



## Adsorção de Cloreto e Potássio em Solos Tropicais

### The Sorption of Chloride and Potassium in Tropical Soils

Leandro Victor dos Santos<sup>1</sup>; Helena Polivanov<sup>2</sup>;  
Renata de Carvalho Jimenez Alamino<sup>3</sup> & Vitor Hugo Gomes da Silva<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Rua Recife n° 98 Realengo – Rio de Janeiro/RJ, 21730-090.

*leovictor22@yahoo.com.br*

<sup>2</sup>Rua Galo Branco n° 261 Ilha do Governador – Rio de Janeiro/RJ, 21941-220.

*helena@acd.ufrj.br*

<sup>3</sup>Rua Madre Francisca pia n° 827. Mosela- Petrópolis, 25675-222.

*r\_alamino@yahoo.com.br*

<sup>4</sup>Rua Padre Inácio n° 02 Ramos – Rio de Janeiro/RJ, 21060-370.

*vhgsilva@yahoo.com.br*

Recebido: 06/09/2006 Aprovado em: 22/11/2006

### Resumo

O presente trabalho está relacionado com a sorção do ânion cloreto e do cátion potássio, na forma do composto cloreto de potássio, em solos ferríferos e materiais caulíníticos. A metodologia consistiu na coleta de amostras de solo laterítico, aquisição de material caulínítico e ensaios laboratoriais (granulometria, massa específica dos grãos e natural, pH, carbono orgânico, complexo sortivo, ataque sulfúrico, quantificação do ferro livre, mineralogia por difração de raios-X e ensaio de “equilíbrio em lote”). Os resultados mostraram que o cloreto possui maior mobilidade que o potássio para ambos os materiais estudados e ainda que o material caulínítico retém maiores proporções de potássio do que o solo laterítico, fato esse explicado pela maior capacidade de troca catiônica e pela predominância de cargas superficiais negativas do material caulínítico.

**Palavras-chave:** sorção; ensaios de equilíbrio em lote; cloreto de potássio

### Abstract

This research is concerned on the analysis of the sorption behavior of chloride and potassium ions, in potassium chloride compounds, by means of

batch tests using lateritic soils and kaolinitic materials. The applied methodology consisted on the acquisition of representative samples of latossols, kaolinitic material and laboratorial procedures, where the samples were characterized according to their chemical, physical and mineralogical characteristics. Later on, batch tests were accomplished. The analytical results show that the chloride presents a higher mobility than the potassium for both studied 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.

**Keywords:** sorption; batch tests; potassium chloride compounds

## 1 Introdução

Apesar dos esforços relativos às preservações do meio-ambiente, ainda hoje são detectados numerosos casos de contaminação dos solos, tanto em zonas urbanas, quanto rurais. Essa contaminação tornou-se umas das maiores preocupações ambientais, uma vez que 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.

O uso da terra de maneira descontrolada para fins urbanos, atividades agrícolas, mineração, pecuária e industrial, expõe solos e águas a impactos negativos, como por exemplo: descargas acidentais ou voluntárias de contaminantes, disposição não controlada de produtos que podem ser resíduos perigosos, lixeiras e/ou aterros sanitários não controlados, disposições atmosféricas resultantes das várias atividades, entre outras. Esses contaminantes interagem com os solos e ficam retidos no mesmo, ou reagem com outros contaminantes já presentes no meio.

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

Um aumento no teor de cloretos detectado na água superficial é indicador de uma possível poluição por esgotos sanitários ou por despejos industriais, e ainda acelera os processos de corrosão em estruturas hidráulicas (Água – CETESB - [www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp)).

Verificou-se ainda que os nutrientes que levam cloreto em sua composição afetam a vida no solo, já que o mesmo é um poderoso bactericida. Esse fato resultou na proibição da utilização do composto cloreto de potássio na agricultura orgânica (45% de  $\text{Cl}^-$  em sua composição).

O 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 desses materiais. A forma mais comum de entrada no sistema de águas doces é através de descargas industriais e por lixiviação das terras agrícolas, pois sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura (Água – CETESB - [www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp)).

Poucos estudos foram elaborados sobre o comportamento sorcivo de contaminantes em solos tropicais (Nascentes, 2006; Boscov, 1997) 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, o presente trabalho buscou a vertente da realização de 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 por meio da técnica do “Ensaio de Equilíbrio em Lote”.

