PROCESSO DE ADSORÇÃO - DESSORÇÃO, DURANTE O DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE SULFATO EM LATOSSOLOS

SIDNEIDE MANFREDINI

Orientador: Dr. REYNALDO L. VICTÓRIA

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia. Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho - 1983

À Vêva e

ao Tinho

(em memória)

A G R A D E C I M E N T O S

Meus agradecimentos aos amigos que contribuíram de forma efetiva para a realização deste trabalho:

- . Klaus, com quem o iniciei, e Reynaldo, que viabilizou sua conclusão pela orientação e pela cumplicidade,
- . José - pelas sugestões, críticas, incentivo e, sobretudo, pelo companheirismo,
- . Ondino - pelo apoio logístico na execução das análises químicas,
- . Raquel - pelo empenho com que me auxiliou a desenvolver a fase de computação,
- . Otávio - pelas críticas e sugestões e
- . Janete - pela revisão do texto.

Meus agradecimentos, também, aos funcionários do CENA e do Instituto Agrônomo, pelas facilidades colocadas a minha disposição. À Fundação Cargill e ao CNPq, pelas bolsas de estudo e de pesquisa que respectivamente me concederam.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO.....	vii
SUMMARY.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1. Teoria do Método de Estudo do Deslocamento Miscível de <u>Soluto</u> no Solo.....	19
3.2. Procedimento.....	30
3.2.1. Obtenção das curvas de eluviação experimentais....	30
3.2.2. Isotermas de adsorção.....	33
3.2.3. Ajuste das curvas de eluviação teóricas.....	33
3.2.4. Características dos solos utilizados.....	34
3.2.4.1. Características químicas e granulométricas.....	35
3.2.4.2. Caracterização mineralógica da fração argila.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5. CONCLUSÃO.....	68
6. LITERATURA CITADA.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA		PÁGINA
1	Descrição dos experimentos de deslocamento miscível de cloreto e sulfato.....	32
2	Distribuição granulométrica nas amostras de solos utilizadas.....	40
3	Composição mineralógica da fração argila das amostras de solos utilizadas.....	40
4	Características químicas das amostras de solos utilizadas.....	40
5	Parâmetros estimados a partir de uma equação do tipo Langmuir aplicada aos resultados obtidos pela técnica de incubação.....	41
6	Parâmetros estimados a partir de uma equação do tipo Freundlich aplicada aos resultados obtidos pela técnica de incubação.....	43

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Curva de eluviação de Cl^- em LV. Experimento E_1 Modelo 1.....	44
2	Curva de eluviação do Cl^- em LP. Experimento E_3 Modelo 1.....	47
3	Curva de eluviação de Cl^- em LR. Experimento E_4 Modelo 1.....	48
4	Curva de eluviação de sulfato em LV. Experimento E_1 - Modelo 1.....	50
5	Curva de eluviação de sulfato em LV. Experimento E_1 - Modelo 2.....	51
6	Curva de eluviação de sulfato em LV. Experimento E_2 - Modelo 1.....	52
7	Curva de eluviação de sulfato em LV. Experimento E_2 - Modelo 2.....	53
8	Curva de eluviação de sulfato em LR. Experimento E_4 - Modelo 1.....	59
9	Curva de eluviação do sulfato em LR. Experimento E_3 - Modelo 1.....	60
10	Curva de eluviação de sulfato em LR. Experimento E_3 - Modelo 2.....	63

**PROCESSO DE ADSORÇÃO - DESSORÇÃO, DURANTE
O DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE SULFATO EM LATOSSOLOS**

SIDNEIDE MANFREDINI

- Autor -

DR. REYNALDO L.VICTÓRIA

- Orientador -

RESUMO

São analisados alguns aspectos do processo de adsorção-deessorção, durante o deslocamento miscível de sulfato em dois Latossolos: Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho Amarelo, textura média. Foram utilizados dois modelos para a simulação das curvas de eluviação de sulfato: o modelo 1, assumindo a existência de um único tipo de sítio de adsorção e uma relação entre a concentração na fase adsorvida e a concentração na solução em equilíbrio. S vs. C , linear; o modelo 2, assumindo a existência de dois tipos de sítios de adsorção, de equilíbrio instantâneo e de equilíbrio cinético, e uma relação S vs. C , não linear.

Ambos os modelos se mostraram inadequados à descrição das curvas de eluviação de sulfato. Os resultados apresentados evidenciam a existência de uma histerese acentuada no processo de adsorção-deessorção de sulfato, mesmo para sítios em que a adsorção pode ser considerada instantânea.

**ADSORPTION - DESORPTION PROCESS, DURING
SULFATE MISCIBLE DISPLACEMENT INTO LATOSOLS**

SIDNEIDE MANFREDINI

- Author -

DR. REYNALDO L. VICTÓRIA

- Adviser -

SUMMARY

Adsorption-desorption process, during sulfate miscible displacement into Latosols, is studied. One-site linear and two-site non-linear adsorption-desorption models, were used to simulate experimental breakthrough curves. Both models failed to predict the sulfate breakthrough curves. The results presented, suggest a very strong hysteresis in the adsorption-desorption process, even to sites in which the adsorption could be considered instantaneous.

1. INTRODUÇÃO

Resultados de pesquisas realizadas nos últimos anos têm evidenciado a importância do sulfato como ânion acompanhante no que se refere a mobilidade do cálcio no solo. Por apresentar mobilidade moderada, de acordo com as observações experimentais, o sulfato se constituiria no ânion mais apto a conduzir o cálcio em profundidade no solo a taxas adequadas ao aproveitamento pelo sistema radicular das culturas.

A velocidade de deslocamento de ambos, cálcio e sulfato, é determinada, por um lado, pela natureza e intensidade das interações que se verificam entre o ânion e a superfície reativa do solo e, por outro, pelas próprias condições de circulação da água no interior do perfil. Desta forma, a organização estrutural dos constituintes do solo, definindo a geometria dos espaços vazios bem como a superfície efetiva de adsorção, exerce marcada influência no deslocamento miscível destes íons.

O presente trabalho veio a ser iniciado sob a perspectiva de uma avaliação da influência de características físicas relacionadas com

a organização espacial dos constituintes do solo, como estado de agregação e grau de compactação, no deslocamento miscível de sulfato no solo.

Ao definir tal objetivo, assumia-se nesta fase, que o processo de adsorção de sulfato pela superfície reativa do solo, pudesse ser satisfatoriamente representado por uma equação linear do tipo Langmuir e fosse plenamente reversível em relação à concentração da solução em equilíbrio. Esta hipótese alicerçava-se tanto em informações disponíveis na literatura específica, quanto na análise das isotermas obtidas preliminarmente.

As primeiras curvas de eluição de sulfato em Latossolo Roxo, obtidas experimentalmente, contudo, evidenciaram que pelo menos parte desta hipótese não se comprovava. A adsorção de sulfato neste solo não se configurava como um processo plenamente reversível.

Tentativas posteriores de conseguir uma ajustagem a estas curvas experimentais, através da utilização de um modelo teórico de deslocamento miscível de solutos no solo, que considera a adsorção como uma função linear da concentração da solução em equilíbrio, resultaram infrutíferas.

Tais constatações transformaram a questão da adsorção em objeto central do presente trabalho, uma vez que se torna inviável uma análise mais profunda de aspectos físicos relacionados ao deslocamento miscível de solutos reativos no solo, sem que o respectivo processo de adsorção-desorção seja satisfatoriamente definido.

A partir da utilização de dois modelos teóricos, escolhidos em função do conceito de adsorção neles incorporado, procurou-se analisar alguns aspectos relacionados ao processo de adsorção-desorção como disponibilidade efetiva de sítios de adsorção, reversibilidade da reação e natureza do equilíbrio durante o deslocamento miscível de sulfato no solo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os mecanismos envolvidos na adsorção de ânions pela superfície mineral do solo são de natureza mais complexa que os envolvidos na adsorção de cátions. Enquanto a adsorção relativa de um cátion, presente na solução de equilíbrio, se dá proporcionalmente à sua concentração efetiva e à energia com que é adsorvido, a adsorção aniônica é fortemente dependente do pH, concentração do ânion e presença de outros íons na solução de equilíbrio (HARWARD e REISENAUER, 1966).

Prótons e hidroxilas se constituem nos íons determinantes do potencial na adsorção não específica de ânions pela superfície mineral do solo. Em meio ácido, com pH abaixo do ponto de carga zero, a concentração de prótons internamente ao plano de Helmholtz, excede a concentração de hidroxilas, gerando uma carga líquida positiva. Os ânions que irão contrabalançar esta carga se distribuirão externamente ao plano de Helmholtz e na camada difusa de Gouy-Chapman. A adsorção não específica de um ânion é proporcional à sua concentração na solução de equilíbrio e independe da natu-

reza do mesmo (HINGSTON *et alii*, 1967 e 1968).

Certos ânions, em especial os oxiânions, como o sulfato e o fosfato, podem substituir os grupos O, OH e OH₂ nas ligações coordenadas com íons metálicos. Este tipo de adsorção, dita específica, envolve essencialmente a química dos compostos de Fe e Al do complexo coloidal.

A fração mineral do complexo coloidal do solo é composta basicamente por filossilicatos (minerais de argila) e óxidos de Fe e Al, cuja constituição e distribuição depende das condições de formação e grau de evolução do solo. Solos de regiões de clima tropical úmido que se caracterizam, via de regra, por um grau de intemperismo mais acentuado que os de regiões de clima temperado, apresentam simultaneamente uma predominância de minerais de argila do tipo 1:1 e teores de óxidos de Fe e Al mais elevados, o que lhes confere uma maior capacidade de adsorção aniônica.

A adsorção específica de ânions pelos minerais de argila envolve um mecanismo de substituição com as hidroxilas das arestas dos octaedros de Al. Desta forma, as argilas do tipo 1:1 apresentam proporcionalmente maior quantidade de sítios de substituição aniônica que as argilas do tipo 2:1 (HARWARD e REISENAUER, 1966).

A capacidade de substituição aniônica dos minerais de argila do tipo 1:1, varia com o tamanho do cristal e o grau de cristalinidade. Quanto menor o cristal, maior a superfície específica, maior a proporção de hidroxilas expostas superficialmente e maior a capacidade de substituição aniônica. A caulinita mal cristalizada, na qual a sobreposição dos folhetos de octaedros de Al e tetraedros de Si é imperfeita, também apresenta proporcionalmente uma maior quantidade de hidroxilas expostas superficialmente (RUELLAN e DELÉTANG, 1967).

As superfícies dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al se constituem numa mistura de O, OH e OH₂, ligados por coordenação, aos íons metálicos situados logo abaixo da superfície. Os íons OH⁻ podem estar ligados por uma, duas ou três coordenações com os íons metálicos, mas somente aqueles ligados por uma única coordenação parecem ser passíveis de substituição por outro elemento de ligação (PARFITT, 1978).

Os óxidos de Fe e Al podem estar presentes no solo com diferentes graus de cristalinidade e hidratação, sendo que, quanto maior o grau de hidratação e menor o grau de cristalinidade, maior será sua capacidade de adsorção aniônica. Fe e Al podem também estar presentes no solo na forma de compostos orgânicos, cujas estruturas não são ainda bem conhecidas, bem como na forma de óxidos de Fe em que um ou mais átomos de Fe foram substituídos por átomos de Al.

Muito embora as estruturas da maioria dos óxidos de Fe e Al sejam hoje conhecidas, os mecanismos envolvidos na adsorção específica de ânions por estes minerais não foram de todo identificados, como de resto não são plenamente conhecidos os mecanismos de adsorção específica de ânions pela superfície dos minerais de argila.

