JULIANA KEIKO TSUGAWA

SOLUBILIZAÇÃO E DIFUSÃO REVERSA DE CÁTIONS METÁLICOS DE UMA ARGILA LATERÍTICA EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

São Paulo 2004

JULIANA KEIKO TSUGAWA

SOLUBILIZAÇÃO E DIFUSÃO REVERSA DE CÁTIONS METÁLICOS DE UMA ARGILA LATERÍTICA EM MEIO ÁCIDO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Engenharia Geotécnica

Orientadora: Prof.^{a.} Doutora Maria Eugenia Gimenez Boscov

São Paulo 2004

FICHA CATALOGRÁFICA

Tsugawa, Juliana Keiko

Solubilização e difusão reversa de cátions metálicos de uma argila laterítica em meio ácido / J.K. Tsugawa. -- São Paulo, 2004.

160 p.

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

1. Transporte de contaminantes 2. Difusão reversa

3.Solubilização 3.Ensaios geoambientais 4.Metais pesados 5.Contaminanção 6.Solo laterítico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Estruturas e Fundações II.t.

Aos meus dois grandes amores Fernando e Yasmim, por toda a felicidade que me proporcionam.

AGRADECIMENTOS

A minha querida orientadora Prof.^{a.} Maria Eugenia Gimenez Boscov por todo o esforço e dedicação na árdua tarefa de orientação, sem o qual, não teria sido possível a conclusão deste trabalho. Agradeço, ainda, pela paciência, pelos incansáveis incentivos e por ser, além de orientadora, amiga e companheira.

A Prof.^{a.} Elizabeth de Oliveira por toda atenção dispensada, por todo o conhecimento transmitido em forma de sugestões muito elucidativas e por ter cedido o Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP para a realização das inúmeras análises químicas.

Ao Prof. Antenor Braga Paraguassu pelas sugestões recebidas na Qualificação que enriqueceram em muito o trabalho.

Ao Geól. Helder de Godoy por orientar a coleta da argila laterítica no Instituto Agronômico de Campinas.

Ao Prof. Charles Shackelford, Colorado State University, pelas sugestões feitas quando da sua visita ao Laboratório de Mecânica dos Solos da EPUSP.

Ao Joaquim Costa Jr. e ao Antônio Carlos Heitzmann, técnicos do Laboratório de Mecânica dos Solos da EPUSP, por toda a ajuda dispensada para a execução dos ensaios e por toda a dedicação ao laboratório e aos seus usuários.

Aos alunos de iniciação científica que colaboraram na execução dos ensaios laboratoriais realizados nesta pesquisa: Adalberto Hideo Viana, Guilherme Braidato Robbe e Klaus Langelotti Vello.

A todos os professores do Departamento de Estruturas e Fundações da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela sólida formação recebida. Aos professores e profissionais que colaboraram direta ou indiretamente para a minha admissão e prosseguimento no programa de pós-graduação: Geól. Fernando Campagnoli, Prof. Uriel Duarte, Prof. Waldemar Hachich, Prof. José Jorge Nader, Prof. Milton Assis Kanji, Prof. Faiçal Massad e Prof. Carlos de Souza Pinto.

Aos meus pais, Elza Sachie Tsugawa e Julio Shiro Tsugawa, por todo amor, dedicação e esforços realizados por mim desde a infância, sem os quais, eu não teria conseguido alcançar meus objetivos.

Ao meu marido, Fernando Civolani Fonterrada, por todo o seu amor, paciência, estímulo e incansável apoio em todos os momentos.

A minha filha, Yasmim Tsugawa Fonterrada, por ter nascido e trazido mais luz, equilíbrio e harmonia a minha vida.

A FAPESP pelo apoio ao Projeto de Pesquisa intitulado "O Estudo do Transporte e Retenção de Metais em Solos Tropicas Compactados para Projeto de Aterros de Resíduos" da Escola Politécnica da USP, o qual se insere este trabalho de mestrado.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da solubilização e da difusão de cátions presentes em uma argila laterítica causadas pelo contato com soluções ácidas, a partir de ensaios de difusão reversa e ensaios de solubilização, com o objetivo de avaliar a influência desses fenômenos na retenção de metais pesados. Foram monitorados onze elementos: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Na, Mg e Pb.

Foram realizados ensaios de solubilização com pH 1, 4 e 7. Os ensaios de difusão reversa utilizaram HCl e HNO₃ com pH 1 e 4, e com volume igual a $1V_v$, $2V_v$ e $3V_v$ (V_v = volume de vazios) aplicados de uma única vez ou em etapas, para investigar a influência do extrator, pH, razão solo-solução e a forma de aplicação da solução. Os ensaios de difusão direta investigaram a retenção de As, Cd e Pb em pH 1.

O elemento mais significativamente extraído do solo foi o Al. Os elementos Ca e Mg, acrescidos ao solo por práticas agrícolas, foram extraídos em elevadas porcentagens; o Mg foi extraído dez vezes menos que o Al, ao passo que a concentração de Ca excedeu o limite de detecção da técnica analítica. A extração do Fe foi menor que a esperada, considerando que ele é um dos constituintes majoritário do solo. Os outros metais apresentaram baixas concentrações solubilizadas.

O tipo de extrator não influenciou os resultados dos ensaios, exceto para o Fe, que tem uma maior afinidade pelo HCl que pelo HNO₃. O balanço de massas indicou que a massa total solubilizada cresce com o volume total aplicado ao solo, ainda que de forma não linear, sendo praticamente independente da forma de aplicação.

O solo retém significativamente As e Pb mesmo em pH 1, mas não Cd. O coeficiente de difusão dos três elementos variou entre 5×10^{-11} m²/s e 1×10^{-10} m²/s. O coeficiente de distribuição foi de aproximadamente 0 para Cd, 20 mL/g para As, e não pôde ser determinado para Pb. Provavelmente, além da difusão e da adsorção, ocorram outros fenômenos mais complexos, relacionados à solubilização e a difusão reversa.

ABSTRACT

This report presents a study of solubilization and diffusion of cations in a lateritic clay caused by contact with acidic solutions, by means of reverse diffusion and solubilization batch tests, aiming to assess the influence of these phenomena in the retention of heavy metals. Eleven elements were monitored: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Na, Mg and Pb.

Solubilization tests were carried out at pH 1, 4 and 7. Reverse diffusion tests were executed with HCl and HNO₃ solutions at pH 1 and 4, with solution volumes equal to $1V_v$, $2V_v$ and $3V_v$ (V_v = specimen void volume) applied at once or by steps, to investigate the influence of extractor, pH, soil-solution ratio and form of solution application. Direct diffusion tests investigated the retention of As, Cd and Pb at pH 1.

The element most significantly extracted from the soil was Al. Ca and Mg, added to the soil for agricultural purposes, were extracted in high percentages; Mg was extracted ten times less than Al, whereas Ca concentrations exceeded the measurement limit of the analytical technique. Fe extraction was lower than expected, considering that Fe is a major constituent of the soil. The other metals presented low dissolved concentrations.

The extractor had no influence on tests results for all studied cations, except for Fe, which has more affinity to HCl than to HNO₃. Mass balance indicated that the total solubilized mass increases with the total volume applied to the soil, although not linearly, but is practically independent of form of application.

The soil retains significantly As and Pb even at pH 1, but not Cd. Diffusion coefficients vary from $5x10^{-11}$ m²/s to $1x10^{-10}$ m²/s for these elements. Distribution coefficient was approximately 0 for Cd, 20 mL/g for As, and could not be determined for Pb. Probably more complex phenomena occurr besides diffusion and adsorption, probably related to concurrent solubization and reverse diffusion.

ERRATA

Local	Onde está escrito	Lê-se
pg. 38 - 4° parágrafo- 1 ^a . e 3 ^a . linha	рН 7	рН 6,5
pg. 41 – último parágrafo – última linha	" aplicação de pressão e extração da solução intersticial do solo."	" aplicação de pressão de 25MPa e extração da solução intersticial do solo."
pg. 55 – Figura 5.3 pg. 56 Figura 5.4	CPL 5	CPL 4
pg. 61 – Tabela 5.8	Valores negativos de concentrações	Concentrações menores que o branco
pg. 66 – 1° parágrafo – última linha pg. 133 – 2ª. linha	" dada sua elevada mobilidade química."	" dada a solubilidade de seus sais em meio aquoso."
pg. 84 – 3° parágrafo – última linha	" dos pontos experimentais observada nas Figuras 5.14 a 5.17."	" dos pontos experimentais observada nas Figuras 5.14 a 5.17. Em pH 4 alguns elementos podem hidrolisar formando sais básicos ou hidróxidos na forma coloidal."
pg. $87 - 3^{\circ}$ parágrafo - 3^{a} . linha	" é a grande mobilidade do Na"	" é a solubilidade de sais de Na"
pg. 89 – 7ª. linha	" de pH testados."	" de pH testados, provavelmente devido a sua ausência no solo."
pg. 123 – 1° parágrafo – 5 ^a . linha	" a outras reações como precipitação, complexação e competição entre íons"	" a outras reações como precipitação e competição entre íons"
pg. 130 – 5° parágrafo	" 1000 vezes maiores que nos ensaios com pH 4."	" 1000 vezes maiores que nos ensaios com pH 4 devido à mobilidade dos íons H ⁺ ."
pg. 155 – 1° citação: Barbosa, M. C	19940	1994

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS LISTA DE FIGURAS LISTA DE SÍMBOLOS

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1.	Mecanismos de Transporte de Contaminantes em Solos	3
2.1.1	. Advecção	3
2.1.2	. Dispersão Mecânica ou Hidráulica	4
2.1.3	. Difusão	5
2.1.4	. Dispersão Hidrodinâmica	6
2.1.5	. Processos Químicos e Biológicos	6
2.2.	Adsorção	7
2.2.1	. Isoterma de Adsorção Linear	8
2.2.2	. Isoterma de Adsorção de Freundlich	9
2.2.3	. Isoterma de Adsorção de Langmuir	9
2.3.	Formulação Teórica do Transporte de Contaminantes em Solos	10
2.4.	Solubilização	13
2.5.	Solos Tropicais	17
3.	ESTUDOS LABORATORIAIS SOBRE MIGRAÇÃO DE	
	CONTAMINANTES EM SOLOS BRASILEIROS	20
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1.	Seleção e Coleta dos Solos Utilizados na Pesquisa	30
4.2.	Caracterização e Propriedades Geotécnicas	35
4.3.	Análises Químicas	35
4.3.1	. Fluorescência de Raios-X	35

4.3.2	. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido	36
4.4.	Análise Mineralógica	36
4.5.	Ensaios de Permeabilidade	36
4.6.	Ensaios de Solubilização	37
4.7.	Ensaios de Difusão Direta	40
4.8.	Ensaios de Difusão Reversa	43
4.9.	Determinação da Massa Inicial de Soluto presente na Solução	
	Intersticial do Solo – "Background"	47
4.10.	Análise dos Resultados dos Ensaios de Difusão com o Programa Pollute	48
5.	RESULTADOS	49
5.1.	Caracterização e Propriedades Geotécnicas	49
5.2.	Composição Mineralógica e Química	51
5.3.	Ensaios de Permeabilidade	54
5.4.	Ensaios de Solubilização	57
5.5.	Ensaios de Difusão Reversa	67
5.5.1	Ensaios com pH 1	68
5.5.2	. Ensaios com pH 4	78
5.5.3	. Comparação entre os ensaios com pH 1 e pH 4	
5.5.4	. Ensaios com Variação do Volume da Solução de Partida	89
5.5.5	. Ensaios com Troca do Volume da Solução de Partida	98
5.6.	Massa Inicial de Soluto Presente na Solução Intersticial do Solo -	
	"Background"	107
5.7.	Ensaios de Difusão Direta	108
5.8.	Balanço de Massas	111
5.8.1	. Comparação entre os Ensaios de Difusão Reversa	111
5.8.2	. Comparação entre os Ensaios de Solubilização e Difusão Reversa	116
5.8.3	. Comparação entre os Ensaios de Difusão Direta	118
5.9.	Análise dos Resultados dos Ensaios de Difusão com o Programa Pollute	119
5.9.1	. Difusão Direta	120
5.9.2	. Difusão Reversa	126
5.10.	Controle do pH e da Condutividade Elétrica da Solução	127

5.10	1. pH	128
5.10.	2. Condutividade Elétrica	_130
6.	CONCLUSÕES	132
6.1.	Considerações sobre as Técnicas Experimentais	132
6.2.	Considerações sobre a Solubilização de Elementos presentes no Solo	132
6.3.	Considerações sobre a Retanção de As, Cd e Pb pelo Solo	134
6.4.	Considerações sobre o Monitoramento do pH e da Condutividade Elétrica	136
6.5.	Considerações Gerais	_137
7.	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	_139
8.	ANEXOS	140
	ANEXO A: Características de moldagem dos corpos-de-prova	141
	ANEXO B: Planilha típica de ensaio de difusão reversa	144
	ANEXO C: Comparação entre centrifugação e prensagem para obtenção	
	da solução intersticial do solo	150
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Ilustração esquemática do espalhamento bi-dimensional de um traçador em uma areia isotrópica sob fluxo uniforme
Figura 2.2 –	Isotermas de Adsorção
Figura 4.1 –	Mapa Geológico da Região de Campinas
Figura 4.2 –	Mapa Pedológico do Centro Experimental do Instituto Agronômico de Campinas
Figura 4.3 –	Local de coleta do solo laterítico
Figura 4.4 –	Ensaio de difusão: (a) Esquema ilustrativo da célula de difusão; (b) Concentrações no ensaio de difusão no instante inicial e em um instante t
Figura 4.5 –	Célula de Difusão
Figura 4.6 –	Extração da solução intersticial dos corpos-de-prova
Figura 4.7 –	Resumo esquemático das etapas executadas no ensaio de difusão reversa com trocas de soluções de partida (quarta série de ensaios)
Figura 5.1 –	Curva Granulométrica
Figura 5.2 –	Ensaio de Compactação na Energia Proctor Normal
Figura 5.3 –	Coeficiente de Permeabilidade Pontual
Figura 5.4 –	Coeficiente de Permeabilidade Médio
Figura 5.5 –	Coeficiente de Permeabilidade Pontual em função do volume percolado para CPL2
Figura 5.6 –	Concentração solubilizada em função do tempo para a segunda série de ensaios de solubilização: Al, Ca, Mg, K, Fe e Pb
Figura 5.7 –	Concentração solubilizada em função do tempo para a segunda série de ensaios de solubilização: Na, Cu, As, Cr e Cd
Figura 5.8 –	Variação do pH em função do tempo para a segunda série de ensaios de solubilização
Figura 5.9 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Al, Ca e Mg
Figura 5.10 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Fe, K e Pb
Figura 5.11 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Na, Cu e As

Figura 5.12 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Cr e Cd	72
Figura 5.13 –	Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1	72
Figura 5.14 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Ca, Mg e K	80
Figura 5.15 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Al, Na e Pb	81
Figura 5.16 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Fe, Cr e Cu	82
Figura 5.17 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Cd e As	83
Figura 5.18 –	Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4	83
Figura 5.19 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1 e pH 4: Al e Na	87
Figura 5.20 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1 e pH 4: Fe e Pb	88
Figura 5.21 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação do volume da solução de partida: Al, Ca e Mg	91
Figura 5.22 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação do volume da solução de partida: K, Pb e Na	92
Figura 5.23 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação do volume da solução de partida: Fe, Cu e As	93
Figura 5.24 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação do volume da solução de partida: Cr e Cd	94
Figura 5.25 –	Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação do volume da solução de partida	94
Figura 5.26 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: Al, Ca e Mg	100
Figura 5.27 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: K, Fe e Na	101
Figura 5.28 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: Cu, Pb e Cr	102
Figura 5.29 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: As e Cd	103

Figura 5.30 –	Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida	103
Figura 5.31 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão direta com soluções de As, Cd, Pb em HNO ₃ pH1	110
Figura 5.32 –	Variação do pH em função do tempo para os ensaios de difusão direta	111
Figura 5.33 –	Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão direta para As, Cd e Pb: simulações como o programa Pollute	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 –	Programa da Primeira Série de Ensaios de Solubilização	39
Tabela 4.2 –	Programa da Segunda Série de Ensaios de Solubilização	39
Tabela 4.3 –	Programa dos Ensaios de Difusão Direta	43
Tabela 4.4 –	Programa dos Ensaios de Difusão Reversa para a Primeira, Segunda e Terceira Séries	46
Tabela 4.5 –	Programa dos Ensaios de Difusão Reversa para a Quarta Série	46
Tabela 5.1 –	Resumo das Características e Propriedades Geotécnicas	49
Tabela 5.2 –	Composição Mineralógica Qualitativa por Difratomentria de Raios-X	51
Tabela 5.3 –	Composição Química Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X.	52
Tabela 5.4 –	Características de Moldagem dos Corpos-de-prova	54
Tabela 5.5 –	Condições de Percolação	54
Tabela 5.6 –	Variação Volumétrica sob Tensão Confinante	55
Tabela 5.7 –	Primeira Série de Ensaios de Solubilização: concentrações nas amostras	60
Tabela 5.8 –	Primeira Série de Ensaios de Solubilização: concentrações solubilizadas	61
Tabela 5.9 –	Segunda Série de Ensaios de Solubilização: concentrações solubilizadas	63
Tabela 5.10 –	Ensaios de Difusão Reversa com pH 1: concentrações nas soluções de partida	73
Tabela 5.11 –	Ensaios de Difusão Reversa com pH 4: concentrações nas soluções de partida	79
Tabela 5.12 –	Ensaios de Difusão Reversa com Variação do Volume da Solução de Partida: concentrações de elementos presentes nas soluções de partida	90
Tabela 5.13 –	Ensaios de Difusão Reversa: variação total do volume de solução no reservatório	90
Tabela 5.14 –	Ensaios de Difusão Reversa com Troca da Solução de Partida: concentrações de elementos presentes nas soluções de partida	99
Tabela 5.15 –	Massa Inicial de Soluto na Solução Intersticial do Solo	108
Tabela 5.16 –	Quantidades Solubilizadas – m _t /m _s (‰): ensaios de difusão	113
Tabela 5.17 –	Quantidades Solubilizadas m _t /m _s (‰): primeira série de ensaios de solubilização	116

$\label{eq:tabela} \textbf{Tabela 5.18} - Quantidade Solubilizada - m_t/m_s \ (\%): segunda série de ensaios de solubilização$	117
Tabela 5.19 – Porcentagem de Soluto Retido no Solo: ensaio de difusão direta	118
Tabela 5.20 – Dados de Entrada para as Análises com o Programa Pollute	121
Tabela 5.21 – Coeficiente de Difusão Aparente obtido em Pesquisas Anteriores	123
Tabela 5.22 – Coeficientes de Difusão e de Distribuição Linear obtidos com o Programa Pollute.	124

LISTA DE SÍMBOLOS

- v Velocidade de Darcy
- n-Porosidade
- u Velocidade média do transporte de soluto por advecção
- D-Coeficiente de difusão
- D* Coeficiente de difusão aparente
- D_o Coeficiente de difusão em solução livre sob diluição infinita a 25°C
- ω Tortuosidade
- S Grau de adsorção
- K_d Coeficiente de distribuição linear
- C Concentração de soluto
- K_f- Coeficiente de distribuição da isoterma de Freundlich
- N Fator de ajuste da isoterma de Freundlich
- α Constante relacionada à energia de adsorção da isoterma de Langmuir
- β Quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida pelo sólido na isoterma de Langmuir
- J Fluxo de massa
- ∆m Variação de massa
- Δt Intervalo de tempo
- A Area
- V Volume
- D_{hl} Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
- D_m Coeficiente de dispersão mecânica
- ρ massa aparente seca do solo
- pa densidade da água
- R_d Fator de retardamento
- JKβ Rochas intrusivas básicas tabulares
- V_v Volume de vazios ou volume de poros

1. INTRODUÇÃO

Os locais de disposição de resíduos devem ser revestidos com camadas impermeabilizantes para proteger o subsolo e o lençol freático contra a poluição proveniente do percolado formado a partir da massa de resíduos. Tais camadas podem ser construídas com solo compactado ("clay liners"), materiais sintéticos (geomembranas e geocompostos argilosos), ou uma combinação de ambos.

Em grande parte do Brasil, as argilas lateríticas são os materiais mais indicados para a construção das camadas impermeabilizantes de locais de disposição de resíduos, devido à sua grande disponibilidade, às propriedades geotécnicas adequadas e à experiência acumulada no uso desses materiais em construção de barragens e aterros.

O projeto dos revestimentos geralmente segue configurações exigidas por normas técnicas ou legislações. Entretanto, é importante considerar a possibilidade de projetar visando a atender critérios de desempenho mais específicos às características locais e às dos resíduos. Para isso, é necessário conhecer o comportamento dos materiais empregados em relação ao transporte e retenção de poluentes.

Nos últimos anos, algumas pesquisas têm sido conduzidas para caracterizar os solos lateríticos quanto à migração e retenção de contaminantes (BOSCOV et al., 1999; LEITE; PARAGUASSU, 1999; PARAGUASSU et al., 2002; HEMSI, 2002; AZEVEDO et al., 2003). Alguns dos comportamentos peculiares observados nos solos lateríticos foram: uma significativa solubilização de certos elementos presentes originalmente no solo, quando a solução em contato com o solo é ácida; forte influência do pH da solução nos mecanismos de difusão e adsorção; retenção de certos metais na camada superior do solo, mesmo em meio muito ácido (BOSCOV et al., 1999). Constata-se que, além dos mecanismos de transporte dos metais através do solo usualmente estudados, podem ocorrer outros também relevantes que dificultam a análise e a interpretação dos resultados dos ensaios geoambientais e a estimativa dos parâmetros necessários para projeto e monitoramento.

A solubilização de elementos presentes originalmente no solo pode ser muito significativa em meio ambiente ácido e, influencia diretamente a retenção de contaminantes devido às interações entre os íons provenientes do percolado e os derivados do solo.

Com o objetivo de apresentar uma contribuição ao entendimento do mecanismo de difusão e solubilização de íons presentes originalmente no solo e que, consequentemente, interferem nos demais mecanismos de transporte de contaminantes, foi programada uma série de ensaios laboratoriais abrangendo ensaios de solubilização, difusão direta e difusão reversa, além de ensaios de caracterização geotécnica, química e mineralógica do solo. O solo estudado foi uma argila laterítica (latossolo roxo) proveniente do Centro Experimental do Instituto Agronômico de Campinas, São Paulo, derivado do intemperismo de um diabásio.

Este estudo se insere em um projeto apoiado pela FAPESP dentro da linha de pesquisa "Transporte de poluentes em solos tropicais" da Escola Politécnica da USP, que estuda o comportamento de solos tropicais em relação ao transporte e retenção de metais e outros poluentes em solução para sua avaliação como revestimento de fundo de aterros de resíduos. Esta linha de pesquisa tem sido desenvolvida em conjunto com o Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP (LEEAA/IQUSP) e o Grupo de Caracterização Química e Isotópica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (GCQI/IPEN).

A investigação experimental, principalmente na programação dos ensaios de difusão reversa, contou também com sugestões do Dr. Charles Duanne Shackelford, da Colorado State University, como consultor do projeto de pesquisa apoiado pela FAPESP.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Mecanismos de Transporte de Contaminantes em Solos

O termo contaminante é utilizado quando são introduzidas espécies químicas no meio ambiente (água, ar, solo) devido à ação antrópica, enquanto o termo poluente é reservado a situações em que as concentrações dessas espécies químicas estão acima das aceitáveis (FREEZE; CHERRY, 1979).

O transporte de contaminantes em solos corresponde ao transporte de espécies químicas através de um meio poroso. Dependendo do tipo de solo e do contaminante, o transporte pode ser conservativo ou não conservativo.

No transporte conservativo ou não reativo a massa total de um dado soluto inicialmente dissolvido na fase líquida do solo não se altera ao longo do tempo; apenas a distribuição espacial do soluto no meio poroso pode sofrer alterações. Os principais mecanismos envolvidos no transporte conservativo de solutos em meios porosos são: advecção, dispersão mecânica, difusão e dispersão hidrodinâmica.

O transporte não conservativo ou reativo é aquele no qual o estado de mobilidade do soluto é alterado ao longo do processo de transporte através do meio poroso, ocorrendo modificação da massa total do soluto na fase móvel. O transporte não conservativo de solutos em meios porosos ocorre devido a processos químicos e/ou biológicos.

2.1.1. Advecção

Advecção é o processo pelo qual solutos são carregados pelo fluxo de água em movimento. A concentração da solução se mantém constante quando não ocorrem

interações entre o meio e a solução; assim, a frente de contaminação coincide com o avanço do fluxo de água.

Pode ser considerada como um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico, onde solutos não reativos são transportados a uma velocidade média u, sendo:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{n}} \tag{1}$$

Onde: v é a velocidade de percolação de Darcy e; n é a porosidade.

2.1.2. Dispersão Mecânica ou Hidráulica

Dispersão mecânica é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, causada pelo fluido em movimento, devido às diferenças de velocidade da água tanto em magnitude como em direção no espaço dos vazios.

As causas das diferenças de velocidades são: 1) o fluido se move mais rapidamente no centro do que nas bordas dos poros; 2) algumas partículas se movem por caminhos de fluxo mais longos e outras por caminhos quase lineares; 3) alguns poros são maiores que outros, portanto o fluido move-se com velocidades diferentes em diferentes poros (FREEZE; CHERRY, 1979; FETTER, 1993).

O espalhamento ocorre de forma mais acentuada na direção do fluxo médio (dispersão longitudinal) e de forma mais tênue na direção perpendicular ao fluxo médio (dispersão transversal). A massa do soluto não se altera, mas a concentração do soluto diminui à medida que o espalhamento se processa envolvendo volumes maiores.

A Figura 2.1 mostra uma ilustração esquemática do espalhamento bi-dimensional de um traçador em uma areia isotrópica sob fluxo uniforme. A Figura 2.1(a) apresenta o espalhamento de um traçador não reativo introduzido de forma contínua. A Figura 2.1(b) ilustra o caso onde o traçador foi introduzido como uma fonte pontual e instantânea.



Figura 2.1 - Ilustração esquemática do espalhamento bi-dimensional de um traçador em uma areia isotrópica sob fluxo uniforme: (a) fonte contínua; (b) fonte pontual (Modificado de FREEZE; CHERRY, 1979).

2.1.3. Difusão

Difusão é o mecanismo de transporte resultante de variações espaciais na concentração da solução, ocorrendo fluxo das regiões de maior para as de menor concentração. Ocorre sempre que há a existência de gradientes de concentração, mesmo sem nenhum movimento hidráulico da solução, cessando apenas quando os gradientes de concentração deixam de existir.

Os máximos valores de difusão ocorrem na água livre em extrema diluição. Nos meios porosos o coeficiente de difusão (D) é sempre menor que em água, já que os caminhos de percolação são tortuosos, e devido à possibilidade de ocorrência de adsorção dos íons ou moléculas de soluto pelas partículas sólidas (FREEZE; CHERRY, 1979; FETTER, 1993; ROWE et al., 1995). O coeficiente de difusão

aparente (D*) é determinado sem considerar a adsorção do soluto pelo solo, podendo ser relacionado ao coeficiente de difusão em solução livre (D_o) pela equação: $D^*=\omega D_o$, onde ω é chamado de tortuosidade, sendo sempre menor que 1. Estudos laboratoriais de difusão em materiais geológicos utilizando íons não adsorventes resultaram em valores de ω variando entre 0,01 e 0,5 (FREEZE; CHERRY, 1979).

2.1.4. Dispersão Hidrodinâmica

Dispersão hidrodinâmica resulta da combinação entre a dispersão mecânica e a difusão. Os dois fenômenos são concorrentes, sendo questionável sua separação segundo alguns autores, pois a dispersão mecânica induz gradientes de concentração que provocam a difusão para tentar equalizar as concentrações (FREEZE; CHERRY, 1979; FETTER, 1993; BOSCOV, 1997).

2.1.5. Processos Químicos e Biológicos

Os processos químicos e biológicos podem alterar a concentração do soluto na fase líquida do meio poroso, devido à transferência do soluto entre as fases do solo ou devido às modificações do próprio soluto. As inúmeras reações químicas e biológicas que podem alterar a massa de soluto na fase líquida do meio poroso podem ser agrupadas em: reações ácido-base, óxi-redução, adsorção-desadsorção, precipitação-solubilização, síntese-degradação microbiana e complexação.

Os contaminantes radioativos podem ser influenciados pelo decaimento radioativo além dos demais processos citados anteriormente (FREEZE; CHERRY, 1979). Alguns compostos orgânicos podem, ainda, sofrer volatização.

Em estudos de problemas geotécnicos, relacionados à disposição de resíduos, a adsorção e a desadsorção têm sido considerados os processos mais relevantes.

2.2. Adsorção

A revisão bibliográfica mostra que não há um consenso na utilização dos termos adsorção e sorção, os quais muitas vezes são usados como sinônimos, enquanto outras vezes referem-se a mecanismos diferentes.

Segundo Fetter (1993), processos de sorção incluem adsorção, sorção química, absorção e troca iônica. O autor recomenda a utilização do termo sorção para indicar o resultado da totalidade dos processos, sem separá-los, já que considera que na prática o aspecto importante é a remoção de soluto da solução, independentemente do processo envolvido.

É comum utilizar o termo adsorção de forma genérica para expressar o conjunto de processos responsáveis pela retenção de solutos no solo, em substituição ao termo sorção.

Neste trabalho, será adotado o termo adsorção no sentido do termo sorção de Fetter (1993), excluindo outros mecanismos de retenção de solutos no solo, tais como, precipitação, complexação, filtração, degradação microbiana e outros.

A adsorção ocorre porque há forças físicas ou químicas que atraem o adsorvato para a superfície do adsorvente. A adsorção física é decorrente de forças eletrostáticas de atração e repulsão segundo a Lei de Coulomb, interações dipolo-dipolo, forças London-van der Waals e pontes de hidrogênio. A adsorção química aproxima-se de uma ligação covalente (ISAAC, 1991 apud BOSCOV, 1997).

Quando cátions são atraídos pela carga negativa da superfície de um argilo-mineral, o processo é denominado troca catiônica. Trocas aniônicas podem ocorrer em regiões com carga positiva na superfície de óxidos de ferro e de alumínio e nas bordas dos argilo-minerais (MITCHELL, 1993). Como resultado do processo de adsorção, os solutos se movem mais lentamente que o fluxo de água que os transporta; este efeito é chamado de retardamento. Biodegradação, decaimento radioativo e precipitação podem diminuir a concentração de soluto na pluma de contaminação mas não necessariamente fazer com que ela se mova mais lentamente (FETTER, 1993).

Desadsorção é a liberação de substâncias previamente adsorvidas e ocorre quando a concentração de uma determinada substância diminui na fase líquida ou quando ocorre a competição com outra substância adsorvida preferencialmente.

A adsorção pode ser determinada experimentalmente por ensaio de equilíbrio em lote ("batch test"), que mede quanto de soluto pode ser adsorvido pelas partículas sólidas. Neste ensaio certa quantidade de solo é colocada em contato com uma solução contendo um contaminante por um período que pode variar de horas até dias. Os resultados do experimento são representados em gráficos chamados de isotermas, que mostram a massa de soluto adsorvida pelas partículas sólidas em função da concentração de soluto na solução ao se atingir o equilíbrio químico. Os principais tipos de isotermas de adsorção são:

2.2.1. Isoterma de Adsorção Linear

$$S = K_d . C$$

Onde: S é o grau de adsorção, representado pela massa de soluto adsorvida por unidade de massa seca de sólido (mg/kg); C é concentração de soluto após atingido o equilíbrio químico (mg/L) e; K_d é o coeficiente de distribuição (L/kg).

