

## ESTUDO DE MEIO REATIVO PARA BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRP): ENSAIOS LABORATORIAIS

### STUDY OF REACTIVE MEDIUM FOR PERMEABLE REACTIVE BARRIERS (PRB): LABORATORY EXPERIMENTS

**Liana Carolina CARVALHO ROCHA, Lázaro Valentin ZUQUETTE**

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos (USP-EESC). Avenida Trabalhador São Carlense, 400 - São Carlos  
- SP. E-mails: lianaccr@usp.br; lazarus1@sc.usp.br

- Introdução
- Materiais e métodos
  - Materiais
  - Métodos
    - Caracterização física
    - Mineralogia
    - Composição química
    - Caracterização físico-química
    - Batch test
    - Ensaio de coluna
    - Modelos empíricos para estimativa da condutividade hidráulica saturada
    - Parâmetros relativos à BRP
- Resultados e discussão
  - Caracterização básica
    - Física
    - Mineralogia
    - Composição química
    - Caracterização físico-química
    - Cinética
    - Ensaio de coluna
    - Modelos empíricos
    - Parâmetros da BRP
- Conclusões
- Agradecimentos
- Referências

**RESUMO** - Esse manuscrito apresenta resultados de estudos laboratoriais para avaliar a adequabilidade de zeólitas como meio reativo de Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs), em 3 faixas granulométricas ( $4,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  m,  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3}$  m e  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-3}$  m). Estudos foram desenvolvidos por meio da caracterização física, química, mineralógica, permeabilidade e de sorção. A zeólita caracterizada é da espécie Clinoptilolita, com peso específico dos sólidos de  $22,87 \text{ kN/m}^3$ , razão Si/Al de 6,8 e capacidade de troca catiônica de  $180 \text{ cmolc/kg}$ . Os diferentes arranjos volumétricos das partículas geraram valores de peso específico aparente seco de  $10,01$  a  $11,00 \text{ kN/m}^3$  e condutividades hidráulica saturada de  $1 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ , o que compatibiliza os arranjos com diferentes meios geológicos. Em termos de sorção, a isoterma do tipo Langmuir ajusta com  $r^2$  de 0,997 e, quanto a cinética de adsorção, o comportamento ocorre por meio do compartilhamento de elétrons entre zeólita e soluto, com coeficientes de reação de primeira ordem variando de  $0,06$  a  $0,4 \text{ h}^{-1}$  em função do tempo de percolação. Os resultados mostram que as zeólitas nas faixas granulométricas estudadas são adequadas para uso como meio reativo de BRP em espessuras economicamente viáveis para áreas contaminadas inseridas em materiais geológicos relativos à Formação Botucatu.

**Palavras-chave:** Zeólita. Barreira reativa permeável. Sorção. Langmuir. Cinética.

**ABSTRACT** - This study presents results of laboratory studies to evaluate the assessment of zeolites as a reactive medium of Permeable Reactive Barriers (BRPs) in 3 particle size ranges ( $4.0 \times 10^{-4}$  a  $1.0 \times 10^{-3}$  m,  $1.0 \times 10^{-3}$  a  $2.0 \times 10^{-3}$  m e  $1.0 \times 10^{-3}$  a  $3.0 \times 10^{-3}$  m). Studies were developed through physical, chemical, mineralogical, permeability and sorption characterization. The characterized zeolite is Clinoptilolite species, with specific weight of the solids of  $22.87 \text{ kN/m}^3$ , Si/Al ratio of 6.8 and cation exchange capacity of  $180 \text{ cmolc/kg}$ . The different volumetric arrangements of the particles generated values of dry bulk density ranging from  $10.01$  to  $11.00 \text{ kN/m}^3$  and saturated hydraulic conductivities from  $1 \times 10^{-5}$  to  $3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ , which result in arrangements compatible with different geological media. In terms of sorption, Langmuir isotherm adjust with  $r^2$  of 0.997 and for the adsorption kinetics, the behavior occurs through the sharing of electrons between zeolite and solute, with first order reaction coefficients ranging from  $0.06$  to  $0.4 \text{ h}^{-1}$  depending on the time of percolation. The results show that the zeolites in the studied particle size ranges are suitable for use as a reactive BRP medium in economically viable thicknesses for contaminated areas inserted in geological materials related to the Botucatu Formation.

**Keywords:** Zeolite. Permeable reactive barrier. Sorption. Langmuir. Kinetic.

## INTRODUÇÃO

O crescente número de áreas contaminadas e a atenção dos mais diversos setores da sociedade e, (materiais geológicos e águas) tem chamado motivado o desenvolvimento de técnicas mais

eficazes para a remediação. Porém, a prática do uso de tecnologias de remediação de águas contaminadas ainda é muito restrita a alguns tipos, necessitando de maiores investigações, tanto dos próprios mecanismos quanto da eficiência desses sistemas. Na década de 1990, foi desenvolvida no Canadá a tecnologia de Barreira Reativa Permeável (BRP), que consiste na introdução de um ou mais materiais reativos no meio geológico, formando uma barreira perpendicular à direção do fluxo da pluma contaminada, de modo que a interação entre a água subterrânea e o material reativo possibilite a remoção dos contaminantes presentes (USEPA, 2002).

Um dos aspectos fundamentais no sistema de BRP é a escolha do material reativo que será utilizado no reator. Gavaskar (1999) afirma que este deve atender algumas condições essenciais, como possuir compatibilidade hidráulica com o meio geológico no qual será inserido, ser reativo o suficiente para promover todas as reações químicas necessárias, possuir baixo custo e adequado comportamento hidráulico. Este último aspecto possui extrema relevância, visto que é a condutividade hidráulica ( $K$ ) da BRP que controla o tempo de contato entre o contaminante e o material reativo e, conseqüentemente, afeta a eficácia de remoção dos contaminantes. A permeabilidade das barreiras é resultado do arranjo das partículas, assim, é fundamental a construção de sistemas que possibilitem valores de  $K$  iguais ou maiores do que o do meio geológico no qual a barreira será inserida, proporcionando o fluxo das águas contaminadas sem que haja uma barreira física. Diversos autores como Elhakim (2016) e Moraci et al. (2015) relatam a interferência exercida pelos arranjos das partículas na permeabilidade dos sistemas do tipo BRPs.

Quanto à demanda de aplicabilidade, pode-se considerar o exemplo do Brasil, onde o IBAMA tem um banco de dados das áreas contaminadas (<https://www.ibama.gov.br/residuos/areas-contaminadas/banco-de-dados-nacionaisobreareas-contaminadas-bdnac>) com dezenas de milhares e, em complemento a CETESB (2018) elaborou um mapa com cerca de 6000 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Em uma parte significativa destas áreas, as águas subterrâneas, também, estão contaminadas e, em grande parte, em profundidades rasas com potencial de aplicação da BRP diretamente *in situ*, ou, ainda, associadas

a possibilidade de instalação de poços de bombeamentos para tratamento *ex situ*. Ressalta-se que, em toda a extensão de recarga direta dos arenitos da Formação Botucatu há potencial para aplicação destes sistemas tanto *in situ* quanto *ex situ*, pois existem centenas de locais com as águas subterrâneas apresentando diferentes intensidades de contaminação.

A implantação da BRP está associada a um conjunto de etapas que demandam conhecimentos específicos e encontram-se representadas no fluxograma da Figura 1. Todas as etapas dependem de estudos específicos, porém, um grupo, destacado no fluxograma, é relacionado ao conhecimento dos materiais reativos e das suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, que variam em função das condições de contorno das investigações como, por exemplo, concentrações dos contaminantes, pH, entre outras. O projeto do meio reativo da BRP é o principal aspecto que demanda um conjunto de dados pertinente ao comportamento hidráulico tanto do meio natural, quanto resultante do arranjo volumétrico das partículas do meio reativo. Assim, este é um aspecto fundamental, referente à seleção da faixa granulométrica mais favorável e que demanda estudos para avaliar o tamanho e melhor arranjo das partículas para obter valores de  $K$  compatíveis com os meios geológicos naturais. Outros 3 pontos são pertinentes as estimativas do tempo de residência, da largura do núcleo reativo e da longevidade (vida útil), que têm em comum as reações geoquímicas e as suas cinéticas, assim como a capacidade de troca catiônica/aniônica e a eficiência de sorção do material reativo para uma determinada concentração do contaminante. O conhecimento destes 4 aspectos associados constitui-se como um ponto fundamental para o entendimento do comportamento dos meios reativos em diferentes condições e, assim, possibilita as estimativas de tempo de residência, espessura do núcleo reativo e longevidade.

Os materiais reativos mais citados na literatura são: ferro zero valência, carvão ativado, calcários, lateritas e zeólitas. Comumente as BRPs são compostas de mais de um material reativo, visto agregar diferentes características de sorção e eficiência ao sistema. Entretanto, essa opção pode resultar em custo mais elevado do que o uso de um único material. Neste contexto, as zeólitas têm-se destacado, visto que possuem uma estrutura tridimensional constituída por canais e cavidades

de adsorção em grande proporção volumétrica, resultando em elevado potencial de capacidade de adsorção e seletividade, além de serem encontradas em diferentes países e, com baixo custo, tornando o seu uso vantajoso.