A intensificação das pesquisas sobre adsorção de fosfato e sulfato pelos constituintes do solo, verificada a partir da década de 60, tem induzido, pela multiplicação dos resultados convergentes, um gradual progresso na compreensão destes mecanismos. Na realidade, embora já de há muito se soubesse da capacidade dos oxiânions de participar da esfera de coordenação dos hidróxidos de Fe e Al (GRAHAM e THOMAS, 1947), só no início da década de 60 é que começou a se configurar a teoria da adsorção específica de ânions.

Encontra-se no trabalho desenvolvido por KAMPRATH *et alii* (1956), um ótimo testemunho sobre o nível das incertezas que os pesquisadores enfrentavam na época. Nele, os autores, a partir da observação de que a isoterma de adsorção de sulfato pelo solo estudado obedecia a equação de Langmuir, concluem: "Isto pode indicar que o sulfato foi adsorvido por uma reação de troca, entretanto conforme foi assinalado por Davis, certas reações de precipitação também obedecem a equação de Langmuir". Mais adiante, analisando a influência da concentração de fosfato na adsorção de sulfato, eles concluem: "Isto poderia possivelmente sugerir que neste solo os íons fosfato e sulfato foram retidos pelos mesmos mecanismos. No geral, os resultados indicam que os solos e minerais de argila estudados apresentam uma maior afinidade pelo fosfato do que pelo sulfato".

Firmaram-se a partir de então, duas grandes frentes de pesquisa no que concerne à adsorção de sulfato. A primeira em que se procurava verificar a influência do pH e da presença de cátions e outros ânions, na adsorção e dessorção de sulfato; a segunda, em que se propunha identificar as características particulares de adsorção dos diferentes constituintes do solo.

A diversidade dos fatores envolvidos e a complexidade das interações que concorrem para a adsorção e dessorção de sulfato, aliadas às dificuldades de ordem experimental que se interpunham à análise do efeito de um determinado fator isoladamente, limitaram em muito a interpretação dos resultados obtidos.

Mesmo que, teoricamente, se pudesse pressupor os mecanismos através dos quais outros ânions influíam na adsorção e dessorção de sulfato, como: a) pela mudança do pH da solução de equilíbrio, b) competição

por sítios de adsorção - substituição aniônica, c) reação de precipitação e d) formação de quelatos com Fe e Al - ânions orgânicos; a detecção de qual ou quais destes mecanismos seriam ativados por um determinado ânion, se constituía em uma tarefa árdua do ponto de vista técnico e experimental. É o que se verifica, por exemplo, no trabalho desenvolvido por CHAO (1964). Estudando a influência de 26 diferentes ânions na adsorção de sulfato por 3 diferentes solos, o autor não consegue ir além da identificação dos ânions que interferem na adsorção de sulfato e de uma certa ordenação dos mesmos, em função da intensidade em que se verificava esta interferência.

Tampouco o efeito dos cátions sobre a adsorção de sulfato pode ser analisado pelo estabelecimento de uma relação unívoca de causa e efeito. CHAO *et alii* (1963), observaram que a magnitude da adsorção de sulfato pelo solo, a partir de diferentes soluções salinas, variava em função da natureza do cátion associado [$\text{CaSO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$] e em função da valência do cátion saturante ($\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$). A explicação mais plausível para estes resultados, segundo os autores, é a da alteração do potencial eletrocinético. Os cátions polivalentes reduziram o potencial eletrocinético dos colóides do solo e, em consequência, a repulsão elétrica, aumentando as possibilidades de ânions como o sulfato serem retidos. Esta hipótese, entretanto, não leva em consideração que a redução do pH, ocasionada pela adição de um cátion como o Al^{3+} , por exemplo, pode induzir o aparecimento de cargas positivas na superfície dos colóides ou, ainda, a afinidade específica do sulfato por um determinado cátion.

Dificuldades equivalentes foram enfrentadas no desenvolvimento dos trabalhos que objetivavam identificar as características de adsorção de sulfato pela superfície reativa do solo. É nesta área que encontram

-se os resultados aparentemente mais discrepantes e que s $\tilde{o}$ podem ser analisados sob a perspectiva das limita $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s impostas pela maneira com que foram conduzidos os experimentos que os originaram.

A estreita depend $\tilde{e}$ ncia entre pH e as quantidades de cloreto e sulfato adsorvidas, verificada para os dois solos com que trabalharam levou BERG e THOMAS (1959) a sugerirem a n $\tilde{a}$ o exist $\tilde{e}$ ncia de s $\tilde{i}$ tios de troca ani $\tilde{o}$ nica permanente no solo, mas que tais s $\tilde{i}$ tios eram formados e aumentavam numericamente com o decr $\tilde{e}$ scimo do pH.

CHAO *et alii* (1964) lembram que WILLIAMS e STEINBERG (1962), chegaram mesmo a afirmar n $\tilde{a}$ o haver qualquer correla $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ entre a capacidade de adsor $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ de sulfato pelo solo e os teores de argila, Fe e Al nele contidos, porque o efeito do pH sobre a mesma, se sobrep $\tilde{o}$ e ao de todos os outros fatores. Embora em muitos trabalhos anteriores, e mesmo posteriores, como os de BARROW (1967) e NOR (1981), estas correla $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s n $\tilde{a}$ o tenham sido encontradas, a afirma $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ de Williams e Steinberg n $\tilde{a}$ o deve ser encarada sen $\tilde{a}$ o como uma meia-verdade, uma vez que as cargas positivas respons $\tilde{a}$ veis pela adsor $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ ani $\tilde{o}$ nica s $\tilde{a}$ o formadas pelo efeito do pH sobre estas superf $\tilde{i}$ cies.

O aparecimento de cargas positivas nas superf $\tilde{i}$ cies coloidais do solo est $\tilde{a}$ relacionado ao efeito do pH sobre as propriedades anf $\tilde{o}$ teras dos grupos reativos destes constituintes (CHAO *et alii*, 1962). No caso dos $\tilde{o}$ xidos de Fe e Al, a depend $\tilde{e}$ ncia entre pH e a ocorr $\tilde{e}$ ncia de s $\tilde{i}$ tios de troca ani $\tilde{o}$ nica $\tilde{e}$ mais acentuada, como mostram CHAO *et alii* (1964) e HARWARD e REISENAUER (1966).

Ocorre que, com o decr $\tilde{e}$ scimo do pH, as estruturas destes compostos s $\tilde{a}$ o desestabilizadas, dando origem a formas mais hidratadas, mais

solúveis e mais reativas. CHAO *et alii* (1964) observaram que a adsorção de sulfato por hidróxidos de Al aumenta com o decréscimo do pH, atingindo um máximo em pH 4,0. Abaixo deste pH, a adsorção de sulfato passa a decrescer em função da dissolução destes hidróxidos.

A saturação em H^+ pode igualmente desestabilizar e dissolver os folhetos de octaedros de Al dos minerais de argila, liberando o Al destas estruturas (BAWEJA *et alii*, 1978).

Os óxidos de Fe apresentam pontos isoelétricos mais baixos que os óxidos de Al, o que lhes confere maior estabilidade em meio ácido (CHAO *et alii*, 1964). Os pontos isoelétricos da hematita e da goetita bem cristalizadas são, respectivamente, 2,1 e 3,2, podendo se situar a pH mais baixos à medida que estes óxidos de Fe apresentem maior cristalinidade (RUELLAN e DELÉTANG, 1967).

Como se pode verificar, a reatividade destas superfícies é diferenciada, assim como é diferenciado o efeito do pH sobre as mesmas. Desta forma, pode-se entender porque as tentativas de se correlacionar os teores de Fe e Al com a capacidade de adsorção aniônica pelo solo, sem se identificar as formas de ocorrência ou manter um controle sobre o pH, apresentam muitas vezes resultados negativos.

A fração Fe livre, determinada a partir do extrato obtido pelo método do citrato-ditionito de sódio, por exemplo, engloba desde o Fe orgânico liberado quando do pré-tratamento com H_2O_2 (OADES, 1963), o gel de Fe altamente hidratado que recobre as partículas de argila, a goetita e a hematita puras com diferentes graus de cristalinidade, bem como aquelas que apresentam substituição parcial dos átomos de Fe por Al. A distribuição destes compostos na fração Fe livre, varia de solo para solo em função

das condições de formação dos mesmos. Assim sendo, solos que apresentam teores equivalentes de Fe livre, podem apresentar um comportamento bastante diferenciado no que se refere a adsorção aniônica.

CHAO *et alii* (1962), optaram como abordagem metodológica para identificar a contribuição dos diferentes constituintes na capacidade de adsorção aniônica global do solo, pela comparação com a capacidade de adsorção remanescente após a eliminação progressiva destes constituintes. Os resultados não foram conclusivos, muito embora eles tenham conseguido detectar depressões significativas na capacidade de adsorção de sulfato, após a eliminação das frações matéria orgânica, Fe livre e Al trocável. Além do fato já discutido, de que estas frações podem apresentar composições diferenciadas de um solo para outro, a metodologia definida pelos autores carregou uma limitação adicional à interpretação dos resultados obtidos: os processos de dissolução seletiva, empregados para a eliminação dos diferentes constituintes do solo, provocam profundas alterações físicas e químicas no sistema remanescente.

A síntese de certos óxidos de Fe e de Al, em laboratório, representou uma possibilidade de superação de boa parte das dificuldades experimentais, permitindo a real caracterização do comportamento dos diferentes compostos no que se refere a adsorção aniônica.

CHAO *et alii* (1964), promovendo o recobrimento das partículas de solos, originalmente com baixa capacidade de adsorção de sulfato, por óxidos de Fe e de Al hidratados, sintetizados em laboratório, constataram que para teores equivalentes de ambos os óxidos e mesmo pH, as amostras enriquecidas com hidróxidos de Al apresentaram uma maior capacidade adsortiva. Posteriormente, AYLMOORE *et alii* (1967) puderam verificar que, em que pese em termos absolutos a adsorção de sulfato pela pseudoboemita

(óxido de Al) ser maior do que pela hematita (óxido de Fe), a adsorção por unidade de área superficial era idêntica para ambos os compostos.

Se do ponto de vista quantitativo, a utilização de compostos sintetizados possibilitou um avanço na identificação das características de adsorção do sulfato pelos constituintes do solo, do ponto de vista qualitativo, ela foi fundamental.

As isotermas de adsorção de sulfato, obtidas a partir de amostras de solo natural podiam, em alguns casos, serem descritas por uma equação linear do tipo Langmuir, o que indicaria a existência de uma adsorção máxima, KAMPRATH *et alii* (1956) e BARROW (1967). Em outros casos, a relação entre concentração na fase adsorvida e concentração na solução de equilíbrio, se apresentava como uma função não linear, CHAO *et alii* (1962) e BARROW (1967), o que começou suscitar a idéia da existência de mais de um tipo de sítio de adsorção.

Através de um estudo bastante detalhado das características de adsorção do fosfato pela caulinita pura, e pela gibsitita e pseudoboemita obtidas sinteticamente, MULJADI *et alii* (1966) verificaram que as isotermas apresentavam três regiões distintas, indicando a existência de três tipos de sítios de adsorção energeticamente diferentes para o fosfato. A primeira e a segunda regiões estariam relacionadas com a afinidade do íon fosfato por sítios energeticamente diferentes, associados à primeira e segunda hidroxilas de uma célula $Al(OH)_2$. Estes sítios seriam comuns tanto à superfície da caulinita, quanto à dos óxidos de Al hidratados. A terceira região estaria relacionada à oclusão do fosfato em estruturas amorfas ou semicristalinas.

