ADSORÇÃO E DESLOCAMENTO DOS METAIS PESADOS, CROMO, CHUMBO E CÁDMIO EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

SATORU OMAE

Orientador : Prof. Dr. TOSHIAKI KINJO

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 planta.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho - 1986

A meus pais

que queriam fosse eu "ITININ-MAE" (capaz),

a minha homenagem

Dedico

A minha esposa *Hideko*
e aos meus filhos
Alexis, Elocy e Mirna

AGRADECIMENTOS

- . Ao Prof.Dr. *Toshiaki kinjo*, pela orientação segura e eficiente, amizade e apoio prestado durante o curso e na realização deste trabalho;
- . Ao Prof.Dr. *Milton Caetano Ferreroni* pela cuidadosa leitura do original e valiosa sugestão na adsorção e equilíbrio químico;
- . Aos *Professores do Curso de Pós-Graduação* pela orientação segura e eficiência nos cursos realizados;
- . Aos Senhores *Funcionários da Biblioteca e da Secretaria do Curso de Pós-Graduação da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, pela prestimosa atenção durante o curso;
- . Aos Senhores *Funcionários da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, e especialmente do *Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes* pela colaboração nas análises físicas e químicas das amostras de Solo;

- . Ao *CENA* - *Centro de Energia Nuclear na Agricultura* da Universidade de São Paulo através do Dr. *Francisco Krugg*, pelas análises químicas efetuadas;
- . A *Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, por todas as facilidades oferecidas no desenvolvimento dos estudos;
- . A *Fundação Armando Alvares Penteado*, através dos Senhores Prof.Dr. *Roberto Pinto de Souza* - Diretor Tesoureiro pela concessão parcial da Bolsa de Estudos, e Prof. *Evaristo Valadares Costa* - Presidente do Conselho das Faculdades pela concessão do Laboratório para pesquisas;
- . A *Faculdade de Engenharia da Fundação Armando Alvares Penteado*, através do seu Diretor Prof. *Antonio Calafiori Neto* pela condução a bolsa de estudo para tese de doutorado e Prof.^a *Josefa Alvares Alvares*, pela inestimável ajuda na conciliação dos horários de aula para a consecução do curso de doutorado;
- . Aos Prof. *Caetano Belliboni* pelo encaminhamento a minha carreira universitária e Prof.Dr. *José Milton Nogueira* pelo estímulo ao aperfeiçoamento universitário;

Ao Centro de Informática da FAAP, através do seu Coordenador Prof. Simpson Simão Kalmus, pelo processamento de dados no computador;

Aos Senhores Funcionários e Técnicos de Laboratório da Fundação Armando Alvares Penteado, especialmente aos Srs. Carlos Alberto Portscheler, Orlando Chaves Bitencourt e Salvador Galego no auxílio a montagem das experiências e extração das amostras;

A CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de estudos para o Doutorado.

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ADSORÇÃO E DESLOCAMENTO DE METAIS PESADOS, CROMO, CHUMBO E CÁDMIO EM ALGUNS SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

AUTOR: Satoru Omae

ORIENTADOR: Prof.Dr. Toshiaki Kinjo

RESUMO

Em solos de uma área nunca cultivada do litoral paulista no Vale do Ribeira com Podzólico Vermelho Amarelo-orto e Gleia Húmico do município de Juquiã SP e Terra Roxa estruturada do município de Piracicaba SP estudou-se a adsorção e deslocamento de alguns metais pesados, Cr, Pb e Cd.

No estudo da adsorção adotou-se a metodologia de JOHN (1972) aplicando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich. A adsorção foi verificada ao nível de 1 a 1.000ppm para os três metais. A seletividade da adsorção dos três metais e solos observou-se da seguinte forma:

. em relação a massa, mg/100g solo

$Pb > Cd \geq Cr$

$TE \geq PV\text{-orto} > GH$

. em relação a meq, meq/100g solo

Cr > Cd ≥ Pb

TE ≥ PV-orto > GH

Os deslocamentos dos metais pesados foram estudados em colunas de solos, aplicando-se um pulso de metais em solução de sais provenientes de nitrato e cloretos. Após a inoculação, foram efetuados percolações com água destilada em 5, 10 e 20 vezes o volume de poros. As amostras foram retiradas a cada $\Delta x = 5$ cm da coluna de solo imediatamente após haver percolado o volume de poros. Os resultados mostraram que o deslocamento dos metais através das colunas estão correlacionados com as características físicas e químicas dos solos. Verificou-se ainda, que no deslocamento dos metais pesados, o pH mostrou-se fundamental no seu mecanismo de equilíbrio químico assim como a CTC do solo, tendo a TE maior capacidade de retenção dos metais pesados em relação a PV-orto e GH.

ADSORPTION AND DISPLACEMENT OF HEAVY METALS (Cr, Pb, AND Cd)
IN SOME SOILS OF SÃO PAULO STATE

AUTHOR: Satoru Omae

ADVISER: Prof.Dr. Toshiaki Kinjo

SUMMARY

The purpose of this study was to evaluate adsorption and displacement of chromium, lead, and cadmium in an Ultisol (Podzolic Vermelho Amarelo-orto), an Alfisol (Terra Roxa Estruturada), and a Humic Glei soil (Glei Húmico) of São Paulo State. Soil samples were collected from the A horizon, air-dried, and crushed to pass a 2 mm sieve.

The adsorption of heavy metals was determined by the method of John (1972). The soil samples were equilibrated with solutions containing the heavy metal, concentration of which varied from 1 to 1,000 $\mu\text{g/ml}$. The equilibrium solution was analyzed and the amount of the heavy metal adsorbed was calculated by the difference of the solution concentration before and after the equilibrium. The Freundlich

and the Langmuir equations were used to evaluate the chromium, lead, and cadmium adsorption in the soils. At the same equilibrium concentration ($\mu\text{g/ml}$), the adsorption of heavy metals in terms of mass ($\text{mg}/100\text{g soil}$) decreased in the following order: $\text{Pb} > \text{Cd} \geq \text{Cr}$, and in terms of chemical equivalence ($\text{meq}/100\text{g soil}$): $\text{Cr} > \text{Cd} \geq \text{Pb}$. Among the three soils, the magnitude of adsorption was related to their effective cation exchange capacity and decreased in the following order: Alfisol $\geq$ Ultisol $>$ Humic Glei soil.

The displacement of heavy metals in soil columns was studied by applying solution containing CrCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, or CdCl_2 on the top of soil column, and 5, 10 or 20 pore-volumes of water. Immediately after the percolation of water, soil samples were collected from the column at the interval of 5 cm and analyzed. The results showed that the displacement of heavy metals in the soils is correlated to the physical and chemical characteristics of the soils. The main factors which influenced the displacement of these elements were the soil reaction and the effective cation exchange capacity. The Alfisol had a greater capacity to retain the heavy metals than the Ultisol and the Humic Glei soil.