Com base no número elevado de áreas contaminadas e, na demanda crescente de água subsuperficial para diversas finalidades foi desenvolvido um estudo laboratorial visando avaliar o potencial das Zeólitas naturais, por meio de ensaios de caracterização, sorção e de colunas, para serem utilizadas em sistemas de

BRPs considerando diferentes arranjos volumétricos e condições geológicas distintas, na remediação de plumas contaminadas em aquíferos rasos. Outro aspecto que motivou o estudo são os registros de Palma (2004) e Fagundes (2010) de locais onde as concentrações de  $K^+$  estão variando entre 1300 e 2000 mg/L, na área de recarga direta dos arenitos da Formação Botucatu na região entre as cidades de São Carlos e Ribeirão Preto (SP), o que motivou o desenvolvimento dos estudos em colunas com valor de 1500 mg/L de concentração de  $K^+$ .

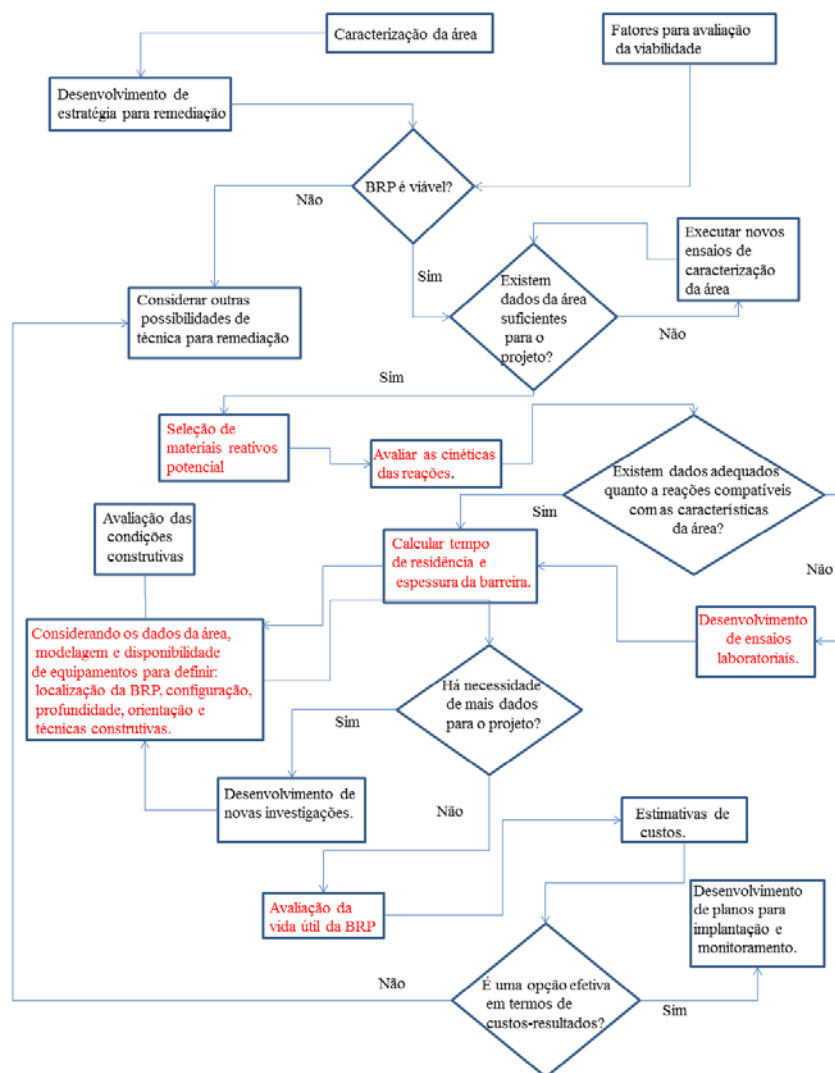


Figura 1 - Fluxogramas das etapas para implantação de BRP.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

As amostras de Zeólita natural estudadas são provenientes da região de Tasajeras (Cuba) e foram obtidas em sua forma comercial, sem tratamento químico, nas faixas granulométricas de  $4,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  m,  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3}$  m e  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-3}$  m.

### Métodos

#### Caracterização física

Amostras de zeólita, pertencentes as três faixas granulométricas, foram submetidas a caracterização física para obtenção das curvas granulométricas segundo as normas preconizadas na NBR 7181/1984a. O peso específico dos sólidos

( $\gamma_s$ ) foi obtido com base na norma da ABNT-NBR 6508/1984b (método do picnômetro), enquanto o peso específico aparente seco dos arranjos volumétricos ( $\gamma_d$ ) foi determinado a partir dos ensaios de índices de vazios máximos e mínimos, baseados nas normas NBR 12004 e NBR 12051, respectivamente.

### Mineralogia

A análise mineralógica da zeólita foi realizada por difratometria de raios X, utilizando o método do pó com lâminas não orientadas, segundo as recomendações de Azaroff & Buerger (1953). O equipamento empregado foi um difratômetro da 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.

### Composição Química

A zeólita foi submetida a ensaios de análise química considerando duas técnicas. Primeiro, as amostras foram submetidas à Fluorescência de Raios X (FRX), como pastilhas prensadas, e analisadas por um Espectrômetro Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de Ródio de 4 kw. Segundo, as amostras foram submetidas a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) visando detectar a presença dos elementos químicos constituintes, como também, determinar suas abundâncias relativas na amostra em análise (Yamamoto et al., 1996).

Na análise de LIBS, utilizou-se o equipamento J200 da Applied Spectra, com laser Nd-YAG, detector CCD, duração de pulso de 10 nano segundos, potência máxima de 100 mJ, retardo de 0 a 2  $\mu$ s, spot size de 50 a 250  $\mu$ m e tempo de aquisição de 1,05 mS.

Ainda em termos químicos, a capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita foi determinada por meio do método de saturação com acetato de amônio (AMAS) proposto por Chapman (1965) e, também, utilizado por Bain & Smith (1987). Amostras de zeólita foram submetidas à saturação sucessiva com solução de  $\text{NH}_4^+$  (2 mol/L) com pH 7 para determinar a concentração das bases trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e do potássio ( $\text{K}^+$ ), que foram determinadas em fotômetro de chama da marca MICRONAL modelo B26. A quantidade de cada um desses íons presentes na amostra ( $C_{\text{ion}}$ ) foi feita por meio da Equação 1.

$$C_{\text{ion}} = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m} \quad [1]$$

Em que:  $C_{\text{ion}}$  – concentração do íon ( $\text{ML}^{-3}$ );  $C$  – concentração do íon na solução final ( $\text{ML}^{-3}$ );  $C_0$  – concentração do íon na solução inicial ( $\text{ML}^{-3}$ );  $V$  – volume da solução trocadora ( $\text{L}^3$ );  $m$  – massa de zeólita (M).

A partir da concentração de cada íon na amostra, obtém-se a  $\text{CTC}_{\text{total}}$ , que consiste na somatória das concentrações das bases ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) acrescida do  $\text{K}^+$  quantificados em solução.

### Caracterização físico-química

As amostras de zeólita foram submetidas a medidas do potencial hidrogeniônico (pH) em água e em KCl (1M), assim como da condutividade elétrica (CE), conforme as normas da EMBRAPA/CNPS (1997). Ambas foram realizadas na proporção 1:2,5 de sólido:líquido (água ou KCl). Os resultados de pH em água e em KCl permitiram a obtenção do  $\Delta\text{pH}$  por meio da Equação 2.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad [2]$$

### Batch test

Para avaliar as condições de sorção e a velocidade de adsorção entre o íon  $\text{K}^+$  e a partícula de zeólita realizou-se o Batch Test. A execução deste ensaio consistiu em adicionar 2,5 g de zeólita (de tamanho de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3}$  m) em 50 ml de solução de  $\text{K}^+$  de concentrações iniciais ( $C_0$ ) conhecidas em tubos de polietileno por 24 horas (tempo de equilíbrio ótimo) a  $21 \pm 2$  °C,  $\text{pH} \cong 5,5$  e agitação contínua de  $140 \text{ min}^{-1}$ . Em cada intervalo de tempo pré-determinado (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 960 e 1440 minutos), recolheu-se cerca de 2 ml de solução, a qual foi separada do material sólido por filtração em papel filtro Whatman n° 42. As concentrações iniciais das soluções de  $\text{K}^+$  variaram de 500 a 5000 mg/L. A concentração de  $\text{K}^+$  residual foi determinada por fotômetro de chama MICRONAL modelo B26. Com os dados de  $C_0$  e  $C$  para os diversos intervalos de tempo, elaborou-se a isoterma de sorção e determinaram-se os valores de carregamento,  $q_t$ , na zeólita referente a cada tempo de contato, por meio da Equação 3.

$$q_t = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad [3]$$

Onde:  $C_0$  – concentração inicial ( $\text{ML}^{-3}$ );  $C$  – concentração medida ( $\text{ML}^{-3}$ );  $V$  – volume coletado ( $\text{L}^3$ ) e  $m$  – massa considerada (M).

A partir dos dados, obteve-se uma curva de  $q_t$  em função do tempo, que posteriormente foi

ajustada com os modelos matemáticos cinéticos linearizados de pseudo-primeira ordem (Equação 4), pseudo-segunda ordem (Equação 5) e Elovich (Equação 6), conforme as equações abaixo.

