

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO COMPARATIVO DA SORÇÃO DO CÁTION POTÁSSIO ( $K^+$ ) E DO  
ÂNION CLORETO ( $Cl^-$ ) EM SOLOS TROPICAIS**

Leandro Victor dos Santos

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Helena Polivanov  
Co-orientadora: M.Sc. Renata de Carvalho Jimenez Alamino

Rio de Janeiro – RJ

2005

ESTUDO COMPARATIVO DA SORÇÃO DO CÁTION POTÁSSIO ( $K^+$ ) E DO  
ÂNION CLORETO ( $Cl^-$ ) EM SOLOS TROPICAIS

Leandro Victor dos Santos

Monografia submetida ao curso de graduação em Geologia da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro como requisito obrigatório da disciplina “TRABALHO  
FINAL DE CURSO”.

Aprovado por:

---

Prof<sup>a</sup>. Helena Polivanov, D. Sc.

---

Renata de Carvalho Jimenez Alamino, M.Sc.

---

Prof<sup>o</sup> Gerson Cardoso da Silva Jr, D. Sc.

---

Prof<sup>o</sup>. Eurípedes do Amaral Vargas Junior, D. Sc.

## FICHA CATALOGRÁFICA

SANTOS, LEANDRO VICTOR

Estudo comparativo da sorção do cátion potássio ( $K^+$ ) e do ânion cloreto ( $Cl^-$ ) em solos tropicais

Rio de Janeiro, 2005

xviii, 87p. il. Instituto de Geociências – UFRJ, Dissertação de Graduação em Geologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, 2005.

1. Contaminação por cátions e ânions; 2. Sorção; 3. Solos tropicais.

I - IG/UFRJ

II - Título (Série).

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me trazer paz, calma e tranqüilidade nas horas mais difíceis e por sempre iluminar meus caminhos.

Aos meus pais pelo apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim, não esquecendo do meu pequeno grande irmão por todas as horas de carinho e amizade dedicadas.

À Prof. Dra. Helena Polivanov pelos ensinamentos, sugestões e principalmente pela paciência e amizade dedicada durante a execução deste trabalho.

A minha Co-orientadora e amiga Renata “Reka” primeiramente por me mostrar essa área (Ambiental) na qual não conhecia e hoje sou apaixonado, não esquecendo de agradecer também todo tempo dedicado e os conselhos prestados.

Ao meu grande “irmão” Vitão parceiro de “coxo” que sempre esteve pronto a me ajudar na realização dos ensaios laboratoriais e pelo companheirismo no dia-a-dia do laboratório.

Aos meus amigos de Laboratório André (pangaré), Carol, Aline, Jorge, Thaís pelos momentos de descontração, apoio e amizade.

Aos professores e funcionários do departamento de Geologia da UFRJ, e em especial aos técnicos de laboratório, Osório Luiz da Silva e Roberto Gomes de Lima pela colaboração e ensinamentos prestados durante a realização deste trabalho.

À química Maria da Glória, do laboratório de Química dos solos da COPPE pelo auxílio na realização dos ensaios potenciométricos.

A todos meus amigos Juliana, Luiz Augusto, Rosana, Victor, Mariana, Fabinho,

Gabriela, Patrícia, Leandro, Luiza, Thiago (Brother), Suelen, Rafael (Tchuca), Vivian, Daniela, Fabiana, Cícero, Cauê, Hatushika, Stutz, Marcos (Balão) muito obrigado pelo apoio, incentivo e amizade, todos vocês estão guardados no meu coração.

A TODOS O MEU MUITO OBRIGADO!!

## RESUMO

### ESTUDO COMPARATIVO DA SORÇÃO DO CÁTION POTÁSSIO ( $K^+$ ) E DO ÂNION CLORETO ( $Cl^-$ ) EM SOLOS TROPICAIS

Leandro Victor dos Santos

Orientador (a): Helena Polivanov.

Co-orientador (a): Renata de Carvalho Jimenez Alamino.

Resumo da Monografia de Graduação submetida ao curso de Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito obrigatório da disciplina “Trabalho Final de Curso”.

O presente trabalho tem por objetivo analisar a sorção do ânion cloreto ( $Cl^-$ ) e do cátion potássio ( $K^+$ ), na forma do composto cloreto de potássio (KCl), por meio de ensaios de equilíbrio em lote, em solos lateríticos e materiais caulíníticos. A metodologia aplicada neste trabalho foi dividida em etapas de campo e laboratório. O trabalho de campo consistiu na coleta de amostras representativas do horizonte B latossólico dos latossolos em um perfil da mina de ouro Igarapé Bahia, no estado do Pará. O material caulínítico foi adquirido no comércio local do município do Rio de Janeiro. O procedimento laboratorial foi subdividido em três partes: inicialmente foram preparadas oito soluções do composto cloreto de potássio (KCl) com concentrações variando de 750ppm a 6000ppm com o objetivo de analisar o comportamento destes contaminantes em diferentes níveis de concentração. Em seguida foram realizados os ensaios físicos (granulometria, massa específica dos grãos e massa específica aparente), ensaios físico-químicos e químicos (pH, carbono orgânico, complexo sortivo, ataque sulfúrico e quantificação do ferro livre) e análises mineralógicas por difração de raios-X. Por fim, procedeu-se a realização do ensaio de equilíbrio em lote, onde uma certa quantidade de amostra de solo foi misturada ao contaminante, no caso o KCl, em um recipiente fechado, permanecendo em

contato por um período previamente determinado. Após este tempo fez-se a separação entre a fase líquida e a sólida e determinou-se o quanto deste contaminante foi sorvido pelos solos estudados. Os resultados analíticos obtidos neste trabalho mostraram que o cloreto possui uma mobilidade muito maior que o potássio para ambos materiais estudados, fato esse constatado pelos dados obtidos nas análises onde não foi verificada em algumas concentrações a adsorção do cloreto. Esse ânion, principalmente em ambientes ácidos, é considerado conservativo, pois possui baixas reações com os materiais analisados. Também se pode concluir que na maioria das concentrações de KCl o material caulínico adsorveu uma quantidade maior de potássio do que a amostra de solo laterítico, fato esse explicado pela maior capacidade de troca catiônica e pela predominância de cargas superficiais negativas do material caulínico.

## **ABSTRACT**

### **THE COMPARATIVE SORPTION STUDY OF POTASSIUM (K<sup>+</sup>) AND CHLORIDE (Cl<sup>-</sup>) IN TROPICAL SOILS**

Leandro Victor dos Santos

Orientador (a): Helena Polivanov.

Co-orientador (a): Renata de Carvalho Jimenez Alamino.

*Abstract* da Monografia de Graduação submetida ao curso de Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito obrigatório da disciplina “Trabalho Final de Curso”.

This research is concerned on the analysis of the sorption behavior of ions chloride (Cl<sup>-</sup>) and potassium (K<sup>+</sup>), in potassium chloride compounds (KCl), by means of batch tests using lateritic soils and kaolinitic materials. The methodology applied was divided in field and laboratory studies. The fieldwork consisted on the acquisition of representative samples of Latossolic B-horizon of the Latossols from a gold mine profile at “Igarapé Bahia Mine”, in the state of Pará. The kaolinitic material was acquired from a Rio de Janeiro local commerce. The laboratorial procedure was subdivided in three parts: initially, eight solutions of KCl have been prepared with different concentrations range: from 750ppm to 6000ppm. After that, the collected samples were characterized due to its chemical, physical and mineralogical characteristics. Latter on, batch tests were accomplished by mixing a certain amount of soil with the pollutant (KCl) in a closed container, remaining them in contact for a pre-determined time. After this time, the liquid and the solid phases were separated and the amount of pollutant adsorbed by the soils was determined by means of atomic absorption. The analytical results show that the chloride presents a higher mobility than the potassium for both studied materials. This anion, mainly in acid environments, is considered a conservative anion because it doesn't react



properly with the analyzed materials. It can be concluded that in most KCl solutions, the kaolinitic material adsorbed a higher amount of potassium than the lateritic soil. This fact can be explained by observing that this material presents the highest values of sorptive complex and the supremacy of negative superficial charges.

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\bar{v}$  – velocidade média da água subterrânea [ $LT^{-1}$ ]  
k – condutividade hidráulica [ $LT^2$ ]  
i – gradiente hidráulico [ $LL^{-1}$ ]  
 $\eta$  – porosidade  
 $D_h$  – coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química [ $L^2T^{-1}$ ]  
 $D_e$  – coeficiente de difusão molecular da espécie em meio poroso [ $L^2T^{-1}$ ]  
 $D_m$  – coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ]  
 $\alpha_L$  – coeficiente de dispersividade longitudinal [L]  
 $\alpha_T$  – coeficiente de dispersividade transversal [L]  
v – velocidade linear média [ $LT^{-1}$ ]  
W – coeficiente de tortuosidade ( $W < 1$ );  
 $D_0$  – coeficiente de difusão na solução [ $L^2T^{-1}$ ]  
 $C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ]  
x/m – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [ $MM^{-1}$ ]  
 $K_d$  – coeficiente de distribuição [ $L^3M^{-1}$ ]  
 $K_f$  – constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do solo  
N – constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento de concentração de equilíbrio  
M – constante, quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [ $MM^{-1}$ ]  
 $K_L$  – constante relacionada com a energia de adsorção [ $L^3M^{-1}$ ]  
 $\gamma_s$  - massa específica dos grãos [ $g/cm^3$ ]  
 $\gamma_n$  - massa específica natural [ $g/cm^3$ ]  
 $[H^+]$  - atividade do íon hidrogênio na solução  
CTC - capacidade de troca catiônica (meq/100g)  
 $C_{AZM}$  - concentração do azul de metileno (meq/100g)  
 $V_{AZM}$  - volume gasto do azul de metileno (L)  
 $W_a$  - peso da amostra seca corrigida (g)  
P1 – Peso da amostra com ferro (seca)  
P2 – Peso da amostra com ferro (seca) + peso do tubo de centrífuga  
P3 – Peso da amostra sem ferro (seca) + peso do tubo de centrífuga  
%A – variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo

$C_0$  – Concentração inicial da solução (determinada analiticamente) antes do contato com o solo [ $ML^{-3}$ ]

$C$  – concentração adsorvida

$\% \Delta C$  – variação da mudança de concentração

$C_1$  – concentração da solução no tempo  $t_1$  [ $ML^{-3}$ ]

$C_2$  – concentração da solução depois de 1, 24, 48 e 72 horas [ $ML^{-3}$ ]

$C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ]

$t$  – tempo [T]

$PM$  – Peso molecular dos íons [M]

$C_s$  – concentração de soluto na fase sólida [ $ML^{-3}$ ]

$x$  – massa adsorvida

$m$  – massa do solo [M]

$V_s$  – volume da solução [L]

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 5.1: ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE ESPALHAMENTO CAUSADO PELA DISPERSÃO .....	13
FIGURA 5.2: FATORES QUE INFLUENCIAM A CIRCULAÇÃO DO FLUIDO ATRAVÉS DO MEIO POROSO. ADAPTADO DE (FETTER, 2001).....	14
FIGURA 5.3 MODELO DA ISOTERMA LINEAR .....	21
FIGURA 5.4: MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH COM DADOS PLOTADOS EM ESCALA ARITMÉTICA .....	22
FIGURA 5.5: MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH LINEARIZADA PELA TRANSFORMAÇÃO LOGARÍTMICA.....	23
FIGURA 5.6: MODELO ESQUEMÁTICO DA ISOTERMA DE LANGMUIR ILUSTRANDO O COMPORTAMENTO DA CURVA NAS ZONAS 1, 2 E 3. ....	25
FIGURA 6.1: MAPA DE ACESSOS E LOCALIZAÇÃO DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS (FONTE: MAPA RODOVIÁRIO DO PARÁ, 2002). ....	26
FIGURA 6.2: VISTA AÉREA DA MINA IGARAPÉ BAHIA NA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS.....	27
FIGURA 6.3: FOTO TIRADA DO PERFIL ONDE FOI COLETADA A AMOSTRA DO HORIZONTE B LATOSSÓLICO (LATERITA) .....	29
FIGURA 7.1: PHMETRO QUIMIS UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH).....	33
FIGURA 7.2: DIFRATÔMETRO RIGAKU – TERMOFLEX .....	38
FIGURA 7.3: CONJUNTO CONTENDO UMA BOMBA A VÁCUO E UM DESSECADOR COM FUNDO PREENCHIDO POR ETILENOGLICOL.....	39
FIGURA 7.4: MUFLA USADA PARA AQUECER AS LÂMINAS A TEMPERATURAS DE 350°C E 550°C.....	39
FIGURA 7.5: ILUSTRAÇÃO DA DIFERENÇA (NA COLORAÇÃO) DAS AMOSTRAS DURANTE O PROCESSO DE RETIRADA DE FERRO. ....	41
FIGURA 8.1: AMOSTRA DO MATERIAL CAULÍNICO E DO SOLO LATERÍTICO .....	44
FIGURA 8.2: MONTAGEM FEITA COM OS APARELHOS RESPONSÁVEIS PELO SISTEMA DE AGITAÇÃO (8.2A), SISTEMA DE CENTRIFUGAÇÃO (8.2B) E PELA LEITURA DA CONCENTRAÇÃO DO POTÁSSIO (8.2C).....	44
FIGURA 8.3: RECIPIENTES UTILIZADOS PARA ARMAZENAR AS ALÍQUOTAS DE CLORETO RETIRADAS DA SOLUÇÃO .....	45
FIGURA 8.4: BALÕES CONTENDO AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÕES DE KCL ...	46
FIGURA 9.1: CONJUNTO CONTENDO AGITADOR MAGNÉTICO, ELETRODO COMBINADO DE PRATA, BECKER DE VIDRO E BURETA GRADUADA.....	48
FIGURA 9.2: ANALISADOR PH/FLUORETOS DA MARCA ANALION MODELO PM-606F .....	49
FIGURA 10.1: RESULTADO DA CTC PARA O MATERIAL CAULÍNICO, REPRESENTADO POR ESTE PAPEL DE FILTRO, SEGUINDO O MÉTODO DO AZUL DE METILENO.....	55

FIGURA 10.2: DIFRATOGRAMA REFERENTE A FRAÇÃO ARGILA DO MATERIAL CAULÍNICO .....	58
FIGURA 10.3: DIFRATOGRAMA REFERENTE A AMOSTRA TOTAL DO MATERIAL CAULÍNICO .....	59
FIGURA 10.4: DIFRATOGRAMA REFERENTE A FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADA DA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO .....	60
FIGURA 10.5: DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO PARA O ÍON CLORETO (Cl <sup>-</sup> ) .....	65
FIGURA 10.6: DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO PARA O ÍON POTÁSSIO (K <sup>+</sup> ) .....	66
FIGURA 10.7: VARIAÇÃO DO (PH) DA SOLUÇÃO 6000PPM DO KCL DURANTE A DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO .....	67
FIGURA 10.8: GRÁFICO COM AS PORCENTAGENS DO CÁTION (K <sup>+</sup> ), ÂNION (Cl <sup>-</sup> ) E DO COMPOSTO CLORETO DE POTÁSSIO (KCl) ADSORVIDOS NA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO.....	70
FIGURA 10.9: GRÁFICO COM AS PORCENTAGENS DO CÁTION (K <sup>+</sup> ), ÂNION (Cl <sup>-</sup> ) E DO COMPOSTO CLORETO DE POTÁSSIO (KCl) ADSORVIDOS NO MATERIAL CAULÍNICO.....	70
FIGURA 10.10: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO POTÁSSIO PARA A AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO E PARA O MATERIAL CAULÍNICO.....	71
FIGURA 10.11: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CLORETO PARA A AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO E PARA O MATERIAL CAULÍNICO.....	72
FIGURA 10.12: MODELO LINEAR DE LANGMUIR 2 QUE MELHOR SE AJUSTOU PARA O POTÁSSIO NO MATERIAL CAULÍNICO. ....	74
FIGURA 10.13: MODELO LINEAR DE FREUNDLICH QUE MELHOR SE AJUSTOU PARA O POTÁSSIO NA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO.....	74
FIGURA 10.14: MODELO LINEAR DE FREUNDLICH QUE MELHOR SE AJUSTOU PARA O CLORETO TANTO NA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO QUANTO PARA A DO MATERIAL CAULÍNICO. ....	75

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: MOBILIDADE DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES AMBIENTAIS EH/PH (ROSE <i>ET AL.</i> , 1979) MODIFICADO DE (SILVA, 2004). EM DESTAQUE OS ELEMENTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO. ....	5
TABELA 5.1: CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA DOS PRINCIPAIS ARGILOMINERAIS SEGUNDO GRIM (1968) .....	19
TABELA 8.1: CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE POTÁSSIO E CLORETO UTILIZADAS NO ENSAIO. ....	46
TABELA 10.1: RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS SEGUINDO A COMBINAÇÃO DO MÉTODO DO PENEIRAMENTO E DA PIPETAGEM PARA O SOLO LATERÍTICO E O MÉTODO DA SEDIMENTAÇÃO PARA O MATERIAL CAULÍNICO .....	50
TABELA 10.2: RESULTADOS DA MASSA ESPECÍFICA (DOS GRÃOS E NATURAL) E DA POROSIDADE .....	51
TABELA 10.3: RESULTADOS DA MEDIÇÃO DO PH DAS AMOSTRAS COM H <sub>2</sub> O E KCL E O VALOR DE ΔPH PARA AS MESMAS. ....	52
TABELA 10.4: RESULTADOS DA MEDIÇÃO DO PH PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE KCL INICIAL .....	53
TABELA 10.5: RESULTADOS DO COMPLEXO SORTIVO PARA A AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO SEGUINDO O MÉTODO DA SOMA DAS BASES TROCÁVEIS. ....	54
TABELA 10.6: QUANTIDADES DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E TiO <sub>2</sub> PRESENTES NA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO OBTIDOS POR ATAQUE SULFÚRICO, ALÉM DO KI E KR PARA AMBAS AMOSTRAS ESTUDADAS. ....	56
TABELA 10.7: RESULTADOS DO CARBONO ORGÂNICO E DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA .....	57
TABELA 10.8: PORCENTAGEM DOS MINERAIS PRESENTES NAS AMOSTRAS DO MATERIAL CAULÍNICO E DO SOLO LATERÍTICO .....	61
TABELA 10.9: RESULTADOS DA RAZÃO SOLO:SOLUÇÃO PARA O K <sup>+</sup> E CL <sup>-</sup> NA AMOSTRA DE SOLO LATERÍTICO E NO MATERIAL CAULÍNICO UTILIZANDO-SE A SOLUÇÃO DE 6000PPM DE KCL. ....	62
TABELA 10.10: VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE K <sup>+</sup> , CL <sup>-</sup> E KCL EM CADA INTERVALO DE TEMPO NO ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO. RESSALTA-SE QUE OS VALORES EM NEGRITO CORRESPONDEM À CONCENTRAÇÃO INICIAL DE (KCL).....	64
TABELA 10.11: PORCENTAGENS REFERENTES A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO APÓS CADA PERÍODO DE AGITAÇÃO. EM DESTAQUE O VALOR CORRESPONDENTE AO ÚNICO INTERVALO DE AGITAÇÃO QUE NÃO FICOU DENTRO DO LIMITE DE 5%. ....	64
TABELA 10.12: SORÇÃO DOS ÍONS DETERMINADOS NO ENSAIO DE BATELADA. NAS CÉLULAS COM PREENCHIMENTO NA COR CINZA ESTÃO REPRESENTADOS OS VALORES INICIAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS E NAS CÉLULAS SEM COR DE PREENCHIMENTO OS VALORES FINAIS OBTIDOS POR MEIO DAS ANÁLISES.....	68

TABELA 10.13: PORCENTAGENS DOS ÍONS $K^+$ E $Cl^-$ E DO COMPOSTO KCl ADSORVIDOS NAS AMOSTRAS. ....	69
TABELA 10.14: PARÂMETROS DE SORÇÃO DO $K^+$ PARA A CAULINITA E LATERITA DESTACANDO OS VALORES DE $R^2$ MAIS PRÓXIMOS DE 1. ....	73
TABELA 10.15: PARÂMETROS DE SORÇÃO DO $Cl^-$ PARA A CAULINITA E LATERITA DESTACANDO OS VALORES DE $R^2$ MAIS PRÓXIMOS DE 1. ....	73

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS DA MONOGRAFIA.....	2
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>4</b>
<b>3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CLORETO E O POTÁSSIO</b> .....	<b>5</b>
3.1 ÂNION CLORETO (CL <sup>-</sup> ) .....	6
3.2 CÁTION POTÁSSIO (K <sup>+</sup> ) .....	6
<b>4. CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS TROPICAIS</b> .....	<b>8</b>
4.1 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA EM SOLOS TROPICAIS .....	8
4.1.1 Óxidos de Ferro.....	9
4.1.2 Óxidos de Alumínio .....	10
4.1.3 Caulinita .....	10
<b>5. MECANISMOS DE TRANSPORTE E RETENÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLOS</b> .....	<b>11</b>
5.1 PROCESSOS FÍSICOS .....	11
5.1.1 Advecção.....	11
5.1.2 Dispersão Hidrodinâmica.....	12
• Dispersão Mecânica.....	13
• Difusão Molecular .....	15
5.2 PROCESSOS QUÍMICOS .....	16
5.2.1 Dissolução/Precipitação .....	16
5.2.2 Complexação .....	17
5.2.3 Oxidação/Redução .....	17
5.2.4 Hidrólise .....	17
5.2.5 Sorção.....	18
• Adsorção.....	18
• Dessorção.....	20
• Isotermas de sorção.....	20
• Isoterma Linear .....	20
• Isoterma de Freundlich .....	22
• Isoterma de Langmuir .....	24
<b>6. CARACTERIZAÇÃO DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS</b> .....	<b>26</b>
6.1 GEOLOGIA REGIONAL .....	27



• Igarapé Bahia.....	28
• Geologia do Depósito de Igarapé Bahia.....	28
• Rochas metavulcânicas .....	29
<b>7. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....</b>	<b>30</b>
7.1 ENSAIOS FÍSICOS.....	30
7.1.1 <i>Granulometria</i> .....	30
7.1.2 <i>Massa Específica dos Grãos</i> .....	31
7.1.3 <i>Massa Específica Natural</i> .....	31
7.1.4 <i>Porosidade Natural</i> .....	32
7.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS E QUÍMICOS .....	32
7.2.1 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i> .....	32
7.2.2 <i>Complexo Sortivo</i> .....	34
7.2.3 <i>Ataque Sulfúrico</i> .....	36
7.2.4 <i>Carbono Orgânico e Teor de Matéria orgânica</i> .....	36
7.3 ENSAIO MINERALÓGICO.....	37
• Difractometria de Raios X .....	37
7.4 QUANTIFICAÇÃO DO FERRO LIVRE.....	40
<b>8. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....</b>	<b>42</b>
• Razão solo:solução.....	42
• Tempo de Estabilização.....	43
8.1 ENSAIO DE BATELADA .....	45
<b>9. MÉTODOS DE ANÁLISE DOS ÍONS CLORETO E POTÁSSIO .....</b>	<b>47</b>
9.1 CLORETO (Cl <sup>-</sup> ) .....	48
9.2 POTÁSSIO (K <sup>+</sup> ).....	49
<b>10. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>50</b>
10.1 ENSAIOS FÍSICOS.....	50
10.1.1 <i>Granulometria</i> .....	50
10.1.2 <i>Massas Específicas e seus Parâmetros</i> .....	51
10.2 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS E QUÍMICOS .....	52
10.2.1 <i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i> .....	52
10.2.2 <i>Complexo Sortivo</i> .....	53
10.2.3 <i>Ataque Sulfúrico</i> .....	55
10.2.4 <i>Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica</i> .....	56
10.3 ENSAIO MINERALÓGICO.....	57
• Difractometria de Raios-X.....	57
10.4 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE .....	61

• Razão Solo:Solução.....	62
• Tempo de Estabilização.....	63
10.4.1 <i>Ensaio de Batelada</i> .....	67
<b>11.    CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>77</b>
• Sugestões para pesquisas futuras: .....	78
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>88</b>

## 1. Introdução

Ao longo dos últimos anos houve um aumento considerável e de modo descontrolado na degradação do meio ambiente, tendo sido detectados numerosos casos de contaminação dos solos tanto em zonas urbanas quanto rurais. Essa contaminação tem-se tornado umas das maiores preocupações ambientais, uma vez que, geralmente, a mesma interfere no ambiente global da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação), podendo mesmo estar na origem de problemas da saúde pública.