Segundo Freezy; Cherry (1979), o coeficiente de distribuição para solutos reativos pode variar de valores próximos a zero até 10^3 mL/g (ou cm³/g).

2.2.2. Isoterma de Adsorção de Freundlich

$$\mathbf{S} = \mathbf{K}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{C}^{\mathrm{N}} \tag{3}$$

Onde: K_f e N são constantes. A curva correspondente à isoterma de Freundlich pode ser linearizada utilizando-se a equação:

$$\log S = \log K_{f} + n \cdot \log C \tag{4}$$

2.2.3. Isoterma de Adsorção de Langmuir

Foi desenvolvida segundo o conceito de que existe um limite máximo de adsorção de soluto pela superfície da partícula e pode ser expressa por:

$$S = \frac{\alpha\beta C}{1+\alpha C}$$
(5)

Onde: α é uma constante relacionada à energia de adsorção (L/mg) e; β é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida pelo sólido (mg/kg).

A Figura 2.2 mostra o aspecto qualitativo das três isotermas.



Figura 2.2 – Isotermas de Adsorção (Modificado: FETTER, 1993).

2.3. Formulação Teórica do Transporte de Contaminantes em Solos

A formulação teórica exposta a seguir refere-se ao transporte de contaminantes em solo saturado, homogêneo e isotrópico, sob regime de fluxo unidimensional, e está apresentada segundo Boscov (1997).

Considerando um domínio de solo, pode-se definir fluxo de massa como uma variação de massa de soluto que atravessa uma certa área transversal ao fluxo em um intervalo de tempo determinado.

$$J = \frac{\Delta m}{A \times \Delta t}$$
(6)

Onde: J é o fluxo de massa; Δm é a variação de massa dentro de um certo domínio de solo no intervalo Δt ; A é a área da seção transversal ao fluxo do domínio de solo e Δt é o intervalo de tempo considerado.

A concentração é definida como a quantidade de massa de soluto pelo volume de poros do solo:

$$C = \frac{\Delta m}{n \times V}$$
(7)

Onde: C é a concentração; n é a porosidade do solo e; V é o volume do domínio considerado.

Aplicando-se a Lei de Conservação de Massa para esse domínio de solo, a variação de concentração do soluto dentro do domínio de solo em um determinado intervalo de tempo equivale à diferença entre o fluxo que entra e o fluxo que sai:

$$-\frac{\partial J}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \mathbf{n}$$
(8)

O fluxo de massa devido exclusivamente à advecção é expresso por:

$$\mathbf{J} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{C} \tag{9}$$

A difusão é regida pela Primeira Lei de Fick, onde a massa em difusão é proporcional ao gradiente de concentração; o coeficiente de proporcionalidade é denominado coeficiente de difusão. A Primeira Lei de Fick, desenvolvida para descrever a difusão em solução, pode ser utilizada para solos. Nos meios porosos os coeficientes de difusão são menores do que na água, devido às colisões das moléculas de soluto com as partículas da matriz sólida, à tortuosidade dos vazios que gera maiores caminhos a serem percorridos e à adsorção. O fluxo de massa devido exclusivamente à difusão é expresso por:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} * \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{z}} \tag{10}$$

Onde: D* é o coeficiente de difusão aparente no solo; z é a direção do fluxo.

A dispersão mecânica é modelada conjuntamente com a difusão, obedecendo à Primeira Lei de Fick. Assim, o fluxo devido exclusivamente à dispersão hidrodinâmica é expresso por:

$$\mathbf{J} = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{hl}} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{z}} \tag{11}$$

Onde: D_{hl} é denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica, sendo expresso por:

$$\mathbf{D}_{\rm hl} = \mathbf{D}^* + \mathbf{D}_{\rm m} \tag{12}$$

Onde: D_m é o coeficiente de dispersão mecânica.

A adsorção, adotando-se isoterma linear, é dada pela equação (2).

Considerando-se todos os mecanismos acima citados, a equação que define o transporte de poluentes em solo saturado, homogêneo e isotrópico, sob regime de fluxo unidimensional, é expressa por:

$$\left(1 + \frac{\rho \cdot K_{d}}{n}\right) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + D_{hl} \cdot \frac{\partial^{2} C}{\partial z^{2}}$$
(13)

Sendo ρ a massa aparente seca do solo. O termo $(1 + \rho K_d/n)$ é denominado fator de retardamento (R_d), de modo que a equação (13) também pode ser expressa por:

$$R_{d} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + D_{hl} \cdot \frac{\partial^{2} C}{\partial z^{2}}$$
(14)

2.4. Solubilização

Solubilização é o processo de dissolução de um dado material ou substância (rocha, mineral, solo, composto químico ou íon) por um solvente (água, soluções ácidas ou básicas).

O termo solubilização é muito utilizado em geoquímica para expressar a decomposição induzida ou natural das rochas e dos minerais. Assim, solubilização seria o processo decorrente da dissolução de substâncias minerais por uma solução.

A solubilização induzida em laboratório por geoquímicos pode ser total ou parcial. As técnicas mais convencionais são: fusão (alcalina, ácida ou oxidante) de amostras com conseqüente solubilização em meio aquoso ou ácido e ataque químico por misturas ácidas (RATTI, 1979).

Esses procedimentos são muito utilizados com o objetivo de auxiliar a prospecção mineral, já que permitem dissolver uma rocha, ou seja, quebrar as ligações químicas dos seus diferentes minerais constituintes, para analisá-la quimicamente por meio de espectrômetros a fim de detectar anomalias.

Outra aplicação importante da solubilização é sua utilização no beneficiamento de minérios. A solubilização é comumente utilizada no processo de extração de metal a partir de um dado minério, como por exemplo, a técnica de solubilização do ouro em soluções de cianeto (cianetação). É, ainda, utilizada para o aproveitamento econômico dos minérios de baixo teor através de um método denominado de lixiviação em pilhas, comumente utilizado para a recuperação de ouro (RATTI, 1994).

Uma aplicação potencial do princípio de solubilização de metais a partir do solo é sua utilização como base de uma técnica de remediação de solos contaminados por metais pesados denominada "soil flushing" (lavagem do solo). Tal método consiste na lavagem do solo contaminado com uma solução ácida para extrair os cátions

previamente adsorvidos ao solo; o solo é removido do seu local de origem, lavado e devolvido ao terreno original.

A solubilização de metais a partir do solo é objeto de estudos, também, por ocasionar problemas de contaminação no meio aquoso. Algumas pesquisas estudam o aumento da concentração de metais no meio aquoso ou no solo ocasionado por chuvas ácidas, pela drenagem ácida relacionada às áreas de rejeitos de mineração e pela adubação com lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto.

Roy; Couillard (1998) aplicaram um lodo proveniente do tratamento de esgoto urbano em uma área de floresta em Quebec, Canadá, com o objetivo de avaliar a qualidade da água extraída do solo após a aplicação do lodo e rever os critérios de regulamentação da aplicação de lodo em meios florestais. No local do experimento ocorre um solo podzólico com capacidade de troca catiônica de 33 cmol/kg e pH igual a 4,3. Foram utilizadas para o experimento seis áreas de 400 m² (20m x 20m) cada; o experimento foi realizado em triplicata, totalizando dezoito áreas. O lodo utilizado no experimento era proveniente do tratamento do esgoto urbano da cidade de Quebec e passou por uma série de processos até ser aplicado sobre o solo das áreas de floresta: densificado para 5% de sólidos totais; desidratado, e seco durante 5 minutos por um gás quente (600-700°C) produzido por um incinerador para 95% de sólidos totais. A composição do lodo foi analisada em laboratório e caracterizada pelo método analítico MENVIQ (1991); as concentrações dos metais no lodo foram menores que os limites exigidos pelo regulamento de Quebec e menores que os limites da USEPA (1993). O lodo foi aplicado manualmente sobre as áreas experimentais na primavera e no outono do primeiro ano do experimento. Na primavera, aplicaram-se 0, 200, 400 e 800 kg de N/ha, tendo sido identificadas como áreas de controle, 200-S, 400-S e 800-S, respectivamente; no outono aplicaram-se 200 e 400 kg de N/ha nas áreas que ainda não tinham sido tratadas na primavera, e foram identificadas como áreas 200-F e 400-F. Foram coletadas amostras da solução intersticial do solo a 30 cm de profundidade através de lisímetros de tensão e analisaram-se as concentrações para Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Zn e Pb.

Os autores detectaram que a concentração do Al na água intersticial do solo aumentou consideravelmente com o tempo e com as doses aplicadas do lodo, ultrapassando a concentração de Al na área de controle (0,5 mg/L); as concentrações máximas de Al observadas foram 8, 35 e 51 mg/L para as áreas 200-S, 400-S e 800-S, respectivamente, e de 7 e 32 mg/L para as áreas 200-F e 400-F. Apenas na área 800-S ocorreu um acréscimo significativo na concentração de Fe na solução do solo (0,08 mg/L) em comparação com a área de controle (0,02 mg/L). Para Mn, Zn e Cd as concentrações encontradas na solução do solo aumentaram com o aumento das doses de lodo aplicado sobre as áreas experimentais. Cu e Pb apresentaram-se imóveis devido à afinidade com a matéria orgânica. Os autores estabeleceram uma ordem de mobilidade relativa para Cd, Zn, Cu e Pb considerando as respectivas concentrações máximas atingidas e comparando-as às concentrações no lodo, sendo: Zn>Cd>Cu>Pb.

Foi observado que menos de 10% da quantidade de Al presente na solução intersticial do solo era proveniente do lodo. A partir deste fato os autores concluíram que o acréscimo da concentração de Al na solução do solo situado abaixo das áreas tratadas com o lodo, provavelmente, seria decorrente da solubilização de alumínio proveniente do próprio solo, já que com a adição de lodo ocorre um aumento nas reações ácidas de forma similar ao que ocorre com as chuvas ácidas que envolvem a liberação de Al para a solução. Cabe ressaltar que durante os experimentos o valor do pH do solo variou dependendo da estação do ano, mas após 16 meses da aplicação do lodo, a acidez da solução do solo aumentou.

Outro problema gravíssimo que envolve a solubilização de metais do solo é a formação de drenagem ácida proveniente de áreas de resíduos de mineração, muitas vezes associada à lixiviação de pilhas de estéril ou resíduos de processo de beneficiamento de mineração. Quando rejeitos que contêm elevadas quantidades de pirita (FeS₂) são depositados próximos à superfície do lençol freático podem ocorrer reações oxidantes que levam à formação de solução ácida. Essa solução ácida, ao mover-se no solo, pode provocar a solubilização de metais, como o alumínio, ou a acidificação de córregos e rios.

Um exemplo das conseqüências desse processo pôde ser observado por Gray (1998) em Avoca, Irlanda, onde se situa uma mineração abandonada de cobre e enxofre. A antiga mina está assentada sobre um depósito de sulfeto. Os principais minerais de importância econômica da região são: calcopirita (CuFeS₂), esfalerita (ZnS), falena (PbS) e pirita (FeS₂). A mina é cortada pelo Rio Avoca, que escoa toda a drenagem ácida gerada no local. A drenagem ácida é um poluente complexo caracterizado em superfície e na água subterrânea por apresentar elevadas concentrações de ferro e sulfato, um valor de pH baixo e elevada concentração de diversas variedades de metais dependendo do tipo de solo ou rocha.

Gray (1998) realizou uma ampla amostragem da drenagem ácida proveniente da mina de Avoca. Foram coletadas amostras representativas em seis pontos ao longo do Rio Avoca, sendo o ponto de controle localizado a montante da mina. Realizaramse análises das concentrações de metais Al, As, Cd, Cu, Fe e Zn, sulfatos, condutividade e pH. A pluma ácida foi responsável pela lixiviação e elevação da concentração de metais nas águas do Rio Avoca, o que causou um decréscimo na qualidade da água e uma significativa deterioração da fauna.

Neste trabalho, o termo solubilização será utilizado para denominar o processo pelo qual cátions metálicos entram em solução quando em contato com um ácido. Tais íons podem ser provenientes tanto da dissolução de minerais presentes no solo, como da sua desadsorção a partir da camada dupla de argilo-minerais.

Distingue-se, assim, do termo lixiviação, que é definida como a remoção das partículas solúveis e/ou coloidais de um solo pela percolação de água, segundo a norma brasileira NBR 10703 (ABNT, 1989), e como a operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação, segundo a norma brasileira NBR 10005 (ABNT, 1987).

Diversos autores citam a importância do pH da solução no processo de solubilização de diferentes espécies químicas e mostram que há grande extração de alumínio e

ferro do solo quando em contato com soluções ácidas (MAY et al., 1979; FAURE, 1991; BOSCOV, 1997; GRAY, 1998; ROY; COUILLARD, 1998; BOSCOV et al., 1999; PASTORE; MIOTO, 2000; BOSCOV, 2001). Espera-se que essa extração seja muito significativa para solos lateríticos, que têm grande quantidade desses dois metais em sua composição.

2.5. Solos Tropicais

Solos tropicais são aqueles que apresentam peculiaridades de propriedades e de comportamento, em decorrência da atuação de processos geológicos e/ou pedológicos típicos das regiões tropicais úmidas. Segundo uma conceituação tecnológica, para que um solo seja considerado tropical não basta que tenha sido formado sob o clima tropical, mas que apresente características geotécnicas peculiares que os distinguem dos solos não tropicais.

Geralmente, os solos são identificados e classificados através de suas propriedades índices (granulometria e limites de Atterberg), que nem sempre determinam claramente o comportamento geotécnico de solos em condições ambientais tropicais, já que foram desenvolvidos para solos sob clima temperado (NOGAMI; VILLIBOR, 1995; GODOY; BERNUCCI, 2000; PASTORE; FONTES, 1998).

Os solos tropicais podem ser divididos em dois grandes grupos: os solos lateríticos e os solos saprolíticos (NOGAMI; VILLIBOR, 1995). Neste trabalho serão abordados apenas os solos lateríticos.

Solos lateríticos são aqueles que passaram por processo pedogenético intenso denominado laterização. A laterização é um processo característico de regiões de clima tropical, sendo caracterizado por: um rápido intemperismo químico da rocha (hidrólise), o que a empobrece em sílica; intensa lixiviação de bases e cátions e, portanto, acumulação de minerais mais estáveis como os óxidos de ferro e alumínio;

além da formação de argilo-minerais principalmente do grupo da caulinita (PASTORE; FONTES, 1998; NOGAMI; VILLIBOR, 1995; SALOMÃO, 1998).

Pela classificação pedogenética os solos lateríticos são denominados Latossolos, cujas principais características são: avançado estágio de intemperização; presença de minerais primários altamente resistentes e de minerais secundários que já sofreram intenso intemperismo químico; baixa capacidade de troca catiônica; pequena diferenciação de horizontes, ou seja, o solo é muito homogêneo; grandes espessuras; elevada porosidade aparente; elevada permeabilidade em estado natural; presença de micro-agregados (torrões) em abundância; grande variedade granulométrica; elevada estabilidade química; resistência à compressão e ao cisalhamento elevada quando compactado etc. (NOGAMI; VILLIBOR, 1995; EMBRAPA, 1999; OLIVEIRA et al., 1992; PASTORE; FONTES, 1998; OLIVEIRA, 1999).

Os solos lateríticos estão presentes em quase todo o território do Brasil, constituindo o grupo de solos mais extenso do Estado de São Paulo (presente principalmente na Bacia Sedimentar do Paraná), correspondendo a cerca de 52% da área do Estado (EMBRAPA, 1999; BERNUCCI, 1995 apud BOSCOV, 2001).

A importância dos solos lateríticos não se deve apenas à sua vasta ocorrência no território nacional, mas também às suas peculiaridades, que justificam o sucesso de utilização como matéria-prima para a construção viária na constituição de estruturas de pavimentos de baixo custo, além de sua aplicação em aterros, camadas de proteção de taludes, recuperação de áreas degradadas, camadas de proteção de bacias de decantação, "clay liners" e barragens de terra, como por exemplo, Itaparica, Três Irmãos, Juquiá e Itaipu (BOSCOV, 2001; EMBRAPA, 1999; NOGAMI; VILLIBOR, 1995; GODOY; BERNUCCI, 2000).

Segundo Godoy; Bernucci (2000), só no Estado de São Paulo foram construídos mais de 8.000 km de estradas para baixo volume de tráfego e mais de 10.000.000 m² de pavimentos urbanos utilizando solos lateríticos como camadas de estrutura de pavimentos.
Segundo Oliveira (1999), "a baixa atividade das argilas dos Latossolos confere-lhes diminuta expansibilidade e contratibilidade, qualificando os de textura argilosa como excelente matéria para piso de estradas. Por serem solos fáceis de serem escavados e ainda bastante profundos e porosos, são bastante apropriados para cemitérios e aterros sanitários".

Assim, fica clara sua importância no território nacional e em países de clima tropical, já que é a alternativa mais natural para a construção de camadas de solo compactado de baixa permeabilidade a serem utilizados como camada impermeabilizante ("clay liners") de aterros de resíduos. Faltam ainda conhecimentos sobre o comportamento desses solos quanto ao transporte e retenção de poluentes, mas nos últimos anos diversas pesquisas e aplicações têm sido realizadas.

3. ESTUDOS LABORATORIAIS SOBRE MIGRAÇÃO DE CONTAMINANTES EM SOLOS BRASILEIROS

Como o estudo realizado neste trabalho da solubilização de minerais do solo quando em contato com soluções ácidas baseou-se em ensaios tipo "batch test" adaptados e ensaios de difusão reversa, procurou-se obter na literatura referências sobre ensaios para determinação de parâmetros de transporte de contaminantes em solos brasileiros, preferencialmente de difusão e adsorção tipo "batch test", além de ensaios de difusão reversa.

Barone et al. (1992) realizaram ensaios laboratoriais para estimar o coeficiente de difusão do cloreto e o fator de tortuosidade para um argilito obtido próximo à cidade de Oklahoma, Estados Unidos, por meio de difusão reversa. Cinco ensaios de difusão foram realizados colocando-se água destilada diretamente sobre amostras indeformadas do argilito, cuja solução intersticial contém elevadas concentrações de cloreto. As amostras foram coletadas em profundidades entre 43,0 e 95,8 m abaixo da superfície do terreno. A umidade das amostras variou entre 9% e 12%; o peso específico dos grãos, entre 2,09 e 2,17 g/cm³; o grau de saturação, entre 91% e 100%; e a porosidade, entre 0,22 e 0,26. Para determinar a concentração de Cl⁻ e de outras espécies químicas (Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, SO₄⁻⁻) presentes na solução intersticial do argilito no estado natural ("background"), utilizaram-se duas porções, do topo e da base de cada amostra indeformada, totalizando 8 g de massa seca de argilito. Esse material foi pulverizado e lavado em 50 mL de água destilada; a mistura foi agitada por 15 minutos e centrifugada a 2500 rpm por 30 minutos; e o sobrenadante foi analisado por cromatografía. A concentração de cada espécie no sobrenadante foi convertida em concentração na solução intersticial pela relação cVp_a/mw, onde c é a concentração no sobrenadante, V o volume do sobrenadante, m a massa seca usada na lavagem, w a umidade prévia e ρ_a a densidade da água a 22°C. A duração dos ensaios de difusão variou entre 31 e 34 dias. Ao final de cada ensaio cada amostra foi dividida em seis fatias. Determinou-se a umidade de cada fatia. A concentração de Cl⁻ em cada fatia foi determinada a partir da lavagem com água

destilada do pó resultante da secagem em estufa, calculando-se a concentração na solução intersticial pela relação citada anteriormente. Os íons Cl⁻ e outras espécies químicas que ocorrem naturalmente no argilito migraram por difusão para o interior do reservatório. A partir dos perfís de concentrações do Cl⁻ obtiveram-se os coeficientes de difusão do cloreto para as cinco amostras ensaiadas utilizando-se o programa Pollute. O coeficiente de difusão do cloreto variou entre 1,5 e 2,0x10⁻⁶ cm²/s, o que corresponde a uma variação da tortuosidade de 0,15 e 0,20.

Na literatura esta foi a única pesquisa encontrada que estudou o mecanismo de difusão reversa de forma semelhante à abordada neste trabalho. Por outro lado, alguns trabalhos sobre migração de contaminantes em solos brasileiros têm sido desenvolvidos, onde a difusão direta é estudada especificamente ou considerada dentro da dispersão hidrodinâmica.

Zuquette et al. (1995) estudaram os solos arenosos residuais derivados dos sedimentos da Formação Botucatu com o objetivo de avaliar o comportamento frente a soluções enriquecidas com Na⁺, K⁺ e Cu⁺, assim como as variações que podem ocorrer em termos do valor de pH e do coeficiente de permeabilidade. O material utilizado apresenta 74-79% de areia, 6-7% de silte e 14-18% de argila; índice de vazios variando entre 0,61 e 0,83; capacidade de troca catiônica, entre1,5-2,4 meg/100g de solo; e peso específico seco, entre 1,44-1,72 g/cm³. Foram realizados ensaios de coluna para obter as curvas de chegada ou de eluição ("breakthrough curve") e os coeficientes de dispersão hidrodinâmica utilizando-se soluções de KCl, NaCl e CuCl₂.2H₂O com valores de pH de 6,2, 6,3 e 4,8, respectivamente. Os ensaios foram executados até que a concentração final das soluções percolantes se igualasse à concentração inicial, caracterizando uma fonte contínua de contaminação. Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica obtidos para Cl⁻ para as soluções de KCl, NaCl e CuCl₂.2H₂O foram, respectivamente, 9,2x10⁻⁶ m²/s, 9,2x10⁻⁶ m²/s e 3,8x10⁻⁶ m^2/s ; os números de Peclet foram, respectivamente, 6,9, 6,9 e 13,6. A partir desses resultados os autores concluíram que o transporte destas espécies químicas no solo estudado ocorre predominantemente por advecção e dispersão. O fator de retardamento para Cl⁻ e Na⁺ aproxima-se de 1; para Cu⁺⁺ e K⁺ apresenta valores de 15,5 e 6,5, respectivamente. Os autores concluem que a percolação das soluções provocou pequenas variações nos valores de pH das soluções de NaCl e KCl e maiores na solução de CuCl₂.2H₂O; os valores de condutividade hidráulica sofreram variações muito pequenas; os valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal obtidos considerando o traçador Cl⁻ foram compatíveis com as características dos materiais; os valores de fator de retardamento para Na⁺ foram compatíveis com o esperado para a concentração estudada, enquanto que para K⁺ e Cu⁺⁺ foram superiores aos encontrados em pesquisas referentes a materiais semelhantes.

Em 1996 a Prefeitura do Rio de Janeiro dragou a Lagoa de Caramorim e a Lagoa da Tijuca, cujos sedimentos estavam contaminados com metais pesados, sendo estes depositados em duas áreas: uma área com solos arenosos finos com baixo teor de matéria orgânica, e a outra alagadiça com solos turfosos e siltosos orgânicos; mais tarde esses sedimentos foram removidos e levados a uma disposição final. Paula et al. (1999) realizaram ensaios de caracterização geotécnica e físico-química, de equilíbrio em lote ("batch tests") e de difusão com amostras coletadas antes da deposição dos sedimentos contaminados, após sua deposição e após a sua remoção para o local definitivo de disposição. Nos ensaios de equilíbrio em lote, a proporção solo:solução utilizada foi de 1:10, concentração de 2,5 a 2000 mg/L e agitação de 20 a 24 h. Pesquisou-se também o tempo de equilíbrio das reações de adsorção, variando o tempo de agitação de 1/2 h a 48 h. Observou-se que as reações de sorção não se estabilizaram após 48 h de contato entre solo e solução, o que sugere que a retenção de metais pesados pelo solo pode estar relacionada à complexação pela matéria orgânica, um processo lento em comparação ao processo de adsorção. A partir desses ensaios constatou-se uma capacidade máxima de retenção de Zn em torno de 1,4 mg/g e que os resultados de sorção seguiram o modelo proposto por Langmuir, que exibe um patamar de concentração máxima a qual o solo é capaz de reter. Os autores concluíram que a sorção dos metais está relacionada, provavelmente, aos ácidos húmicos e hidróxidos de Fe e Mn, já que o solo estudado tem baixa porcentagem de finos, e que há uma tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração de equilíbrio. Foram realizados ensaios de

difusão com uma solução com concentração de 200 mg/L de nitrato de zinco. Após 9 dias de ensaio a solução do reservatório foi retirada, o solo foi fatiado em três seções e obteve-se a solução intersticial do solo por meio de diluição em água destilada e posterior centrifugação a 4000 rpm por 15 minutos. Os autores consideram que os ajustes de curvas realizados com o programa Pollute são mais confiáveis quando analisados a partir dos dados da solução intersticial. Assim, determinou-se o coeficiente de distribuição (K_d) por ajuste dos perfis de concentração de Zn na solução intersticial dos corpos-de-prova no final do ensaio, considerando o coeficiente de difusão efetivo do Zn (D= $3,5x10^{-6}$ cm²/s) obtido em trabalho anterior. O coeficiente de distribuição de Zn na amostra de solo coletada após a disposição e remoção dos sedimentos dragados (2,5 cm³/g) foi inferior ao da amostra de solo coletada antes da disposição e remoção dos sedimentos dragados $(5,7 \text{ cm}^3/\text{g})$, o que, segundo os autores, pode estar relacionado a menor porcentagem de finos e matéria orgânica contida na amostra de solo coletada após a disposição e remoção dos sedimentos dragados. Os coeficientes de distribuição (K_d) determinados por ensaios de equilíbrio em lote e por ensaios de difusão apresentaram-se iguais, indicando uma boa aproximação nos resultados dos dois ensaios.

Barbosa et al. (1995) estudaram o comportamento de uma argila organo-salina natural como barreira de contaminação subterrânea depositada sob o Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho localizado próximo a Baía de Guanabara-RJ. São apresentadas as caracterizações mineralógica (difração de raios-X), físicoquímica (determinação de cátions adsorvidos, CTC, superfície específica do solo) e geotécnica do solo (teor de umidade natural, limites de Atterberg, densidade dos grãos, teor de matéria orgânica, análise granulométrica por sedimentação), além da composição química da solução intersticial. Realizaram-se três ensaios de difusão com amostras indeformadas da argila organo-salina: dois usando como solução água destilada deionizada, e o terceiro com o chorume do Aterro de Gramacho previamente esterilizado para evitar contaminação biológica. Foram feitas análises de pH, salinidade, Cl⁻, SO₄⁻⁻, Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺. Para os ensaios com água destilada e deionizada foram apresentados os resultados de Na⁺⁺ e Ca⁺⁺ e as curvas ajustadas pelo programa Pollute com os respectivos coeficientes de difusão aparente (D*_{Na}=

0,40 cm²/dia, $D^*_{Ca} = 0.85$ cm²/dia). Para o ensaio com o chorume estéril foram apresentados os coeficientes de difusão aparente para Na^{++} (D*= 0.30 cm²/dia), já que para K^+ e Ca⁺⁺ não foi possível ajustar uma curva analítica sem considerar o efeito de adsorção/desadsorção. Realizaram-se, ainda, quatro ensaios de permeabilidade em que o efluente foi coletado e analisado periodicamente, chamados de ensaios de compatibilidade. Em dois dos ensaios determinou-se a condutividade hidráulica do solo, e nos outros dois ensaios foi analisada a compatibilidade entre a argila organo-salina e o chorume estéril. Em um dos ensaios de compatibilidade foi utilizado o chorume como fluido percolante, e no outro o solo foi lixiviado por água doce antes de iniciar a percolação do chorume. Os autores concluem que devido às concentrações mais elevadas de sais inorgânicos na argila organo-salina do que no chorume, ocorreram fluxos químicos nos dois sentidos entre o aterro e o solo de fundação; a argila de Gramacho, na sua condição natural de elevada salinidade, tende a desadsorver $Na^+ e Mg^{++}$ para adsorver $Ca^{++} e K^+$ quando em contato com chorume; após a lixiviação do solo com água doce ocorre a adsorção de Na⁺ e K⁺ e desadsorção de Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺.

Ritter et al. (1999), continuando os estudos de Barbosa (1994) e Barbosa et al. (1995), realizaram ensaios de difusão e equilíbrio em lote com o objetivo de estudar a influência da salinidade no processo de transporte de poluentes. Nesta pesquisa não se utilizou o solo do Aterro de Gramacho, optando-se por fabricar um solo argiloso contendo 80% (em peso seco) de caulim e 20% de bentonita. Foram preparadas amostras salinas com uma solução de NaCl na concentração de 30 g/L e não salinas com água destilada. As amostras salinas e não salinas foram adensadas a pressões de 6 e 100 kPa, respectivamente, para se obter índice de vazios semelhantes. As soluções estudadas foram monossoluções e soluções múltiplas de NaCl, KCl e NH₄Cl, e o chorume do Aterro Sanitário de Gramacho. Para a análise dos dados utilizou-se o programa Pollute. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que: o Na⁺ apresentou um comportamento não reativo para ambos os solos, ocorrendo um fluxo difusivo inverso para o solo salino, ou seja, do solo para o reservatório devido à alta concentração inicial de NaCl no solo; os coeficientes de difusão obtidos para o Cl⁻ e Na⁺ não foram influenciados pela salinidade da amostra;

o coeficiente de difusão para o K^+ não sofreu influência da salinidade para as monossoluções, mas aumentou com a salinidade para as soluções múltiplas; o coeficiente de difusão para o NH_4^+ não sofreu influência da salinidade para as soluções múltiplas, mas aumentou com a salinidade para as monossoluções; possivelmente a competição entre íons explica a menor sorção nos ensaios com soluções múltiplas.

Leite; Paraguassu (1999) estudaram a retenção e o transporte difusivo do potássio a partir de dados obtidos de "batch tests" e ensaios de coluna realizados por Leite (1997) e Leite et al. (1997, 1998). Os materiais estudados foram três misturas de solos das formações Serra Geral e Botucatu provenientes das proximidades da cidade de Ribeirão Preto-SP. As misturas foram realizadas com diferentes proporções entre os solos da Formação Botucatu (B) e Serra Geral (SG): M1 (5%SG, 95%B); M2 (10%SG, 90%); M3 (15%SG, 85%B). Os parâmetros de adsorção foram obtidos para as isotermas de Freundlich e Langmuir a partir dos "batch tests". Os coeficientes de difusão foram obtidos por meio do programa Pollute. Na simulação foi considerada a existência de um reservatório de saturação abaixo do corpo-de-prova; no programa Pollute essa simulação foi possível considerando-se um aqüífero de porosidade igual a 1 como condição de contorno da base. As curvas teóricas foram ajustadas aos dados difusivos de 60 dias, embora o tempo médio de ensaio tenha sido de 100 dias. Os valores de coeficiente de difusão obtidos foram $3,8x10^{-10}$ m²/s, $6,9x10^{-10}$ m²/s e 5,8x10⁻¹⁰ m²/s; os valores de fator de retardamento obtidos foram 9,2, 10,5 e 9,7, respectivamente para M1, M2 e M3. Os autores concluem que a isoterma de Freundlich foi a que melhor descreveu a sorção das misturas de solos; que a utilização dos parâmetros de Freundlich na modelagem das colunas de difusão revelou curvas praticamente iguais às obtidas com o uso do modelo linear; que os valores de R_d obtidos da modelagem linear mostraram significativa capacidade de retenção de potássio; que a adição de solo proveniente da Formação Serra Geral melhorou a capacidade de retenção do solo proveniente da Formação Botucatu; que a redução do tempo de ensaio de 100 para 60 dias possibilitou melhores ajustes das curvas teóricas aos dados experimentais; e que as novas curvas produziram valores um pouco menores e mais confiáveis de coeficiente de difusão para o potássio. Uma

desvantagem desse procedimento foi que os dados relativos ao perfil de contaminação do solo foram descartados, eliminando uma importante fonte de informação sobre a difusão.