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

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [5]$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad [6]$$

Onde:  $q_e$  e  $q_t$  – concentrações de adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente ( $\text{ML}^{-3}$ );  $k_1$  – constante da taxa de pseudo-primeira ordem ( $\text{T}^{-1}$ );

$t$  – tempo de contato ( $\text{T}$ );  $k_2$  – constante da taxa de pseudo-segunda ordem ( $\text{T}^{-1}$ );  $\beta$  – constante de dessorção ( $\text{MM}^{-1}$ );  $\alpha$  – taxa inicial de adsorção ( $\text{MM}^{-1}\text{T}^{-1}$ ).

#### Ensaio de coluna

Um grupo de colunas contendo diferentes arranjos de partículas de zeólita, nas diferentes faixas granulométricas ( $4,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  m,  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3}$  m e  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-3}$  m), foi submetido ao ensaio de permeabilidade, a fim de se determinar valores de condutividade hidráulica saturada ( $K$ ) para diferentes valores de  $\gamma_d$  e porosidade ( $n$ ).

A figura 2 ilustra as colunas utilizadas com diâmetro médio de 9,7 cm e altura de 15 cm e a disposição nos ensaios.



**Figura 2** - Esquema do ensaio de coluna: a) estrutura das colunas, b) disposição das colunas na bancada e o sistema de alimentação do ensaio.

Após as colunas atingirem a saturação em fluxo ascendente, inverteu-se o sentido do fluxo para início do ensaio de permeabilidade, com gradiente hidráulico constante (1,7) e o controle das características físico-químicas da água (pH em torno de 7,1 e CE de 0,06 Mho). As colunas foram monitoradas até a estabilização dos valores de  $K$  durante 10 dias.

No decorrer desse período, também foram realizadas análises e controle de pH e CE, tanto do influente quanto do efluente. Após a execução do ensaio de permeabilidade, as colunas foram submetidas à percolação de solução contaminante ( $\text{K}^+$  1500 mg/L), para obtenção da curva de chegada e determinação do potencial de sorção relativos a zeólita.

#### Modelos empíricos para estimativa da condutividade hidráulica saturada

O parâmetro  $K$  é fundamental para a elaboração do projeto de BRP. Em geral, esse parâmetro é determinado por meio de ensaios laboratoriais que

expressam a relação de dependência entre as características granulométricas e dos arranjos formados pelas partículas sólidas, que, por sua vez, são dependentes dos valores de  $\gamma_d$ . Porém, a execução desses ensaios demanda tempo e custo. Por essa razão, foram desenvolvidas relações empíricas para estimativa de  $K$  de materiais granulares, que comumente são baseadas em parâmetros da curva granulométrica e, em índices físicos como a porosidade e o peso específico aparente seco do arranjo volumétrico das partículas.

Estas relações são muito úteis para uma estimativa rápida da  $K$ . Assim, para avaliar a possibilidade do emprego desses modelos na prática de instalação de projeto de BRP, algumas relações empíricas foram testadas:

1- A proposta de Hazen (1911) relaciona a condutividade hidráulica saturada,  $K$  (m/s), uma constante  $C_H$  e  $d_{10}$ , o diâmetro efetivo dos grãos (mm), como expressa na Equação 7:



$$K = C_H \times d_{10} \quad [7]$$

2- Masch & Denny (1966) modificaram a proposta de Hazen (1911), onde a distribuição efetiva dos grãos ( $d_{50}$ ) é sugerida ao invés do  $d_{10}$ , dando origem a Equação 8:

$$K = C_H \times d_{50} \quad [8]$$

3- Chapuis (2004) desenvolveu uma relação de K em função do índice de vazios (e) e de  $d_{10}$ , como expressa na Equação 9:

$$K = 2.4622 \left[ d_{10}^2 \cdot \frac{e^3}{1+e} \right]^{0.7825} \quad [9]$$

4- Honorato & Mackenna (1975) avaliaram diversas correlações existentes e concluíram que as relações empíricas mais adequadas são expressas pelas Equações 10, 11 e 12, que consideram além dos parâmetros citados anteriormente, a porosidade (n), o  $\gamma_d$  e a superfície específica das partículas ( $S_e$ ):

$$K_1 = 14.266 \frac{d_{50}^{2.19735}}{(\gamma_d)^{8.50724}} \quad [10]$$

$$K_2 = 0.684322 \left( \frac{D_{16}}{D_{84}} \right)^{1.0011} (D_{50})^{2.041} \quad [11]$$

$$K_3 = 318.460 \frac{n^{4.65737}}{(S_e)^{2.14067}} \quad [12]$$

#### Parâmetros relativos à BRP

A instalação de BRP normalmente dá-se em áreas com baixo grau de heterogeneidade ou homogênea, perpendicular ao fluxo do contaminante e, construídas de tal maneira que o tempo de residência é uniforme em toda a barreira.

Considerando estes aspectos, um ponto fundamental é calcular a espessura mínima e a de projeto da BRP. Eykholt & Sivavec (1995), Elder et al. (2002) e Simon et al. (2005) sugerem uma solução analítica para o cálculo da espessura mínima da BRP baseada na condição de transporte advectivo-dispersivo unidirecional e, na cinética de reação de primeira ordem, como descrita a seguir (Equação 13):

$$E_{BRP} = \frac{2 D \ln(C_{in}/C_{ef})}{\sqrt{v^2 + 4kD} - v} = \frac{2 D \ln(C_0/MCL)}{\sqrt{v^2 + 4kD} - v} \quad [13]$$

Onde:  $E_{BRP}$  – espessura mínima da BRP;  $C_{in}$  e  $C_{ef}$  – concentrações dos contaminantes influente e efluente, respectivamente; MCL – nível de concentração máxima ( $C_{in}=C_0$  e  $C_{ef}=MCL$ ); k –

razão de reação de primeira ordem; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmica e v – velocidade de fluxo baseada na Lei de Darcy.

Desconsiderando o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e adotando-se o fluxo como contínuo, a equação pode ser reescrita da seguinte forma (Equação 14):

$$E_{BRP} = \frac{v \ln(C_{in}/C_{ef})}{k} = \frac{v \ln(C_0/MCL)}{k} \quad [14]$$

Obtêm-se o tempo de residência ( $t_{res}$ ) considerando a concentração inicial ( $C_0$ ) e a que se deseja atingir ( $C_{des}$ ) após a percolação da pluma contaminada pela BRP (Equação 15):

$$t_{res} = \frac{-1}{k \times \log\left(\frac{C_{des}}{C_0}\right)} \quad [15]$$

Outra maneira que pode ser usada para determinar o  $t_{res}$  é por meio da Equação 16 proposta por Fronczyk & Garbulewski (2010), em que:

$$t_{res} = \frac{(b \times R)}{v} \quad [16]$$

Onde: b – espessura da barreira (L), R – fator de retardamento (adimensional) e v - velocidade do fluxo na barreira (L.T<sup>-1</sup>).

Considerando o  $t_{res}$  a Equação 16 pode ser rearranjada para a forma da Equação 17:

$$E_{BRP} = v \times t_{res} \quad [17]$$

O parâmetro razão de reação de primeira ordem (k) baseado no modelo de cinética de primeira ordem foi obtido por meio da Equação 18, que representa matematicamente o modelo:

$$\frac{C(t)}{C_0} = e^{-kt} \quad [18]$$

Onde: C(t) é a concentração final em um determinado período de tempo (mg/L),  $C_0$  é a concentração inicial do poluente (mg/L) e t é o tempo (h).

Reescrevendo (Equação 19):

$$\log\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad [19]$$

A velocidade da água na barreira (v) pode ser obtida por meio da Equação 20:

$$V = K \times \frac{i}{n} \quad [20]$$

Onde: K – condutividade hidráulica saturada da

BRP;  $i$  – gradiente hidráulico que atua na BRP;  $e$ ,  $n$  – porosidade da BRP.