S U M Á R I O

	PÁG.
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Modelos teóricos para estudo do equilí- brio químico	4
2.1.1. Expressão geral do equilíbrio ...	5
2.1.1.1. Equação fundamental para sistemas abertos	6
2.1.1.2. Constante de equilíbrio.	10
2.1.2. Transformação da constante de equilíbrio	14
2.1.3. Hidrólise	19
2.1.3.1. Hidrólise de sais	20
2.2. Hidratação	29
2.3. Modelos matemáticos para movimento da água no solo	32
2.3.1. Deslocamento miscível	34
2.3.2. Aplicações	38
2.4. Considerações teóricas sobre adsorção ..	44
2.4.1. Estudo geral da isoterma de adsor- ção	45
2.4.2. Adsorção dos solutos obtidos pela dissolução de um sólido	55
2.4.3. Equação de Freundlich	60
2.4.4. Equação de Langmuir	62
2.4.5. Aplicações	64

	PÁG.
III - MATERIAL E MÉTODOS	71
3.1. Solos	71
3.2. Experimento de adsorção de metais pesados	74
3.3. Experimento de deslocamento de metais pesados	75
3.3.1. Coluna de ensaio	75
3.3.2. Cálculo do volume de poros na coluna de solo	78
3.3.3. Estudo de deslocamento de cromo, chumbo e cádmio	80
3.3.3.1. Unidade de experimento .	80
3.3.3.2. Aplicação do pulso de metais Cr^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} .	82
3.3.3.3. Identificação dos tratamentos na coluna de solo	82
3.4. Determinação dos metais pesados M^{2+} na coluna de solo	94
3.5. Medida da velocidade do soluto na coluna de solo	94
3.6. Cálculo de quantidade de metais M^{2+} retidos na coluna de solo	97
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO ..	107
4.1. Adsorção de metais pesados	107
4.1.1. Adsorção seletiva por solos	113
4.1.2. Adsorção seletiva por metal M^{2+} ..	126
4.2. Deslocamento dos metais M^{2+} através da coluna de solo	135
V - CONCLUSÃO	170
VI - BIBLIOGRAFIA	172

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Características químicas das Terras Roxa Estruturada (TE), Podzólico Vermelho Amarelo-orto (PV-orto), Gleí Húmico (GH)	72
2	Análise granulométrica de solos Podzólico Vermelho Amarelo-orto, Gleí Húmico e Terra Roxa Estruturada	73
3	Volumes de poros (V_p^M) por unidade de massa na coluna de solo e densidades aparentes calculados	79
4	Esquema dos tratamentos de deslocamento dos metais M^{2+} em PV-orto	85
5	Esquema dos tratamentos de deslocamento dos metais M^{2+} em GH	86
6	Esquema dos tratamentos de deslocamento dos metais M^{2+} em TE	87
7	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal cromo	88
8	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal cromo com correção de pH	89

Tabela		Página
9	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal chumbo	90
10	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal com correção de pH	91
11	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal cádmio	92
12	Característica da coluna de solo no tratamento com o metal cádmio com correção de pH	93
13	Ajuste de curvas obtidas no computador CP 500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto, GH e TE do metal cromo	101
14	Ajustes de curvas obtidas no computador CP 500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto e TE com metal M^{2+} cromo com pH corrigido	102
15	Ajustes de curvas obtidas no computador CP 500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto, GH e TE com o metal M^{2+} chumbo	103
16	Ajuste de curvas obtidas no computador CP 500 com os dados das análises de terra da coluna de PV-orto e TE com o metal M^{2+} chumbo com pH corrigido	104

Tabela

Página

17	Ajuste de curvas obtidas no computador CP 500 Prológica com os dados análises de terra na coluna de PV-orto, GH e TE com o metal M^{2+} cádmio	105
18	Ajuste de curvas obtidas no computador CP 500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto e TE com metal M^{2+} cádmio com pH corrigido	106
19	Valores de C, x/m e C/(x/m) da adsorção de cromo em PV-orto, GH e TE	109
20	Valores de C, x/m e C/(x/m) da adsorção de chumbo em PV-orto, GH e TE	110
21	Valores de C, x/m e C/(x/m) da adsorção de cádmio em PV-orto, GH e TE	111
22	Coeficientes da equação de Freundlich, obtidos a partir das soluções no equilíbrio.	112
23	Valores de ΔGr^0 de reações de hidrólise calculados pela equação 2.45 e 2.45'.....	128
24	Constantes de hidrólises dos sais calculados com a equação 2.63, 2.78 2.82 e pH .	129
25	Equação de Langmuir na forma linear, na adsorção de Cr, Pb e Cd e os valores de adsorção máxima	131

Tabela		Página
26	Teor de cromo nas diferentes profundidade da coluna de solo	136
27	Teor de cromo nas diferentes profundidade da coluna de solo com o pH corrigido	137
28	Teor de chumbo nas diferentes profundidade da coluna de solo	138
29	Teor de chumbo nas diferentes profundidade da coluna de solo com pH corrigido	139
30	Teor de cádmio nas diferentes profundidade da coluna de solo	140
31	Teor de cádmio nas diferentes profundidade da coluna de solo com pH corrigido	141
32	Cromo retido na coluna de solo	142
33	Chumbo retido na coluna de solo	143
34	Cádmio retido na coluna de solo	144
35	Concentrações molares do metal M^{2+} no início da infiltração na coluna	159
36	Valores de pH dos efluxos	160

Tabela		Página
37	Concentrações de cations [M^{2+}] calculadas graficamente em função do pH dos efluxos em moles/l	163
38	Condutividade hidráulica e velocidade da água na coluna	166

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Entalpia de hidratação absoluta em função do raio iônico (HARVEY e PORTER 1967, pág. 327)	31
2	Isotermas de adsorção que apresentam máximos e mínimos	46
3	Isotermas de adsorção compostas e individuais	53
4	Aspecto típico da isoterma de adsorção de soluções obtidas pela dissolução de solutos sólidos	56
5	Isotermas individuais e compostas para adsorção de soluções de ácido laurico em tetracloreto de carbono (KIPLING e WRIGHT 1962)	59
6	Detalhe da coluna de solo construído com tubo de PVC	77
7	Esquema de montagem da coluna de solo para carga hidráulica	81
8	Isoterma de adsorção de cromo, chumbo, cádmio em PV-orto	114

Figura

Página

9	Isoterma de adsorção de cromo, chumbo e cadmio em GH	115
10	Isoterma de adsorção de cromo, chumbo e cadmio em TE	116
11	Isoterma de adsorção dos metais M^{2+} de acordo com a equação de Freundlich em PV-orto	117
12	Isoterma de adsorção dos metais M^{2+} de acordo com a equação de Freundlich em GH .	118
13	Isoterma de adsorção dos metais M^{2+} de acordo com a equação de Freundlich em TE .	119
14	Isoterma de adsorção de cromo em PV-orto , GH e TE.....	120
15	Isoterma de adsorção de chumbo em PV-orto, GH e TE.	121
16	Isoterma de adsorção de cádmio em PV-orto, GH e TE.	122
17	Isoterma de adsorção de cromo de acordo com equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE	123

Figura		Página
18	Isoterma de adsorção de chumbo de acordo com a Equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE	124
19	Isoterma de adsorção de cádmio de acordo com a Equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE	125
20	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo, cádmio em PV-orto em $\mu\text{g/g}$ terra	147
21	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo, cádmio em PV-orto com pH corrigido em $\mu\text{g/g}$ terra	148
22	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em GH em $\mu\text{g/g}$ terra	149
23	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em TE em $\mu\text{g/g}$ terra	150
24	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio com pH corrigido em TE em $\mu\text{g/g}$ terra	151
25	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq $M^{2+}/100\text{g}$ TFSA de PV-orto ..	152
26	Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq $M^{2+}/100\text{g}$ TFSA	153

Figura		Página
27	Deslocamento de metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA de GH	154
28	Deslocamento de metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA de TE	155
29	Deslocamento de metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA com pH corrigido em TE	156
30	Diagrama de variáveis dos hidróxidos de $Cr(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ e $Cd(OH)_2$	164

I - INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica trouxe consigo vários problemas ambientais. A selva amazônica impenetrável há algumas décadas, hoje está rasgada por modernas rodovias asfaltadas e com elas nasceu o que a geração de hoje conhece com o nome de poluição ambiental. LAGERWERFF (1972) relata em suas pesquisas ao longo de uma rodovia movimentada a uma distância de 15 m uma concentração de 121 mg Pb/m³ por ano no sudoeste da Califórnia. Esta quantidade não seria de se alarmar, se a quantidade máxima permitida para uma criança de até 5 anos não fosse de 5 ppb de Pb/diários. O chumbo causa danos irreversíveis de retardamento mental, provavelmente alojando-se no cérebro (LAGERWERFF, 1972).

