie clinoptilolita pertencente ao grupo 7 ($T_{10}O_{20}$), com traços de quartzo, feldspatos e argilominerais.
- A caracterização química revelou que a composição química fundamental do mineral é sílicio, alumínio e oxigênio, associada a íons de Mg, K, Ca, Ti, Fe, Zn e Ba em menor quantidade.
- A relação Si/Al obtida para a zeólita em estudo é relativamente maior do que os valores encontrados na literatura para zeólitas dessa mesma espécie. Contudo, acredita-se que isso seja reflexo dos outros minerais que estão associados à amostra, e, ainda, devido às impurezas que podem ter sido detectados na FRX.
- Os valores de capacidade de troca catiônica total obtido pelo método de Chapman (1965) revelam a alta capacidade de adsorção da zeólita em estudo, 180 cmolc/kg. Por outro lado, a CTC externa do material analisada pelo método de adsorção de azul de metileno resultou em valores muito abaixo, entre 2 e 18 cmolc/kg. Essa discrepância nos valores de CTC reflete uma característica da zeólita que são minerais de estrutura extremamente porosa.
- Os resultados de caracterização geotécnica indicaram que as partículas de zeólita de granulometria entre 1,0 a 2,0 mm apresenta uma condutividade hidráulica saturada na faixa de 10^{-5} m/s, semelhante aos valores de k exibidos por areais médias, que perfazem grande parte do subsolo brasileiro. Ressaltando o potencial de utilização desse material em barreiras do tipo permeáveis;
- Os resultados obtidos nos ensaios de capacidade de adsorção e de coluna indicam que a zeólita estudada apresenta alto potencial de adsorção pelos íons K^+ e Zn^{2+} , embora apresente uma maior seletividade pelos íons de potássio. Além do Cl^- , que pode ser utilizado como elemento-traço para esse mineral.
- As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir representaram de forma satisfatória os dados obtidos no batch test, entretanto, deu-se preferência pelos parâmetros do modelo de Langmuir, já que este modelo mais condiz com a situação em campo, ao prevê um limite de sorção máxima para os solos.
- O estudo de cinética indicou que o processo de adsorção entre zeólita e potássio é melhor representado pelo modelo de ajuste de pseudo-segunda ordem. A partir disso, pode-se inferir que o limite do processo de adsorção na reação estudada é devido a fatores químicos.

- Os dados obtidos a partir do ensaio de coluna indicam que a eficiência da zeólita é comprometida com passagens sucessivas de solução contaminante, ou seja, no decorrer do contato entre solução e zeólita, o material diminui a eficiência.
- Para todos os ensaios realizados observou-se que o processo de adsorção das zeólitas apresenta duas fases bem distintas. A primeira fase corresponde ao contato inicial entre zeólita e solução contaminante, na qual o processo de adsorção ocorre de forma consideravelmente rápida. A segunda fase diz respeito a um processo mais lento, porém contínuo de adsorção. Acredita-se que isto seja reflexo do acesso aos canais disponíveis para a adsorção, assim, após a ocupação das cavidades superficiais da zeólita, que ocorre de forma rápida, os canais internos são de difícil acesso, dificultando o desenvolvimento do processo de adsorção, por isso, ocorrendo de forma mais lenta.
- Nos ensaios de coluna, apesar da zeólita apresentar concentração relativa igual a 1, $C/C_0=1$, os canais disponíveis para adsorção do material não estavam totalmente ocupados, ou seja, a CTC não estava 100% ocupada. Alguns autores relacionam isso ao fato que o processo de adsorção das zeólitas constitui-se de 6 fases: 1) transporte de solutos na solução do solo; 2) transporte através do filme que envolve a interface sólido-líquido; 3) transporte de solutos para os microporos; 4) difusão do soluto na superfície do sólido; 5) difusão de solutos em microporos obstruídos, 6) difusão na partícula sólida. Dessa maneira, as características próprias do ensaio de coluna (duração do ensaio, tempo de contato, condutividade hidráulica) não permitem que o processo de adsorção seja desenvolvido completamente, resultando em valores de $C/C_0=1$, mesmo que essa condição não seja totalmente satisfeita.
- Extrapolações a cerca da vida útil do material não poderão ser feitas nesse primeiro momento, devido ao fato que a condição de saturação completa do material não foi atingida. Assim, os valores extrapolados apresentariam grande faixa de erro.
- A eficiência de lavagem da zeólita é diretamente ligada ao volume de água utilizado no flushing, e, conseqüentemente, ao tempo de contato entre zeólita e água. Para obtenção de resultados satisfatórios de eficiência de lavagem seria necessário o uso de grande quantidade de água e/ou longo tempo de contato entre zeólita e água, o que se torna inviável, direcionando o material para ser melhor utilizado como reator do tipo trocável.