A consequência deste fato está no uso da terra para centros urbanos, para a atividade agrícola, mineração, pecuária e industrial. De fato, aos usos referidos associam-se, geralmente, descargas acidentais ou voluntárias de contaminantes nos solos e águas, disposição não controlada de produtos que podem ser resíduos perigosos, lixeiras e/ou aterros sanitários não controlados, disposições atmosféricas resultantes das várias atividades, etc (disponível em: [www.achetudoeregiao.com.br/ANIMAIS/poluicao\\_do\\_solo.html](http://www.achetudoeregiao.com.br/ANIMAIS/poluicao_do_solo.html)).

Desta forma, torna-se importante estudar o mecanismo de sorção de diferentes íons nos solos, uma vez que, quando descartados na natureza são os principais causadores do desequilíbrio da relação entre o homem e o seu meio.

Neste trabalho buscou-se analisar o mecanismo de sorção do composto cloreto de potássio em dois tipos de materiais, um predominantemente caulínítico e outro ferrífero. Procurou-se analisar as afinidades catiônicas e aniônicas nos materiais estudados.

Um aumento no teor de cloretos detectado na água superficial é indicador de uma possível poluição por esgotos (através de excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais, e acelera os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água (disponível em: [www.guiafloripa.com.br/energia/trivia/parâmetros.agua.php](http://www.guiafloripa.com.br/energia/trivia/parâmetros.agua.php)).

Analisando separadamente processos de contaminação por cloreto e potássio, verificou-se que, formas de nutrientes que levam cloreto em sua composição afetam a vida no solo, pois o mesmo é um poderoso bactericida, resultando na proibição da utilização do composto cloreto de potássio na

agricultura orgânica, pois na sua composição tem (45%) de cloro (disponível em: [www.ceasacampinas.com.br/artigos/artigo](http://www.ceasacampinas.com.br/artigos/artigo)).

O cátion potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais já que este elemento possui uma baixa mobilidade nas rochas e solos ficando retido em grande parte nesses materiais. Entretanto, sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura e entra nas águas doces com descargas industriais e por lixiviação das terras agrícolas. O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis (disponível em: [www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls/param\\_quimicos.htm](http://www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls/param_quimicos.htm)).

Poucos estudos foram elaborados sobre o comportamento sorcivo de contaminantes em solos tropicais, que junto com as argilas lateríticas e os solos residuais formam grande parte do território brasileiro. Esses materiais são os mais indicados na construção de camadas selantes em locais de disposição de resíduos, por sua disponibilidade e propriedades geotécnicas adequadas (MENDONÇA, 2000).

A partir do exposto acima, decidiu-se fazer um estudo experimental utilizando-se de solos tropicais lateríticos, comparando-os, com um material caulínico padrão focando o estudo, na análise da sorção de ânions e cátions.

## **1.1 Descrição dos Capítulos da Monografia**

O capítulo 1 refere-se de forma bastante geral ao tema abordado nesta pesquisa destacando os principais motivos que levaram a escolha dos materiais utilizados neste trabalho.

No capítulo 2, são apresentados os principais objetivos e os objetivos específicos desta pesquisa.

No capítulo 3, são apresentadas as características gerais dos íons cloreto e potássio destacando a forma como ocorrem na natureza e suas conseqüências quando encontrados em altas concentrações no solo.

No capítulo 4, são abordadas as principais características dos solos tropicais com ênfase na composição mineralógica da fração argila desses

solos.

No capítulo 5, são apresentados os mecanismos de transporte e retenção dos contaminantes no solo destacando-se os fenômenos de adsorção e dessorção dos íons e as isotermas de sorção.

No capítulo 6, é feita uma descrição básica da Província Mineral de Carajás sendo apresentadas as principais características da geologia regional da área.

No capítulo 7, são apresentados os ensaios que caracterizaram as amostras de solo laterítico e material caulínico quanto aos seus principais componentes físicos, físico-químicos, químicos e mineralógicos.

No capítulo 8, é feita a descrição do método "ensaio de equilíbrio em lote", onde são comentadas as principais etapas deste ensaio. Também é descrita a sorção dos íons por parte dos materiais estudados em concentrações variando de 6000ppm à 750ppm de KCl.

No capítulo 9, são abordados, de forma simplificada, os métodos de análise utilizados neste trabalho para determinar a concentração de cloro e potássio nas amostras.

No capítulo 10, são apresentados os resultados e as discussões das análises descritas nos capítulos 8 e 9.

No capítulo 11, é apresentada uma avaliação referente a todas as análises realizadas, bem como as conclusões envolvendo o principal objetivo deste trabalho. Também são feitas sugestões para pesquisas futuras.

Por fim, após o capítulo 11, encontram-se listadas as referências bibliográficas e são apresentados os anexos.

## 2. Objetivo

O presente trabalho tem o propósito de analisar o mecanismo de sorção do ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e do cátion potássio ( $\text{K}^+$ ), na forma do composto cloreto de potássio (KCl), por meio de ensaios de equilíbrio em lote, em solos lateríticos e materiais cauliníticos. Para esta análise foram preparadas oito soluções do composto cloreto de potássio (KCl) com concentrações variando de 750ppm a 6000ppm, com o objetivo de analisar o comportamento destes contaminantes em diferentes níveis de concentração.

Esta pesquisa teve como objetivos específicos à determinação do potássio pela absorção atômica e do cloreto pelo ensaio de titulação por precipitação. Também foi necessário realizar as caracterizações físicas, físico-químicas, químicas e mineralógicas dos solos, pois estas análises revelam, sobretudo, a constituição dos solos, destacando-se, entre outros fatores, a composição das argilas que influenciam de maneira significativa no comportamento sorcivo destes íons.

Este trabalho visa dar continuidade à pesquisa que vem sendo realizada no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental da UFRJ, onde o mecanismo de sorção de cátions e em menor proporção de ânions é sempre abordado. São usados diversos tipos de solo neste estudo, buscando assim, encontrar alternativas práticas e baratas na atenuação de contaminantes nos mesmos.

### 3. Considerações Gerais Sobre o Cloreto e o Potássio

É importante destacar nesse trabalho, a variação da mobilidade dos contaminantes inorgânicos com o pH do meio, destacando o potássio (K<sup>+</sup>) e o cloreto (Cl<sup>-</sup>). A tabela 3.1 mostra essa relação do pH com a mobilidade dos contaminantes.

**Tabela 3.1:** Mobilidade de alguns elementos químicos em relação às condições ambientais Eh/pH (ROSE *et al.*, 1979) modificado de (SILVA, 2004). Em destaque os elementos químicos utilizados neste trabalho.

Condições Ambientais			
Mobilidade Relativa	pH 5-8	pH < 4	Redutores
<b>Altamente Móveis</b>	Cl, Br, I, S, Rn, He,	Cl, Br, I, S, Rn, He,	Cl, Br, I, Rn, He
<b>Moderadamente Móveis</b>	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, Mn
<b>Pouco Móveis</b>	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
<b>Muito Pouco Móveis</b>	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

### 3.1 Ânion Cloreto (Cl<sup>-</sup>)

O ânion cloreto dificilmente é encontrado puro na natureza sem estar combinado com outros elementos, já que possui uma alta reatividade e volatilidade, reage com rapidez com muitos elementos e compostos químicos, sendo encontrado formando parte de compostos (cloretos e cloratos), sobretudo na forma de cloreto de sódio, o comum sal de mesa. Também pode ser encontrado em minerais como a silvita (KCl), ou na carnalita (KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) (disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloro>).

Este halogênio forma numerosos sais, obtidos a partir de cloretos por processos de oxidação, geralmente mediante a eletrólise. Na maioria dos numerosos compostos que forma apresenta estado de oxidação -1. Também pode apresentar os estados de oxidação +1, +3, +5 e +7 (disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloro>).

O uso do cloreto é bastante diversificado na natureza sendo empregado para potabilizar a água de consumo dissolvendo-o na mesma. Também é usado como oxidante, branqueador e desinfetante (disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/cloro>).

Uma exposição aguda, a altas (porém não letais) concentrações do ânion cloreto pode provocar edema pulmonar, ou líquido nos pulmões, e irritação no sistema respiratório, especialmente em crianças. No estado gasoso irrita as mucosas e no estado líquido queima a pele. Pode ser detectado no ar pelo seu odor a partir de 3,5 ppm, sendo mortal a partir de 1.000 ppm. Uma exposição crônica abaixo do nível debilita os pulmões aumentando a susceptibilidade a outras enfermidades pulmonares (disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloro>).

### 3.2 Cátion Potássio (K<sup>+</sup>)

O cátion potássio não é encontrado sob a forma livre na natureza, porém constitui cerca de 2,4% em peso da crosta terrestre, sendo o sétimo elemento mais abundante. Devido a sua insolubilidade é muito difícil obter o metal puro a



partir dos seus minerais como a silvita (cloreto de potássio, KCl) e carnalita (cloreto de potássio e magnésio,  $MgCl_2KCl$ ) ou  $[(KMgCl_3).6H_2O]$ . Ainda assim, em antigos leitos marítimos e lagos existem grandes depósitos de minerais de potássio (disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Potássio> ). Também pode ser encontrado na água do mar com concentrações próximas a 380 ppm.

O potássio é um elemento que possui diversas aplicações na natureza, por exemplo, o cloreto de potássio faz parte de muitas fórmulas de fertilizantes, essencial para o crescimento das plantas, sendo um dos três elementos consumidos em maior quantidade, e serve como matéria prima para obtenção de outros sais de potássio. O carbonato de potássio é utilizado na indústria do vidro. O hidróxido e os carbonatos são utilizados para produzir sabões líquidos. O nitrato é usado como fertilizante, explosivos, em fósforos e é responsável pela cor de malva dos fogos de artifício. O potássio tem função vital nos tecidos musculares e nervosos (disponível em: [www.feiradeciencias.com/TabelaPeriodica/en/k.htm](http://www.feiradeciencias.com/TabelaPeriodica/en/k.htm)).

O potássio quando encontrado em altas concentrações no solo pode acarretar aos seres humanos graves conseqüências como arritmias cardíacas, fraqueza muscular e paralisias (disponível em : <http://www.msd-brazil.com/msd43/manual>).

## **4. Características dos Solos Tropicais**

A maioria dos solos tropicais brasileiros tem sua fração argila constituída, em quase sua totalidade, de minerais como: caulinita, gibbsita, hematita, goethita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Esta ocorrência se deve ao fato do elevado grau de intemperismo em que esses solos se encontram.

Outros minerais do tipo 2:1 como a esmectita, vermiculita e illita também são de grande importância, uma vez que, podem influenciar nos atributos eletroquímicos e por conseqüência no fenômeno de adsorção e dessorção de íons nestes solos.

### **4.1 Composição Mineralógica da Fração Argila em Solos Tropicais**

A mineralogia da fração argila em solos com elevado grau de intemperismo é dominada principalmente por argilominerais do tipo 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (MONIZ, 1975; FONTES & WEED, 1991; RESENDE *et al.*, 1985 *apud* ALVES, 2002). A classe de solo mais representativa do alto grau de intemperismo é chamada de latossolos, pois são as que melhor representam as tendências pedogenéticas de solos tropicais. São características por apresentarem um horizonte subsuperficial B latossólico, onde é observada uma completa ou quase total alteração e decomposição de minerais facilmente intemperizáveis, com elevada profundidade e baixa capacidade de troca catiônica. (CAMARGO *et al.*, 1988 *apud* ALVES, *op. cit.*).

A mineralogia da fração argila que caracteriza um latossolo é composta por caulinita, gibbsita, hematita, goethita e oxi-hidróxido de ferro e alumínio. Apesar de apresentar uma composição mineralógica bastante simples, variações dentro e entre os grupos de minerais, quanto ao tamanho das partículas, faces expostas, superfícies específicas, grau de substituição isomórfica e cristalinidade, fazem com que os solos tropicais se comportem de

maneiras diferentes numa mesma classe (SCHWERTMANN & HERBILLON, 1992; NETO, 1996 *apud* ALVES, 2002).

#### 4.1.1 Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro estão intimamente ligados aos fenômenos de estruturação e agregação do solo. Ocorrem de diversas formas, entre naturais e sintéticos, destacando nos solos tropicais alguns dos minerais cristalinos, principalmente hematita e goethita, e as formas mal cristalizadas como a ferrihidrita (KÄMPF & CURI, 2000 *apud* ALVES, *op.cit*).

Os óxidos de ferro quando associados a caulinita e, algumas vezes com a gibbsita em Latossolos brasileiros proporcionam uma estrutura em que as partículas de argila estão altamente agregadas, podendo se comportar como partículas de areia (FONTES, 1992 *apud* ALVES, *op.cit*).

Comparando com solos de mineralogia similar, mas com menores teores de minerais de óxido de ferro, verifica-se que a participação desses minerais na constituição de um solo os torna mais permeáveis à água e mais resistente a erosão, portanto com propriedades físicas mais desejáveis. Podem influenciar também outras propriedades do solo, como a cor e a retenção de íons.

Quanto à presença nos solos, a goethita pode ser considerada quase que onipresente, enquanto a hematita pode não ser detectada em determinadas amostras.

Os diferentes tipos de óxidos de ferro podem apresentar uma substituição parcial de  $\text{Fe}^{+3}$  por outros cátions. Nos solos das regiões tropicais, a substituição mais comum é a do  $\text{Fe}^{+3}$  pelo  $\text{Al}^{+3}$ . Esse fenômeno acontece principalmente para goethita em comparação com a hematita quando ambos minerais coexistem em uma mesma amostra. Essa preferência é explicada pelo fato da goethita apresentar maior capacidade de incorporação de alumínio em sua estrutura cristalina (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996 *apud* ALVES, *op.cit*).

#### 4.1.2 Óxidos de Alumínio

O principal óxido de alumínio presente em solos tropicais é a gibbsita. Nas regiões tropicais esse mineral representa quase que exclusivamente o único óxido de alumínio presente nos solos e está íntima e diretamente associado à intensidade do intemperismo. Sua presença é muito comum em Latossolos e Argissolos brasileiros, podendo ser encontrado também em solos mais jovens, como Cambissolos, resultados do primeiro estágio de intemperismo do feldspato (FONTES & WEED, 1991; MESQUITA FILHO & TORRENT, 1993; ALLEONI, 1996; NETO, 1996 *apud* ALVES, 2002).

Apesar de ser menos abordada em comparação com os óxidos de ferro, no que diz respeito ao fenômeno da adsorção aniônica, a gibbsita pode exercer importante e determinante influência nesse fenômeno, principalmente em solos onde se apresenta em maior quantidade (KER, 1995 *apud* ALVES, *op.cit.*).

Alguns óxidos de alumínio mal cristalizados devem ser considerados, uma vez que apresentam superfície específica e reatividade em relação à adsorção de ânions bem maiores que a de suas formas cristalinas (BOHN *et al.*, 1979 *apud* ALVES, *op.cit.*).

#### 4.1.3 Caulinita

A caulinita é um argilomineral do tipo 1:1 que compõem grande parte da fração argila dos solos da região tropical. É quase que o único representante dos minerais silicatados que ocorrem em quantidades significativas nos Latossolos e Argissolos (ALVES, *op.cit.*).

A caulinita presente em solos intemperizados das regiões tropicais apresentam-se de forma diferente em relação as caulinitas de depósitos geológicos. Segundo (SCHWERTMANN & HERBILLON, 1992 *apud* ALVES, *op.cit.*) os cristais de caulinita dos solos das regiões tropicais são menores que os da caulinita padrão, resultando numa superfície específica maior. Outro fator que contribui para o aumento da superfície específica é a presença de Ferro na estrutura da caulinita. Esse fenômeno apresenta acentuada correlação inversa

com o grau de cristalinidade desse mineral (SCHWERTMANN & HERBILLON, 1992 *apud* ALVES, 2002).

## **5. Mecanismos de Transporte e Retenção de Contaminantes em Solos**

Para fazer um estudo preciso envolvendo a previsão de futuros impactos ambientais e até mesmo a remediação de determinados contaminantes nos solos, torna-se necessário o conhecimento dos principais mecanismos de transportes de solutos através dos meios porosos. No presente trabalho a contaminação foi feita por soluções químicas (solute) sendo a água usada como solvente.

Neste capítulo são apresentados os principais processos físicos e químicos que subdividem os mecanismos de transporte de solutos em meios porosos.

### **5.1 Processos Físicos**

É representado principalmente pelos fenômenos da advecção e dispersão hidrodinâmica. Este último envolve a dispersão mecânica e a difusão molecular.

#### **5.1.1 Advecção**

É o processo no qual substâncias dissolvidas na água estão condicionadas a movimentar-se com velocidades semelhante à velocidade linear do fluido percolante. Estas substâncias deslocam-se na direção da linha de fluxo mantendo sua concentração constante (FETTER, 1993).

No fluxo advectivo não há interação entre soluto e o meio poroso, sendo considerada abrupta à frente de contaminação.

Supondo válida a lei de Darcy, a velocidade do fluxo advectivo é dada pela equação 5.1 (FETTER, *op.cit.*).

$$\bar{V} = \frac{KI}{\eta}$$

**Equação 5.1**

Onde:  $\bar{v}$  – velocidade média da água subterrânea [ $LT^{-1}$ ];

k – condutividade hidráulica [ $LT^2$ ];

i – gradiente hidráulico [ $LL^{-1}$ ];

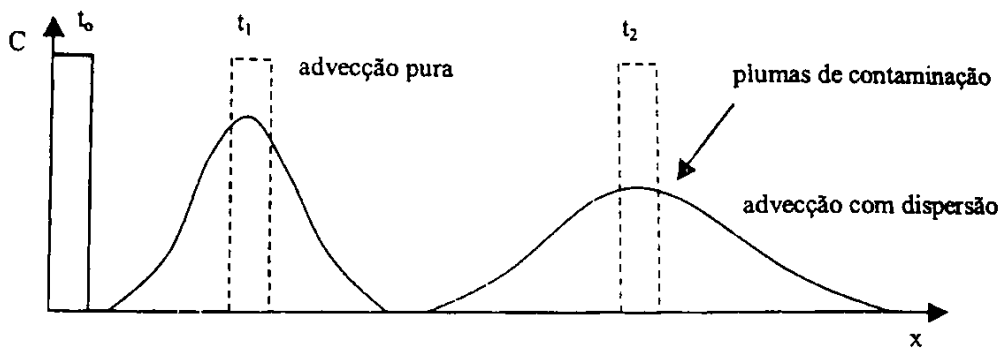
$\eta$  - porosidade.

A condutividade hidráulica é um importante fator que está diretamente relacionado com o fluxo advectivo. Este fator representa a maior ou menor resistência que o solo oferece a percolação de água e conseqüentemente aos solutos dissolvidos nesta (PIETZSCH, 2005).

Alguns parâmetros como: propriedades físicas e químicas do solo; características do fluido que percola e interações físico-químicas deste fluido são fundamentais na determinação da condutividade hidráulica. (YONG *et al.*, 1992 *apud* MENDONÇA, 2000).

### **5.1.2 Dispersão Hidrodinâmica**

Este processo é caracterizado por dispersar o poluente no meio poroso. Este espalhamento faz com que o contaminante ocupe um volume maior do que ocuparia se ocorresse apenas a advecção. Com isso o pico de concentração decresce, enquanto à frente de contaminação se move mais rápido (FREEZE & CHERRY, 1979). A velocidade da frente de contaminação aumenta enquanto a concentração do soluto diminui, fato esse ilustrado na figura 5.1.



**Figura 5.1:** Ilustração do processo de espalhamento causado pela dispersão

Dois mecanismos são responsáveis pelo espalhamento destas partículas: dispersão mecânica ( $D_m$ ) e a difusão molecular ( $D_e$ ), onde o somatório destes mecanismos representa a dispersão hidrodinâmica ( $D_h$ ), sendo expressa pela equação 5.2

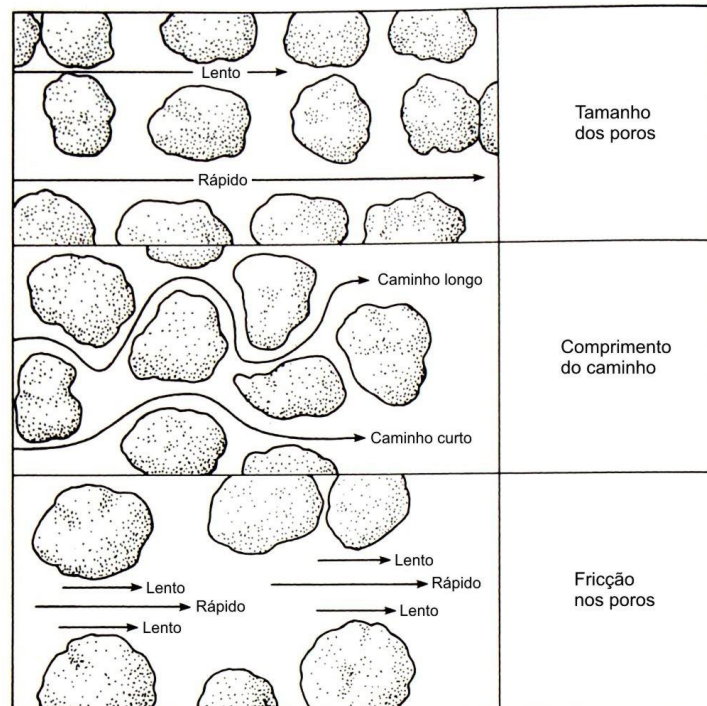
$$D_h = D_m + D_e \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde:  $D_h$  – coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química [ $L^2T^{-1}$ ];  
 $D_e$  – coeficiente de difusão molecular da espécie em meio poroso [ $L^2T^{-1}$ ];  
 $D_m$  – coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ].

#### • Dispersão Mecânica

Este fenômeno é caracterizado pelo espalhamento do poluente dentro do meio poroso, devido às variações de velocidade do fluido. Segundo (FETTER, 1993), essas variações ocorrem por conta de três fatores básicos que são ilustrados na figura 5.2. O primeiro está ligado ao tamanho dos poros, dependendo do tamanho o fluido percolará com maior ou menor velocidade. O segundo processo está ligado ao comprimento do caminho percorrido, algumas partículas do fluido irão percolar por caminhos mais longos e por ultimo, o atrito nos poros. Este faz com que os fluidos se movam mais rápido no centro dos

poros do que próximo às bordas.



**Figura 5.2:** Fatores que influenciam a circulação do fluido através do meio poroso. Adaptado de (FETTER, 2001).

Durante o trajeto do fluido aquoso ocorre um espalhamento produzido pela dispersão mecânica ( $D_m$ ). Isto ocorre em função dos gradientes de velocidade, acarretando a diminuição dos gradientes de concentração, ou seja, o fluido aquoso não segue sempre com a mesma velocidade, isso resulta na diluição do soluto na frente do fluxo. Levando-se em consideração o espalhamento na direção do fluxo do fluido, diz-se que ocorre dispersão longitudinal, e quando esse espalhamento ocorre em direções perpendiculares à direção do fluxo, a dispersão é considerada transversal. Assumindo-se essas duas componentes, o coeficiente de dispersão mecânica será expresso nas equações 5.3 e 5.4.

$$D_m = \alpha_L v$$

**Equação 5.3**



$$D_m = \alpha_T v$$

**Equação 5.4**

Onde:  $D_m$  – coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ];  
 $\alpha_L$  – coeficiente de dispersividade longitudinal [L];  
 $\alpha_T$  – coeficiente de dispersividade transversal [L];  
 $v$  – velocidade linear média [ $LT^{-1}$ ].

#### • Difusão Molecular

É o processo pelos quais, constituintes iônicos ou moleculares se movem na direção de seus gradientes de concentração, ou seja, haverá uma migração do soluto da região onde se encontra mais concentrado para uma outra de menor concentração no interior da massa do fluido.

A difusão molecular ocorre preferencialmente em solos com granulometria fina (condutividade hidráulica baixa), onde a velocidade do fluido frequentemente é baixa. Esse fenômeno pode acontecer mesmo com ausência de qualquer movimento hidráulico e só deixará de existir quando os gradientes de concentração se anularem.

Alguns fatores relacionados à água nas superfícies das partículas, influenciam a difusão no solo, destacando-se a tortuosidade do caminho percorrido, a fluidez e a mobilidade, porém estes fatores são difíceis de quantificar separadamente. Sendo assim, todos são englobados pelo coeficiente de tortuosidade ( $W$ ). De acordo com BEAR (1972), o coeficiente de difusão será expresso pela equação 5.5.

$$D_e = WD_0$$

**Equação 5.5**

Onde:  $D_e$  – coeficiente de difusão efetiva da espécie em meio poroso [ $L^2T^{-1}$ ];  
 $W$  – coeficiente de tortuosidade ( $W < 1$ );  
 $D_0$  – coeficiente de difusão na solução [ $L^2T^{-1}$ ].