AYLMORE *et alii* (1967), observaram a existência de duas re-

giões distintas nas isotermas de adsorção de sulfato pela caulinita, que corresponderiam à primeira e segunda regiões das isotermas de fosfato descritas por MULJADI *et alii* (1966). O processo de sorção, segundo os resultados apresentados, foi plenamente reversível com respeito a concentração, para ambas as regiões. Já para a pseudoboemita e hematita, as isotermas obedeceram a uma equação do tipo Langmuir e se mostraram quase que completamente irreversíveis com relação à concentração. Os autores sugerem que para estes óxidos, os sítios do tipo 1 seriam completamente saturados a baixas concentrações de equilíbrio, o que significa que a faixa de concentração por eles utilizada seria de domínio da segunda região. O caráter irreversível do processo de sorção poderia estar relacionado a uma reorientação da fase adsorvida.

Embora já de há muito se cogitasse que a adsorção de ânions pudesse estar relacionada a um mecanismo de substituição das hidroxilas, nos complexos de coordenação com íons metálicos, certas observações experimentais, aparentemente conflitantes, dificultavam em muito o estabelecimento de um modelo que pudesse definir este mecanismo. Se, por um lado, a adsorção de sulfato parecia não ser afetada pela concentração de cloreto presente na solução de equilíbrio (CHAO, 1964), o que levava a crer que este ânion não competiria com o sulfato pelos mesmos sítios de troca; por outro lado, a constatação de que o fosfato podia deslocar o cloreto dos sítios de adsorção (QUIRK, 1960), levava a crer que estes ânions competiriam pelos mesmos sítios de troca. MULJADI *et alii* (1966), sugeriram que o cloreto teria acesso somente aos sítios correspondentes à primeira região da isoterma de adsorção de fosfato. Os sítios desta região, também são disponíveis para o sulfato, conforme o visto anteriormente; logo, a observação feita por CHAO (1964), aparentemente se contrapunha a sugestão feita por MULJADI *et*

De acordo com este modelo, o ânion seria adsorvido na forma ácida, e cada mol de sulfato adsorvido na forma de HSO_4^- , neutralizaria um equivalente de cargas superficiais.

Este modelo passou a ter plena aceitação por parte de outros pesquisadores, como BARROW (1970), GEBHARDT e COLEMAN (1974) e PARFITT (1978), só vindo a sofrer uma análise crítica através de RAJAN (1978).

Analizando a adsorção de sulfato por hidróxidos de Al, sob condições estritamente controladas, RAJAN (1978) verificou a existência de uma relação não-linear entre a quantidade de sulfato adsorvido por um lado, e liberação de hidroxilas e neutralização de cargas por outro. Nas condições em que se desenvolveu o experimento, pH 5,0, o sulfato em solução estaria todo na forma de SO_4^{2-} . Se ele adquirisse um próton da superfície, conforme o sugerido por HINGSTON *et alii* (1974), a relação entre sulfato adsorvido, por um lado, e hidroxilas liberadas e cargas neutralizadas, por outro, deveria ser linear.

A partir da estequiometria verificada entre a quantidade de sulfato adsorvido e H_2O de ligação e OH^- liberados na máxima adsorção, RAJAN (1978) sugere que os mecanismos envolvidos na adsorção de sulfato seriam similares àqueles envolvidos na adsorção de fosfato (RAJAN, 1976 e RAJAN *et alii*, 1974):

Ambas as reações induziriam o aparecimento de uma carga líquida negativa na superfície. A neutralização desta carga se daria pelo deslocamento de outro elemento de ligação pelo sulfato adsorvido:

Evidências da formação destas estruturas anelares pelo sulfato foram obtidas por PARFITT (1978) em óxidos de ferro.

A velocidade e a magnitude de formação destes anéis são determinadas pela carga do ânion. Para o sulfato, RAJAN (1978) verificou que 97% do ânion adsorvido induziu a formação destas estruturas em um período de 3 horas. O ligeiro aumento nas cargas negativas, induzido pelo aumento da concentração de sulfato na fase adsorvida, indicaria segundo o autor, que somente uma pequena fração do ânion teria sido adsorvido através de ligações simples.

As isotermas de adsorção mostraram que a velocidade de reação era consideravelmente alta (90% em 10 min); e que a adsorção de sulfato aumentava com o aumento da concentração em equilíbrio, até um certo limite, passando então a decrescer. Uma vez saturada a superfície, as subseqüentes reações se dariam sobre uma superfície praticamente neutra. No caso do fosfato, em condições similares, os polímeros de Al se rompem, resul

tando num aumento da adsorção daquele ânion (RAJAN, 1976 e RAJAN *et alii*, 1974). Neste experimento, a concentração de Al em solução não aumentou com o aumento da concentração de sulfato na fase adsorvida, como seria de se esperar, caso houvesse o rompimento dos polímeros.

Como se pode constatar, os resultados apresentados por Rajan contrapõem-se não apenas ao modelo proposto por HINGSTON *et alii* (1967 e 1968), como também à interpretação feita por MULJADI *et alii* (1966), quanto à natureza dos sítios de troca associados às diferentes regiões da isoterma.

O mecanismo, através do qual se dá a adsorção específica de ânions, conforme foi visto, é totalmente distinto do mecanismo envolvido na adsorção de cátions. Desta forma, a questão que se coloca hoje não difere, em substância daquela formulada por KAMPRATH *et alii* (1956): Qual o significado de um eventual ajuste, propiciado por uma equação do tipo Langmuir ou Freundlich, a isoterma de adsorção de um ânion como o sulfato?

Os avanços na compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção de ânions têm sido pequenos, face a elevada densidade de pesquisas desenvolvidas nas últimas décadas, o que indica a necessidade do aprofundamento e diversificação na abordagem desta questão.

A caracterização do comportamento dinâmico do sulfato no solo, através de experimentos de deslocamento miscível, pode concorrer para a elucidação de importantes aspectos relacionados ao processo de adsorção-dessorção deste ânion. O estudo comparativo de curvas de eluição de solutos reativos e não reativos, obtidas a partir de experimentos de deslocamento miscível, têm possibilitado o estabelecimento de relações entre o processo de adsorção e certas variáveis como concentração do íon na solução

do solo, densidade de cargas superficiais e velocidade da água nos poros (NIELSEN e BIGGAR, s/d).

AYLMORE e KARIM (1968), foram, provavelmente, os primeiros pesquisadores a se utilizarem de modelos teóricos, desenvolvidos a partir de experimentos de deslocamento miscível, na tentativa de caracterização do comportamento dinâmico do sulfato em meio poroso adsorativo. Utilizaram, para tanto, os modelos propostos por GLUECKAUF (1949) e LAPIDOUS e AMUNDSON (1952), que assumem a existência de uma relação linear entre concentração do íon na fase adsorvida (S), e concentração na solução em equilíbrio (C), e o modelo proposto por HESTER e VERMEULEN (1952), que assume o processo de adsorção como obedecendo a uma equação do tipo Langmuir. Qualitativamente os três modelos forneceram uma razoável aproximação com a curva experimental. Entretanto, a não correta definição, do ponto de vista físico, dos fenômenos de dispersão hidrodinâmica e difusão, levou os autores, a considerá-los inadequados à descrição do movimento de íons reativos no complexo sistema em que se constitui o solo.

Modelos mais elaborados e menos empíricos vêm sendo desenvolvidos desde então, cada qual levando em conta um certo número de informações e pressupostos, fornecendo um certo número de informações (NASCIMENTO FILHO, 1978).

Nestes modelos, o processo de adsorção tem sido assumido era como obedecendo a uma equação do tipo Langmuir, era a uma equação do tipo Freundlich, era a uma simples relação linear entre S e C . Igualmente diferenciados, são os conceitos quanto a natureza do equilíbrio (instantâneo ou cinético) e quanto ao fenômeno de histerese, neles incorporados.

A eficiência destes modelos, na descrição das curvas de elu

viação de um determinado íon dependerá, sobretudo, da correta definição do processo de adsorção-dessorção. Em contrapartida, no caso de íons como o sulfato, cujos mecanismos de sorção não são ainda bem conhecidos, a utilização dos modelos de deslocamento miscível pode representar uma possibilidade de avaliação da eficiência dos diferentes conceitos existentes, na descrição do processo de adsorção-dessorção.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Teoria do Método de Estudo do Deslocamento Miscível de Solute no Solo.

Processo em equilíbrio - os processos de adsorção - dessorção, em adição às transformações biológicas, são os principais mecanismos que controlam a concentração de SO_4^{2-} no solo. A adsorção - dessorção do SO_4^{2-} pode ser medida pela técnica de incubação de determinada massa de solo com soluções de diferentes concentrações do ânion.

Processos dinâmicos - os processos de fluxo de massa e difusão, são responsáveis pelo transporte de solutos não reativos através de um meio poroso inerte. A equação que descreve a difusão unidimensional é dada pela lei de Fick:

$$J = -D_0 \frac{\partial (C\theta)}{\partial x} \quad (1)$$

onde: J = fluxo de íon que atravessa uma secção transversal do solo de área unitária, por unidade de tempo ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

D_0 = coeficiente de difusão do íon no solo ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$).

x = distância percorrida pelo íon no solo (cm).

C = concentração do íon na solução do solo ($\mu\text{g}/\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$)

θ = umidade do solo ($\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{cm}^3 \text{ solo}$)

Como a difusão de íons ou moléculas na água que atravessa um meio poroso, é comandada por inúmeros parâmetros físicos e químicos, deve-se usar um coeficiente de difusão hidrodinâmica D_p , que seria a resultante destas componentes, ao invés de D_0 (OLSEN e KEMPER, 1968).

$$D_p = D_0 (L/L_e)^2 \cdot A \cdot \alpha \cdot \gamma$$

onde: L = distância macroscópica percorrida pelo íon.

L_e = distância real percorrida pelo íon.

A = área da secção transversal.

α = mobilidade relativa da água.

γ = fator responsável pela adsorção negativa.

Assim a equação (1) pode ser reescrita:

$$J = -\theta D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

A movimentação da água através de um meio poroso, induz a movimentação de solutos no mesmo sentido por fluxo de massa. Assim, para u

ma condição em que o soluto se move por difusão e por fluxo de massa, a equação (2) passa a:

$$J = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC \quad (3)$$

onde: D = coeficiente que representa os efeitos combinados de difusão e dispersão hidrodinâmica.

qC = fluxo de íons ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$).

Em condições de fluxo em equilíbrio dinâmico, a combinação da lei de Fick com a equação de continuidade pode ser usada:

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = - \frac{\partial(J)}{\partial x}$$

onde: t = tempo (h).

Substituindo J da equação anterior, tem-se:

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D\theta \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right)$$

Considerando θ e D constantes e dividindo por θ ambos os membros da equação, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

onde: $v = q/\theta$ = velocidade média da água nos poros.

A equação (4) descreve a curva de eluviação de um soluto não reativo, cuja velocidade corresponde a da água.

Considerando-se uma condição de fluxo de água em equilíbrio dinâmico através de uma coluna de solo homogênea, na qual, a partir de um instante $t > 0$, inicia-se um processo de alimentação contínua com uma solução de concentração C_0 de um soluto não reativo, teremos as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\begin{array}{lll} C = 0 & x > 0 & t = 0 \\ C = C_0 & x = 0 & t > 0 \\ C = 0 & x \rightarrow \infty & t > 0 \end{array}$$

onde: C_0 = concentração inicial do soluto (g/cm^3).

x = distância vertical relativa ao ponto de aplicação da solução (cm).

t = tempo decorrido a partir do início da infiltração da solução (h).

C = concentração do efluente a uma dada distância x no solo para um determinado tempo t .

NIELSEN e BIGGAR (1962), propõem a solução analítica para a equação (4), sujeita às condições inicial e de contorno acima, como sendo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} - \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (5)$$

onde: erfc é a função erro complementar.