- As concentrações das soluções iniciais utilizadas nesta pesquisa apresentam-se elevadas quando comparadas com as encontradas em campo, dessa forma, os dados obtidos asseguram um longo período de vida útil da zeólita, já que o mineral estará exposto a condições menos limitantes;
- Valores de R_d maiores nos ensaios de coluna quando comparados com os de *batch test* já eram esperados, porquanto as características próprias de procedimento de cada um dos ensaios. Vale ressaltar que o ensaio de coluna melhor representa a condição de campo. Além do mais, os parâmetros de sorção obtidos pelas isotermas podem apresentar uma faixa de erro maior devido ter sido obtidos de modelos linearizados.
- Em geral os parâmetros de transporte de contaminantes representaram uma boa relação entre o íon K^+ e a zeólita clinoptilolita estudada.
- A condutividade hidráulica e o tempo de residência do contaminante dentro da barreira são parâmetros fundamentais para a eficiência do sistema.
- A zeólita estudada apresenta características positivas para ser utilizada como meio reativo em barreira reativa permeável para a remediação de plumas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments**. New York: Springer-Verlang, 1986.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6b, p.1145-1154, 2002.
- AHARONI, C.; SPARKS, D. L. Kinetics of soil chemical reactions – A theoretical treatment. Soil Science Society of America. **Rates of soil chemical processes**. 1991.
- ALBANO, P. V. **Utilização de ácido tricloroisocianúrico (ATCI) na desinfecção de efluente sanitário de lagoa facultativa: avaliação da formação de trihalometanos (TAMs)**. 2014. 121p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- ALIREZA, N. E.; SANAZ, T. G. Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalixin drug delivery. **Comptes Rendus Chimie**, v.17, n.1, p.49-61, Jan. 2014.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: Wiley, 1990.
- AMBROZOVA, P. et al. Synthesis and modification of clinoptilolite. **Molecules**, v.22, n.7, p.1107-1119, 2017. DOI: 10.3390/molecules22071107.
- _____. Some zeolite equilibria with alkali metal cations. **American Mineralogist**, v.49, p.127-145, Jan./Feb. 1964a.
- _____. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations. **American Mineralogist**, v.49, p.1099-1110, July/Aug. 1964b.
- ARAÚJO, H. A. S. **Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado transportado da região do Vale do Ribeira (SP)**. 2015. 81p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Solo – análise granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984a.
- _____. **NBR 6508: Grãos de solo que passam na peneira 4,8mm: determinação da massa específica: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1984b.
- AZAROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder method in x-ray crystallography**. New York: McGraw-Hill Book, 1953.
- BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 5thed. 2001. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/books/Atlas_5ed>. Acesso em: 29 set. 2018.

- BAILEY, S. E. et al. A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, n.1, p.2469-2479, Jan. 1999.
- BAIN, D. C.; SMITH, B. F. L. Chemical analysis. In: WILSON, M. J. (Ed.). **A Handbook of determinative methods in clay mineralogy**. Glasgow: Blackie, 1987. p.248-274.
- BARROS, M. A. S. D. **Remoção de Cr³⁺ de efluentes industriais e sintéticos por ação de ocorrência natural de clinoptilolita**. 1996. 140p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1996.
- BARROS, M. A. S. D. et al. Ion exchange mechanism of Cr³⁺ on naturally occurring clinoptilolite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.14, n.3, set. 1997. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66321997000300007>.
- BASSO, J. B. **Transporte e retenção de K⁺, Cu²⁺ e Cl⁻ em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes**: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas. 2003. 215p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- BASSO, J. B. et al. Fator de retardamento (Rd) e dispersão hidrodinâmica (Dh) em mistura de solos das formações Serra Geral e Botucatu. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, São Paulo, Brasil, 2009. **Anais... [S.1.:s.n], 2009**.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: American Elsevier, 1972.
- BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M. Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. **Bioresource Technology**, v.43, n.1, p.27-33, 1993.
- BERTON, R. S. “Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados”. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. cap.16.
- BIBIANO-CRUZ, L. et al. Batch and column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling. **Sustainable Water Resources Management**, v.2, n.2, p.183-197, June 2016. DOI: 10.1007/s40899-016-0050-y.
- BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. In-situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: laboratory studies. **Environmental Science & Technology**, v.31, n.12, p.3348-3357, Nov. 1997.
- BLOWES, D. W. et al. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.45, n.1-2, p.123-137, Sept. 2000.
- BONH, A. Trace metals in fucoïd algae and purple sea urchins near a high Arctic lead/zinc ore deposit. **Marine Pollution Bulletin**, v.10, n.11, p.325-327, 1979.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. 2v. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

_____. **Geotecnia ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BOSSO, S. T. **Aplicação de esolecita na retenção de metais pesados em solução aquosa**. 2001. 58p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieve: structure, chemistry and use**. New York: John Wiley, 1974.