## 5.2 Processos Químicos

Os processos químicos responsáveis pela interação entre os contaminantes e o solo, dependem basicamente de fatores como: constituição química do soluto, características gerais do solo, e pH do sistema (YONG *et al.*, 1992 *apud* RITTER, 1998). Os principais processos considerados como de grande relevância nos problemas geotécnicos relacionados à disposição de resíduos são: adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas dos solos, uma vez que, esses processos influenciam diretamente no retardamento do soluto no meio poroso.

Outros processos influenciam e afetam a concentração de poluentes, sua forma específica e a taxa de transporte, gerando um aumento ou diminuição nos efeitos da contaminação.

### 5.2.1 Dissolução/Precipitação

A precipitação ocorre quando há uma transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando na acumulação de uma nova substância, formando uma nova fase sólida (YONG *et al.*, *op cit.*).

Este fenômeno está diretamente ligado a solubilidade de substâncias no fluido dos poros, que varia em função da temperatura e do pH. Em geral, quanto maior a temperatura e mais ácido o meio, maior a solubilidade. Outra forma de ocorrer precipitação é quando a reação química transforma o soluto em substâncias menos solúvel (reações de oxi-redução e neutralização) (PALMER & FISHER, 1991).

A dissolução é a remoção de espécies químicas da fase sólida para a solução intersticial. A lixiviação é considerada um dos principais fatores responsáveis por este processo, provoca a dissolução na água do produto livre ou formas sólidas das substâncias. (PALMER & FISHER, *op.cit.*).

O fenômeno da dissolução pode quebrar as ligações entre as partículas dos elementos constituintes do solo, liberando Al, Fe e Si ou compostos químicos para migração através dos poros.

### 5.2.2 Complexação

A complexação consiste na formação de uma ligação entre um átomo metálico, ou íon, rodeado por uma série de ligantes.

Os ligantes podem ser íons ou moléculas orgânicos (formam quelatos) ou íons inorgânicos (complexos mais fracos do que os complexos orgânicos). Os ligantes inorgânicos mais freqüentes são:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3^{-3}$  e  $\text{PO}_3^{-2}$  (YONG, 1992).

A formação de complexos aumenta a mobilidade potencial de um metal, visto que o elemento complexado torna-se mais solúvel que o cátion metálico e tem seu avanço através do solo facilitado pela diminuição da sorção.

### 5.2.3 Oxidação/Redução

As reações de oxidação-redução envolvem a transferência de elétrons e, com isso, ocorre uma mudança no estado de oxidação dos elementos (ALAMINO, 2004).

Essas mudanças no estado de oxidação em ambientes subsuperficiais, podem gerar alterações nas propriedades químicas dos elementos. Este fator torna as reações "redox" importante no estudo de contaminantes, uma vez que, essas reações alteram a solubilidade das substâncias, a sua mobilidade pode variar dependendo do seu estado de oxidação (ALAMINO, *op.cit.*).

### 5.2.4 Hidrólise

A hidrólise é uma reação que ocorre na alteração de alguns minerais, fato esse explicado pelo contato de fluidos aquosos com íons de Hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) ou de Hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), resultando na substituição de íons que são descartados para a solução. Este fenômeno reduz a concentração dos

contaminantes.

### **5.2.5 Sorção**

A sorção é considerada um dos principais mecanismos de retenção de partículas no solo. Pode ser dividido em: adsorção (processo que o soluto adere a superfície dos sólidos) e dessorção (quando o soluto é liberado da superfície dos sólidos).

- **Adsorção**

É o processo pelo qual íons ou moléculas de um fluido (o adsorvido) são aderidos a uma superfície sólida (o adsorvente). Essa adesão é resultante de processos tais como: troca iônica, adsorção na superfície dos óxidos metálicos e da matéria orgânica presente no solo. Essa capacidade do solo de interagir com substâncias dissolvidas deve-se a fração argila, pois esta possui uma carga elétrica alta, devido a sua grande área superficial (FREEZE & CHERRY, 1979).

A adsorção e a dessorção são processos resultantes de fenômenos tais como: troca iônica, quimissorção (soluto é incorporado, ao sedimento, solo ou rocha por reações químicas) e absorção (processo que ocorre quando o meio é poroso, de modo que o soluto pode difundir pela partícula, e ser sorvido para o interior dela).

Geralmente, o principal mecanismo de retenção de íons dissolvidos é a troca iônica. Entretanto, para alguns casos, a troca iônica não descreve adequadamente o processo, como por exemplo, a interação entre vários metais de transição com as superfícies minerais. A adsorção descreve melhor esse processo.

A troca iônica é o processo reversível pelo qual, íons são substituídos ou trocados por quantidades equivalentes de outros íons. Este processo ocorre

pois geralmente há um desequilíbrio nas cargas superficiais das partículas, sendo compensada com a acumulação de íons de carga oposta, de forma que, um íon anteriormente aderido com uma menor afinidade com o mineral, seja trocado por outro íon em solução (BRADY, 1989). A troca iônica é subdividida em troca catiônica e aniônica.

A troca catiônica é um processo parcialmente reversível e ocorre devido à necessidade de se manter o equilíbrio das cargas superficiais nas partículas de argila. Estas partículas possuem, em geral, cargas negativas em suas faces devido às substituições isomórficas e as ligações quebradas em suas estruturas químicas (GRIM, 1968 *apud* DEMUELENAERE, 2004). Estas cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis que ficam presos por forças eletrostáticas, os íons anteriormente aderidos de menor afinidade são liberados. Portanto, essa capacidade do solo de adsorver cátions recebe o nome de capacidade de troca catiônica (CTC). Na tabela 5.1 podem ser observados valores de CTC em meq/100 g de material, para os mais importantes argilominerais (GRIM, *op.cit.*, *apud* ALAMINO, 2004).

**Tabela 5.1:** Capacidade de troca catiônica dos principais argilominerais segundo GRIM (1968)

Mineral	CTC (meq/100g)
Vermiculita	100 – 150
Montmorilonita	80 – 150
Ilita e clorita	10 – 40
Haloisita - 2H <sub>2</sub> O	5 – 10
Haloisita - 4H <sub>2</sub> O	40 – 50
Caulinita	3 – 15

A troca aniônica é menos freqüente, porém este tipo de troca também ocorre nos solos. Ela é decorrente da instabilidade de alguns argilominerais no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica (GRIM, *op.cit.*, *apud* DEMUELENAERE, *op.cit.*). Ela ocorre quando ânions são adsorvidos devido às cargas positivas de óxidos e hidróxidos de Ferro e Alumínio, e ligações quebradas de argilominerais.

- **Dessorção**

É o fenômeno que ocorre na liberação de substâncias previamente adsorvidas. Isto ocorre quando há uma diminuição na concentração afluyente de uma determinada substância, provocada pela competição com outra substância mais fortemente adsorvida.

Ressalta-se que apesar desta revisão sobre os mecanismos de transporte, o enfoque deste trabalho está nos processos sorcivos em função da metodologia de análise empregada no mesmo.

- **Isotermas de sorção**

Os mecanismos de sorção ocorrem normalmente à temperatura constante, variando apenas a relação entre a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos e a concentração da substância que permanece em solução. Depois de alcançado o equilíbrio, estas relações podem ser representadas graficamente. Essas representações gráficas e suas expressões matemáticas equivalentes são chamadas de isotermas de sorção (FETTER, 1993).

Os três modelos de isotermas mais utilizados são: Linear, Freundlich e Langmuir. Estes modelos foram desenvolvidos com a finalidade de determinar o melhor ajuste para as curvas, obtidas em cada caso.

- **Isoterma Linear**

É o modelo mais simples de isoterma, também conhecida como sorção constante. Recebe esse nome quando existe uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto adsorvido pelo solo ( $x/m$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). Esta isoterma é expressa pela equação 5.6 e ilustrada na figura 5.3 (ROY

*et al.*, 1991).

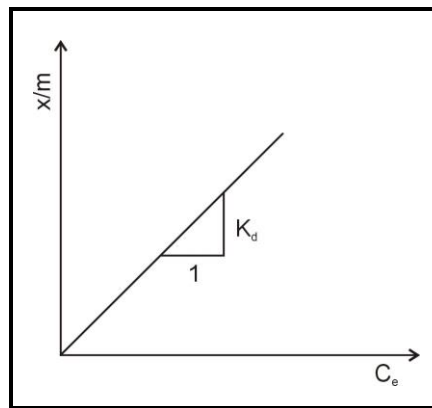
$$\frac{x}{m} = K_d C_e$$

**Equação 5.6**

onde:  $C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ];

$x/m$  – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [ $MM^{-1}$ ];

$K_d$  – coeficiente de distribuição [ $L^3M^{-1}$ ].



**Figura 5.3** Modelo da Isoterma Linear

O coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) é equivalente à inclinação da reta da isoterma de sorção linear, sendo considerado um dos parâmetros mais importantes para estimar a migração de contaminantes presentes no solo (ROY *et al.*, *op.cit.*).

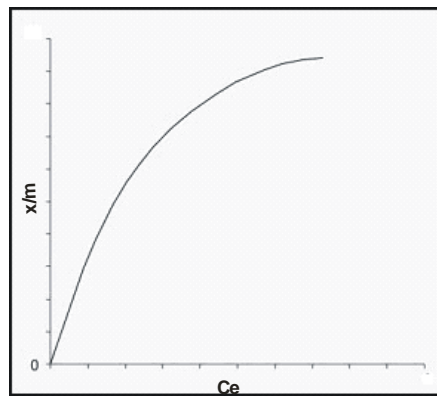
Esse modelo, em geral, apresenta bons ajustes para baixas concentrações e principalmente para casos que envolvem pequenos intervalos entre as concentrações. Para altas concentrações não se consegue bons ajustes, pois existe uma relação complexa entre a concentração na fase sólida e na solução de equilíbrio.

Dessa forma, conclui-se que este modelo possui apenas 2 limitações: só consegue bons ajustes para baixas concentrações e não define o limite superior da massa que pode ser adsorvida pelo solo, como se esse tivesse

uma capacidade infinita de adsorção (ROY *et al.*,1991).

#### • Isoterma de Freundlich

É provavelmente o modelo mais antigo de isoterma. Sua equação foi elaborada a princípio como uma expressão empírica sem fundamento teórico (ROY *et al.*, *op.cit.*). A relação entre a concentração adsorvida nas partículas sólidas e a concentração de equilíbrio é ilustrada na figura 5.4 com dados plotados em escala aritmética. Esta relação pode ser expressa pela equação 5.7.



**Figura 5.4:** Modelo de Isoterma de Freundlich com dados plotados em escala aritmética

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^N \quad \text{Equação 5.7}$$

Onde:  $x/m$  – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [ $MM^{-1}$ ];

$C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ];

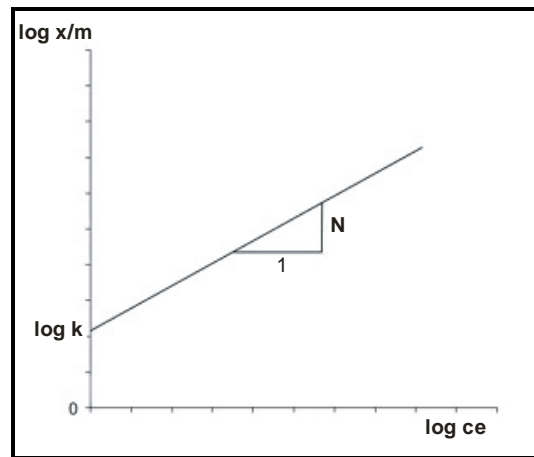
$K_f$  – constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do solo;

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



Segundo FETTER (1993), os coeficientes  $K_f$  e  $N$  são dependentes do soluto em questão, da natureza do meio poroso e das condições ambientais (pH, CE, temperatura). Desta forma, se estabelece uma relação empírica, onde os valores de  $K_f$  e  $N$  dependem diretamente das unidades  $x/m$  e  $C_e$ .

Pode ser observado na equação 5.7 que quando o coeficiente  $N$  for igual a um, a relação torna-se linear em escala aritmética. Outra forma de se obter um gráfico linear é plotando os dados em escala logarítmica ilustrado na figura 5.5. Esta relação pode ser expressa pela equação 5.8.



**Figura 5.5:** Modelo de Isoterma de Freundlich linearizada pela transformação logarítmica

$$\log(x/m) = \log K_f + N \log C_e$$

**Equação 5.8**

Segundo (FREEZY & CHERRY, 1979) este modelo só é válido se as reações que ocorrerem forem rápidas e reversíveis. BORGES (1996) ressalta que os dados experimentais para uma faixa intermediária de concentração alcançam um bom ajuste com a isoterma de Freundlich.

A principal limitação deste modelo, assim como na isoterma linear, não definem a sorção máxima que pode ser realizada por parte do solo. Com isso, fica subtendido que o solo nunca fica saturado, com sorção infinita (FETTER,

1993).

### • Isoterma de Langmuir

Este modelo parte do conceito que as superfícies das partículas sólidas possuem uma capacidade finita de sorção e que alcançando este limite, a superfície não sorverá mais soluto, ou seja, toda a capacidade de sorção do solo foi esgotada (FETTER, 1993). MENDONÇA (2000) ressalta que este modelo tem como hipótese uma adsorção constante, onde não há interação entre as moléculas do soluto adsorvido. Uma vez adsorvida estas moléculas permanecem fixas na superfície do adsorvente, estabelecendo locais bem definidos de adsorção. A expressão mais comum deste modelo pode ser descrita pela seguinte equação 5.9.

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L M C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 5.9}$$

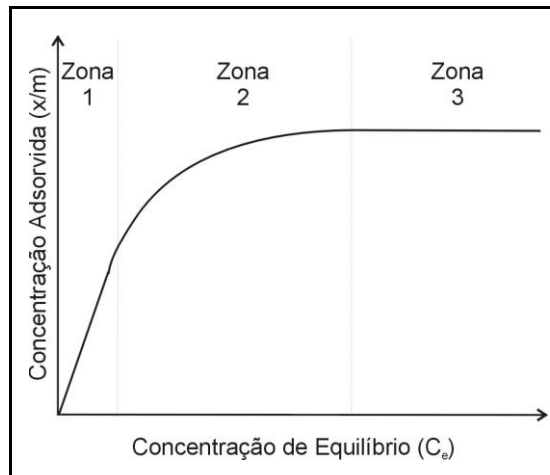
Onde:  $x/m$  – massa de soluto adsorvido por massa unitária de solo [ $MM^{-1}$ ];

$C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ];

$M$  – constante, quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [ $MM^{-1}$ ];

$K_L$  – constante relacionada com a energia de adsorção [ $L^3M^{-1}$ ].

Na figura 5.6, a isoterma de Langmuir é dividida em 3 regiões. A região 1 representa valores de  $C_e$  muito baixos, a equação 5.9 se reduz a  $x/m = K_L M C_e$ . Na região 3, onde o  $C_e$  assume valores elevados, o valor de  $x/m$  torna-se independente da concentração da substância na solução (condição atingida quando o solo chega no seu valor máximo de sorção), ficando a equação reduzida a  $x/m = M$ . Na região 2, a isoterma apresenta-se de forma curva, para valores intermediários de concentração de equilíbrio. Este modelo limita-se a soluções com concentrações baixas (MANTELL, 1945 *apud* ELBACHÁ, 1989).



**Figura 5.6:** Modelo esquemático da Isoterma de Langmuir ilustrando o comportamento da curva nas zonas 1, 2 e 3.

As equações "tipo Langmuir" possuem expressões linearizadas de forma a deixá-las mais simples. Essas expressões são representadas pelas equações 5.10 e 5.11.

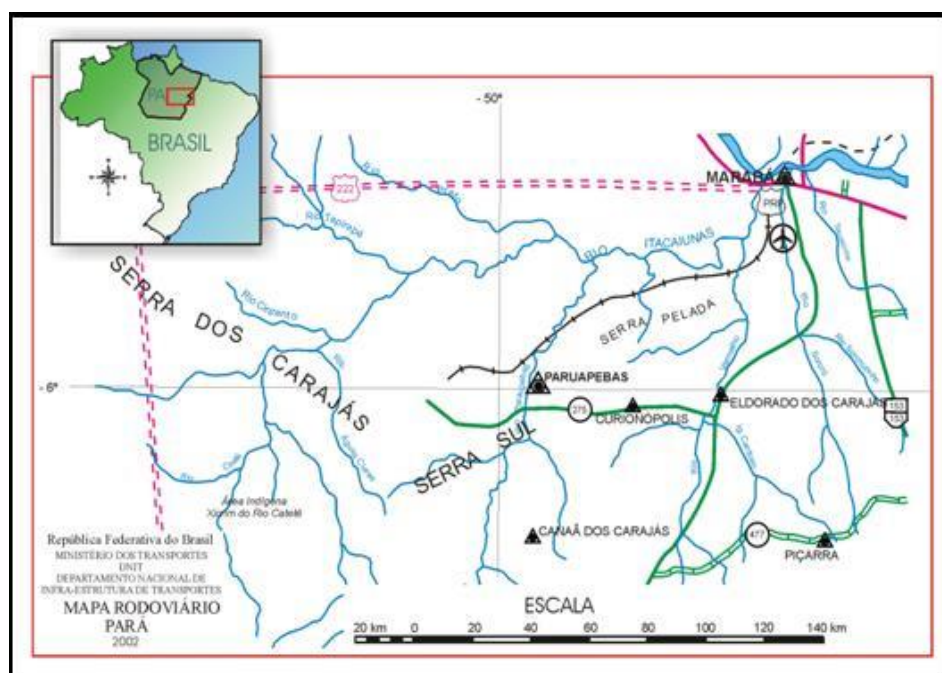
$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \quad \text{Equação 5.10}$$

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{K_L M C_e} + \frac{1}{M} \quad \text{Equação 5.11}$$

A equação 5.10 é conhecida como "equação tradicional linear de Langmuir", onde a linearização é feita através da normalização do eixo das ordenadas ( $C_e/xm^{-1}$ ). A equação 5.11 é conhecida como "equação de dupla reciprocidade de Langmuir", onde a linearização é feita através da inversão dos parâmetros  $x/m$  e  $C_e$  ( $1/xm^{-1}$  versus  $1/c_e$ ) (FETTER, 1993).

## 6. Caracterização da Província Mineral de Carajás

A amostra de solo laterítico utilizada no presente estudo foi coletada de um perfil na mina de Cu-Au Igarapé Bahia, situada na Província Mineral de Carajás, no estado do Pará, a cerca de 70 km a oeste do centro urbano de Carajás. As principais vias de acesso à área da coleta da amostra são as rodovias PA-150 e PA-275, a partir do aeroporto da vila de Carajás (figura 6.1).



**Figura 6.1:** Mapa de acessos e localização da Província Mineral de Carajás (Fonte: Mapa Rodoviário do Pará, 2002).

A jazida é formada nas suas partes superiores por *gossan* e lateritas auríferas, que constitui a mina a céu aberto de Igarapé Bahia ilustrada na figura 6.2. Esta mina foi explorada até meados de 2002 pela companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e chegou a se tornar a maior mina de ouro do Brasil, com uma produção anual de 10 a 12 toneladas. Esta produção foi mantida durante oito anos. A parte inferior do depósito, ainda não explorada, contém o corpo de minério primário sulfetado de Cu-Au, hospedada numa unidade de rochas fragmentárias hidrotermalmente alteradas.



**Figura 6.2:** Vista aérea da Mina Igarapé Bahia na Província Mineral de Carajás

O depósito de Igarapé Bahia tem sido uma das jazidas de Cu-Au mais estudadas da região de Carajás, e um dos motivos de interesse deve-se às suas expressivas reservas de minérios primários, estimados em 170 Mt @ 1,5 % Cu e 0,8% g/t Au (CORDEIRO, 1999 *apud* DREHER, 2004). Esses dados são referentes ao corpo Alemão, que corresponde a um segmento particularmente rico em Cu e Au daquele depósito.

## 6.1 Geologia Regional

A Província Mineral de Carajás abrange uma extensa área localizada no sudeste do Cráton Amazônico e representa a mais importante região mineralizada do Brasil. Ela é parte integrante da província Amazônica central, que é a porção do cráton não afetada pela orogênese Transamazônica (2,2 - 1,9 Ga) (SANTOS, 1981; SCHOBENHAUS *et al.*, 1981; DOCEGEO, 1988; FARACO *et al.*, 1996 *apud* DREHER, *op.cit.*).

A Província Mineral de Carajás pode ser dividida, nas subprovíncias Rio Maria a sul, mais antiga e Carajás a norte, mais jovem (DARDENNE & SCHOBENHAUS, 2001). A primeira é constituída predominantemente por

terrenos granito-greenstone com idades 3,0 a 2,54 Ga (PIMENTEL & MACHADO, 1994; MACAMBIRA & LAFFON, 1999 *apud* DREHER, 2004). A província Carajás contém os depósitos mais importantes da região, entre eles o Igarapé Bahia onde foi coletada uma das amostras para o presente estudo.

#### • Igarapé Bahia

As rochas fragmentárias de Igarapé Bahia são tradicionalmente descritas quanto a sua composição e textura como brechas heterolíticas, formadas por clastos, em geral grossos, de rochas de diferentes tipos, englobados por uma matriz fina, composta, sobretudo, por magnetita, carbonato, clorita e calcopirita disseminada a localmente maciça com presença adicional de ouro e de uma série de minerais acessórios (DREHER & XAVIER, 2001; SANTOS, 2002 *apud* DREHER, *op.cit.*).

#### • Geologia do Depósito de Igarapé Bahia

A jazida de Cu-Au de Igarapé Bahia constitui uma janela erosional no âmbito das rochas metassedimentares da Formação Águas Claras. O depósito está hospedado em rochas da Formação Grota do Vizinho, do Grupo Igarapé Bahia, considerado como a unidade superior, de fácies xisto verde baixo, da seqüência vulcanossedimentar arqueana designada do supergrupo Itacaiúnas (DOCEGEO, 1988).

A parte superior do depósito de Igarapé Bahia possui uma zona de gossan e laterita com cerca de 150 m de espessura, que constituía a mina a céu aberto de Igarapé Bahia.

O corpo de minério primário deste depósito corresponde a uma unidade de rochas fragmentárias ricas em calcopirita e magnetita. Esta unidade situa-se entre um conjunto basal, formado principalmente por rochas vulcânicas máficas, e uma seqüência superior predominantemente sedimentar (DREHER,

2004). Os três principais segmentos da unidade de rochas fragmentárias, conhecidos como corpos de minério são Acampamento norte (ACN), Acampamento sul (ACS) e Furo Trinta (F30).

- **Rochas metavulcânicas**

Essa é a unidade litológica predominante no perfil onde foi coletada a amostra de solo laterítico para o presente estudo (Figura 6.3). Nesta unidade estão presentes principalmente os metabasaltos, que exibem estruturas em geral maciças, amigdaloidais ou brechadas. BIFs a quartzo-magnetita, diabásios, chert e metassedimentos clásticos também estão presentes (DARDENNE *et al.*, 1988 *apud* DREHER, *op.cit.*).



**Figura 6.3:** Foto tirada do perfil onde foi coletada a amostra do horizonte B latossólico (laterita)

## **7. Caracterização das Amostras Estudadas**

A caracterização física, físico-química e química dos solos fazem-se necessária, uma vez que os conhecimentos destas características nos auxiliam na análise da sorção realizada nesse trabalho.

### **7.1 Ensaio Físicos**

Foram realizados três ensaios com a finalidade de determinar algumas das características físicas das amostras. Estes ensaios são: granulometria, massa específica dos grãos e massa específica natural, sendo que, para o material caulinitico não foi realizado o ensaio para determinação da massa específica natural, pois o mesmo foi adquirido destorroado sem as suas características originais de campo.

Os ensaios de massa específica para ambas amostras foram realizados no laboratório de mecânica dos solos do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A análise granulométrica para o solo laterítico foi realizada no mesmo laboratório que a massa específica, enquanto que a granulometria da caulinita foi determinada no CENPES.

#### **7.1.1 Granulometria**

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões dos grãos que constituem os solos e no tratamento estatístico dessa informação. Tem por finalidade caracterizar o tipo de solo, dando uma idéia aproximada de sua permeabilidade e porosidade.