## **2 Objetivos**

O presente trabalho teve como propósito analisar a sorção do ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e do cátion potássio ( $\text{K}^+$ ), na forma do composto cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), por meio de ensaios de equilíbrio em lote, em solos lateríticos e materiais caulínicos. Também teve como finalidade analisar o comportamento deste contaminante em diferentes concentrações (750ppm a 6000ppm)

## **3 Metodologia**

### **3.1 Trabalho de campo**

Foram coletadas amostras representativas do horizonte B latossólico dos latossolos 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. O material caulínítico foi adquirido no comércio local da cidade do Rio de Janeiro.

### 3.2 Preparação das Soluções

As soluções utilizadas como contaminantes foram preparadas por meio da diluição do composto KCl em água deionizada, segundo as concentrações de 6000 ppm, 5250 ppm, 4500 ppm, 3750 ppm, 3000 ppm, 2250 ppm, 1500 ppm e 750 ppm.

Para determinar a sorção de cada íon separadamente, calculou-se a quantidade destes nas concentrações iniciais de KCl, por meio do seu peso molecular (PM): se PM KCl (74,54g) equivale a 100%, logo PM K<sup>+</sup> (39,09g) equivalerá a 52,44% e PM Cl<sup>-</sup> (35,45g) equivalerá a 47,56%.

### 3.3 Caracterização do material

#### 3.3.1 Ensaios Físicos

Foram realizados três ensaios: granulometria, massa específica dos grãos e massa específica natural. No material caulínítico não foi realizado o ensaio para determinação da massa específica natural, pois o mesmo foi adquirido destorroado, sem as suas características originais de campo.

A granulometria do solo laterítico foi determinada pela combinação do método do peneiramento e da pipetagem, NBR – 7181, ABNT (1984). A massa específica dos grãos foi determinada segundo o método DNER – DPT M 93-64 (DNER, 1964).

#### 3.3.2 Ensaios Físico-Químicos e Químicos

##### 3.3.2.1 Determinação do pH

As análises do pH foram realizadas com o intuito de determinar a acidez ou alcalinidade dos solos. Os dados foram determinadas por meio de eletrodo combinado imerso em uma suspensão solo:líquido na proporção 1:2,5 (água ou KCl), conforme EMBRAPA-CNPS (1997). Com a finalidade de se obter a carga do solo calculou-se o valor de  $\Delta pH$  por meio da Equação 1, classificando o solo como neutro ( $\Delta pH=0$ ), eletropositivo ( $\Delta pH>0$ ) ou eletronegativo ( $\Delta pH<0$ ).

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

Equação 1

### 3.3.2.2 Carbono Orgânico e 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, denominado de sal de Morh. (EMBRAPA-CNPS, 1997).

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

### 3.3.2.3 Determinação do Complexo Sortivo

A determinação do complexo sortivo ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{H}^+$ + $\text{Al}^{+++}$ ) foi realizado apenas no solo laterítico, conforme determinado pela EMBRAPA-CNPS (1997). A CTC da caulinita foi determinada pelo método de azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) que fornece apenas o valor total da CTC, por meio da Equação 2 (Casanova, 1996):

$$\text{CTC} = C_{\text{AZM}} \cdot V_{\text{AZM}} \cdot 100/W_a$$

Equação 2

Onde:

CTC = capacidade de troca catiônica (meq/100g);

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

$V_{\text{AZM}}$  = volume gasto do azul de metileno (L);

$W_a$  = peso da amostra seca corrigida (M).

A análise da CTC tem por finalidade determinar a capacidade que os argilominerais têm em reter ou ceder os cátions trocáveis e a determinação das seguintes relações:

- 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 cmolc/kg de argila, temos uma atividade alta das argilas ( $T_a$ ), e a atividade baixa ( $T_b$ ), para valores inferiores a 27 cmolc/kg.

- Valor V (%) - corresponde à saturação das bases trocáveis onde  $V = S \times 100/T$ . Valores iguais ou superiores a 50% são considerados como de alta saturação, classificando o material como eutrófico, enquanto valores inferiores a 50% determinam baixa saturação, indicando materiais distróficos.
- $(100Al^{3+}/S+Al^{3+})$  - É a saturação de alumínio trocável. Resultados maiores que 50% são classificados como álicos, o que significa que são solos com alumínio em quantidades tóxicas para a vegetação.

### 3.3.2.4 Ataque Sulfúrico

Realizado segundo EMBRAPA-CNPS (1997), onde foram determinados os compostos  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  e com base neles foram calculados as relações moleculares Ki e Kr.