BRITO FILHO, D. **Toxicologia humana e geral**. 2.ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1988.

BRITO-ROJAS, A.D.; COUTIN-CORREA, D.P.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. **Sedimentary zeolite deposits in Cuba**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Catalog/Cuba.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

BROWMAN, R. Pilot-scale testing of a surfactant-modified zeolite PRB. **Ground Water Currents: developments in innovative groundwater treatment**. n.31, EPA 542-N-99-002, p.3-4, Mar. 1999.

BUENAÑO, X. Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} . **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, n.7, p.6794-6806, Mar. 2007.

BUENO, B. Y. M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a Cepa Rhodococcus Opacus**. 2007. 172p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ÇANLI, M.; ABALI, Y. A Novel Turkish natural zeolite (clinoptilolite) treated with hydrogen peroxide for Ni^{2+} ions removal from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v.57, n.15, p.6925-6935, 2016. DOI: 10.1080/19443994.2015.1011707.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. 2010. 54p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CERJAN-STEFANOVIĆ, S. et al. Removal of metal-complex dyestuffs by croatian clinoptilolite. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.154, pt.B, p.1900-1906, 2004.

CHALUPNIK, S. et al. Application of zeolites for radium removal from mine water. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, n.11, p.7900-7906, Nov. 2013.

CHAPMAN, H. D. Cation-exchange capacity. In: **METHODS of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties**, Agronomy Monograph 9.2. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1965.

CLEARY, R. K. Qualidade da água subterrânea. In: RAMOS, F. et al. **Engenharia hidrológica**. Rio de Janeiro: Ed.UFRJ, 1991. Cap.5, p.293-404. (Coleção ABRH, n. 2).

COLELLA, C. Ion-exchange equilibria in zeolite minerals. **Mineralium Deposita**, v.31, n.6, p.554-562, Sept. 1996.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 2001. Cap.1 – Aspectos gerais – conceituação.

_____. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 2004. Cap. 8 – Investigação detalhada.

_____. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2009.

_____. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo**. Apêndice D – significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade. São Paulo, 2014.

_____. **Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 20, 18 de junho de 1986. **Diário Oficial da União**, 30 jul. 1986.

COOMBS, D. S. et al. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **The Canadian Mineralogist**, v.35, n.6, p.1571-1606, 1997.

COONEY, D. O. **Adsorption desing for wastewater treatment**. Boca Raton: CRC, 1999.

CORREIA, T. A. **Remoção de cobre e zinco em zeólitas naturais**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CORREIA, T. A. et al. Caracterização de zeólitas do município de Urupema, SC, e sua capacidade de remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.9, n.1, p.29-38, 2010.

_____. Zeólitas como materiais alternativos para a remoção de Zn^{2+} de soluções aquosas. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v.9, n.2, p.187-194, 2010.

COSTA, C. H. R. **Estudo de mistura solo-carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. 2006. 103p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale dos Sinos, São Leopoldo, 2006.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. New York: Wiley, 2006.

CUNNINGHAM, J. A.; RENHARD, M. Injection-extraction treatment well pairs: an alternative to permeable reactive barriers. **Groundwater**, v.40, n.6, p.599-607, Nov. 2002.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Research**, v.31, n.6, p.1379-1382, June 1997.

CUSTÓDIO, E.; CARRERA, J. Interferências das águas subterrâneas no meio ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 7., 1992, Anais... Belo Horizonte: ABAS, 1992.

DANTAS, B. T.; EHRLICH, M. Métodos de análise de taludes reforçados sob condições de trabalho. **Solos e Rochas**, v.23, n.2, p.113-133, ago. 2000.

DAY, S. R.; O'HANNESIN, S. F.; MARSDEN, L. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. **Journal of Hazardous Materials**, v.67, n.3, p.285-297, June 1999.

DOMENICO, P. A.; SCHWAETZ, F. W. **Physical and chemical hydrogeology**. 2.ed. New York: John Wiley, 1998.

DUFFUS, J. H. Heavy metals – a meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n.5, p.793-807, May 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997.

ENVIROMETAL TECHNOLOGIES INC. **RPB Configurations**. 2005. Disponível em:<<http://www.eti.ca/PRBConfig.html>>. Acesso em: 14 ago. 2018.

ERTO, A. et al. A Procedure to design a permeable adsorptive barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.1, p.23-30, Jan. 2011.

FARAMARZI, M. A. et al. Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic chromobacterium violaceum. **Journal of Biotechnology**, v.113, n.1-3, p.321-326, Sept. 2004.