Outro método possível para obtenção do valor da razão de reação ( $k$ ) é a partir do conjunto de dados obtidos no ensaio de percolação de contaminante, elaborando-se um gráfico da relação  $\log C/C_0$  x tempo e obtendo-se o valor de  $k$  pelo gradiente da linha. Após a obtenção da espessura mínima ( $E_{BRP}$ ) é fundamental obter a espessura de projeto ( $E_p$ ) a partir de um fator de segurança ( $FS$ ) aplicado ao valor da espessura mínima, como

demonstrado na equação 21:

$$E_p = E_{BRP} \times FS \quad [21]$$

Os valores de  $FS$  aplicados variam de 2 a 10, considerando o grau de homogeneidade da área, o nível de incertezas em relação aos parâmetros, profundidade da zona contaminada, nível do risco associado à área, variações de temperatura e complexidade geoquímica e hidrogeológica do meio em investigação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização Básica

#### Física

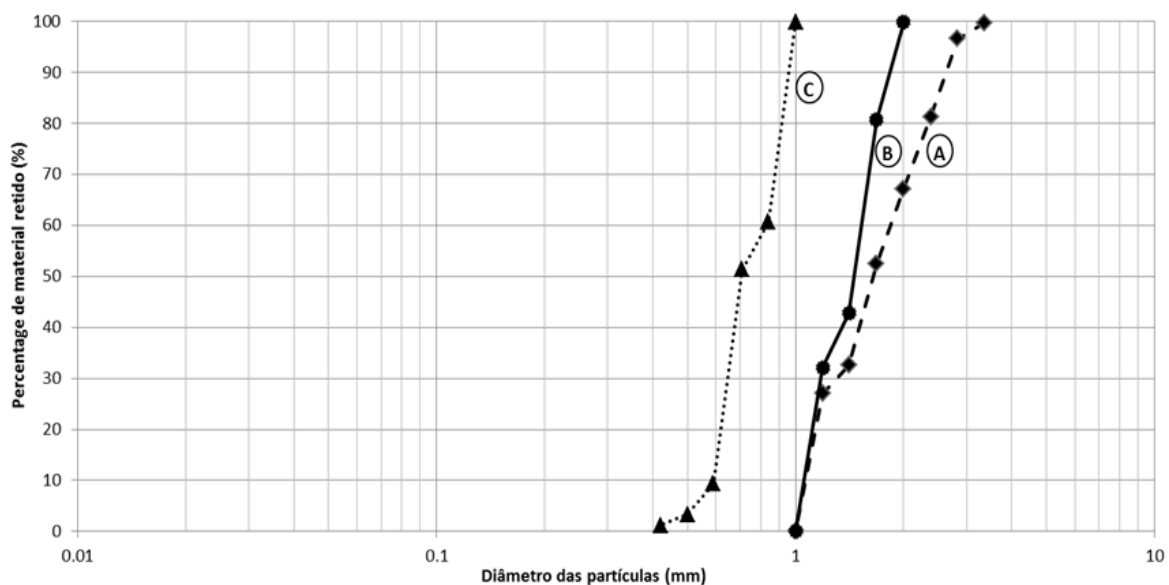
As curvas de distribuição granulométrica das partículas de zeólita pertencentes às três faixas granulométricas avaliadas encontram-se na figura 3.

As curvas referentes as 3 faixas granulométricas indicam materiais de distribuição uniforme, com presença de partículas ao longo dos tamanhos máximos e mínimos, dentro dos intervalos em que estão inseridas. Nos ensaios de índice de vazios máximo e mínimo

foram obtidos valores de  $\gamma_d$  variando de 10,01 a 11,00 kN/m<sup>3</sup> e  $\gamma_s$  de 22,87 kN/m<sup>3</sup>  $\pm$  0,005, pelo método do picnômetro.

A variação dos valores de  $\gamma_d$  é devida a utilização de diferentes tamanhos de partículas de zeólita, o que resultou na geração de diferentes arranjos volumétricos coerentes com cada faixa granulométrica avaliada.

Em cada faixa, as partículas menores, predominantemente lamelares, arranjaram-se de forma mais compacta, resultando em valores de  $\gamma_d$  maiores.



**Figura 3** - Curvas granulométricas obtidas para as faixas de amostras: (a)  $1,0 \times 10^{-3}$  -  $3,0 \times 10^{-3}$  m; (b)  $1,0 \times 10^{-3}$  -  $2,0 \times 10^{-3}$  m; (c)  $4,0 \times 10^{-4}$  -  $1,0 \times 10^{-3}$  m.

#### Mineralogia

O difratograma obtido da análise de DRX indica que o material trata-se de uma zeólita com predomínio da espécie Clinoptilolita, caracterizada pela presença dos picos em 9,9° e 22,42°, além da presença de alguns picos de menor intensidade compatíveis com o quartzo e o feldspato-K, como pode ser visto na figura 4.

A associação destes minerais também foi observada por Rodríguez-Fuentes et al. (1998) ao estudarem zeólitas provenientes do mesmo depósito sedimentar.

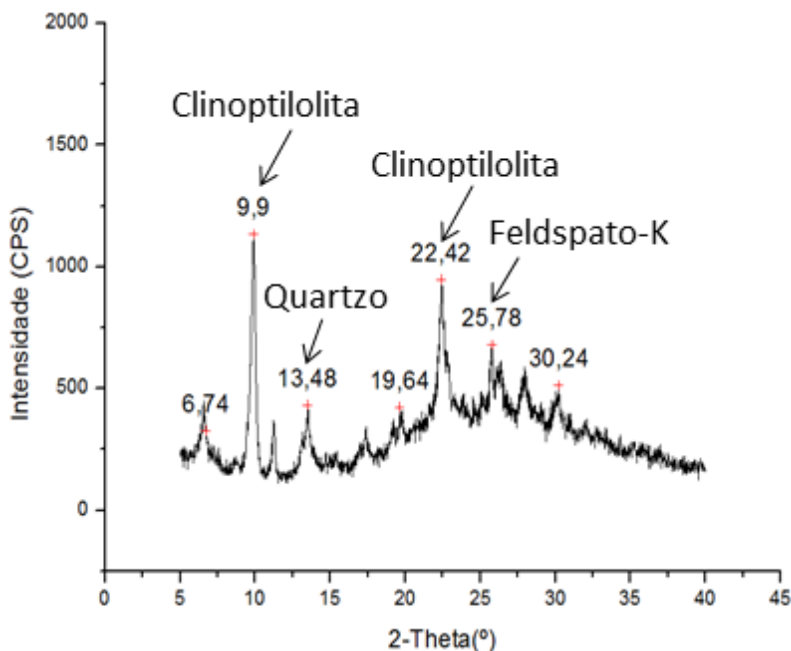
#### Composição Química

A composição química da zeólita, obtida pela técnica de FRX, encontra-se na tabela 1. Constata-se que esse mineral tem uma compo-

sição fundamental de íons de silício, alumínio e oxigênio, além da presença de íons de Mg, K, Ca, Ti, Fe, Zn e Ba em menor quantidade.

Além da composição química, a análise de FRX permite estimar a razão Si/Al, que para a zeólita em estudo apresentou valor de 6,8, compatível com a espécie Clinoptilolita que, de acordo com o Subcomitê de Zeólitas da Asso-

ciação Internacional Mineralógica, apresenta razão Si/Al  $\geq 4$  (Coombs, 1997). A composição química obtida pela técnica de LIBS encontra-se na figura 5, onde se constata a presença dos mesmos elementos químicos identificados na FRX, adicionada à presença do íon sódio ( $\text{Na}^+$ ), que pode estar associado em decorrência da preparação da amostra.



**Figura 4** - Difratograma das amostras de zeólita obtido por meio da análise de DRX.

**Tabela 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,107	0,025
SiO <sub>2</sub>	79,280	0,185
K <sub>2</sub> O	2,083	0,014
CaO	4,564	0,052
TiO <sub>2</sub>	0,418	0,008
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,676	0,052
ZnO	0,010	0,001
BaO	0,147	0,002
<b>Razão Si/Al</b>	<b>6,8</b>	<b>0,126</b>

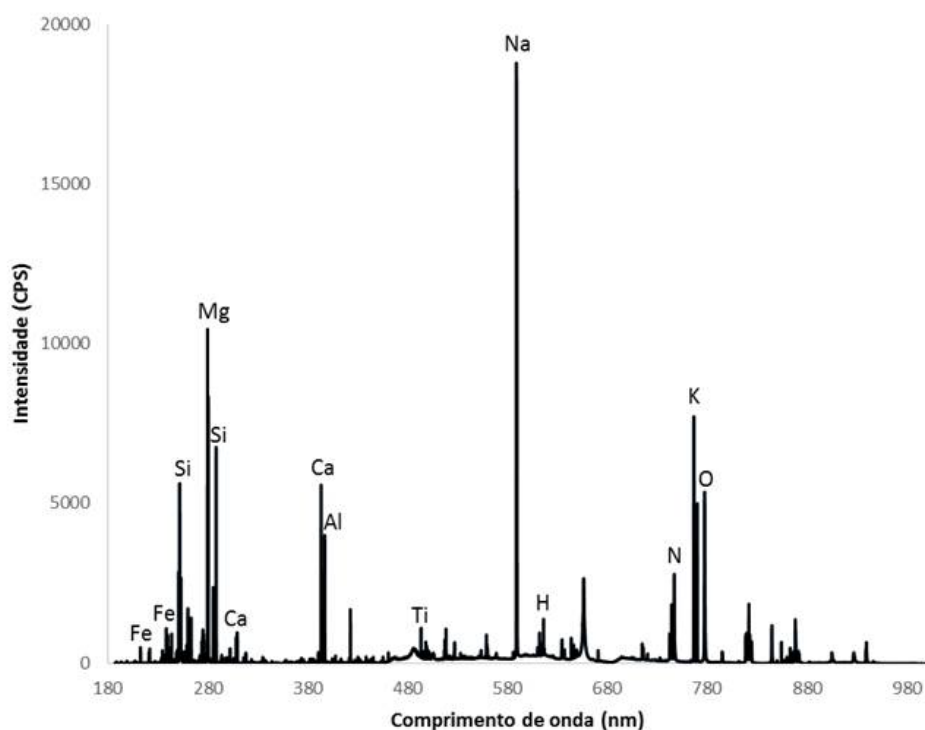
A CTC<sub>total</sub> determinada para a zeólita é da ordem de 180 cmolc/kg, compatível com os dados encontrados na literatura. Farkas et al. (2004) utilizaram o mesmo método de saturação com  $\text{NH}_4^+$  e obtiveram valores de 145 cmolc/kg para uma Clinoptilolita oriunda da Croácia. De toda forma, segundo Barros (1996) é comum que a CTC<sub>total</sub> de zeólitas naturais apresentem variações por estarem associados a impurezas e/ou a outros minerais decorrentes do local de

origem.