### 3.3.3 Ensaios Mineralógicos

A mineralogia da fração argila foi determinada pelo método da Difractometria de raios X. Foram confeccionadas 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 caulínico apresentou dificuldades para deflocular, por esse motivo, foi confeccionada uma lâmina adicional por gotejamento referente à amostra total desse material.

Devido a grande quantidade de ferro presente na amostra do solo ferrífero, tornou-se necessária a desferrificação do material utilizando o método C-D-B (Jackson, 1969). Após esses procedimentos, os materiais foram submetidos à difração de Raios-X.

As lâminas foram submetidas a uma atmosfera saturada de etilenoglicol por 4 horas e aquecidas a temperaturas de 350°C e 500°C na mufla, visando identificar um possível colapso e/ou destruição da estrutura dos argilominerais.

### 3.3.4 Quantificação do Ferro

No intuito de quantificar a porcentagem de ferro livre retirada da fração argila da amostra de solo laterítico, realizou-se um ensaio baseado na diferença entre o peso da amostra com ferro e sem ferro, utilizando-se uma balança com precisão de duas casas decimais da marca Micronal-B600. Pesaram-se 0,5g

de argila seca com ferro (P1) em estufa a 110°C por 24 horas e estes foram dispostos em quatro tubos de centrífuga. Depois de pesado o conjunto (P2), a amostra foi submetida ao tratamento para desferriificação segundo Jackson (1969) utilizando-se o C-B-D. Posteriormente, a amostra foi lavada com água destilada, retornada para a estufa e pesada (P3). O percentual de ferro livre foi calculado pela Equação

$$3. \% \text{ ferrolivre} = \frac{P2 - P3}{P1} \cdot 100$$

Equação 3

### 3.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote

Este ensaio consiste na mistura de uma determinada quantidade de massa de solo com um volume de solução, contendo um ou mais íons específicos, de concentração conhecida, em um recipiente fechado por um tempo determinado. Tem por objetivo analisar a capacidade de sorção e dessorção de íons em solos, sendo conhecido também por ensaio de batelada. Este ensaio seguiu rigorosamente as normas estipuladas pela EPA (U. S. Environmental Protection Agency, 1992).

Inicialmente, foi determinada a “razão solo:solução” (quantidade de massa de solo seca ao ar dividida pelo volume de solução utilizada nos ensaios) para que os valores de contaminação não fossem superestimados nem subestimados. 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 teve um tempo de duração de 24 horas.

Entende-se por “tempo de estabilização” o tempo mínimo necessário que a mistura solo-solução contaminante deva permanecer em contato, possibilitando a interação máxima entre as partes envolvidas. A estabilização do tempo de equilíbrio ocorreu quando não foi possível mais detectar uma variação considerável na concentração (limite de  $\pm 5\%$ ) em intervalos de 24 horas.

Este ensaio foi realizado com a solução de concentração inicial 6000ppm de KCl. 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 (denominada de branco) foram vedadas em tubos de centrífuga, levadas ao agitador orbital e retiradas do sistema de agitação

nos intervalos de 1, 24, 48 e 72 horas. Mediu-se o pH destas misturas e centrifugou-as 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, e a outra foi analisada por meio do ensaio de “titulação por precipitação” para determinação da concentração do cloreto.

No ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito, os procedimentos foram os mesmos do “tempo de estabilização” salvo algumas modificações. Para a “batelada” foram preparadas mais sete soluções de KCl, cujas concentrações foram preparadas por meio da diluição do composto do cloreto de potássio para 5250 ppm, 4500 ppm, 3750 ppm, 3000 ppm, 2250 ppm, 1500 ppm e 750 ppm.

Com a “razão solo:solução” previamente estabelecida e o resultado do “tempo de estabilização”, foram realizados nova agitação destas misturas. Com os dados obtidos por meio de absorção atômica para o  $K^+$  e pela titulação para o Cl<sup>-</sup>, calculou-se o valor da concentração do soluto na fase sólida ( $C_s$ ) utilizando-se a Equação 4.

$$C_s = \frac{x}{m}$$

Equação 4

$$x = V_s \cdot C$$

Equação 5

$$C = C_o - C_e$$

Equação 6

Onde:

$C_s$  – concentração de soluto na fase sólida [ML<sup>-3</sup>]

x – massa adsorvida.

m – massa do solo [M]

$V_s$  – volume da solução [L]

$C_o$  – concentração inicial [ML<sup>-3</sup>]

$C_e$  – concentração de equilíbrio na solução [ML<sup>-3</sup>]

C – concentração adsorvida

A estimativa dos parâmetros foi realizada pelo ajuste dos dados experimentais aos seguintes modelos: Linear, Freundlich e Langmuir. Através da comparação entre os valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) das curvas teóricas, o modelo mais adequado para cada elemento e para cada material foi escolhido.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Granulometria

A partir da Tabela 1, pode-se observar que a laterita possui na sua composição predominância de argila (50,6%) seguida da fração silte (24%). Na caulinita a argila é a fração de maior destaque (89,7%) seguida em menores proporções de silte (10,2%).