O primeiro membro da equação (5) representa a concentração relativa do soluto no efluente do solo para uma distância x , tempo t , velocidade média $\bar{v}$ e coeficiente de dispersão D , determinados.

Considerando a condição particular em que a solução contendo o soluto não reativo, seja aplicada ao solo durante um intervalo de tempo determinado, após o qual seja restabelecida a infiltração com água, teremos as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\begin{array}{lll} C = 0 & x > 0 & t = 0 \\ C = C_0 & x = 0 & 0 < t < t_1 \\ C = 0 & x = 0 & t > t_1 \end{array}$$

sendo: t_1 = tempo de infiltração da solução contendo o soluto.

A equação (4), sujeita às condições de contorno acima, tem segundo BIGGAR e NIELSEN (1976) a seguinte solução:

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} & \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] - \\ & - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v(t - t_1)}{\sqrt{4D(t - t_1)}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v(t - t_1)}{\sqrt{4D(t - t_1)}} \right) \right] \quad (6) \end{aligned}$$

A quase totalidade dos íons, excetuando-se alguns ânions como o cloreto, nitrato, acetato e iodeto, em solos que não apresentam cargas positivas, interagem com a matriz do solo. As interações que ocorrem entre um determinado íon e a matriz do solo, podem ser classificadas em duas categorias: reações reversíveis e reações irreversíveis.

São consideradas reações reversíveis os processos de troca iônica (adsorção-dessorção) entre a fase sólida e a solução do solo.

Por reações irreversíveis, compreende-se as transformações de natureza biológica que certos compostos de nitrogênio e enxofre podem sofrer.

A adsorção-dessorção interfere com o movimento do íon na solução do solo, afetando o balanço entre as quantidades que entram e que saem da coluna de solo. Um termo que represente este efeito deve ser adicionado à equação (4).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \quad (7)$$

onde: ρ = densidade global do solo (g/cm^3).

S = concentração na fase adsorvida, μg de soluto/ g de solo.

Em condições de equilíbrio, a adsorção pode ser expressa em alguns casos, por uma equação linear da forma:

$$S = KC + a$$

sendo que:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$$

Substituindo $\partial S/\partial t$ na equação (7) e rearranjando, tem-se:

$$\left(1 + \frac{\rho K}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

definindo-se o coeficiente de retardamento R, como sendo:

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta}$$

tem-se:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

A solução analítica da equação (10), fixadas as condições i nicial e de contorno explícitas anteriormente para o caso específico de aplicação do soluto reativo na forma de um pulso, será:

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R}t}{\sqrt{4 \frac{D}{R}t}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R}t}{\sqrt{4 \frac{D}{R}t}} \right) \right] - \\ & - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R}(t - t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R}(t - t_1)}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R}(t - t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R}(t - t_1)}} \right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Nem sempre o fenômeno de adsorção pode ser descrito por uma equação linear.

SELIM *et alii* (1976), desenvolveram um modelo para a descrição do transporte de solutos através do solo, que prevê a coexistência de dois tipos de sítios de adsorção. Os sítios do tipo I, caracterizam-se por atingirem o equilíbrio instantaneamente, enquanto nos do tipo II o equilíbrio é dependente do tempo.

Levando-se em conta a existência destes dois tipos de sítios de adsorção-dessorção, a equação (7) pode ser reescrita:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial SI}{\partial t} + \frac{\partial SII}{\partial t} \right) \quad (12)$$

onde SI e SII são as quantidades adsorvidas nos sítios do tipo I e II respectivamente e,

$$\frac{\partial SI}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} K_1 C^n - K_2 SI \quad (13)$$

$$\frac{\partial SII}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} K_3 C^n - K_4 SII \quad (14)$$

onde: K_1 e K_2 representam os coeficientes de velocidade de aproximação e afastamento (h^{-1}) para os sítios do tipo I.

K_3 e K_4 representam os coeficientes de velocidade de aproximação e afastamento (h^{-1}) para os sítios do tipo II.

Note-se que:

$$S = S_I + S_{II} \quad (15)$$

onde: S = concentração total na fase adsorvida.

Considerando que somente uma fração f dos sítios ocupados sejam do tipo I, tem-se:

$$S_I = fS \quad \text{e} \quad S_{II} = (1 - f)S$$

Pela isoterma de Freundlich tem-se:

$$S = K' C^N \quad (16)$$

Se os sítios do tipo I estiverem em equilíbrio, $\partial S_I / \partial t = 0$, a equação (13) pode ser reescrita como:

$$S_I = \frac{\theta K_1}{\rho K_2} C^N = K_I C^N \quad (17)$$

Se os sítios do tipo II estiverem em equilíbrio, $\partial S_{II} / \partial t = 0$, e:

$$S_{II} = \frac{\theta K_3}{\rho K_4} C^N = K_{II} C^N \quad (18)$$

Quando tanto os sítios do tipo I quanto os do tipo II estiverem em equilíbrio, $\partial S / \partial t = 0$. Substituindo-se as expressões de S_I e S_{II} na equação (15) e simplificando-a, tem-se:

$$S = \frac{\theta}{\rho} \left(\frac{K_1 \cdot K_4 + K_2 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_4} \right) C^N \quad (19)$$

fazendo:

$$\frac{\theta}{\rho} \left(\frac{K_1 \cdot K_4 + K_2 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_4} \right) = K'$$

temos que a equação (19) se transforma na equação (16) e K' e n podem ser determinados experimentalmente.

Supondo-se agora que os sítios do tipo I estejam em equilíbrio e os do tipo II sejam dependentes do tempo, a equação (12) combinada com a (14) e a derivada da (17), dará após a simplificação:

$$R' \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - (K_3 C^N - \frac{\rho}{\theta} K_4 SII) \quad (20)$$

onde R' representa o coeficiente de retardamento, expresso por:

$$R' = 1 + \frac{\rho K_1 N}{\theta} C^{N-1}$$

Considerando as condições experimentais de fluxo da água em equilíbrio dinâmico, através de uma coluna de solo homogênea à qual é aplicada uma solução de concentração C_0 durante um intervalo de tempo t_1 após o qual é restabelecido o fluxo de água, têm-se as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\begin{array}{lll}
C = 0 & 0 \leq x \leq L & t = 0 \\
SI = 0 & 0 \leq x \leq L & t = 0 \\
SII = 0 & 0 \leq x \leq L & t = 0 \\
vC - D \frac{\partial C}{\partial x} = vC_0 & x = 0 & t < t_1 \\
vC - D \frac{\partial C}{\partial x} = 0 & x = 0 & t > t_1 \\
\frac{\partial C}{\partial x} = 0 & x = L & t > 0
\end{array}$$

onde: C_0 = concentração do íon no pulso (mg/ml).

L = comprimento da coluna (cm).

t e t_1 = duração total do experimento e do pulso respectivamente (min).

Usando as condições acima, SELIM *et alii* (1976) apresentaram a seguinte solução numérica para a equação (20):

$$\begin{aligned}
\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = & D \frac{C_{j+1}^{n+1} - 2C_j^{n+1} + C_{j-1}^{n+1}}{2(\Delta X)^2} + D \frac{C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n}{2(\Delta X)^2} - \\
& - v \frac{C_{j+1}^{n+1} - C_j^{n+1}}{\Delta X} - \left[K_3 \left(C_j^n \right)^N - K_4 (SII)_j^n \right]
\end{aligned}$$

Sendo $\Delta X < D/v$ e $\Delta t < v\Delta X/2$, para satisfazer o critério de estabilidade.

J e n representam os incrementos de distância e tempo respectivamente, sendo:

$$\begin{array}{ll}
x = J\Delta x & J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad J \\
t = n\Delta t & n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad n
\end{array}$$

3.2. Procedimento

Para que o confronto entre as curvas de eluviação do sulfato, obtidas experimentalmente, e as estimadas através dos dois modelos a serem analisados [equação (10) e (20)], possa ser efetuado, torna-se imprescindível que o experimento seja conduzido em estreita observância às condições inicial e de contorno estabelecidas quando da solução analítica dos mesmos.

3.2.1. Obtenção das curvas de eluviação experimentais

As curvas de eluviação foram obtidas através de ensaios de infiltração em condições de fluxo em solo saturado, realizados a partir de amostras dos horizontes superficiais de dois Latossolos: Latossolo Roxo e Latossolo Vermelho-Amarelo, textura média.

Amostras de TFSA foram acondicionadas homogeneamente em cilindros de plástico acrílico. As colunas de solo assim obtidas, fixadas verticalmente, foram inicialmente saturadas com uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01N, por 24 horas, aplicada através de um alimentador acoplado à sua base, sendo mantida carga hidráulica constante e igual a zero com relação ao topo da coluna. Após a saturação, deu-se início ao processo de infiltração vertical descendente. Para tanto, dois alimentadores foram acoplados ao topo da coluna, de modo a que pudessem ser utilizados alternadamente sem permitir a entrada de bolhas no sistema, e assegurando a manutenção de fluxo constante. Estes alimentadores foram montados de forma a garantir a manu-

tenção de carga hidráulica constante e igual a zero em relação ao topo da coluna (VICTÓRIA, 1980).

Iniciou-se o processo de infiltração, utilizando-se apenas um dos alimentadores, mantendo-se a ligação da coluna com o segundo alimentador interrompida. Foi utilizada uma solução 0,01N de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ao invés de água, para evitar que uma eventual desestabilização estrutural ocasionada pela lixiviação de cátions pudesse afetar a porosidade do solo.

Atingida a condição de fluxo constante, substituiu-se o fluxo do alimentador 1, contendo a solução de nitrato de cálcio, pelo alimentador 2, contendo uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01N + CaSO_4 + CaCl_2 , com concentrações determinadas de sulfato e cloreto. Iniciou-se a coleta das alíquotas do efluente, através de um coletor automático de frações, marca TOYO, ajustado ao bico de saída à base da coluna.

Após a infiltração de um volume conveniente desta solução, o fluxo do alimentador 2 foi novamente interrompido, restabelecendo o fluxo da solução de nitrato de cálcio (alimentador 1), que atuou desta feita como solução deslocadora do pulso de sulfato e cloreto.

Foram determinadas as concentrações de SO_4^{2-} e Cl^- em cada alíquota de efluente coletada. Os teores de Cl^- foram determinados através da utilização de um titulador automático da marca BUCHLER-COTLOVE. Os teores de SO_4^{2-} foram determinados por turbidimetria em sistema de injeção por fluxo, segundo o sistema proposto por KRUG (1980). A partir dos resultados destas análises, foram estabelecidas as curvas experimentais de eluição em função do tempo, C/C_0 vs t .

Sendo: C = concentração do íon na alíquota A de efluente.

C_0 = concentração do íon no pulso.

t = intervalo de tempo decorrido desde o início do pulso até a coleta da alíquota A.

Tabela 1 - Descrição dos experimentos de deslocamento miscível de cloreto e sulfato.

Experimento	E_1	E_2	E_3	E_4
	-----Solo-----			
	LV	LV	LR	LR
comprimento da coluna (cm)	30	30	30	30
área da secção transversal (cm ²)	25,52	25,52	25,52	25,52
densidade global do solo (g/cm ³)	1,44	1,37	1,04	1,20
umidade do solo saturado (cm ³ /cm ³)	0,44	0,47	0,55	0,51
velocidade média da água nos poros (cm/min)	1,01	1,07	0,56	0,47
concentração de Cl^- no pulso (µg/ml)	139	161	184	139
concentração de SO_4^{2-} no pulso (µg/ml)	400	450	405	402
volume do pulso (ml)	672	768	992	800
volume total deslocado (ml)	4.423	5.095	5.219	4.612
tempo de duração do pulso (min)	59	60	126	131
coeficiente de dispersão (cm ² .h ⁻¹)	0,8	1,0	1,6	0,5

3.2.2. Isotermas de adsorção

Foram determinadas as isotermas de adsorção de Langmuir (SO_4^{2-} e Cl^-) e Freundlich (SO_4^{2-}) para os dois solos, em amostras naturais e esterilizados com radiação gama de fonte de cobalto 60 (1,5 Mrad).