No solo aparece não só o chumbo, pela queima dos combustíveis que são levados ao longo da rodovia, mas também o cádmio pelo desgaste dos pneus já que esse elemento entra na sua fabricação. Temos conhecimento pelos relatos de SCHOROEDER e BALASSA (1961) que o cádmio causa enormes malefícios ao homem como por exemplo anemia, hipertensão, proteinúria, enfizema pulmonar, degeneração do miocárdio e problemas fisiológicos gastrointestinais, renais e gástricos.

Estes malefícios são causados pela ingestão destes metais, já que a maioria dos metais pesados são tóxicos.

A ingestão pode ocorrer, quando estes metais entram na nossa cadeia alimentar, como já se viu na ocorrência de graves intoxicações em Minamata - Japão (SLOYAN, 1971), através das plantas que absorveram estes elementos tóxicos. Para algumas plantas a sua absorção não causa toxidez, como nas alfaces e tomates (GARCIA *et alii* 1981, REUS *et alii* 1976), para outras, como em soja inibem seu crescimento, folhas cloróticas e enroladas e propenso a abscisão para altas concentrações de cádmio (LEE *et alii*, 1976), pequenos desenvolvimentos ou totalmente prejudicados pelos metais pesados para cultura de repolhos (HARA e SONODA, 1979).

Desafortunadamente os solos já desenvolveram-se com alguns metais pesados tóxicos (LAGERWERFF e BROWER, 1972) e seus teores ainda são incrementados por ferti-

lizantes, principalmente os fosfatados que contêm cádmio in natura. (SHOROEDER e BALASSA, 1963). Aliado a estes infortúnios, temos ainda os descartes de toda sorte de resíduos de grandes metrópoles, tanto de origem agrícola como da moderna tecnologia industrial, carreados a um único depósito de lixo, por cima, fermentados para reutilização como fertilizantes agrícolas. São várias, as pesquisas neste sentido do lixo fermentado.

Desse modo, o presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento da deslocação dos metais pesados tóxicos cromo, chumbo e cádmio, devido o alto risco que poderá advir na contaminação da camada de solo agriculturável e do sub-solo ou indo até o lençol freático.

As amostras utilizadas foram de uma área virgem de baixa fertilidade, tendo-se escolhido Podzólico Vermelho Amarelo - orto (PV-orto) e Glei Húmico (GH) e outra de uma área cultivada e adubada por vários anos de boa fertilidade, tendo-se coletado a amostra de Terra Roxa estruturada (TE).

Para isso, o presente trabalho consta de uma parte de experimento clássico de adsorção com os metais cromo, chumbo e cádmio e outra de deslocamento destes metais através da coluna de solo com pH original e outra com pH corrigido.

II - REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Modelos teóricos para estudo do equilíbrio químico

A idéia da reversibilidade nas reações químicas foi pela primeira vez mostrado em 1.799 pelo C. Berthollet, assessor científico de Napoleão no Egito. Na ocasião, ele notou depósitos de carbonato de sódio nos lagos e concluiu que a formação era devida a alta concentração de cloreto de sódio e o carbonato de cálcio dissolvido, em experiência de laboratório, na reação reversa produziu precipitado de carbonato de cálcio reagindo carbonato de sódio e cloreto de cálcio. Em 1.863 M. Berthelot e Saint-Gilles conforme relatos de ALBERT e DANIELS (1980 capítulo 4) verificou que as concentrações do álcool etílico e ácido acético tem influência na concentração do

acetato de etila. Os mesmos autores, citam ainda, que em 1.864 Guldberg e Waage mostrou experimentalmente que em uma reação química o equilíbrio é atingido em ambos os sentidos, e em 1.877 Van't Hoff, sugeriu na expressão do equilíbrio da hidrólise do acetato de etila em que deve aparecer a concentração de cada reagente em primeiro lugar com os seus coeficientes unitários no balanço da equação química. A vista das observações dos pesquisadores da época é possível ter-se uma relação matemática entre a concentração dos reagentes e os produtos nos equilíbrios.

Nos capítulos seguintes usaremos a termodinâmica nos equilíbrios químicos ilustrados com conceito de potencial químico.

2.1.1. Expressão geral do equilíbrio

A reação química de dois reagentes A_1 e A_2 e dois produtos A_3 e A_4 pode ser representada por:

onde v é o coeficiente estequiométrico. Adotaremos a convenção de que os coeficientes serão positivos para o produto e negativo para os reagentes. A equação geral da reação química pode ser escrita:

$$\sum v_i A_i = 0 \dots\dots\dots (2.2)$$

2.1.1.1. Equação fundamental para sistemas abertos

A energia de Gibbs em um sistema homogêneo contendo diferentes substâncias pode ser considerado em função de T , P , n_1 , n_2 , ... n_k , e a diferencial total de G pode ser escrita:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.3)$$

onde:

G - energia de Gibbs ou energia livre de Gibbs

T - temperatura absoluta K^0

P - pressão

n_i - número de moles do componente i no sistema

Como os membros das equações (2.3) são diferenciais exatas podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \dots\dots\dots (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \dots\dots\dots (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i \dots \dots \dots (2.6)$$

onde:

S = entropia

V = volume

μ_i = potencial químico do componente i .

substituindo a equação (2.4), (2.5) e (2.6) em (2.3) temos:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \dots \dots \dots (2.7)$$

Das leis da termodinâmica, conclui-se que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, U, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \dots \dots \dots (2.8)$$

onde:

U = a energia interna

H = a entalpia

A = a energia de Helmholtz

Rearranjando a equação 2.7 com equação 2.8 e integrando temos:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \dots \dots \dots (2.9)$$

Se inicialmente no sistema em reação existam n_{i0} moles n_i e após um tempo t , poderemos escrever

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \dots\dots\dots (2.10)$$

onde:

ξ é o grau de avanço da reação, ou seja o número de vezes que a transformação indicada em (2.1) ocorre e v_i representa o coeficiente estequiométrico, já definido.

substituindo a equação 2.10 em 2.9 temos:

$$G = n_{10}\mu_1 + n_{20}\mu_2 + \dots + (v_1\mu_1 + v_2\mu_2 + \dots) \xi$$

ou

$$G = \sum n_{i0}\mu_i + \xi \sum v_i \mu_i \dots\dots\dots (2.11)$$

Derivando a equação 2.11 em relação a ξ com a temperatura e pressões constantes, pode-se escrever:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^K v_i \mu_i \dots\dots\dots (2.12)$$

e no equilíbrio químico, a temperaturas e pressões constantes, a derivada da equação (2.12) é igual a zero, pois G passa por um mínimo.

$$\sum_{i=1}^K v_i \mu_i = 0 \dots\dots\dots (2.13)$$

O conceito acima pode ser aplicado de forma geral em reações químicas envolvendo gases, líquidos, sólidos ou soluções. O potencial químico poderá ser expresso ainda em termos de atividade conforme definido por G.N. Lewis (citado por ALBERT e DANIELS, 1980)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \dots\dots\dots (2.14)$$

onde:

μ_i^0 = $\bar{e}$ o potencial químico no estado padrão

R = constante dos gases perfeitos

T = já definido

a_i = atividade do componente i

Substituindo a equação 2.14 em 2.13 temos:

$$\sum_{i=1}^K v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln a_i = 0 \dots\dots\dots (2.15)$$

$$\sum_{i=1}^K v_i \mu_i^0 = -RT \sum_i v_i \ln a_i \dots\dots\dots (2.16)$$

2.1.1.2. Constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio pode ser deduzida termodinamicamente, conforme demonstraram A. Horstmann (1873) e J. Willard Gibbs (1.876) e J.H. van't Hoff (1.886) citado por GLASTONE (1.976). Consideremos a equação abaixo em equilíbrio de gases perfeitos de quatro espécies em dois volumes: V_1 e V_2 ligados por uma torneira.