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

Tabela 1 Resultados das análises granulométricas

### 4.2 Massa Específica dos Grãos e Natural

O resultado da massa específica dos grãos e da massa específica natural é apresentado na Tabela 2. Verifica-se que a laterita possui massas específicas elevadas, o que é característico de materiais ricos em oxi-hidróxidos de ferro, enquanto que a caulinita apresentou valor baixo para massa específica dos grãos. Por motivos mencionados anteriormente, não foram determinados os valores da massa específica natural para esse material.

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

Tabela 2 Resultados das massas específicas

### 4.3 pH

Os resultados das medidas dos valores de pH  $\Delta$ pH para os solos laterítico e caulínico estão representados na Tabela 3. Constatou-se que ambas as amostras têm um caráter ácido, destacando a maior acidez por parte da caulinita.

Os valores de  $\Delta$ pH obtidos indicaram que a caulinita têm predominância de cargas superficiais negativas, tendo preferência em adsorver maiores quantidades de cátions. Já por outro lado, a laterita tem predominância de cargas superficiais positivas, conseqüentemente atraindo mais ânions para a sua superfície.

Amostra	pH em H2O	pH em KCl	$\Delta$ pH
Caulinita	4,34	4,04	-0,30
Laterita	5,63	6,07	0,44

Tabela 3 Resultados da medição do pH

Também foram determinados o pH das soluções com diferentes concentrações de KCl e os resultados são apresentados na Tabela 4. Observa-se que não houve uma variação significativa de pH, porém esses valores foram decrescendo com o aumento da concentração de KCl.

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

Tabela 4 Resultados da medição do pH para as diferentes concentrações de KCl inicial.

### 4.4 Carbono Orgânico e Matéria Orgânica

Os valores encontrados nos ensaios para determinação do percentual de carbono orgânico e de matéria orgânica são baixos, o que evidencia a diminuta influência no poder sorcivo nos solos estudados. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

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

Tabela 5 Resultados do carbono orgânico e do teor de matéria orgânica

#### 4.5 Complexo Sortivo

Os resultados destas análises podem ser observados na Tabela 6 para a laterita e na Figura 1 para a caulinita.

COMPLEXO SORTIVO (CTC)									
	cmolc/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	100 Al <sup>3+</sup> /S+Al <sup>3+</sup>
Laterita	0,2	0,01	0,01	0,2	0	0,5	0,7	29	0

Tabela 6 Resultados do complexo sortivo para a amostra de solo laterítico

Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que os cátions Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> trocáveis apresentam valores muito baixos, determinando valores S e T baixos, o que indica uma intensa lixiviação destes elementos. A laterita é então classificada como de baixa atividade com caráter distrófico.

Na caulinita foi determinado somente o valor da CTC total. Os resultados estão ilustrados na Figura 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. O valor da CTC encontrado foi de 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 e 15 meq/100g (Mitchell, 1993).

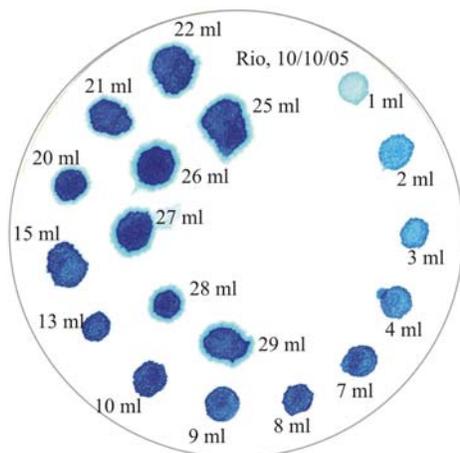


Figura 1 Resultado da CTC para o material caulínítico, representado por este papel de filtro, seguindo o método do azul de metileno.

#### 4.6 Ataque Sulfúrico

Ensaio realizado conforme EMBRAPA-CNPS (1997). Este parâmetro foi realizado no solo laterítico e calculado os índices Ki e Kr e a relação  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ , que podem ser observados na Tabela 7. Para a caulinita não foi realizado este ensaio, porém procurou-se na literatura valores de Ki e Kr representativos, com características semelhantes da amostra estudada.