A relação entre a concentração da solução em equilíbrio, C , e a concentração na fase adsorvida, S , foi determinada experimentalmente a partir da técnica de incubação. Suspensões contendo 5 g de TFSE e 50 ml de soluções de concentrações adequadas de SO_4^{2-} (de 30 a 300 ppm) ou Cl^- (de 0 a 100 ppm), foram incubadas por 18 horas, sob agitação intermitente. Decorrido este período, as amostras foram centrifugadas e as concentrações do íon no sobrenadante, determinadas.

Da regressão linear entre S e C , foram estimados os valores de K para a determinação dos valores de R , utilizados no modelo que pressupõe a adsorção linear (equação 10).

A partir das isotermas de Freundlich, foram estimados os valores de K' e N para a determinação dos valores de R' , utilizados no modelo que considera a existência de dois tipos de sítios de adsorção (equação 20).

3.2.3. Ajuste das curvas de eluição teóricas

Na estimativa das curvas de eluição pelo modelo que prevê adsorção linear, equação (10), foi utilizado o programa de computação proposto por VICTÓRIA (1980). Os valores de t_1 , v , x , θ e ρ foram obtidos

experimentalmente durante os ensaios de infiltração, e os valores de D estimados pelo método de ajuste de curvas pelo quadrado mínimo.

sendo: t_1 = tempo de duração do pulso (min),

v = velocidade média da água nos poros do solo = q/θ (cm/min),

sendo θ = umidade volumétrica do solo saturado.

x = comprimento da coluna.

Na estimativa das curvas teóricas de eluviação pelo modelo que considera a existência de dois tipos de sítios de adsorção, foi utilizado o programa de computação proposto por SELIM *et alii* (1976) e utilizado por CAMARGO (1978) no estudo de deslocamento miscível do fósforo. Neste modelo os valores de K_3 , K_4 e f (fração de sítios ocupados que são do tipo I), são estimados por ajustagem de curva.

3.2.4. Características dos solos utilizados

A escolha dos solos a serem utilizados obedeceu aos seguintes critérios:

- a) que os solos apresentassem um mesmo padrão de organização espacial, de forma a minimizar a importância do componente físico nas possíveis diferenças verificadas quanto ao deslocamento miscível de solutos.

- b) que esta organização espacial se caracterizasse pela ausência de uma macroestruturação desenvolvida e estratificação marcada, o que facilitaria sua reprodução em condições de laboratório.
- c) que os solos apresentassem, potencialmente, capacidade de adsorção de sulfato acentuadamente diferenciadas.

A partir destes critérios foram selecionados dois latossolos: Latossolo Roxo (LR) e Latossolo Vermelho-Amarelo, textura média (LV), sendo coletadas amostras da camada superficial (10 cm), cujas características granulométricas, mineralógicas e químicas são apresentadas nas Tabelas 2, 3 e 4.

3.2.4.1. Características químicas e granulométricas

As análises químicas e granulométricas, necessárias à caracterização das amostras de solo utilizadas, foram realizadas nos laboratórios da Seção de Pedologia do Instituto Agronômico de Campinas, segundo os métodos de rotina neles empregados:

- . **composição granulométrica:** método da pipeta e dispersão com hexametáfosfato de sódio 1% e NaOH 0,1N, sob agitação lenta (28 rpm) por 18 horas (GROHMANN e RAIJ, 1973).
- . **pH em água e em solução de KCl 1N:** determinação potenciométrica após três horas de repouso; relação solo-líquido 1:2,5.
- . **Δ pH:** calculado pela diferença: $\text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ (MEKARU e UEHARA, 1972)
- . **carbono orgânico (C):** oxidação da matéria orgânica com solução de bicromato de potássio em meio ácido, e titulação do excesso com solução de

sulfato ferroso amoniacal 0,5N (VETTORI, 1969).

- . **bases trocáveis:** extração por agitação de 10 g de TFSA com 100 ml de HNO_3 0,05N. O cálcio e o magnésio foram determinados no extrato por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se solução de óxido de lantânio a 0,2% para eliminar interferência do alumínio e fósforo. O potássio foi determinado por fotometria de chama.
- . **alumínio trocável:** extração por agitação de 5 g de TFSA com 100 ml de clorreto de potássio 1N e titulação com NaOH 0,1N.
- . **acidez titulável (H^+ e Al^{3+}):** extração por agitação de 5 g de TFSA com 100 ml de acetato de cálcio 1N a pH 7 de titulação com NaOH 0,1N, usando fenolftaleína como indicador.

3.2.4.2. Caracterização mineralógica da fração argila

Amostras de solo foram previamente dispersas em solução 0,1N de NaOH + 1% de hexametofosfato de sódio, sob agitação lenta (28 rpm) por 18 horas. Após a dispersão, procedeu-se a eliminação da fração areia por tamizagem via úmida. A fração limo foi eliminada por sedimentação em centrífuga a 750 rpm por 3 min, obtendo-se desta forma a fração argila isolada.

- . **ferro total:** extração em ácido sulfúrico 1:1 à 160°C e determinação colorimétrica (RAIJ e VALADARES, 1974).
- . **ferro livre:** amostras de 1 g de argila foram submetidas a tratamento com peróxido de hidrogênio à quente, para eliminação da matéria orgânica. A extração do ferro foi feita pelo método citrato-ditionito de sódio (JACKSON, 1956, e a determinação dos teores de ferro no extrato por colorimento

tria, usando o-ferantrolina como indicadora.

- . **goetita e hematita:** a gibsita e os minerais de argila silicatados foram eliminados seletivamente da fração argila, de acordo com o procedimento descrito por NORRISH e TAYLOR (1961). Amostras de 2 g de argila foram digeridas em 200 ml de NaOH 5N, por 1 hora à 100°C. A seguir foram acondicionadas em membrana semipermeável e submetidas à diálise por 1 semana, para eliminação do Na e dos subprodutos de solubilização dos minerais silicatados e gibsita. Os óxidos de ferro insolúveis, assim isolados, foram então lavados duas vezes com cloreto de potássio 0,5N, três vezes com cloreto de potássio 0,3N, quatro vezes com etanol e posteriormente secas em estufa à 110°C. Os teores de goetita e hematita foram determinados por análise termoponderal.

- . **gibsita e minerais silicatados:** amostras da fração argila foram tratadas com peróxido de hidrogênio 100 volumes, à quente, para eliminação da matéria orgânica e a seguir com citrato-ditionito de sódio para eliminação dos óxidos de ferro. As amostras foram então levadas repetidas vezes, até a completa eliminação dos sais. A análise por difração de raios-X, evidenciou a existência exclusiva de caulinita como forma de minerais silicatados. A determinação dos teores de gibsita e caulinita se deu por análise termoponderal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em se tratando de solos altamente intemperizados, os latossolos se caracterizam por apresentarem uma fração argila constituída predominantemente por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de Fe e Al, o que os torna potencialmente capazes de reter quantidades significativas de sulfato. Desta forma, a diferença nos teores de argila observada entre as amostras dos dois latossolos utilizados, Tabela 2, serviria como indicador de que, ao menos do ponto de vista quantitativo, a disponibilidade de sítios para a adsorção de sulfato deveria ser igualmente diferenciada.

Os resultados analíticos apresentados na Tabela 3, evidenciam as semelhanças quanto à natureza mineralógica dos constituintes da fração argila destes solos. Quantitativamente, pode-se verificar pela distribuição destes constituintes nas amostras dos dois solos, que o LR apresenta mesmo proporcionalmente, teores mais elevados dos óxidos de Fe e Al, que se constituem nas superfícies mais reativas quanto à adsorção de sulfato. No LR, os óxidos de Fe e Al representam 61% da fração argila, enquanto

no LV apenas 32%.

A existência de carga líquida superficial positiva, sugerida pelo valor positivo de ΔpH observado para o LR, Tabela 4, concorre para acentuar as diferenças quanto à disponibilidade de sítios de adsorção aniónica entre este solo e o LV.

A determinação das isotermas de adsorção em amostras de solo naturais e esterilizadas, teve como objetivo definir quantitativamente uma eventual participação da atividade biológica na retirada de sulfato da solução em equilíbrio.

As transformações de natureza biológica que o enxofre pode sofrer no solo são agrupáveis em quatro categorias, segundo STARKEY (1966) e DOMMERGUES e MANGENOT (1970):

- . assimilação e imobilização do enxofre em matéria orgânica específica,
- . oxidação do enxofre e compostos orgânicos de enxofre,
- . mineralização ou decomposição de compostos orgânicos de enxofre, e
- . redução do sulfato por bactérias anaeróbicas.

A imobilização e a redução do sulfato representam mecanismo de retirada de sulfato da solução em equilíbrio (sumidouros), enquanto a mineralização e a oxidação representam mecanismos de reposição (fontes).

Dadas as condições em que foram desenvolvidos os ensaios de incubação e de infiltração: meio anaeróbico, temperatura superior a 20°C e relação C/S baixa; pode-se supor que tanto a imobilização do sulfato quanto a oxidação de formas mais reduzidas de enxofre estariam prejudicadas. A mineralização em meio anaeróbico, segundo estes autores, liberaria ácido

Tabela 2 - Distribuição granulométrica das amostras de solos utilizadas.

	Arg	L	AF	AG
	----- % -----			
LV	15	3	51	31
LR	85	7	6	2

OBS.: Arg = argila ($\phi < 0,002$ mm);
 L = limo ($0,002 \leq \phi < 0,053$ mm);
 AF = areia fina ($0,053 \leq \phi < 0,2$ mm);
 AG = areia grossa ($0,2 \leq \phi < 2,0$ mm).

Tabela 3 - Composição mineralógica da fração argila das amostras de solo utilizadas.

	Fe total	Fe livre	goetita	hematita	gibbsita	caulinita
	----- g/100 g TFSE -----					
LV	0,6	0,5	0,3	0,2	4,2	9,0
LR	21,4	20,2	3,6	16,6	30,4	31,7

Tabela 4 - Características químicas das amostras de solo utilizadas.

	C	Ca	Mg	K	Al ³⁺	H ⁺	pH(KCl)	pH(H ₂ O)	Δ pH
	----- meq/100 g TFSA -----								
LV	0,7	0,2	0,1	0,10	0,7	2,1	5,1	5,3	-0,2
LR	0,9	3,0	0,8	0,02	0,0	2,6	5,8	5,6	+0,2

sulfídrico em lugar do sulfato. Desta forma, a redução do sulfato por bactérias anaeróbicas se constituiria na única transformação biológica capaz de alterar sensivelmente a concentração de sulfato na solução em equilíbrio.

Como se pode observar, através dos resultados apresentados na Tabela 5, o tratamento com radiação γ ocasionou diminuições nas relações entre concentração inicial e final do sulfato na solução em equilíbrio, que se refletem nos valores de adsorção máxima estimados.

Tabela 5 - Parâmetros estimados a partir de uma equação do tipo Langmuir aplicada aos resultados obtidos pela técnica de incubação.