Boscov et al. (1999) estudaram o mecanismo de difusão para doze metais em uma argila laterítica (Latossolo Vermelho Escuro) compactada, utilizando soluções monoelementares com concentração de 100 mg/L e pH 1 e 4. Foram monitorados os elementos: Al, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ag e Se. A partir dos resultados, foram observadas grande influência do valor de pH nos mecanismos de difusão e adsorção, uma inesperada retenção de metais nas camadas superiores do solo e a ocorrência de lixiviação ou solubilização desses metais a partir dos minerais do solo quando em contato com soluções ácidas. Os autores sugerem que esse fluxo de íons do corpo-de-prova para o reservatório possivelmente influi no mecanismo de adsorção e difusão do solo. Os autores concluem que além da difusão e da adsorção, outros mecanismos estão envolvidos no transporte de poluentes como a precipitação, a complexação e a solubilização.

A ocorrência de precipitação já havia sido sugerida por Shackelford; Daniel (1991), quando mediram os coeficientes de difusão efetiva para três ânions (Br⁻, Cl⁻ e Γ) e três cátions (Cd²⁺, K⁺ e Zn²⁺) contidos em um chorume sintético, utilizando dois solos argilosos compactados (caulinita e argila Lufkin). Nesse trabalho, os valores de coeficiente de difusão efetiva apresentaram-se dentro de uma faixa de valores bastante estreita, variando de 4,0x10⁻¹⁰ m²/s e 2,0x10⁻⁹ m²/s; além disso, os valores determinados a partir da concentração do reservatório apresentaram-se tipicamente maiores que os obtidos a partir dos perfís de concentração no solo. Os autores recomendam considerável cuidado para medir o coeficiente de difusão efetivo de substâncias inorgânicas em solos argilosos compactados, devido a problemas ocorridos na pesquisa: em alguns ensaios o volume de água intersticial retirada das camadas do corpo-de-prova não foi suficiente para as análises químicas, e também possivelmente ocorreu problema de precipitação de metais da solução do reservatório. Foram também avaliados os efeitos do teor de umidade de moldagem e do método de compactação nos valores do coeficiente de difusão. Os autores concluem que, para as condições de ensaio e para os solos estudados, o teor de umidade de moldagem e o método de compactação tiveram uma pequena influência no coeficiente de difusão efetivo para o cloreto.

Carvalho et al. (1999), por outro lado, apresentam técnicas para obter o coeficiente de difusão em solos saturados e não saturados, recomendando uma caracterização adequada da dependência do coeficiente de difusão com o teor de umidade, supondo que a quantidade de soluto que transporá uma barreira por difusão é fortemente influenciada pelo grau de saturação do solo e pelo grau de tortuosidade do mesmo. A partir de uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos e equações de transporte de poluentes, afirmam que modelos matemáticos (analíticos e numéricos) que utilizam a equação advectiva-dispersiva são ferramentas limitadas, pela necessidade de se estimar parâmetros como o coeficiente de difusão. Além das dificuldades quanto à metodologia do ensaio de difusão (principalmente no caso de solos não saturados), não é claro como ocorre o fenômeno difusivo pelo solo (CHEUNG, 1989). O ideal, segundo os autores, seria medir o coeficiente de difusão nas condições de contorno e de umidade mais próximas possíveis das condições do problema estudado.

Paraguassu et al. (2002) estudaram o comportamento dos solos da Formação Botucatu (arenoso) e Serra Geral (argiloso) visando o emprego de uma mistura desses dois solos como "liner". Foram realizados ensaios de coluna, titulação pontenciométrica e de capacidade de tamponamento com os dois solos e com a mistura dos mesmos na proporção 75% de material arenoso e 25% de material argiloso. Foram ensaiadas 6 colunas, 5 com diferentes concentrações de KCl e CuCl₂.2H₂O e uma em branco (apenas com água deionizada). Os ensaios de titulação potenciométrica (determinação do ponto de carga zero – pH_o) e de capacidade de tamponamento (capacidade do solo para interagir com o contaminante iônico a partir de mudanças de pH) permitiram caracterizar e quantificar as cargas superficiais variáveis presentes dos solos da Formação Serra Geral, Botucatu e da mistura, assim como determinar em que condições de pH as retenções são mais favoráveis. Os valores de pH_o para os solos das formações Serra Geral, Botucatu e mistura obtidos foram, respectivamente, 7,0, 5,1 e 6,6. Os valores de R_d foram calculados utilizandose o método tradicional ($R_d \approx C/Co = 0,5$) e o método de massa acumulada proposto por Shackelford (1995). Para K⁺ o valor de R_d variou entre 5 e 11 e K_d entre 0,73 e 1,34. Para Cu⁺⁺ o valor de R_d variou entre 6 e 30; K_d entre 1,74 e 4,46. Para Cl⁻ o valor de R_d variou entre 5 e 14; K_d entre 0,73 e 1,80. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que: a capacidade de tamponamento tende a sofrer incremento mais significativo para soluções ácidas que para soluções básicas; as melhores condições de atenuação para todos os solos foram alcançadas em soluções com valores de pH>8 e pH< 5; o fato do fator de retardamento do Cl⁻ ser muito elevado para um traçador inorgânico (Rd \approx 1) está relacionado ao predomínio de cargas positivas na mistura; para os íons estudados ocorre uma tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração total; a elevada quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e de caulinita no solo foram os responsáveis pela capacidade sorciva mais elevada do que a esperada, teoricamente, para estes materiais.

Hemsi et al. (2002) também determinaram o ponto de carga nula de uma argila laterítica residual de Campinas e de uma caulinita industrial por meio de titulação potenciométrica. Foram ensaiadas diferentes razões solo:solução, além de se verificar a influência de remoção de raízes e do tipo de secagem (ao ar ou em estufa). O pH do solo e da caulinita, determinados em água e em soluções de NaCl 0,005M, 0,05M e 0,5M, resultaram em 4,7-5,6 e 7,1-7,8, respectivamente. Os autores concluem que os efeitos de diferentes razões solo:solução, remoção de raízes e tipo de secagem tiveram pequeno efeito no valor determinado do ponto de carga nula do solo, o qual apresentou valores entre 4,0-4,5 unidades de pH para todas as situações testadas. A caulinita apresentou ponto de carga nula entre 5,0-5,2 unidades de pH.

Azevedo et al. (2003) realizaram ensaios de coluna e equilíbrio em lote para determinar o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e o fator de retardamento de Zn, Mn e Cd em um solo residual compactado a ser usado como camada de impermeabilização da base do Aterro Sanitário do Município de Visconde do Rio Branco – MG. Foi utilizada uma solução contaminante composta por nitrato de Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr em diferentes concentrações e com pH igual a 5. Foram utilizados nos ensaios quatro corpos-de-prova com 5 cm de diâmetro e 10 cm de

altura, compactados com energia de Proctor Normal. O grau de compactação dos corpos-de-prova variou entre 94,5 e 95, e o grau de saturação entre 79,9 % e 80,7%. Durante os ensaios de coluna ocorreram alterações nos valores de pH, provavelmente associadas ao carreamento de bases presentes na solução do solo que ocasionaram o aumento no valor do pH; ao final do ensaio verificou-se uma tendência do pH decrescer e estabilizar-se. A condutividade elétrica nos efluentes tendeu ao valor da condutividade elétrica na solução afluente. A condutividade hidráulica, inicialmente, aumentou bruscamente e em seguida ocorreu um decréscimo até aproximadamente o valor inicial. Os autores sugerem que as alterações na permeabilidade podem estar relacionadas a alterações causadas no solo decorrentes da percolação da solução contaminante. Os valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica e do fator de retardamento para Zn, Mn e Cd foram determinados utilizando o método tradicional e o método da massa acumulada proposta por Shackelford (1995). A partir dos resultados dos ensaios verificou-se: uma maior mobilidade do Mn, seguida do Zn e do Cd; um maior coeficiente de dispersão hidrodinâmico para o Cd, seguido do Zn e do Mn; uma possível dessorção de Mn e Zn, decorrente da competição entre os metais presentes na solução; valores de fator de retardamento elevados quando comparados a outros trabalhos; grande semelhança entre os valores de fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtidos pelo método tradicional e pelo método da massa acumulada. A proporção de solo:solução utilizada foi 1:4 (10 g de solo seco e 40 mL de solução). Foram utilizadas soluções mono-espécies de Mn, Zn e Cd. A partir dos resultados verificou-se: que para os três metais estudados, a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich; uma tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração de soluto; a sequência de mobilidade obtida com os ensaios de equilíbrio em lote foi a mesma obtida dos ensaios de coluna (Mn > Zn > Cd); no ensaio de equilíbrio em lote não houve competição entre os metais, tal como ocorreu no ensaio de coluna, o que pode explicar os maiores valores de fator de retardamento - Rd calculados a partir dos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote para as mesmas concentrações dos metais utilizadas no ensaio de coluna.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Seleção e Coleta dos Solos Utilizados na Pesquisa

A pesquisa compreende o estudo de uma argila laterítica bem evoluída derivada de rocha básica, representativa de um grupo de solos tropicais de significativa ocorrência no território nacional.

A escolha e coleta do solo foram realizadas sob orientação do geólogo Dr. Hélder de Godoy, atendendo aos seguintes requisitos:

- O solo é típico de seu grupo.
- A jazida é próxima da Cidade de São Paulo, de fácil acesso, e apresenta grande disponibilidade de material.

O solo residual escolhido foi coletado no Centro Experimental do Instituto Agronômico de Campinas (Figuras 4.1 e 4.2), em uma área localizada na Quadrícula de Campinas (OLIVEIRA et al., 1979), ao norte do Bairro Barão Geraldo (latitude entre 22–23°S e longitude entre 47-48°O), pertencente ao Município de Campinas.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, o Mapa Geológico da Região de Campinas e o Mapa Pedológico do Centro Experimental do Instituto Agronômico de Campinas, com destaque para o local de coleta do solo.

Foram coletadas amostras deformadas de solo através da escavação do terreno natural após a retirada da camada superficial com vegetação (horizonte A). Após a coleta, as amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas ao Laboratório de Mecânica dos Solos da Escola Politécnica da USP (LMS/EPUSP), onde foram secas ao ar e à sombra, homogeneizadas e armazenadas em recipientes plásticos tampados.

A Figura 4.3 mostra o ponto de coleta das amostras de solo.



Figura 4.1 – Mapa Geológico da Região de Campinas (Modificado de IPT, 1981).



Figura 4.2 – Mapa Pedológico do Centro Experimental do Instituto Agronômico de Campinas (Modificado de OLIVEIRA et al., 1979)

O Município de Campinas localiza-se na borda da Bacia Sedimentar do Paraná, no limite entre o Planalto Atlântico, composto localmente pelas rochas do Embasamento Cristalino do Complexo Amparo, e a Depressão Periférica.

O Centro Experimental está situado a noroeste do centro urbano de Campinas, onde afloram rochas intrusivas básicas tabulares (JKβ da Figura 4.1) constituindo diques e sills de diabásio.

O solo proveniente da decomposição dessas rochas classifica-se como Lre-1 – Latossolo Roxo Eutrófico com textura muito argilosa, pertencente à Unidade Ribeirão Preto e originado a partir do intemperismo de diabásio, segundo Oliveira et al. (1979); como LV-4 - Latossolo Vermelho segundo o Sistema de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999); e como Oxisoil no sistema norte-americano Soil Taxonomy. A classe Latossolos Vermelhos (LV) da última edição da EMBRAPA (1999) compreende as antigas classes Latossolos Roxos e Latossolos Vermelho-Escuros.

A descrição associada a essas categorias de solo é a de que consistem em solos argilosos ricos em óxidos de ferro e alumínio, altamente laterizados, apresentando concreções endurecidas quando secos.

O solo selecionado foi formado sob as condições de clima tropical da região (precipitação média anual de 1400 mm/ano e temperatura média de 21°C).

A topografia da região de coleta apresenta ondulações suaves e altitudes pouco elevadas (aproximadamente 600 m acima do nível do mar), sendo a terra cultivada com culturas de cana-de-açúcar, café, milho e feijão.



(a)



(b)

Figura 4.3 – Local de coleta do solo laterítico: (a) vista geral da área; (b) vista do ponto de coleta.

4.2. Caracterização e Propriedades Geotécnicas

As amostras para ensaios de caracterização e compactação foram preparadas segundo o procedimento recomendado pela ABNT-NBR 6457/1986, com secagem prévia.

Os ensaios de análise granulométrica, limites de consistência, peso específico dos grãos e compactação foram realizados segundo os métodos indicados nas normas ABNT-NBR 7181/1984, ABNT-NBR 6459/1984, ABNT-NBR 7180/1984, ABNT-NBR 6508/1984 e ABNT-NBR 7182/1984, respectivamente.

A classificação dos solos pelo método MCT foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Pavimentação do Departamento de Engenharia de Transportes da EPUSP, segundo as normas DNER-ME 256/1994, DNER-ME 258/1994 e DNER-CLA 259/1994.

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada por queima a 440°C, segundo a norma ABNT-NBR 13600/1996.

4.3. Análises Químicas

4.3.1. Fluorescência de Raios-X

A análise química do solo foi realizada por meio do ensaio de fluorescência de raios-X no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Departamento de Engenharia Mineral da EPUSP.

Para a preparação das amostras, inicialmente 50 g de material passado na peneira nº 40 (0,42 mm) foram secos em estufa a 105°C/110°C. A seguir esse material foi moído com moinho de bolas. Uma massa de 10 g do material moído foi prensada em forma de pastilha com uma prensa mecânica. Após o ensaio de fluorescência de raios-X, a massa de solo foi submetida a um ensaio de perda ao fogo a 1050°C.

4.3.2. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido

As concentrações de elementos presentes nas amostras líquidas provenientes dos ensaios de difusão reversa, difusão direta e ensaios de solubilização foram determinadas por espectrometria de emissão atômica. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP (LEEAA-IQ-USP).

4.4. Análise Mineralógica

A determinação da composição mineralógica do solo foi realizada por ensaio de difratometria de raios-X no Laboratório de Caracterização Mineralógica do Departamento de Engenharia Mineral da EPUSP. A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880.

Para a preparação das amostras, 50 g de material passado na peneira nº40 (0,42 mm) foram secos em estufa a 105° C/ 110° C. A seguir esse material foi moído em almofariz de ágata, sem controle de granulometria, até o pó grudar no fundo da ágata. Com aproximadamente 2g do material moído foi montada uma pastilha prensada manualmente em um anel contra o fundo de aço do porta-anel.

A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data (Sets 1-45).

4.5. Ensaios de Permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade foram do tipo carga constante e parede flexível executados em câmara triaxial. Todos os ensaios foram realizados em ambiente com temperatura controlada, empregando-se água destilada como líquido de percolação.

Os corpos-de-prova foram compactados na umidade ótima e densidade seca máxima no cilindro de Proctor utilizando-se Energia Normal; a seguir, foram extrudados do cilindro e moldados por desbaste com um torno manual até se obter um corpo-de-prova com forma cilíndrica e dimensões de 9,00 cm de altura por 3,57 cm de diâmetro.

Os ensaios de permeabilidade executados consistiram na aplicação de um gradiente hidráulico nas extremidades do corpo-de-prova cilíndrico submetido a uma pressão confinante de água. O corpo-de-prova foi revestido por uma membrana de borracha impermeável para não haver contato com a água utilizada para o confinamento; como a membrana adere à superfície do corpo-de-prova, evita-se a ocorrência de fluxo entre o corpo-de-prova e a parede do molde, considerada como um dos principais problemas dos ensaios de parede rígida.

Os corpos-de-prova foram adensados com drenagem pelo topo. Após o adensamento, iniciou-se a percolação de água em fluxo ascendente pelo corpo-de-prova através da aplicação de uma pressão de percolação na base do corpo-de-prova, estando o topo à pressão atmosférica. O fluxo ascendente facilita a expulsão do ar do corpo-de-prova. A pressão aplicada para gerar o gradiente de percolação foi inferior à pressão confinante. O topo do corpo-de-prova foi conectado a uma bureta graduada, submetida à pressão atmosférica, onde se determinou o volume de água que saiu do corpo-de-prova.

4.6. Ensaios de Solubilização

Os ensaios de solubilização seguiram a metodologia do ensaio de adsorção em lote ou batelada ("batch test") normatizada pela ASTM (D 4319).

No ensaio de adsorção, uma solução aquosa contendo um soluto de composição e concentração conhecidas é misturada a uma massa de adsorvente (solo) por um período de tempo determinado até que seja atingido o equilíbrio químico. A seguir, a

solução é separada do adsorvente e analisada quimicamente para determinação da mudança na concentração de soluto. A quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente é, por hipótese, a diferença entre as concentrações inicial e final de soluto presente na solução, multiplicada pelo volume da solução.

São feitas três repetições para cada determinação, para verificar a reprodutibilidade do ensaio. Em um frasco, denominado "branco", coloca-se a amostra de solução sem adsorvente; no final do ensaio, a diferença entre as concentrações inicial e final nesse frasco informa a respeito da adequação do frasco.

Neste trabalho, os ensaios de solubilização foram realizados a partir de uma adaptação do método proposto pela ASTM (D 4319). Na adaptação, foram utilizadas soluções sem solutos (cátions metálicos) e com diferentes valores de pH, misturados a amostras de adsorvente (argila laterítica). A quantidade de um determinado elemento extraído do solo é, por hipótese, a diferença entre as concentrações inicial e final do elemento presente na solução, multiplicada pelo volume da solução. Nos frascos "brancos" colocou-se o mesmo volume de solução utilizado para os demais ensaios, mas não se acrescentou o solo.

A preparação do solo consistiu na secagem prévia ao ar e peneiramento pela peneira n° 40 (0,42 mm). Mediu-se a umidade higroscópica do solo (umidade do solo quando este atinge equilíbrio com o ambiente), o que possibilitou a pesagem de 25 g de massa seca (massa seca ou massa de sólidos, por definição, é a massa de solo seco em estufa a 105°C) a partir do solo seco ao ar (que ainda contém a umidade higroscópica). Foram sempre utilizados 100 mL de solução e 25 g de massa seca de solo, correspondendo a uma razão solo:solução de 1:4.

Em uma primeira série de ensaios, foram pesquisados os valores de pH 1, 4 e 7. Para as soluções com valores de pH 1 e 4, foram utilizados dois extratores, HCl e HNO₃; para pH 7, empregou-se água destilada. Foram testados tempos de duração de ensaio de 72 horas e 15 dias, conforme orientação da norma. Estudou-se inicialmente uma série ampla de metais: Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Ti e Zn. A Tabela 4.1 apresenta o programa da primeira série de ensaios de solubilização.

		Número de corpos-de-prova					
рН	Solução de partida	Brancos	72 horas	15 dias			
		(15 dias)	72 HOTAS				
1	HNO ₃	3	3	3			
	HCl	3	3	3			
4	HNO ₃	3	3	3			
	HCl	3	3	3			
7	H ₂ O	3	3	3			
	Total: 45 amostras						

Tabela 4.1 – Programa da Primeira Série de Ensaios de Solubilização.

Foi realizada uma segunda série de ensaios para estudar o efeito do tempo no processo de solubilização, assim, diminuiu-se o tempo máximo de ensaio para 72 horas, adequou-se o programa de calibração do espectrômetro a partir dos resultados da primeira série e diminuiu-se o número de elementos estudados.

Na segunda série de ensaios de solubilização foram estudados os tempos de ensaio de 4, 8, 24, 48 e 72 horas. O extrator utilizado foi o HNO₃ em pH 1 e 4. Os elementos monitorados foram: As, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na e Pb. Para cada condição de ensaio foram ensaiadas triplicatas. A Tabela 4.2 apresenta o programa da segunda série de ensaios de solubilização.

Salvaña da partida	nЦ	Número de corpos-de-prova					
Solução de partida	рп	4 h	8 h	24 h	48 h	72 h	
	1	3	3	3	3	3	
IINO3	4	3	3	3	3	3	
Total: 30 amostras							

Tabela 4.2 – Programa da Segunda Série de Ensaios de Solubilização.

Os resultados dos ensaios de solubilização foram utilizados para a definição das condições de análise do espectrômetro (critério: máximas concentrações solubilizadas), e para a escolha dos três elementos a serem estudados nos ensaios de difusão direta (critério: elementos tóxicos que não apresentaram altas concentrações solubilizadas).

4.7. Ensaios de Difusão Direta

Os ensaios de difusão direta basearam-se em Barone et al. (1989) com modificações de Boscov (1997) e Boscov et al. (1999).

A aparelhagem consiste de uma célula de acrílico com base impermeável removível e tampa com orifício para coleta de amostra. Um esquema ilustrativo está representado na Figura 4.4(a). A Figura 4.5 apresenta uma foto da célula de difusão.



Figura 4.4 – Ensaio de difusão: (a) Esquema ilustrativo da célula de difusão; (b) Concentrações no ensaio de difusão no instante inicial e em um instante t.



Figura 4.5 – Célula de Difusão

O solo foi compactado estaticamente dentro da célula de difusão, com teor de umidade ótimo e peso específico aparente seco máximo previamente estabelecidos a partir do Ensaio de Compactação com Energia Normal, nas dimensões de cerca de 8,4 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura.

Um resumo das características de moldagem dos corpos-de-prova dos ensaios de difusão encontra-se no ANEXO A.

Após a compactação, o corpo-de-prova foi saturado pela base por capilaridade. A seguir, fixou-se a placa de base sob a célula e preencheu-se a parte superior da célula (reservatório) com a solução de partida de concentração conhecida. O soluto na solução de partida tendeu a penetrar no corpo-de-prova de solo por difusão, uma vez que a concentração é maior na solução do reservatório do que na solução intersticial do solo. A concentração de soluto no reservatório tendeu a diminuir com o tempo, enquanto a concentração de soluto na água do solo tendeu a aumentar com o tempo.

Amostras da solução do reservatório foram coletadas durante todo o ensaio em intervalos de tempo pré-determinados para monitoramento da concentração dos elementos na solução do reservatório. Ao final do ensaio, o corpo-de-prova foi dividido em fatias de igual espessura e a solução intersticial foi extraída de cada fatia por meio da aplicação de pressão, para determinação da distribuição vertical das concentrações na solução intersticial do solo. A Figura 4.4(b) ilustra a distribuição de concentrações na solução do reservatório e na solução intersticial do solo em função da profundidade, no instante inicial e em um instante t. A Figura 4.6(a) mostra a montagem utilizada para a extração da solução intersticial das fatias do corpo-de-prova, onde se notam a prensa, o cilindro de extração e o recipiente para a coleta da solução intersticial. A Figura 4.6(b) mostra a fatia do corpo-de-prova após a aplicação de pressão e extração da solução intersticial do solo.



Figura 4.6 – Extração da solução intersticial dos corpos-de-prova: (a) Prensa, cilindro e recipiente para armazenagem da solução intersticial; (b) fatias do corpo-de-prova após aplicação de pressão.

Conforme sugestão do Prof. Dr. Charles Duanne Shackelford⁽¹⁾, foi realizado o controle de pH e condutividade elétrica da solução do reservatório da célula de difusão durante todo o andamento dos ensaios; e compararam-se os procedimentos de centrifugação e prensagem das fatias do corpo-de-prova para a obtenção da solução intersticial, conforme apresentado no ANEXO C.

Nos ensaios de difusão direta foram estudados três metais altamente tóxicos: As, Cd e Pb. Os ensaios foram realizados em duplicatas para cada metal estudado, sendo que, para cada metal, foi moldado um corpo-de-prova adicional para as medidas de pH e condutividade elétrica. O programa de ensaios de difusão direta está apresentado na Tabela 4.3.

Para a obtenção das soluções de partida foram inicialmente preparadas soluçõespadrão monometálicas de As, Cd e Pb, diluindo-se uma ampola Tritisol de cada

⁽¹⁾ Professor do Departamento de Engenharia Civil, Colorado State University: sugestão realizada durante visita ao LMS-EPUSP em 2000 com apoio da FAPESP (Processo 00/02519-3) e do CNPq.

metal em 1000 mL de HNO₃ com pH 1. Obtiveram-se assim três soluções-padrão (uma para cada metal) com concentração de 1000 mg/L. As três soluções-padrão foram preparadas no LEEAA-IQ/USP.

As soluções de partida monometálicas utilizadas nos ensaios de difusão direta foram preparadas diluindo-se 100 mL de cada solução-padrão em 900 mL de HNO₃ com pH 1, obtendo-se assim 1000 mL de solução de partida com concentração inicial de 100 mg/L para cada metal. Após a leitura das soluções de partida no espectrômetro constatou-se que as concentrações iniciais de As, Cd e Pb em cada solução de partida apresentavam-se inferiores às esperadas, conforme mostra a Tabela 4.3.

Elementos	N° de ensaios	Corpos-de- prova	Tempo de ensaio	Concentração inicial dos metais na solução de partida					
	2	CP33							
As	2	CP34	357,8 horas	93,2 mg/L					
	1	CP35 ^(*)							
	2	CP36							
Cd	Z	CP37	697,2 horas	94,2 mg/L					
	1	CP38 ^(*)							
Pb	2	CP39							
		CP40	599,3 horas	92,5 mg/L					
	1	CP41 ^(*)							
	Total de 9 corpos-de-prova								

Tabela 4.3 – Programa dos Ensaios de Difusão Direta.

^(*) corpos-de-prova utilizados apenas para o monitoramento do pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório da célula de difusão.

4.8. Ensaios de Difusão Reversa

O ensaio de difusão reversa é uma variação do ensaio de difusão direta, cujo objetivo é avaliar como cátions metálicos são extraídos do solo compactado devido ao contato com soluções ácidas.

No ensaio de difusão reversa foram acrescentadas ao reservatório soluções ácidas sem a presença de cátions metálicos. A difusão de cátions metálicos ocorreu do solo para o reservatório. Todos os demais procedimentos de ensaios foram iguais aos utilizados para os ensaios de difusão direta.

Foram realizadas quatro séries de ensaios de difusão reversa. Como no ensaio de difusão direta, os corpos-de-prova foram compactados estaticamente no teor de umidade ótima e no peso específico seco máximo obtidos do ensaio de compactação com Energia Normal, com 8,4 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura.

Um resumo das características de moldagem dos corpos-de-prova dos ensaios de difusão encontra-se no ANEXO A. No ANEXO B está apresentada uma planilha típica de ensaio de difusão reversa elaborada para cada corpo-de-prova com o objetivo de armazenar todos os dados pertinentes aos ensaios, como as características do solo e do corpo-de-prova, valores de concentrações no reservatório e no perfil de solo para cada elemento e o balanço de massa para cada elemento estudado.

Inicialmente foi realizada uma primeira série de ensaios de difusão reversa com soluções ácidas de HCl com pH 1 e 4, para avaliar a influência do pH da solução no processo de extração de metais presentes no solo.

Como complementação da primeira série, a segunda série de ensaios de difusão reversa foi realizada com soluções de HCl e HNO₃ em pH 1 e 4, para avaliar a influência do extrator.

A terceira série de ensaios foi executada para verificar a influência do volume de solução no processo de difusão reversa. Utilizou-se solução de HNO₃ com pH 1, e os volumes de solução acrescidos ao reservatório foram: volume igual $(1V_v)$, 2 vezes maior $(2V_v)$ e 3 vezes maior $(3V_v)$ do que o volume de poros do corpo-de-prova (V_v) . Os ensaios foram realizados até que fosse atingida a constância de concentração no reservatório. Para a terceira série de ensaios de difusão reversa, as coletas de solução do reservatório da célula de difusão foram realizadas de forma alternada entre os corpos-de-prova de cada triplicata, para diminuir a redução da altura da

coluna de solução no reservatório durante o ensaio e a conseqüente modificação da condição de contorno.

Cabe observar que o volume inicial de solução de partida no ensaio de difusão convencional, no qual o reservatório é totalmente preenchido com a solução de partida (primeira e segunda séries de ensaios), corresponde a três volumes de vazios do corpo-de-prova do solo estudado $(3V_v)$.

Os programas de ensaios de difusão reversa realizados na primeira, segunda e terceira séries estão apresentados na Tabela 4.4.

A quarta série investigou a influência de sucessivas trocas de soluções de partida no mecanismo de difusão. Os ensaios foram realizados com soluções de HNO3 com pH 1, tendo sido aplicado inicialmente um volume de solução no reservatório igual a 1V_v. Uma vez atingida a constância da concentração no reservatório, a solução foi trocada por igual volume de solução de partida $(1V_v)$, reiniciando-se o ensaio com o mesmo corpo-de-prova, ou seja, com um corpo-de-prova já anteriormente submetido ao processo de difusão reversa. Esse procedimento foi repetido até que os corpos-deprova tivessem tido contato com um volume de solução de partida igual a $3V_{v}$, ou seja, cada corpo-de-prova passou por três etapas sucessivas de aplicação de solução de partida no reservatório, sendo que em cada etapa aplicou-se um volume de solução igual a 1V_v. As coletas de solução do reservatório da célula de difusão foram realizadas de forma alternada para três dos cinco corpos-de-prova utilizados no ensaio. Após cada etapa do ensaio um dos corpos-de-prova foi fatiado para análise das concentrações dos elementos na solução intersticial do solo, e ao final do ensaio os três corpos-de-prova remanescentes foram fatiados. A Figura 4.7 apresenta um resumo esquemático das três etapas do ensaio de difusão reversa com trocas de soluções de partida e a Tabela 4.5 apresenta o programa de ensaios da quarta série de difusão reversa.

Sária	Extrator	pH Volume da		Número de	Corpo-de-
Selle	Extrator	pm	solução de partida	Ensaios	prova
		1		2	CP01
1	HC1	1	3V	2	CP02
1	IICI	1	\mathcal{I} V	2	CP03
		7		2	CP04
	HC1	1		2	CP05
	IICI	1		2	CP06
	HC1	1		2	CP07
2	IICI	7	3V	2	CP08
2	HNO.	1	\mathcal{I}_{V}	2	CP09
	IIINO3	1		۷	CP10
	HNO	1		2	CP11
	111003	7		2	CP12
	UNO		$1V_{v}$		CP13
				3	CP14
					CP15
				1	CP16 ^(*)
					CP17
3		1	2V	3	CP18
5	11103	1	\angle V _V		CP19
				1	CP20 ^(*)
					CP21
			3V	3	CP22
			3 V _V		CP23
				1	CP24 ^(*)
		Tota	l de 24 corpos-de-pr	ova	

Tabela 4.4 – Programa dos Ensaios de Difusão Reversa para a Primeira, Segunda e Terceira Séries.