#### **Caracterização físico-química**

Em condição natural, o pH da zeólita em água tem valor médio de 6,4, enquanto que em solução de KCl, o pH é de 3,8. O valor médio de CE é de 2,25  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Com base nos dados obtidos e considerando que as águas subterrâneas possuem pH entre 5,5 e 8,5 (Zimbres, 2011), a instalação de BRP de zeólita não causaria alteração significativa das condições do meio geológico.





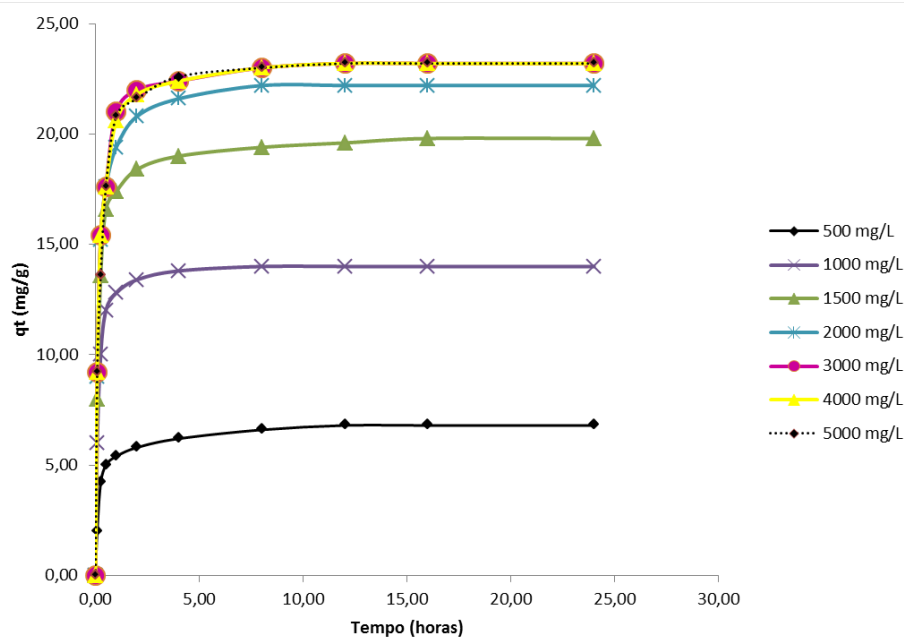
**Figura 5** - Análise da espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS) da zeólita.

O valor negativo do  $\Delta\text{pH}$ , da ordem de -2,6, indica a predominância de cargas negativas na estrutura da zeólita, favorecendo a adsorção de cátions.

Por sua vez, o valor de CE, considerado relativamente alto, indica grande quantidade de sais presente na estrutura zeolítica.

### Cinética

Os resultados obtidos do batch test permitem avaliar a velocidade do processo de adsorção de íons de  $\text{K}^+$  pela Clinoptilolita por meio da variação da adsorção com o tempo, conforme as curvas apresentadas na figura 6, para as diferentes concentrações.



**Figura 6** - Curvas da cinética obtidas para a Clinoptilolita para diferentes tempos de reações e concentrações de  $\text{K}^+$ . Condições: temperatura de  $21 \pm 2$  °C, agitação de  $140 \text{ min}^{-1}$  e  $\text{pH} \cong 5,5$ .

Nas curvas apresentadas na Figura 6, observa-se que a adsorção inicia imediatamente após o contato entre a zeólita e a solução e desenvolve

rapidamente, diminuindo à medida que se aproxima do estado de equilíbrio, ou seja, quando os canais disponíveis para a adsorção estão em sua

maioria preenchidos, o que faz com que o processo de adsorção se desenvolva de forma mais lenta.

Ainda nos primeiros 15 minutos de ensaio, são atingidas significativas porcentagens de remoção, como por exemplo, da ordem de 42% e 45,3% para as concentrações de 500 e 2000 mg/L, respectivamente. Isto ocorre porque no início do ensaio grande parte dos sítios de adsorção está disponível, entretanto, 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). Além disso, o processo de adsorção sofre outras influências decorrentes dos valores de concentração da solução, temperatura, tempo de contato e agitação (Nandi et al., 2009).

#### **Ensaio de coluna**

As características das colunas e os parâmetros referentes ao arranjo das partículas encontram-se na tabela 2.

**Tabela 2** - Características das colunas utilizadas no estudo

Coluna	Faixa granulométrica (mm)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	M <sub>seca</sub> (g)	$\gamma_s$ (kN/m <sup>3</sup> )	$\gamma_d$ (kN/m <sup>3</sup> )	n	e	k <sub>20</sub> (m/s)
1	0,4 – 1,0	15,1	9,71	1209,26	22,87	10,76	0,53	1,13	7,89E-05
2		15,12	9,77	1213,59		10,70	0,53	1,14	1,64E-04
3		15,13	9,88	1173,02		10,11	0,56	1,26	2,95E-04
4	1,0 – 2,0	15,02	9,75	1122,67	22,87	10,00	0,56	1,29	2,47E-05
5		15,15	9,79	1256,86		11,07	0,52	1,07	3,20E-05
6		15,12	9,69	1129,19		10,14	0,56	1,25	8,81E-05
7		15,04	9,74	1135,29		10,25	0,55	1,23	1,11E-05
8	1,0 – 3,0	45,77	18,04	11653,1	22,87	9,97	0,56	1,29	8,35E-05
9		15,14	9,71	1165,77		10,46	0,54	1,19	1,71E-04
10		15,17	9,73	1186,71		10,51	0,54	1,18	9,17E-05

Observa-se que mesmo as colunas sendo preenchidas com partículas de tamanho similar resultaram em valores de K distintos, isso ocorre porque os arranjos volumétricos resultantes em cada coluna são diretamente relacionados a forma de encaixe das partículas no seu interior, decorrente do processo de montagem das colunas. Acrescido a isto, as partículas menores de forma lamelar tendem a se arranjar de maneira mais compacta, gerando diferentes arranjos e, conseqüentemente, diferentes valores de K. Os valores de K encontrados variaram de  $3 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^5$  m/s, os quais são similares a K de grande parte dos materiais geológicos constituintes dos solos brasileiros (Domenico & Schwarz, 1998).

#### **Modelos empíricos**

A tabela 3 apresenta os valores de K estimados para a zeólita por meio das relações empíricas baseadas em parâmetros das curvas granulométricas, porosidade, superfície específica e peso específico aparente seco, enquanto na figura 7 encontra-se a relação entre os valores de K medidos e os estimados. Observa-se que os dados estimados pelos modelos empíricos são mais altos que os valores de K experimentais,

evidenciando uma deficiência nos modelos teóricos e, reafirmando a necessidade da execução de ensaios de K para a correta caracterização do meio.

#### **Parâmetros da BRP**

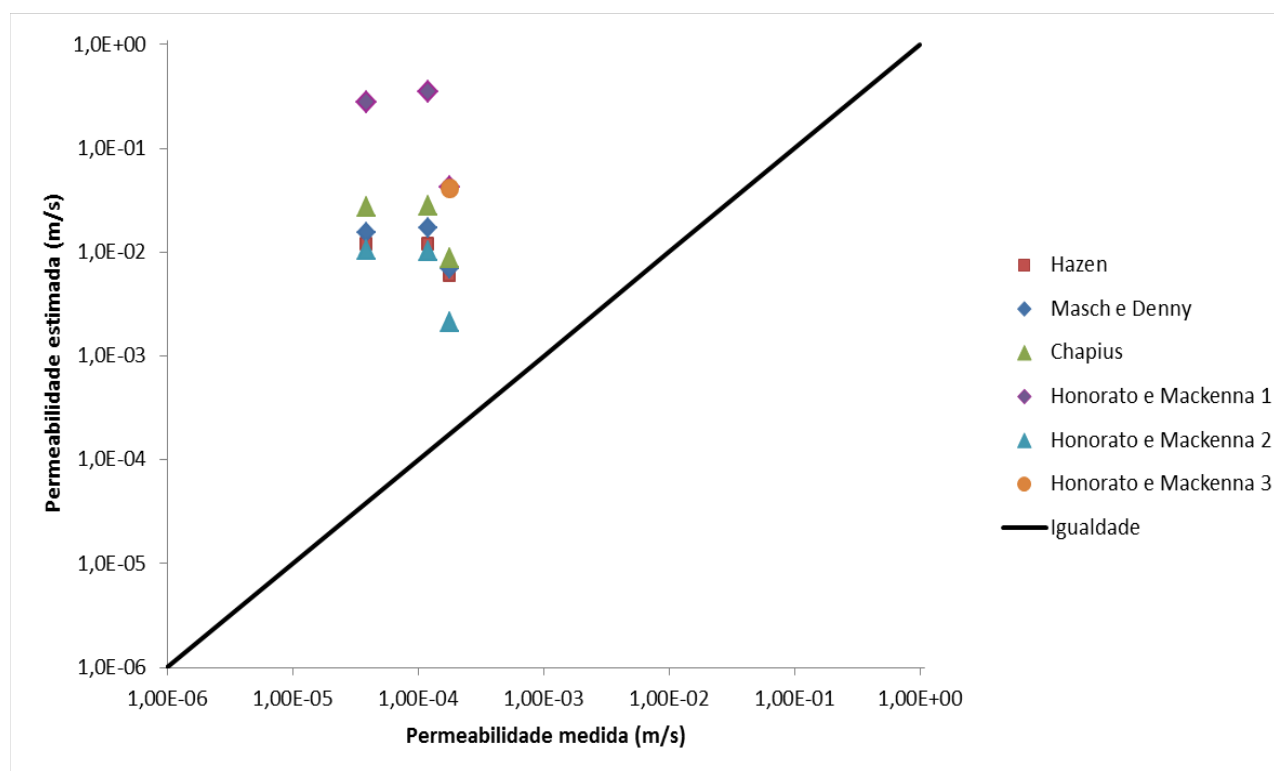
A partir dos ensaios de coluna com solução aquosa de K<sup>+</sup> (1500 mg/L) foi obtida a curva de chegada média de C/C<sub>0</sub> versus volume percolado, como apresentada na Figura 8.