	Ânion	b	k	r
		$\mu\text{g/g}$		
LV (N)	SO_4^{-2}	134,41	0,0357	0,98861
LV (E)	SO_4^{-2}	128,37	0,0261	0,98732
LR (N)	SO_4^{-2}	775,19	0,1678	0,95125
LR (E)	SO_4^{-2}	606,06	0,0190	0,95063
LR (N)	Cl^-	94,78	0,0096	0,97169

OBS.: N = amostras de solo naturais e E = amostras de solo esterilizadas por 1,5 Mrad de radiação gama,

b = adsorção máxima; k = constante da energia de adsorção e
r = coeficiente de correlação.

Estes resultados entretanto não são conclusivos. Em se tratando de solos naturalmente bem aerados, nos quais a população original de microrganismos anaeróbicos deve apresentar baixa densidade, dificilmente se poderia atribuir à atividade desta população, retiradas de sulfato da solução em equilíbrio da ordem das que se verifica, através do confronto entre as isothermas obtidas a partir de amostras de solo natural e esterilizadas. A redução no valor de adsorção máxima indica ter havido uma alteração na inclinação da isoterma. A quantidade de sulfato reduzido por ação bacteriana é função do nível populacional destes microrganismos, e não da concentração do ânion no meio. Desta forma, se se tratasse exclusivamente de eliminar a ação destes microrganismos, o tratamento com radiação γ deveria ter induzido simplesmente um deslocamento da curva e não uma mudança na inclinação.

De outra parte, em que pese não se dispor de maiores referências na literatura específica, a radiação γ deve interagir com a matriz do solo, especialmente com a matéria orgânica. Mudanças nas estruturas químicas destes compostos, ou mesmo alterações no estado energético dos íons metálicos que participam dos complexos coordenados, decorrentes de tais interações, podem ter afetado a disponibilidade de sítios de troca aniônica, resultando numa diminuição líquida dos mesmos.

Os experimentos de infiltração, que propiciaram a obtenção das curvas de eluviação de cloro e sulfato, encontram-se descritos na Tabela 1.

Por uma questão de simplicidade, passar-se-á a denominar de "modelo 1" àquele que considera a adsorção como sendo uma função linear da concentração em equilíbrio e de "modelo 2" àquele que considera esta função como sendo exponencial.

Tabela 6 - Parâmetros estimados a partir de uma equação do tipo Freundlich aplicada aos resultados obtidos pela técnica de incubação.

Solo	Ânion	K ¹	N	r
LV	SO ₄ ⁻²	13,48	0,48	0,99573
LR	SO ₄ ⁻²	120,45	0,29	0,89418
LR	Cl ⁻	3,86	0,53	0,99490

A aplicação de um pulso de soluto não reativo em estudos de deslocamento miscível, facilita a estimativa do coeficiente que representa os efeitos combinados de difusão e dispersão hidrodinâmica (D). Com esta finalidade, são utilizados freqüentemente ânions como o cloreto ou o nitrato.

A adsorção destes ânions se dá por mecanismo dito não-específico (HINGSTON *et alii*, 1967 e 1968), no qual o ânion é retido como contra-íon na camada difusa que se estabelece em oposição a uma carga líquida superficial positiva. Em solos que apresentam carga líquida superficial negativa, como o LV ($\Delta pH = 0,2$), estes ânions deverão se comportar como solutos não reativos.

Utilizando o modelo 1, no qual o fator de retardamento é expresso por:

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta}$$

e considerando que para o caso particular de um soluto não reativo, tem-se que $K = 0$ e $R = 1$, foi possível obter uma perfeita ajustagem entre a curva estimada teoricamente e a curva experimental de eluição de cloreto em LV, como se pode observar na Figura 1.

Entretanto, em solos que apresentam carga superficial positiva, como o LR, estes ânions passam a se comportar como solutos reativos.

Figura 1 - Curva de eluição de Cl^- em LV. Experimento E₁ - modelo 1.

Conforme o frisado anteriormente, o sulfato pode ser retido no solo, tanto por adsorção não-específica, quanto por adsorção específica. Os sítios de troca relacionados à adsorção não-específica de sulfato, estariam igualmente disponíveis para a adsorção de outros ânions, como o cloro ou o nitrato e corresponderiam, segundo MULJADI *et alii* (1966), à primeira região da isoterma de adsorção do fosfato, que corresponde também à primeira região da isoterma de sulfato (AYLMORE *et alii*, 1967).

Desta forma, o estudo comparativo de isotermas e curvas de eluviação de sulfato com as de um ânion como o cloreto, pode concorrer para que se estabeleça os limites de participação dos dois mecanismos envolvidos na adsorção de sulfato.

A adsorção não-específica de um determinado ânion é governada por um lado pelos fatores que condicionam a disponibilidade de cargas positivas, como pH e nível eletrolítico da solução em equilíbrio, e por outro pela valência e concentração relativa do ânion em questão.

A adsorção máxima de cloreto pelo LR, estimada a partir de uma equação do tipo Langmuir, foi de 94,78 $\mu\text{g/g}$ TFSE, que corresponde a 0,0027 meq/g TFSE. Cabe lembrar que a isoterma de adsorção de cloreto foi estabelecida a partir dos resultados de ensaios de incubação realizados em presença de nitrato (0,01N de nitrato de cálcio). Nesta condição, a adsorção de cloreto e nitrato, ambos monovalentes, será proporcional a suas concentrações relativas; o que equivale dizer que o valor de adsorção máxima de cloreto estimado, não representa a disponibilidade total de sítios de adsorção não-específica de ânions.

Em função da existência de uma carga líquida positiva, os dois experimentos de deslocamento miscível de cloro e sulfato em LR foram

conduzidos de maneira diferenciada. No experimento E_3 , os pulsos de cloreto e sulfato foram aplicados individualmente e nesta ordem, intercalados por solução deslocadora. No experimento E_4 , de forma análoga ao que se verificou para os dois experimentos com LV, cloreto e sulfato foram aplicados em um único pulso.

Utilizando o modelo 1, e considerando que para o caso de um soluto reativo o valor de K será dado por:

$$S = KC + a \quad \text{sendo } K > 0 ,$$

foi possível em E_3 , obter uma ajustagem satisfatória entre a curva teórica e a curva experimental de eluição de cloreto em LR (Figura 2). A adsorção de cloro pelo LR neste experimento, se deu a taxas correspondentes às aquelas determinadas a partir da isoterma ($K = 0,26$).

A adição de sulfato de cálcio (402 ppm de sulfato) ao pulso de cloreto, induziu em E_4 , alterações nas taxas de adsorção do cloreto pelo LR, conforme se depreende da análise das curvas de eluição apresentadas na Figura 3. A linha contínua representa a curva de eluição teórica estimada pelo modelo 1, para $K = 0,26$.

A retração da parte frontal da curva experimental em relação a teórica, evidencia um aumento nas taxas de adsorção do cloreto. Pode-se verificar pelas integrais das curvas, que o excedente de cloreto adsorvido inicialmente foi completamente deslocado no intervalo de tempo que vai de $t \approx 114$ min a $t \approx 210$ min. A partir de então, voltaram a prevalecer as mesmas taxas de troca previstas pela isoterma.

Figura 2 - Curva de eluição do Cl^- em LP, Experimento E_3 - Modelo 1

Figura 3 - Curva de eluição do Cl^- em LR. Experimento E_4 - Modelo 1

A linha tracejada representa a curva teórica de eluviação para solutos não reativos. Do confronto entre as curvas, pode-se observar que a liberação do excesso de cloro adsorvido, só passa a ocorrer após ter-se verificado o deslocamento de cerca de 65% do pulso ($t = 114$ min), e que o ajuste entre a curva teórica e a curva experimental de eluviação do cloro, se dá a partir do momento em que praticamente todo o pulso foi deslocado ($t \approx 210$ min).

As sucessivas alterações nas taxas de adsorção e dessorção de cloro, verificadas neste experimento, ao que tudo indica, estão relacionadas a alterações na força iônica da solução em contato, ocorridas durante o processo de infiltração.

As isotermas de adsorção de sulfato, determinadas experimentalmente para ambos os solos, ajustaram-se razoavelmente tanto a uma equação do tipo Langmuir quanto a de Freundlich, como se pode verificar através dos coeficientes de correlação (Tabelas 5 e 6); o que a princípio viabiliza a utilização de ambos os modelos, 1 e 2, na descrição das curvas de eluviação deste ânion.

De fato, ambos os modelos propiciaram boa ajustagem entre as curvas teóricas por eles estimadas e as curvas experimentais de eluviação de sulfato em LV, Figuras 4 a 7.

Como se pode observar nas Figuras 4 e 6, as curvas de eluviação de sulfato em LV, mantiveram as mesmas formas das curvas de eluviação do cloro, que neste solo se comporta como soluto não reativo, apresentando-se em relação a estas, apenas ligeiramente deslocadas, o que indica que as taxas de adsorção envolvidas foram baixas.

Figura 4 - Curva de eluição de sulfato em LV. Experimento E₁
Modelo 1

Figura 5 - Curva de eluição de sulfato em LV. Experimento E_1
Modelo 2

Figura 6 - Curva de eluição de sulfato em LV. Experimento E₂
Modelo 1

Figura 7 - Curva de eluição de sulfato em LV. Experimento E₂
Modelo 2

O coeficiente de adsorção estimado a partir da isoterma de adsorção de sulfato em LV, foi $K = 1,11$. No modelo 1, o fator de retardamento correspondente a este valor de K , seria $R = 4,63$ para o experimento E_1 e $R = 4,24$ para o experimento E_2 . Entretanto, os valores do fator de retardamento que possibilitaram os melhores ajustes entre curvas teóricas e experimentais, nos dois casos, foram respectivamente, $R = 1,23$ e $R = 1,20$, que correspondem a um coeficiente de adsorção $K = 0,07$.

Este valor de K , sensivelmente inferior ao valor potencial estimado a partir da isoterma, permite que se infira que a disponibilidade efetiva de sítios para a adsorção de sulfato, nestes experimentos, esteve muito aquém da disponibilidade potencial apresentada por este solo. HOFFMAN (1973), que obteve resultados equivalentes na avaliação do deslocamento miscível de glicerofosfato no solo, considerou que o fato de o valor de K estimado através de ajustagem de curvas ser inferior ao obtido através da isoterma, invalida a hipótese fundamental assumida neste modelo, qual seja, a de que todos os sítios de adsorção seriam de equilíbrio instantâneo.

No modelo 2, assume-se que:

$$S_I = fS \quad e$$

$$S_{II} = (1 - f)S$$

ou seja, os sítios do tipo I, em que a adsorção é instantânea, representam uma fração f da disponibilidade total de sítios de adsorção. Para os sítios do tipo II, em que a adsorção passa a ser uma função do tempo, tem-se que K_3 e K_4 representam respectivamente, as velocidades de aproximação e afastamento do íon em relação ao sítio de adsorção.

Os valores de f , K_3 e K_4 neste modelo, são estimados por ajustagem de curvas.

Como se pode verificar nas Figuras 5 e 7, o ajuste entre curva teórica e experimental, para ambos os experimentos, foi obtido com os valores de $f = 0,11$ e K_3 e $K_4 = 0,00000$. Estes resultados são coerentes com o valor de K estimado através do modelo 1, permitindo quantificar e, de certa forma, qualificar a disponibilidade efetiva de sítios de adsorção de sulfato, verificadas nestes experimentos.

O fato de os valores de K_3 e K_4 , que possibilitaram o melhor ajuste entre curva teórica e experimental, terem sido zero, indica que os sítios do tipo II não chegaram a interagir. Desta forma, o valor de f encontrado passa a representar a parcela de sítios de adsorção que efetivamente participou do processo de troca. Em outras palavras, o processo de adsorção-dessorção de sulfato, nestes experimentos, esteve limitado a um único tipo de sítio de adsorção, os de equilíbrio instantâneo, e a disponibilidade efetiva de sítios de adsorção de sulfato verificada, representou apenas 11% da disponibilidade total apresentada por este solo.