Sendo:

P_A, P_B, P_C e P_D as pressões parciais em um volume v_1
e

P'_A, P'_B, P'_C e P'_D as pressões parciais em outro volume v_2

Consideremos os componentes da equação 2.17 como sendo gases ideais, passando de v_1 a v_2 a variação de energia livre de Gibbs resulta:

$$\Delta G_A = RT \ln P'_A / P_A \dots\dots\dots (2.18)$$

$$\Delta G_B = RT \ln P'_B / P_B \dots\dots\dots (2.19)$$

e o processo realizado isotermicamente, reversivelmente, a variação de energia livre de Gibbs resulta:

$$\Delta G_C = RT \ln P'_C / P_C \dots\dots\dots (2.20)$$

$$\Delta G_D = RT \ln P_D / P_D^i \dots\dots\dots (2.21)$$

A variação total da energia será as somas das quatro variações, logo

$$\Delta G = RT \ln P_A^i / P_A + RT \ln P_B^i / P_B + RT \ln P_C / P_C^i + RT \ln P_D / P_D^i \dots\dots (2.22)$$

Se no sistema permanecem em equilíbrio, e a temperatura e pressão constante, a variação da energia será igual a zero, isto é

$$\Sigma \Delta G = 0 \dots\dots\dots (2.23)$$

Substituindo equação 2.23 na equação 2.22 temos:

$$\ln P_A^i / P_A + \ln P_B^i / P_B = \ln P_C / P_C^i + \ln P_D / P_D^i \dots\dots\dots (2.24)$$

ou

$$\frac{P_C \times P_D}{P_A \times P_B} = \frac{P_C^i \times P_D^i}{P_A^i \times P_B^i} = \text{constante} = K_p \dots\dots\dots (2.25)$$

A constante K_p é formada a uma temperatura definida e no equilíbrio é chamada de constante de equilíbrio. Como as pressões parciais são proporcionais as concentrações molares C , e substituindo na equação 2.25 temos:

$$\frac{C_C}{C_A} \times \frac{C_D}{C_B} = \text{constante } (K_C) \dots\dots\dots (2.26)$$

a. Equilíbrio em sistemas líquidos

O potencial químico de qualquer constituinte de uma mistura líquida ideal, para a qual é válida a lei de Raoult ou Henry, é dado por:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln x \dots\dots\dots (2.27)$$

onde:

x = fração molar de qualquer constituinte da mistura

De maneira análoga do item 2.1.1.2. pode-se deduzir a constante de equilíbrio para a reação abaixo no equilíbrio

Aplicando os conceitos dos itens anteriores, facilmente deduz-se a constante de equilíbrio

$$K = \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \dots\dots\dots (2.29)$$

b. Atividades e concentração

A definição de constante de equilíbrio foi exposta em termos gerais. Diferentes espécies de constantes de equilíbrio conhece-se atualmente. Quando ela é expresso em termos de atividade se define como constante de atividade.

A razão da atividade do íon a_i pela concentração C_i , é chamado de coeficiente de atividade y_i :

$$y_i = \frac{a_i}{C_i} \dots\dots\dots (2.30)$$

Nas soluções infinitamente diluídas

$$a_i = C_i \quad \text{e} \quad y_i = 1 \dots\dots\dots (2.31)$$

Segundo I INDSAY (1.979), geralmente a força iônica aumenta, e os íons de carga oposta interagem na concentração "efetiva" ou decresce a atividade.

As constantes de equilíbrio expresso em termos de atividades são calculados termodinamicamente, e elas são constantes verdadeiras para toda a força iônica da solução. Entretanto, tem as suas desvantagens para muitos reagentes e produtos, cujas atividades específicas dos íons ou moléculas são difíceis de serem medidas. Por esta razão é que são usadas as concentrações frequentemente, e as constantes são chamadas de constante de concentração.

2.1.2. Transformação de constantes de equilíbrio

As constantes de equilíbrio são determinadas frequentemente pela força iônica, porém por uma necessidade se fôr usar outra força iônica, deve-se conhecer ou deve ser possível de calcular os coeficientes de atividade desse outro íon.

As forças iônicas podem ser definidas da seguinte forma:

$$f = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \dots\dots\dots (2.32)$$

onde:

C_i = concentração de íon moles por litro do íon i

Z_i = valência do íon i

Σ indica a somatória

A teoria de Debye Huckel, para o cálculo de coeficientes de atividade $\bar{\gamma}$ baseada nas leis da eletrostática e termodinâmica cujo cálculo nas soluções aquosas $\bar{\gamma}$ é dado por:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 f^{1/2} \dots\dots\dots (2.33)$$

onde:

A = constante (0,509 para água a 25°C)

Extendendo a teoria de Debye - Huckel, para medida efetiva do íon hidratado, com melhor precisão é obtida pela equação:

$$\log y_i = -AZ_i^2 \frac{f^{1/2}}{1 + Bd_i f^{1/2}} \dots\dots\dots (2.34)$$

onde:

B = constante ($0,328 \times 10^8$ para água a 25°C)

d_i = diâmetro efetivo do íon hidratado.

As equações de Debye - Huckel são de confiabilidade para soluções de concentrações menores que 0,2M. Porém para altas concentrações são difíceis de predizer e os coeficientes de atividade são de grandes valores e maiores que a unidade, devido a repulsão entre os íons. Do exposto concluímos que não existe nenhuma constante de equilíbrio geral, porque dependem dos solutos e de suas concentrações. Tem abaixo as constantes mais usadas e suas transformações:

K_c = constante, de equilíbrio em termos de concentração

K_m = constante de misturas, exceto dos H^+ , OH^- e

K^0 = constante de atividade de pares iônicos

Para transformação, ilustra-se da seguinte forma:

() para indicação de atividades

[] para concentração

e com a seguinte equação de reação:

a. Conversão K^0 para K_c

Da equação 2.35 temos

$$K^0 = \frac{(AB)}{(A)(B)} \dots\dots\dots (2.36)$$

$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{(AB)/y_{AB}}{(A)(B)/y_A y_B} = \frac{(AB)}{(A)(B)} \cdot \frac{y_A y_B}{y_{AB}} \dots\dots\dots (2.37)$$

$$K_c = K^0 \frac{y_{\text{reagentes}}}{y_{\text{produto}}} \dots\dots\dots (2.38)$$

ou

$$K^0 = K_c \frac{y_{\text{produto}}}{y_{\text{reagente}}} \dots\dots\dots (2.39)$$

b. Conversão K^0 para K_m

Da equação 2.35 temos

$$K^0 = \frac{(AB)}{(A)(B)} \dots\dots\dots (2.40)$$

$$K_m = \frac{[AB]}{(A)[B]} = \frac{(AB)y_{AB}}{(A)(B)/y_B} = \frac{(AB)}{(A)(B)} \cdot \frac{y_B}{y_{AB}} \dots\dots\dots (2.41)$$

$$K^m = K^o \frac{y_{\text{reagente, exceto } H^+, OH^-, \bar{e}}}{y_{\text{produto, exceto } H^+, OH^-, \bar{e}}} \dots\dots\dots (2.42)$$

ou

$$K_o = K_m \frac{y_{\text{produto, exceto } H^+, OH^-, \bar{e}}}{y_{\text{reagente, exceto } H^+, OH^-, \bar{e}}} \dots\dots\dots (2.43)$$

c. Conversão de ΔG^o para K^o

Quando o sistema acha-se em equilíbrio, não há entrada ou saída de energia neste sistema. Como não é possível medir a variação da energia no sistema em equilíbrio, mede-se a variação da energia livre de formações de produtos e reagentes no seu estado padrão. Logo, a variação da energia livre no estado padrão é:

$$\Delta G_r^o = \Sigma \Delta G_{fp}^o - \Sigma \Delta G_{fr}^o \dots\dots\dots (2.44)$$

onde:

ΔG_r^o = variação da energia livre de reação no estado padrão

ΔG_{fp}^o = variação da energia livre de formação no estado padrão
de produtos

ΔG_{fr}^o = variação da energia livre de formação no estado padrão
do reagente

substituindo nas equações 2.18 a 2.21 o conceito da energia livre de formação no estado padrão e rearranjando a equação 2.44 resulta:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K^0 \dots\dots\dots (2.45)$$

e calculando a 25°C a equação 2.43 fica:

$$\Delta G_r^0 = -1,364 \log K^0 \dots\dots\dots (2.45')$$

ou

$$\log K_0 = - \frac{\Delta G_r^0}{1,364} \dots\dots\dots (2.46)$$

Como a energia livre (G_r^0), assim definida por G.N. Lewis e M. Randall citado por GLASSTONE (1976), é grandeza que depende unicamente do estado do seu sistema, pode-se escrever:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \dots\dots\dots (2.47)$$

onde:

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ produtos} - \sum H_f^0 \text{ reagentes} \dots\dots\dots (2.48)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum S_p^0 \text{ produtos} - \sum S_r^0 \text{ reagentes} \dots\dots\dots (2.49)$$

H_f^0 = entalpia no estado padrão

S^0 = entropia no estado padrão

A constante K^0 é conhecida também como constante de equilíbrio de pares iônicos.

As explicações teóricas e deduções das equações detalhadas poderão ser amplamente vistas nos trabalhos de BETT *et alii* (1975), DENBIGH (1971), CASTELLAN (1975).

2.1.3. Hidrólise

Os sais e algumas substâncias dissolvem-se em solventes polares como a água e podem ter fortes interações soluto - solvente podendo até aparecer cristais grandes.

A água tem efeitos extremamente importantes na reação química que é a hidrólise. Segundo a definição de HARVEY (1967) hidrólise significa meramente a clivagem ou separação de um composto em dois diferentes produtos pela reação da água, de acordo com a equação molecular geral:

onde:

B = uma base

A = um ácido

Alguns conceitos de termodinâmica e leis das ações das massas serão usadas a seguir para evolução dos fundamentos a serem apresentados.

2.1.3.1. Hidrólise de sais

Os sais podem ser classificados em quatro grupos principais segundo VOGEL (1960 página 34):

- I - provenientes de ácidos e bases fortes
- II - provenientes de ácidos fracos e bases fortes
- III - provenientes de ácidos fortes e bases fracas
- IV - provenientes de ácidos e bases fracas

Quando os sais são dissolvidos em água, estabelece-se um equilíbrio entre os íons do sal e os da água, e a solução resultante pode ser neutra, ácida ou alcalina, dependendo do grupo que pertencer o sal.

Uma solução aquosa de um sal do grupo I, os ânions não se combinam com os íons de hidrogênio e nem os cátions com a oxidrila da água, pois os ácidos e bases provenientes são eletrólitos fortes. O equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- da água

não se altera e a solução permanece neutra.

O sal proveniente do grupo II, tipo MA, de um ácido fraco HA e de base forte BOH, o sal se dissocia totalmente em solução aquosa.

Inicialmente haverá somente uma pequena concentração dos íons H^+ e OH^- , provenientes da escassa ionização da água. O ácido fraco HA, está pouco ionizado com a concentração dos íons A^- em equilíbrio com os íons H^+ , por conseguinte, muito pequena. O equilíbrio é mantido, porque a concentração inicial do íon A^- diminui combinando com o íon H^+ .

Os íons de H^+ necessários a esta reação, são provenientes da dissociação da água e simultaneamente produz a hidroxila correspondente. Como os íons H^+ formam HA (ácido fraco) em consequência a concentração da OH^- aumenta e a solução adquire um caráter alcalino.

A reação mencionada, entre o íon (ou íons) de um sal e os íons da água são chamados de hidrólise. A equação de forma geral pode ser escrita:

Da equação anterior, pode-se definir a hidrólise como sendo uma reação de um sal com água, dando um ácido e uma base.

Na hidrólise de sais do grupo III, a concentração inicial do cátion M^+ se reduz pela combinação com os íons de hidroxila da água para formar MOH pouco ionizado, até alcançar o equilíbrio.

Neste caso a concentração do íon H^+ aumenta, e a solução adquire um caráter ácido. Desta forma podemos apresentar:

Os sais do grupo IV, tem simultaneamente as reações seguintes:

como podemos observar nas equações 2.57 e 2.58 que o caráter ácido ou básico da solução dependerá dos valores relativos das constantes de dissociação do ácido e da base. Se forem iguais, a solução será neutra.

a. Constantes de hidrólise

As constantes são calculadas aplicando a lei da ação das massas, classificando de acordo com os grupos.

. Grupo I - ácidos e bases fortes

A reação da solução é neutra, portanto não há constante de hidrólise.

. Grupo II - ácido fraco com base forte

Consideremos o sal em equilíbrio:

Aplicando a lei da ação das massas

$$\frac{a_{\text{OH}} \times a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} = \frac{[\text{OH}][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \text{constante} = K_h \dots\dots\dots (2.61)$$

onde:

a = atividades dos íons

$[]$ = concentrações

Na equação 2.61 a igualdade entre as atividades e concentrações poderão ser escritas para soluções diluídas, quando a atividade e concentrações são iguais (LINDSAY 1979). Conforme VOGEL (1960 página 37) admite-se que na solução diluída, a atividade da água não dissociada pode-se tomar como constante, e nas soluções diluídas a força iônica é pequena e o fator de atividade de ambos íons OH^- e A^- são iguais.

. Grupo III - ácido forte e base fraca

A equação de equilíbrio, se representa por:

Analogamente, aplicando a lei da ação das massas temos:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{MOH}]}{[\text{M}^+]} \dots\dots\dots (2.63)$$

. Grupo IV - ácido fraco e base fraca

A equação de equilíbrio se representa:

Aplicando a lei das ações das massas, temos:

$$K_h = \frac{[MOH][HA]}{[M^+][A^-]} \dots\dots\dots (2.65)$$

É oportuno salientar que as constantes de hidrólise podem ser calculadas também pela relação entre constantes de ânions K_a , constantes de base e constante do grau de ionização.

b. Grau de ionização e de hidrólise

Consideremos um sal ou eletrólito binário BA que forma os íons B^+ e A^- em uma solução na qual a concentração de BA é C. Suponha que uma fração α de BA se ionize, de modo que a concentração de BA não-ionizada é $C(1 - \alpha)$ e a concentração de cada íon formado B^+ e A^- é αC , logo:

Aplicando a lei do equilíbrio temos:

$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \dots\dots\dots (2.68)$$

Substituindo as concentrações da equação 2.67 na 2.68 temos

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} \dots\dots\dots \text{ou}$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} \dots\dots\dots (2.69)$$

Essa equação, segundo DENARO (1971), é conhecida como lei da diluição de Ostwald. Se na equação 2.66 houver a hidrólise a constante passará a ser constante de hidrólise. Podemos representar da seguinte forma:

$$x(1 - \alpha) \rightleftharpoons x\alpha + x\alpha \dots\dots\dots (2.71)$$

no equilíbrio, temos:

$$K_h = \frac{x\alpha \cdot x\alpha}{x(1 - \alpha)}$$

ou

$$K_h = \frac{\alpha^2 x}{(1 - \alpha)} \dots\dots\dots (2.72)$$

onde

x = fração molar (ou concentração)

c. Conversões K_h , K_w , K_a

Consideremos a equação:

e

da equação 2.73, 2.74 e 2.70, no equilíbrio temos:

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] \dots\dots\dots (2.75)$$

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} \dots\dots\dots (2.76)$$

$$K_h = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} \dots\dots\dots (2.77)$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H^+][A^-]/[HA]} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = K_h$$

portanto

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \dots\dots\dots (2.78)$$

ou

$$pK_h = pK_w - pK_a \dots\dots\dots (2.79)$$

Aplicando os mesmos conceitos para a constante de base K_b temos:

onde no equilíbrio, temos:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \dots\dots\dots (2.81)$$

e

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \dots\dots\dots (2.82)$$

Das equações anteriores, pode-se deduzir que:

$$K_w = K_a \cdot K_b \dots\dots\dots (2.83)$$

Isto mostra que quando são conjugados um ácido e uma base num mesmo solvente, devem apresentar uma razão inversa um em relação ao outro.