Pela curva apresentada constata-se que foram necessários mais de 120 volumes de vazios percolados (Vv) para que a concentração do influente se igualasse com a concentração do efluente (C/C<sub>0</sub>=1), o que reflete o alto potencial de adsorção da zeólita. Similarmente ao constatado no *batch test*, o processo de adsorção se desenvolve rapidamente no início do ensaio de coluna, e vai se tornando mais lento à medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados, ou seja, próximo da condição de equilíbrio (C/C<sub>0</sub>=1). A partir da transformação da curva da forma C(t)/C<sub>0</sub> x volume percolado para C(t)/C<sub>0</sub> x tempo (Figura 9) obtêm-se a razão de reação de primeira ordem (k) a partir da aplicação da equação 18.

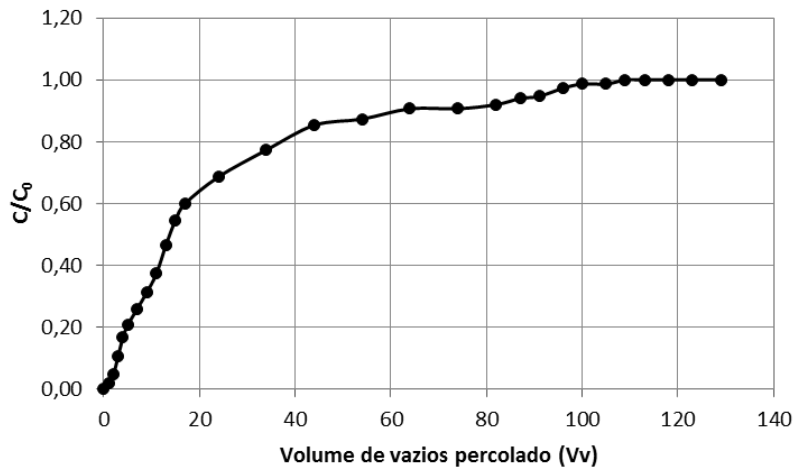
**Tabela 3 - Valores de K estimados por meios dos modelos empíricos.**

Modelo	Granulometria (m)	K estimado (m/s)
Hazen (1911)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	6,0E-03
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	1,2E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	1,2E-02
Masch & Denny (1966)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	7,0E-03
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	1,6E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	1,7E-02
Chapuis (2004)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	8,8E-03
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	2,8E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	2,8E-02
Honorato & Mackenna <sup>1</sup> (1975)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	4,2E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	2,8E-01
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	3,5E-01
Honorato & Mackenna <sup>2</sup> (1975)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	2,1E-03
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	1,0E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	1,0E-02
Honorato & Mackenna <sup>3</sup> (1975)	0,4x10 <sup>-4</sup> a 1,0x10 <sup>-3</sup>	9,3E-03
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 2,0x10 <sup>-3</sup>	1,9E-02
	1,0x10 <sup>-3</sup> a 3,0x10 <sup>-3</sup>	1,8E-02

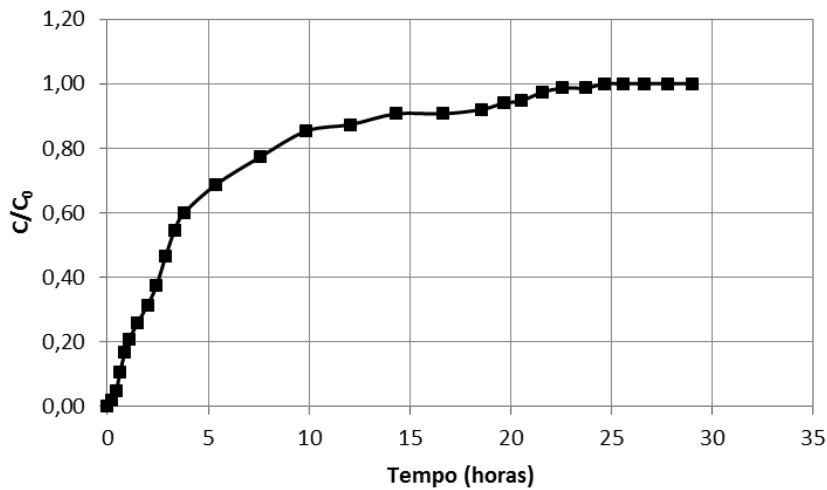
\*1,2,3 na ordem, segundo equações 9, 10 e 11. Considerando:  $C_H = 1$ ; Superfície específica de 18,35 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (para partículas de 0,4x10<sup>-4</sup> a 1,0x10<sup>-3</sup> m), e 14,68 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para as demais granulometrias; os demais valores utilizados estão expressos na Tabela 2 e D<sub>10</sub>, D<sub>16</sub>, D<sub>50</sub> e D<sub>84</sub> obtidos a partir das curvas granulométricas.



**Figura 7 - Relações entre os valores de K medidos versus K estimados pelos modelos empíricos.**



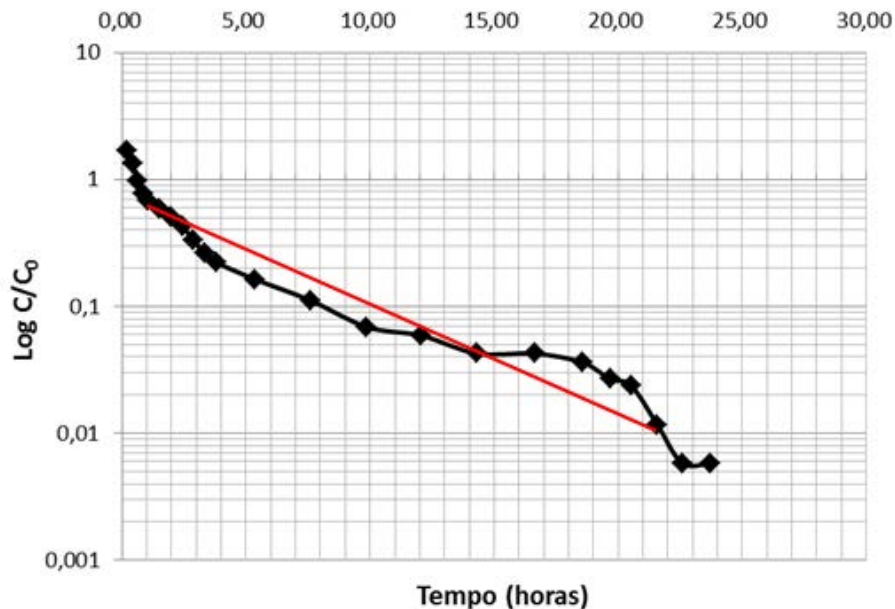
**Figura 8** - Curva de chegada para solução aquosa de  $K^+$  1500 mg/L.



**Figura 9** - Relação entre  $C(t)/C_0$  x tempo.

O valor determinado para  $k$  foi de  $0,43 \text{ h}^{-1}$ , que é considerado um valor alto e está relacionado ao estágio inicial dos ensaios de coluna, conforme também pode ser observado

na figura 10, na qual os valores iniciais de  $k$  são altos, mesmo quando representados pela transformação do eixo vertical para  $\log(C/C_0)$ .