Segundo SELIM *et alii* (1976), em se tratando de equilíbrio cinético, a probabilidade de sítios do tipo II interagirem, diminui à medida que decresce o tempo de residência do soluto nas vizinhanças dos mesmos. Assim sendo, para as condições de fluxo verificadas nestes experimentos, com valores de velocidade média da água nos poros elevados, o tempo de residência teria sido restritivo à ocorrência de interações sulfato-sítios do tipo II. Embora seja lógico e aparentemente justifique os resultados obtidos, o argumento apresentado por estes autores não permite qualquer inferência sobre a natureza dos chamados sítios de equilíbrio cinético.

Considerando que a solução do solo se distribui por regiões de fluxo dinâmico e de estagnação, GENUCHTEN e WIERENGA (1976) sugerem que as variações nas taxas de adsorção verificadas nos experimentos de deslocamento miscível, sejam função da distribuição espacial dos sítios de adsorção e das condições de circulação da água. Eles propõem que todos os sítios sejam de equilíbrio instantâneo, variando apenas as taxas de deslocamento do íon. Nas regiões de estagnação, o deslocamento se dá essencialmente por difusão, sendo portanto sensivelmente mais lento do que na região de fluxo dinâmico, onde predomina o fluxo de massa. A dependência do tempo para as interações entre o íon e os sítios localizados nas regiões de estagnação, estaria relacionada às baixas taxas de deslocamento do íon nestas regiões e a distância a ser percorrida pelo mesmo. Em agregados grandes, a região de estagnação, constituída pelos microporos, é ampla e as distâncias a serem percorridas pelo íon tornam-se longas.

Esta abordagem conceitual permitiria uma interpretação mais razoável dos resultados obtidos nos experimentos de deslocamento miscível de sulfato em LV. Em condições de fluxo saturado e velocidades elevadas, como as que se verificaram nestes experimentos, os processos de troca estiveram praticamente restritos aos sítios localizados em torno dos macroporos. O pequeno alongamento da parte posterior da curva de eluviação de sulfato indicaria que uma pequena parcela de sítios de adsorção localizados em regiões de menor mobilidade, também participaram do processo de troca.

As condições verificadas nestes experimentos não foram as ideais para que se efetuasse uma análise mais consistente do processo de adsorção-dessorção de sulfato neste solo. Além das velocidades envolvidas serem elevadas, observou-se nestes experimentos uma acentuada discrepância

entre as quantidades de sulfato adicionadas ao solo, através do pulso, e as quantidades de sulfato efetivamente envolvidas no processo de troca. Considerando que em ambos os experimentos, apenas 11% dos sítios participaram efetivamente do processo de troca, pode-se avaliar que em E_1 a quantidade de sulfato relacionada a estes sítios tomando-se como base de cálculo, a capacidade máxima de adsorção estimada (Tabela 5), corresponde a 6% da quantidade de sulfato adicionada ao solo através do pulso, enquanto em E_2 corresponde a apenas 4%. Este fato concorreu para que houvesse um predomínio dos fatores físicos na definição das formas das curvas de eluição de sulfato, como se pode inferir das semelhanças existentes entre estas e as curvas de eluição de cloreto (Figura 4 e 6).

Mesmo assim, pode-se verificar através de um balanço de massa, que em E_1 apenas 1% do sulfato adsorvido foi recuperado no efluente. Em E_2 , provavelmente em função do maior volume de água deslocado, a recuperação aumentou para 11%. Estes baixos índices de recuperação sugerem a existência de uma histerese acentuada no processo de adsorção-dessorção de sulfato.

Como a sorção de sulfato pela caulinita, segundo AYLMORE *et alii* (1967), é plenamente reversível com respeito à concentração em equilíbrio, pode-se deduzir destes resultados que os sítios de troca envolvidos, estiveram associados predominantemente às superfícies dos óxidos de Fe e Al.

A importância do fenômeno de histerese na dinâmica do sulfato em solos que apresentam teores elevados de óxidos de Fe e Al, é ressaltada pelos resultados obtidos nos experimentos de deslocamento miscível em LR.

O intervalo de duração do pulso de sulfato em E_4 foi de

$t = 131$ min. Como se pode observar, através da linha tracejada representada na Figura 8, para as condições de fluxo verificadas neste experimento, a parte do pulso que não interagiu teria sido totalmente deslocada do solo em $t = 220$ min. Entretanto, o sulfato só começa a surgir no efluente em $t = 250$ min, o que significa que todo o sulfato aplicado ao solo, através do pulso, foi adsorvido e só posteriormente passou a ser desorvido.

A quantidade de sulfato aplicada ao solo, neste experimento, corresponde a 45% da capacidade máxima de adsorção estimada a partir da isoterma. Não se pode afirmar que esta fração represente a disponibilidade de sítios para a adsorção de sulfato pelo LR, nestas condições de fluxo, uma vez que a alimentação através do pulso parece ter sido limitante, mas ela representa a parcela de sítios que efetivamente interagiu.

Em E_3 , Figura 9, a relação sulfato aplicado/capacidade máxima de adsorção foi de 65%. Esta maior proporção de sulfato aplicado parece ter sido responsável pela antecipação relativa da curva de eluição, verificada neste experimento, conforme se depreende da sensível mudança na inclinação da curva observada após a interrupção do pulso. Uma eventual redução na disponibilidade de sítios de adsorção, decorrente da maior intensidade de fluxo, poderia também induzir uma antecipação da curva de eluição. Todavia, apesar do maior volume de água deslocado, verificou-se que a concentração média de sulfato na fase adsorvida, ao fim deste experimento, era de $288 \mu\text{g/g}$ TFSE contra $258 \mu\text{g/g}$ TFSE em E_4 . Isto indica que a fração de sítios que efetivamente interagiu em E_3 foi maior do que em E_4 .

Figura 8 - Curva de eluição de sulfato em LR. - Experimento E₄ - modelo 1.

Figura 9 - Curva de eluição do sulfato em LR. - Experimento E_3 - modelo 1.

Concorre para evidenciar a importância da histerese no processo de adsorção-dessorção de sulfato por este solo, a baixa recuperação no efluente, verificada em ambos os experimentos. Em E₄, a recuperação de sulfato no efluente, para o intervalo de tempo considerado, foi de 34%. Em E₄, provavelmente em função do maior volume de água deslocado e do excedente de sulfato aplicado através do pulso, a recuperação foi de 43%.

Diante do exposto, torna-se compreensível que o modelo I se mostre inadequado à descrição das curvas de eluição de sulfato, uma vez que o conceito de equilíbrio instantâneo, nele embutido, se refere tanto à adsorção quanto à dessorção.

De fato, como se pode observar nas Figuras 8 e 9, as curvas teóricas proporcionadas por este modelo, a partir do coeficiente de adsorção estimado através da isoterma ($K = 1,93$), apresentaram-se antecipadas em relação às curvas experimentais. Além disto, como se pode constatar por integração, para o intervalo de tempo considerado, as curvas teóricas fornecidas por este modelo, prevêm a total recuperação, no efluente, do sulfato aplicado através do pulso.

O modelo 2 assume a inexistência de histerese no processo de adsorção-dessorção associado aos sítios do tipo I, de equilíbrio instantâneo. Para os sítios do tipo II, a histerese é representada pela diferença entre as velocidades de aproximação (K_3) e afastamento (K_4), do íon em relação ao sítio de troca, sendo fixada em:

$$K_4 = \theta K_3 / (1 - f) \rho K$$

sendo: Θ = umidade volumétrica do solo saturado, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$,
 f = fração de sítios do tipo I,
 ρ = densidade global do solo, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,
 K = coeficiente de distribuição estimado a partir da isoterma de Freundlich, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

De tal forma, que considerando $f = 0,20$ e $K_3 = 4,00000 \text{min}^{-1}$, ter-se-ia, para o experimento E_3 , $K_4 = 0,02195 \text{min}^{-1}$. A curva proporcionada pelo modelo 2, a partir destes valores de f , K_3 e K_4 , é apresentada na Figura 10.

Como se pode verificar, a curva teórica superestima a recuperação de sulfato no efluente, prevendo, para o intervalo de tempo considerado, que ela atinja a 56% do sulfato aplicado através do pulso. Tentativas de obter uma ajustagem entre a curva teórica proporcionada por este modelo e a experimental, através de alterações nos valores de K_3 e f , resultaram em:

- para valores de $K_3 < 4,00000$, observou-se uma antecipação do pico (maior valor de C/C_0) e do início da curva.
- para valores de $K_3 > 4,00000$, verificou-se a manutenção da posição, no tempo, e ampliação vertical do pico, associada a um retardamento do início da curva.
- para valores de $f < 0,20$, verificou-se a manutenção da posição, no tempo, e retração vertical do pico, associada a uma antecipação do início da curva.

Figura 10 - Curva de eluição de sulfato em LR. - Experimento E_3 - modelo 2.

. para valores de $f > 0,20$, verificou-se a manutenção da posição, no tempo, e ampliação vertical do pico, associada a um retardamento do início da curva.

As tentativas de conseguir ajustagem entre as curvas teóricas, estimadas a partir do modelo 2, e a curva de eluviação de sulfato obtida no experimento E_4 , apresentaram resultados equivalentes.

SELIM *et alii* (1976) ao proporem o modelo 2, definem: "sítios de adsorção que interagem rapidamente com o soluto, isto é, instantaneamente, podem interagir em questão de minutos ou poucas horas. Intervalos de tempo tão pequenos, entretanto, podem ser insuficientes para sítios de adsorção que interagem mais lentamente com o soluto em solução".

Entretanto, como se pode constatar observando os exemplos a apresentado na Figura 10, mesmo para valores de K_3 extremamente elevados, da ordem do que se poderia considerar como equilíbrio instantâneo, as curvas previstas pelo modelo 2, apresentam-se antecipadas em relação a curva expe rimental.

Poder-se-ia aventar as condições de fluxo intenso verificadas nestes experimentos, como uma das causas que teriam concorrido para a inadequação deste modelo à descrição das curvas de eluviação de sulfato.

GENUCHTEN *et alii* (1974), haviam verificado que para condições de fluxo intenso, tanto o modelo de equilíbrio instantâneo, quanto o de equilíbrio cinético, se mostravam inadequados à descrição das curvas de eluviação experimental. Só que os resultados por eles apresentados, demonstram ter havido uma antecipação da curva experimental, com relação às curvas teóricas previstas pelos modelos, o que indicaria que a disponibili-

de efetiva de sítios de troca esteve aquém da disponibilidade potencial, de forma análoga ao que se verificou com os experimentos de deslocamento miscível de sulfato em LV.

Entretanto, como se pode verificar nas Figuras 8, 9 e 10, com os experimentos de deslocamento miscível de sulfato em LR, ocorreu o inverso. As curvas experimentais de eluição apresentaram-se retardadas em relação às curvas previstas por ambos os modelos.

Seria de se esperar, como os próprios SELIM *et alii* (1974) sugerem, que em condições de fluxo tão intenso quanto as verificadas nestes experimentos, somente os sítios de equilíbrio instantâneo interagissem com o sulfato em solução. Contudo, em se tratando de equilíbrio instantâneo, uma participação proporcionalmente maior de sítios do tipo I, implicaria em uma maior recuperação de sulfato no efluente, para os intervalos de tempo considerados.

Os resultados obtidos nos experimentos de deslocamento miscível de sulfato em LV, dão conta da existência de uma histerese acentuada no processo de adsorção-dessorção, associada a sítios em que a adsorção pode ser considerada instantânea. Os resultados obtidos nos experimentos com LR, parecem indicar a mesma direção. A inadequação do modelo 2 à descrição das curvas experimentais de eluição de sulfato, da mesma forma que a do modelo 1, está relacionada a não previsão desta histerese.