^(*) corpos-de-prova utilizados apenas para o monitoramento do pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório da célula de difusão.

Cária	Corpo-	Coleta de amostra do reservatório			Volume de Solução				Solução de partida
Serie	de-prova	Etapa			Etapa				
		1ª.	2ª.	3ª.	1ª.	2ª.	3ª.	Total	
	CP27 ^(*)								
	CP28								HNO ₃
4	CP29				137	117	117	21/	pH 1
	CP30				IV _V	1 V _V	1 V _V	3 V _V	
	CP31								
	CP32								

Tabela 4.5 – Programa dos Ensaios de Difusão Reversa para a Quarta série.

^(*) corpo-de-prova utilizado apenas para o monitoramento do pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório da célula de difusão.



Figura 4.7 – Resumo esquemático das etapas executadas no ensaio de difusão reversa com trocas de soluções de partida (quarta série de ensaios)

4.9. Determinação da Massa Inicial de Soluto presente na Solução Intersticial do Solo - "Background"

Foram realizados dois ensaios de difusão com o intuito de estimar a massa inicial de soluto dos diferentes elementos presentes na solução intersticial do solo. As características de moldagem dos corpos-de-prova correspondentes, CP25 e CP26, encontram-se resumidas na tabela do ANEXO A.

O procedimento de ensaio consistiu na compactação estática dos corpos-de-prova dentro da célula de difusão com teor de umidade ótima e peso específico aparente seco máximo previamente estabelecidos a partir do Ensaio de Compactação com Energia Normal, e dimensões de cerca de 8,4 cm de diâmetros e 4,5 cm de altura.

Após a compactação, o corpo-de-prova foi saturado por capilaridade com água destilada. Ao final de 9 dias de saturação, os corpos-de-prova foram divididos em fatias de igual espessura e a solução intersticial foi extraída de cada fatia por meio da aplicação de pressão, para determinação da distribuição vertical das concentrações na solução intersticial do solo.

A partir das concentrações obtidas para cada fatia de solo foi determinada a massa de soluto presente na solução intersticial para cada fatia de solo. A somatória das massas de soluto na solução intersticial de todas as fatias foi considerada como sendo a massa de soluto inicial ("background") na solução intersticial do corpo-de-prova.

4.10. Análise dos Resultados dos Ensaios de Difusão como o Programa Pollute

O Pollute v.6 (ROWE et. al., 1994) é um programa de computador que fornece uma solução para a equação unidimensional de dispersão-advecção para uma camada de solo de extensão finita ou infinita. O programa permite calcular a concentração de um contaminante em diferentes profundidades da camada de solo ao longo do tempo. Existem três alternativas de condição de contorno para o topo da camada de solo: fluxo zero, concentração constante e, massa finita. As condições de contorno para a base da camada de solo são: fluxo zero, concentração constante de saída ou, espessura infinita.

O Pollute foi utilizado na obtenção do coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de distribuição linear (K_d) para As, Cd e Pb. Também se procurou analisar o comportamento do Al e do K nos ensaios de difusão reversa.

5. **RESULTADOS**

5.1. Caracterização e Propriedades Geotécnicas

Os resultados dos ensaios de caracterização e propriedades geotécnicas estão resumidos na Tabela 5.1. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram, respectivamente, a curva granulométrica e a curva de compactação na Energia Normal.

	Pedregulho(%)	0		
		Grossa	0	
	Areia (%)	Média	6	
Distribuição granulométrica		Fina	21	
	Silte (%)	14		
	Argila (%)	59		
Peso específico dos grãos, δ (kN/m ³)	28	,7		
Limite de liquidez, LL (%)	4:	5		
Limite de plasticidade, LP (%)	30	0		
Índice de plasticidade, IP (%)	15			
Atividade de Skempton, A	0,25			
Teor de umidade ótima, h _{ot} (%)	26,3			
Peso específico seco máximo, γ_{smax} (kN/m ³)	15,72			
Teor de umidade higroscópica (%)	10,72			
Teor de matéria orgânica (%)	Amostra total	12,9 (10,7-15,1)		
	φ≤0,42mm (#40)	13,0 (14,3-11,7)		
Classificação USCS	М	L		
	c'	2,00)	
	d'	60,7	7	
Classificação MCT	Pi	0		
	e'	0,7		
	Classe	LG	•	

Tabela 5.1 – Resumo das Características e Propriedades Geotécnicas.

A observação visual do solo mostra uma grande quantidade de raízes de tamanhos variados. Algumas dessas raízes passam pela peneira #10 (2 mm) e não podem ser separadas manualmente do restante da amostra.

O solo se classifica pelo Sistema Unificado de Classificação de Solos como ML (silte de baixa compressibilidade), e pela classificação MCT como LG' (laterítico argiloso).



Figura 5.1 – Curva Granulométrica.



Figura 5.2 – Ensaio de Compactação na Energia Normal.

Segundo a classificação MCT os solos de classe L - comportamento laterítico - são constituídos pelo horizonte B dos grandes grupos pedológicos conhecidos como

Latossolos, Solos Podzólicos e Terras Roxas Estruturadas. Muitas das peculiaridades de cor e forma dos solos pedogeneticamente lateríticos decorrem da constituição mineralógica da fração argila, caracterizada pela presença da caulinita como o argilomineral predominante e pela elevada porcentagem de óxidos e hidróxidos de ferro e hidróxidos de alumínio. Na fração areia, ocorrem: quartzo, minerais pesados, concentrações lateríticas e eventualmente agregados (torrões) não desagregados.

Os solos LG' – comportamento laterítico e argilosos – compreendem argilas, argilas arenosas, argilas siltosas e siltes argilosos. Quando compactados, apresentam elevado CBR sem imersão e baixa perda por imersão; baixa expansão; média a elevada contração; e baixo coeficiente de permeabilidade. No Sistema Unificado de Classificação de Solos, geralmente classificam-se como ML, MH ou CH.

Hemsi (2001) determinou o pH do solo estudado nesta pesquisa em água destilada, solução de NaCl e solução de CaCl₂. Observou uma tendência do pH do solo decrescer à medida que se adicionam cargas elétricas de íons em solução. O valor do pH do solo obtido em água destilada foi em média 5,5; em solução de NaCl, foi de 5,4, 5,1 e 4,8, respectivamente para as concentrações de 0,005 M, 0,05 M e 0,5 M; e de 4,7, 4,5 e 4,3 para as mesmas concentrações de CaCl₂.

5.2. Composição Mineralógica e Química

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 estão apresentados os resultados das análises mineralógica e química.

Nome	Composto	Observação
Quartzo	SiO ₂	-
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-
Gibbsita	Al(OH) ₃	-
Hematita	Fe ₂ O ₃	-
Anfibólio	$Ca(Mg,Fe) Si_2O_6 (OH)_2$	Possível presença
Anatásio	TiO ₂	Possível presença

Tabela5.2–ComposiçãoMineralógicaQualitativaporDifratometria de Raios-X.

O solo estudado é proveniente do intemperismo de diabásio, conforme apresentado no item 4.1., o que justifica a abundante presença de óxidos de ferro e alumínio (Tabela 5.3). O diabásio é uma rocha ígnea composta principalmente por plagioclásio cálcico, piroxênio e opacos como a magnetita e a ilmenita; pode ainda conter olivina e quartzo. O plagioclásio forma uma série isomórfica e contínua de minerais alumino-silicatos divididos entre tipos sódicos (albita) e cálcicos (anortita). O piroxênio compreende uma família de minerais alumino-silicatos de ferro e magnésio.

A caulinita presente no solo é produto da decomposição do plagioclásio em climas tropicais, que favorecem uma lixiviação intensa. A hematita é produto da oxidação da magnetita e do intemperismo de minerais como o piroxênio e olivina.

Elemento	(%)	Elemento	(%)					
SiO ₂	27,5	Ga ₂ O ₃	0,01					
Al_2O_3	27,0	Nb ₂ O ₅	0,01					
Fe ₂ O ₃	25,1	Sc	0,01					
TiO ₂	4,04	SrO	0,01					
P_2O_5	0,25	MgO	Traços					
MnO	0,15	BaO	Nd					
V_2O_5	0,13	Bi ₂ O ₃	Nd					
SO_3	0,11	CeO ₂	Nd					
CaO	0,11	Cl	Nd					
K ₂ O	0,07	CoO	Nd					
ZrO ₂	0,07	Na ₂ O	Nd					
Cr ₂ O ₃	0,04	PbO	Nd					
CuO	0,03	Rb ₂ O	Nd					
ZnO	0,02	Y ₂ O ₃	Nd					
As ₂ O ₃	0,01	Perda ao Fogo	15,4					
	Nd – não determinado							

Tabela 5.3 – Composição Química Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X

A análise química semiquantitativa mostra uma predominância de silício, alumínio e ferro, e uma quantidade expressiva de titânio.

A predominância de silício deve-se ao fato de que todos os argilo-minerais e a maioria dos minerais formadores de rochas e solos possuem silício em sua composição.

A presença de 27% de alumínio deve-se aos argilo-minerais (a caulinita é um silicato aluminoso) e à gibbsita.

O solo apresenta grande porcentagem de ferro em sua composição. A difratometria de raios X só detectou hematita, mas considera-se provável a presença de hidróxidos de ferro, como a goethita, possivelmente não detectados por não serem bem cristalizados. No campo constatou-se a presença de magnetita com utilização de imã devido à atração magnética existente no solo (OLIVEIRA et al., 1979; GODOY; BERNUCCI, 2000); entretanto, em solos muito evoluídos, normalmente, a magnetita é oxidada e transformada em hematita.

O titânio aparece provavelmente como leucoxênio. O leucoxênio (termo geral que compreende os polimorfos de TiO_2 , rutilo e anatásio) é um mineral secundário proveniente da alteração da titanita (mineral acessório proveniente da rocha que originou o solo).

O fósforo provavelmente está presente devido ao uso agrícola do solo. O diabásio não é uma rocha fosfática; ademais, o fosfato é muito solúvel e facilmente lixiviado, não sendo esperado em um solo evoluído. Portanto, possivelmente o fósforo foi acrescentado ao solo como fertilizante.

O manganês está provavelmente associado à hematita e à magnetita.

O enxofre também foi provavelmente acrescentado ao solo, pois este é muito evoluído e ademais não há minerais compostos de sulfetos na rocha que originou o solo. Os sulfetos não existem em solos lixiviados, pois são oxidados transformandose em sulfatos, que são muito solúveis. O cálcio e o potássio, presentes em porcentagem muito baixa, podem ter sido acrescidos ao solo por práticas agrícolas. Observam-se altas concentrações extraídas do solo nos ensaios de solubilização e difusão reversa (Figuras 5.6 e 5.9 respectivamente), o que reforça essa hipótese. O cálcio também pode ser derivado do plagioclásio.

O zircônio está associado ao zircão ou zirconita, óxido estável e resistente muito comum em solos evoluídos. O gálio, o nióbio, o estrôncio e o escândio também podem estar associados a zirconita.

Outra análise de DRX foi realizada pela Colorado State University (HEMSI, 2002), constatando a presença de quartzo, ilmenita, magnetita, hematita, goethita, gibbsita, caulinita e ilita/mica.

5.3. Ensaios de Permeabilidade

As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam, respectivamente, as características de moldagem dos corpos-de-prova e as etapas dos ensaios de permeabilidade.

Corpo de Prova	GC (%)	Δh (%)
CPL1	96,6	-0,1
CPL2	94,5	0,1
CPL3	92,8	0,5
CPL4	97,5	0,5

Tabela 5.4 – Características de Moldagem dos Corpos-de-prova.

Τ	abela	a 5.5 –	Condições	de P	Percolação.
---	-------	---------	-----------	------	-------------

Corpo-de-prova	CPL1	CPL2				CP	L3	CPL4
σ_{c} (kPa)	150	50	100	150	150	50	100	150
i	100	30	30	30	50	30	30	30
t (h)	12,7	156,0	99,8	290,7	313,0	432,0	51,0	172,6

 σ_c = Tensão de confinamento

i = Gradiente hidráulico

t = Tempo de percolação
A Tabela 5.6 apresenta a variação volumétrica resultante do adensamento do corpode-prova sob a tensão confinante, antes da aplicação do gradiente.

Tabela 5.6 – Variação Volumétrica sob Tensão Confinante.

Corpo-de-prova	CPL1		CPL2		CPL3		CPL4				
σ_c (kPa)	50	100	150	50	100	150	50	100	50	100	150
$\Delta V/V_0$ (%)	0,9	0,2	0,3	4,4	1,2	0,3	1,3	0,4	0,2	0,5	0,9
σ_c = Tensão de confinamento											

 $\Delta V/V_0$ = Variação volumétrica resultante do adensamento sob a tensão confinante

A Figura 5.3 apresenta as curvas de coeficiente de permeabilidade pontual (calculado a cada leitura) em função do tempo e do volume percolado. A Figura 5.4 apresenta as curvas de coeficiente de permeabilidade médio (calculado com volumes e tempos acumulados) em função do tempo e do volume percolado. Na Figura 5.5 está apresentada em destaque a curva de coeficiente de permeabilidade pontual em função do volume percolado para o corpo-de-prova CPL2.



Figura 5.3 – Coeficiente de Permeabilidade Pontual: (a) em função do tempo; (b) em função do volume percolado.



Figura 5.4 – Coeficiente de Permeabilidade Médio: (a) em função do tempo; (b) em função do volume percolado.



Figura 5.5 - Coeficiente de Permeabilidade Pontual em função do volume percolado para o CPL2.

Das Figuras 5.3 e 5.5 observa-se que a dispersão no coeficiente de permeabilidade pontual tende a diminuir ao longo do ensaio, isto é, o ensaio vai se estabilizando com o decorrer da percolação. Para eliminar a dispersão dos valores, calculou-se o coeficiente médio de permeabilidade com volumes e tempos acumulados; os resultados estão apresentados na Figura 5.4.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram que, a despeito das diferentes condições de compactação dos corpos-de-prova, as curvas dos quatro ensaios são similares e tendem a coincidir, indicando que o coeficiente de permeabilidade não varia muito em função do grau de compactação e das condições de percolação. A pouca

influência da tensão confinante pode ser explicada pelo fato de que o solo apresentou pouca mudança volumétrica durante os estágios de adensamento (Tabela 5.6).

O coeficiente de permeabilidade diminui ao longo do tempo, tendendo a um valor constante, todavia não atingido nos ensaios apesar da longa duração dos mesmos. No início dos ensaios o coeficiente de permeabilidade era 3×10^{-9} m/s, tendendo para um valor final de 2×10^{-10} m/s. Apesar do longo tempo dos ensaios, o máximo volume percolado não atingiu um volume de vazios, dada a baixa permeabilidade do solo.

Pela Figura 5.5, não é possível concluir qual o efeito da tensão confinante e do gradiente hidráulico na determinação do coeficiente de permeabilidade. Por um lado, o volume percolado em cada estágio não foi suficiente para a estabilização do coeficiente de permeabilidade. Por outro lado, a redução da permeabilidade devido à percolação parece se sobrepor ao efeito do adensamento sob tensão confinante.

5.4. Ensaios de Solubilização

Foram realizadas duas séries de ensaios de solubilização. Na primeira série determinou-se simultaneamente a concentração de 21 elementos a partir de amostras líquidas de 5 mL. As variáveis de ensaio foram: tipo de solução (água destilada, HCl e HNO₃), pH (1, 4 e 7) e tempo (72 horas e 15 dias). Os frascos "brancos" são aqueles nos quais não foi colocado solo, mas que foram submetidos a todas as etapas do experimento (adição de solução, agitação, filtração), com o intuito de verificar a adequação do frasco e a estabilidade da solução.

A calibração do espectrômetro foi realizada utilizando-se uma solução de ácido nítrico dissolvido em água Milli-Q, sem adição de metais, e soluções-padrão com concentrações conhecidas para cada elemento. Operacionalmente alguns elementos podem ser agrupados formando soluções-padrão multielementares. Foram utilizadas na calibração soluções-padrão multielementares já existentes no LEEAA-IQUSP, o que resultou em extensas faixas de calibração. A partir dos resultados dos ensaios da

primeira série, foram escolhidas soluções-padrão mais adequadas para a segunda série de ensaios.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.7. Cada valor apresentado corresponde à média das triplicatas para cada condição de ensaio.

A Tabela 5.8 apresenta os valores médios das triplicatas subtraídos dos valores dos "brancos" correspondentes, representando as concentrações presentes na solução devidas unicamente à solubilização de metais a partir do solo.

O experimento demonstrou que ocorre maior extração em pH 1 do que em pH 4, como esperado.

Não se evidenciou qual o melhor extrator, pois os resultados dos ensaios realizados com HNO₃ e com HCl estão muito próximos.

Em relação ao tempo de ensaio, para o nível de precisão das leituras, concluiu-se que não houve vantagem em estender o ensaio até 15 dias, sendo o tempo de 72 horas suficiente para determinar a solubilização máxima de cada elemento.

Considerando a extensa faixa de calibração e os erros percentuais provavelmente significativos, pode-se agrupar os elementos estudados segundo os seguintes comportamentos relativos a pH 1:

- concentração solubilizada maior do que 100 mg/L: Al e Ca;
- concentração solubilizada entre 5 e 50 mg/L: K, Mg, Mn, Se;
- concentração solubilizada entre 1,5 e 5 mg/L: Ba, Cu, Fe;
- concentração solubilizada entre 0,1 a 1,5 mg/L: As, Na, Ni, P, Pb, S, Zn;
- concentração solubilizada menor do que 0,1 mg/L: Ag, B, Cd, Cr, Ti.

Com base nos comportamentos observados na primeira série de ensaios de solubilização, selecionaram-se 11 elementos para serem monitorados nos ensaios de difusão reversa:

- Al e Fe, por serem constituintes majoritários do solo;
- Mg, Ca e K, por serem as bases trocáveis geralmente estudadas e por apresentarem concentrações solubilizadas elevadas;
- Na, por ser um cátion muito trocável;
- As, Cd, Cr, Cu, Pb, por serem tóxicos e ocorrerem em baixas concentrações no solo natural, tornando-se alternativas para o estudo de contaminação (difusão direta).

Flomente	Flomente H ₂ O		HNO ₃ pH=4		HCl pH =4		HNO ₃ pH=1		HCl pH =1						
Liemento	Branco	72h	15d	Branco	72h	15d	Branco	72h	15d	Branco	72 h	15d	Branco	72h	15d
Ag	0,06	0,11	0,12	0,09	0,12	0,12	0,10	0,11	0,09	0,10	0,17	0,15	0,10	0,11	0, 12
Al	0,15	0,49	0,69	0,27	0,54	0,57	0,45	0.54	ed	0,37	364	597	0,48	382	>600
As	0,05	0,16	0,18	0,10	0,18	0,18	0,17	ed	ed	0,13	0,56	0,80	0,16	0,59	0,85
В	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<>	0,02	0,05	<ld< td=""><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<>	0,02	0,10
Ba	0,01	0,03	0,03	0,01	0,06	0,05	0,01	0,05	0,05	0,01	3,89	3,77	0,01	3,99	3,97
Ca	<ld< td=""><td>2,61</td><td>2,36</td><td>0,19</td><td>6,16</td><td>5,38</td><td>0,21</td><td>6,64</td><td>5,75</td><td>0,38</td><td>>120</td><td>>120</td><td>0,39</td><td>>120</td><td>>120</td></ld<>	2,61	2,36	0,19	6,16	5,38	0,21	6,64	5,75	0,38	>120	>120	0,39	>120	>120
Cd	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,16
Cr	0,07	0,19	0,23	0,12	0,24	0,25	0,16	ed	ed	0,14	0,13	0,16	0,18	0,16	0,15
Cu	0,05	0,09	0,10	0,08	0,10	0,10	0,09	0,07	0,05	0,08	1,96	1,48	0,09	1,84	1,29
Fe	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td><ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<>	2,36	1,09	<ld< td=""><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<>	3,60	0,88
K	0,94	2,76	2,84	1,21	3,20	3,36	1,38	3,55	3,58	1,26	8,93	8,07	1,39	8,92	8,43
Mg	0,01	0,88	0,77	0,03	1,94	1,74	0,04	2,03	1,94	0,04	22,8	21,4	0,05	23,6	24,6
Mn	<ld< td=""><td>0,12</td><td>0,10</td><td><ld< td=""><td>0,30</td><td>0,24</td><td><ld< td=""><td>0,27</td><td>0,14</td><td><ld< td=""><td>24,2</td><td>48,1</td><td><ld< td=""><td>26,3</td><td>52,9</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,12	0,10	<ld< td=""><td>0,30</td><td>0,24</td><td><ld< td=""><td>0,27</td><td>0,14</td><td><ld< td=""><td>24,2</td><td>48,1</td><td><ld< td=""><td>26,3</td><td>52,9</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,30	0,24	<ld< td=""><td>0,27</td><td>0,14</td><td><ld< td=""><td>24,2</td><td>48,1</td><td><ld< td=""><td>26,3</td><td>52,9</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	0,27	0,14	<ld< td=""><td>24,2</td><td>48,1</td><td><ld< td=""><td>26,3</td><td>52,9</td></ld<></td></ld<>	24,2	48,1	<ld< td=""><td>26,3</td><td>52,9</td></ld<>	26,3	52,9
Na	0,21	0,89	0,96	0,37	0,93	1,10	0,53	1,09	1,46	0,47	1,28	1,45	0,58	1,19	1,63
Ni	<ld< td=""><td>0,10</td><td>0,10</td><td>0,04</td><td>0,10</td><td>0,10</td><td>0,08</td><td>0,06</td><td>0,2</td><td>0,06</td><td>0,69</td><td>1,35</td><td>0,08</td><td>0,66</td><td>1,37</td></ld<>	0,10	0,10	0,04	0,10	0,10	0,08	0,06	0,2	0,06	0,69	1,35	0,08	0,66	1,37
Р	0,01	0,07	0,08	0,04	0,09	0,09	0,06	ed	ed	0,06	0,26	0,38	0,07	0,27	0,39
Pb	0,04	0,12	0,13	0,07	0,13	0,12	0,12	ed	ed	0,08	0,57	0,69	0,10	0,62	0,76
S	0,08	2,56	3,92	0,09	1,73	2,55	0,15	1,98	2,19	0,21	0,18	0,56	0,25	0,22	0,74
Se	1,02	2,55	3,00	1,83	2,88	2,97	2,46	ed	ed	2,25	9,93	>12	2,61	10,2	>12
Ti(*)	4,83	4,93	4,96	4,88	4,95	4,96	4,91	4,99	4,87	4,91	4,89	4,88	4,92	4,86	4,84
Zn	2,45	4,58	4,76	3,50	4,97	4,95	4,26	3,27	2,46	3,95	4,35	4,14	4,25	3,76	3,61

Tabela 5.7 – Primeira Série de Ensaios de Solubilização: concentrações nas amostras (mg/L).

<ld = menor que o limite de detecção ed = erro de determinação

(*) provável problema na calibração

Flomente H ₂ O		$HNO_3 pH = 4$		HCl pH = 4		$HNO_3 pH = 1$		HCl pH = 1		
Liemento	72 h	15 d	72 h	15 d	72 h	15 d	72 h	15 d	72 h	15 d
Ag	0,05	0,06	0,03	0,03	0,01	-0,01	0,07	0,05	0,01	0,02
Al	0,34	0,54	0,27	0,30	0,09	ed	364	597	382	>600
As	0,11	0,13	0,08	0,08	ed	ed	0,43	0,67	0,43	0,69
В	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>0,02</td><td>0,05</td><td>0,02</td><td>0,10</td></ld<>	0,02	0,05	0,02	0,10
Ba	0,02	0,02	0,05	0,04	0,04	0,04	3,88	3,76	3,98	3,96
Ca	2,61	2,36	5,97	5,19	6,43	5,54	>120	>120	>120	>120
Cd	0,02	0,02	0,01	0,01	-0,01	-0,02	0,00	0,02	0,00	0,13
Cr	0,12	0,16	0,12	0,13	ed	ed	-0,01	0,02	-0,02	-0,03
Cu	0,04	0,05	0,02	0,02	-0,02	-0,04	1,88	1,40	1,75	1,20
Fe	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td>2,36</td><td>1,09</td><td>3,60</td><td>0,88</td></ld<>	2,36	1,09	3,60	0,88
K	1,82	1,90	1,99	2,15	2,17	2,20	7,67	6,81	7,53	7,04
Mg	0,87	0,76	1,91	1,71	1,99	1,90	22,8	21,4	23,6	24,6
Mn	0,12	0,10	0,30	0,24	0,27	0,14	24,2	48,1	26,3	52,9
Na	0,68	0,75	0,56	0,73	0,56	0,93	0,81	0,98	0,61	1,05
Ni	0,10	0,10	0,06	0,06	-0,02	0,12	0,63	1,29	0,58	1,29
Р	0,06	0,07	0,05	0,05	ed	ed	0,20	0,32	0,20	0,32
Pb	0,08	0,09	0,06	0,05	ed	ed	0,49	0,61	0,52	0,66
S	2,48	3,84	1,64	2,46	1,83	2,04	-0,03	0,35	-0,03	0,49
Se	1,53	1,98	1,05	1,14	ed	ed	7,68	>12	7,59	>12
Ti(*)	0,10	0,13	0,07	0,08	0,08	-0,04	-0,02	-0,03	-0,06	-0,08
Zn	2,13	2,31	1,47	1,45	-0,99	-1,80	0,40	0,19	-0,49	-0,64

Tabela 5.8 – Primeira Série de Ensaios de Solubilização: concentrações solubilizadas (mg/L).

<ld = menor que o limite de detecção ed = erro de determinação

(*) provável problema na calibração

A segunda série de ensaios de solubilização compreendeu o estudo da solubilização em função do tempo para HNO₃ em pH 1 e 4. Os tempos de ensaio foram: 4 h, 8h, 24h, 48 h e 72 h.

Para a leitura da segunda série de ensaios de solubilização, foram utilizadas as seguintes soluções-padrão:

- "branco": solução de ácido nítrico dissolvido em água Milli-Q sem adição de metais;
- K, Na: 500 mg/L;
- Mg, Ca: 100 mg/L;
- Al, Fe: 500 mg/L;
- As, Cd, Cr, Cu, Pb: 10 mg/L.

Os resultados da segunda série de ensaios de solubilização estão apresentados nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 As Figuras 5.6 e 5.7 mostram as concentrações solubilizadas em função do tempo, e a Figura 5.8, a variação do pH no tempo.

A Tabela 5.9 apresenta os valores de concentrações médios das triplicatas subtraídos dos valores dos "brancos" correspondentes, representando as concentrações presentes na solução devidas unicamente à solubilização de metais a partir do solo para a segunda série de ensaios de solubilização.

Nos gráficos das Figuras 5.6 e 5.7 e na Tabela 5.9 não foram apresentados os resultados obtidos para o tempo de 8h de ensaio devido à dispersão de valores ocorridos.

Os resultados da segunda série confirmam os comportamentos observados na primeira série, com boa concordância dos valores de concentrações solubilizadas para todos os metais, com exceção do Pb.

Elemento	HNO3 pH=1				
	4 h	24 h	48 h	72 h	
Al	111	306	451	530	
As	0,19	0,42	0,58	0,63	
Ca	106	>120	>120	>120	
Cd	0,08	0,09	0,09	0,10	
Cr	0,11	0,14	0,17	0,17	
Cu	1,2	1,9	2,2	2,3	
Fe	1,1	3,0	5,0	6,3	
K	5,6	7,4	7,8	7,4	
Mg	20,3	31,6	32,3	30,1	
Na	0,7	1,1	1,7	1,0	
Pb	3,2	5,0	6,2	5,3	

Tabela 5.9 - Segunda Série de Ensaios de Solubilização:concentrações solubilizadas (mg/L).

As concentrações solubilizadas em pH 1 são superiores às referentes a pH 4 para todos os elementos em todos os tempos de ensaio, com exceção do Na, Cd e Cr. As diferenças entre as concentrações solubilizadas de Cd e Cr em pH 1 e pH 4 não foram tão significativas como para os demais elementos, o que já havia sido constatado na primeira série; entretanto, os valores de concentração são baixos frente à larga faixa de calibração utilizada para esses elementos, o que exige cautela na interpretação dos resultados.



Figura 5.6 – Concentração solubilizada em função do tempo para a segunda série de ensaios de solubilização: Al, Ca, Mg, K, Fe e Pb.



Figura 5.7 – Concentração solubilizada em função do tempo para a segunda série de ensaios de solubilização: Na, Cu, As, Cr e Cd.



(b)



2

Figura 5.8 – Variação do pH em função do tempo para a Segunda Série de Ensaios de solubilização: (a) pH 1; (b) pH 4.

(a)

O comportamento do Na foi diferente dos demais elementos: a curva de concentração em função do tempo apresentou um pico para 48 horas e as curvas referentes a pH 1 e pH 4 apresentaram valores de concentração muito próximos. Esse último aspecto já havia sido observado na primeira série, na qual as concentrações de Na solubilizadas na água e nos ácidos com pH 1 e pH 4 foram semelhantes. A explicação pode estar na calibração do espectrômetro para esse elemento, pois o padrão utilizado de 500 mg/L é muito superior às concentrações obtidas. Outra hipótese, talvez mais correta, é a de que o pH não tem influência significativa sobre a solubilização do Na, dada sua elevada mobilidade química.

Na segunda série de ensaios, o Pb apresentou concentrações solubilizadas muito superiores às da primeira série, o que pode ser consequência de problemas no espectrômetro do LEEAA-IQ/USP, que perdeu a fotomultiplicadora para o comprimento de onda 168.220, utilizado para todas as análises de Pb. Este problema foi constatado após a realização dos ensaios, portanto, acredita-se que as concentrações de Pb da segunda série de ensaios não estejam corretas.

Confirmando o observado na primeira série, o tempo de 72 horas parece ser suficiente para que seja atingido um valor constante de concentração solubilizada; com exceção do Al e Fe, para os quais se observa ainda uma tendência de crescimento da concentração. Considera-se que a constância da concentração corresponda à solubilização máxima possível nas condições de ensaio (pH, razão solo:solução, temperatura, energia de agitação, extrator).

5.5. Ensaios de Difusão Reversa

Foram realizadas quatro séries de ensaios de difusão reversa. A primeira série foi realizada com soluções de HCl com pH 1 e pH 4, para avaliar a influência do pH da solução no processo de extração de metais presentes no solo. Na segunda série utilizaram-se soluções de HCl e HNO₃ com pH 1 e pH 4, para avaliar a influência do extrator. A terceira série investigou a influência do volume de solução de partida; empregou-se solução de partida de HNO₃ com pH 1, e volumes de $1V_v$, $2V_v$ e $3V_v$, sendo V_v o volume de poros do corpo-de-prova. A quarta série investigou a influência de a sucessivas trocas da solução de partida no mecanismo de difusão. Aplicou-se uma solução de partida de HNO₃ com pH 1 e um volume total igual a $3V_v$, porém em três etapas sucessivas com volume de solução de partida igual a $1V_v$; cada etapa foi finalizada depois de atingida a constância da concentração no reservatório. Ao final da quarta série cada corpo-de-prova teve contato com um volume de solução de partida igual a $3V_v$, dividido em três etapas sucessivas de $1V_v$ cada.