FARKAŠ, A.; ROŽIĆ, M.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Z. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, n.1, p.25-33, Jan. 2004.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption process for water treatment**. Boston: Butterworth, 1987.

FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE. **Evaluation of permeable reactive barrier performance**. Washington, 2002.

FERNÁNDEZ, J.C.T. **Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos**. 2004. 170p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York: Macmillan, 1993.

_____. **Applied hydrogeology**. New York: Prentice Hall, 1994.

_____. **Contaminant hydrogeology**. 2nded. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

FIGUEIREDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Minas Gerais, UEMG, 2014.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewoods Cliffs: Prentice-Hall, 1979.

FREUNDLICH, H. M. F. Over de adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v.57, n.4, p.385-470, Apr. 1906.

FURTADO, M. Remediação de solos: para afastar o perigo que se esconde nos subterrâneos das grandes cidades, meios legais e econômicos devem fomentar obras de descontaminação. **Revista Química e Devirados**, n.437, p.28-44, maio 2008.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F. The Influence of composting and maturation processo n the heay-metal extractibility from some organic wastes. **Biological Wastes**, v.31, n.4, p.291-301, 1990.

GAVASKAR, A. R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. **Journal of Hazardous Materials**, v.68, n.1, p.41-71, Aug. 1999.

GAVASKAR, A. R. et al. **Permeable barriers for groundwater remediation**. Columbus: Battelle, 1998.

_____. **Design guidance for application of permeable reactive barriers for groundwater remediation**. Florida: Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP); U.S. Air Force, Air Force Research Laboratory (AFRL), 2000.

GEDIK, K. **Cadmium removal using clinoptilolite**: influence of conditioning and regeneration. 2006. 102p. Master (Thesis) - Middle East Technical University, Turkey, 2006.

GILES, C. H.; MAC EWAN, T. H.; NAKHWA, S. N. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973-3993, 1960. Doi: <http://dx.doi.org/10.1039/JR9600003973>.

GILLHAM, R. W.; CHERRY, J. A. **Contaminant migration in saturated unconsolidated geological deposits**. Boulder: Geological Society of America, 1982. p.31-62. (Special Paper N° 189).

GILLHAM, R. W. et al. Iron barrier walls for chlorinated solvent remediation. In: STROO, H. F.; WARD, C. H. (Ed.). **In Situ remediation of chlorinated solvent plumes**. New York: Springer, 2010. p.537-571.

GODOY, V. A. **Estudo dos mecanismos de transporte de sódio, fosfato e amônio em colunas indeformadas de material inconsolidado residual de arenitos da formação adamantina**. 2013. 259p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

GOTTARDI, G.; GALLI, E. **Natural zeolites**. Berlin: Springer, 1985.

GRCE, M.; PAVELIC, K. Antiviral properties of clinoptilolite. **Microporous Mesoporous Materials**, v.79, n.1-3, p.165-169, Apr. 2005.

GTSITSISHVILI, G. et al. **Natural zeolites**. Chichester: Ellis Horwood, 1992. p.36-37.

GUERIN, T. F. et al. An Application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. **Water Research**, v.36, n.1, p.15-24, Jan. 2002.

GUNTER, M. E.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GÜNTHER, W. M. R. Áreas contaminadas no contexto da gestão urbana. **São Paulo em Perspectiva**, v.20, n.2, p.105-117, 2006.

GUSMÃO, A.D. **Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos**. 1999. 251p. Tese (Doutorado) – Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

_____. Laboratory test for reactive barrier design. **Journal of Hazardous Materials**, v.110, n.1-3, p.105-112, July 2004.

HASAN, S. E. **Geology and hazardous waste management**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.

HENRY, B. M.; PERLMUTTER, M. W.; DOWNEY, D. C. Permeable organic biowalls for remediation of perchlorate in groundwater. In: STROO, H. F.; WARD, C. H. (Ed.). **In Situ bioremediation of perchlorate in groundwater**. New York: Springer, 2008. p.177-198.

HERNÁNDEZ, M. A.; CORONA, L.; ROJAS. Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico. **Adsorption**, v.6, n.1, p.33-45, Jan. 2000.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados. **Química Nova**, v.31, n.5, p.1156-1160, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v.76, n.4, p.332-340, Nov. 1998.

_____. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, July 1999.

_____. The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v.34, n.3, p.735-742, Feb. 2000.

HUANG, T. et al. Heavy metal removal from MSWI fly ash by electrokinetic remediation coupled with a permeable activated charcoal reactive barrier. **Scientific Reports**, v.5, 2015. Doi:10.1038/srep15412.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Integrated DNAPL site strategy team**. Integrated DNAPL site strategy. Washington, 2011. (Technical/Regulatory Guidance Document).

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

JACQUES, R. et al. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.57, n.1, p.193-198, Oct. 2007.