A granulometria do solo laterítico foi determinada pela combinação de dois métodos, para frações grosseiras (6 a 0,06 mm) foi utilizado o método do peneiramento por meio de peneiras, de acordo com NBR 5734 e para frações



menores que 0,06mm foi usado o método da pipetagem (SUGUIO, 1973).

O material caulínico foi adquirido já na faixa 300 mesh, ou seja, só material fino. Foi utilizado o SediGraph para determinar a granulometria destas partículas finas a partir das suas velocidades de sedimentação, aplicando a Lei de Stokes, o que é viabilizado pelo conhecimento da distância entre a zona atravessada pelos raios X e a superfície da mistura que contem a suspensão. Ressalta-se que esta análise foi realizada no CENPES.

### **7.1.2 Massa Específica dos Grãos**

É a relação da massa dos sólidos pelo seu volume, sem considerar a porosidade. Essa massa da parte sólida que constituem os grãos dos solos é formada principalmente por matéria orgânica e minerais (SOUSA PINTO, 2002). O ensaio utilizado para a determinação da massa específica dos grãos seguiu o método DNER – DPT M 93-64 (DNER, 1964).

### **7.1.3 Massa Específica Natural**

Este ensaio é realizado com a amostra em condições de campo levando em consideração a estruturação do solo, sendo determinado o volume das partículas e a porosidade apresentada em campo. Neste volume está incluído o volume dos poros (SOUSA PINTO, *op.cit.*). Este ensaio seguiu o método DNER - DPT M 77-63 (DNER, 1964).

#### 7.1.4 Porosidade Natural

Este fator foi determinado a partir da relação dos dados entre a massa específica dos grãos e a massa específica natural, através da equação 7.1.

$$\eta = \frac{\rho_s - \rho_n}{\rho_s} \cdot 100 \quad \text{Equação 7.1}$$

Onde:  $\eta$  - porosidade [%];

$\rho_s$  - massa específica dos grãos [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ];

$\rho_n$  - massa específica natural [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

## 7.2 Ensaio Físico-Químicos e Químicos

Nas amostras utilizadas no presente trabalho foram realizadas análises que incluíram pH em água e em KCl (1N), teor de carbono orgânico e matéria orgânica, complexo sortivo e ataque sulfúrico, sendo este último realizado somente para o solo laterítico.

### 7.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Este ensaio foi realizado no laboratório Via Úmida do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A determinação do pH é de fundamental importância, pois suas variações podem interferir no processo de transferência de massa da solução para o solo (reações de adsorção e precipitação) e podem afetar fortemente a mobilidade de alguns contaminantes (ELBACHÁ, 1989).

A escala do pH mede a atividade do íon  $\text{H}^+$  na solução do solo, sendo expressa pela equação 7.2. Esta escala do potencial hidrogeniônico vai até 14. O pH abaixo de 7 é considerado ácido (predomina  $\text{H}^+$  na solução do solo), o pH acima de 7 é considerado básico (predomina  $\text{OH}^-$  na solução do solo) e o pH 7

é considerado neutro (BRADY, 1989).

$$pH = \log \left[ \frac{1}{[H^+]} \right]$$

**Equação 7.2**

Onde:  $[H^+]$  - atividade do íon hidrogênio na solução.

As análises do pH foram realizadas com o intuito de determinar a acidez ou alcalinidade dos solos. Estas análises foram determinadas através da medição do potencial eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em uma suspensão solo:líquido na proporção 1:2,5 (EMBRAPA, 1997). Foram pesados 10g da amostra de cada material (laterita e caulinita), sendo adicionado em seguida, separadamente, 25ml de água destilada e de KCl (1N). A mistura foi deixada em repouso aproximadamente uma hora e finalmente mediu-se o pH com o auxílio do pHMETRO da marca Quimis (figura 7.1), aferido com solução tampão de pH 7,0 e pH 4,0.



**Figura 7.1:** pHmetro Quimis utilizado na determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

Com a finalidade de se obter a carga do solo foi necessário calcular o valor de  $\Delta pH$ , que é obtido na relação expressa pela equação 7.3.

$$\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$$

**Equação 7.3**

De acordo com o resultado o solo é classificado da seguinte forma:

- $\Delta pH=0$  → Ponto de Carga Zero, onde o pH está em equilíbrio com o solo (Solo Neutro);
- $\Delta pH>0$  → Colóides com cargas positivas (Solo Eletropositivo);
- $\Delta pH<0$  → Colóides com cargas negativas (Solo Eletronegativo).

### **7.2.2 Complexo Sortivo**

Este ensaio foi realizado pela EMBRAPA solos somente para a laterita obedecendo ao método da soma das bases trocáveis (EMBRAPA-CNPS,1997). Para a caulinita foi determinada a CTC por azul de metileno (CASANOVA, 1986) no Departamento de Geotecnia da PUC.

Este ensaio tem por finalidade determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos que corresponde à capacidade que os argilominerais possui em reter os cátions trocáveis. Este fenômeno ocorre, pois os argilominerais com cargas superficiais negativas tendem a reagir quimicamente e reversivelmente com cátions, quanto maior for à quantidade de cargas negativas existentes maior será a (CTC). Essa capacidade de troca é resultado do desequilíbrio de cargas resultante das substituições isomórficas, quebra nas arestas das partículas e substituição do hidrogênio por hidroxilas. Sua unidade é o  $\text{cmol}_c/\text{kg}$  (centimol de carga por quilograma). Com a análise dos cátions trocáveis, temos as seguintes relações (SANTOS, 1975).

- Valor S (%) – Corresponde à soma das bases extraíveis de um solo e é calculada pela soma de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ;
- Valor T (%) - Representa a atividade das argilas, relacionada a CTC, onde  $T = S + \text{Al}^{+3} + \text{H}^+$ . Para valores iguais ou superiores a  $27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$  de argila, temos uma atividade alta das argilas (Ta), e a atividade baixa (Tb), para valores inferiores a  $27 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ .

- Valor V (%) - corresponde à saturação das bases trocáveis que é determinada pela fórmula  $V = S \times 100/T$ . Valores iguais ou superiores a 50% é determinado como uma alta saturação (Eutrófico, indica menor intemperismo), enquanto valores inferiores a 50% determinam uma baixa saturação (Distrófico – solos pouco férteis).
- $(100Al^{3+}/S+Al^{3+})$  - É a saturação de alumínio trocável. Resultados maiores que 50% são classificados como álicos que significa que são solos com alumínio em quantidades tóxicas para a vegetação.

Estas relações não foram determinadas para a caulinita, já que o ensaio da determinação da CTC por azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) nos fornece o valor total da CTC. Este ensaio seguiu-se da seguinte forma: 1g da amostra de caulinita foi misturada com 50ml de solução tampão pH 7,0 e colocada para agitar por 15 minutos, com a finalidade de neutralizar o pH da amostra. Depois de passado esse tempo, começou a ser adicionado a essa mistura quantidades de azul de metileno, para cada ml adicionado, esperou-se um minuto para coletar uma pequena alíquota desta mistura. Esta alíquota foi gotejada no papel de filtro e observou-se se formou uma auréola de cor azul-esverdeada em torno da gota. O ensaio só foi encerrado quando não mais houve variação na coloração da auréola. A CTC vai ser determinada por meio da equação 7.4.

$$CTC = C_{AZM} \cdot V_{AZM} \cdot \frac{100}{W_a} \quad \text{Equação 7.4}$$

Onde: CTC - capacidade de troca catiônica (meq/100g);

$C_{AZM}$  - concentração do azul de metileno (meq/100g);

$V_{AZM}$  - volume gasto do azul de metileno (L);

$W_a$  - peso da amostra seca corrigida (g).

### 7.2.3 Ataque Sulfúrico

Este ensaio foi realizado na EMBRAPA solos, seguindo metodologia (EMBRAPA-CNPS, 1997). Tem por finalidade avaliar os estágios de intemperização dos solos, para isso amostras dos solos são solubilizadas com  $H_2SO_4$  1:1, visando à determinação de relações moleculares (Ki e Kr) dadas pelas equações 7.5 e 7.6. Estas relações são obtidas pela análise dos compostos  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  nos fornecendo a composição química da fração argila.

O extrato sulfúrico é produzido por uma força iônica que somente os minerais secundários (argilominerais e óxidos) são dissolvidos e assim os percentuais de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  são próximos aos da fração coloidal do solo (EMBRAPA-CNPS, 1997).

$$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \cdot 1,7 \quad \text{Equação 7.5}$$

$$Kr = \frac{SiO_2 \cdot 1,7}{Al_2O_3 + (Fe_2O_3 \cdot 0,64)} \quad \text{Equação 7.6}$$

$$\text{Relação } \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

### 7.2.4 Carbono Orgânico e Teor de Matéria orgânica

A análise do carbono orgânico foi realizada a partir da determinação da oxidação da matéria orgânica por via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Morh) (EMBRAPA-CNPS, 1997). A equação 7.7 foi utilizada para a determinação do

carbono orgânico.

$$C_{(g/Kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \cdot f \cdot 0,6$$

**Equação 7.7**

Onde: C – Carbono Orgânico

f – 40 / vol. sulfato ferroso gasto na prova em branco

O percentual de matéria orgânica é determinado multiplicando-se o teor de carbono orgânico pelo fator 1,724. Este fator é utilizado em virtude de se admitir que na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

A realização deste ensaio é de suma importância, pois a matéria orgânica tem grande influência no mecanismo de adsorção (CORSEUIL, 2001). Este ensaio foi realizado no laboratório Via Úmida no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental (UFRJ) para a amostra de solo laterítico, já para a caulinita o carbono orgânico foi determinado no CENPES.

### **7.3 Ensaio Mineralógico**

Este ensaio foi utilizado para a determinação da mineralogia por meio da Difractometria de Raios X (DRX), seguindo as normas utilizadas no Laboratório de Via Úmida do Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental do Departamento de Geologia (UFRJ), segundo metodologia proposta por POLIVANOV (2003).

#### **• Difractometria de Raios X**

Para o presente trabalho foram confeccionadas inicialmente duas lâminas a partir da fração argila, referentes ao material caulínico e solo laterítico, orientadas pelo método do esfregaço (THEISEN & HARVARD, 1962). Na preparação das amostras para obtenção da fração argila, o material

caulinítico apresentou dificuldades para deflocular, por esse motivo, foi confeccionada uma lâmina por gotejamento referente à amostra total desse material.

A lâmina de argila laterítica apresentou problemas na hora da leitura no difratômetro. A grande quantidade de óxido de ferro interferiu de modo a não deixar que os picos representativos dos minerais aparecessem, portanto, foi necessário preparar uma lâmina desferrificada.

Para retirada do ferro da amostra foram seguidos os procedimentos propostos por JACKSON (1969) utilizando-se do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, e para acelerar esse processo de retirada do ferro foram adicionados na solução pequenos pedaços de papel alumínio. Esse papel libera pequenas partículas de  $(Al^{+3})$ , que combina com a água de tal forma que o alumínio entra em combustão liberando hidrogênio, que por sua vez associa-se ao oxigênio da água para capturar o ferro livre na solução.

Esta mistura foi aquecida e controlada a uma temperatura de  $80^{\circ}C$  por aproximadamente 15 minutos. Lavou-se a amostra para a retirada dos reagentes e por fim foram levadas junto com as lâminas guia (sem tratamento prévio) da caulinita (fração argila e amostra total) ao difratômetro Rigaku – Termoflex (figura 7.2), com velocidade de  $1^{\circ}/min$ , ddp de 40kV, 30mA, contendo um contador proporcional, filtro de níquel e tubo de cobre.



**Figura 7.2:** Difratômetro Rigaku – Termoflex



Posteriormente, as lâminas desferriçadas junto com as da caulinita (fração argila e total) foram submetidas também a uma atmosfera de etilenoglicol por um período mínimo de 4 horas (figura 7.3), com a finalidade de determinar minerais expansivos.



**Figura 7.3:** Conjunto contendo uma bomba a vácuo e um dessecador com fundo preenchido por etilenoglicol

Depois de feita a leitura destas lâminas no difratômetro, elas foram aquecidas a temperaturas de 350°C e 550°C na mufla da marca Quimis (figura 7.4), visando identificar possível colapso e/ou destruição da estrutura dos argilominerais. Feito esses procedimentos as lâminas foram levadas novamente ao difratômetro.



**Figura 7.4:** Mufla usada para aquecer as lâminas a temperaturas de 350°C e 550°C

Para interpretação destas lâminas utilizou-se a marcação das posições angulares das reflexões difratadas, que são representadas em forma de picos. Os valores angulares são convertidos, em graus de  $2\theta$  para espaçamento interplanar ( $d$  em Å), através das tabelas com resoluções diretas da Lei de

Bragg (FORMOSO, 1984).

A identificação dos minerais é feita a partir dos valores de  $d$ , que são acompanhados da intensidade relativa dos picos, em termos de porcentagem. Esses valores são encontrados em tabelas preparadas especialmente para identificação desses minerais.

Para identificar o mineral, selecionam-se suas reflexões mais intensas. Depois de identificadas, faz-se a comparação das demais reflexões procurando uma coincidência de valores, ou quase coincidência, o que irá levar na identificação dos minerais.

#### **7.4 Quantificação do Ferro Livre**

Para desferrificação da fração argila na amostra de solo laterítico foi utilizado o ditionito-citrato-bicarbonato de sódio com auxílio de papel alumínio, método descrito no item 7.3. No intuito de quantificar a porcentagem de ferro livre retirado da fração argila, realizou-se um ensaio baseado na diferença entre o peso da amostra com ferro e sem ferro. O ensaio procedeu-se da seguinte forma:

Pesou-se 0,5g de argila seca com ferro (P1) em estufa a 110°C por 24 horas. Foram utilizados quatro tubos de centrífuga devidamente limpos e secos onde foram dispostas essas 0,5g em cada um deles. Esse conjunto foi pesado (P2) e posteriormente a amostra foi submetida ao tratamento para desferrificação. Na figura 7.5 pode-se observar a diferença na coloração das amostras de solo laterítico durante o processo de retirada do ferro.



**Figura 7.5:** Ilustração da diferença (na coloração) das amostras durante o processo de retirada de ferro.

Após este tratamento a amostra é lavada com água destilada cuidadosamente para evitar perda da mesma. Essa lavagem tem por finalidade a retirada dos reagentes. Feito isso, ela é colocada novamente na estufa. Evaporado o sobrenadante, pesou-se os tubos de centrífuga com as amostras (P3). A determinação da quantidade de ferro foi realizada por meio da equação 7.8.

$$\% \text{ ferro} = \frac{P2 - P3}{P1} \cdot 100 \quad \text{Equação 7.8}$$

Onde: P1 – Peso da amostra com ferro (seca);

P2 – Peso da amostra com ferro (seca) + peso do tubo de centrífuga;

P3 – Peso da amostra sem ferro (seca) + peso do tubo de centrífuga.

Ressalta-se que o resultado desse ensaio foi associado ao do difratograma com a finalidade de quantificar as porcentagens de cada mineral presente na fração argila da amostra de solo laterítico.

## 8. Ensaio de Equilíbrio em Lote

Este ensaio consiste na mistura de uma determinada quantidade de massa conhecida de solo com um volume de solução contaminada por um ou mais íons específicos, de concentração conhecida, em um recipiente fechado por um tempo determinado. Tem por objetivo medir o quanto determinado solo foi capaz de adsorver os íons em questão, sendo conhecido também por ensaio de batelada.

### • Razão solo:solução

A determinação da razão solo:solução é de extrema importância, para que os valores de contaminação não sejam superestimados nem subestimados. É definida como a quantidade de massa de solo seca ao ar dividida pelo volume de solução utilizada nos ensaios.

Segundo as normas da EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*), descritas por ROY *et al.* em 1991, uma série de razões entre 1:4 e 1:500 foram testadas, onde somente o material sorvente variou, mantendo-se constante a quantidade da solução contaminante. Este ensaio durou 24 horas onde após este período foi determinada a razão que apresentou um valor suficiente e estatisticamente relevante de soluto sorvido. Este valor de sorção é verificado por meio da equação 8.1, segundo ROY *et al.* (*op. cit.*):

$$%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100$$

**Equação 8.1**

Onde: %A – variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo;

$C_0$  – Concentração inicial da solução (determinada analiticamente) antes

do contato com o solo [ML<sup>-3</sup>];

C – Concentração final, após 24 horas de ensaio [ML<sup>-3</sup>].

#### • Tempo de Estabilização

A determinação do tempo de estabilização se fez necessária, uma vez que é de fundamental importância verificar o tempo mínimo necessário para que a mistura solo-solução contaminante permaneça em contato, possibilitando a interação máxima entre essa mistura, desta forma ocorrendo a maior parte das reações.

Estará estabilizada a mistura quando não mais houver uma variação considerável na concentração, estipulada em  $\pm 5\%$ , em intervalos de tempo respectivos (ROY *et al.*, 1991). Esta variação é determinada por meio da equação 8.2.

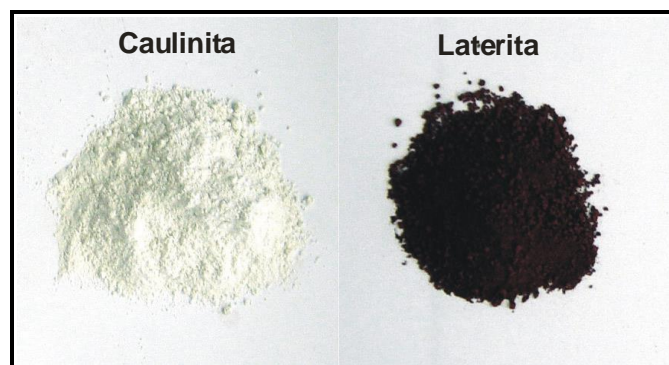
$$\% \Delta C = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100 \quad \text{Equação 8.2}$$

Onde:  $\% \Delta C$  – variação da mudança de concentração;

$C_1$  – concentração da solução no tempo  $t_1$  [ML<sup>-3</sup>];

$C_2$  – concentração da solução depois de 1, 24, 48 e 72 horas [ML<sup>-3</sup>].

Este ensaio foi realizado com o solo laterítico e com o material caulínico (figura 8.1), utilizando-se da concentração inicial 6000ppm de KCl.



**Figura 8.1:** Amostra do material caulínítico e do solo laterítico

Consistiu na mistura de 0,94g de solo laterítico e 14,02g de caulinita com 56ml da solução, separadamente. Essas misturas e uma solução pura com ausência dos materiais sólidos (chamada de branco) foram colocadas em tubos de policarbonatos devidamente fechados, levadas ao agitador orbital (figura 8.2A) da marca FANEM, modelo 255B e retiradas do sistema de agitação nos intervalos de 1, 24, 48 e 72 horas. Mediu-se o pH destas misturas e em seguida foram levadas a centrifuga (figura 8.2B) marca HITACHI, modelo CR-21 por 7 min a 17.000 rpm para separação das fases líquida e sólida. Do sobrenadante foram retiradas duas alíquotas para cada amostra, uma foi diluída com água deionizada para determinação da concentração do potássio por meio de absorção atômica, utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica (figura 8.2C), marca GBC, modelo 908AA.



**Figura 8.2:** Montagem feita com os aparelhos responsáveis pelo sistema de agitação (8.2A), sistema de Centrifugação (8.2B) e pela leitura da concentração do potássio (8.2C).

A outra alíquota foi armazenada em recipientes de plástico (figura 8.3), e posteriormente foram analisadas por meio do ensaio de "titulação por precipitação" para determinação da concentração do cloreto. Com os dados obtidos por meio da absorção e da titulação foram construídas isotermas, plotadas em escala linear, onde o eixo (x) representa o tempo (t) em horas e o eixo (y) a concentração no equilíbrio ( $C_e$ ). Os métodos de análise empregados para determinar a concentração de cloro e potássio são discutidos no capítulo 9.



**Figura 8.3:** Recipientes utilizados para armazenar as alíquotas de cloro retiradas da solução

## 8.1 Ensaio de Batelada

O ensaio de batelada foi focado neste trabalho, cujo procedimento é semelhante ao ensaio do "Tempo de Estabilização", salvo algumas modificações. Para a batelada foram preparadas mais sete soluções de KCl para formar junto com a solução de 6000 ppm as oito concentrações de contaminantes (figura 8.4) determinadas pela norma EPA (1991). Essas concentrações foram preparadas por meio da diluição do composto KCl com água deionizada, alcançando valores de 5250 ppm, 4500 ppm, 3750 ppm, 3000 ppm, 2250 ppm, 1500 ppm e 750 ppm. Esses valores de concentração foram utilizados uma vez que, desejou-se estudar o mecanismo de sorção com baixos e altos valores de cloreto de potássio (KCl).



**Figura 8.4:** Balões contendo as diferentes concentrações de soluções de KCl

Como neste trabalho o objetivo é determinar o mecanismo de sorção do potássio ( $K^+$ ) e do cloreto ( $Cl^-$ ) fez-se necessário calcular quanto destes íons estavam nessas concentrações iniciais de KCl. O calculo foi feito por meio do peso molecular destes íons.

Onde:  $PM_{KCl} = 74,54g \text{ — } 100\%$

$PM_{K^+} = 39,09g \text{ — } 52,44\%$

$PM_{Cl^-} = 35,45g \text{ — } 47,56\%$

Com base nessas porcentagens dos elementos determina-se o quanto de ( $K^+$ ) e ( $Cl^-$ ) tem-se nas soluções de KCl inicial. Os valores encontrados para cada elemento estão na tabela 8.1.

**Tabela 8.1:** Concentrações iniciais de potássio e cloreto utilizadas no ensaio.

Concentração dos contaminantes		
KCl (ppm)	$K^+$ (ppm)	$Cl^-$ (ppm)
6000	3146,4	2853,6
5250	2753,1	2496,9
4500	2359,8	2140,2
3750	1966,5	1783,5
3000	1573,2	1426,8
2250	1179,9	1070,1
1500	786,6	713,4
750	393,3	356,7



Com a razão solo:solução previamente estabelecida e o resultado do tempo de estabilização dos íons determinado, utilizou-se essa razão e o período na agitação destas novas misturas. Com os dados obtidos por meio do aparelho de absorção atômica para o  $K^+$  e pela titulação para o  $Cl^-$ , calculou-se o valor da concentração de soluto na fase sólida ( $C_s$ ) utilizando-se a equação 8.3.

$$C_s = \frac{x}{m} \quad \text{Sendo} \quad x = V_s \cdot C \quad C = C_o - C_e \quad \text{Equação 8.3}$$

Onde:  $C_s$  – concentração de soluto na fase sólida [ $ML^{-3}$ ];

$x$  – massa adsorvida;

$m$  – massa do solo [M];

$V_s$  – volume da solução [L].

$C_o$  - concentração inicial [ $ML^{-3}$ ]

$C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ $ML^{-3}$ ]

$C$  – concentração adsorvida

Com os dados resultantes do “Ensaio de Batelada”, os parâmetros puderam ser estimados por meio da adaptação de curvas teóricas aos dados das isotermas. Essa adaptação foi feita com base nos modelos das equações de Freundlich e Langmuir, já descritos anteriormente. O modelo mais adequado foi escolhido com base na comparação dos valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ), para cada amostra e íon estudados, sendo escolhido os valores mais próximos de 1.

## 9. Métodos de Análise dos Íons Cloreto e Potássio

Nesse capítulo serão abordados de forma simplificada os métodos de análise utilizados neste trabalho para determinar a concentração de cloreto e

potássio nas amostras.

### 9.1 Cloreto (Cl<sup>-</sup>)

O método de análise utilizado para determinar a concentração de cloreto foi o de “titulação por precipitação”. Esse método é realizado da seguinte forma:

É retirada uma alíquota da solução de KCl, o volume coletado depende da concentração esperada, se a concentração for alta pega-se um volume pequeno, se for baixo, um volume coletado terá que ser maior, completa-se a 100 ml com água deionizada. Em seguida adiciona-se 2ml de ácido nítrico 1:9 e começa a titular com nitrato de prata 0,05N utilizando-se uma bureta com intervalos de 0,05ml. O eletrodo combinado de prata é imerso na solução (figura 9.1) e os valores potenciométricos são determinados. Para homogeneizar rapidamente a solução foi utilizado um agitador magnético (figura 9.1).



**Figura 9.1:** Conjunto contendo agitador magnético, eletrodo combinado de prata, Becker de vidro e bureta graduada

Durante a titulação, a cada adição de nitrato de prata se faz medidas potenciométricas da solução por meio do analisador pH/fluoretos (figura 9.2) da marca Analion modelo PM-606F. Calcula-se a variação potenciométrica, quando esta variação parar de crescer, a titulação termina. O volume onde a variação é mais alta, de pico, é o ponto de virada onde todo o cloreto foi consumido.