Um resumo das características de moldagem dos corpos-de-prova dos ensaios de difusão encontra-se no ANEXO A. No ANEXO B está apresentada uma planilha típica de ensaio de difusão reversa elaborada para cada corpo-de-prova com o objetivo de armazenar todos os dados pertinentes aos ensaios, como as características do solo e do corpo-de-prova, valores de concentrações no reservatório e no perfil de solo para cada elemento, e o balanço de massa para cada elemento estudado.

5.5.1. Ensaios com pH 1

Os resultados dos ensaios com pH 1 da primeira, segunda e terceira séries estão apresentados nas Figuras 5.9 a 5.12 na forma de curvas de concentração de elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo, e de curvas de concentração de elementos na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-de-prova. Para a terceira série de ensaios foram apresentados apenas os resultados onde foram empregados volumes iniciais de solução de partida igual a $3V_v$ (CP 21, 22 e 23), de forma a possibilitar uma comparação com os resultados obtidos na primeira e segunda série de ensaios, onde foram empregados os mesmos volumes de solução $(3V_v)$. A Figura 5.13 mostra a variação de pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório em função do tempo para a segunda e terceira série de ensaios.



Figura 5.9 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Al, Ca e Mg.



Figura 5.10 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Fe, K e Pb.



Figura 5.11 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Na, Cu e As.



Figura 5.12 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1: Cr e Cd.



Figura 5.13 – Variação do pH (a) e da condutividade elétrica (b) em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 1.

Os valores de concentrações solubilizadas nas Figuras 5.9 a 5.12 foram apresentados descontando-se os valores de concentrações dos elementos presentes na solução de partida (Tabela 5.10).

Elemente	HCl pH 1	HCl pH 1	HNO ₃ pH 1	HNO ₃ pH1
Elemento	Série 1	Série 2	Série 2	Série 3
Al	0,42	<0,13	0,30	0,15
As	0,04	<0,01	<0,01	0,17
Ca	0,12	0,16	0,12	0,38
Cd	0,04	0,06	0,06	0,10
Cr	0,07	0,05	0,06	0,05
Cu	<0,004	0,86	0,43	0,27
Fe	<0,02	0,02	0,11	0,05
K	2,20	0,46	<0,16	2,31
Mg	0,02	0,01	0,03	0,03
Na	<0,03	<0,04	0,20	0,72
Pb	<0,005	0,51	0,16	<0,073

Tabela 5.10 – Ensaios de Difusão Reversa com pH 1: concentrações de nas soluções de partida (mg/L).

As curvas de concentração dos elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e as curvas de concentração na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-de-prova mostraram tendências de comportamento bem definidas em todos os ensaios, exceto para o Cr.

A comparação dos resultados das duplicatas de cada condição de ensaio, tanto na primeira como na segunda série (CP1 com CP2, CP5 com CP6 e CP9 com CP10), mostra uma boa reprodutibilidade dos ensaios de difusão. Este fato se verifica também para a triplicata da terceira série de ensaios de difusão reversa (CP 21, CP22 e CP23).

Comparando-se os resultados dos ensaios da primeira, segunda e terceira séries, notam-se diferenças entre as curvas resultantes para alguns elementos. Estas diferenças aparentemente não estão ligadas ao tipo de extrator (HCl ou HNO₃), exceto para o Fe, cujo processo de solubilização mostrou influência do tipo de extrator. Vale lembrar que as três séries foram realizadas em datas diferentes, com

substituição de algumas soluções-padrão de calibração por novas, e que foram utilizadas soluções de partida de diferente proveniência.

Na primeira série de ensaios, os corpos-de-prova foram divididos em oito fatias, o que se mostrou inadequado por resultar em volumes de solução intersticial insuficientes para a determinação das concentrações de todos os elementos. Nas segunda e terceira séries, dividiram-se os corpos-de-prova em cinco fatias, o que garantiu volume suficiente para análise química sem prejudicar a determinação da distribuição de concentrações em função da profundidade no corpo-de-prova. Apesar do procedimento diferente, observa-se concordância razoável entre as curvas de concentração dos elementos na água intersticial do solo em função da profundidade obtidas nas três séries. Cabe observar que a obtenção dessas curvas não é tão imediata como as de concentração no reservatório em função do tempo, pois enquanto estas resultam de coleta e armazenamento de amostras e leitura no espectrômetro, aquelas envolvem ainda a extrusão do corpo-de-prova do cilindro de difusão, a divisão em camadas de igual espessura e a extração da água intersticial por pressão; há, portanto, mais etapas sujeitas a erros experimentais.

Analisando o conjunto total dos resultados das três séries, entretanto, conclui-se que as diferenças não foram significativas a ponto de prejudicar a determinação do comportamento à solubilização dos elementos. Considerando o formato da curva de concentração no reservatório em função do tempo, o valor máximo de concentração atingido no reservatório, a distribuição de concentrações em função da profundidade do corpo-de-prova e a ordem de grandeza das concentrações na água do solo, consegue-se separar os comportamentos dos diferentes elementos.

Os resultados indicam que as curvas obtidas nos ensaios correspondem a faixas de concentração, pelas quais o comportamento químico de um elemento pode ser determinado em termos gerais. Na literatura especializada não é comum a realização de duplicatas, nem de diversas séries com as mesmas condições experimentais, portanto não há informação sobre a variação dos resultados dos ensaios de difusão. Nesta pesquisa concluiu-se que a realização de um único ensaio de difusão, prática

comum nas pesquisas, fornece resultados que devem ser interpretados como representativos de uma faixa de valores e sujeitos a desvios ainda desconhecidos. A implicação da variação experimental nos valores dos parâmetros determinados pelos ensaios merece um estudo específico.

Mesmo assim, para alguns elementos como Al, Ca, Cu e Cd, a concordância entre as curvas, obtidas para os diversos corpos-de-prova, foi notável.

Para todos os elementos, observa-se que as concentrações no reservatório, independente do tipo de extrator utilizado, foram crescentes com o tempo e tenderam a um valor constante até o final do ensaio, com exceção do Ca, Fe e Cu.

Os valores de concentração de Ca, tanto no reservatório quanto na solução intersticial do solo, ultrapassaram o limite superior de calibração do programa do espectrômetro, portanto não foi possível analisar os dados.

Os valores de concentração do Fe no reservatório são influenciados pelo tipo de extrator, assim é necessário analisar os dados obtidos separadamente. As concentrações solubilizadas de Fe com HCl e pH 1 ainda mostram tendência de crescimento com o tempo no término do ensaio, quando estavam entre 40 e 50 mg/L. Já as concentrações solubilizadas com HNO₃ e pH 1 atingiram um valor máximo no reservatório de 3 mg/L. Segundo as curvas obtidas, o HCl se mostrou mais eficiente do que o HNO₃ na extração de Fe presente no solo. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova que estiveram em contato com HCl diminuíram com a profundidade de cerca de 150 mg/L na superfície para cerca de 50 mg/L na camada inferior, já para HNO₃, as concentrações na água intersticial diminuíram de cerca de 40 mg/L para 0,6 mg/L.

A influência do extrator não havia sido tão evidente para o Fe nos ensaios de solubilização (Tabela 5.8).

Para o Cu, as concentrações atingiram um máximo valor em torno das 500 horas de ensaio e decresceram em tempos subseqüentes, aparentemente tendendo a um valor constante em torno de 0,5 mg/L. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova diminuíram com a profundidade, de cerca de 0,2 mg/L na superfície para 0,1 mg/L na camada inferior.

Para o Al, as concentrações no reservatório atingiram valores entre 400 e 500 mg/L ao final dos ensaios. Valores semelhantes de concentração de Al foram observados na água intersticial da camada superior dos corpos-de-prova. As concentrações na água intersticial decresceram para 2 mg/L até 2,5 cm de profundidade e mantiveram esse valor até a camada inferior.

Para o Mg, as concentrações no reservatório atingiram um valor máximo de 60 mg/L ao final da primeira série de ensaio. Para as segunda e terceira séries de ensaios as concentrações máximas atingidas foram de 55 mg/L e 40 mg/L respectivamente. Nos corpos-de-prova, as concentrações de Mg na água intersticial aumentaram de cerca de 80 mg/L na camada superior para valores superiores a 120 mg/L (limite superior de calibração) nas demais camadas.

Para o K, as concentrações no reservatório atingiram aproximadamente 13 mg/L na segunda série de ensaios e aproximadamente 8 mg/L na primeira e terceira séries. Nos corpos-de-prova, as concentrações de K na água intersticial aumentaram de cerca de 12 mg/L na camada superior para cerca de 20 mg/L na camada inferior.

Para o Pb, observou-se que as concentrações no reservatório no final do ensaio e as concentrações na água intersticial referente à primeira camada dos corpos-de-prova são coincidentes tanto para a primeira quanto para a segunda série de ensaios, embora os valores entre as duas séries sejam diferentes (0,5 mg/L para a primeira série e aproximadamente 7mg/L para a segunda série). Já para a terceira série de ensaios os valores de concentração no reservatório são bastante diferentes das concentrações na água intersticial da camada superior do corpo-de-prova (7mg/L para o reservatório e 0,5 mg/L para a água intersticial); a concentração do

reservatório é coincidente com a segunda série de ensaios, enquanto a concentração na água intersticial é coincidente com a primeira série de ensaios (Figura 5.10). Em resumo, as segunda e terceira séries de ensaios apresentam concentrações no reservatório bastante semelhantes mas muito diferentes da primeira série de ensaios; já para o perfil de concentrações na água do solo, a primeira e a terceira série de ensaios são praticamente iguais, enquanto que segunda série é diferente das mesmas. Este fato está relacionado a problemas ocorridos no espectrômetro do LEEAA-IQ/USP, o qual perdeu a fotomultiplicadora para o comprimento de onda 168.220 após as análises das amostras líquidas provenientes da primeira série de ensaios. Assim, todos os sinais gerados pelo aparelho nas análises da segunda e da terceira série de ensaios para as amostras do reservatório estavam errados, o que acarretou concentrações incorretas para o Pb. Para a leitura das concentrações de Pb no perfil do solo da terceira série de ensaios adotou-se o comprimento de onda 182.200, contornando o antigo problema. Assim, acredita-se que apenas os dados da primeira série e os dados do perfil do solo para a terceira série de ensaios estejam corretos.

Para o Na, as concentrações no reservatório atingiram valores constantes entre 3 a 4 mg/L na primeira e na segunda série de ensaios. Na terceira série de ensaios a concentração final tendeu a 1 mg/L. Na água intersticial dos corpos-de-prova, as concentrações mantiveram-se constantes com a profundidade em torno de 10 mg/L para as segunda e terceira séries. Os resultados da primeira série estão um pouco dispersos, mas de maneira geral aumentam de cerca de 10 mg/L na camada superior para cerca de 25 mg/L até 2,5 de profundidade.

Para o As, as concentrações no reservatório tenderam à constância entre 0,5 mg/L e 0,6 mg/L. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova decresceram de 0,6 mg/L em média na camada superior para 0,3 mg/L em média na camada inferior.

Para o Cr, as concentrações no reservatório atingiram valores constantes entre 0,1 mg/L e 0,2 mg/L. Para as duplicatas ensaiadas com HCl e HNO₃ da primeira série e a triplicata da terceira série, as concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova mostraram-se constantes com a profundidade, em torno de 0,3 mg/L. Já para a

duplicata ensaiada com HCl da segunda série, as concentrações na água intersticial apresentaram-se muito superiores, chegando a cerca de 3,0 mg/L na camada superior e decrescendo com a profundidade para cerca de 0,3 mg/L até a profundidade de 2,0 cm, mantendo esse valor até a camada inferior.

Para o Cd, as concentrações no reservatório atingiram valores em torno de 0,03 mg/L ao final dos ensaios. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova da primeira e terceira séries de ensaios decresceram de cerca de 0,05 mg/L na camada superior para cerca de 0,01 mg/L na camada inferior. Já na segunda série de ensaios as concentrações na água intersticial apresentaram-se superiores às concentrações dos demais, variando de cerca de 0,09 mg/L a 0,15 mg/L na camada superior e mantendo-se aproximadamente constante com a profundidade.

5.5.2. Ensaios com pH 4

As Figuras 5.14 a 5.17 apresentam as curvas de concentração dos elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e de curvas de concentração de elementos na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-de-prova para os ensaios da primeira e segunda série realizados com pH 4. A Figura 5.18 mostra a variação de pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório em função do tempo para a segunda série de ensaios.

Os valores de concentrações solubilizadas nas Figuras 5.14 a 5.17 foram apresentados descontando-se os valores de concentrações dos elementos presentes na solução de partida (Tabela 5.11).

Elemento	HCl pH 4	HCl pH 4	HNO ₃ pH 4
	Série 1	Série 2	Série 2
Al	0,25	<0,13	<0,13
As	0,02	<0,01	<0,01
Ca	0,05	0,04	0,05
Cd	0,002	0,06	0,06
Cr	0,03	0,05	0,07
Cu	<0,004	0,08	0,20
Fe	<0,019	<0,008	<0,008
K	2,63	<0,16	2,04
Mg	0,008	0,008	0,007
Na	0,25	<0,04	<0,04
Pb	<0,005	0,23	<0,07

Tabela 5.11 – Ensaios de Difusão Reversa com pH 4: concentrações nas
soluções de partida (mg/L).







Figura 5.14 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Ca, Mg e K.







Figura 5.15 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Al, Na e Pb.







Figura 5.16 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Fe, Cr e Cu.





Figura 5.17 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: Cd e As.



(a)

(b)

Figura 5.18 – Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH 4: (a) pH; (b) condutividade.

Observou-se que os valores de concentrações solubilizadas dos elementos em pH 4 são inferiores aos obtidos com pH 1.

A comparação dos resultados das duplicatas de cada condição de ensaio, tanto na primeira como na segunda série (CP3 com CP4, CP7 com CP8 e CP11 com CP12), mostra uma boa reprodutibilidade dos ensaios de difusão.

Para a determinação das concentrações dos elementos por espectrometria nas amostras dos ensaios realizados com pH 4 foram utilizadas as mesmas curvas de calibração definidas para os ensaios com pH 1, o que pode explicar a maior dispersão dos pontos experimentais observada nas Figuras 5.14 a 5.17.

Entretanto, pode-se afirmar que de maneira geral as curvas de concentração na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e as curvas de concentração na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-deprova mostraram tendências de comportamento relativamente bem definidas em todos os ensaios, exceto para Pb e Cu. Observa-se também que houve grande diferença entre os resultados da primeira e segunda série para alguns elementos, como Al, Fe e As.

Para Ca e Mg, não se observa diferença entre as curvas obtidas nas duas séries, nem entre os resultados para HCl e HNO₃. As concentrações solubilizadas para os dois metais não atingiram constância até o final do ensaio, mostrando ainda tendência ao crescimento após 950 horas. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova crescem com a profundidade; de um valor semelhante à concentração final do reservatório na camada superior até um valor aproximadamente 10 vezes maior na camada inferior.

O Pb apresentou grande dispersão de valores na segunda série de ensaios. Conforme já dito, este problema ocorrido no espectrômetro do LEEAA-IQ/USP está relacionado à perda da fotomultiplicadora para o comprimento de onda 168.220 após as análises das amostras líquidas provenientes da primeira série de ensaios; assim,

todos os sinais gerados pelo aparelho nas análises da segunda série estavam errados, o que acarretou concentrações incorretas para o Pb. Na primeira série de ensaios, as concentrações no reservatório foram muito baixas, não ultrapassando 0,08 mg/L; as concentrações de Pb na solução intersticial apresentaram-se crescentes com a profundidade de cerca de 0,05 mg/L para cerca de 0,2 mg/L.

Para o K, as concentrações no reservatório diferem entre séries, tendendo a valores constantes entre 1 e 3 mg/L. Para a segunda série de ensaios, observou-se que aparentemente o extrator HCl foi mais eficiente que o HNO₃ na solubilização do K, porém verifica-se que as diferenças são pouco significativas, principalmente frente ao limite superior de calibração de 500 mg/L. Não é possível a confirmação desse fato, já que ficou claro que a partir dos resultados dos ensaios de difusão são obtidas faixas de concentrações sujeitas a desvios desconhecidos. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior do corpo-de-prova são semelhantes às finais no reservatório e crescem com a profundidade de cerca de 3 mg/L para cerca de 6 mg/L na camada inferior.

Para o Na, as diferenças nas concentrações no reservatório entre as curvas foram pouco significativas, tendendo a um valor entre 1,5 mg/L a 1,9 mg/L, e podem ser explicadas pelos baixos valores frente ao limite superior de calibração de 500 mg/L. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova para a segunda série de ensaios são praticamente constantes com a profundidade, com valores cerca de 5 vezes superiores às concentrações finais no reservatório. Já as concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova para a profundidade de cerca de 10 mg/L para 20 mg/L em média até 2,0 cm de profundidade, e passam a decrescer para cerca de 15 mg/L na camada inferior do corpo-de-prova.

Para Cd e Cr, as concentrações no reservatório são praticamente constantes durante todo o tempo de ensaio, por outro lado, cabe ressaltar que os valores de concentração desses elementos são baixos em relação aos respectivos limites superiores de calibração. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova são constantes com a profundidade e próximas às concentrações finais no reservatório para o Cr.

Para o Cd a concentração na água intersticial, de cerca de 0,07 mg/L, pode ter sido introduzida pela própria solução de partida (Tabela 5.11), porque nas curvas de concentração pela profundidade não foram descontadas as concentrações da solução de partida.

O Cu apresentou dispersão de valores em todos os ensaios, não sendo possível observar nenhuma tendência de comportamento para o elemento. As concentrações no reservatório não ultrapassaram 0,1 mg/L para ambas as séries. As concentrações na solução intersticial são mais elevadas na segunda série do que na primeira, e são praticamente constantes em cerca de 0,02 mg/L para a primeira e 0,1 mg/L para a segunda série de ensaios.

Para Al, as concentrações no reservatório foram muito superiores na primeira série do que na segunda série; para o corpo-de-prova CP8 (HCl pH 4 Série 2), inclusive, todas as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção. Entretanto, as concentrações de Al na água intersticial do solo estão muito próximas para todos os corpos-de-prova, e praticamente constantes com a profundidade em torno de 0,5 mg/L, com um crescimento muito pouco significativo da camada superior para a inferior.

Para Fe e As, houve concentrações mensuráveis no reservatório na primeira série e valores abaixo do limite de detecção na segunda série. Nos corpos-de-prova, as curvas de concentração em função da profundidade são pouco definidas, com muita dispersão de valores.

Não foi possível notar diferenças entre os extratores (HCl e HNO₃), possivelmente, devido às extensas faixas de concentrações utilizadas na calibração do espectrômetro, ou devido à inexistência de diferenças.

5.5.3. Comparação entre os ensaios com pH 1 e pH 4

Os valores de concentrações solubilizadas dos elementos em pH 4 são inferiores aos obtidos com pH 1.

Para alguns elementos, a influência do pH da solução de partida foi notável, como é o caso do Al, Mg, Ca e As. Como exemplo, a Figura 5.19(a) mostra as curvas de concentração no reservatório em função do tempo em pH 1 e pH 4 para o Al.

Para outros como Na, K, Cr, Cu e Cd, a influência do pH da solução de partida foi pouco significativa. Como exemplo, a Figura 5.19(b) mostra as curvas de concentração no reservatório em função do tempo em pH 1 e pH 4 para o Na.



Figura 5.19 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa para pH 1 e pH 4: (a) Al; (b) Na.

É interessante observar que nos ensaios de solubilização a água destilada e os extratores com pH 1 e pH 4 extraíram do solo quantidades semelhantes de Na (Tabela 5.8, Figura 5.7). Uma possível explicação é a grande mobilidade do Na em solução. Provavelmente, o contato com uma solução, independente do pH, extrai praticamente todo o Na disponível para solubilização no solo estudado.

Para Al, os ensaios de solubilização também mostraram uma grande diferença entre as concentrações solubilizadas em pH 1 e pH 4 (Tabela 5.8, Figura 5.6). As concentrações máximas solubilizadas em pH 1 foram aproximadamente 200 vezes maiores do que em pH 4, tanto no ensaio de difusão reversa como no ensaio de solubilização.

O Fe e o Pb apresentam comportamentos particulares e diferentes dos demais elementos, como mostra a Figura 5.20 (a) e (b) respectivamente.



Figura 5.20 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com pH1 e pH 4: (a) Fe; (b) Pb.

Para o Fe, o tipo de extrator foi determinante no processo de solubilização. A partir das curvas da Figura 5.20(a) notou-se que as concentrações solubilizadas de Fe em solução de HCl com pH 1 foram muito maiores que aquelas solubilizadas em solução de HCl com pH 4. Já as concentrações solubilizadas de Fe com solução de HNO₃ foram praticamente as mesmas, independente do valor de pH, e também semelhante às de HCl com pH 4. Assim, concluiu-se que as soluções de HNO₃ se mostraram más extratoras de Fe para as condições de ensaio estabelecidas nesta pesquisa, independentemente do valor de pH da solução.

Para o Pb, as curvas de concentração pelo tempo com valores de pH 1 para a primeira série foram muito diferentes das curvas para as segunda e terceira séries. Conforme já comentado anteriormente, este fato está relacionado a problemas

ocorridos no espectrômetro do LEEAA-IQ/USP, que perdeu a fotomultiplicadora para o comprimento de onda 168.220 após as análises das amostras líquidas provenientes da primeira série de ensaios. Assim, todos as concentrações de Pb obtidas para a segunda e para a terceira série de ensaios estão incorretas. Comparando-se os resultados da primeira série de ensaios com pH 1 e pH 4, observou-se que praticamente não ocorre solubilização de Pb para a faixa de valores de pH testados.

5.5.4. Ensaios com Variação do Volume da Solução de Partida

Os resultados dos ensaios com variação do volume da solução de partida (terceira série de ensaios) estão apresentados nas Figuras 5.21 a 5.24 na forma de curvas de concentração de elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e de curvas de concentração de elementos na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-de-prova. A Figura 5.25 mostra a variação de pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório em função do tempo para a terceira série de ensaios.

Os valores de concentrações de elementos na solução do reservatório nas Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 foram apresentados descontando-se os valores de concentrações presentes na solução de partida (Tabela 5.12).

As curvas de concentração no reservatório em função do tempo nesta série foram obtidas por meio da coleta alternada de amostras entre os corpos-de-prova de cada triplicata correspondente, para diminuir a redução da altura da coluna de solução no reservatório durante o ensaio e a conseqüente modificação na condição de contorno. Dada a boa reprodutibilidade dos ensaios de difusão reversa da primeira e segunda série com pH 1 e a triplicata da terceira série onde foi utilizado um volume de solução de partida de $3V_v$ (CP-21, 22 e 23), considerou-se que esse procedimento forneceu resultados confiáveis. Observa-se que as curvas assim determinadas ficaram bem definidas (Figuras 5.21 a 5.24).

Elemento	HNO ₃ pH1	HNO ₃ pH1	HNO ₃ pH1
	CP13, 14, 15, 17 e 18	CP19 e 21	CP22 e 23
Al	0,12	0,11	0,23
As	0,15	0,17	0,18
Ca	0,31	0,36	0,48
Cd	0,1	0,10	0,10
Cr	0,04	<0,03	0,06
Cu	0,25	0,32	0,25
Fe	0,02	0,04	0,10
K	2,07	2,13	2,72
Mg	0,02	0,03	0,04
Na	0,66	0,71	0,78
Pb	<0,073	<0,073	<0,073

Tabela 5.12 – Ensaios de Difusão Reversa com variação do volume da solução de partida: concentrações de elementos presentes nas soluções de partida (mg/L).

Cabe ressaltar que na segunda série, devido às coletas de amostras, ocorreu uma redução de volume de solução no reservatório (inicialmente igual a 3 volumes de vazios do corpo-de-prova) de cerca de 25%. Para a terceira série, adotando-se o procedimento de coleta alternada de amostras do reservatório, verificou-se uma redução do volume de solução no reservatório entre 9% e 26%, conforme exposto na Tabela 5.13.

SO	lução no reservatório.
Volume da solução	Redução do volume da
de partida	solução de partida
1 V _v	26%
2 V _v	13%
$3 V_{\rm v}$	9%

Tabela 5.13 – Ensaios de Difusão Reversa: variação total do volume de solução no reservatório.






Figura 5.21 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação de volume da solução de partida: Al, Ca e Mg.







Figura 5.22 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação de volume da solução de partida: K, Pb e Na.





Figura 5.23 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação de volume da solução de partida: Fe, Cu e As.





Figura 5.24 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação de volume da solução de partida: Cr e Cd.



Figura 5.25 – Variação do pH e da condutividade elétrica em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com variação de volume da solução de partida: (a) pH; (b) condutividade.

A partir da análise dos dados notou-se uma boa concordância entre as curvas de concentração no reservatório em função do tempo obtidas nesta série para volume inicial igual a $3V_v$ e as obtidas na primeira e segunda série com pH 1, conforme mostrado nas Figuras 5.9 a 5.12. Como a redução total do volume no reservatório foi de aproximadamente 25% nos ensaios da segunda série e igual a 9% nos da terceira série, conclui-se que a porcentagem da redução do volume de solução no reservatório não influencia significativamente as curvas de concentração do reservatório em função do tempo, para a faixa de redução resultante nos ensaios com $3V_v$.

De maneira geral, para volume inicial de solução igual a $3V_v$, as concentrações no reservatório são crescentes em função do tempo, atingindo ou não um patamar dependendo do elemento (Figuras 5.9 a 5.12 e Figura 5.21 a 5.24). Entretanto, para volume inicial de solução igual a $1V_v$ e $2V_v$, as curvas de concentração no reservatório em função do tempo apresentam um valor de pico; esse comportamento foi observado para todos os elementos. As curvas de $2V_v$ mostraram sistematicamente pico retardado e mais suave em relação a $1V_v$.

Para o Al, a concentração máxima para $3V_v$ foi maior que para $2V_v$, e esta maior que para $1V_v$. O pico de concentração para $1V_v$ atingiu 320 mg/L após 180 horas e decresceu para 100 mg/L ao final do ensaio. Para $2V_v$ ocorreu um pico de concentração de 425 mg/L transcorridas 400 horas e ao final do ensaio foi atingido um patamar de concentração em torno de 360 mg/L. Para $3V_v$ não ocorreu pico e foi atingida uma concentração máxima em torno de 460 mg/L após 700 horas de ensaio. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior dos corpos-deprova para os três volumes de solução de partida apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e diminuíram com a profundidade até 2,0 cm de profundidade atingindo cerca de 2 mg/L e mantiveram-se constantes até a camada inferior dos corpos-de-prova.

Para o Ca, não foi possível analisar os dados obtidos, já que os valores de concentrações, tanto no reservatório da célula de difusão quanto na solução

intersticial do solo, ultrapassaram o limite superior de detecção do programa do espectrômetro.

Para Mg, K e Na, as concentrações foram sistematicamente mais elevadas para $1V_v$ do que para $3V_v$, e para $2V_v$ foram intermediárias entre $1V_v$ e $3V_v$. Para todos os elementos citados, foram atingidos os valores de concentrações máximas (pico) depois de transcorridas 290 horas de ensaio.

Para o Mg, os picos de concentração foram atingidos após 290 horas de ensaio para todos os volumes de solução de partida. Para $1V_v$, a concentração no reservatório atingiu um valor máximo de cerca de 85 mg/L; após 290 horas decresceu e mantevese constante em torno de 60 mg/L. As concentrações máxima e final para $2V_v$ foram, respectivamente, de cerca de 60 mg/L e 50 mg/L. Para $3V_v$, praticamente não ocorreu pico de concentrações na água intersticial do solo da camada superior dos corpos-de-prova são semelhantes às obtidas no reservatório (80 mg/L) e cresceram com a profundidade para cerca de 100 mg/L na camada inferior do solo. As concentrações na água intersticial dos corpos de prova para $2V_v$ e $3V_v$ ultrapassaram o limite superior de detecção do programa do espectrômetro (120 mg/L).

Para o K, os picos de concentração foram atingidos após 290 horas de ensaio para todos os volumes de solução de partida. A concentração máxima atingida foi de cerca de 13 mg/L para $1V_v$, cerca de 12 mg/L para $2V_v$ e cerca de 8 mg/L para $3V_v$. Ao final do ensaio as concentrações mantiveram-se constantes em torno de 10 mg/L para os ensaios com $1V_v$ e $2V_v$, e de 8 mg/L para $3V_v$. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova são levemente crescentes com a profundidade. Para $1V_v$, as concentrações na água intersticial na camada superior são semelhantes à concentrações na água intersticial na camada superior são semelhantes à concentrações na água intersticial na camada superior dos corpos-de-prova são maiores que as concentrações máximas obtidas no reservatório.

Para o Pb, observaram-se elevados valores de concentrações no reservatório para todos os volumes de solução ensaiados. Acredita-se que esses resultados foram falseados em decorrência da perda da fotomultiplicadora para o comprimento de onda 168.220, utilizado nas análises das concentrações de Pb. Na água intersticial do solo as concentrações de Pb para $1V_v$ apresentaram-se maiores que o limite superior de calibração, enquanto que para $2V_v$ e $3V_v$ as concentrações foram muito inferiores. Para a leitura das concentrações de Pb na água intersticial do solo para $2V_v$ e $3V_v$ foi adotado o comprimento de onda 182.200, contornando o antigo problema com a fotomultiplicadora. Assim, acredita-se que apenas os resultados de concentrações da água intersticial para $2V_v$ e $3V_v$ estejam corretos.

Para Na, os valores máximos de concentração foram bastante semelhantes para os três volumes de partida, entre cerca de 1,3 mg/L para $1V_v$ e cerca de 0,6 mg/L para $2V_v$ e $3V_v$. Os valores de concentrações máximas foram obtidos após cerca de 290 horas de ensaio, decresceram suavemente até cerca de 600 horas de ensaio, voltaram a crescer atingindo novamente os valores de concentrações máximas e mantiveram-se constantes até o final do ensaio. Este fato põe em duvida a existência de um pico de concentraçõo para o Na.

O Fe seguiu o padrão de comportamento do Al. Os valores de concentração máxima de $3V_v$ (3 mg/L) foram superiores aos de $1V_v$ (0,65 mg/L), e os valores de $2V_v$ (1,5 mg/L) foram intermediários entre os dois. Os picos de concentrações para $1V_v$ e $2V_v$ apresentaram-se bastante nítidos, sendo o pico para $2V_v$ retardado em relação ao de $1V_v$; já para $3V_v$ não ocorreu pico. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior dos corpos-de-prova apresentaram-se muito superiores às concentrações máximas do reservatório resultantes dos ensaios com $1V_v$, $2V_v$ e $3V_v$, e decresceram de cerca de 40 mg/L para cerca de 0,6 mg/L na camada inferior do corpo-de-prova.

Para Cu, As e Cd, os valores máximos de concentração foram bastante semelhantes para os três volumes de partida, como para o Na, porém ocorreram em tempos diferentes, evidenciando-se picos bastante pronunciados para os ensaios com $1V_v$ e

 $2V_v$ Para Cu, o pico de concentração formado para $3V_v$ é mais suave em relação aos ensaios com $1V_v$ e $2V_v$, enquanto para o As este pico aparentemente não existe. Deve-se ressaltar, entretanto, que os valores de concentração obtidos para estes elementos são baixos e para a calibração do espectrômetro foram utilizadas soluções padrão de 10 mg/L desses elementos. As concentrações da água intersticial na camada superior dos corpos-de-prova para Cu, As e Cd apresentavam-se com os mesmos valores de concentração do reservatório e diminuíram com a profundidade.