JASKUNAS, A.; SUBACIUS, B.; SLINKSIENE, R. Adsorption of potassium ions on natural zeolite: kinetic and equilibrium studies. *Chemija*, v. 26, n. 2, p. 69-78, 2015.

JESUS, C. A. G. **Balanço mineral brasileiro**. 2001. Disponível em:<<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zinco>>. Acesso em: 5 set. 2018.

JHA, B.; SINGH, D. N. **Fly Ash zeolites**. Berlin: Springer, 2016. Cap.2, p.5-31. (Advanced Structured Materials, 78). Doi: 10.1007/978-981-10-1404-8_2.

JONES, L. H. P.; JARVIS, S. C. The Fate of heavy metals. In: GREENLAND, D. J.; HAYES, M. H. B. (Ed.). **The Chemistry of soil processes**. New York, John Wiley, 1981.

JUN, D. et al. Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. **Journal Hazardous Materials**, v.161, n.1, p.224-230, Jan. 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rded. Boca Raton: CRC, 1992.

KACIMOV, A. R et al. Constructal design of permeable reactive barriers: groundwater-hydraulics criteria. **Journal of Engineering Mathematics**, v.71, n.4, p.319-338, Dec. 2011.

KAMINSKI, J. et al. Depleção de formas de potássio do solo afetada por cultivos sucessivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, n.5, p.1003-1010, out. 2007.

KARAGAD, D. et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, n.3, p.604-609, Aug. 2006.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, C.; PERRY, R. Natural zeolite utilization in pollution-control-a review of application to metals effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.59, n.2, p.121-126, 1994.

KITSOPOULOS, K. P. Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. **Clays and Clay Minerals**, v.47, n.6, p.688-696, 1999.

KITSOPOULOS, K. P. The Comparison of the methylene blue adsorption and ammonium acetate saturation methods for determine CEC values of volcanic zeolitic tuffs from Greece. **Clay Minerals**, v.32, n.2, p.319-322, 1997.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

KNOX, C. R.; SABATINI, D. A.; CARTER, L. W. **Subsurface transport and fate process**. Boca Raton: Lewis, 1993.

KOWALCZYK, P. et al. Porous structure of natural and modified clinoptilolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, n.1, p.77-85, May 2006.

LaGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. Stabilization and solidification. _____. **Hazardous Waste Management**. New York: McGraw-Hill, 1994. p.641-704.

LANGE, L.C. et al. Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicados a aterros de disposição de resíduos sólidos. In: CASTILHO JUNIOR, A. B. et al. (Org.). **Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades (coletânea de trabalhos técnicos)**. Rio de Janeiro: RIMA; ABES, 2002. p.85-92.

LANGMUIR, I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v.38, n.11, p.2221-2295, Nov. 1916.

LANGWALDT, J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study. **Separation Science and Technology**, v.43, n.8, p.2166-2182, 2008. DOI:10.1080/01496390802063937.

LAPIDUS, L.; AMUNDSON, N. R. Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. **J. Phys. Chem**, n. 56, v. 8, p. 984-988, 1952.

LAVAH, O.; GREEN, M. Ammonium removal using ion-exchange and biological regeneration. **Water Research**, v.32, n.7, p.2019-2028, July 1998.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.

LEE, S. H. et al. Evaluation of factors affecting performance of zeolitic rock barrier to remove zinc from water. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, n.1-3, p.224-234, Mar. 2010.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 2001. 274p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

LEITE, J. C. **Estudos laboratoriais de percolação em colunas de misturas de solos lateríticos compactadas: equipamentos e ensaios**. Tese (Doutorado) - (Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

LERMAN, A. **Geotechnical processes: water and sediment environments**. New York: John Wiley, 1979.

LIBARDI, P. L. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: EDUSP, 2005.

LIM, S. F.; LEE, A. Y. W. Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, n.13, p.10144-10158, July 2015. Doi: 10.1007/S11356-015-4203-6.

LINS, C. M. M. **Avaliação da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca/PE**. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2008.

LIU, H. et al. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent-Boston ivy leaf powder. **Journal of Environmental Science**, v.22, n.10, p.1513-1518, Oct. 2010.

MANGOLD, D. C.; TSANG, C. F. A Summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. **Reviews of Geophysics**, v.29, n.1, p.51-79, Feb. 1991.

MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. (Org.). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3.ed. Rio de Janeiro: CPRM; LABHID, Cap. 2.1, 2008.

MANSOURI, N. et al. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v.39, n.1, p.139-152, Jan. 2013.

MARTINS, C. A. S. et al. A Dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.17, n.3-4, p.383-391, 2011.