**Figura 9.2:** Analisador pH/fluoretos da marca Analion modelo PM-606F

A partir deste volume, calcula-se a concentração de cloro consumida na titulação.

## 9.2 Potássio ( $K^+$ )

O método de análise do potássio foi por meio do espectrômetro de absorção atômica, onde a quantificação da concentração de potássio na solução foi determinada da seguinte forma:

O primeiro passo foi calibrar o aparelho com soluções padrões de potássio para uma faixa de leitura considerada ótima pelo fabricante (145 a 580ppm) para o potássio. A curva padrão obtida varre um espectro de concentração dentro desse intervalo de leitura estipulado pelo aparelho.

Feita a calibração, a solução contendo potássio é lida diretamente no aparelho de absorção atômica diluindo somente as soluções onde as concentrações estão fora dessa faixa de leitura do aparelho.

## 10. Apresentação dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios físicos, físico-químicos, químicos, mineralógicos e o de “Equilíbrio em Lote”.

### 10.1 Ensaios Físicos

#### 10.1.1 Granulometria

O resultado da análise granulométrica está exposto na tabela 10.1, ressaltando que a caulinita foi adquirida contendo apenas as frações mais finas na faixa de 300 mesh.

**Tabela 10.1:** Resultados das análises granulométricas seguindo a combinação do método do peneiramento e da pipetagem para o solo laterítico e o método da sedimentação para o material caulínico

Granulometria (%)						
Amostra	Terra fina	Areia Grossa	Areia Média	Areia Fina	Silte	Argila
	6-2mm	2-0,6mm	0,6-0,2mm	0,2-0,06mm	0,06-0,002mm	< 0,002mm
Caulinita	x	x	x	0,1	10,2	89,7
Laterita	4,2	16,4	3,7	1,1	24,0	50,6

Conforme observado na tabela 10.1 a laterita possui na sua composição granulométrica predominância de material argiloso com 50,6%, seguido da fração silte com 24 %. Essa amostra de solo laterítico é caracterizada como argilo-silto-arenosa. Na caulinita também há uma predominância da fração argila, com cerca de 89,7 %, seguida da fração silte com 10,2%. Esse material é caracterizado como argilo-siltoso. O percentual de finos (silte + argila) na

caulinita perfaz um total de 99,9% e na laterita 74,6%. Dessa forma fica claro que o material caulínítico é essencialmente composto pelas frações finas.

### 10.1.2 Massas Específicas e seus Parâmetros

Ressalta-se novamente que o ensaio para determinar a massa específica natural das amostras foi realizado somente para a laterita, uma vez que, o material caulínítico foi adquirido sem suas condições originais de campo.

O resultado da massa específica dos grãos e da massa específica natural são apresentados na tabela 10.2, assim como os valores da porosidade ( $\eta$ ) que é um parâmetro obtido a partir da relação entre as massas específicas.

**Tabela 10.2:** Resultados da massa específica (dos grãos e natural) e da porosidade

Amostra	Massa específica dos grãos (g/cm <sup>3</sup> )	Massa específica natural (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
Caulinita	2,57	x	x
Laterita	3,43	1,81	47,23

KLEIN (1993) estipulou valores da massa específica dos grãos para alguns minerais como a gibbsita  $\gamma_s = 2,3$  a  $2,4$  g/cm<sup>3</sup>; goethita  $\gamma_s = 4,37$  g/cm<sup>3</sup>; hematita  $\gamma_s = 5,26$  g/cm<sup>3</sup> e caulinita  $\gamma_s = 2,6$  g/cm<sup>3</sup>. De acordo com a tabela 10.2 pôde-se verificar que a laterita possui massas específicas elevadas, condizendo com a literatura estudada que propõe altos valores para materiais ricos em oxi-hidróxidos de ferro. Ressalta-se que a gibbsita presente nessa amostra laterítica reduziu um pouco o valor da massa específica desse material. Quanto à porosidade da laterita, observa-se um valor elevado próximo a 50%, o que indica um intenso processo de lixiviação.

O valor da massa específica dos grãos na caulinita  $\gamma_s = 2,57$  g/cm<sup>3</sup> também corresponde com a literatura consultada. Vale ressaltar que na amostra total caulínítica a gibbsita também está presente e de certa forma influencia no valor final. A composição mineralógica das amostras estudadas

pode ser verificada no item 10.3.

Por motivos mencionados anteriormente, não foram determinados os valores da massa específica natural e da porosidade para esse material.

## 10.2 Ensaios Físico-Químicos e Químicos

Neste item serão apresentados, os resultados referentes ao Potencial Hidrogeniônico (pH), Complexo Sortivo, Ataque Sulfúrico, Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica. Não foi realizado o ataque sulfúrico no material caulinitico.

### 10.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os resultados das medidas do pH em água, em KCl (1N) e também do  $\Delta$ pH para o solo laterítico e para o material caulinitico, estão representados na tabela 10.3. Com estes valores, pôde-se determinar as cargas superficiais das amostras estudadas. Também fica constatado que ambas amostras tem um caráter ácido sendo a caulinita extremamente ácida tanto em H<sub>2</sub>O quanto em KCl, já a laterita em KCl aproxima-se de um valor neutro e na H<sub>2</sub>O possui um valor mais baixo caracterizando a acidez deste solo.

**Tabela 10.3:** Resultados da medição do pH das amostras com H<sub>2</sub>O e KCl e o valor de  $\Delta$ pH para as mesmas.

pH das amostras			
Amostra	H <sub>2</sub> O	KCl	$\Delta$ pH
caulinita	4,34	4,04	<b>-0,30</b>
laterita	5,63	6,07	<b>0,44</b>

Os valores de  $\Delta$ pH obtidos indicaram que a caulinita têm predominância de cargas superficiais negativas, tendo preferência em adsorver maiores

quantidades de cátions do que de ânions e a laterita tem predominância de cargas superficiais positivas, conseqüentemente atraindo mais ânions para a sua superfície.

Também foram determinados o pH das soluções com diferentes concentrações de KCl, sendo observado seu comportamento com relação a acidez e alcalinidade. Esses resultados são apresentados na tabela 10.4. Observa-se que não houve uma variação significativa de pH, porém esses valores foram decrescendo com o aumento da concentração de KCl.

**Tabela 10.4:** Resultados da medição do pH para as diferentes concentrações de KCl inicial

Concentração	solução de KCl
	pH
750ppm	5,5
1500ppm	5,4
2250ppm	5,4
3000ppm	5,4
3750ppm	5,3
4500ppm	5,3
5250ppm	5,2
6000ppm	5,3

### 10.2.2 Complexo Sortivo

Este ensaio foi determinado na EMBRAPA solos somente para a laterita seguindo o método da soma das bases trocáveis, conforme procedimento padrão adotado por esta instituição (EMBRAPA-CNPS, 1997). Para a caulinita a CTC foi determinada por azul de metileno (CASANOVA, 1986) conforme método descrito no item 7.2.2. Os resultados destas análises podem ser observados na tabela 10.5 para a laterita e na figura 10.1 para a caulinita.

**Tabela 10.5:** Resultados do complexo sortivo para a amostra de solo laterítico seguindo o método da soma das bases trocáveis.

COMPLEXO SORTIVO (CTC)										
	cmol/kg							mg/kg		
Amostra	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup>	Valor T	Valor V (%)	$\frac{100 \text{ Al}^{3+}}{\text{S}+\text{Al}^{3+}}$ (%)	P assim.
Laterita	0,2	0,01	0,01	0,2	0	0,5	0,7	29	0	1

Na tabela 10.5 pode-se observar que os cátions Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> trocáveis apresentam valores extremamente baixos, o que comprova que o material laterítico sofreu uma intensa lixiviação destes íons. O H<sup>+</sup> é o cátion mais representativo, com cerca de 71% dos cátions trocáveis, em seguida temos Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> com 29%, o K<sup>+</sup> e o Na<sup>+</sup> não representaram 1% dos cátions trocáveis. Também é possível verificar que a laterita possui Valor S baixo (0,2 cmol/kg), indicando que esse material tem baixa saturação por bases.

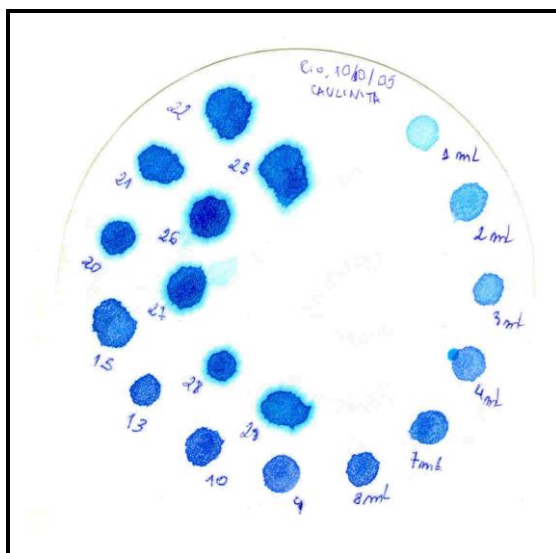
A capacidade de troca catiônica (Valor T) desse material é extremamente baixa (0,7 cmol/kg), caracterizando-o como Tb (argila de atividade baixa). Esse resultado está de acordo quando leva-se em consideração o índice ΔpH do material. Esse valor deu positivo, o que indica predominância de cargas superficiais positivas, ou seja, pouca ou quase nenhuma afinidade com íons de cargas positivas, já discutido anteriormente no item 10.2.1.

O Valor V, que corresponde à saturação das bases trocáveis, foi 29%, caracterizando a amostra de solo laterítico como sendo distrófica já que deu um valor inferior a 50%. Esse resultado confirma a elevada atuação do intemperismo nessa amostra. Como não foi detectado alumínio trocável nessa amostra o valor da saturação de alumínio trocáveis ( $100\text{Al}^{3+}/\text{S}+\text{Al}^{3+}$ ) foi 0%.

Na caulinita foi determinado somente o valor da CTC, sem especificações quanto aos valores S, V, saturação de alumínio trocáveis ( $100\text{Al}^{3+}/\text{S}+\text{Al}^{3+}$ ) e P assimilável.



A CTC foi determinada por titulação com azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ). Este ensaio já foi descrito anteriormente no item 7.2.2 e apresentou resultados ilustrados na figura 10.1, que é o papel de filtro utilizado no ensaio com as gotas da amostra de caulinita. Observa-se que o volume gasto de azul de metileno foi de 15ml, considerando a gota anterior onde é observada a auréola. Aplicando a fórmula encontra-se o valor da CTC igual a 15 meq/100g caracterizando esse material como uma argila de baixa atividade. Esse valor está de acordo com a literatura consultada que estipula valores para caulinita padrão variando entre 3-15 meq/100g (MITTCHELL, 1993 *apud* MENDONÇA, 2000).



**Figura 10.1:** Resultado da CTC para o material caulinitico, representado por este papel de filtro, seguindo o método do azul de metileno.

### 10.2.3 Ataque Sulfúrico

Este ensaio foi realizado pela EMBRAPA solos somente para a amostra de solo laterítico seguindo a norma EMBRAPA-CNPS (1997). Com base nos

resultados analíticos foram calculados os índices de intemperismo e a relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que podem ser observados na tabela 10.6. Para a caulinita não foi realizado este ensaio, porém buscou-se na literatura valores de Ki e Kr representativos para a caulinita padrão com características semelhantes da amostra estudada.

**Tabela 10.6:** Quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  presentes na amostra de solo laterítico obtidos por ataque sulfúrico, além do Ki e Kr para ambas amostras estudadas.

Ataque Sulfúrico							
g/kg							
Amostra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	ki	kr	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
Caulinita	x	x	x	x	1,96	1,62	x
Laterita	40	101	210	7,2	0,67	0,29	0,76

Com base nos valores expressos na tabela 10.6, verifica-se novamente um intenso processo de lixiviação no material laterítico evidenciado por valores baixos de Ki e Kr. Esses valores estão de acordo com a literatura consultada para solos lateríticos. Os valores de Ki e Kr para o material caulínico segundo VIEIRA (1988), refletem uma baixa quantidade de sílica em relação ao alumínio presente.

#### 10.2.4 Carbono Orgânico e Teor de Matéria Orgânica

Os ensaios para determinação do percentual de carbono orgânico nos forneceram resultados que podem ser observados na tabela 10.7. Ressaltando que para a laterita, o carbono orgânico foi determinado no laboratório de via úmida do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental no departamento de Geologia /IGEO/ UFRJ, e para a caulinita o ensaio foi realizado no CENPES.

**Tabela 10.7:** Resultados do carbono orgânico e do teor de matéria orgânica

<b>Amostras</b>	<b>Carbono Orgânico (%)</b>	<b>Matéria Orgânica (%)</b>
Caulinita	0,03	0,05
Laterita	0,06	0,10

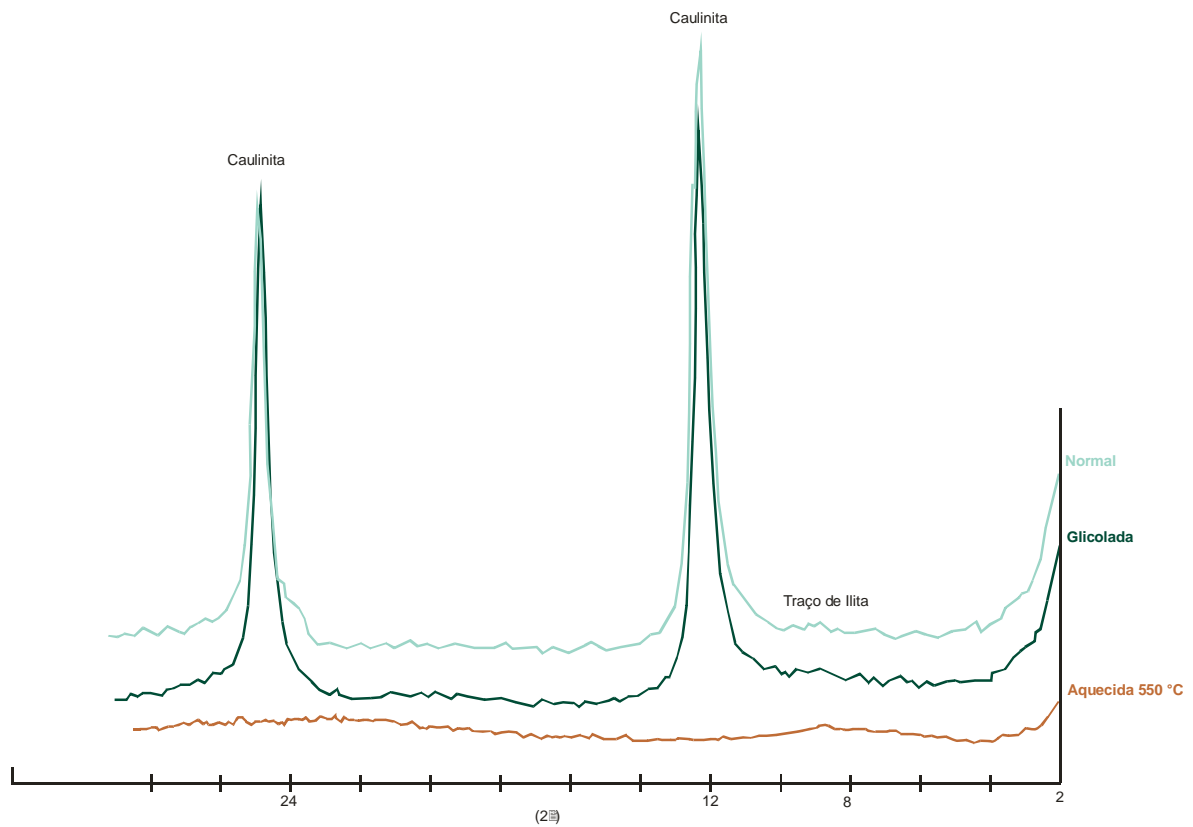
Com os resultados apresentados fica constatado que para o material caulínítico e para a laterita, a matéria orgânica e os cátions trocáveis exercem diminuta influência no poder de adsorção das mesmas.

### **10.3 Ensaio Mineralógico**

Este ensaio foi realizado no laboratório via úmida do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental no departamento de Geologia /IGEO/ UFRJ. A mineralogia foi determinada por meio da difratometria de Raios-X.

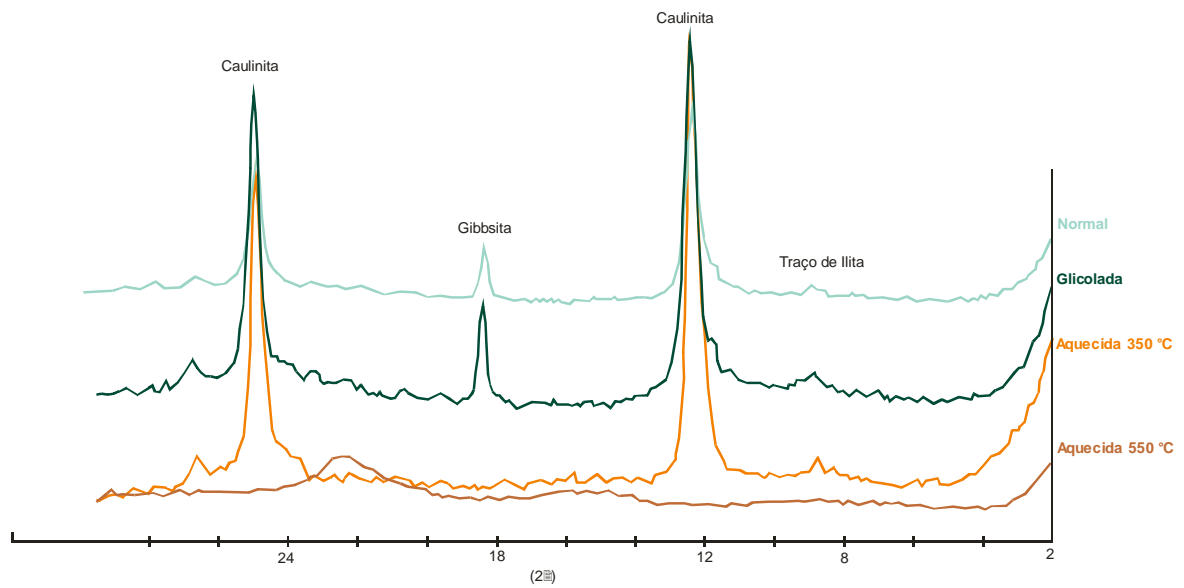
#### **• Difratometria de Raios-X**

As análises mineralógicas feitas a partir deste ensaio, nos forneceram difratogramas ilustrados nas figuras 10.2, 10.3 e 10.4. Ressalta-se que a difração de raios-X foi realizada para fração argila e amostra total do material caulínítico e para a fração argila desferrificada da amostra de solo laterítico.



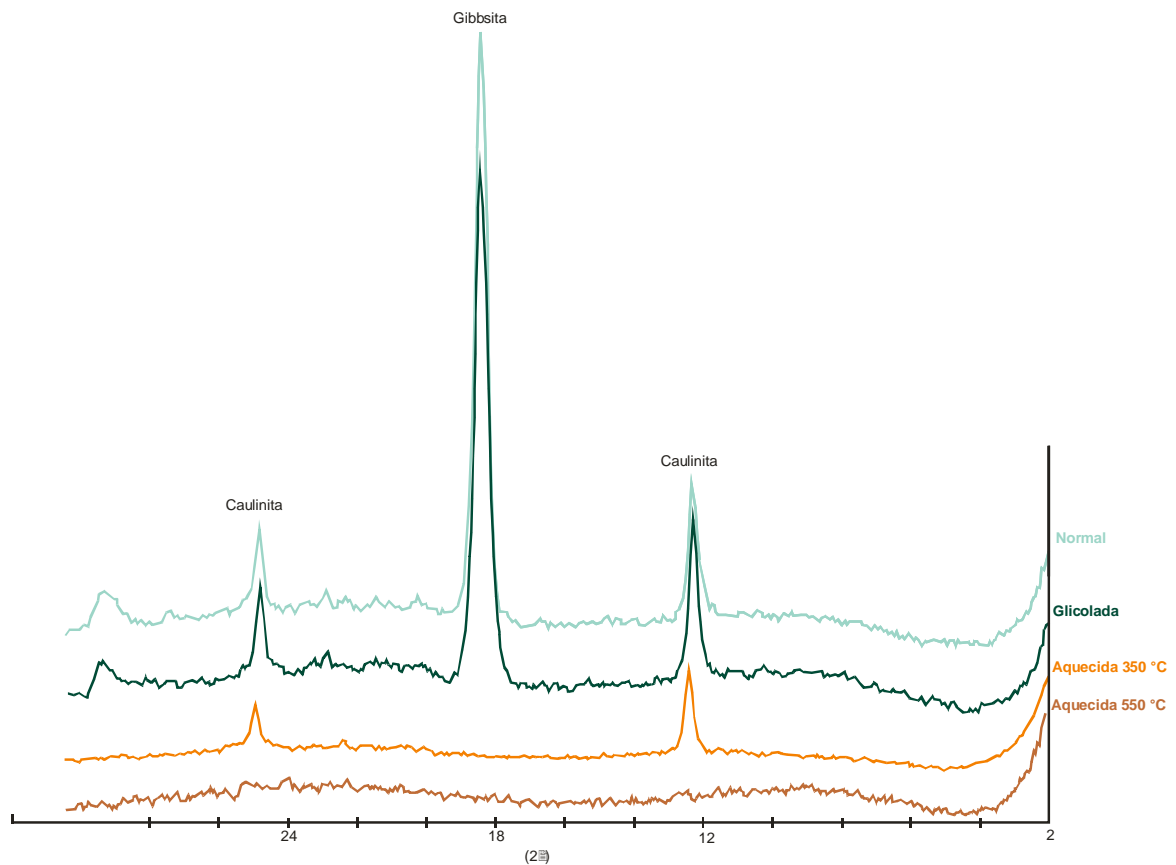
**Figura 10.2:** Difratoograma referente a fração argila do material caulinitico

Na figura 10.2 observa-se que na fração argila do material caulinitico os minerais que aparecem na forma de picos representativos são a caulinita predominantemente e traços de ilita. Essa ordem é determinada pela intensidade dos picos.



**Figura 10.3:** Difratoograma referente a amostra total do material caulinítico

Na figura 10.3 referente à amostra total do material caulinítico pôde-se observar que apareceu a gibbsita (hidróxido de alumínio). Verifica-se também que quando aquecido a 350°C o pico representativo desse mineral é destruído, fato esse que pode ser considerado como diagnóstico da presença desse mineral na amostra. O mineral predominante é a caulinita, seguido da gibbsita, contendo traços de illita. Dessa forma, fica evidenciado que a gibbsita encontra-se somente na fração silte.



**Figura 10.4:** Difratoograma referente a fração argila desferrificada da amostra de solo laterítico

Na figura 10.4 pôde-se verificar que na argila desferrificada o mineral predominante é a gibbssita seguido da caulinita.

A partir destes difratogramas foram calculados os percentuais dos minerais presentes nas amostras de solo laterítico e material caulínítico, ressaltando que para a laterita o cálculo do percentual envolveu, além da difração de raios-X, a porcentagem de oxi-hidróxido de ferro determinada por diferença de peso das amostras antes e depois de sofrerem tratamento para retirada do ferro, ensaio descrito no item 7.4. Os resultados das porcentagens estão expressos na tabela 10.8.

**Tabela 10.8:** Porcentagem dos minerais presentes nas amostras do material caulínítico e do solo laterítico

<b>Amostra</b>	<b>Mineralogia</b>	<b>(%)</b>
Caulinita (argila)	Caulinita	98
	Traços de Illita	2
Caulinita (amostra total)	Caulinita	76
	Gibbsita	20
	Traços de Illita	4
Laterita (argila)	Gibbsita	46
	Oxi-hidróxidos de Ferro	44
	Caulinita	10

Com base na tabela 10.8, pode-se ratificar que na amostra do material caulínítico o mineral predominante é a caulinita na fração argila e na fração total têm-se caulinita, seguida de gibbsita e traços de illita. Na amostra de solo laterítico a gibbsita e os oxi-hidróxidos de ferro possuem quase a mesma porcentagem formando juntos 90% dos minerais da amostra, seguida da caulinita com 10%. Essa pequena diferença entre esses minerais faz com que na coloração desse solo predomine a cor vermelha.