**Figura 10** - Relação  $\log(C/C_0)$  x tempo (horas) com  $k=0,06$  (linha vermelha).

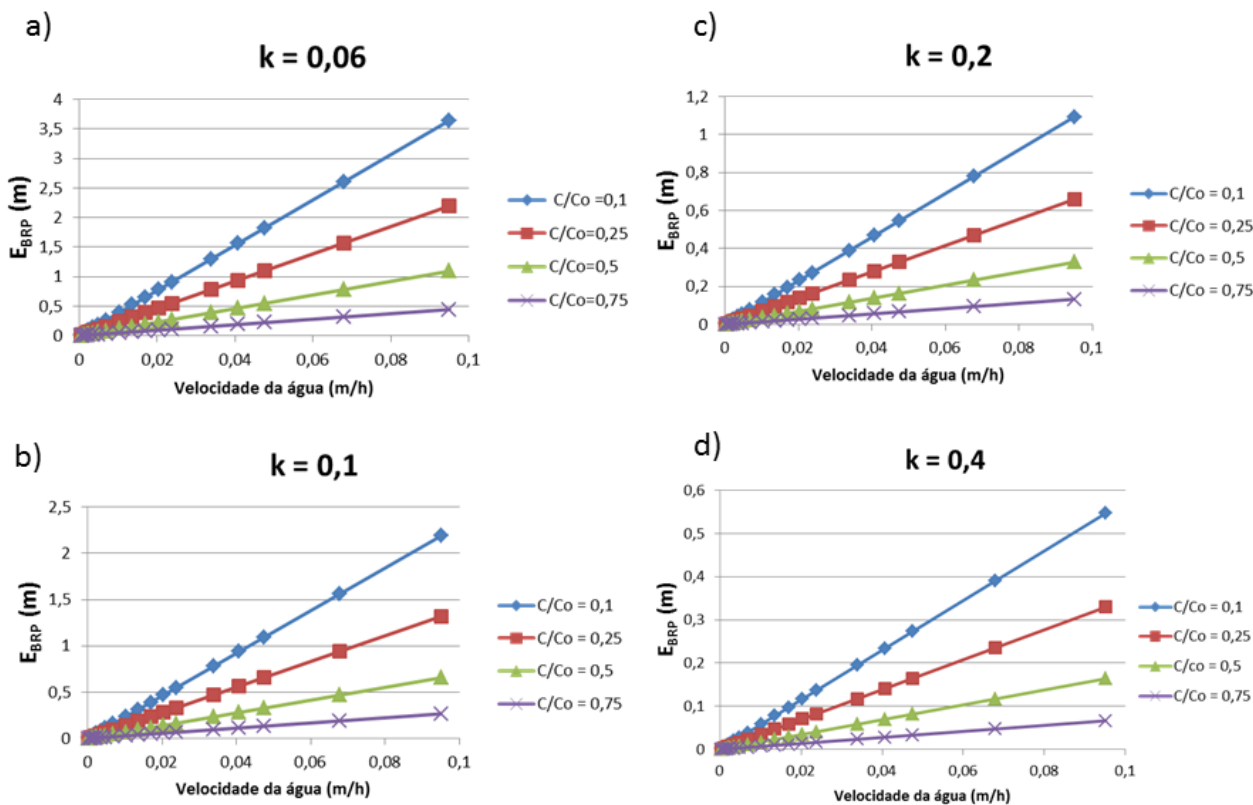
A plotagem em  $\log(C/C_0)$  x tempo permitiu obter um valor de  $k$  mais geral (médio) e significativo, neste caso da ordem de  $0,06 \text{ h}^{-1}$  (representado pela linha vermelha no gráfico) e, dependendo do trecho considerado de 0,1 ou 0,2. Contudo, ao observar os dados obtidos, verifica-se que no início do ensaio o valor de  $k$  é maior do que o determinado, por outro lado, na parte final do ensaio os valores experimentais aproximam-se do valor médio, quando as reações se aproximam do estado de equilíbrio.

Considerando as áreas de recarga dos arenitos da Formação Botucatu na região entre São Carlos e Ribeirão Preto, Estado de São Paulo, foram adotados dados obtidos por Palma (2004), Fagundes (2010), Failache (2018) e Rocha e Zuquette (2020), como os parâmetros de condutividade hidráulica saturada ( $5,10^{-6} \text{ m/s}$  e  $2,10^{-4} \text{ m/s}$ ), gradientes hidráulicos (0,01 a 0,07), porosidade média de 0,5 e espessuras do pacote de materiais que compõe o regolito (2 a 30 m), característicos de áreas onde há registros de locais com água subsuperficial com níveis de concentração de íons de  $\text{K}^+$  elevados ( $> 300$

$\text{mg/L}$ ). Estes dados foram usados para analisar o potencial de aplicação da BRP nesses locais.

Ao comparar os resultados dos coeficientes de permeabilidade saturada apresentados na tabela 2, obtidos por meio das colunas com diferentes arranjos volumétricos e tamanhos de partículas, com os dados de materiais inconsolidados residuais dos arenitos da Formação Botucatu, verifica-se que apresentam o nível de compatibilidade necessária para a instalação de BRP.

Portanto, considerando estes dados, foram estimadas espessuras mínimas da BRP frente às diferentes velocidades de fluxo obtidas a partir das variações entre os extremos de condutividade hidráulica saturada e dos gradientes hidráulicos associados à porosidade média, determinadas pelo ensaio de coluna realizado. As estimativas de  $E_{BRP}$  foram realizadas para diferentes relações entre a máxima contaminação da água (2000  $\text{mg/L}$ ) na área e níveis que se deseja atingir com a instalação da BRP ( $C/C_0 = 0,1; 0,25; 0,5$  e  $0,75$ ), considerando valores de  $k$  entre o máximo e o mínimo obtidos a partir da figura 10, conforme pode-se observar na figura 11.



**Figura 11** - Espessura mínima de BRP considerando diferentes valores de  $C/C_0$ ,  $k$  e velocidades de fluxo: a)  $k = 0,06$ ; b)  $k = 0,1$ ; c)  $k = 0,2$ ; d)  $k = 0,4$ .

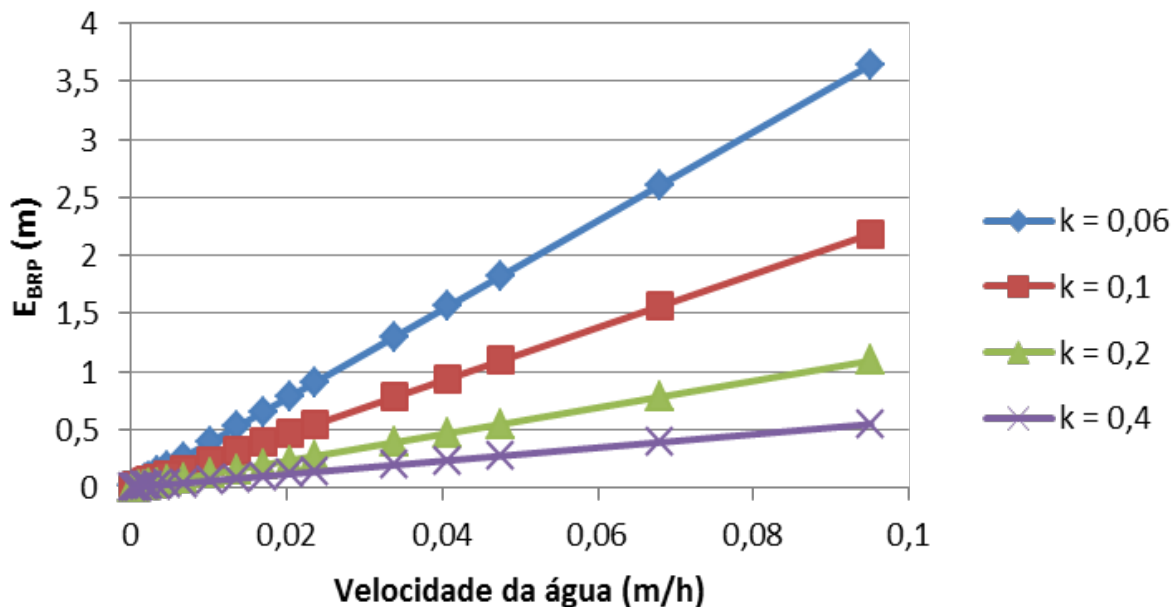
Observa-se na figura 11 que a  $E_{BRP}$  é diretamente relacionada aos valores do coeficiente de reação ( $k$ ) e ao nível de  $C/C_0$  que se deseja atingir. Em geral, quanto menor é o

valor de  $k$ , maior é a espessura mínima necessária da barreira para atingir a eficiência desejada na redução dos contaminantes. O grau de eficiência esperado com a BRP para a concentração iônica



de saída afeta a estimativa da espessura fortemente, visto que pode variar em 100% no caso de  $C/C_0$  variar de 0,1 para 0,25 em locais com velocidades de fluxos elevadas. Assim, é fundamental a definição da eficiência desejada e, a caracterização adequada da contaminação, não só em termos de concentrações, como também da abrangência espacial, pois afeta as dimensões da BRP em termos de comprimento e profundidade, resultando em custos que podem inviabilizar economicamente a instalação da BRP.

Em termos ambientais, espera-se como resultado da instalação de uma técnica de remediação a eficiência em termos da descontaminação das águas, ou seja, que a água saia da BRP em condições que atendam aos limites mínimos e, próximas das condições naturais, ou seja, na condição de  $C/C_0=0,1$ . Considerando este valor, foi elaborada uma estimativa da variação de espessura mínima da barreira para esta condição conforme os resultados constantes da figura 12.



**Figura 12** - Espessuras mínimas para a condição  $C/C_0 = 0,1$  considerando diferentes valores de razão de reação de primeira ordem.