MATTHESS, G.; PEKDEGER, A.; SCHRÖETER, J. Behavior of contaminants in groundwater. In: MATTHESS, G.; FOSTER, S.S.D.; SKINNER, A.C. **Theoretical background, hydrogeology and practice of groundwater protection zones**. Hanover: HEISE, p.1-86. (International Contributions to Hydrogeology, 6). 1985.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5thed. New York: McGraw-Hill International, 1993.

McMAHON, P. B.; DENNEHY, K. F.; SANDSTROM, M. W. Hydraulic and geochemical performance of a permeable reactive barrier containing zero-valent iron, Denver Federal Center. **Ground Water**, v.37, n.3, p.396-404, 1999.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.36, n.2, p.296-300, Mar./Apr. 1972.

MENDONÇA, R. M. G. **Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do estado do Rio de Janeiro**. 2000. 185p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MING, D. W.; MUMPTON, F.A. Zeolites in soils. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2nded. Wisconsin: Madison, p.873-907, 1989.

MITCHELL, J. K. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. **Geotechnique**, v.41, n.3, p.299-340, Sept. 1991.

MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. **Journal of Hazard Materials**, v.146, n.1-2, p.243-248, July 2007.

MOHAPATRA, M. et al. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management**, v.91, n.1, p.67-77, Oct. 2009.

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. **Zeólitas naturais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p.699-720. Comunicação técnica elaborada para edição do livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.

MOORE, D.M.; REYNOLDS JR., R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nded. Oxford: Oxford University Press, 1997. v.1.

MUMPTON, F. A. Using zeolites in agriculture. In: INNOVATIVE BIOLOGICAL TECHNOLOGIES FOR LESSER DEVELOPED COUNTRIES – WORKSHOP, 1985, Washington. **Proceedings...** Washington, DC: U.S. Congress, Office of Technology Assessment, 1985. (OTA-13P-F-29).

NACHTIGALL, G. R.; VAN RAIJ, B. Análise e interpretação do potássio no solo. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: POTAFOS, p.93-118, 2005.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v.42, n.3-4, p.583-590, 2009.

NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**. v. 50, n. 2, pp. 81-190, 2002.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.6, p.965-971, nov./dec. 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. C.; VIDAL, C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**. Fortaleza, 2014.

OBIRI-NYARKO, F.; GRAJALES-MESA, S. J.; MALINA, G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. **Chemosphere**. v. 111, p. 243-259, 2014.

OLIVEIRA, S. A. de. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, 2011.

OLIVEIRA, L. F. C. et al. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 8, p. 848-855, 2010.

OREN, A. H.; KAYA, A. Factors affecting absorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. **J. Hazard. Mater.** n. 131, p. 59-65, 2006.

OTT, N. **Permeable Reactive Barriers for Inorganics**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 55p, 2000.

PABALAN, R. T.; BERTETTI, E. P. Cation-exchange properties of natural zeolites. **Natural Zeolites: occurrence, properties, applications**. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 45, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, p. 453-518, 2001.

PALMER, C. M. **Contaminant Hydrogeology**. Boca Raton: CRC Press, 235p, 1996.

PANAYOTOVA, M.; VELIKOV, B. Kinetics of heavy metals ions removal by use of natural zeólita. **Journal of environmental science and health**. Part A – Toxic hazardous substances environmental engineering, v. 37, n. 2, p. 139-147, 2002.

PAPADOPOULOU, D.N.; LALIA-KANROURI, M.; KANTIRANIS, N.; STRATIS, J. A. Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization. **Journal of thermal analysis and calorimetry**. v. 84, pp. 39-45, 2006.

PARK, J. B. et al. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolita (01-29B). **Journal of Hazardous Materials**, v.95, n.1-2, p.65-79, Nov. 2002.

PEJON, O. J. **Mapeamento geotécnico regional da folha de Piracicaba-SP (escala 1:100.000) estudo de aspectos metodológicos de caracterização e de apresentação de atributos**. Tese de Doutorado (Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

PERKINS, T. K.; JOHNSON, O. C. A review of diffusion and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineers Journal**, n. 3, p. 70-81, 1963.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese (Doutorado). IPEN, São Paulo, 2004.

POURCQ, K. D. et al. A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: Column experiments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.149, p. 36-42, 2015.

POWELL, R. M. et al. Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.8, p.1913-1922, Aug. 1995.

POWELL, R. M.; BLOWES, D. W.; GILLHAM, R. W.; SCHULTZ, D.; SIVAVEC, T.; PULS, R. W.; VOGAN, J. L.; POWELL, P. D.; LANDIS, R. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. **Report EPA/600/R-98/125**, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 51p, 1998.

PUGAS, M. S. **Efeitos secundários resultantes da aplicação de métodos oxidativos para degradação de contaminantes orgânicos em solos**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

QI, D. et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural chinese clinoptilolite. **Separation and Purification Technology**, v.44, n.3, p.229-234, Aug. 2005.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B-C.; ZHANG, Q-J.; ZHANG, W-M.; ZHANG, Q-X. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A*, 10(5):716-724, 2009.

REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. Campinas, São Paulo.: Fundação Cargill, 445p, 1985.

RIBEIRO, J.A.S. Cobre. In: **BALANÇO mineral brasileiro 2001**. Brasília: DNPM, 2001. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-cobre>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

RIBEIRO, M. L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v.30, n.3, p.688-694, 2007.

RIBEIRO, K.D.F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 5-6, 2010.

RIBEIRO, O.M. dos S.; OLIVEIRA, M.D. de.; RODRIGUES, M.G.F. Caracterização da K/Zeólita L. **VIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IV Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**, Universidade do Vale do Paraíba. Univap, 2006.

ROEHL, K. E.; MEGGYERS, T.; SIMON, F. G.; STEWART, D. I. **Long-term performance of permeable reactive barriers**. Elsevier, Amsterdam. 323p, 2005.

ROWE, R. K. Diffusive transport of pollutants through clay liners. In: **Landfilling of Waste: Barriers**, E&FN SPON, London, 1994.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**. 1 ed. London, E & FN SPON, 1995.

ROY, I.; SARDAR, M.; GUPTA, M. N. Hydrolysis of chitin by PectinexTM. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 32, n. 5, p. 582-588, 2003.

RUPP, M. T. C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluente inorgânico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.

SALOMONS, W. Environmental impacts of metals driven from mining activities: process, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, n. 52, p. 5-23, 1995.

SANTOS, L. V.; POLIVANOV, H.; ALAMINO, R. C. J.; SILVA, V. H. G. Adsorção de cloreto e potássio em solos tropicais. *Anuário do Instituto de Geociências*, UFRJ. vol. 29-2, p. 101-121, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, E.; UNGARI, H. C. N.; SANTOS, M. B. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no Estado de São Paulo**. Monografia de Especialização. UNICAMP e CETESB. Campinas, SP, 2008.

SARDÁ, L. G. **A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos**. Relatório de conclusão. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, v.41, n.1, p.1-11, Jan. 2005.

SCHNOOR, J. L. **Chemical fate and transport in the environment**. John Wiley & Sons, Inc: New York, pp. 1-24, 1992.

SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E.T. de.; COELHO, C.E.S. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, v. 4b, 1997.

SCHUTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKARNP, J. **Handbook of Porous Solids**. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, v. 2, 2002.

SELIMAN, A. F.; BORAI, E. H. Utilization of natural chabazite and mordenite as a reactive barrier for immobilization of hazardous heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*. v.18, n.7, p.1098-1107, Aug. 2011. Doi: 10.1007/s11356-011-0459-7.

SHACKELFORD, C. D. "Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review". *Journal of Contaminant Hydrogeology*. n. 7, p. 177–217, 1991.

_____. Contaminant Transport. In: DANIEL, D. E., Ed., **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. London, Chapman & Hall, chap., p.33-65, 1993.

_____. Column testing for geoenvironmental applications. In: **Geo-Environmental Issues (Facing the Americas)** – ASCE, Sp. Publ. N. 47, p.117-125, 1995.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil. I. **Background. Journal of Geotechnical Engineering Division**, ASCE, vol. 3, p.467-484, 1991.

SHAH, B.; TAILOR, R.; SHAH, A. Zeolitic bagasse fly ash as a low-cost sorbent for the sequestration of *p*-nitrophenol: equilibrium, kinetics, and column studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v.19, n.4, p.1171-1186, May 2012. DOI: 10.1007/s11356-011-0638-6.

SHARMA, H. D.; LEWIS, S. P. **Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation**. John Wiley & Sons, Ltd. New York, 588p. 1994.

SHINZATO, M. C. et al. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v.32, n.8, p.1989-1994, 2009.

SILVA, A. M. da. **Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamento de efluentes**. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

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

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Civil. Porto Alegre, 2009.

SILVEIRA, M. L. A. et al. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 33, p.3581-3592, 2002.

SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. **Laser-induced breakdown spectroscopy**. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Tese (Doutorado). São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 196p, 2010.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. In: RIBEIRO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; RIBEIRO FILHO, M. R.; CANTALICE, J. R. B. (Org.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 6, p. 71-201, 2000.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do sobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E. Zinco no solo. In: Simpósio sobre micronutrientes na agricultura. Jaboticabal. **Anais**. Jaboticabal: UNESP, p. 279-319, 1988.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª ed. São Paulo, Edgard Blücher, 408p, 1989.

SPARKS, D. L. **Soil Physical Chemistry**. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 308pp. 1990.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.