O percentual de cada mineral no solo é importante, principalmente no que diz respeito à capacidade de adsorção do solo (MENDONÇA, 2000).

#### **10.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote**

Esse ensaio foi realizado nos laboratórios via úmida e absorção atômica, ambos do setor de Geologia de Engenharia e Ambiental no departamento de Geologia /IGEO/ UFRJ. Teve por finalidade determinar o quanto de cada íon do composto cloreto de potássio (KCl) foi adsorvido pelas amostras de solo laterítico e material caulínítico. Foi obedecida a norma EPA, descrita por ROY *et al.* (1991), para realização deste ensaio que estabelece os seguintes procedimentos:

## • Razão Solo:Solução

Na realização deste ensaio foi utilizada a solução de 6000ppm de cloreto de potássio, buscando encontrar uma razão ideal para cada íon e amostra estudados. Essa razão ideal segundo ROY *et al.* (1991) é o valor que estiver entre 10 e 30% de sorção para a concentração mais alta do soluto utilizada. Somente uma razão obedeceu a esses critérios, que foi 1:4 de caulinita com o cátion potássio. Mesmo fora dos padrões estabelecidos pela norma foi escolhida a razão 1:60 de laterita com o cátion potássio e como para o cloreto não foi constatada uma variação significativa da quantidade adsorvida deste ânion pelas amostras, utilizamos a mesma razão escolhida para o potássio. O resultado deste ensaio está expresso na tabela 10.9.

**Tabela 10.9:** Resultados da razão solo:solução para o  $K^+$  e  $Cl^-$  na amostra de solo laterítico e no material caulínico utilizando-se a solução de 6000ppm de KCl.

g/mL	Razão Solo:Solução K				Razão Solo:Solução Cl			
	Caulinita		Laterita		Caulinita		Laterita	
	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)
1/4	<b>16,08</b>	2640,5	2,80	3058,2	<b>1,64</b>	2806,8	0,00	2853,6
1/10	5,97	2958,5	0,39	3134,2	0,00	2853,6	-1,64	2900,3
1/20	0,43	3133,0	3,37	3252,5	1,64	2806,8	0,00	2853,6
1/40	0,62	3126,9	3,28	3249,5	-1,64	2900,3	0,00	2853,6
1/60	-2,18	3214,8	<b>7,30</b>	2916,8	-1,64	2900,3	<b>0,00</b>	2853,6
1/100	-0,72	3169,0	0,88	3118,9	-1,64	2900,3	0,00	2853,6
1/200	-3,69	3262,5	1,85	3204,6	-1,64	2900,3	-1,64	2900,3
1/500	3,21	3045,4	3,66	3261,7	-3,27	2947,0	0,00	2853,6
C.real inicial	3146,4ppm		3146,4ppm		2853,6ppm		2853,6ppm	

Os ensaios subseqüentes foram realizados com a razão 1:4 para a caulinita, nas proporções de 14,02g da amostra:56mL de solução, já para a laterita a razão foi 1:60, nas proporções 0,94g da amostra:56mL de solução.

A quantidade de solução utilizada foi escolhida por representar cerca de 80% do volume total dos tubos utilizados para os ensaios. As amostras foram submetidas ao ensaio de umidade, para que pudesse encontrar um fator de correção e aplicá-los no valor da massa inicial. Esse valor foi calculado em



laboratório, por meio da equação 10.1. A umidade da caulinita foi ( $h\%=0,17$ ) e da laterita ( $h\%=0,5$ ).

$$A = M_s \left[ 1 + \left( \frac{M}{100} \right) \right]$$

**Equação 10.1**

Onde: A – massa do solo seca ao ar [w];

$M_s$  – massa do solo seca em estufa [w];

M – percentual de umidade.

As tabelas referentes à titulação por precipitação, para determinação da concentração de cloro no ensaio da razão solo:solução, podem ser encontradas no Anexo II.

#### • Tempo de Estabilização

Este ensaio foi realizado utilizando a solução de 6000ppm de cloreto de potássio. O tempo de estabilização do cátion potássio na caulinita foi de 24 horas, para as demais misturas o equilíbrio foi alcançado com 1 hora de ensaio. Esses resultados estão expressos nas tabelas 10.10 e 10.11 e nas figuras 10.5 e 10.6.

**Tabela 10.10:** Valores das concentrações de  $K^+$ ,  $Cl^-$  e  $KCl$  em cada intervalo de tempo no ensaio para determinação do tempo de estabilização. Ressalta-se que os valores em negrito correspondem à concentração inicial de ( $KCl$ ).

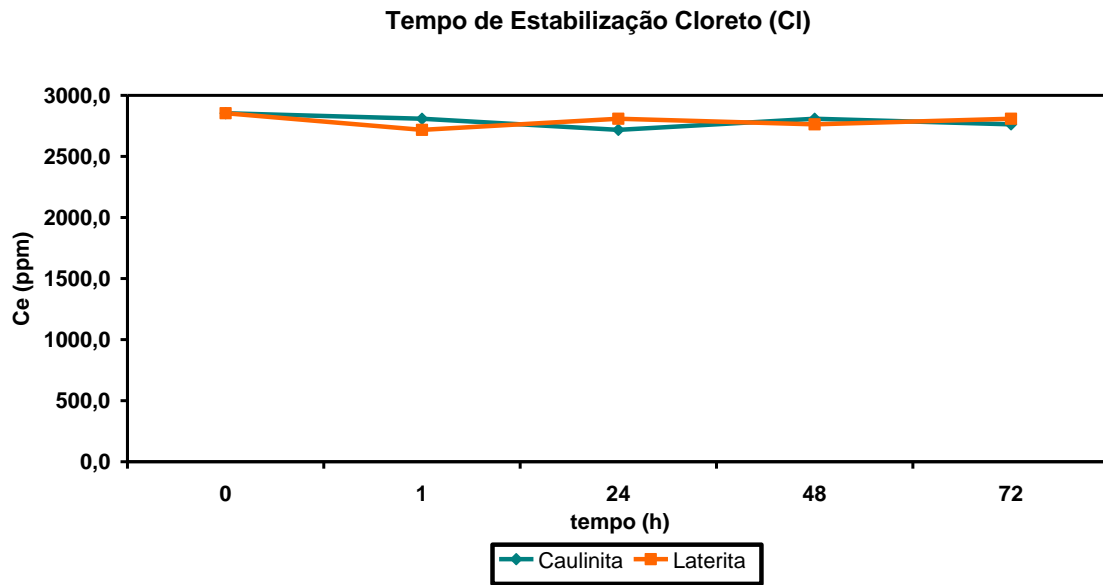
tempo (h)	Tempo de Estab. Potássio (ppm)		Tempo de Estab. Cloreto (ppm)		Cloreto de potássio ( $KCl$ ) (ppm)	
	caulinita	laterita	caulinita	laterita	caulinita total	laterita total
0	3146,4	3146,4	2853,6	2853,6	<b>6000,0</b>	<b>6000,0</b>
1	2658,4	2964,7	2808,3	2717,7	5466,7	5682,4
24	2510,8	2971,2	2717,7	2808,3	5228,5	5779,5
48	2657,8	3037,0	2808,3	2763,0	5466,1	5800,0
72	2676,3	3007,0	2763,0	2808,3	5439,3	5815,3

Na tabela 10.10 estão representados os valores iniciais de concentração no tempo  $t_0$  e os respectivos valores de concentração após cada período de agitação das misturas, já nessa tabela observou-se que o ( $K^+$ ) para a caulinita, no intervalo de 1 hora de ensaio sofreu uma variação considerável na concentração de equilíbrio da solução, o mesmo não acontecendo para as demais misturas, isto fica mais evidente na tabela 10.11.

**Tabela 10.11:** Porcentagens referentes a variação da concentração após cada período de agitação. Em destaque o valor correspondente ao único intervalo de agitação que não ficou dentro do limite de 5%.

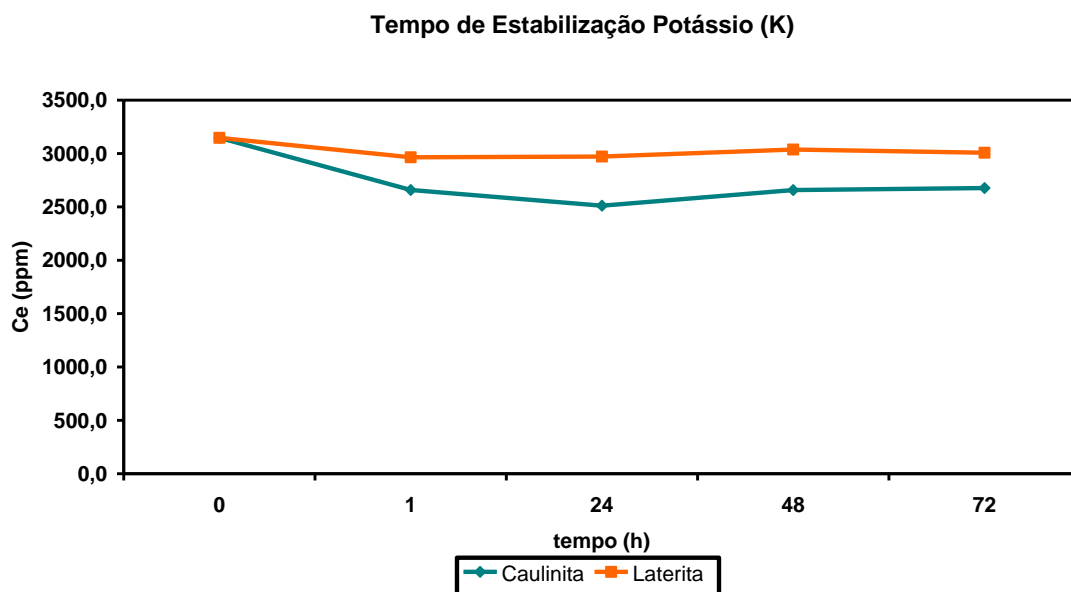
Tempo (h)	Variação da conc. K (%)		Variação da conc. Cl (%)	
	Caulinita	Laterita	Caulinita	Laterita
1	<b>15,51</b>	5,78	1,59	4,76
24	5,55	-0,22	3,23	-3,33
48	-5,85	-2,21	-3,33	1,61
72	-0,70	0,99	1,61	-1,64

Segundo Roy *et al.* (1991) a variação da concentração após um intervalo de tempo  $t$  não deve ultrapassar o limite de 5%, com isso fica comprovado por meio da tabela 10.11 que todas as misturas se estabilizaram em 1 hora com exceção do potássio na caulinita, que alcançou o equilíbrio em 24 horas.



**Figura 10.5:** Determinação do tempo de estabilização para o íon cloreto (Cl<sup>-</sup>).

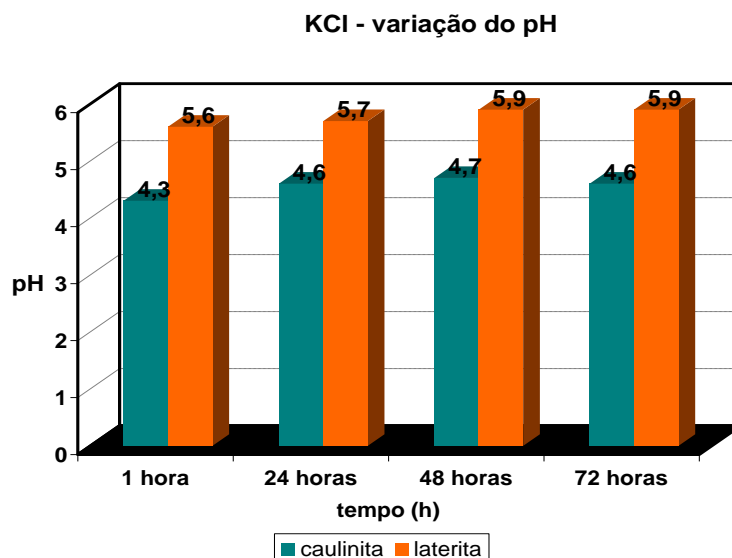
Na figura 10.5 fica constatado que o equilíbrio foi alcançado na primeira hora de ensaio tanto para o material caulínítico quanto para a laterita. Esse fato pode ser notado pela pequena variação da curva durante os intervalos de agitação.



**Figura 10.6:** Determinação do tempo de estabilização para o íon potássio ( $K^+$ ).

Na figura 10.6 observa-se que para o material caulinitico houve uma variação significativa da curva na primeira hora de ensaio, fato esse não verificado nos demais intervalos de agitação. Também se pode notar que na amostra de solo laterítico essa curva não sofreu variações consideráveis nos intervalos de agitação.

Foi medido o potencial hidrogeniônico (pH) das misturas nos intervalos de agitação e observou-se que não houve variação significativa nesses valores. Estes resultados estão expressos na figura 10.7.



**Figura 10.7:** Variação do (pH) da solução 6000ppm do KCl durante a determinação do tempo de estabilização.

As tabelas referentes à titulação por precipitação, para determinação da concentração de cloro no ensaio do tempo de estabilização, podem ser encontradas no Anexo III.

#### 10.4.1 Ensaio de Batelada

Nestes ensaios foram determinados os parâmetros de sorção para o cátion potássio ( $K^+$ ) e para o ânion cloreto ( $Cl^-$ ), na forma do composto cloreto de potássio (KCl), em uma faixa de concentração variando de 6000ppm até 750 ppm, no solo laterítico e no material caulínico.

Os valores de cada íon adsorvido nas diferentes amostras podem ser observados na tabela 10.12. Os valores de potássio e cloreto que estão com preenchimento de cor cinza correspondem aos valores iniciais da concentração, de forma que somados representam o valor inicial da concentração de KCl que também está na mesma cor. Os valores finais de concentração obtidos por meio dos ensaios estão representados sem cor de

preenchimento.

Na tabela 10.12 é possível notar uma maior adsorção do potássio no material caulínítico, com exceção para as concentrações de 3000 e 6000ppm de KCl, onde a laterita adsorveu uma quantidade maior de potássio. O ânion cloreto foi adsorvido para todas as concentrações no solo laterítico, o mesmo não é verificado para o material caulínítico, que não adsorveu nada do ânion nas concentrações 750, 4500 e 5250ppm de KCl. Comparando a adsorção do cloreto nas amostras, observou-se que somente nas concentrações 750, 4500 e 5250ppm, houve diferença no valor adsorvido, apontando uma maior retenção no solo laterítico.

**Tabela 10.12:** Sorção dos íons determinados no ensaio de batelada. Nas células com preenchimento na cor cinza estão representados os valores iniciais da concentração dos íons e nas células sem cor de preenchimento os valores finais obtidos por meio das análises

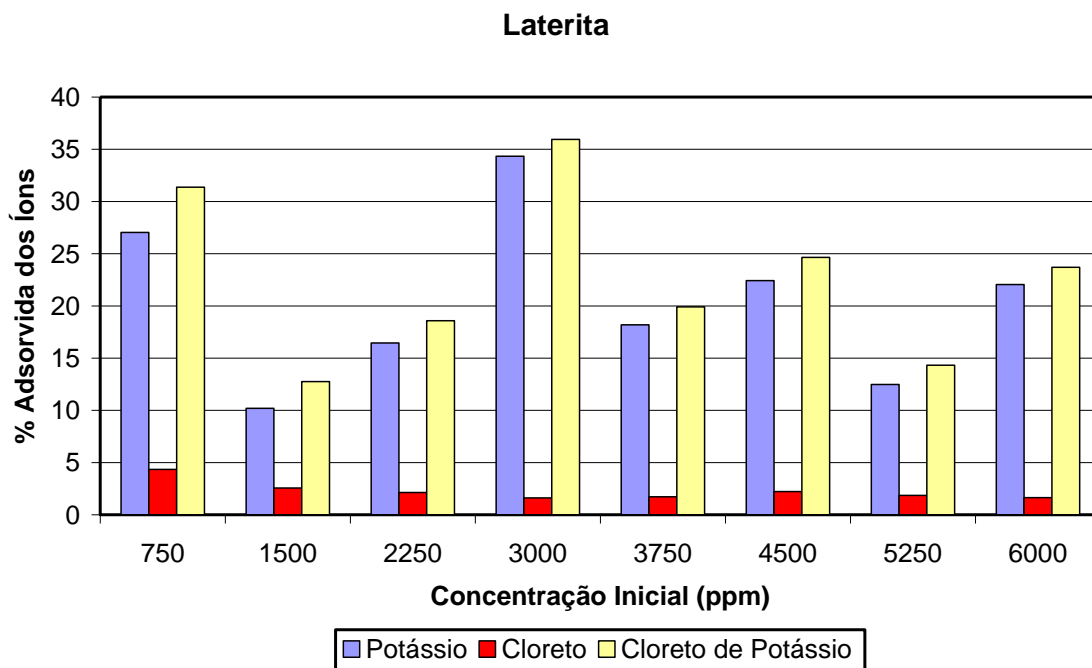
Adsorção de Íons nas Amostras						
Amostras	Caulinita			Laterita		
KCl inicial (ppm)	K (ppm)	Cl (ppm)	KCl final (ppm)	K (ppm)	Cl (ppm)	KCl final (ppm)
<b>750</b>	393,3	356,7	<b>636,8</b>	393,3	356,7	<b>628,2</b>
	280,1	356,7		287,0	341,2	
<b>1500</b>	786,6	713,4	<b>1287,0</b>	786,6	713,4	<b>1401,5</b>
	591,9	695,1		706,4	695,1	
<b>2250</b>	1179,9	1070,1	<b>1971,2</b>	1179,9	1070,1	<b>2033,2</b>
	923,9	1047,3		985,8	1047,3	
<b>3000</b>	1573,2	1426,8	<b>2627,0</b>	1573,2	1426,8	<b>2436,8</b>
	1223,2	1403,8		1033,0	1403,8	
<b>3750</b>	1966,5	1783,5	<b>3346,0</b>	1966,5	1783,5	<b>3361,5</b>
	1593,3	1752,8		1608,7	1752,8	
<b>4500</b>	2359,8	2140,2	<b>3881,1</b>	2359,8	2140,2	<b>3923,4</b>
	1740,9	2140,2		1830,8	2092,6	
<b>5250</b>	2753,1	2496,9	<b>4520,9</b>	2753,1	2496,9	<b>4860,4</b>
	2024,0	2496,9		2409,8	2450,7	
<b>6000</b>	3146,4	2853,6	<b>5317,6</b>	3146,4	2853,6	<b>5259,3</b>
	2510,8	2806,8		2452,6	2806,8	

As porcentagens de cada íon adsorvidos nas amostras estão representadas na tabela 10.13. Observou-se que, para as concentrações 750, 4500 e 5250 ppm não houve adsorção do cloreto pela caulinita, sendo justamente essas concentrações onde a caulinita adsorveu mais potássio, indicando uma possível competição por sítios de sorção na amostra.

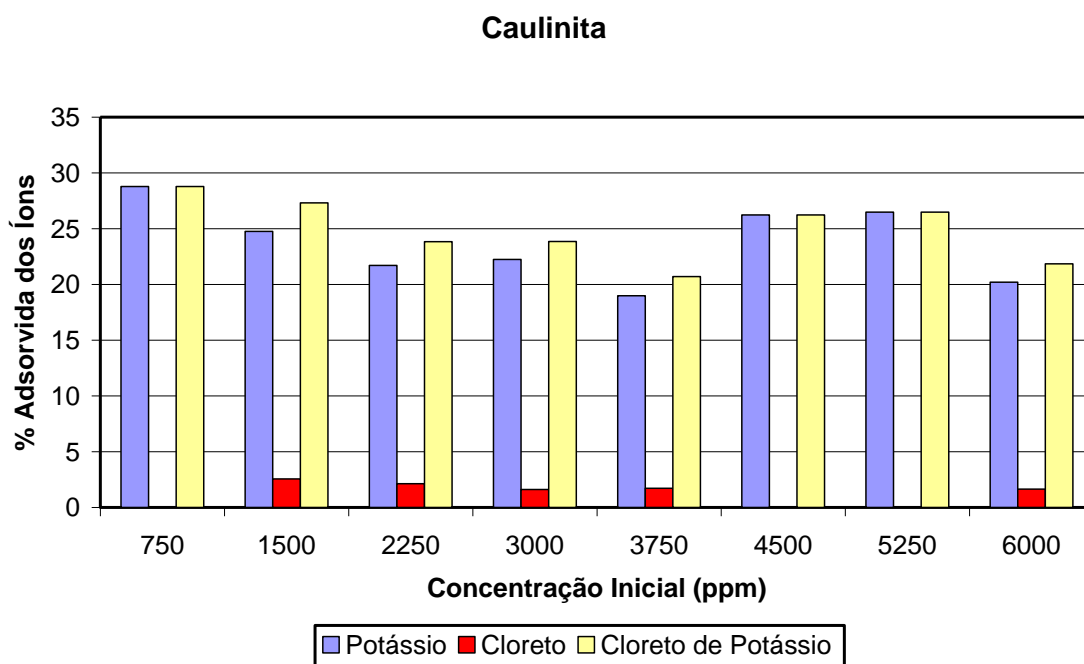
**Tabela 10.13:** Porcentagens dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  e do composto KCl adsorvidos nas amostras.

Porcentagem dos elementos adsorvidos nas amostras						
Amostra	Caulinita			Laterita		
	K (%)	Cl (%)	KCl (%)	K (%)	Cl (%)	KCl (%)
750 ppm	28,78	0	28,78	27,03	4,34	31,37
1500 ppm	24,75	2,56	27,31	10,19	2,56	12,75
2250 ppm	21,7	2,13	23,83	16,45	2,13	18,58
3000 ppm	22,24	1,61	23,85	34,33	1,61	35,94
3750 ppm	18,98	1,72	20,70	18,19	1,72	19,91
4500 ppm	26,23	0	26,23	22,42	2,22	24,64
5250 ppm	26,48	0	26,48	12,47	1,85	14,32
6000 ppm	20,2	1,64	21,84	22,05	1,64	23,69

A partir da tabela 10.13 foram elaborados dois gráficos (figura 10.8 e 10.9) onde se pode notar que ambos materiais estudados adsorveram uma quantidade muito maior de potássio em relação ao cloreto. Esse fato pode ser explicado pelo simples fato desse ânion ser considerado um contaminante conservativo, ou seja, não sofre nenhum tipo de reação com os materiais analisados passando quase que inerte pelo meio ao contrário do potássio que foi adsorvido em quantidades significativas pelos materiais principalmente na caulinita.



**Figura 10.8:** Gráfico com as porcentagens do cátion ( $K^+$ ), ânion ( $Cl^-$ ) e do composto cloreto de potássio (KCl) adsorvidos na amostra de solo laterítico.

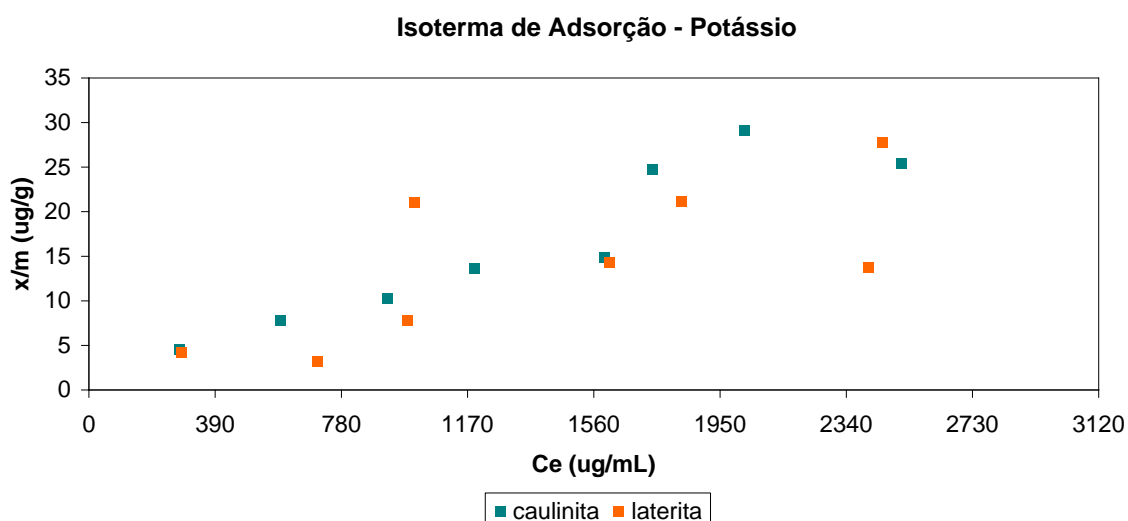


**Figura 10.9:** Gráfico com as porcentagens do cátion ( $K^+$ ), ânion ( $Cl^-$ ) e do composto cloreto de potássio (KCl) adsorvidos no material caulinitico.