Nos experimentos de deslocamento miscível, em que o soluto reativo é aplicado ao solo através de um pulso de longa duração, equivalente a vários volumes de poros, a curva de eluição tende a apresentar duas regiões distintas.

A primeira região corresponde ao intervalo de deslocamento

do pulso. Inicialmente, a concentração de soluto na fase adsorvida é nula, de forma que, ao ser iniciado o pulso, a movimentação de soluto se dá no sentido solução-fase adsorvida. Com a manutenção do pulso, a diferença entre concentração na fase adsorvida e em equilíbrio tende a decrescer, até tornar-se nula. O movimento líquido de soluto no sentido solução-fase adsorvida, também tende a decrescer, em função da diminuição do gradiente de concentração ou pela gradual saturação da superfície de adsorção, até tornar-se nulo. Nestas condições a curva de eluição apresenta uma forma ascendente até atingir o valor de $C/C_0 = 1$. Pode-se dizer de maneira simplista, que a forma desta região da curva de eluição é determinada pelo processo de adsorção.

A segunda região corresponde a parte posterior da curva de eluição. Interrompido o pulso, com a aplicação da solução deslocadora, observa-se uma situação inversa da inicial: A concentração na fase adsorvida passa a ser maior do que na solução, induzindo a uma movimentação líquida de soluto no sentido fase adsorvida-solução. O movimento líquido de soluto neste sentido, também tende a decrescer com a diminuição do gradiente de concentração, até tornar-se nulo. Conseqüentemente, esta região da curva de eluição tende a apresentar uma forma descendente.

Estas duas regiões podem ser claramente identificadas, por exemplo, nas curvas de eluição de fosfato em Alfisol, apresentadas por CAMARGO (1978), mesmo para os experimentos em que se percebe que a superfície de adsorção não chegou a ser saturada.

Pelo que foi discutido anteriormente, pode-se constatar que a curva de eluição de sulfato obtida no experimento E₄, Figura 8, não apresenta a primeira região, sendo toda sua forma definida pelo processo de

dessorção e, é claro, pelos condicionantes físicos. O fluxo se manteve constante durante todo o experimento, o que indica não ter havido nenhuma alteração significativa na estrutura do sistema, logo, a forma da curva de eluição foi definida predominantemente pelo processo de dessorção.

Em que pesem as semelhanças quanto a forma, entre esta curva e aquelas obtidas por CAMARGO (1978), seu significado é totalmente diverso. A forma ascendente da parte frontal da curva, neste caso, indica que a dessorção se deu a taxas crescentes até atingir um máximo, só então, passando a decrescer. Este comportamento, como se pode observar na Figura 9, de certa forma, se confirma em E_3 .

O que se conhece hoje, sobre adsorção-dessorção de sulfato não permite a interpretação destes resultados.

5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados demonstram a inadequação, de ambos os modelos utilizados, à descrição de curvas de eluviação de sulfato em solos que apresentam teores elevados de óxidos de Fe e Al. Não foi possível, face os resultados obtidos, aprofundar a questão da linearidade ou não do processo de adsorção. A existência de uma histerese acentuada no processo de adsorção-dessorção, associado a sítios em que a adsorção pode ser considerada instantânea, ao que tudo indica, seria responsável por esta inadequação.

Os mecanismos envolvidos na adsorção de sulfato, como foi amplamente discutido, são de natureza completamente distinta dos mecanismos envolvidos na adsorção de cátions, e definem, conforme se discutiu, um comportamento dinâmico, igualmente diferenciado. O estudo do comportamento dinâmico do sulfato no solo, e sua modelização, passam obrigatoriamente pela compreensão e modelização do processo de adsorção-dessorção.

O trabalho desenvolvido por RAJAN (1978), representa um

real avanço neste sentido. A identificação das estruturas anelares, formadas a partir das interações sulfato-óxidos de Fe ou Al, permite que se compreenda o real significado da reorientação da fase adsorvida, aventada por AYLMORE *et alii* (1967), como provável causa da irreversibilidade do processo de sorção deste ânion.

Os resultados ora apresentados, concorrem para a compreensão do processo de adsorção de sulfato pela superfície reativa do solo, ao permitirem que se visualize o caráter instantâneo do mesmo. Por outro lado, eles revelam a necessidade de estudos mais detalhados, no que se refere as características de estabilidade das estruturas anelares formadas pelas interações sulfato-óxidos, uma vez que elas se constituem no condicionante do processo de dessorção.

6. LITERATURA CITADA

AYLMORE, L.A.G.; M. KARIM e J.P. QUIRK, 1966 . Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. Soil Sci. Madison, 103: 10-15.

AYLMORE, L.A.G. e M. KARIM, 1968. Leaching of fertilizer ions in soil columns. In: 9th Congress of Soil Sci. Adelaide, 1: 143-153.

BARROW, N.J., 1967. Studies on the adsorption of sulfate by soils. Soil Sci. Madison, 104: 342-349.

BARROW, N.J., 1970. Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils. Soil Sci. Madison, 109: 282-288.

BAWEJA, A.S.; E.O. McLEAN e L.P. WILDING, 1978. Hidrogen clay preparation and its effects on some clay properties. Soil Sci. Madison, 126: 29-33.

BERG, W.A. e G.W. THOMAS, 1959. Anion elution patterns from soils and soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 23: 348-350.

BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1976. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. Water Res. Res. Washington, 12: 78-84.

CAMARGO, O.A., 1978. Sorption and movement of inorganic phosphorus in Alfisol. Davis, University of California. 117p. [Tese de PhD].

CHAO, T.T.; M.E. HARWARD e S.C. FANG, 1962. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. Soil Sci. Madison, 94: 276-283.

CHAO, T.T.; M.E. HARWARD e S.C. FANG, 1963. Cationic effects in sulfate adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 27: 35-38.

CHAO, T.T., 1964. Anionic effects on sulfate adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 28: 581-583.

CHAO, T.T.; M.E. HARWARD e S.C. FANG, 1964. Iron or aluminum coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 28: 632-635.

DOMMERGUES, Y. e F. MANGENOT, 1970. Écologie microbienne du sol. Paris, Masson et Cie. 630p.

GEBHARDT, H. e N.T. COLEMAN, 1974. Anion adsorption by Allophanic Tropical Soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 38: 255-266.

GENUCHTEN, M.T. van; J.M. DAVIDSON e P.J. WIERENGA, 1974. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement in porous media. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Madison, 38: 29-35.

GENUCHTEN, M.T. van e P.J. WIERENGA, 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Madison, 40: 473-480.

GRAHAM, R.P. e W.A. THOMAS, 1947. The reactivity of hydrous alumina toward acids. J. Am. Chem. Soc. Easton, 69: 816-821.

GROHMANN, F. e B. van RAIJ, 1973. Influência do método de agitação na dispersão da argila do solo. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 14. Santa Maria. Anais. 16 a 23 de julho. Santa Maria, 1974. p.123-132.

HARWARD, M.E. e H.M. REISENAUER, 1966. Reactions and movement of inorganic soil sulfur. Soil Sci. Madison, 101: 326-333.

HOFFMAN, D.L., 1973. Theoretical and Experimental Evaluation of Organic Phosphate Transport in Soils. Master of Science Thesis. Davis, University of California. 105p.

HINGSTON, F.J.; R.J. ATKINSON; A.M. POSNER; J.P. QUIRK, 1967. Specific adsorption of anions. Nature. Londres, 215: 1459-1461.

HINGSTON, F.J.; R.J. ATKINSON; A.M. POSNER; J.P. QUIRK, 1968. Specific adsorption of anions on goethite. In: 9th Int Congress of Soil Sci. Adelaide, 1: 669-678.

HINGSTON, F.J.; A.M. POSNER e J.P. QUIRK, 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surface. J. Soil Sci. Londres, 25: 16-26.

JACKSON, M.L., 1956. Soil Chemical Analysis. Madison. 894p. [mimeo.]

KAMPRATH, E.J.; W.L. NELSON e J.W. FITTS, 1956. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. Madison. p.463-466.

KRUGG, F.J.; E.A.G. ZAGATTO; B.F. REIS; O. BAHIA Fº; A.O. JACINTO, 1983. Turbidimetric determination of sulphate in plant digest and natural waters by flow injection analysis with alternating streams. Analytica Chimica Acta, 145: 178-187.

MEKARU, A.C. e G. UEHARA, 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 36: 296-300.

MULJADI, D.; A.M. POSNER e J.P. QUIRK, 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. J. Soil Sci. Londres, 17: 212-247.

NASCIMENTO Fº, V.F., 1978. Variabilidade espacial do deslocamento miscível do íon cloreto em solo saturado. Piracicaba, ESALQ/USP. 142p.
[Tese de Doutorado]

NIELSEN, D.R. e J.W. BIGGAR, 1962. Miscible displacement. III. Theoretical considerations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 25: 1-5.

NIELSEN, D.R. e J.W. BIGGAR, s/d. Theory and application of miscible displacement to agricultural problems, and theory and application of soil water movement to real situations taking into consideration the spatial variability of field soils. Davis, University of California, 29p. [mimeografado]

NOR, Y.M., 1981. Sulfate and phosphate adsorption studies in some malaysian soils. In: Soil with Variable Charge. Maney University, Palserton North, Programme and Abstracts. p.100.

NORRISH, K. e R.M. TAYLOR, 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. J. Soil Sci. Londres, 12: 292-306.

OADS, J.M., 1963. The nature and distribution of iron compounds in soils. Soil and Fertilizers. Harpenden, 26: 69-79.

OLSEN, S.R. e W.K. KEMPER, 1968. Movement of nutrients to plant roots.

Advn. Agronomy. Madison, 20: 91-151.

PARFITT, R.L., 1978. Anion adsorption by soils and soils materials. Advances

in Agronomy. Michigan, 30: 1-50.

QUIRK, J.P., 1960. Negative and positive adsorption of chloride by kaolinite.

Nature. Londres, 188: 253-254.

RAIJ, B. van e J.M.A.S. VALADARES, 1974. Análise dos elementos maiores de

rochas, argilas e solos. Instituto Agronômico, B.T. nº 16. Campinas,

23p.

RAJAN, S.S.S., 1976. Changes in net surface charge of hydrous alumina with

phosphate adsorption. Nature. Londres, 262: 45-46.

RAJAN, S.S.S.; K.W. PERROTT e W.M.H. SAUNDERS, 1974. Identification of

phosphate reactive sites of hydrous alumina from proton consumption

during phosphate adsorption at constant pH values. J. Soil Sci. Londres,

25: 438-447.

RAJAN, S.S.S., 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands and

changes in surface charge. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 42: 39-

-44.

RUELLAN, A. e J. DELÉTANG, 1967. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Initiation - Doc. Tech., Paris, 5. 123p.

SELIM, H.M.; J.M. DAVIDSON e R.S. MANSELL, 1976. Evaluation of two-sites adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In: Summer Computer Simulation Conference. Washington. p.444-448.

STARKEY, R.L., 1966. Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils. Soil Sci. New Jersey, 101: 297-306.

VETTORI, L., 1969. Método de análise do solo. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo Ministério da Agricultura, Boletim Técnico 7. 24p.

VICTÓRIA, R.L., 1980. Deslocamento miscível da uréia em alguns solos da Região Amazônica. Piracicaba, ESALQ/USP. 90p. [Tese de Doutorado]

WILLIAMS, C.H. e A. STEINBERGS, 1962. The evaluation of plant-available sulphur in soils. I. The chemical nature of sulphate in some Australian soils. Plant and Soil. Haia, 17: 279-289.