SPRYNSKYY, M. et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.304, n.1, p.21-28, Dec. 2006.

STYLIANOU, M. A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v.143, n.1-2, p.575-581, May 2007.

STOKES, R. H.; ROBINSON, R. A. Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 7, pp. 2126-2131, 1966.

SUFFET, I. H.; MCGUIRE, M. J. Activated carbon absorption of organics from aqueous phase. **Ann Arbor Science**, USA, v. 1, 1980.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v.34, n.1, p.101-105, 2011.

TATY-COSTODES, V. C. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v.105, n.1-3, p.121-142, Dec. 2003.

TAVARES, S. R. L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos**. Tese (Doutorado). UFRJ, COPPE, Programa de Engenharia Civil. Rio de Janeiro, 338 p., 2009.

TAZIOLI, A.; FRATALOCCHI, E.; PASQUALINI, E. Reactive barriers for remediation of polluted soils: A case study. **4th International congress on environmental geotechnics**, p. 673-678, 2002.

TOMECKOVÁ, V. et al. Modified natural clinoptilolite with quercetin dihydrate and the study of their anticancer activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.147, n.1, p.59-67, Jan. 2012.

TORRES, V. F. N.; GAMA, C. D. **Engenharia ambiental subterrânea e aplicações**. VILLAS – BÔAS, R. C. (ed.), Rio de Janeiro, CETEM/CYTED. 550p, 2005.

UNNIKRISHNAN, V. K.; KAMLESH ALTI; RAJESH NAYAK; RODNEY BERNARD; KARTHA, V. B.; SANTHOSH, C.; GUPTA, G. P.; SURI, B. M. **Spectroscopy of laser-produced plasmas: setting up of high-performance laser-induced breakdown spectroscopy system**, 2010.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Batch – Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. EPA/530/R-87/006-75-86, 1992.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation**. EPA/600/R-98/125, 1998.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Ambient water quality criteria for zinc**. EPA 4405-80079, 1980.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Water – related environmental fate of 129 priority pollutants**. EPA 4404-79029, 1979.

VAGHETTI, T. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, RS, 2009.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods, p. 1025-1053, 1986.

VASQUES, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil, 153p, 2008.

VIDIC, R. D. **Permeable reactive barriers: case study review**. Department of Civil Engineering University of Pittsburg – PA, 49p, 2001.

VUCELIC, V.; VUCELIC, D.; KARALIC, D. SUSIC, M. Thermal quality analysis of water on synthetic zeolite type A: **Thermochim**. Acta 7, p. 77-85, 1973.

VUCELIC, V.; VUCELIC, D.; SUSIC, M. Thermal analysis of water in X- and A-type zeolites: **Thermochim**. Acta 8, p. 465-471, 1974.

WILSON, M. J. **A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy**. New York, Blakie & Son Limited, 308p, 1939.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Copper. WHO. **Environmental Health Criteria 200**, 1998.

_____. Potassium in drinking-water. **WHO Guidelines for drinking-water quality**. 2009.

YAMAMOTO, K. Y.; CRAMERS, D. A.; FERRIS, M. J.; FOSTER, L. E. **Applied Spectroscopy**. v.50, p.222, 1996.

YONG, R. N. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate, and mitigation**. 320 p. CRC Press, USA, 2001.

YONG, N. R. MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Elsevier. p. 327, 1992.

WEBER, W.; MORRIS, J.; SANIT, J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, American Society of Civil Engineers, v.89, p.31-38, 1963.

WOINARSKI, A. Z.; STEVENS, G. W.; SNAPE, I. A natural zeolite permeable reactive barrier to treat heavy-metal contaminated waters in Antarctica. Kinetic and Fixed-bed Studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 84, n. 2, p. 109 – 116, 2006.

ZAPOROZEC, A.; MILLER, J. C. **Ground-Water Pollution**. Paris. UNESCO, 27p, 2000.

ZHAO, D.; CLEARE, K.; OLIVER, C.; et al. Characteristics of the synthetic heulandite clinoptilolite family of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 371-379, 1998.

ZIMBRES, E. Guia avançado sobre água subterrânea, Meio Ambiente Pro-BR. Disponível em <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm> (Acesso em 20 de janeiro de 2019).

ZOU, W.; HAN, R.; CHEN, Z.; JINGHUA, Z.; SHI, J. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Issue 1-3, v. 279, p. 238-246, 2006.

ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; RODRIGUES, J. E.; PARAGUASSÚ, A. B.; GANDOLFI, N. Solute Breakthrough Curves (Na, Cu, Zn and Cd) for Sandy Unconsolidated material from Botucatu Formation of São Paulo State. In: Internation Symposium on Recent Developments in Soil and Pavement Mechanics. **Anais...** Rio de Janeiro, v. 1, p. 459-464, 1997.