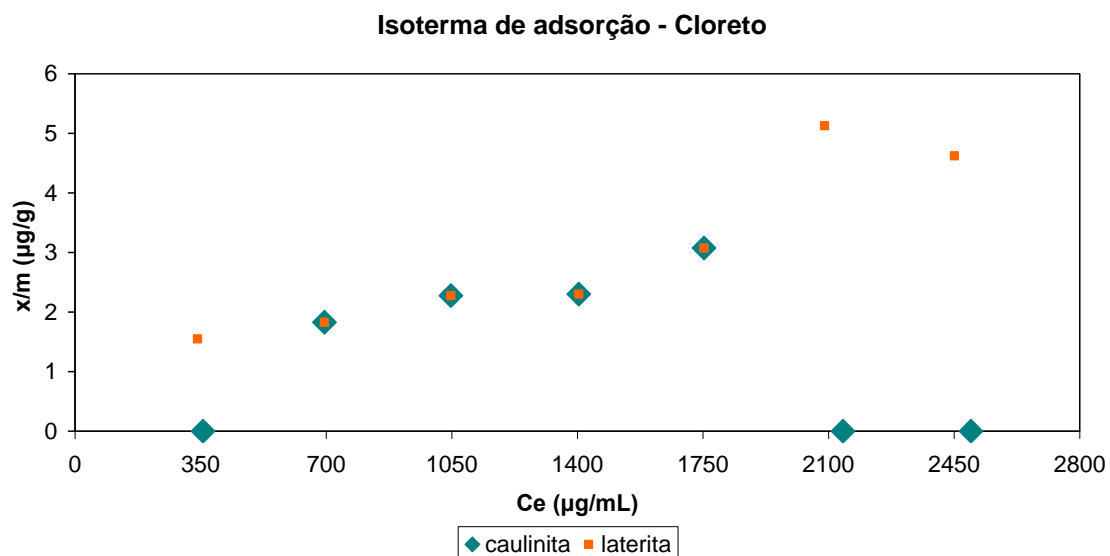


O comportamento sorcivo para o cátion potássio e para o ânion cloreto, pode ser observado nas figuras 10.10 e 10.11. Na isoterma de adsorção para o potássio (figura 10.10), nota-se que o material caulínítico adsorveu mais este cátion do que o solo laterítico, com exceção das concentrações 3000 e 6000ppm. Também fica constatado para o material caulínítico, um padrão crescente de sorção, quase linear, no intervalo de 750ppm a 3750ppm, após este intervalo a isoterma muda de comportamento anotando pontos mais dispersos no gráfico. No solo laterítico não se observou um padrão de comportamento dos pontos, indicando que a capacidade de adsorção deste solo é independente da concentração inicial da solução.

Na isoterma de adsorção para o cloreto (figura 10.11) nota-se um comportamento linear para o solo laterítico no intervalo de 750 a 3750 ppm, e a partir deste valor os pontos apresentam-se mais dispersos no gráfico, ao contrário do que aconteceu na figura 10.10, onde comportamento semelhante foi evidenciado na caulinita. Também foi observado, que desconsiderando as misturas na qual o cloreto não foi adsorvido pelo material caulínítico, pôde-se estabelecer um comportamento quase linear da isoterma.



**Figura 10.10:** Isoterma de adsorção do potássio para a amostra de solo laterítico e para o material caulínítico.



**Figura 10.11:** Isoterma de adsorção do cloreto para a amostra de solo laterítico e para o material caulínítico.

Buscando encontrar melhores representações lineares para a sorção dos íons estudados neste trabalho, foram testados modelos: Linear, Freundlich, Langmuir e Langmuir 2 (dupla reciprocidade). Esses modelos são testados a partir da regressão linear, onde são obtidos os coeficientes de determinação ( $r^2$ ). Será escolhido o modelo que obter o valor de ( $r^2$ ) mais próximo de 1. Nas tabelas 10.14 e 10.15 podem ser observados os parâmetros de sorção dos modelos linearizados para os diferentes íons nas amostras estudadas do material caulínítico e solo laterítico, ressaltando que não foram consideradas as concentrações onde não houve adsorção do cloreto na caulinita.

**Tabela 10.14:** Parâmetros de sorção do  $K^+$  para a caulinita e laterita destacando os valores de  $r^2$  mais próximos de 1.

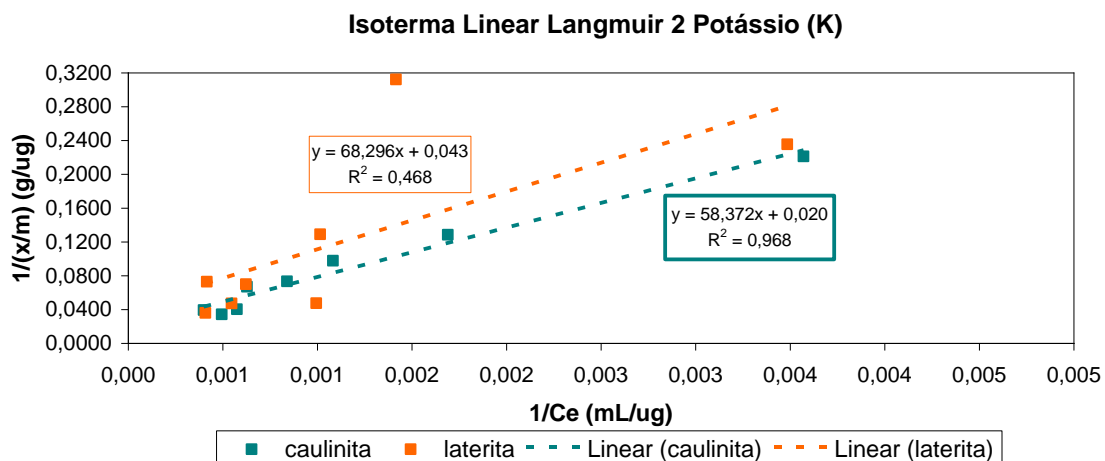
Parâmetros de Sorção do Potássio									
Amostra	Freundlich			Langmuir			Langmuir II		
	N	$K_F$ (ml/g)	$r^2$	M (ug/g)	$K_L$ (mL/ug)	$r^2$	M (ug/g)	$K_L$ (mL/ug)	$r^2$
caulinita	0,864	0,032	0,937	115,258	0,000	0,172	49,756	0,000	<b>0,968</b>
laterita	0,860	0,026	<b>0,619</b>	204,368	0,000	0,005	23,329	0,001	0,468

**Tabela 10.15:** Parâmetros de sorção do  $Cl^-$  para a caulinita e laterita destacando os valores de  $r^2$  mais próximos de 1.

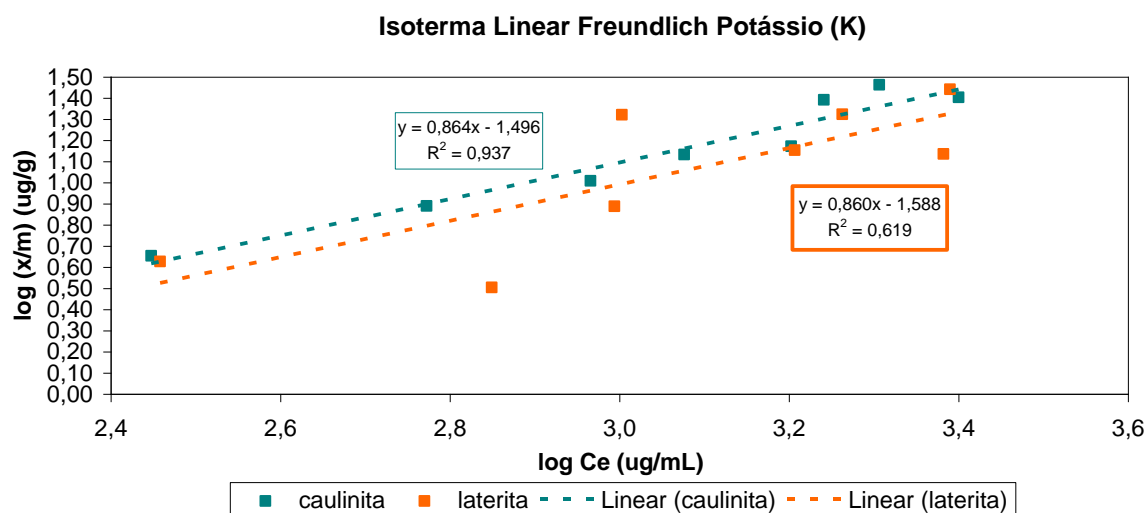
Parâmetros de Sorção do Cloreto									
Amostra	Freundlich			Langmuir			Langmuir II		
	N	$K_F$ (ml/g)	$r^2$	M (ug/g)	$K_L$ (mL/ug)	$r^2$	M (ug/g)	$K_L$ (mL/ug)	$r^2$
caulinita	0,662	0,022	<b>0,923</b>	10,647	0,000	0,579	6,201	0,001	0,876
laterita	0,594	0,040	<b>0,877</b>	49,823	0,000	0,007	4,769	0,001	0,773

Considerando os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) apresentados nas tabelas 10.14 e 10.15, é observado que, para o cátion potássio o modelo preferencial variou de acordo com a amostra estudada obtendo bom ajuste na caulinita com o modelo Langmuir 2. Na laterita o cátion potássio não se ajustou adequadamente aos modelos, porém foi escolhido o modelo de Freundlich que obteve um ajuste mais razoável. O ânion cloreto apresentou um preferencial pelo modelo de Freundlich para ambas amostras.

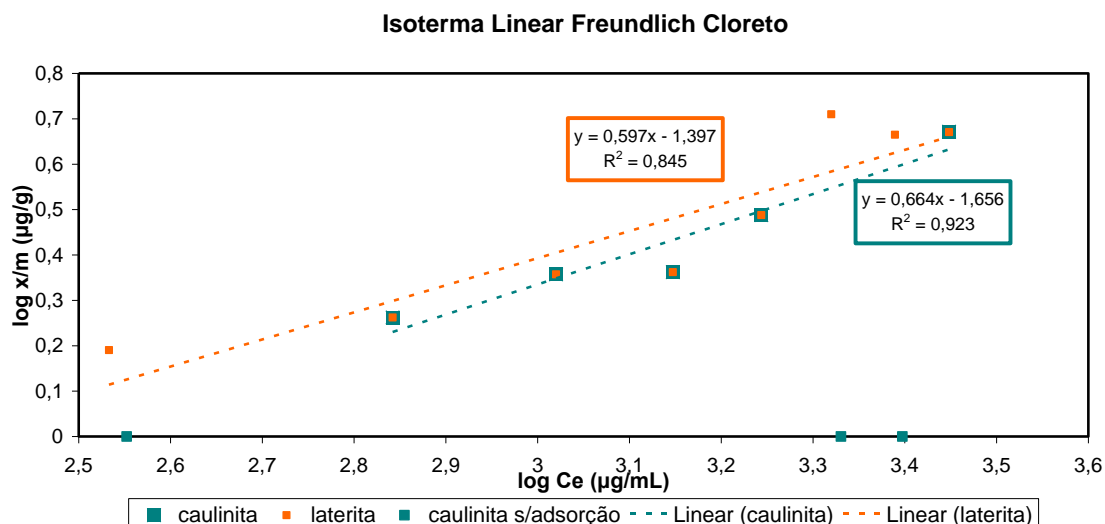
Os modelos que melhor se ajustaram para o cátion e o ânion estão representados nas figuras 10.12, 10.13 e 10.14. As tabelas com a determinação do pH durante o ensaio de batelada, os resultados da titulação por precipitação e os modelos linearizados que não foram utilizados, encontram-se nos Anexos I, IV e V, respectivamente.



**Figura 10.12:** Modelo linear de Langmuir 2 que melhor se ajustou para o potássio no material caulinitico.



**Figura 10.13:** Modelo linear de Freundlich que melhor se ajustou para o potássio na amostra de solo laterítico.



**Figura 10.14:** Modelo linear de Freundlich que melhor se ajustou para o cloreto tanto na amostra de solo laterítico quanto para a do material caulínítico.

Na figura 10.12 é possível observar que o potássio na caulinita apresenta um comportamento mais retilíneo, com pontos mais próximos nas concentrações maiores e ficando mais espaçados com a diminuição da concentração. Isto indica valores maiores e mais próximos de adsorção para as soluções com maior concentração de potássio. O mesmo comportamento é notado na laterita, porém sem obedecer a um padrão linear.

Na figura 10.13 nota-se comportamento semelhante ao da figura 10.12 com relação a caulinita, porém com o potássio apresentando-se um pouco mais retilíneo na laterita do que na figura anterior, principalmente nas concentrações maiores de potássio. É importante ressaltar que nas duas figuras 10.12 e 10.13, pôde-se observar que a caulinita adsorveu mais potássio do que a laterita.

Como já mencionado, a linearização para o ânion cloreto foi feita desconsiderando os pontos onde não houve adsorção na caulinita. Estes pontos foram plotados no eixo x em cima dos seus valores iniciais de concentração, indicando assim um valor x/m igual a zero. É observado também na figura 10.14, que os demais pontos representativos da adsorção na caulinita são exatamente os mesmos na laterita, isso para as mesmas concentrações iniciais, ou seja, só houve uma adsorção maior de cloro pela laterita em relação

a caulinita, quando esta ultima não adsorveu absolutamente nada de cloreto.

Na figura 10.14 é verificado que na laterita o ânion cloreto não apresenta um padrão linear de adsorção com pontos dispersos no gráfico, o que indica uma adsorção independente do valor inicial da concentração de cloreto colocado na mistura com a mostra de solo laterítico. No material caulínítico foi observado que o cloreto quando adsorvido apresentou-se de forma linear

## 11. Conclusões e sugestões

Com os resultados obtidos das análises físicas pôde-se concluir que o material caulínítico possui uma predominância de material fino com cerca de 99,9% caracterizando essa amostra como argilo-siltosa. Quanto à amostra de solo laterítico concluiu-se que sua granulometria predominante é argila, seguida de silte e areia caracterizando essa amostra como argilo-silto-arenosa. Essa amostra possui porosidade elevada, o que indica que os grãos dos materiais finos ficam floclados aparentando uma granulometria mais grossa. Os valores elevados das massas específicas indicam a presença marcante de oxi-hidróxidos de ferro.

Por meio das análises químicas (complexo sortivo; ataque sulfúrico; carbono orgânico; matéria orgânica) e físico-químicas (potencial hidrogeniônico), pôde-se concluir que o material caulínítico é ácido com predominância de cargas superficiais negativas. Apresenta uma argila de baixa atividade com pequenos valores de matéria orgânica influenciando na capacidade de troca catiônica (CTC) desse material.

Todas as análises químicas e físico-químicas realizadas na amostra de solo laterítico indicaram para este material um intenso processo de lixiviação. A CTC foi extremamente baixa, destacando como cátion trocável mais representativo o  $H^+$ . O valor V que corresponde à saturação por bases deu menor que 50% caracterizando o material como distrófico. Constatou-se também a predominância de cargas superficiais positivas, o que indica uma maior afinidade por íons de carga negativa.

Quanto à mineralogia ficou constatado para a amostra do material caulínítico o predomínio do mineral caulinita na fração argila com cerca de 98%, e na amostra total o predomínio também foi da caulinita com 76% destacando o aparecimento da gibbsita com 20%. Na amostra de solo laterítico, a gibbsita (hidróxido de alumínio) e os oxi-hidróxidos de Ferro corresponderam juntos a 90% da amostra, restando os outros 10 % para a caulinita. Essa associação encontrada na amostra é típica de solos das regiões

tropicais onde o teor de ferro e alumínio são bastantes elevados.

Com os resultados dos ensaios de Equilíbrio em lote pode-se concluir que a melhor razão a ser utilizada para o potássio com o material caulínítico foi 1:4 e na amostra de solo laterítico foi 1:60, já para o cloreto não foi verificada variação significativa entre as diversas razões testadas, dessa forma foi utilizada a mesma razão escolhida para o potássio.

Por meio do ensaio de Equilíbrio em Lote também foi possível concluir o tempo mínimo necessário para que as misturas solo-solução permanecessem em contato, permitindo que a maior parte das reações físicas, químicas e físico-químicas acontecesse. A estabilização entre o potássio e o material caulínítico ocorreu no intervalo de 24 horas de agitação, para as demais misturas (potássio no solo laterítico e cloreto em ambas amostras) a estabilização ocorreu na primeira hora de ensaio.

Quanto ao ensaio de batelada foi possível concluir que o cloreto possui uma mobilidade muito maior que o potássio para ambos materiais estudados, fato esse constatado pelos dados obtidos nas análises onde não foi verificada em algumas concentrações a adsorção do cloreto. Esse ânion, principalmente em ambientes ácidos, é considerado conservativo pois possui baixas reações com os materiais analisados.

Também se pode concluir que na maioria das concentrações de KCl o material caulínítico adsorveu uma quantidade maior de potássio do que a amostra de solo laterítico, fato esse explicado pela maior capacidade de troca catiônica e pela predominância de cargas superficiais negativas do material caulínítico.

- Sugestões para pesquisas futuras:

Recomenda-se a utilização de novos compostos como, por exemplo, fosfatos, e dessa forma analisar a sorção do íon fósforo em solos tropicais, a título de comparação.

Realização dos ensaios com soluções contaminantes variando em intervalos menores de concentração resultando em uma maior precisão na avaliação do comportamento sorcivo dos contaminantes.



Realização de ensaios de coluna na amostra de solo laterítico visando determinar o poder de sorção desse solo quando estruturados, ou seja, com suas características de campo.

## Referências Bibliográficas

ALAMINO, R. C. J. **A Influência do Acréscimo de Bentonita nos Mecanismos de Sorção de Zinco, Cádmio e Níquel em Solos Residuais.** 2004, 146p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Depto de Geologia, UFRJ, Rio de Janeiro.

ALLEONI, L.R.F. **Adsorção de boro em Podzólico e Latossolos paulistas. Piracicaba,** 1996. 127p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ALVES, M. E. **Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos paulistas.** 2002. 154p. Tese (Doutorado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media.** New York: American Elsevier, 1972. 764p.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O`CONNOR, G.A. **Soil chemistry.** New York: John Wiley, 1979. 329p.

BORGES, A. F. **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ.** 1996. 182p. Dissertação (Mestrado) - Depto de Engenharia Civil, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao Projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos Utilizando Solos Lateríticos.** 1997. 269p. Tese (Doutorado). Escola politécnica da Universidade de São Paulo.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedade dos solos**. (A. B. N. Figueiredo, trad.). Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 647p.

CAMARGO, O.A.; JACOMINE, P.K.T.; CARVALHO, A.P.;J. OLMOS, I.L. The Brazilian classification of latosols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSSM, AID, UPR, 1988.p. 190-199.

CASANOVA, F.J. **Ensaio do azul de metileno na caracterização de solos lateríticos**. 1996. Manual de ensaio. COPPE/UFRJ.

COLORO – Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki> (16/09/2005).

CORDEIRO. Pesquisa mineral: panorama atual da CVRD na Amazônia. 1999. In: SBG, 6° Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, AM. **Boletim de Resumos Expandidos**, pp.80-83

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions occurrence and uses. Weinheim: VCH, 1996. 573P.

CORSEUIL, H. X. **Avaliação de Aquíferos Contaminados por Compostos Orgânicos Tóxicos**. 2001. Santa Catarina: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC. (Apostila de Curso).

DARDENNE, M.A., FERREIRA FILHO C.F., MEIRELLES M.R. The role of shosshonitic and calckaline suítes in the tectonic evolution of the Carajás District, Brazil. 1988. **Journal of South American Earth Sciences**, 1: 363-372.

DARDENNE, M.A. & SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil**. 2001. Editora Universidade de Brasília, Brasília, pp.46-78.

DEMUELENAERE, R.G.A. **Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro**. 2004. 106p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Depto de Engenharia Civil, PUC/Rio, Rio de Janeiro.

DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **Determinação da Massa Específica dos Grãos**. 1964. (DNER - DPT M 093/64).

\_\_\_\_\_. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **Determinação da Massa Específica Natural**. 1964. (DNER – DPT M 77/63).

DOCEGEO. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. 1988. In: SBG, 35º Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, PA. **Anexo dos Anais, Província Mineral de Carajás – Litoestratigrafia e principais depósitos minerais**, 165p.

DREHER, A.M. & XAVIER, R.P. Provável origem e processo de mineralização das brechas do depósito de Igarapé Bahia, Carajás. 2001. In: SBG, 7º Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, PA. **Resumos Expandidos**, CD-ROM.

DREHER, A.M. **O depósito primário de Cu-Au de Igarapé Bahia, Carajás: rochas fragmentárias, fluidos mineralizantes e modelo metalogenético**. 2004. 221p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos**. 1989. 178 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Dept<sup>o</sup> de Engenharia Civil, PUC/RJ, Rio de Janeiro.

EMBRAPA - CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FARACO, M.T.L., CARVALHO, J.M.A., KLEIN, E.L. **Carta Metalogenética da Província de Carajás/SE do Pará – Folha Araguaia**. 1996. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Nota Explicativa, 27p.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. NY: Macmillan Publishing Company, 1993. 458p.

FONTES, M.P.F. Iron oxide-day mineral association in Brazilian Oxisols: a magnetic separation study. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n.2, p. 175 – 179, 1992.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, n.4, p.1143-1149, 1991.

FORMOSO, M. L. L. Difractometria de Raios X *in* : C. B. GOMES (Ed) **Técnicas analíticas instrumentais**. 1984. Ed. Edgard Blucher Ltda., p 1 – 43.

FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice Hall Inc., 1979. 604p.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. 596p.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advanced course** . Madison: University of Wisconsin, 1969. 895p.

JUNIOR, H. A. **Cloro** – Disponível em: [www.ceasacampinas.com.br/artigos/artigo](http://www.ceasacampinas.com.br/artigos/artigo). (16/10/2005).

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.1, p. 107 – 138, 2000.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. Viçosa, 1995. 181p. tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

KLEIN, C.. **Manual of Mineralogy**. 1979. 21 ed, after Dana, D., New York, John Wiley & Sons.

MACAMBIRA, M.J.B. & LAFON, J.M. **Geoloical evolution of the Carajás Metallogenic Province based on geochronological data: A review**. 1999. In: Second South American Symposium on Isotope Geology, acta, pp.481-483.

MANTELL, C. L. **Adsorption**. New York: McGraw-Hill Book Co. Inc., 1945. 634p.

MANUAL MERCK – Disponível em: [www.msd.com/msd43/manual](http://www.msd.com/msd43/manual) (03/11/2005).

MENDONÇA, R. M. G. **Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro**. 2000. 185p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, v. 58, n 1, p. 107-123, 1993.

MONIZ, A.C. **Elementos de pedologia**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e cinetíficos, 1975. 460p.

NETO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. Viçosa, 1996. 144p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

NOBRE, M.M.M. **Estudo experimental do transporte de poluentes em solos argilosos compactados**. 1987 Dissertação de Metrado. Deparamaneto de Engenharia Civil da PUC-RJ. 214p.

PALMER, C. D. & FISH, W. Physiochemical processes: inorganic contaminants. In: EPA seminar publication. **Site characterization for subsurface remediation**. Washington: 1991. p.179-192. (EPA/625/4-91/026)

PARÂMETROS ÁGUA – Disponível em: [www.guiafloripa.com.br/energia/trivia](http://www.guiafloripa.com.br/energia/trivia). (05/09/2005).

PARÂMETROS QUÍMICOS – Disponível em: [www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls](http://www.igam.mg.gov.br/aguas/htmls). (05/09/2005).

PIETZSCH, R. **Aplicação de ensaios de coluna no estudo da integração de zinco, cádmio e cobre em latossolos e argissolo de uma topossequência em Petrópolis - RJ**. 2005. 69p. Monografia. (Graduação em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PIMENTEL, M.M. & MACHADO, N. Geocronologia U-Pb dos terrenos *greenstone* de Rio Maria, Pará. 1994. In: SBG, 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriú, SC. **Boletim de Resumos**, 2: 390-391

POLIVANOV, H. **Apostila de Pedologia**. 2003. 120p.

POLUIÇÃO DO SOLO – Disponível em: [www.achetudoeregiao.com.br](http://www.achetudoeregiao.com.br). (16/09/2005).

POTÁSSIO – Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki> (16/09/2005).