Para o Cr, ao contrário do que ocorre com Mg, K e Na, os valores de concentração foram sistematicamente mais elevados para $3V_v$ do que para $1V_v$, e os valores de $2V_v$ foram intermediários entre $1V_v$ e $3V_v$. Mas no geral, os valores de concentração de Cr para todos os ensaios com variação do volume de solução de partida mantiveramse aproximadamente constantes entre 0,1 e 0,2 mg/L, não evidenciando a presença de um pico de concentração. As concentrações na água intersticial do solo mantiveramse constantes com a profundidade em torno de 0,2 mg/L para $2V_v$ e $3V_v$ e em torno de 0,4 mg/L para $1V_v$.

5.5.5. Ensaios com Troca do Volume da Solução de Partida

Os resultados dos ensaios com troca da solução de partida (quarta série de ensaios) estão apresentados nas Figuras 5.26 a 5.29 na forma de curvas de concentração de elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e de curvas de concentração de elementos na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-de-prova. A Figura 5.30 mostra a variação de pH e da condutividade elétrica em função do tempo para a quarta série de ensaios; a condutividade elétrica foi medida apenas para a 1^a. troca de solução devido a problemas no condutivímetro.

Os valores de concentrações de elementos na solução do reservatório nas curvas das Figuras 5.26 a 5.29, foram calculados descontando-se os valores de concentrações presentes na solução de partida (Tabela 5.14).

Tabela 5.14 – Ensaios de Difusão Reversa com Troca da
Solução de Partida: concentrações de
elementos presentes nas soluções de partida
(mg/L).

Elemento	HNO ₃ pH1	HNO ₃ pH1	HNO ₃ pH1
	1 ^a . Troca	2 ^a . Troca	3 ^a . Troca
	(CP28, 29, 30)	(CP29, 30, 31)	(CP30, 31, 32)
Al	0,12	<0,057	<0,057
As	0,01	0,01	<0,007
Ca	0,23	0,09	0,080
Cd	0,002	<0,001	<0,001
Cr	0,06	<0,017	0,02
Cu	0,05	0,05	0,05
Fe	0,09	0,02	<0,005
K	<0,07	<0,07	<0,07
Mg	0,02	0,005	0,006
Na	<0,014	<0,014	<0,014
Pb	<0,011	<0,014	0,018

As curvas de concentração no reservatório em função do tempo, como na terceira série de ensaios, foram obtidas por meio da coleta alternada de amostras entre os corpos-de-prova de cada triplicata correspondente, para diminuir a redução da altura da coluna de solução no reservatório durante o ensaio e a conseqüente modificação na condição de contorno.





Figura 5.26 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: Al, Ca, Mg.







Figura 5.27 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: K, Fe, Na.







Figura 5.28 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: Cu, Pb, Cr.



Figura 5.29 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: As, Cd.



Figura 5.30 – Variação do pH e da condutividade elétrica nos ensaios de difusão reversa com troca da solução de partida: (a) pH; (b) condutividade.

De maneira geral, as concentrações no reservatório são crescentes em função do tempo, atingindo ou não um patamar dependendo do elemento (Figuras 5.26 a 5.29). Apenas para alguns elementos, na primeira aplicação de solução, as curvas de concentração no reservatório em função do tempo apresentam um valor de pico e diminuem ao final do ensaio.

A partir da análise das curvas de concentração no reservatório em função do tempo observou-se que ocorrem dois comportamentos distintos:

- valores de concentrações mais elevados na primeira aplicação do que na segunda e terceira aplicaçõs, para: Mg, K, Na, Cr e Cd.
- valores de concentrações mais elevados nas segunda e terceira aplicações do que na primeira aplicação: Al, Fe, Pb, As e Cu.

Para o Ca, não foi possível analisar os dados obtidos, já que, os valores de concentrações, tanto no reservatório da célula de difusão quanto na solução intersticial do solo, ultrapassaram o limite superior de detecção do programa do espectrômetro.

Para o Cu, nas três etapas de aplicação de solução ocorreram picos de concentrações em diferentes tempos crescentes da primeira para a terceira etapa, ou seja, os valores de concentração máxima (pico) para a terceira etapa de troca (cerca de 1,2 mg/L após 54 horas de ensaio) foram superiores aos da segunda etapa de troca (cerca de 0,95 mg/L após 78 horas de ensaio) assim como aos da primeira etapa de aplicação (cerca de 0,74 mg/L após 100 horas de ensaio). Após os picos, as concentrações decresceram consideravelmente. As concentrações na água intersticial do solo, na camada superior dos corpos-de-prova, para as três etapas de troca de solução de partida apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e são ligeiramente decrescentes com a profundidade.

Para o Al, quase não ocorreu diferença entre as concentrações máximas para as segunda e terceira etapas de aplicações de soluções, que atingiram respectivamente,

500 mg/L e 600 mg/L. Para a primeira etapa observou-se a presença de um suave pico de concentração após 140 horas, de cerca de 340 mg/L. As concentrações de Al na água intersticial do solo, na camada superior dos corpos-de-prova para as três etapas apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e diminuíram com a profundidade até 2,0 cm para cerca de 3 mg/L, mantendo-se constantes até a camada inferior dos corpos-de-prova.

Para o Mg, foi atingido um pico de concentração, de cerca de 100 mg/L após 140 horas de ensaio, apenas para a primeira etapa de aplicação de solução. Para a segunda e terceira etapas, as concentrações foram crescentes com o tempo e praticamente idênticas. As concentrações máximas atingidas foram de cerca de 60 mg/L, para ambas, e ao final do ensaio as curvas ainda mostravam certa tendência de crescimento. As concentrações na água intersticial dos corpos-de-prova, após 1,5 cm de profundidade, ultrapassaram o limite superior de detecção do programa do espectrômetro (120 mg/L) para todas as etapas de aplicação de solução.

Para o K, não ocorreram picos de concentrações e os valores de concentração obtidos ao final de cada ensaio foram bastante próximos para todas as etapas de aplicação de solução. A concentração máxima atingida foi de cerca de 16 mg/L para a primeira etapa e de cerca de 14 mg/L para as segunda e terceira etapas. Após cerca de 300 horas de ensaio os patamares de concentrações já tinham sido atingidos para todos os ensaios. As concentrações na água intersticial do solo, na camada superior dos corpos-de-prova, para as três etapas de troca de solução de partida apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e são crescentes com a profundidade para as segunda e terceira etapas, e praticamente constantes para primeira etapa de troca de solução.

Para o Fe, não ocorreram picos de concentrações e a concentração máxima para a terceira etapa (cerca de 9 mg/L) foi superior a da segunda etapa (cerca de 3 mg/L) assim como a da primeira etapa (cerca de 0,6 mg/L). Após cerca de 100 horas de ensaio as concentrações máximas (patamares) já tinham sido atingidas. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior dos corpos-de-prova

apresentaram-se muito superiores às concentrações máximas do reservatório para todas as etapas de aplicação de solução e decresceram com a profundidade até 2,0 cm de profundidade, mantendo-se constantes até a camada inferior do corpo-de-prova.

Para o Na, aparentemente não ocorreu pico de concentração para nenhuma etapa de aplicação de solução. Para as três etapas, as concentrações foram crescentes com o tempo e as curvas da segunda e terceira etapas, praticamente idênticas. As concentrações máximas atingidas foram de cerca de 5 mg/L, para a primeira etapa, e de cerca de 3 mg/L para as segunda e terceira etapas. Ao final do ensaio as curvas ainda mostravam certa tendência de crescimento. As concentrações na água intersticial do solo, na camada superior dos corpos-de-prova para as três etapas apresentaram-se superiores às concentrações finais nos respectivos reservatórios e são ligeiramente crescentes com a profundidade.

Para o Pb, quase não ocorreu diferença entre as concentrações máximas para as segunda e terceira etapas de aplicação de solução, que atingiram respectivamente, 1,0 mg/L e 1,2 mg/L. Para a primeira etapa observou-se uma concentração máxima (de cerca de 0,7 mg/L) ligeiramente inferior às demais, e ao final do ensaio a concentração decresceu para 0,5 mg/L. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior dos corpos-de-prova para as três etapas apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e diminuíram com a profundidade.

Para o Cr, as concentrações máximas atingidas foram muito próximas entre si. Para a primeira etapa ocorreu um pico de concentração após 140 horas de ensaio de cerca de 0,11 mg/L, e ao final do ensaio as concentrações decresceram para cerca de 0,02 mg/L. Para as segunda e terceira etapas, após 140 horas de ensaios, foram atingidos patamares de concentração de 0,10 mg/L e 0,07 mg/L, respectivamente. As concentrações na água intersticial do solo, na camada superior do solo, para as três etapas de troca de solução de partida apresentaram-se relativamente próximas às concentrações finais nos respectivos reservatórios e mantiveram-se constantes com a profundidade.

Para As, quase não ocorreu diferença entre as concentrações máximas para as segunda e terceira etapas de aplicação de solução, que atingiram patamares de concentrações, após 100 horas de ensaio, de cerca de 0,6 mg/L. Já para a primeira etapa ocorreu um suave pico de concentração de cerca de 0,5 mg/L transcorridos 120 horas de ensaio. As concentrações na água intersticial do solo, na camada superior dos corpos-de-prova, para as três etapas apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios e diminuíram ligeiramente com a profundidade.

Para Cd, quase não ocorreu diferença entre as concentrações máximas para as três etapas de aplicação de solução. A primeira etapa apresenta um aparente pico de concentração (0,025 mg/L) ligeiramente superior aos da segunda e da terceira etapa que atingiram um patamar de concentração máxima, após cerca de 200 horas de ensaio, de cerca de 0,016 mg/L e de 0,020 mg/L, respectivamente. Ao final do ensaio as concentrações para as três etapas atingiram praticamente um mesmo valor. As concentrações na água intersticial do solo na camada superior do solo, para as segunda e terceira etapas apresentaram-se semelhantes às concentrações finais nos respectivos reservatórios, enquanto que para a primeira etapa as concentrações apresentaram-se inferiores.

5.6. Massa Inicial de Soluto Presente na Solução Intersticial do Solo – "Background"

A massa inicial de soluto presente na solução intersticial foi determinada a partir dos procedimentos descritos no item 4.9, e corresponde à média entre os valores de massa de soluto obtidos para os corpos-de-prova ensaiados.

A Tabela 5.15 apresenta os valores das massas de solutos presentes para cada corpode-prova e a média dos valores das massas de soluto, que corresponde à massa inicial de soluto presente na solução intersticial.

	M	Massa de soluto presente na solução intersticial do solo - mis (mg)									
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Κ	Mg	Na	Pb
CP 25	0,11	0,004	12,76	0,00	0,004	0,001	0,07	0,64	1,81	1,20	0,005
CP 26	0,10	0,005	12,76	0,00	0,004	0,001	0,07	0,84	4,29	1,35	0,010
m _{is}	0,10	0,005	12,76	0,00	0,004	0,001	0,07	0,74	3,05	1,27	0,007

Tabela 5.15 – Massa Inicial de Soluto na Solução Intersticial do Solo (mis) em mg.

5.7. Ensaios de Difusão Direta

A Figura 5.31 apresenta as curvas de concentração dos elementos na solução do reservatório da célula de difusão em função do tempo e as curvas de concentração dos elementos na água intersticial do solo em função da profundidade no corpo-deprova para os ensaios de difusão direta realizados com soluções de As, Cd e Pb. A Figura 5.32 mostra a variação de pH da solução do reservatório em função do tempo para os ensaios de difusão direta. A condutividade elétrica da solução não pôde ser medida devido a problemas com o condutivímetro.

Os resultados das duplicatas foram semelhantes, indicando boa reprodutibilidade dos ensaios.

Para o As, as concentrações no reservatório decresceram de 93,2 mg/L para 40 mg/L até cerca de 300 horas de ensaio, tendendo à constância até o final do ensaio. As concentrações na água intersticial do corpo-de-prova apresentaram-se muito inferiores às concentrações do reservatório, e decresceram de 1,2 mg/L na camada superior até cerca de 0,02 mg/L na camada inferior.

Para o Pb, as concentrações no reservatório decresceram de 92,5 mg/L para aproximadamente 50 mg/L ao longo de 600 horas de ensaio, não apresentando ainda uma tendência nítida de constância de concentração no reservatório. As concentrações na água intersticial da camada superior do corpo-de-prova (cerca de 8 mg/L) apresentaram-se muito inferiores às concentrações do reservatório ao final do ensaio e diminuíram com a profundidade até cerca de 0,4 mg/L na camada inferior.

Para o Cd, as concentrações no reservatório decresceram de 94,2 mg/L para cerca de 80 mg/L até aproximadamente 300 horas de ensaio, e permaneceram constantes até o final do ensaio. Ao contrário do ocorrido com o As e o Pb, as concentrações na água intersticial da camada superior dos corpos-de-prova mostraram-se semelhantes às concentrações do reservatório ao final do ensaio, aproximadamente 65 mg/L, decrescendo para cerca de 0,1 mg/L na camada inferior.



Figura 5.31 – Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão direta com soluções de As, Cd, Pb em HNO₃ pH 1.



Figura 5.32 – Variação do pH em função do tempo para os ensaios de difusão direta.

5.8. Balanço de Massas

5.8.1. Comparação entre os Ensaios de Difusão Reversa

O balanço de massas para os ensaios de difusão reversa foi realizado com o objetivo de auxiliar a análise da influência do volume de solução (terceira série de ensaios) e da forma de aplicação desse volume (quarta série de ensaios) no mecanismo de solubilização.

A massa total de soluto (m_t) dissolvido foi calculada a partir da equação:

 $m_{t} = (m_{f} + m_{sam} + m_{sc}) - (m_{i} + m_{is})$

Onde:

 m_f = massa de soluto presente no reservatório da célula de difusão ao final do ensaio; m_{sam} = massa de soluto retirada com as amostragens do reservatório;

m_{sc} = massa de soluto presente na solução intersticial do solo ao final do ensaio;

m_i = massa inicial de soluto no reservatório;

m_{is} = massa inicial de soluto na solução intersticial do solo.

No ANEXO B está apresentada como exemplo uma planilha do ensaio de difusão, elaborada com o objetivo de armazenar todos os dados pertinentes: características do corpo-de-prova, valores de concentrações no reservatório e no perfil de solo para cada elemento, e balanço de massa para cada elemento. A partir dessas planilhas foram calculados os valores de massa total de cada soluto dissolvido (m_t) para cada corpo-de-prova.

A Tabela 5.16 apresenta as quantidades solubilizadas (‰) de cada elemento estudado em termos de massa total de soluto dissolvido (m_t) pela massa seca do corpo-deprova (m_s). Estão apresentados apenas os resultados considerados confiáveis e, portanto, passíveis de análise. As lacunas referem-se aos dados pouco confiáveis ou a valores negativos de quantidades solubilizadas.

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Κ	Mg	Na	Pb
1a.e 2a. Séries 3V _v HCl	0,38	0,0005	>>0,09	0,00005	0,0002	0,0004	0,052	0,011	0,06	0,004	0,0005
2a. Série 3V _v HNO3	0,35	0,0005	>>0,10	0,00003	0,0001	0,0001	0,006	0,012	0,06	0,003	
3a. Série 1V _v	0,04	0,0001						0,005	0,03		
3a. Série 2V _v	0,22	0,0003						0,011	0,06		
3a. Série 3V _v	0,41	0,0005	>>0,10		0,0003	0,0002	0,006	0,010	0,06	0,0006	
4a. Série – 1V _v 1a.Troca	0,05	0,0001						0,004	0,03		0,0002
4a. Série – 1V _v 2a.Troca	0,14	0,0002						0,004	0,02		0,0003
4a. Série – 1V _v 3a.Troca	0,20	0,0003						0,008	0,04		0,0005
1a.+2a. Trocas (2V _v)	0,19	0,0003						0,008	0,05		0,0005
1a.+2a.+3a. Trocas (3V _v)	0,39	0,0005						0,016	0,09		0,0010

 $\textbf{Tabela 5.16} - Quantidades \ Solubilizadas \ - \ m_t/m_s \ (\text{\sc w}): ensaios \ de \ difusão \ reversa.$

O Al foi o elemento com a maior quantidade solubilizada, seguido do Mg, Fe, K e Na, que se apresentaram cerca de dez vezes menos solúveis.

Os elementos As, Cr, Cu, Cd e Pb apresentaram quantidades solubilizadas muito pequenas, sendo o Cd, entre eles, o menos solúvel.

Para o Ca pode-se apenas afirmar que as quantidades solubilizadas são muito superiores a 0,10‰, podendo atingir a ordem de grandeza do Al. O limite de calibração superior estabelecido no espectrômetro, de 120 mg/L, foi largamente ultrapassado em todas as determinações de concentração.

O balanço de massa não evidenciou diferenças entre os extratores HCl e HNO₃ no processo de solubilização dos elementos, com exceção do Fe, onde foi nítida a maior eficiência do HCl. A quantidade solubilizada de Fe foi de 0,052‰ em HCl e de 0,006‰ em HNO₃.

Para a análise da influência do volume de solução e da forma de aplicação desse volume (sucessivas trocas de solução) no mecanismo de solubilização, foram considerados os elementos Al, As, K e Mg, por apresentarem dados mais confiáveis. Apesar da quantidade solubilizada do As ser muito baixa, não apresentou dispersão significativa de valores.

Cabe lembrar que nos ensaios com trocas de soluções de partida (quarta série de ensaios), em cada etapa utilizou-se um volume de solução igual a $1V_v$; portanto, ao final das três etapas, os corpos-de-prova foram submetidos a um volume total de solução igual a $3V_v$.

Para todas as séries de ensaios de difusão reversa com volume de solução igual a $3V_v$, observou-se uma quantidade solubilizada de Al de cerca de 0,40‰ (0,38‰ para 1^a e 2^a série com HCl, 0,35‰ para 2^a série com HNO₃, e 0,41‰ para 3^a série com HNO₃). A soma das quantidades solubilizadas de Al nas três etapas da 4^a série foi igual a 0,39‰. Pode-se afirmar que o processo de solubilização do Al não é

influenciado de forma significativa pelo extrator e pela forma de aplicação do volume de solução $(3V_v \text{ de uma única vez ou três etapas de } 1V_v)$.

Para o As ocorre o mesmo observado para o Al: a quantidade solubilizada por um volume de extrator igual a $3V_v$, 0,0005‰, não depende do extrator nem da forma de aplicação do volume de solução.

Para o K observou-se que, em todas as séries de ensaios de difusão reversa com volume de solução igual a $3V_v$, foi obtida uma quantidade solubilizada de cerca de 0,011‰; a soma das quantidades solubilizadas nas três etapas da quarta série de ensaios, entretanto, foi de 0,016‰. Também para o Mg, a soma das quantidades solubilizadas nas três etapas de trocas de volume de solução (0,09‰) foi superior à quantidade solubilizada em volume de solução igual a $3V_v$, 0,06‰.

Comparando-se o total solubilizado em um volume de solução igual a $2V_v$ (terceira série) com a soma das quantidades solubilizadas nas duas primeiras etapas da quarta série, obtém-se: 0,22‰ e 0,19‰, para Al; 0,0003‰ e 0,0003‰, para As; 0,011‰ e 0,008‰, para K; e 0,06‰ e 0,05‰, para Mg.

A partir do balanço de massas realizado para Al, As, K e Mg foi possível observar que não ocorrem diferenças significativas em termos de solubilização quando o corpo-de-prova é submetido a diferentes etapas de trocas de soluções (etapas de aplicação de soluções); o processo é reiniciado a cada aplicação de solução de partida, mas a quantidade solubilizada final depende principalmente do volume total que esteve em contato com o corpo-de-prova.

Observou-se para Al e As que, quanto maior o volume de solução ao qual o corpode-prova foi submetido, maior a quantidade solubilizada, não importando se este volume de solução entrou em contato com o corpo-de-prova de uma única vez ou em diferentes etapas. Entretanto, segundo os resultados da terceira série, aparentemente não existe linearidade entre a quantidade solubilizada e o volume de solução utilizado.

5.8.2. Comparação entre os Ensaios de Solubilização e Difusão Reversa

O balanço de massas dos ensaios de solubilização foi realizado com o objetivo de comparar os ensaios de solubilização com os ensaios de difusão reversa.

As Tabelas 5.17 e 5.18 apresentam as quantidades solubilizadas para cada elemento estudado na primeira e segunda série de ensaios de solubilização, respectivamente, em termos de massa total de soluto dissolvido (m_t) pela massa seca do corpo-deprova (m_s), a qual foi de aproximadamente 25 g para todos os ensaios.

A massa total de cada soluto dissolvido (em mg) foi calculada a partir da equação:

 $m_t = C' \times V$

Onde:

- C' = concentração solubilizada (média das concentrações das triplicatas no final do ensaio, descontado a concentração do frasco "branco"), apresentada nas Tabelas 5.8 e 5.9;
- V = volume de solução de partida (100 mL).

1					
Flomonto	HNO	3 pH=1	HCl pH =1		
Elemento	72 horas	15 dias	72 horas	15 dias	
Al	1,5	2,4	1,5	>2,4	
As	0,002	0,003	0,002	0,003	
Ca	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5	
Cd	0,0000	0,0001	0,0000	0,0005	
Cr	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	
Cu	0,008	0,006	0,007	0,005	
Fe	0,009	0,004	0,014	0,004	
K	0,03	0,03	0,03	0,03	
Mg	0,09	0,09	0,09	0,10	
Na	0,003	0,004	0,002	0,004	
Pb	0,002	0,002	0,002	0,003	

Tabela 5.17 – Quantidades Solubilizadas - m_t/m_s (‰): primeirasérie de ensaios de solubilização.

Flomonto	HNO ₃ pH=1						
Elemento	4 h	24 h	48 h	72 h			
Al	0,4	1,2	1,8	2,1			
As	0,001	0,002	0,002	0,003			
Ca	0,4	>0,5	>0,5	>0,5			
Cd	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004			
Cr	0,0004	0,0006	0,0007	0,0007			
Cu	0,005	0,008	0,009	0,009			
Fe	0,004	0,012	0,020	0,025			
K	0,02	0,03	0,03	0,03			
Mg	0,08	0,13	0,13	0,12			
Na	0,003	0,004	0,007	0,004			
Pb	0,01	0,02	0,02	0,02			

Tabela 5.18 – Quantidades Solubilizadas - m_t/m_s (%): segunda série de ensaios de solubilização.

Comparando-se os balanços de massas das duas séries de ensaios de solubilização para extrator HNO₃ em pH 1 e tempo de contato de 72 h, observa-se uma boa reprodutibilidade dos resultados.

De acordo com o já observado no balanço de massa para os ensaios de difusão reversa: o Al foi o elemento com a maior quantidade solubilizada, seguido do Mg, K, Fe e Na; os elementos As, Cr, Cu, Cd e Pb apresentaram quantidades solubilizadas muito pequenas; as massas solubilizadas de Ca são superiores às apresentadas, podendo atingir a ordem de grandeza do Al, já que para o Ca o limite de calibração superior estabelecido no espectrômetro, 120 mg/L, foi largamente ultrapassado em todas as análises.

As quantidades solubilizadas nos ensaios de solubilização foram maiores do que as obtidas nos ensaios de difusão reversa, conforme esperado. Os valores dos dois tipos de ensaio diferem de uma ordem de grandeza para grande parte dos elementos. Os ensaios de solubilização foram realizados com razão solo:solução 1:4 (25g de solo para 100 mL de solução), enquanto nos ensaios de difusão reversa essa razão variou entre 3,5:1 (para os ensaios com volume de solução igual a $3V_v$) até 1:1 (para os ensaios com volume de solução igual a $3V_v$) até 1:1 (para os ensaios com volume de solução igual a $3V_v$). Nos ensaios de solubilização, o volume

de solução é proporcionalmente muito superior e o contato da solução com os grãos de solo é mais íntimo.

5.8.3. Comparação entre os Ensaios de Difusão Direta

O balanço de massas para os ensaios de difusão direta foi realizado com o objetivo de comparar resultados entre os três elementos estudados (As, Cd e Pb). A Tabela 5.19 apresenta as porcentagens retidas no solo para cada elemento estudado em termos de massa total de soluto retido no solo (m_t) pela massa inicial de soluto no reservatório, ou seja, disponível para transporte através do solo (m_i).

A massa total de soluto retido no solo (m_t) foi calculada a partir da equação:

 $m_t = m_i - m_f - m_{sam} - m_{sc}$

Onde:

m_i = massa inicial de soluto no reservatório;

 m_f = massa de soluto presente no reservatório da célula de difusão ao final do ensaio; m_{sam} = massa de soluto retirada com as amostragens do reservatório;

 m_{sc} = massa de soluto presente na solução intersticial do solo ao final do ensaio.

Considera-se que não houve perda de massa no sistema, o que dificilmente é verdade; pode ocorrer adsorção do soluto no próprio recipiente ou mesmo perda de material no manuseio do corpo-de-prova em alguma etapa do ensaio. Mesmo assim, a porcentagem retida calculada fornece a ordem de grandeza da retenção e permite comparação entre metais.

Tabela 5.19 – Porcentagem de soluto retido no solo: ensaios de difusão direta

Elemento	Porcentagem de soluto retido no solo (%)
As	0,58
Cd	0,00
Pb	0,36

O balanço de massas mostrou que 0,58% da massa inicial de As, 0% da massa inicial de Cd e 0,36% da massa inicial do Pb ficaram retidos no solo.

5.9. Análise dos Resultados dos Ensaios de Difusão com o Programa Pollute

O Programa Pollute v.6 (ROWE et al., 1994) resolve a equação unidimensional de migração de contaminantes para uma camada de solo. Existem três alternativas de condição de contorno para o topo da camada de solo: fluxo zero; concentração constante, e massa finita. As condições de contorno para a base da camada de solo são: fluxo zero; concentração constante; fluxo constante de saída; ou espessura infinita.

O programa admite ainda a ocorrência de condições especiais ("special features"), como por exemplo, a existência de uma concentração inicial do contaminante no perfil do solo, adsorção não-linear (isotermas de Freundlich e Langmuir), e decaimento radioativo ou biológico.

Os dados de entrada compreendem características do corpo-de-prova (dimensões, peso específico, porosidade, parâmetros D e K_d) e da solução de partida (concentração e volume), tempo de ensaio e condições de contorno. Os dados de saída são as curvas de concentração no reservatório em função do tempo e de concentração na água do solo em função da profundidade, as quais são comparadas às curvas correspondentes obtidas nos ensaios.

Os parâmetros D e K_d foram determinados para cada ensaio de difusão variando-se os valores dos mesmos, até que as curvas calculadas pelo programa se ajustassem adequadamente aos dados experimentais correspondentes. Os ajustes sempre consideraram as duas curvas concomitantemente. O critério de adequação foi visual.

5.9.1. Difusão Direta

Foram adotadas as seguintes condições de contorno: para o topo: massa finita; para a base: fluxo zero.

A condição de contorno de topo se refere ao contato entre a fonte de contaminante e a camada de solo, neste caso, a superfície superior do corpo-de-prova em contato com a solução do reservatório; a condição de contorno de base se refere à interface da camada de solo com outra subjacente, neste caso, a superfície inferior do corpode-prova em contato com a base da célula de difusão.

A condição de contorno de massa finita supõe que haja um volume de solução sobre a camada de solo com concentração inicial c_0 , a qual deve diminuir com o tempo à medida que o contaminante é transportado através do solo. O volume de solução é expresso pela espessura da lâmina líquida sobre a camada de solo. Considera-se que não haja reposição da solução sobre o solo, portanto a massa de contaminante disponível para difusão é a presente no instante inicial (concentração inicial multiplicada pelo volume de solução). No ensaio de difusão, a concentração inicial corresponde à da solução de partida aplicada no reservatório, e a espessura da lâmina líquida, à altura do reservatório.

A condição de fluxo zero pressupõe que não ocorra qualquer transmissão de contaminante pela interface, o que corresponde à existência de uma camada totalmente estanque na base, como ocorre na célula de difusão.

A Tabela 5.20 apresenta os dados de entrada utilizados nas simulações.

Para todas as simulações, o corpo-de-prova foi representado por duas camadas distintas de solo, a primeira com uma espessura de 0,1 cm e a segunda com espessura complementar (no caso, 4,43 cm), segundo sugestão de Rowe et al. (1994) para melhorar os resultados em região de descontinuidade.

Elemento	Concentração inicial (mg/L)	Duração do ensaio (h)	H (cm)	L (cm)	n	$\frac{\gamma_s}{(kN/m^3)}$
As	93,2	357,8				
Cd	94,2	697,2	4,53	6,06	0,45	15,7
Pb	92,5	599,3				

Tabela 5.20 – Dados de Entrada para as Análises com o Programa Pollute.

H: altura do corpo-de-prova,
L: altura da solução contaminante n: porosidade
γ₅: peso específico aparente seco

As simulações foram realizadas de três formas distintas:

- Simulações onde foram estabelecidos os mesmos valores de D e K_d para ambas as camadas do corpo-de-prova;
- Simulações onde foi fixado K_d=0, assim, o valor de D obtido foi o coeficiente de difusão aparente (D*).
- Simulações onde foram estabelecidos valores de K_d muito mais elevados para a primeira camada do corpo-de-prova, mantendo o mesmo valor de D para ambas as camadas.

A Figura 5.33 mostra as curvas que melhor se ajustaram simultaneamente aos dados experimentais do reservatório e do solo, entre dezenas de tentativas realizadas.

Diversos autores relatam a ocorrência de acumulação de Pb nos primeiros centímetros do solo devido à sua afinidade e à baixa velocidade de migração no solo (SÍGOLO, 1998; MOURA, 2003; FETTER, 1993). Shackelford; Daniel (1991) constataram precipitação de metais pesados durante os ensaios de difusão com base em balanços de massa. Com essas informações, para o As e para o Pb foram realizadas algumas simulações estabelecendo-se valores de K_d muito mais elevados para a primeira camada do corpo-de-prova, na tentativa de simular uma situação hipotética de precipitação ou acumulação de elementos na superfície do corpo-de-prova.







Figura 5.33 - Concentração em função do tempo para os ensaios de difusão direta para As, Cd e Pb: simulações com o programa Pollute.

Para Cd ocorreu um bom ajuste das curvas obtidas pelo Pollute aos dados experimentais. Obtiveram-se: coeficiente de difusão (D) igual a $7x10^{-7}$ cm²/s; coeficiente de distribuição linear (K_d), 0,2 mL/g; e coeficiente de difusão aparente (D*), 4,5x10⁻⁷ cm²/s. O valor de D foi menor que o obtido em outras pesquisas, como mostra a Tabela 5.21, possivelmente devido a outras reações, como precipitação, complexação e competição entre íons, já que em pH 1 ocorre difusão reversa de diversos elementos (difusão do solo para a solução do reservatório).

Elemento	Material	Coeficiente de difusão aparente D* (cm ² /s)	Fonte
Cd	Caulinita Solo argiloso	$\frac{3,2-7,6x10^{-6}}{3,0-1,0x10^{-6}}$	Shackelford (1988) apud Carvalho et al. (1999)
	Caulinita	4,4 - 8,1x10 ⁻⁶	Shackelford e Daniel (1991)

Tabela 5.21 – Coeficiente de Difusão Aparente obtido em Pesquisas Anteriores.