Para um sal de base fraca e ácido forte, temos:

$$[H^+] = \frac{cK_w}{K_b} \dots\dots\dots (2.84)$$

2.2. Hidratação

Consideremos a reação abaixo como exemplo:

A variação da entalpia na reação da equação 2.85, de acordo com a definição HARVEY e PORTER (1967), é chamada de entalpia de Hidratação e podemos escrever de acordo com a lei de Hess:

$$\Delta H_{\text{Hy}}^{\text{O}} = \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Na}^+, \text{ag}) + \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Cl}^-, \text{ag}) - \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Na}^+, \text{g}) - \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Cl}^{\text{O}}, \text{g}) \dots\dots (2.86)$$

sendo que os dois últimos termos podemos obter da seguinte forma:

$$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Na}^+, \text{g}) = \Delta H_{\text{sub}}^{\text{O}}(\text{Na}, \text{S}) + \Delta H_{\text{ion}}^{\text{O}}(\text{Na}^+, \text{g}) \dots\dots\dots (2.87)$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Cl}^-, \text{g}) = 1/2 \Delta H_{\text{diss}}^{\text{O}}(\text{Cl}_2, \text{g}) - \Delta H_{\text{ion}}^{\text{O}}(\text{Cl}^-, \text{g}) \dots\dots\dots (2.88)$$

Raramente, a entalpia de soluções são numericamente grandes, comparadas com outras entalpias, e tem semelhança com a cristalização e depende do raio iônico e da carga.

Não é possível definir estritamente com bases termodinâmicas, as funções termodinâmicas dos íons, pois deve haver outros numerosos fatores que as influem. Portanto os valores obtidos são uma aproximação para aprendermos os problemas de hidratação.

Os trabalhos de Noyes (1962) citado por HARVEY e PORTER (1967 página 327) mostram estrita correlação do tamanho do raio iônico e sua carga Z_i^2/r (r é o raio do íon) com a entalpia, conforme podemos verificar na Figura 1.

Para discussão do presente trabalho somente será considerado o tamanho do raio iônico.

Figura 1 - Entalpia de hidratação absoluta (Δ_{hy}) em função do raio iônico (HARVEY e PORTER, 1967, pg. 327).

2.3. Modelos matemáticos para movimento da água nos solos

A água move-se sempre que existirem diferenças de potencial total Ψ da água nas diferentes partes dentro do sistema. Este movimento dá-se no sentido do decréscimo do potencial Ψ , isto é, do potencial maior para o menor. A equação matemática que descreve este movimento em forma de densidade de fluxo, apesar de suas limitações, é a equação de Darcy.

$$q = - K \nabla \Psi \dots\dots\dots (2.89)$$

onde:

q é a densidade de fluxo de água ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ s}$)

K condutividade hidráulica do solo (cm/s)

$\nabla \Psi$ é o gradiente de potencial (cm/cm)

A equação 2.89 mostra que a densidade de fluxo é um volume Q de água que passa por unidade de tempo pela unidade de área da secção transversal ao sentido do fluxo. Portanto, podemos escrever:

$$q_a = \frac{Q}{A t} \dots\dots\dots (2.90)$$

onde:

A área da secção transversal (cm^2)

t tempo (s)

Pela análise dimensional, ela representa uma velocidade. Entretanto, ela não é uma velocidade que a água se move pelo solo. A velocidade real v da água no solo é o volume de água a que passa por unidade de tempo pela área disponível ao fluxo, isto é, pela secção transversal dos poros. Para um solo saturado, esta secção transversal dos poros é o produto de área efetiva A pela porosidade do solo. Desta forma, equacionando temos:

$$v = \frac{Q}{A \alpha t} \dots\dots\dots (2.91)$$

substituindo a equação 2.90 em 2.91 verifica-se que

$$v = \frac{q_a}{\alpha} \dots\dots\dots (2.92)$$

O gradiente de potencial $\nabla \Psi$ é definido no sistema cartesiano nas três dimensões x , y e z pela equação

$$\text{grad } \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \dots\dots\dots (2.93)$$

É fácil de verificar que ela representa a variação do potencial Ψ ao longo da direção x , y ou z .

O coeficiente de proporcionalidade K é a condutividade hidráulica e pode ser definido pela relação entre o fluxo e o gradiente, cujo o sinal menos indica unicamente o sentido do fluxo que é inverso do gradiente.

$$K = - \frac{q}{\nabla \Psi} \dots\dots\dots (2.94)$$

2.3.1. Deslocamento miscível

Existem vários modelos matemáticos que tentam descrever o deslocamento miscível, em que a solução deslocadora é colocada de maneira contínua dentro do solo ou em intervalos de tempos. Nos experimentos normalmente interessa o comportamento de um soluto contido na solução deslocadora ou na solução deslocada, tendo ou não este soluto reações com o solo e transformações químicas e ou biológicas, resultando em processos de perdas e ganhos.

De modo genérico, o soluto dentro de um meio poroso qualquer, pode-se movimentar por difusão e por fluxo de massa, além de estar sujeito a outros processos de perdas e ganhos como sorção e ou transformações químicas e biológicas.

A difusão é descrita pela equação de Fick:

$$q_D = - D \nabla(C_0) \dots\dots\dots (2.95)$$

onde:

q_D = fluxo do soluto por difusão no solo (g soluto/cm² . s)

D = coeficiente de difusão do soluto no solo (cm²/s)

$\nabla(C_0)$ = gradiente de concentração do soluto (g/cm³/solc)

O movimento do soluto ocorre devido a diferença de concentração entre os dois pontos na solução do solo. Desse modo, se a difusão ocorrer e a umidade do solo permanecer constante, a equação 2.94 pode ser reescrita em um movimento unidirecional:

$$q_0 = -D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (2.95')$$

onde:

θ = umidade do solo (cm^3 água/ cm^3 solo)

C = concentração do soluto (g soluto/ cm^3 soluto)

Por outro lado, se a umidade não for constante, o soluto poderá movimentar devido ao fluxo de massa, logo:

$$q_m = q' \cdot C \dots\dots\dots (2.96)$$

onde:

q_m = fluxo do soluto no solo devido ao fluxo de massa
(g soluto/ cm^2 solos . s)

q' = fluxo de massa da solução no solo, equação 2.89.
(cm^3 de solução/ cm^2 solo s)

O fluxo total do soluto no solo q_T (g soluto/cm² solo . s) pode ser estimado pela soma dos fluxos devido a difusão (q_D) e fluxo de massa (q_m):

$$q_T = q_D + q_m \dots\dots\dots (2.97)$$

ou

$$q_T = - D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + q' \cdot c \dots\dots\dots (2.98)$$

Aplicando a equação da continuidade pode-se obter a variação da concentração do soluto em função do tempo em um elemento de volume do solo.

$$\frac{\partial (C \theta)}{\partial t} = \frac{\partial q_T}{\partial x} \dots\dots\dots (2.99)$$

ou substituindo a equação 2.96 em 2.97:

$$\frac{\partial (C \theta)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[- D \theta \frac{\partial C}{\partial x} + q' c \right] \dots\dots\dots (2.100)$$

Normalmente, o estudo de deslocamento miscível é realizado com solo em condições de equilíbrio dinâmico saturado ou não, onde a umidade θ e também o fluxo de massa de solução do soluto q' no solo se mantêm constantes durante o experimento. Isto é feito devido ao grande número de variáveis já em estudo, como difusão, fluxo de massa, adsorção, dessor -

ção, troca iônica, insolubilização, solubilização, precipitação etc que dificultaria demais a solução matemática.