Ataque Sulfúrico							
g / kg							
Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ki	kr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Caulinita	x	x	x	x	1,96	1,62	x
Laterita	40	101	210	7,2	0,67	0,29	0,76

Tabela 7 Resultados encontrados nos ensaios de ataque sulfúrico

Com base nos resultados, verifica-se novamente um intenso processo de lixiviação no material laterítico evidenciado por valores baixos de Ki e Kr.

#### 4.7 Ensaios Mineralógicos

Os resultados deste ensaio podem ser observados nos difratogramas ilustrados nas Figuras 2, 3 e 4. Na Figura 2 observa-se que na fração argila do material caulínítico os minerais identificados foram caulinita predominantemente e traços de ilita. Essa ordem é determinada pela intensidade dos picos.

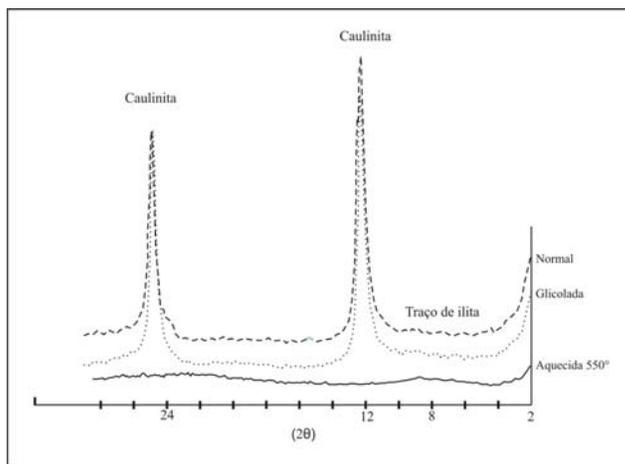


Figura 2 Difratograma referente a fração argila do material caulínítico

Na Figura 3 referente à amostra total do material caulínítico pôde-se observar a presença da gibbsita (hidróxido de alumínio). Portanto esse mineral encontra-se somente na fração silte. Entretanto, o mineral predominante nessa amostra é a caulinita, seguido da gibbsita, contendo traços de ilita.

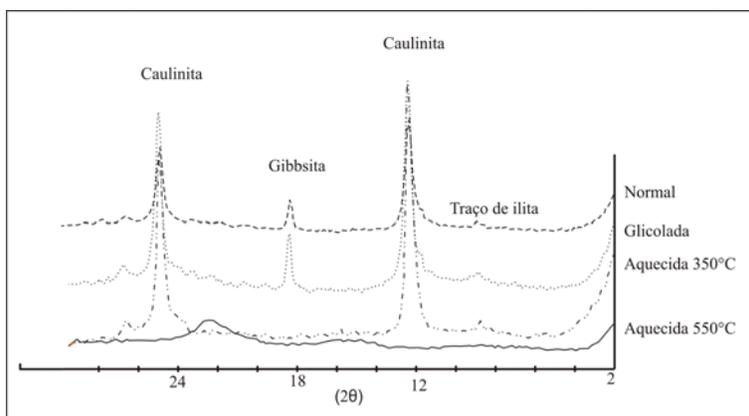


Figura 3 Difratograma referente a amostra total do material caulínítico

Na Figura 4 pôde-se verificar que na argila desferrificada da amostra de solo laterítico, o mineral predominante é a gibbsita seguido da caulinita.

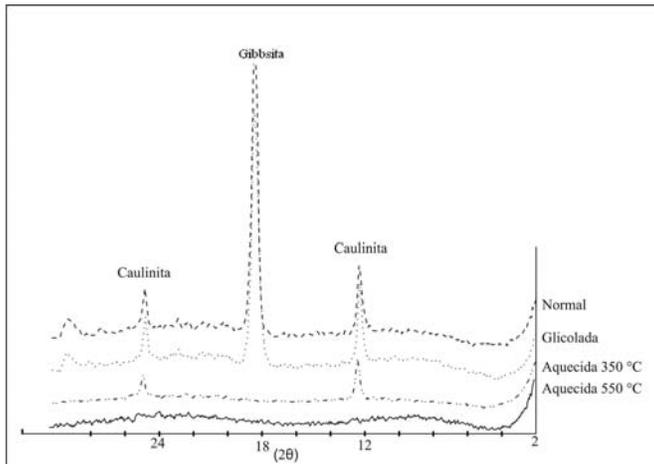


Figura 4 Difratograma referente a fração argila desferrificada da amostra de solo laterítico

Associando-se os resultados da difração de Raios-X com os resultados dos percentuais de ferro livre, quantificou-se a mineralogia dos solos estudados, como pode ser visto na Tabela 8.