Considerando o coeficiente de difusão do Cd em solução livre a 25°C em diluição infinita (D₀), 7,17x10⁻⁶ cm²/s (ROWE et al., 1995), e a relação D*= ω .D₀, onde ω é um valor entre 0,01 e 0,5 (FREEZE; CHERRY, 1979), o coeficiente de difusão aparente (D*) para Cd pode variar entre 7,2x10⁻⁸ e 3,6x10⁻⁶ cm²/s, faixa que inclui o valor obtido nesta pesquisa. Shackelford; Daniel (1991) justificam ter obtido coeficientes de difusão aparente para Cd superiores ao coeficiente de difusão em solução livre por dois motivos: a concentração de íons nas soluções utilizadas nos experimentos não representaria a concentração de íons em diluição infinita; e o uso de D₀ não admite a importância da eletroneutralidade para todos os íons difundindo em solução.

Para As não ocorreu um ajuste tão bom das curvas obtidas pelo Pollute aos dados experimentais como o ocorrido para Cd, principalmente para a curva de concentração no reservatório em função do tempo. O coeficiente de difusão aparente (D*) não pôde ser obtido, já que nenhuma curva teórica se ajustou aos dados experimentais. Para a simulação onde foram estabelecidos os mesmos valores de D e K_d para todo o corpo-de-prova, obtiveram-se os seguintes valores: D=2x10⁻⁶ cm²/s e K_d=20 mL/g.

Na tentativa de melhorar os ajustes das curvas e tentar simular uma possível precipitação de As na superfície do corpo-de-prova, experimentou-se estabelecer valores de K_d muito mais elevados para a primeira camada do corpo-de-prova, mantendo o mesmo valor de D para as duas camadas. Obtiveram-se os seguintes valores: K_d =50 mL/g e 7 mL/g, respectivamente, para a primeira e a segunda camadas do corpo-de-prova, e D=1x10⁻⁶ cm²/s. Esse procedimento, entretanto, não resultou em um ajuste significativamente melhor, como pode ser observado na Figura 5.33.

Para Pb, a forma da curva experimental de concentração no reservatório em função do tempo, com a concavidade para baixo, não pode ser reproduzida pelo programa Pollute. Para as simulações onde foram estabelecidos os mesmos valores de D e K_d para todo o corpo-de-prova, nenhuma curva se ajustou concomitantemente aos dados do reservatório e do solo. Para as simulações onde foram estabelecidos valores de K_d mais elevados para a primeira camada do corpo-de-prova e mesmo valor de D para as duas camadas, as concentrações na água intersticial do solo se ajustam aos dados experimentais, mas as concentrações no reservatório resultaram muito distintas das experimentais. Outras reações químicas podem estar ocorrendo entre o solo e a solução além da adsorção ou com o soluto em solução.

Os resultados da análise dos ensaios de difusão direta com o programa Pollute estão resumidos na Tabela 5.22.

	Coeficiente de	Coeficiente de difusão	
Elemento	distribuição linear	aparente D*	Qualidade do ajuste
	(mL/g)	(cm^2/s)	
Cd -	0,2	7×10^{-7}	Dom
	0	4,5x10 ⁻⁷	Bolli
As	20	2x10 ⁻⁶	Razoável
Pb	-	$5x10^{-7} - 1x10^{-6}$	Duvidoso

Tabela 5.22 – Coeficientes de Difusão e de Distribuição Linear obtidos com o
Programa Pollute.

O coeficiente de retardamento R_d aumenta com o K_d ; para valores de $K_d=5$ mL/g, a adsorção seria responsável por uma redução de 50 vezes na mobilidade de um

determinado contaminante, podendo atingir um valor de redução de 100 vezes para K_d=100 mL/g (HEMSI, 2001).

Como já identificado por Shackelford; Daniel (1991), uma boa correspondência entre as curvas simuladas e experimentais não necessariamente significa que tenha sido determinado um valor exato do coeficiente de difusão. Na teoria existem inúmeras combinações de D e K_d que fornecem curvas idênticas de concentração em função do tempo e de concentração em função da profundidade, principalmente quando se utiliza apenas uma das duas curvas experimentais para o ajuste na determinação do D, adotando-se K_d obtido por ensaio de adsorção. Um exemplo pode ser observado na Figura 5.33, onde dois valores distintos de D e K_d produziram curvas teóricas idênticas para Pb – Reservatório, e muito diversas para Pb - Solução do Solo. Daí a importância da análise conjunta dos dados, não descartando informações na utilização do Pollute.

Cabe lembrar que o programa Pollute apenas prevê uma situação simples onde ocorre difusão do reservatório para o solo, o qual passa a adsorver o elemento contaminante. Nestes ensaios de difusão direta podem estar ocorrendo situações mais complexas, como a precipitação, a complexação e a competição entre íons, decorrentes da difusão reversa dos diversos elementos. O grande número de processos químicos e físicos envolvidos dificulta a obtenção de parâmetros de difusão e adsorção para As, Cd e Pb nas condições ensaiadas.

Mesmo assim, foi observada uma elevada capacidade de retenção de As e Pb pelo solo, também evidenciada pelo balanço de massas, mesmo utilizando-se soluções contaminantes com valor de pH baixo (pH=1), enquanto para Cd esta capacidade se mostrou reduzida a inexistente.

Paraguassu et al. (2002), estudando um solo proveniente do intemperismo dos basaltos da Formação Serra Geral, muito semelhante ao solo estudado neste trabalho, concluem que a capacidade de tamponamento (capacidade do solo para interagir com o contaminante iônico a partir de mudanças de pH) tende a ser maior para soluções

ácidas do que para soluções básicas e, portanto, as melhores condições de atenuação para o solo foram alcançadas em soluções com valores de pH menor do que 5. A atenuação também foi significativa para valores pH maior do que 8, mas de forma um pouco menos expressiva. Os autores concluem que a elevada quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e de caulinita no solo foram os responsáveis pela capacidade de retenção mais elevada do que a esperada teoricamente, o que corrobora os resultados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho.

5.9.2. Difusão Reversa

A partir dos resultados obtidos dos ensaios de difusão reversa tentou-se obter o coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de distribuição (K_d) para Al e K conforme Barone et al. (1992), o que não foi possível devido à complexidade dos fenômenos envolvidos na difusão reversa e às limitações do programa Pollute.

Barone et al. (1992) realizaram ensaios laboratoriais para estimar o coeficiente de difusão do cloreto para uma amostra indeformada de argilito saturado. Os ensaios de difusão foram realizados colocando-se água destilada diretamente sobre as amostras, que continham elevadas concentrações de cloreto na solução intersticial. O Cl⁻ e outras espécies químicas que ocorriam naturalmente no argilito migraram por difusão (reversa) para o interior do reservatório. Para a determinação da concentração do Cl⁻ e outras espécies químicas presentes na solução intersticial, analisou-se a solução gerada a partir da lavagem de 8g de massa seca pulverizada em 50 mL de água destilada. A concentração no sobrenadante foi convertido em concentração na solução intersticial através da relação: $cV\rho/mw$, onde c é a concentração no sobrenadante, W o volume do sobrenadante, m a massa seca usada na lavagem, w a umidade prévia e ρ a densidade da água a 22°C. Nas simulações com o Pollute foi adotada a condição de fluxo zero para a base e a condição de massa finita para o topo; admitiu-se como condição especial ("special feature") a existência de um perfil de concentração inicial para o Cl⁻, correspondente à concentração do Cl⁻ na solução
intersticial. Como o Cl⁻ se comporta como um traçador para a maioria dos solos e rochas sob clima temperado, os autores adotaram $K_d=0$.

Para os solos tropicais nem sempre se pode considerar o Cl⁻ como um traçador não reativo (K_d =0), devido à existência de cargas variáveis, conforme constatado por Paraguassu et al. (2002) e Hemsi (2001); as cargas variáveis podem ser positivas ou negativas, tendendo a ser positivas para soluções mais ácidas e negativas para soluções mais básicas.

Nas análises realizadas para Al e K foram adotadas as mesmas condições de contorno propostas por Barone et al. (1992), ou seja, fluxo zero na base, massa finita no topo e existência de um perfil de concentração inicial. Adotou-se concentração inicial nula de contaminante no reservatório. Para o perfil inicial de concentrações utilizaram-se valores calculados pela relação cVρ/mw, onde c é a concentração obtida para Al e K do ensaio de solubilização (Tabela 5.7), V o volume da solução utilizada nos ensaios de solubilização (100 mL), m a massa seca utilizada nos ensaios de solubilização (25g), w a umidade higroscópica do solo (aproximadamente 5%) e ρ a densidade da água a 22°C.

Os resultados obtidos com o Pollute não se ajustaram às curvas experimentais provenientes dos ensaios de difusão reversa. As concentrações calculadas pelo Pollute, tanto no reservatório como na água intersticial do solo, foram muito inferiores aos valores experimentais; a própria tendência de distribuição de concentrações ao longo da profundidade foi muito diferente da real.

5.10. Controle do pH e da Condutividade Elétrica da Solução

Conforme sugerido pelo Prof. Dr. Charles Duanne Shackelford⁽¹⁾, foi realizado o controle do pH e da condutividade elétrica da solução do reservatório da célula de

⁽¹⁾ Professor do Departamento de Engenharia Civil - Colorado State University :sugestão realizada durante visita ao LMS-EPUSP em 2000 com apoio da FAPESP (Processo 00/02519-3) e do CNPq.

difusão. Os controles do pH e da condutividade foram realizados para os ensaios de difusão reversa da segunda série e da terceira série (diferentes volumes de solução). A condutividade não foi monitorada nos ensaios de difusão reversa com trocas de solução (quarta série de ensaios) e nos ensaios de difusão direta devido a problemas ocorridos com o condutivímetro. Para a segunda etapa de solubilização foram medidos apenas os valores de pH da solução.

5.10.1. pH

Observou-se que para todos os ensaios monitorados ocorreu um aumento no valor do pH da solução.

Na segunda série de ensaios de solubilização (Figura 5.8), as soluções de pH 1 apresentaram após 72 horas pH igual a 1,7; as soluções de pH 4 apresentaram no mesmo tempo pH igual a 4,7.

Na segunda série de ensaios de difusão reversa e na terceira série de ensaios (Figura 5.13a) com volume de solução igual a $3V_v$, o pH inicial igual a 1,0 aumentou para cerca de 3,0 no final do ensaio. Para os ensaios da terceira série com volume de solução igual a $1V_v$ e $2V_v$ (Figura 5.25), o pH da solução aumentou de 1,0 para 3,6 e 3,3, respectivamente, ao final do ensaio.

Para os ensaios da quarta série de ensaios com trocas da solução de partida (Figura 5.30a) o valor do pH, inicialmente igual a 1,0, aumentou para 3,2, 2,9 e 2,6 ao final do ensaio, respectivamente para a 1^a , 2^a e 3^a trocas.

O monitoramento do pH nos ensaios da terceira e quarta séries mostraram que, quanto maior o volume de solução e quanto maior o número de trocas de solução, menor o aumento do valor do pH ao final do ensaio. Para os ensaios de difusão reversa com pH inicial igual a 4,0 (Figura 5.18a), ocorreu um aumento do pH para 5,5 até 200 horas de ensaio, depois um decréscimo até 4,9 ao final do ensaio.

Para os ensaios de difusão direta com As, Cd e Pb (Figura 5.32), o valor do pH inicialmente igual a 1,0 aumentou para cerca de 2,0 ao final do ensaio.

Nos ensaios de difusão direta o aumento no valor do pH foi menos pronunciado do que nos ensaios de difusão reversa. Nos ensaios de difusão reversa, após 600 horas, foi atingido um valor de pH em torno de 3,0, enquanto nos ensaios de difusão direta, após o mesmo intervalo de tempo, o valor de pH atingiu um patamar em torno de 2,0.

De forma geral, em todos os ensaios de difusão reversa, após cerca de 400 horas o valor do pH tendeu a se estabilizar em um patamar; nos ensaios de difusão direta, após 600 horas de ensaio ainda se observou tendência de aumento do pH.

Analisando as curvas de pH juntamente com os resultados dos ensaios de difusão reversa com pH 1 (Figura 5.13 e Figuras 5.9 a 5.12), observou-se que após cerca de 600 horas de ensaio tanto o pH como a concentração da maioria dos elementos solubilizados nos ensaios de difusão reversa já haviam se estabilizado em valores praticamente constantes. Para os ensaios com pH 4 (Figura 5.18), após 600 horas de ensaios os valores de pH já se apresentavam constantes, enquanto as concentrações solubilizadas para alguns elementos (Ca e Mg - Figura 5.14) continuavam a crescer.

Assim, conclui-se que o monitoramento do pH da solução para os ensaios com pH 1 e 4 não fornece informações suficientes quanto ao instante adequado de terminar os ensaios; o pH pode ser considerado apenas um parâmetro indicativo, principalmente, para os ensaios de difusão com soluções que apresentam valores de pH mais elevados. Em contrapartida, o monitoramento do pH foi essencial para as interpretações dos resultados dos ensaios de difusão reversa.

5.10.2. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica diminuiu nos ensaios com pH 1 e aumentou nos ensaios com pH 4.

Nos ensaios de difusão reversa com pH 1, para a segunda série e para a terceira série de ensaios (Figura 5.13b) com volume de solução igual a $3V_v$, a condutividade inicial de cerca de 24,0 mS/cm diminuiu para cerca de 6,6 mS/cm ao final do ensaio. Para os ensaios da terceira série com volume de solução igual a $1V_v$ e $2V_v$ (Figura 5.25b), a condutividade diminuiu de um valor inicial de cerca de 24,0 mS/cm para cerca de 4,0 e 5,8, respectivamente, ao final do ensaio. Nos ensaios da quarta série, com trocas da solução de partida (Figura 5.30b), o valor da condutividade inicialmente de cerca de 20,0 mS/cm diminuiu para cerca de 5,0 mS/cm ao final da primeira etapa. A curva de condutividade pelo tempo para os ensaios da terceira série com volume de solução igual a $1V_v$ foi equivalente à curva obtida para a primeira etapa da quarta série de ensaios.

O monitoramento da condutividade elétrica nos ensaios da terceira série mostrou que, quanto maior o volume de solução, menor a diminuição do valor da condutividade ao final do ensaio.

Observou-se também que o valor da condutividade nos ensaios com pH 1 tende a estabilizar em um valor constante após 600 horas de ensaio.

Os valores de condutividade elétrica nos ensaios com pH 1 apresentaram-se cerca de 1000 vezes maiores que nos ensaios com pH 4.

Nos ensaios de difusão reversa com pH 4 (Figura 5.18b), a condutividade aumentou de 45,0 uS/cm para 120,0 uS/cm ao final do ensaio. A condutividade elétrica não atingiu valores constantes, continuando a crescer após 600 horas de ensaio. Esse resultado é coerente com os dos ensaios de difusão reversa com pH 4 (Figuras 5.14 a 5.17), nos quais se observou que alguns elementos continuavam a ser solubilizados

após 600 horas de ensaios, não atingindo uma constância de concentração na solução do reservatório.

Para os ensaios com pH 1, até cerca de 200 horas de ensaio, a condutividade elétrica se manteve elevada e praticamente constante, mesmo com o aumento do valor do pH da solução, inicialmente igual a 1,0 para 2,0; a partir desse ponto a condutividade diminuiu bruscamente, enquanto o pH continuou aumentando até 3,0.

A existência de um valor de condutividade elevado e praticamente constante entre 0 e 200 horas de ensaio sugere que, provavelmente, no início dos ensaios tenha se medido um valor de condutividade fortemente influenciado pela elevada concentração dos íons H^+ na solução de partida (pH=1 é equivalente a uma concentração de H^+ igual a 0,1 M ou 0,1 mol/L). Após 200 horas até o final dos ensaios, acredita-se que a somatória das concentrações molares dos elementos solubilizados a partir do solo não foi suficiente para compensar a diminuição da concentração de H^+ , que diminuiu para 0,001 M ou 0,001 mol/L (pH=3).

Nos ensaios de difusão reversa com pH 4, a concentração inicial de H^+ na solução de partida é muito pequena (0,0001 M ou 0,0001 mol/L) para influenciar a medida de condutividade elétrica. Assim, acredita-se que a condutividade cresça em função do aumento da concentração de íons solubilizados a partir do solo.

O monitoramento da condutividade elétrica da solução pode ser uma ferramenta útil para estabelecer um critério de parada dos ensaios de difusão, mas a interpretação dos resultados requer uma análise detalhada de cada situação, principalmente em soluções de partida com valores de pH muito baixos; nem sempre o aumento ou diminuição no valor da condutividade elétrica significa que a concentração da solução do reservatório aumentou ou diminuiu para um dado elemento. Conclui-se que a partir do monitoramento da condutividade elétrica não é possível prever a concentração de um dado elemento na solução, mas ele é importante para auxiliar o término dos ensaios de difusão.

6. CONCLUSÕES

6.1. Considerações sobre as Técnicas Experimentais

Os ensaios de solubilização, os ensaios de difusão reversa e os ensaios de difusão direta se mostraram bastante reprodutíveis.

Foram observadas nos ensaios de difusão reversa certas variações nos resultados experimentais; porém, os desvios experimentais dos ensaios realizados ainda são desconhecidos, pois são ensaios recentes e ainda não submetidos a estudos metrológicos.

A própria heterogeneidade de composição mineralógica e química do solo estudado pode ser causa de variações nos resultados dos ensaios.

Entretanto, as variações observadas nos resultados dos ensaios de difusão reversa não foram significativas a ponto de impedir a determinação do comportamento à solubilização dos elementos constituintes do solo. Os resultados indicam que devem ser consideradas faixas de concentrações solubilizadas, pelas quais o comportamento químico de um elemento pode ser determinado com razoável confiabilidade.

6.2. Considerações sobre a Solubilização de Elementos presentes no Solo

O pH da solução de partida foi um dos fatores preponderantes no processo de solubilização para a maioria dos elementos estudados. Tanto nos ensaios de solubilização quanto nos ensaios de difusão reversa, notou-se maior extração em pH 1 do que em pH 4. A influência do pH da solução de partida foi notável no processo de solubilização para Al, Mg, Ca e As, enquanto para K, Cr, Cu e Cd a influência foi pouco significativa. Para o Na, as concentrações solubilizadas são praticamente as mesmas, independentemente do pH da solução (pH 1, pH 4 e pH 7) e do tipo de

extrator (HCl ou HNO₃); provavelmente o pH da solução não influencie a extração de Na devido a sua elevada mobilidade química.

O ferro apresentou um comportamento diferente dos demais elementos estudados. Os ensaios de difusão reversa evidenciaram a maior eficiência do HCl em relação ao HNO₃ no processo de solubilização, dada a grande afinidade do ferro pelo Cl⁻ em formar complexos como FeCl₂, FeCl₃, FeCl₄ etc.

As análises e interpretações referentes ao Pb foram prejudicadas, para todos os ensaios realizados, devido a problemas ocorridos no espectrômetro do LEEAA-IQ/USP.

Para o Ca, Cr e Cd, as condições de ensaios estabelecidas para as análises por espectrometria deveriam ser diferentes das estipuladas neste trabalho. Para Ca, na maioria dos ensaios com pH 1, as concentrações determinadas ultrapassaram o limite superior de calibração, de 120 mg/L; esse limite poderia ser aumentado para 500 mg/L. Para Cr e Cd, ao contrário, o limite superior poderia ser diminuído para cerca de 1 mg/L.

Nos ensaios de solubilização, o tempo de 72 horas de ensaio foi suficiente para se determinar a solubilização máxima de cada elemento. Nos ensaios de difusão reversa com pH 1 observou-se que, para a maior parte dos elementos estudados, após 600 horas de ensaio já havia sido estabelecida a constância de concentrações solubilizadas. Nos ensaios com pH 4, ao contrário, para Ca e Mg, elementos majoritariamente solubilizados do solo, a concentração solubilizada ainda mostrava tendência de crescimento após 950 horas de ensaio.

Balanços de massas foram realizados para analisar a influência da razão solo-solução (terceira série) e da forma de aplicação da solução, de uma vez ou em etapas sucessivas (quarta série), no mecanismo de solubilização; também foram úteis para comparar os resultados dos ensaios de difusão reversa com os dos ensaios de solubilização.

Segundo os balanços de massas, o Al foi o elemento com a maior quantidade solubilizada, seguido do Mg, Fe, K e Na, que se apresentaram cerca de dez vezes menos solúveis. Os elementos As, Cr, Cu, Cd e Pb apresentaram quantidades solubilizadas muito pequenas, sendo o Cd, entre eles, o menos solúvel. Observou-se também que a quantidade solubilizada de um elemento é tanto maior quanto maior o volume aplicado proporcionalmente à massa seca de solo (ou seja, quanto menor a razão solo-solução), porém não é influenciada significativamente pela forma de aplicação da solução (de uma vez ou em etapas). Não foi constatada linearidade entre a solubilização e a razão solo-solução (entre 1:1 e 3,5:1 nos ensaios de difusão reversa e 1:4 nos ensaios de solubilização). As quantidades solubilizadas nos ensaios de solubilização foram maiores que as obtidas nos ensaios de difusão reversa, tanto devido à razão solo-solução, como devido ao contato mais íntimo do solo com a solução nos primeiros.

A partir dos resultados obtidos dos ensaios de difusão reversa tentou-se obter o coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de distribuição (K_d) para Al e K conforme proposto por Barone et al. (1992), o que não foi possível devido à complexidade dos fenômenos envolvidos na difusão reversa e às limitações do programa Pollute.

6.3. Considerações sobre a Retenção de As, Cd e Pb pelo Solo

A retenção de As, Cd e Pb no solo em ambiente ácido (pH 1) foi investigada por meio de ensaios de difusão direta.

Os ensaios de difusão direta para As, Cd e Pb foram muito reprodutíveis, ocorrendo boa concordância entre as curvas obtidas para as duplicatas ensaiadas.

Para Cd foi possível obter um bom ajuste das curvas geradas pelo programa Pollute aos dados experimentais. O coeficiente de difusão (D) obtido foi de $7x10^{-7}$ cm²/s; o

coeficiente de distribuição linear (K_d), 0,2 mL/g e o coeficiente de difusão aparente, $4,5x10^{-7}$ cm²/s.

Para As, a análise dos resultados experimentais com o programa Pollute não foi tão satisfatória. Os coeficientes de difusão (D) e de distribuição linear (K_d) obtidos foram iguais a, respectivamente, $2x10^{-6}$ cm²/s e 20 mL/g.

Para Pb, não foi possível obter curvas geradas pelo programa Pollute que se ajustassem concomitantemente aos dados experimentais do reservatório e da água intersticial do solo, não sendo assim possível a obtenção dos coeficientes D e K_d .

Provavelmente, as dificuldades de obtenção dos parâmetros de difusão e retenção no solo para os cátions As e Pb são decorrentes do grande número de processos químicos e físicos envolvidos, como precipitação, complexação e competição entre íons, já que, além da difusão direta desses elementos, ocorre simultaneamente difusão reversa de diferentes elementos e espécies químicas.

O balanço de massas para os ensaios de difusão direta mostrou que 0,58% da massa inicial de As, 0% da massa inicial de Cd e 0,36% da massa inicial do Pb ficaram retidos no solo. Esses resultados estão em acordo com os obtidos a partir das simulações pelo Programa Pollute. A capacidade de retenção para As e Pb pelo solo mais elevada do que a esperada, provavelmente, deve-se à presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e de caulinita no solo; para Cd, a retenção em pH 1 mostrou-se reduzida a inexistente.

As análises para As, Cd e Pb realizadas pelo programa Pollute apontaram a importância de estabelecer uma análise conjunta dos dados das concentrações no reservatório e na água intersticial do solo, não descartando informações nas simulações. Existem inúmeras combinações do D e K_d que resultam em distribuição de concentrações no tempo ou no espaço, e que poderiam ser consideradas resultados aceitáveis se forem utilizados apenas os dados experimentais de concentrações no reservatório ou no solo para a determinação do D. Nesse caso, uma boa

correspondência entre a determinação teórica e experimental não necessariamente significa que tenha sido determinado um valor exato do coeficiente de difusão e coeficiente de distribuição linear. A escolha de um par de parâmetros que atenda simultaneamente às duas situações tem maior probabilidade de acerto.

6.4. Considerações sobre o Monitoramento do pH e da Condutividade Elétrica

A partir do monitoramento do pH da solução nos ensaios de solubilização, difusão reversa e direta observou-se que ocorreu um aumento sistemático no valor do pH da solução em função do tempo. Nos ensaios de solubilização e difusão reversa, após cerca de 400 horas, o valor do pH tende a se estabilizar; nos ensaios de difusão direta, após 600 horas de ensaio ainda há uma aparente tendência de aumento do pH.

Nos ensaios de difusão direta os aumentos nos valores de pH foram menos pronunciados do que nos ensaios de difusão reversa. Nos ensaios de difusão reversa, após 600 horas, o pH inicialmente igual a 1 aumentou para cerca de 3,0, enquanto nos ensaios de difusão direta, após o mesmo intervalo de tempo, o valor inicial de pH igual a 1 atingiu um valor em torno de 2,0.

Observou-se também que, quanto maior o volume de solução e quanto maior o número de etapas de aplicação da solução (trocas de solução), menor é o aumento do pH ao final do ensaio.

Nos ensaios de difusão reversa com pH 4, após 600 horas, os valores de pH já se apresentavam constantes, enquanto as concentrações solubilizadas continuavam a crescer.

Conclui-se que o monitoramento do pH foi essencial para a interpretação dos resultados dos ensaios de difusão reversa, mas não apresentou-se adequado para a determinação da parada dos ensaios.

A condutividade elétrica diminuiu ao longo do tempo para todos os ensaios com pH 1 e aumentou para os ensaios com pH 4. Os valores de condutividade elétrica nos ensaios com pH 1 apresentaram-se cerca de 1000 vezes maiores do que nos ensaios com pH 4. Nos ensaios com pH 1, a condutividade atingiu um valor constante transcorrida 600 horas de ensaio, enquanto nos ensaios com pH 4, a condutividade continuou a crescer após 600 horas de ensaios.

Observou-se também que, quanto maior o volume de solução, menor a diminuição do valor da condutividade ao final do ensaio.

O valor inicial elevado de condutividade nos ensaios com pH 1 é decorrente da elevada concentração molar de cátions H^+ presentes na solução de partida (0,1 M. ou 0,1 mol/L); ao final dos ensaios, o aumento do pH do solo para cerca de 3,0 indica uma diminuição significativa na concentração molar de cátions H^+ (0,001 M ou 0,001 mol/L), a qual não é compensada pela somatória das concentrações molares dos elementos solubilizados a partir do solo. Já nos ensaios com pH 4, a condutividade cresceu com o tempo em função do aumento da concentração de íons solubilizados a partir do solo, relevante frente à baixa concentração inicial de cátions H^+ na solução de partida (0,0001 M. ou 0,0001 mol/L).

Conclui-se que o monitoramento da condutividade elétrica não possibilita prever a concentração de um dado elemento na solução, mas é um parâmetro importante para estabelecer um critério de parada dos ensaios de difusão.

6.5. Considerações Gerais

Os ensaios de difusão reversa e de solubilização realizados neste trabalho demonstraram a complexidade dos fenômenos envolvidos no transporte e retenção de contaminantes pelos solos lateríticos, principalmente em meio ambiente ácido, os quais devem ser considerados na interpretação de resultados de ensaios laboratoriais e de dados coletados em estudos de casos reais.

A compreensão dos mecanismos de difusão reversa e de solubilização também pode ser muito útil para a aplicação em remediação de solos contaminados.

A partir desta pesquisa, ficou evidenciado o comportamento bastante diferenciado de cada elemento estudado aos processos de solubilização e difusão reversa. Portanto, acredita-se que para cada tipo de solo e para cada elemento o comportamento aos mecanismos de solubilização e difusão reversa será distinto e único, o que deve ser observado nas aplicações práticas dos mecanismos estudados.

7. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISA

Como sugestão para a realização de futuras pesquisas seria interessante:

- Realizar ensaios de solubilização, difusão reversa e difusão direta utilizando soluções com valores de pH entre 1 e 7 para se determinar uma lei que rege a solubilização em função do pH;
- Realizar os mesmos estudos utilizando soluções básicas (pH > 7);
- Repetir os ensaios realizados neste trabalho para outros tipos de solos;
- Aprofundar os estudos sobre os mecanismos de retenção de contaminantes pelo solo e estudar as relações entre a retenção e os fenômenos de difusão reversa e de solubilização. Uma técnica aconselhável para a realização destes estudos seria a extração seqüencial, cuja metodologia está sendo desenvolvida atualmente no LMS-EPUSP no âmbito de uma tese de doutorado;
- Realizar estudos metrológicos para a determinação dos desvios relacionados às técnicas experimentais e procedimentos envolvidos na realização dos ensaios de difusão reversa e de solubilização;
- Utilizar os conhecimentos adquiridos nesta pesquisa como suporte a estudos de casos reais de contaminação, a fim de se estimar a possibilidade de utilização dos conceitos de difusão reversa e de solubilização em uma técnica eficiente de remediação de solos contaminados por cátions metálicos.