A equação 2.100 pode ser reescrita se as condições de fluxo da solução e umidade for constante, da seguinte forma:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (2.101)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (2.102)$$

O fluxo de massa da solução do soluto no solo (q , cm^3 de solução/ cm^2 de solo . s) dividido pela área disponível ao fluxo (cm^2), corresponde à velocidade da solução do soluto e do próprio soluto nos poros do solo na direção do movimento (v , cm/s) (NIELSEN *et alii* 1972, p. 37; KIRKHAM e POWERS, 1972, p. 400; NIELSEN e BIGGAR, 1962).

$$v = \frac{q}{\theta} \dots\dots\dots (2.103)$$

Não havendo reação entre o soluto e o solo, a velocidade de deslocamento do soluto nos poros do solo (v , cm/s) é a própria velocidade da água nos poros ($v_{\text{H}_2\text{O}}$, cm/s).

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v \dots\dots\dots (2.104)$$

A equação 2.101 pode ser reescrita, em termos de velocidade do soluto nos poros do solo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (2.105)$$

O segundo termo à direita da equação 2.105) corresponde ao fluxo de massa, dando a posição da frente ("front") da solução deslocada que se move pelo solo, enquanto que o primeiro termo a direita, corresponde a difusão, dando na realidade a dispersão do soluto ou a espessura de transição (BIGGAR e NILSEN, 1976).

No presente trabalho é desprezível o primeiro termo a direita em relação ao fluxo de massa devido ao tipo de experimento conduzido em coluna de solo com efluxo livre.

2.3.2. Aplicações

As referências remontam a LAPIDUS e AMUNDSON (1952) como um dos primeiros a estudar a movimentação dos solutos em colunas de cromatografia e troca iônica, apresentando um modelo matemático envolvendo fluxo de massa, difusão e adsorção (KASTEN *et alii* 1952).

Subsequentemente, NIELSEN e BIGGAR (1961, 1962a, 1962b, 1962c) efetuaram vários experimentos e desenvol-

veram os modelos matemáticos tratando sobre deslocamento miscível com colunas de solo e esferas de vidro (NIELSEN e BICGAR 1961, 1962) em condições de equilíbrio dinâmico saturado e não saturado, com diferentes velocidades de infiltração de água. Apresentaram resultados de movimentação de Cl^- , concluindo que as curvas de eluição dependem da velocidade da água e da difusão do soluto, podendo também ser afetados pela adsorção e trocas iônicas.

AVINIMELECH *et alii* (1970), estudaram o deslocamento do cátion K^+ , por uma solução saturada de CaSO_4 , em coluna de solos e apresentaram um modelo matemático para descrever esse movimento.

JURY (1982) desenvolveu um modelo matemático para transporte de solução através do solo, ignorando a influência da dispersão do soluto. Considerando que a distribuição do soluto assume um processo físico com a contribuição da densidade de fluxo, propôs uma equação matemática para prever as concentrações nas diferentes profundidades do solo:

$$C(Z, I) = \int_0^{\infty} C_{IN} (I - I') \frac{L}{Z} f_L \left(\frac{I' L}{Z} \right) dI' \dots\dots\dots (2.106)$$

onde

$C(Z, I)$ = concentrações a profundidade Z, com quantidade I de água aplicada ao solo.

$C_{(IN)}$ = concentração inicial

f_L = densidade de fluxo

A resolução da equação 2.106 necessita de uma série de condições de contorno, muitas vezes de difícil solução. A resolução proposta, foi utilizando distribuição log-normal estatística da seguinte forma:

$$\sigma_L(I) = \exp \frac{[-(\ln I - \mu)^2 / r^2]}{(2\pi)^{1/2} r I} \dots\dots\dots (2.107)$$

onde:

μ é a distribuição de $\ln I$

r^2 é a variância

Substituindo a equação 2.107 em 2.106 e considerando a aplicação uniforme da água e com as seguintes condições de contorno:

$$C_{IN} = 0 \quad I < 0$$

$$C_{IN} = C_0 \quad I > 0$$

chegou-se a seguinte equação:

$$C(Z, I) = \frac{C_0}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \cdot \frac{[\ln(IL/Z) - \mu]}{(2)^{1/2} r} \right) \dots\dots\dots (2.108)$$

Aplicando a equação 2.108 JURY *et alii* (1982) estudou o transporte do Br^- nas condições de campo, colocando extratores. Os resultados experimentais encontrados estão bastante próximos dos calculados.

Os ensaios realizados foram com ânions, e sem características físicas e químicas dos solos, das quais foram difíceis de serem avaliados a aplicabilidade da equação.

Um outro modelo foi desenvolvido utilizando o cálculo numérico por BRESLER e R.J. HANKS (1969) para estimar as concentrações de sais com um fluxo simultâneo de água e condições de inundação e umedecimento, o modelo proposto, visa estimar a concentração de NaCl ao longo da coluna de solo. É um método que necessita do auxílio de um computador para cálculo, caso contrário torna-se moroso. Um outro método por processo iterativo foi proposto por PINDER e COOPER (1970) para cálculo do "front" do sal.

A translocação de metais pesados em uma área florestal foi realizado "in situ" tratando o local do experimento com lamas de esgotos, por um período de 15 meses por SIDLE e KARDOS (1977).

Os resultados mostraram que a mobilidade dos metais estão na seguinte ordem nos primeiros 120 cm de profundidade:

$$\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$$

Nas análises de outros elementos tais como Cr, Pb, Co e Ni verificou-se um incremento até os 7,5 cm de profundidade.

AMOOZEGAR-FARD *et alii* (1984) apresentou um modelo matemático aproximado para prever os movimentos dos metais poluentes utilizando a teoria desenvolvida por LAPIDUS-AMUNDSON (1952). Os estudos estão correlacionados a um elemento metálico com as composições granulométricas e químicas do solo, portanto, numa equação específica para cada caso de metal e por solo.

Os estudos realizados por ALESSII *et alii* (1980) em colunas de solos lixiviados com solutos provenientes da fermentação de resíduos urbanos (lixo), mostram que após quatro vezes o seu volume de poros, a concentração C/C_0 do efluxo é aproximadamente igual a 1. Entretanto, existem outras correlações para que $C/C_0 = 1$ sejam sempre com volume de lixiviação constante, para qualquer tipo de solo ou metais poluentes. São discutidos vários fatores, tais como a CTC, complexações e reações químicas. Na maioria dos solos, para o Cd atingir a concentração inicial no efluxo é necessário lixiviar de 4 a 12 vezes o volume de poros.

SIDLE *et alii* (1977) também estudou a translocação dos metais pesados tratados com lamas de esgoto em uma área florestal por 168 e 196 dias, aplicando a equação de Freundlich, tendo encontrado resultados razoáveis até a profundidade de 15 cm. Para translocação até 120 cm, indicam outros processos envolvidos como quelação dos compostos durante a translocação.