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

Tabela 8 Porcentagem dos minerais presentes nas amostras do material caulínítico e do solo laterítico.

Com esses dados 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 ilita. Na amostra de solo laterítico, a gibbsita e os oxi-hidróxidos de ferro possuem quase a mesma porcentagem, totalizando 90% dos minerais da amostra, seguida da caulinita com 10%.

#### 4.8 Ensaio de Equilíbrio em Lote

Inicialmente foi necessário determinar a “razão solo:solução” ideal para cada íon e amostra estudados. Essa razão ideal segundo EPA (1992) é o valor que estiver entre 10 e 30% de sorção para a concentração mais alta do soluto utilizado. Somente uma razão obedeceu a esses critérios, que foi 1:4 de caulinita com o cátion potássio. Mesmo fora dos padrões estabelecidos pela EPA (1992) foi escolhida a razão 1:60 de laterita com o cátion potássio. Para o cloreto não foi constatada uma variação significativa da quantidade adsorvida deste ânion pelas amostras, utilizou-se então mesma razão escolhida para o potássio. O resultado deste ensaio está expresso na Tabela 9.

Razão	Razão Solo:Solução K				Razão Solo:Solução Cl			
	Caulinita		Laterita		Caulinita		Laterita	
	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)
1:4	16,08	2640,5	2,80	3058,2	1,64	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	7,30	2916,8	-1,64	2900,3	0,00	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	

Tabela 9 Resultados da razão solo:solução para o K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> na amostra de solo laterítico e no material caulínítico utilizando-se a solução de 6000 ppm de KCl.

O resultado do “tempo de estabilização”, realizado utilizando a solução de 6000ppm de KCl, pode ser visualizado na Tabela 10 e graficamente nas Figuras 5 e 6. EPA (1992), estabelece que a variação da concentração após um intervalo de tempo  $t$  não deve ultrapassar o limite de 5%. Observa-se que o tempo de estabilização do  $K^+$  na caulinita foi de 24 horas. Para as demais misturas o equilíbrio foi alcançado com 1 hora de ensaio.

Tempo (h)	Variação da conc. K (%)		Variação da conc. Cl (%)	
	Caulinita	Laterita	Caulinita	Laterita
1	15,51	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

Tabela 10 Porcentagens referentes à 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%.

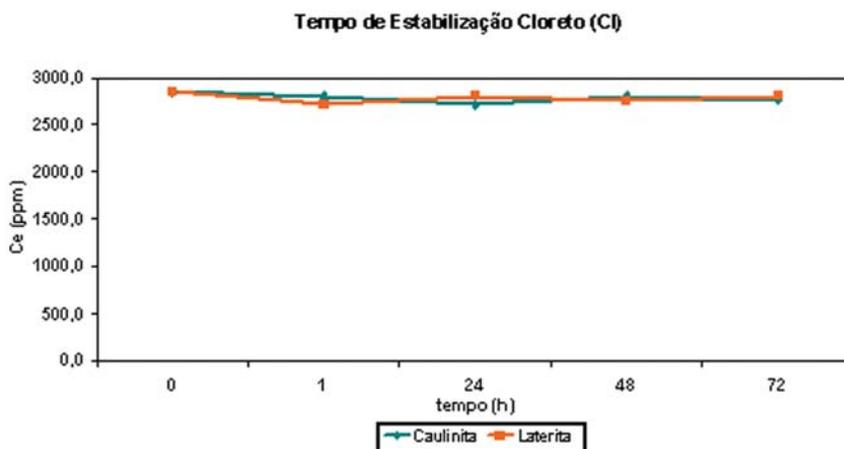


Figura 5 Determinação do tempo de estabilização para o íon cloreto (Cl).