Ao observar a variação dos valores de  $E_{BRP}$  apresentados na figura 12, conclui-se, da mesma forma que anteriormente, que quanto menor o valor de  $k$ , maior será a espessura mínima necessária da barreira.

No geral, as espessuras da barreira variaram cerca de 7 vezes entre  $k$  de 0,06 e 0,4, no exemplo apresentado.

Os valores de  $E_{BRP}$  obtidos podem ser aplicados para obter as espessuras de projeto ( $E_p$ ), que também é dependente do FS, que, por sua vez, depende da condição local do meio

geológico. Se considerar um pacote de materiais inconsolidados residuais dos arenitos da Formação Botucatu com espessuras maiores que 15 m e o topo da zona contaminada em profundidades menores que 15 m, o nível de heterogeneidade é baixo associado a baixa anisotropia, podendo ser considerado contínuo, o que é compatível com o uso de valores de FS de 1,5 a 2. Enquanto que para as condições de espessuras menores que 10 m sugere-se o uso de FS entre 2 e 3, pois as camadas são mais heterogêneas e mesmo descontínuas.

### CONCLUSÕES

A partir das análises mineralógicas e químicas conclui-se que o material pertence a espécie Clinoptilolita, mineral de estrutura tridimensional, com razão Si/Al da ordem de 6,8 e CTC total de 180 cmolc/kg.

A distribuição granulométrica e a forma achatada da maioria das partículas justificam a variação dos valores de  $\gamma_d$  entre 10,01 a 11,00

$\text{kN/m}^3$ , que resultou em diferentes coeficientes de condutividade hidráulica. Os valores estimados de condutividade hidráulica saturada a partir das relações empíricas são mais elevados que os obtidos nos ensaios, ressaltando a importância da realização de ensaios laboratoriais para a investigação da condutividade hidráulica saturada de materiais naturais com vista a uso em

BRP, assim como a importância em considerar a granulometria e os arranjos volumétricos. A isoterma de sorção do tipo Langmuir reflete um comportamento de saturação da capacidade de sorção, enquanto que a cinética indica que o processo de adsorção entre Clinoptilolita e íons de  $K^+$  é condicionado por fatores químicos. Além disso, a zeólita apresentou valores de razão de reação de primeira ordem variando de 0,06 a 0,4, que quando aplicados aos materiais inconsolidados residuais dos arenitos da

Formação Botucatu indicaram espessuras mínimas necessárias da barreira entre 3,6 e 0,5 m, respectivamente, para atingir condições de  $C/C_0 = 0,1$ .

Assim, os dados obtidos revelam que o material possui alta capacidade de adsorção e adaptabilidade a uma grande amplitude de valores de condutividade hidráulica, o que o torna compatível com diversos meios geológicos para aplicação da BRP na remediação de águas contaminadas por íons de  $K^+$ .

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho por meio do projeto nº 02162-0/2014.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Solo – análise granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12004: Solo – Determinação do índice de vazios máximo de solos não coesivos**. Rio de Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12051: Solo – Determinação do índice de vazios mínimo de solos não-coesivos**. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6508: Grãos de solo que passam na peneira 4,8mm: determinação da massa específica: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1984.
- AZAROFF, L.V. & BUERGUER, M.J. **The Powder method in x-ray crystallography**. New York: McGraw-Hill Book, 1953.
- BAIN, D.C. & SMITH, B.F.L. Chemical analysis. In: WILSON, M.J. (Ed.). **A Handbook of determinative methods in clay mineralogy**. Glasgow: Blackie, p. 248-274, 1987.
- BARROS, M.A.S.D. **Remoção de  $Cr^{3+}$  de efluentes industriais e sintéticos por ação de ocorrência natural de clinoptilolita**. Maringá, 1996. 140p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá.
- BIBIANO-CRUZ, L.; GARFIAS, J.; SALAS-GARCÍA, J.; MARTEL, R.; LLANOS, H. 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, 2016.
- CHAPMAN, H.D. Cation-exchange capacity. In: METHODS of soil analysis. Part 2. **Chemical and microbiological properties, Agronomy Monography 9.2**. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1965.
- CHAPUIS, R.P. Predicting the saturated hydraulic conductivity of sand and gravel using effective diameter and void ratio. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 41, n. 5, p. 787-795, 2004.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Mapa de áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2018.
- COOMBS, D.S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. 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.
- DOMENICO, P.A. & SCHWAETZ, F.W. **Physical and chemical hydrogeology**. 2.ed. New York: John Wiley, 1998.
- ELDER, C.R.; BENSON, C.H.; E YKHOLT, G.R. Effects of heterogeneity on influent and effluent concentrations from horizontal permeable reactive barriers. **Water Resources Research**, v. 38, n. 1, p. 19-27, 2002.
- ELHAKIM, A.F. Estimation of soil permeability. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, p. 2631-2638, 2016.
- EMBRAPA/CNPQ –EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLO. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 Ed. Rio de Janeiro, p. 212, 1997.
- EYKHOLT, G.R. & SIVAVEC, T.M. Contaminant transport issues for reactive permeable barriers, in **Geoenvironment 2000: Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics**, edited by D. DANIEL & Y. ACAR, p. 1608– 1621, Am. Soc. of Civ. Eng., New York, 1995.
- FAGUNDES, J.R.T. **Estudo Integrado das Características Geológico-Geotécnicas com Vista à Avaliação de Recarga de Aquífero: Região de São Carlos-SP**. São Carlos, 2010. 397 p. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo.
- FAILACHE, M. F. **Proposta de procedimentos para a estimativa da infiltração potencial e do escoamento superficial Hortoniano potencial baseada em dados geológicos, geotécnicos, de uso e ocupação e eventos de chuva**. São Carlos, 2018. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. Doi:10.11606/T.18.2018.tde-19062018-094526.
- FARKAS, A.; ROZIC, M.; BARBARIC; MIKOCEVIC, Z. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. **Journal of Hazardous Materials**, p. 25-33, 2005.
- FRONCZYK, J. & GARBULEWSKI, K. Design Procedure for Permeable Reactive Barrier with Zeolite-sand Mixture. In: 6<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS. New Delhi. 2010. **Proceedings...**New Delhi, p. 777-781.
- GAVASKAR, A.R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. **Journal of Hazardous Materials**, v.68, n.1, p.41-71, 1999.
- HAZEN, A. Discussion of Dams on sand foundations. A. C. Koenig Ed., **Transactions of the American Society of Civil Engineers**, v. 73, n. 3, p. 199-203, 1911.
- HONORATO, S. & MACKENNA, J. Influencia de la granulometria de um medio poroso em supermeabilidade. In: CONGRESSO PANAMERICANO DE MECÂNICA DOS SOLOS E ENGENHARIA DE FUNDAÇÕES, 5. Buenos Aires, 1975. **Actas...**Buenos aires, v.3, p. 135-148.
- IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE

- E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Banco de dados nacional sobre áreas contaminadas**. Disp. em: [https://www.ibama.gov.br/residuos/areas-contaminadas/banco-de-dados-nacionaisobreareas-contaminadas-bdnac\\_](https://www.ibama.gov.br/residuos/areas-contaminadas/banco-de-dados-nacionaisobreareas-contaminadas-bdnac_) Acessado em: 10fev2020.
- MASCH, F.D. & DENNY, K. T. Grain-size distribution and its effect on the permeability of unconsolidated sands. **Water Resource Research**, v. 2, p. 665-677, 1966.
- MORACI, N.; IELO, D.; BILARDI, S.; CALABRO, P.S. Modelling long-term hydraulic conductivity behaviour of zero valent iron column tests for permeable reactive barrier design. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 53, n. 6, p. 946-961, 2016.
- 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.
- PALMA, J.B. **Avaliação integrada em diferentes escalas dos atributos que controlam a dinâmica das águas: aplicação para análise de risco de contaminação das águas subsuperficiais na região entre São Carlos e Ribeirão Preto**. São Carlos, 2004. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Rocha, L.C.C.; Zuquette, L.V. Evaluation of Zeolite as a Potential Reactive Medium in a Permeable Reactive Barrier (PRB): Batch and Column Studies. **Geosciences** 2020, 10(2), 59. <https://doi.org/10.3390/geosciences10020059>
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; MIR, M.; PICAZO, O.; QUINTANA, G.; DELGADO, M. Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 20, p. 269-281, 1998.
- SIMON, F.; LUDWIG, S.; MEGGYES, T.; STEWART, D.I.; ROEHL, K.E. Regulatory and economic aspects. **Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers**. K.E. ROEHL; MEGGYES, T.; SIMON, F.; STEWART D.I. Amsterdam, Elsevier B.V. p.311-321, 2005.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Batch – Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. EPA/530/R-87/006-75-86, 1992.
- YAMAMOTO, K.Y.; CRAMERS, D.A.; FERRIS, M.J.; FOSTER, L.E. **Applied Spectroscopy**. v. 50, p. 222, 1996.
- ZIMBRES, E. **Guia avançado sobre água subterrânea, Meio Ambiente Pro-BR**. Disp. em: <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>. Acessado em: 15jan2020.

*Submetido em 2 de julho de 2020  
Aceito para publicação em 30 de outubro de 2020*