RAMOS, D. G. B. **Avaliação da concentração de metais pesados e contaminantes orgânicos através da caracterização pedológica e organocomposicional do solo em ecossistema manguezal**. 2004, 190p. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Depto de Geologia, UFRJ, Rio de Janeiro.

RESENDE, M., CURI, N., RESENDE, S.B, CORRÊA, G.F. **Pedologia**: base

para a distinção de ambientes. Viçosa: NEPUT, 1985. 304p.

ROY, W. R. *et al.* **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. Washigton: 1991. 100p. (EPA/530-SW-87-006-F).

ROSE, A.W., HAWKES, H.E. & WEEB, J.S. **Geochemistry in mineral exploration**. 2ed. 1979. New York : Academic Press.

SANTOS, B.A. **Amazônia. Potencial mineral e perspectivas de desenvolvimento**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981. 256p.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das argilas aplicadas às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1975. 340p.

SCHOBENHAUS, C., CAMPOS, D.A., DERZE, G.R., ASMUS, H.E. **Mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais**. 1981. Escala 1:2.500.000. DNPM, Brasília.

SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A.J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHES, P.A. (Ed). **Myths and science of soils of the tropics**. Madison: Soil Science Society of America, 1992, cap.2, p. 47-49.

SILVA, V. H. G. **Caracterização geológica-geotécnica em solos desenvolvidos em gnaisse**. 2003. 77p. Monografia. (Graduação em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUSA PINTO, C. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 355p.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1973. 317p.



TABELA PERIÓDICA – Disponível em [www.feiradeciencias.com](http://www.feiradeciencias.com) (16/09/2005).

THEISEN, A. A. & HARWARD, M. E. **A Paste Method for Preparation of Slides for Clay Mineral Identification by X-ray Diffraction.** Soil Science of American Proceedings, Madison, 26:90-91. 1962.

VIEIRA, L.S. **Manual da Ciência do Solo – com Ênfase aos Solos Tropicais,** 2ª ed., São Paulo, editora Agronômica cerco LTDA. 1988.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils.** Developments in geotechnical engineering 73. The Netherlands: Elsevier Science, 1992. 327 p.

## ANEXOS

- Anexo I: pH das misturas durante o Ensaio de Batelada.

pH - Ensaio de Batelada							
Amostras	5250ppm	4500ppm	3750ppm	3000ppm	2250ppm	1500ppm	750ppm
<b>Caulinita</b>	4,6	4,7	4,6	4,7	4,7	4,7	4,7
<b>Laterita</b>	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,6

•Anexo II: Tabelas com resultados do ensaio da determinação da razão solo:solução por meio da titulação por precipitação.

Titulação com nitrato de prata para caulinita								
0,044N - 2ml	Co		1/4		1/10		1/20	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	191		188		184		190	
0,50	197	12	195	14	191	14	196	12
1,00	203	12	202	14	199	16	203	14
1,50	210	14	211	18	207	16	210	14
2,00	236	26	221	20	217	20	220	20
2,50			239	36	234	34	237	34
2,75	249	52	251	60	251	68	252	60
2,85	258	90	260	90	261	100	265	100
2,95	270	120	271	110	276	150	278	160
3,00	278	160	288	340	287	220	290	240
3,05	291	260	300	240	300	260	301	220
3,10	301	200	311	220	312	240	313	240
3,15	310	180	321	200	323	220	324	220
3,20	320	200	329	160	331	160	332	160
3,25	327	140			339	160	339	140
3,30								
3,35								
	<b>2382,1 ppm</b>		<b>2343 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>		<b>2343 ppm</b>	

0,044N - 2ml	1/40		1/60		1/100		1/200	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	185		181		191		185	
0,50	191	12	189	16	196	10	191	12
1,00	199	16	196	14	203	14	197	12
1,50	207	16	204	16	210	14	205	16
2,00	217	20	214	20	220	20	215	20
2,50	232	30	229	30	235	30	231	32
2,75	246	56	242	64	249	56	246	60
2,85	256	100	251	90	258	90	255	90
2,95	270	140	264	130	270	120	270	150
3,00	279	180	271	140	278	160	281	220
3,05	291	240	283	240	290	240	294	260
3,10	306	300	297	280	303	260	310	320
3,15	319	260	310	260	314	220	324	280
3,20	329	200	321	220	323	180	333	180
3,25							340	140
3,30								
3,35								
	<b>2421,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>	

Titulação com nitrato de prata para a laterita								
0,044N - 2ml	Co		1/4		1/10		1/20	
Vol (AgNO <sub>3</sub> ) (ml)	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV
0,00	191		187		188		187	
0,50	197	12	193	12	194	12	191	8
1,00	203	12	200	14	200	12	198	14
1,50	210	14	208	16	209	18	206	16
2,00	236	26	218	20	218	18	216	20
2,50			236	36	234	32	233	34
2,75	249	52	263	77	249	60	249	64
2,85	258	90			257	80	259	100
2,95	270	120	282	190	273	160	274	150
3,00	278	160	292	200	282	180	287	260
3,05	291	260	306	280	294	240	302	300
3,10	301	200	317	220	307	260	316	280
3,15	310	180	325	160	319	240	328	240
3,20	320	200			327	160	336	160
3,25	327	140						
3,30								
3,35								
	<b>2382,1 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>	

0,044N - 2ml	1/40		1/60		1/100		1/200	
Vol (AgNO <sub>3</sub> ) (ml)	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV	E (mV)	ΔE/ΔV
0,00	186		186		185		192	
0,50	192	12	192	12	192	14	198	12
1,00	199	14	198	12	199	14	204	12
1,50	206	14	206	16	208	18	211	14
2,00	216	20	217	22	218	20	222	22
2,50	233	34	234	34	236	36	237	30
2,75	249	64	250	64	252	64	251	56
2,85	260	110	260	100	264	120	261	100
2,95	277	170	274	140	282	180	273	120
3,00	291	280	287	260	295	260	283	200
3,05	308	340	301	280	308	260	294	220
3,10	321	260	313	240	320	240	307	260
3,15	331	200	326	260	328	160	317	200
3,20	337	120	333	140			325	160
3,25			339	120				
3,30								
3,35								
	<b>2382,1 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>	

•Anexo III: Tabelas com resultados do ensaio da determinação do tempo de estabilização por meio da titulação por precipitação.

Titulação com nitrato de prata para a caulinita										
0,044N - 2ml	Co		1 hora cau		24 horas cau		48 horas cau		72 horas cau	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	176		177		181		177		179	
0,50	184	16	183	12	189	16	187	20	187	16
1,00	190	12	191	16	195	12	194	14	194	14
1,50	198	16	199	16	204	18	203	18	202	16
2,00	208	20	210	22	214	20	214	22	213	22
2,50	225	34	226	32	232	36	231	34	230	34
2,75	264	78	241	60	248	64	245	56	244	56
2,85			249	80	259	110	255	100	254	100
2,95			265	160	274	150	268	130	268	140
3,00			271	120	286	240	276	160	276	160
3,05	289	250	284	260	297	220	287	220	289	260
3,10			297	260	309	240	299	240	300	220
3,15	303	280	307	200	317	160	309	200	310	200
3,20	314	220	318	220	325	160	317	160	319	180
3,25	323	180	326	160	331	120	324	140		
3,30	330	120	331	100						
3,35										
	<b>2460,15 ppm</b>		<b>2421,1ppm</b>		<b>2343 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>		<b>2382,05 ppm</b>	

Titulação com nitrato de prata para a laterita										
0,044N - 2ml	Co		1 hora lat		24 horas lat		48 horas lat		72 horas lat	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	176		186		179		181		181	
0,50	184	16	192	12	186	14	189	16	188	14
1,00	190	12	199	14	193	14	195	12	195	14
1,50	198	16	206	14	201	16	204	18	203	16
2,00	208	20	216	20	211	20	214	20	213	20
2,50	225	34	233	34	227	32	231	34	230	34
2,75	264	78	248	60	241	56	246	60	244	56
2,85			260	120	250	90	256	100	254	100
2,95			276	160	259	90	271	150	267	130
3,00			289	260	269	200	281	200	276	180
3,05	289	250	300	220	281	240	293	240	286	200
3,10			311	220	293	240	303	200	298	240
3,15	303	280	322	220	304	220	312	180	308	200
3,20	314	220	330	160	314	200	320	160	316	160
3,25	323	180			323	180				
3,30	330	120								
3,35										
	<b>2460,15 ppm</b>		<b>2343 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>		<b>2382,1 ppm</b>		<b>2421,1 ppm</b>	

•Anexo IV: Tabelas com resultados do ensaio de batelada por meio da titulação por precipitação.

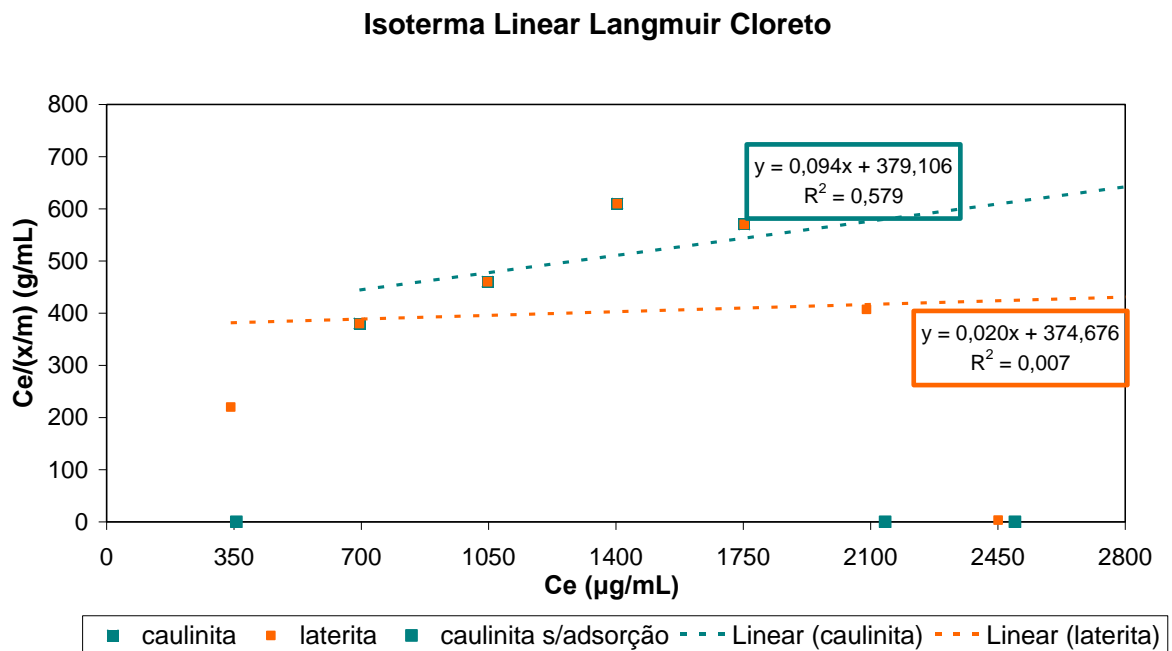
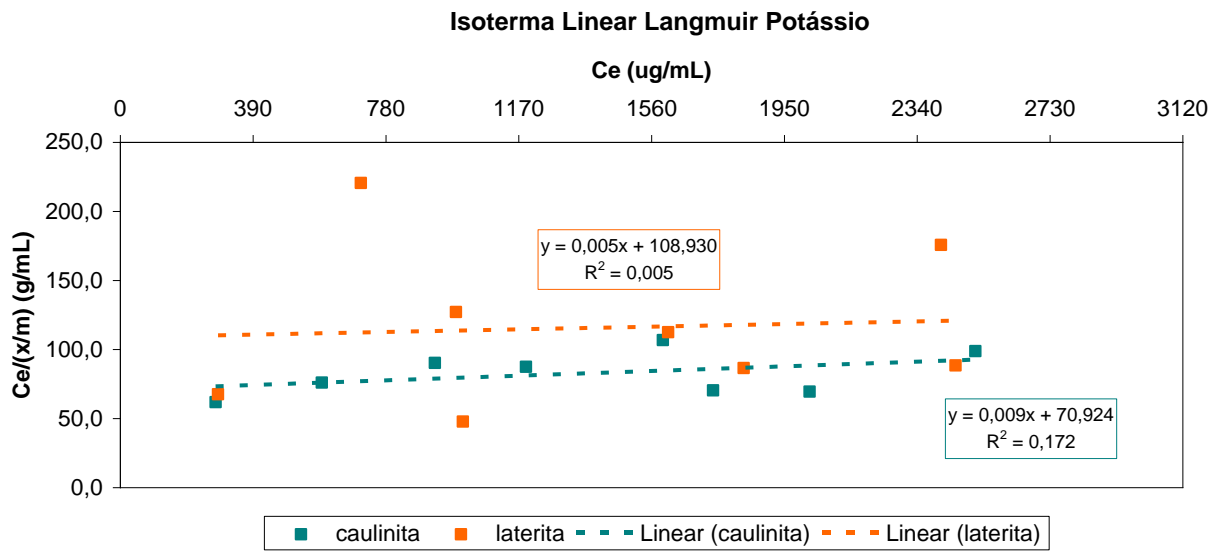
Titulação com nitrato de prata												
	Co	2ml	cau	2ml	lat	2ml	Co	2ml	cau	2ml	lat	2ml
0,044N - 2ml	2853,6 ppm		2853,6 ppm		2853,6 ppm		2496,9 ppm		2496,9 ppm		2496,9 ppm	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	183		186		179		188		189		190	
0,50	191	16	192	12	186	14	195	14	195	12	197	14
1,00	198	14	198	12	194	16	203	16	203	16	205	16
1,50	207	18	207	18	202	16	213	20	213	20	215	20
2,00	217	20	218	22	214	24	228	30	228	30	231	32
2,25	235	36	238	40	232	36	241	52	264	72	270	78
2,50							267	104				
2,60	252	68	261	92	250	72	285	180	284	200	291	110
2,65							297	240	298	280	305	300
2,70							309	240	313	300	316	220
2,75							318	180	325	240	326	200
2,80							325	140	334	180		
2,85	265	130	281	200	264	140						
2,95	283	180	309	280	286	220						
3,00	295	240	323	280	300	280						
3,05	307	240	333	200	311	220						
3,10	317	200	340	140	321	200						
3,15	325	160										
	2382,1ppm		2343ppm		2343ppm		2108,7ppm		2108,7ppm		2069,6ppm	

Titulação com nitrato de prata												
	Co	2ml	cau	2ml	lat	2ml	Co	3ml	cau	3ml	lat	3ml
0,044N	2140,2 ppm		2140,2 ppm		2140,2 ppm		1783,5 ppm		1783,5 ppm		1783,5 ppm	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	193		194		195		184		189		189	
0,50	201	16	203	18	203	16	191	14				
1,00	210	18	211	16	212	18	198	14	202	13	202	13
1,50	223	26	224	26	225	26	207	18				
2,00	248	50	250	52	250	50	219	21	223	21	221	19
2,10	258	100	260	100	260	100						
2,15	273	150	267	140	266	120						
2,20			274	140	275	180						
2,25	286	260	286	240	287	240	242	46	244	42	242	42
2,30	300	280	299	260	298	220						
2,35	312	240	310	220	309	180						
2,40	323	220	320	200	317	160						
2,45	330	140	327	140								
2,50							251	90	254	100	250	80
2,60							262	110	266	120	261	110
2,70							270	160	274	160	268	140
2,75							281	220	285	220	277	180
2,80							294	260	298	260	290	260
2,85							307	260	310	240	302	240
2,90							317	200	320	200	312	200
2,95							325	160	329	180	323	220
3,00											329	120
	1796,3ppm		1796,3ppm		1753,2ppm		1509,9ppm		1483,9ppm		1483,9ppm	

	Co	4ml	cau	4ml	lat	4ml	Co	4ml	cau	4ml	lat	4ml
0,044N	1426,8ppm		1426,8ppm		1426,8ppm		1070,1ppm		1070,1ppm		1070,1ppm	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	187		184		189		186		191		189	17
0,50	193	12										
1,00	199	12	198	14	201	12	203	17	209	18	206	28
1,50	207	16							220	22	220	52
2,00	216	18	216	18	219	18	241	38	249	58	250	60
2,10											263	130
2,20							277	144	302	312	281	180
2,25											295	280
2,30							293	320	321	380	309	280
2,35	233	34	234	36	235	32	309	320	333	240	320	220
2,40							322	260	341	160	329	180
2,45							330	160	347	120		
2,50												
2,75	248	60	252	72	251	64						
2,85	257	90	266	140	261	100						
2,90			276	200	278	170						
2,95	271	140	289	260								
3,00	282	220	301	260	291	260						
3,05	293	220	316	300	305	280						
3,10	306	260	327	220	317	240						
3,15	317	220	334	140	325	160						
3,20	326	180										
	<b>1210,5ppm</b>		<b>1191ppm</b>		<b>1191ppm</b>		<b>917,7ppm</b>		<b>898,1ppm</b>		<b>898,1ppm</b>	

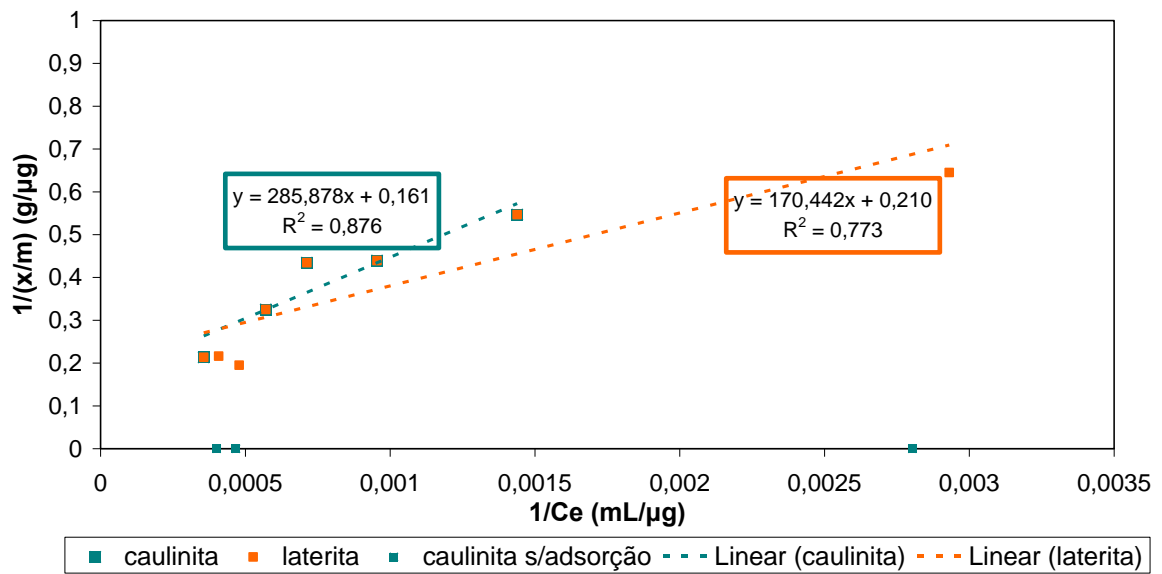
	Co	5ml	cau	5ml	lat	5ml	Co	6ml	cau	6ml	lat	6ml
0,044N	713,4ppm		713,4ppm		713,4ppm		356,7ppm		356,7ppm		356,7ppm	
Vol (AgNO3) (ml)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$
0,00							207		210		215	
0,50	193		197		198		224	34	229	38	234	38
0,75							239	60	242	52	248	56
1,00	215	22	218	21	219	21	268	116	267	100	276	112
1,05							295	270	277	200	288	240
1,10									291	280	300	240
1,15							312	340	306	300	311	220
1,20	237	44	240	44	241	44	326	280	320	280	322	220
1,25							336	200	331	220	330	160
1,30									340	180		
1,50												
1,60			249	90	248	70						
1,70	260	92	260	110	258	100						
1,75			277	170	272	140						
1,80	277	170	291	240	285	260						
1,85			291	240	285	260						
1,90	290	260	307	320	299	280						
1,95	307	340	321	280	312	260						
2,00	319	240	331	200	323	220						
2,05	328	180			332	180						
2,10												
2,15												
	<b>609,2ppm</b>		<b>593,6ppm</b>		<b>593,6ppm</b>		<b>299,4ppm</b>		<b>299,4ppm</b>		<b>286,4ppm</b>	

•Anexo V: Modelos Linearizados não utilizados





### Isoterma Linear Langmuir II Cloreto



•Anexo VI: Planilhas dos Ensaio de Batelada.

PARÂMETROS CI - Caulinita e Laterita - ENSAIO DE BATELADA																					
solo	Medidas Realizadas		FREUNDLICH						LANGMUIR TRADICIONAL						LANGMUIR DOUBLE-RECIPROCAL						
	C (mg/l)	x/m (mg/g)	logC	log(x/m)	N	log K	K	r <sup>2</sup>	C/(x/m)	1/M	1/K <sub>L</sub> .M	M	K <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>	1/(x/m)	1/C	1/(K <sub>L</sub> M)	1/M	M	K <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>
Cau	356,700	0,000	2,552	?	0,662	-1,651	0,022	0,923	?	0,094	379,106	10,647	0,000	0,579	?	0,003	285,878	0,161	6,201	0,001	0,876
	695,108	1,829	2,842	0,262					380,000						0,547	0,001					
	1047,338	2,276	3,020	0,357					460,118						0,439	0,001					
	1403,781	2,302	3,147	0,362					609,841						0,434	0,001					
	1752,754	3,075	3,244	0,488					570,073						0,325	0,001					
	2140,200	0,000	3,330	?					?						?	0,000					
	2496,900	0,000	3,397	?					?						?	0,000					
	2806,761	4,684	3,448	0,671					599,233						0,213	0,000					
Lat	341,1991	1,5501	2,533	0,19036	0,597	-1,397	0,040	0,845	220,115	0,020	374,676	49,823	0,000	0,007	0,645	0,003	170,442	0,210	4,769	0,001	0,773
	695,108	1,829	2,842	0,262					380,000						0,547	0,001					
	1047,338	2,276	3,020	0,357					460,118						0,439	0,001					
	1403,781	2,302	3,147	0,362					609,841						0,434	0,001					
	1752,754	3,075	3,244	0,488					570,073						0,325	0,001					
	2088,908	5,129	3,320	0,710					407,259						0,195	0,000					
	2450,661	4,624	3,389	0,665					3,389						0,216	0,000					
	2806,761	4,684	3,448	0,671					599,233						0,213	0,000					

**PARÂMETROS K - Caulinita e Laterita - ENSAIO DE BATELADA**

solo	Medidas Realizadas		FREUNDLICH						LANGMUIR TRADICIONAL						LANGMUIR DOUBLE-RECIPROCAL						
	C (mg/l)	x/m (mg/g)	logC	log(x/m)	N	log K	K	r <sup>2</sup>	C/(x/m)	1/M	1/(K <sub>L</sub> M)	M	K <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>	1/(x/m)	1/C	1/(K <sub>L</sub> M)	1/M	M	K <sub>L</sub>	r <sup>2</sup>
Cau	280,104	4,521	2,447	0,655	0,864	-1,496	0,032	0,937	61,951	0,009	70,924	115,258	0,000	0,172	0,221	0,004	58,372	0,020	49,756	0,000	0,968
	591,869	7,778	2,772	0,891					76,094						0,129	0,002					
	923,898	10,225	2,966	1,010					90,353						0,098	0,001					
	1191,293	13,617	3,076	1,134					87,487						0,073	0,001					
	1593,266	14,908	3,202	1,173					106,873						0,067	0,001					
	1740,899	24,721	3,241	1,393					70,423						0,040	0,001					
	2024,035	29,121	3,306	1,464					69,504						0,034	0,000					
	2510,817	25,387	3,400	1,405					98,901						0,039	0,000					
Lat	286,993	4,246	2,458	0,628	0,860	-1,588	0,026	0,619	67,588	0,005	108,930	204,368	0,000	0,005	0,236	0,003	68,296	0,043	23,329	0,001	0,468
	706,431	3,202	2,849	0,505					220,610						0,312	0,001					
	985,832	7,752	2,994	0,889					127,177						0,129	0,001					
	1006,063	21,015	3,003	1,323					47,873						0,048	0,001					
	1608,703	14,291	3,206	1,155					112,564						0,070	0,001					
	1830,802	21,130	3,263	1,325					86,646						0,047	0,001					
	2409,762	13,714	3,382	1,137					175,716						0,073	0,000					
	2452,576	27,713	3,390	1,443					88,498						0,036	0,000					