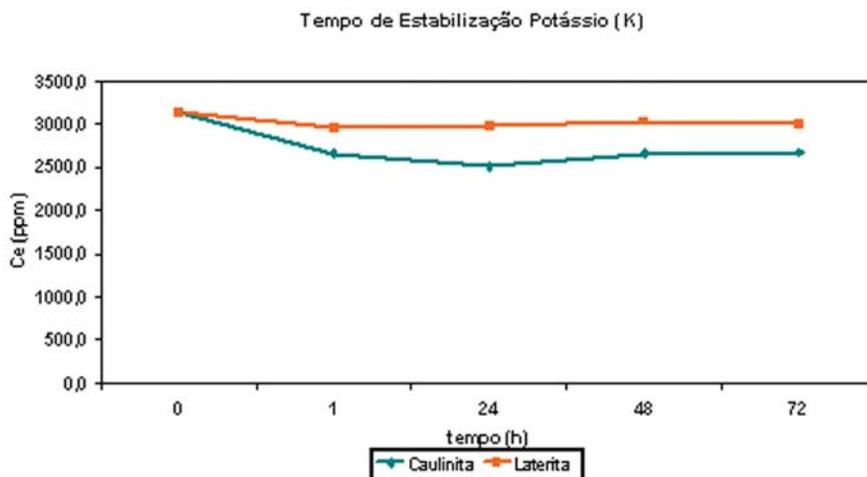


Figura 6 Determinação do tempo de estabilização para o íon potássio (K<sup>+</sup>).

O Ensaio de Equilíbrio em Lote propriamente dito indica a variação da sorção do potássio e do cloreto. Os resultados deste ensaio são analisados por meio dos modelos Linear, Langmuir e Freundlich. Considerando os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) apresentados nas Tabelas 11 e 12, observa-se que o modelo preferencial escolhido para o potássio variou de acordo com a amostra estudada: obteve bom ajuste na caulinita com o modelo Langmuir 2, e na laterita não houve ajuste adequado em nenhum modelo, porém foi escolhido o modelo de Freundlich que obteve um ajuste mais razoável. O cloreto apresentou preferência pelo modelo de Freundlich para ambas as amostras. Os modelos que melhor se ajustaram para o cátion e para o ânion estão representados nas Figuras 7, 8 e 9.

Amostra	Parâmetros de Sorção do Potássio								
	Freundlich			Langmuir			Langmuir II		
	N	KF (ml/g)	r <sup>2</sup>	M (ug/g)	KL (mL/ug)	r <sup>2</sup>	M (ug/g)	KL (mL/ug)	r <sup>2</sup>
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 11 Parâmetros de sorção do K<sup>+</sup> para a caulinita e laterita destacando os maiores valores de  $r^2$ .

	Parâmetros de Sorção do Potássio								
	Freundlich			Langmuir			Langmuir II		
Amostra	N	$K_F$ (ml/g)	$r^2$	M (ug/g)	KL (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	0,968
Laterita	0,860	0,026	0,619	204,368	0,000	0,005	23,329	0,001	0,468

Tabela 12 Parâmetros de sorção do  $Cl^-$  para a caulinita e laterita destacando os maiores valores de  $r^2$ .

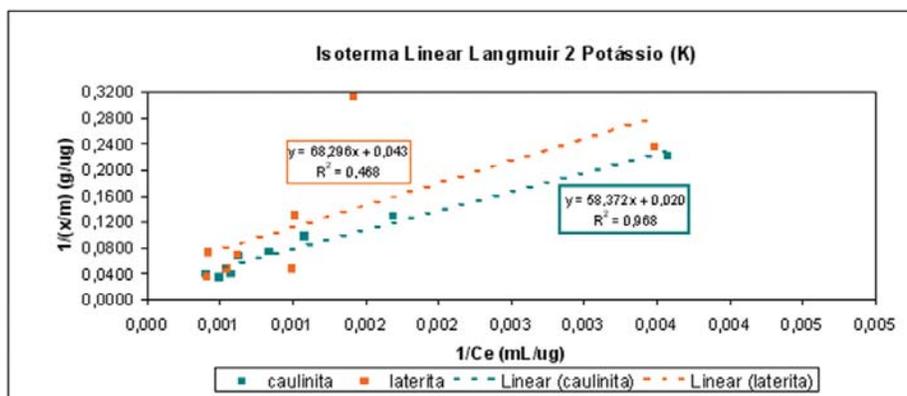


Figura 7 Modelo Langmuir 2 que melhor se ajustou para o potássio no material caulinitico.