8. ANEXOS

ANEXO A: Características de moldagem dos corpos-de-prova

						Γ					LEC	GENDA						
SOLO:	Laterítico -	Centro A	gronômic	o de C	ampina	s	δ	peso esp	pecífico d	os grãos								
							γ_{smax}	peso esp	pecífico a	parente s	eco máx	imo	P_{c+cp}	peso	da céli	ula+co	rpo-de-	prova
							h _{ot}	teor de u	umidade d	ótimo			Р	peso	do cor	po-de	e-prova	
							H_{c}	altura da	a célula				γ	peso	espec	ífico a	parent	е
δ (gf/cm ³) =	2,866						D_{c}	diâmetro	o da célula	a			h	teor d	e umi	dade		
γ_{smax} (gf/cm ³) =	1,572						A_{c}	área da	seção tra	nsversal	da célula		γ_{s}	peso	espec	ífico a	parent	e secc
h _{ot} (%) =	26,3						P_{c}	peso da	célula				е	índice	e de va	azios		
							L	altura do	o topo do	corpo-de-	prova		n	poros	idade			
								ao topo	da célula				S	grau o	de sati	uraçã	0	
							Н	altura do	o corpo-de	e-prova			GC	grau o	le con	npact	ação	
							V	volume o	do corpo-	de-prova			Δh	desvi	o de u	midad	le	
Solução	Cólula	н Г			D	1	Ц	V	р	D		h	~	•	n	0	\sim	٨h

CP	Solução	Célula	Η _c	D _c	A _c	P _c	L	Н	V	P _{c+cp}	Р	γ	h	γ_{s}	е	n	S	GC	Δh
			(cm)	(cm)	(cm ²)	(gf)	(cm)	(cm)	(cm ³)	(gf)	(gf)	(gf/cm ³)	(%)	(gf/cm ³)			(%)	(%)	(%)
1	HCI pH1	9	11,04	8,51	56,92	589,60	6,48	4,56	259,72	1098,41	508,81	1,96	26,83	1,54	0,86	0,46	90	98,3	0,5
2	HCI pH1	2	11,04	8,52	56,92	561,44	6,44	4,60	261,83	1069,09	507,65	1,94	26,93	1,53	0,88	0,47	88	97,2	0,6
3	HCI pH4	8	11,02	8,53	57,19	585,08	6,26	4,76	272,38	1093,66	508,58	1,87	26,93	1,47	0,95	0,49	81	93,6	0,6
4	HCI pH4	7	11,02	8,54	57,32	587,86	6,46	4,57	261,77	1086,32	498,46	1,90	26,98	1,50	0,91	0,48	85	95,4	0,7
5	HCI pH1	1	11,05	8,55	57,32	563,30	6,54	4,51	258,25	1072,96	509,66	1,97	26,07	1,57	0,83	0,45	90	99,6	-0,2
6	HCI pH1	2	11,04	8,52	56,94	561,44	6,54	4,50	256,32	1068,83	507,39	1,98	26,07	1,57	0,83	0,45	91	99,9	-0,2
7	HCI pH4	3	11,05	8,54	57,21	564,07	6,51	4,54	259,67	1073,85	509,78	1,96	26,07	1,56	0,84	0,46	89	99,1	-0,2
8	HCI pH4	4	11,07	8,52	56,98	587,29	6,57	4,50	256,47	1095,07	507,78	1,98	26,07	1,57	0,82	0,45	91	99,9	-0,2
9	HNO₃ pH1	5	11,08	8,47	56,32	591,41	6,57	4,50	253,68	1093,24	501,83	1,98	26,07	1,57	0,83	0,45	90	99,8	-0,2
10	HNO3 pH1	6	11,09	8,51	56,89	589,74	6,53	4,55	258,99	1096,39	506,65	1,96	26,07	1,55	0,85	0,46	88	98,7	-0,2
11	HNO3 pH4	7	11,02	8,54	57,29	587,86	6,62	4,41	252,54	1097,95	510,09	2,02	26,07	1,60	0,79	0,44	95	101,9	-0,2
12	HNO3 pH4	8	11,02	8,53	57,16	585,08	6,63	4,39	250,95	1094,21	509,13	2,03	26,07	1,61	0,78	0,44	96	102,4	-0,2
13	HNO ₃ pH1 - 1Vv	1	11,05	8,55	57,32	563,30	6,53	4,52	259,18	1075,01	511,71	1,97	26,35	1,56	0,83	0,45	91	99,4	0,1
14	HNO ₃ pH1 - 1Vv	2	11,04	8,52	56,94	561,44	6,50	4,54	258,67	1060,56	499,12	1,93	26,35	1,53	0,88	0,47	86	97,1	0,1
15	HNO ₃ pH1 - 1Vv	3	11,05	8,54	57,21	564,07	6,46	4,59	262,53	1074,32	510,25	1,94	26,35	1,54	0,86	0,46	87	97,9	0,1
17	HNO ₃ pH1 - 2Vv	5	11,08	8,47	56,32	591,41	6,53	4,54	255,93	1094,53	503,12	1,97	26,35	1,56	0,84	0,46	90	99,0	0,1
18	HNO ₃ pH1 - 2Vv	6	11,09	8,51	56,89	589,74	6,52	4,57	259,84	1097,94	508,20	1,96	26,35	1,55	0,85	0,46	89	98,5	0,1
19	HNO ₃ pH1 - 2Vv	7	11,02	8,54	57,29	587,86	6,52	4,50	257,77	1099,45	511,59	1,98	26,35	1,57	0,82	0,45	92	99,9	0,1
21	HNO ₃ pH1 - 3Vv	9	11,04	8,51	56,89	589,60	6,54	4,50	256,18	1100,73	511,13	2,00	26,35	1,58	0,81	0,45	93	100,5	0,1
22	HNO ₃ pH1 - 3Vv	10	11,05	8,51	56,88	572,55	6,48	4,57	259,78	1084,74	512,19	1,97	26,35	1,56	0,84	0,46	90	99,3	0,1
23	HNO ₃ pH1 - 3Vv	11	11,01	8,53	57,14	565,77	6,49	4,52	258,15	1079,95	514,18	1,99	26,35	1,58	0,82	0,45	92	100,3	0,1

Observação: CPs 16, 20 e 24 foram utilizados para medidas de pH e condutividade elétrica

			LEGENDA	١	
SOLO:	Laterítico - Centro Agronômico de Campinas	δ	peso específico dos grãos		
		γ_{smax}	peso específico aparente seco máximo	P_{c+cp}	peso da célula+corpo-de-prova
		h _{ot}	umidade ótimo	Р	peso do corpo-de-prova
		H _c	altura da célula	γ	peso específico aparente
δ (gf/cm ³) =	2,866	D _c	diâmetro da célula	h	teor de umidade
$\gamma_{smax} (gf/cm^3) =$	1,572	A _c	área da seção transversal da célula	γ_{s}	peso específico aparente seco
h _{ot} (%) =	26,3	Pc	peso da célula	е	índice de vazios
		L	altura do topo do corpo-de-prova	n	porosidade
			ao topo da célula	S	grau de saturação
		н	altura do corpo-de-prova	GC	grau de compactação
		V	volume do corpo-de-prova	Δh	desvio de umidade

CP	Solução	Célula	H _c	D _c	A _c	Pc	L	Н	V	P _{c+cp}	Р	γ	h	γ_{s}	е	n	s	GC	∆h
			(cm)	(cm)	(cm ²)	(gf)	(cm)	(cm)	(cm ³)	(gf)	(gf)	(gf/cm ³)	(%)	(gf/cm ³)			(%)	(%)	(%)
28	HNO ₃ pH1 - Trocas	4	11,07	8,52	56,98	587,29	6,53	4,54	258,96	1100,86	513,57	1,98	26,30	1,57	0,83	0,45	91	99,9	0,0
29	HNO ₃ pH1 - Trocas	5	11,08	8,47	56,32	591,41	6,53	4,55	256,28	1098,45	507,04	1,98	26,30	1,57	0,83	0,45	91	99,6	0,0
30	HNO ₃ pH1 - Trocas	6	11,09	8,51	56,89	589,74	6,60	4,49	255,08	1097,86	508,12	1,99	26,30	1,58	0,82	0,45	92	100,3	0,0
31	HNO ₃ pH1 - Trocas	7	11,02	8,54	57,29	587,86	6,63	4,39	251,54	1103,56	515,70	2,05	26,30	1,62	0,77	0,43	98	103,3	0,0
32	HNO ₃ pH1 - Trocas	8	11,02	8,53	57,16	585,08	6,61	4,41	250,95	1099,67	514,59	2,05	26,30	1,62	0,77	0,43	98	103,3	0,0
33	HNO ₃ pH1 - As	9	11,04	8,51	56,92	589,60	6,55	4,49	255,68	1102,45	512,85	2,01	26,70	1,58	0,81	0,45	94	100,7	0,4
34	HNO ₃ pH1 - As	10	11,05	8,51	56,88	572,55	6,56	4,49	255,23	1085,01	512,46	2,01	26,70	1,58	0,81	0,45	95	100,8	0,4
36	HNO ₃ pH1 - Cd	12	10,92	8,52	57,04	541,25	6,55	4,37	249,28	1054,78	513,53	2,06	26,70	1,63	0,76	0,43	100	103,4	0,4
37	HNO ₃ pH1 - Cd	13	11,05	8,51	56,85	590,21	6,53	4,52	256,60	1102,39	512,18	2,00	26,70	1,58	0,82	0,45	93	100,2	0,4
39	HNO ₃ pH1 - Pb	1	11,05	8,55	57,32	563,30	6,53	4,52	258,89	1080,07	516,77	2,00	26,70	1,58	0,82	0,45	93	100,2	0,4
40	HNO ₃ pH1 - Pb	2	11,04	8,52	56,94	561,44	6,63	4,41	251,12	1075,00	513,56	2,05	26,70	1,61	0,78	0,44	99	102,7	0,4

Observação: CPs 27, 35, 38 e 41 utilizados para medidas de pH e condutividade elétrica

ANEXO B: Planilha típica de ensaio de difusão reversa

ENSAIO DE DIFUSAO

AMOSTRA	Responsável: Solo: CP: Solução:		Juliana Campinas 5 (GC=100%, HCl pH1	∆h=0%)
SOLO	$ \delta (gf/cm^3) = \gamma_{smax} (gf/cm^3) = h_{ot} (\%) = $	2,866 1,572 26,3		
CILINDRO DE DIFUSÃO	Número: $H_c (cm) =$ $D_c (cm) =$ $A_c (cm^2) =$ $P_c (gf) =$	1 11,05 8,55 57,32 563,30		
CORPO-DE-PROVA	Data = L (cm) = H (cm) = V (cm ³) = P (gf) = P (gf) = γ (gf/cm ³) = h (%) = γ_s (gf/cm ³) = e = n = s (%) = V _v (cm ³) = P _s (gf) = GC (%) = Δ h (%) =	Moldagem 24/1/2002 6,54 4,51 258,25 1072,96 509,66 1,974 26,1 1,565 0,83 0,45 90 141,06 404,27 99,6 -0,2	Saturação 20/2/2002 6,48 4,57 261,76 1089,24 525,94 2,009 30,1 1,544 0,86 0,46 101 141,06 404,27	Difusão 6,49 4,56 261,54 1084,86 521,56 1,994 29,0 1,546 0,85 0,46 97 141,06 404,27

LEGENDA							
CP = corpo-de-prova	V = volume do corpo-de-prova						
$\delta =$ peso específico dos grãos	P _{c+cp} = peso do cilindro com o corpo-de-prova						
γ_{smax} = peso específico seco máximo (Proctor)	P = peso do corpo-de-prova (P = P_{c+cp} - Pc)						
h _{ot} = teor de umidade ótimo (Proctor)	γ = peso específico do corpo de prova						
H _c = altura do cilindro de difusão	h = teor de umidade do corpo-de-prova						
D _c = diâmetro do cilindro de difusão	γ_s = peso específico seco do corpo-de-prova						
A _c = área da seção tranversal do cilindro de	e = índice de vazios do corpo-de-prova						
difusão	n = porosidade do corpo-de-prova						
P _c = peso do cilindro de difusão	s = grau de saturação do corpo-de-prova						
L = altura do topo do corpo-de-prova ao topo	V _{v =} volume de vazios do corpo-de-prova						
do cilindro de difusão (altura complementar)	P _s = peso seco do corpo-de-prova						
H = altura do corpo-de-prova moldado no	GC = grau de compactação (GC = γ _s / γ _{smax})						
cilindro de difusão (H = H _c - L)	Δh = desvio de umidade (Δh = h - h _{ot})						

Arquivo base de calibração:	Eu20012.ade
Arquivo base de dados:	difusão reversa_2 etapa(dados)
Data:	06/03 e 11/03
Método utilizado:	Eugênia2001/2
Filtro:	DilCalcConc

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NAS AMIOSTRAS COLETADAS NO SOLO (mg/L)

Amostra	Na	Mg	Al	K	Са	Cr	Fe	Cu	As	Cd	Pb
CP5/1 C1	10,3	72,8	580	12,9	>316,5	3,232	365,2	0,3221	0,966	0,1501	7,67
CP5/1 C2	11,05	101,3	534	14,99	>397	1,42	189	0,4689	0,853	0,1282	7,69
CP5/1 C3	10,99	>173,4	184,7	18,65	#676	1,09	227,7	0,247	0,583	0,1226	9,63
CP5/1 C4	11,56	>236,6	2,544	21,34	#766	0,2168	97,4	0,1576	0,3733	0,0904	10,38
CP5/1 C5	13,38	>252,8	2,413	24,16	#698	0,2118	95,1	0,1498	0,365	0,0878	9,94

Arquivo base de calibração:Eu20012.adeArquivo base de dados:difusão reversa_2 etapa(dados)Data:06/03 e 11/03Método utilizado:Eugênia2001/2Filtro:DilCalcConc

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS COLETADAS NO REVESERVATÓRIO (mg/L)

Data	Amostra	Na	Mg	Al	K	Са	Cr	Fe	Cu	As	Cd	Pb
	branco HCI pH1	<0,0394	0,0075	<0,1309	0,501	0,1716	0,0405	0,0205	0,864	<0,0103	0,0615	0,629
	branco HCI pH1	<0,0394	0,0085	<0,1309	0,4626	0,1595	0,0498	0,0202	0,861	<0,0103	0,0614	0,509
21/2/02 17:30	5/1-1	0,738	11,55	77,2	3,143	65,2	0,0206	0,519	0,3531	0,0659	0,0024	1,52
22/2/02 11:00	5/1-2	0,669	7,52	36,56	3,007	46,02	<0,0153	0,2747	0,2233	0,0256	0,0012	0,978
23/2/02 12:30	5/1-3	0,763	9,5	49,91	4,316	57,4	0,0243	0,3852	0,2864	0,0321	0,003	1,72
25/2/02 12:00	5/1-4	0,961	12,96	75,9	5,86	77,5	0,0363	0,642	2,764	0,0616	0,0044	2,006
27/2/02 14:50	5/1-5	1,138	16,41	110,4	7,25	99,7	0,0453	0,938	0,521	0,0937	0,0045	2,816
1/3/02 11:30	5/1-6	1,317	21,78	171,1	8,45	~128,8	0,0511	1,457	0,659	0,1376	0,0062	3,975
4/3/02 9:50	5/1-7	1,565	29,79	280,9	9,75	>164,3	0,0541	2,482	0,882	0,2382	0,0113	5,19
06/0302 13:30	5/1-8	1,678	35,6	397,4	10,19	>189,3	0,0839	3,251	0,976	0,3244	0,0132	6,16
8/2/02 11:05	5/1-9	1,996	34,93	352,2	10,64	>182,2	0,102	3,325	0,641	0,4074	0,0777	5,51
13/3/02 9:00	5/1-10	2,204	40,89	446,9	11,58	>202,2	0,1117	5,38	0,633	0,507	0,0791	6,56
F	IM DIFUSAO CP-5/1-13/03	2,461	40,9	458	10,97	>201,3	0,2198	8,06	0,597	0,532	0,0821	6,23
	média 5/1-10	2,3325	40,895	452,45	11,275	201,75	0,16575	6,72	0,615	0,5195	0,0806	6,395

		RESERVATÓRIO				
Volume inicial (mL):	348,21	Data	Amostra	c _r (mg/L)	Tempo (h)	m _{sam} (mg)
Altura inicial (cm):	6,08		Branco pH1 HCI	<0,0394		
Concentração inicial (mg/L):	0,00		Branco pH1 HCI	<0,0394		
Massa inicial de soluto - mi (mg	0,00	20/2/02 18:00		0	0,0	
Volume final calculado (mL):	298,21	21/2/02 17:30	5/1-1	0,738	23,5	0,0037
Volume final medido (mL):		22/2/02 11:00	5/1-2	0,669	41,0	0,0033
Altura final (cm):	5,20	23/2/02 12:30	5/1-3	0,763	66,5	0,0038
Concentração final (mg/L):	2,3	25/2/02 12:00	5/1-4	0,961	114,0	0,0048
Massa final de soluto - mf (mg):	0,696	27/2/02 14:50	5/1-5	1,138	164,8	0,0057
Volume de amostragem (mL):	5	1/3/02 11:30	5/1-6	1,317	209,5	0,0066
Número de amostras:	10	4/3/02 9:50	5/1-7	1,565	279,8	0,0078
		6/3/02 13:30	5/1-8	1,678	331,5	0,0084
		8/3/02 11:05	5/1-9	1,996	377,1	0,0100
		13/3/02 9:00	5/1-10	2,3325	495,0	0,0117
					Σm_{sam} (mg)	0,0658

	SOLO									
Camada	Poorte (af)	Cánsula	Phut (af)	Paut (af)	Tara (of)	P _a (af)	h (%)	Vara (ml.)		
	• conte (9.)	210	110.04	100 C1	20.72	· s (9·)	10 71			
CP5/1-C1	84,83	210	112,04	100,64	39,72	60,92	18,71	11,40		
CP5/1-C2	76,02	11	106,90	95,91	38,48	57,43	19,14	10,99		
CP5/1-C3	106,03	139	131,93	116,83	37,81	79,02	19,11	15,10		
CP5/1-C4	110,15	134	134,80	119,88	40,20	79,68	18,72	14,92		
CP5/1-C5	147,99	46	181,73	158,05	47,11	110,94	21,34	23,68		
$\Sigma P_{\text{corte}} \left(\text{gf} \right)$	525,02				ΣP_s (gf)	387,99				
Camada	c _{as} (mg/L)	e (cm)	z (cm)	P _f (gf)	P _{f+a} (gf)	V _{aesp} (mL)	V _{ac} (mL)	V' _{ac} (mL)	m _{sas} (mg)	m' _{sas} (mg)
CP5/1-C1	10,3	0,71	0,35	4,7607	9,6751	4,91	16,31	17,68	0,17	0,18
CP5/1-C2	11,05	0,67	1,04	4,8447	8,8959	4,05	15,04	16,66	0,17	0,18
CP5/1-C3	10,99	0,92	1,83	4,8204	9,4418	4,62	19,72	22,93	0,22	0,25
CP5/1-C4	11,56	0,93	2,75	4,7643	9,7425	4,98	19,90	23,12	0,23	0,27
CP5/1-C5	13,38	1,29	3,86	4,8426	9,9310	5,09	28,77	32,19	0,38	0,43
								Σm_{sc} (mg)	1,17	1,32

LEGENDA DAS PLANILHAS PARA CADA ELEMENTO

	Cr	concentração do soluto no reservatório
	m _{sam}	massa de soluto retirada na amostragem
	P _{corte} (gf)	peso da camada de solo após a divisão do corpo-de-prova
	V _{ares} (mL)	volume de água residual na camada do corpo-de-prova
L	P _f (gf)	peso do frasco que contém a água espremida
E	P _{f+a} (gf)	peso do frasco mais a água espremida
G	V _{aesp} (mL)	volume de água espremida da camada do corpo-de-prova
E	V _{ac} (mL)	volume de água total da camada do corpo-de-prova (espremido + residual)
N	V' _{ac} (mL)	volume de água total da camada do corpo-de-prova calculado pela umidade estimada
Δ	c _{as} (mg/L)	concentração de soluto na água do solo
~	m _{sas} (mg)	massa de soluto na água do solo obtida pelo Vac
	m' _{sas} (mg)	massa de soluto na água do solo obtida pelo V'ac
	e (cm)	espessura da camada
	z (cm)	profundidade do centro da camada
	h _{res} (%)	teor de umidade residual da camada (após espremer)

Balanço de Massa Cálculo da quantidade solubilizada: mt/Os em ‰

CP-05 HCI pH1		Al	As	Са	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Na	Pb
	mis	0,10	0,00	12,76	0,00	0,00	0,00	0,07	0,74	3,05	1,27	0,01
	mi	0,00	0,00	0,06	0,02	0,02	0,30	0,01	0,17	0,00	0,00	0,20
	mf	134,93	0,15	35,79	0,02	0,05	0,18	2,00	3,36	12,20	0,70	1,91
	msam	10,02	0,01	4,73	0,00	0,00	0,04	0,10	0,37	1,10	0,07	0,18
	msc	21,26	0,06	11,97	0,01	0,11	0,02	17,97	1,92	10,92	1,17	0,92
	mt	166,10	0,22	39,67	0,01	0,14	-0,05	19,99	4,75	21,16	0,65	2,81
	Ps	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27	404,27
	‰ solub.	0,41	0,0005	0,10	0,000036	0,0003	-0,0001	0,05	0,01	0,05	0,002	0,0069

Legenda:

mis: massa inicial de soluto na solução intersticial (mg)

mi: massa inicial de soluto no reservatório (mg)

mf: massa final de soluto no reservatório (mg)

msam: massa de soluto retirada da amostragem (mg)

msc: massa de soluto presente na solução intersticial para todas as camadas (espremido + residual) em mg

mt: massa total de soluto dissolvido (mf+msam+msc-mi-mis) em mg

% solub.: quantidade solubilizada: mt/Ps (%)

ANEXO C: Comparação entre centrifugação e prensagem para obtenção da solução intersticial do solo

Comparação entre centrifugação e prensagem para obtenção da solução intersticial do solo

Acreditando que o método de centrifugação otimizaria o processo de extração da solução intersticial dos corpos-de-prova provenientes dos ensaios de difusão, foram programadas alguns testes com o objetivo de substituir a prensagem pela centrifugação.

Os testes de centrifugação foram realizados com amostras de solo com o mesmo teor de umidade apresentado pelos corpos-de-prova ao final do ensaio de difusão.

Inicialmente testou-se a separação em uma centrífuga de 4000 rpm do Departamento de Engenharia Mineral e de Petróleo da EPUSP. Três etapas sucessivas de 10, 20 e 30 minutos de duração não foram suficientes para separar a água do solo; imediatamente após a parada da centrífuga, a água era reabsorvida pelo solo.

Os testes seguintes foram realizados em uma centrífuga do Instituto de Geociências da USP, muito mais possante e robusta. Duas amostras de 40 g de solo misturado com água foram centrifugadas por 20 minutos a 6000 rpm; não se obteve separação da água. A seguir duas amostras de 40 g foram centrifugadas por 1 hora a 6000 rpm e tampouco se obteve resultado. Duas amostras de 40 g foram então centrifugadas por 15 minutos a 12000 rpm, obtendo-se de cada amostra um volume de água de cerca de 1 mL.

Duas amostras de 30 g retiradas de uma camada de corpo-de-prova de ensaio de difusão foram então centrifugadas por 40 minutos a 13000 rpm; a quantidade de água obtida de cada amostra foi menor do que 1 mL. A seguir testou-se uma outra amostra de 10 g da mesma camada por 40 minutos a 13000 rpm, e a quantidade de água obtida foi proporcionalmente um pouco maior do que para as amostras de 30 g.

Os corpos-de-prova dos ensaios de difusão, de aproximadamente 500 g, são divididos em cinco camadas de cerca de 100 g. Seria necessário dividir cada camada em 10 partes de 10 g cada para serem centrifugadas por 40 minutos no Instituto de Geociências da USP. Como há oito posições na centrífuga, a separação teria que ser feita em dois lotes. Os recipientes da centrífuga devem ser lavados e descontaminados a cada utilização. Observa-se também que a centrífuga é utilizada por um grande número de pesquisadores.

Por outro lado, com a prensagem, realizada no próprio Laboratório de Mecânica dos Solos da EPUSP, em uma hora obtém-se volume de solução intersticial de uma camada suficiente para as análises químicas.

Paula et. al. (1999) também não obtiveram resultados satisfatórios ao utilizar o método de centrifugação para separar a solução intersticial do corpo-de-prova após o ensaio de difusão. Nesse trabalho, foram testadas retiradas da célula de difusão, tendo sido submetidas a uma centrifugação de 20.000 rpm. Segundo os autores o método de separação não foi satisfatório devido ao baixo teor de umidade das amostras de solos arenosos utilizados nos ensaios.

Conclui-se que a centrifugação não é vantajosa no caso da obtenção de solução intersticial dos corpos-de-prova dos ensaios de difusão, considerando o tipo de solo e as condições de umidade dos corpos-de-prova após os ensaios realizados nesta pesquisa.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method. ASTM D4319. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostras de solo Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. ABNT-NBR 6457. 1986.
- _____. Degradação do solo. ABNT-NBR 10703. 1989.
- _____. Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C. ABNT-NBR 13600. 1996
- _____. Grãos de solo que passam na peneira 4,8 mm Determinação da massa específica. ABNT-NBR 6508. 1984.
- _____. Lixiviação de resíduos. ABNT-NBR 10005. 1987
- _____. Solo Análise Granulométrica. ABNT-NBR 7181. 1984.
- _____. Solo Ensaio de compactação. ABNT-NBR 7182. 1984.
- _____. Solo Determinação do limite de liquidez. ABNT-NBR 6459. 1984.
- _____. Solo Determinação do limite de plasticidade. ABNT-NBR 7180. 1984.
- AZEVEDO de, I. C. D.; NASCENTES, C. R.; AZEVEDO DE, R. F.; MATOS DE, A. T.; GUIMARÃES, L. M. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Solos e Rochas - Revista Latino-amaricana de Geotecnia, São Paulo, v.26, n.3, p.229-249, 2003.

- BARBOSA, M. C. Investigação geoambiental do depósito de argila sob o aterro de resíduos urbanos de Gramacho. 328p. Tese (Doutorado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. Rio de Janeiro, 19940.
- BARBOSA, M. C; ALMEIDA DE, M.de S. S; EHLRLICH, M. Migração de íons inorgânicos em uma argila organo-salina da Baía de Guanabara – RJ. In: SIMPÓSIO SOBRE BRARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS – REGEO, 3., Ouro Preto-MG, 1995. v.2. Anais. p.379-393.
- BARONE, S.; YANFUL, E. K.; QUIGLEY, R. M.; ROWE, R. K. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. Canadian Geotechnical Journal, v.26, p.189-198, 1989.
- BARONE, F. S.; ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M. Estimation of chloride diffusion coefficient and tortuosity factor for mudstone. Journal of Geotechnical Engineerin, v.118, n.7, p.1031-1046, 1992. Paper N° 26647. ASCE.
- BOSCOV, M.E.G. Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. 1997. 269p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1997.
- BOSCOV, M.E.G.; OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M.P.; SILVA, M.M. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO, 4., São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. Anais. p.323-330.
- BOSCOV, M. E. G. O estudo do transporte e retenção de metais em solos tropicais compactados para projeto de aterros de resíduos. 2001. Projeto de Pesquisa - FAPESP (Processo n °01/00161-7).

- CARVALHO, A. C. M. G.; CAMPOS, T. M. P; VARGAS Jr., E. A. Difusão de solutos orgânicos e inorgânicos em meios não saturados: aspectos teóricos e experimentais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL REGEO, 4, São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. Anais. p.339-351.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. Classificação de solos para finalidades rodoviárias utilizando corpos-de-prova compactados em equipamento miniatura. DNER-CLA 259. 1994.
- _____. Solos compactados com equipamento miniatura Determinação da perda de massa por imersão. DNER-ME 256. 1994.
- _____. Solos compactados com equipamento miniatura Mini MCV. DNER-ME 258. 1994
- EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. INSTITUO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. Mapa Pedológico do Estado de São Paulo: Legenda expandida, 1999.
- FAURE, G. Principles and application of inorganic geochemistry. New York: MacMillan Publishing, 1991. 626p.
- FETTER, C. W. Contaminant Hydrogeology. 2.ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1993. 550p.
- FREEZE, R. A; CHERRY, J. A. Groundwater. 1.ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1979. 604p.
- GODOY, H.; BERNUCCI, L. B. (2000). Caracterização de propriedades geotécnicas de solos realizada no próprio campo e de maneira expedita. In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO – RAPv, 32., Brasília, 2000. Anais. p.197-210.
- GRAY, N. F. Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. Water Research, v.32, n.7, p.2122-2134, 1998.

- HEMSI, P. S. Um estudo da adsorção de poluentes em um latossolo paulista considerando a carga variável e o ponto de carga nula. 2001. p.202. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- HEMSI, P. S.; BOSCOV, M. E.; SHACKELFORD, C. D. Points of zero charge and adsorption for a brasilian residual soil. In: INTERNATIONAL CONGRESS AND ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS, 4. - 4° ICEG, Rio de Janeiro, Aug 2002. Environmental Geotechnics. Netherlands: A.A.Balkema, 2002. v.1. p.105-111.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSU, A. B. Simulações da difusão/retenção do potássio em misturas de latossolos In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO, 4., São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. Anais. p.315-321.
- MAY, H. M.; HELMKE, P. A.; JACKSON, M. L. (1979). Gibbsite solubility and thermodynamic propertis of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta - Journal of the Geochemica Society and the Meteoritical Society, v.43, n.6, p.861-868, June 1979.
- MITCHELL, J. K. Fundamentals of soil behavior. 2.ed. New York: John Willey & Sons, 1993.
- MOURA de, N. A. Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Thiobacillus sp.* 2003. Exame de Qualificação - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- NOGAMI, J. S.; VILLIBOR, D.F. Pavimentação de baixo custo com solos lateríticos. 1.ed. São Paulo: Vilibor, 1995. 240p.
- OLIVEIRA, J. B.; MENK, J. R. F.; ROTTA, C. L. Levantamento pedológico semidetalhado dos solos do Estado de São Paulo. 1.ed. IBGE. SUPREN, 1979.

- OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K.T.; CAMARGO, M. N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Funep/Unesp, 1992. 201p.
- OLIVEIRA, J. B. Solos do Estado de São Paulo: descrições das classes registradas no mapa pedológico. 1.ed. Boletim Científico nº 45: Instituto Agronômico de Campinas, 1999. 108p.
- PARAGUASSU, A. B.; BOFF, F. E.; ZUQUETTE, L. V. Estudos Laboratoriais de solos lateríticos visando aplicação em liners. Geotecnia - Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia, n.94, p. 37-55, Março de 2002.
- PASTORE, E. L.; FONTES, R. M. Caracterização e classificação de solos. In: GEOLOGIA DE ENGENHARIA, ABGE, 1998. p.197-210.
- PASTORE, E. L.; MIOTO, J. A. (2000). Impactos ambientais em mineração com ênfase à drenagem mineira ácida e transporte de contaminantes. Solos e Rochas - Revista Latino-amaricana de Geotecnia, São Paulo, v.23, n.1, p.33-53, 2000.
- PAULA de, E. H.; ALMEIDA de, M. DE S. S.; BARBOSA, M. C. Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenosos de Jacarepaguá – RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO, 4., São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. Anais. p.352-361.
- PRADO, H. Manual de classificação de solos do Brasil. 2.ed. Funep/Unesp, 1995. 197 p.
- RATTI, G. Avaliação de ataques químicos para determinações geoquímicas por espectrometria de absorção atômica. 1979. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1979.
- RATTI, G. Análises químicas na engenharia mineral. 1994. Tese (Doutorado) -. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1994.

- RITTER, E.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C. A difusão molecular no transporte de contaminantes através dos solos. In: SIMPÓSIO SOBRE BRARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS – REGEO, 3., Ouro Preto-MG, 1995. v.2. Anais. p.409-424.
- RITTER, E.; EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C. Difusão e sorção de soluções múltiplas e monossoluções em solos argilosos salinos e não salinos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – REGEO, 4., São José dos Campos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1999. Anais. p.331-338.
- ROWE, R. K.; BOOKER, J. R.; FRASER, M. J. Pollute v.6 User's Guide. Canada, 1994.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities. 1.ed. London: E&FN Spon. Chapman & Hall, 1995. 390p.
- ROY, M.; COUILLARD, D. (1998). Metal leaching following sludge application to a deciduous forest soil. Water Research, v.32, n.5, p.1642-1652, 1998.
- SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F.S. (1998). Solos. In: GEOLOGIA DE ENGENHARIA, ABGE, 1998. p.87-99.
- SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in Saturated Sol II: Results for Compacted Clay. Journal of Geotechnical Engineering, v.117, n.3, p.485-506, March 1991.
- SÍGOLO, J. B. Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambientes tropicais. 1998. 216p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; PARAGUASSU, A. B.; RODRIGUES, J. E.;
VILAR, O. M. O comportamento dos materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu frente as soluções enriquecidas em Na⁺, K⁺ e Cu⁺⁺.
In: SIMPÓSIO SOBRE BRARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS – REGEO, 3., Ouro Preto-MG, 1995. v.2. Anais. p.365-377.