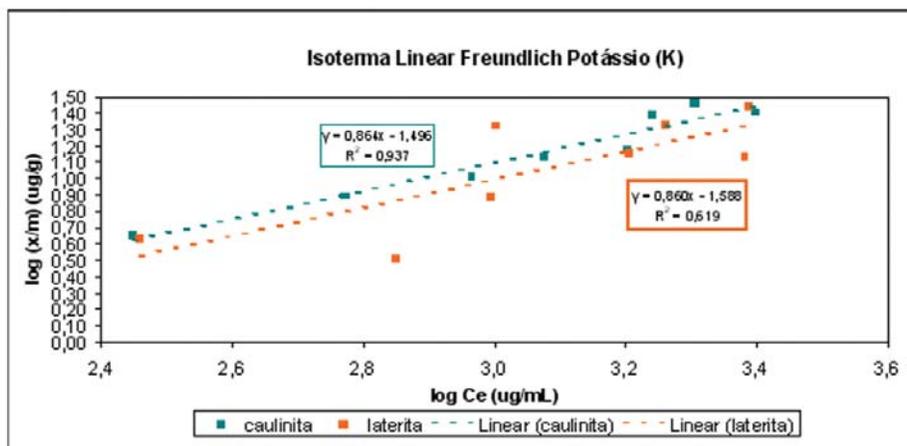


Figura 8 Modelo Freundlich que melhor se ajustou para o potássio na amostra de solo laterítico.

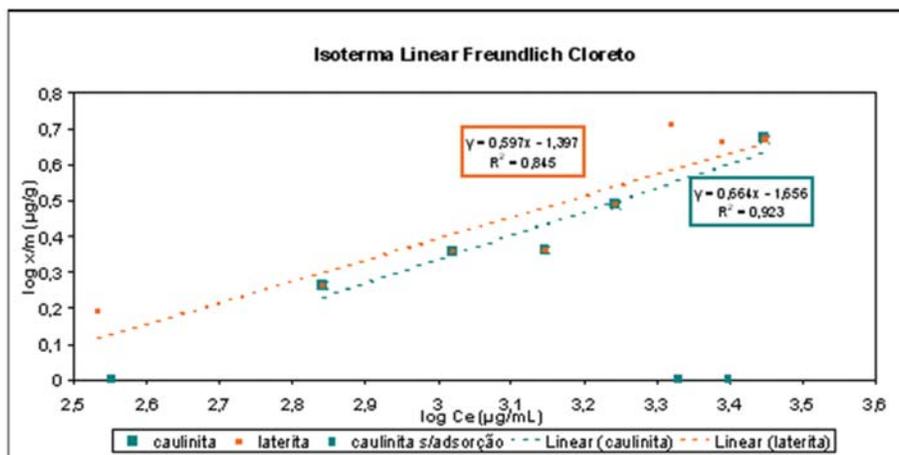


Figura 9 Modelo Freundlich que melhor se ajustou para o cloreto tanto na amostra de solo laterítico quanto para a do material caulínítico.

Na Figura 7 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 8 nota-se comportamento semelhante ao da Figura 7 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 em ambas figuras pôde-se observar que a caulinita adsorveu mais potássio do que a laterita.

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.

Na Figura 9 é verificado que na laterita o 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.

## 5 Conclusões

Pode-se concluir que o cloreto possui uma mobilidade muito maior que o potássio para ambos os 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 porque não reage 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.

## 6 Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. Solo – *Análise granulométrica*. (NBR - 7181).
- Boskov, M. E. G. 1997. *Contribuição ao Projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos Utilizando Solos Lateríticos*. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 269p.
- Casanova, F.J. 1996. *Ensaio do azul de metileno na caracterização de solos lateríticos*. Manual de ensaio. In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 21, Salvador, 1996. *Anais*, Salvador, 2: 279-286.
- DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. *Determinação da Massa Específica dos Grãos*. 1964. (DNER - DPT M 093/64).
- Embrapa - CNPS. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, 212p.
- Environmental Protection Agency. 1992. *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*. Washington. (EPA/530/SW – 87/006 – F).
- Jackson, M.L. 1969. *Soil chemical analysis: advanced course*. Madison: University of Wisconsin, 895p.
- Mendonça, R. M. G. 2000. *Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro*. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 185p.
- Mitchell, J. K. 1993. *Fundamentals of soil behavior*. 2ª ed., NY, John Willey & Sons, 422p.
- Nascentes, R. 2006. *Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado*. Viçosa. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, 154p.

- PORTAL DO GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2006. *Água – CETESB (cloretos)* – Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp). Acesso em dezoito de maio de dois mil e seis.
- . 2006. *Água – CETESB (potássio)* Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp). Acesso em dezoito de maio de dois mil e seis.
- Theisen, A. A. & Harward, M. E. 1962. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-Ray diffraction. *Soil Science of American Proceedings*, 26: 90-91.