BRESSLER e HANKS (1969) desenvolveu um modelo teórico pelo método de cálculo numérico, formando a equação

$$\left[\frac{dQ}{dt} \right]_x = \left[-D_p \left(\frac{dC}{dx} \right) + \bar{V} \theta C + s \right]_x \dots\dots\dots (2.109)$$

onde:

Q = quantidade de soluto transferido por unidade de área

t = tempo

D_p = coeficiente de dispersão efetiva do soluto

C = concentração do soluto

x = a distância no sentido do fluxo

$\bar{V}$ = velocidade média da solução

θ = umidade em volume

s = quantidade do soluto adsorvido

Para o desenvolvimento da equação 2.109 o autor desprezou o termo $D_p \left(\frac{dC}{dx} \right)$ e s chegando-se a equação

$$\sum_{i=1}^K [C\theta]_i^j \Delta x - \sum_{i=1}^K [C\theta]_i^{j-1} \Delta x = [qC]_{i=0}^{1-1/2} - [qC]_{i=K}^{1-1/2} \Delta t^{1-1/2} \dots\dots\dots (2.110)$$

Esta equação foi aplicada para uma solução de NaCl e demonstrou ser razoável os resultados entre o calculado e experimental. Porém é discutível em casos onde a adsorção esteja presente, pois os termos foram desprezados para o desenvolvimento da equação (2.110)

2.4. Considerações teóricas sobre adsorção

A adsorção é entendida pela maioria dos químicos, como foi observada em 1.773 por C.W. Scheele e F. Fontana 1.777 e outros conforme GLASSTONE, (1946 p. 1.075) ao fenômeno de adsorção de um gás em sólido como carvão poroso. Assim, o solvente é encarado simplesmente como veículo do soluto. Por esta razão, os primeiros pesquisadores determinavam a massa adsorvida através da variação da composição da solução. Designado por C_i a concentração inicial do soluto (g/l) e por C_f a concentração final, a massa adsorvida x (g) era calculada como:

$$x = (C_i - C_f)V \dots\dots\dots (2.111)$$

ou

$$x = V\Delta C \dots\dots\dots (2.112)$$

Entretanto as evoluções das técnicas experimentais posteriores exigiram melhor exposição do fundamento teórico, uma vez que estas não mais satisfaziam os dados experimentais. Assim, apareceram várias propostas das quais, trataremos a seguir, as mais conhecidas.

2.4.1. Estudo geral da isoterma de adsorção

Os cálculos da massa de acordo com a equação 2.111 apresentam valores corretos para baixas concentrações de equilíbrio, desde que não haja adsorção do solvente. A medida que foram exploradas faixas mais longas de concentração verificou-se que as isotermas resultantes não estavam de acordo com a hipótese gratuita de adsorção exclusiva do soluto. A utilização de soluções com concentrações crescentes de soluto, mostrou a existência de comportamentos de sistemas que não poderiam ser descritos em termos de equação de Freundlich ou Langmuir.

A isoterma para adsorção de soluções aquosas de ácido acético apresenta o aspecto mostrado na Figura 2(a), quando analisamos o sistema em toda faixa de frações molares, utilizando carvão como adsorvente. Existe um máximo e um mínimo na isoterma, ao invés de um patamar levemente ascendente ou não da equação de Langmuir. Nas soluções aquosas de álcool etílico mostram um comportamento ainda mais estranhável numa primeira análise. A Figura 2(b) (álcool etílico) evidencia a existência de um máximo e um trecho de adsorção negativa. Esses resultados parecem insólitos unicamente porque a adsorção de solutos não é entendida devidamente. Neste caso, é impossível o paralelo que se tenta estabelecer com a adsorção de gases puros. Na isoterma de adsorção de gases, tem na ordenada

a quantidade de massa ou volume adsorvido, porém na adsorção do soluto, o que se mede experimentalmente é a variação da concentração da solução, resultante do fenômeno de adsorção, cuja grandeza que figura na ordenada é $n_0 \Delta x / m$.

(a) adsorção ácido acético em carvão

(b) adsorção álcool etílico

Figura 2 - Isotermas de adsorção que apresentam máximos e mínimos.

Como será visto, mesmo que não exista a adsorção do solvente, o paralelo é totalmente desprovido de sentido, excetuando-se aos sistemas que limitam às pequenas concentrações.

O significado de isotermas do tipo indicado na Figura 2(b) pode ser entendido se considerarmos a possibilidade de adsorção do solvente. Na primeira parte da faixa de frações molares, um componente é adsorvido preferencialmente em relação ao outro. Isto significa que, no equilíbrio, ele está presente na camada adsorvida em maior proporção do que na fase maciça (ou volumétrica). Por outro lado, na faixa de frações molares igual a 1, existe adsorção negativa de outro componente considerado, indicando a adsorção preferencial do outro componente (o solvente). Para líquidos completamente miscíveis, a ordenada da isoterma deve ser zero em ambas as extremidades da faixa completa de frações molares ($x = 0$, $x = 1$), pois não é possível a variação da composição nesses dois pontos.

Tratando-se de líquidos completamente miscíveis as designações soluto e solvente não tem mais razão de ser, sendo preferível designar os componentes numericamente de 1 e 2.

Para constituir uma base formal para a teoria da adsorção dos componentes de uma solução é imprescindível o estabelecimento de dois conceitos:

a. adsorção preferencial ou seletiva

É obtida das próprias determinações experimentais das variações de composição da solução. É uma medida do empobrecimento ou diminuição da fase volumétrica (solução), em relação a um componente, decorrente do enriquecimento da fase superficial em relação ao mesmo componente, por unidade de área ou massa do adsorvente. Corresponde ao conceito de excesso superficial que figura no tratamento de Gibbs da Termodinâmica das superfícies (MOORE, 1962 p. 865).

b. adsorção absoluta ou solução de um componente individual

É a quantidade desse componente adsorvida por unidade de área ou massa de adsorvente. É portanto, uma "concentração superficial".

O primeiro conceito é utilizado em aplicações práticas. O segundo conduz, todavia, a um melhor entendimento do fenômeno de adsorção.

As isotermas experimentais correspondem à adsorção preferencial ou seletiva. Para evitar a ambiguidade, foi sugerida a denominação isoterma da variação da concentração. Apesar da precisão deste nome, o uso subsequente consagrou o emprego da denominação isoterma composta.

As isotermas que levam em conta a adsorção absoluta são denominadas isotermas individuais.

Para estabelecer a relação entre as adsorções segundo os dois conceitos, é necessário efetuar um balan-

ço de material. Quando a massa m de sólido é colocada em conta to com n_0 moles de solução, a fração molar do componente 1 de cresce de uma quantidade Δx . Essa alteração decorre da adsor - ção pelo sólido de n_1^j moles do componente 1 e n_2^j moles do com - ponente 2, por unidade de massa do adsorvente. No equilíbrio , permanecem na fase volumétrica (fase maciça ou solução) n_1 mo - les do componente 1 e n_2 moles do componente 2, resultando nu - ma fração molar x para o componente 1.

seja x_0 a fração molar do componente 1, no início da experiên - cia. Segue-se que:

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_1^j m + n_2^j m \dots\dots\dots (2.113)$$

$$x_0 = \frac{n_1 + n_1^j m}{n_0}, \quad x = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ e } 1 - x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \dots\dots\dots (2.114)$$

e

$$\Delta x = (x_0 - x) \dots\dots\dots (2.115)$$

substituindo, 2.114 em 2.115, resulta

$$\Delta x = \frac{n_2 n_1^j m - n_1 n_2^j m}{(n_1 + n_2) n_0} \dots\dots\dots (2.116)$$

ou rearranjando a equação 2.116, temos

$$\frac{n_0 \Delta x}{m} = n_1^j (1 - x) - x n_2^j \text{ ou } \frac{n_0 \Delta x}{m} = n_1^j x_1 - n_2^j x_2 \dots\dots\dots (2.117)$$

onde:

x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase volumétrica.

A isoterma composta é por vezes expressa em termos de $x_1^j - x_1$ onde x_1^j é a fração molar do componente 1 na fase superficial (camada adsorvida). Essa forma enfatiza a adsorção preferencial de um componente e pode ser facilmente relacionada equação anterior:

$$x_1^j - x_1 = \frac{n_1^j}{n_1^j + n_2^j} - x_1 = \frac{1}{n^j} \frac{n_o \Delta x}{m} \dots\dots\dots (2.118)$$

onde:

n^j é o número total de moles na camada adsorvida por unidade de massa do sólido.

Uma equação análoga a equação 2.118 pode ser obtida em termos de massas e frações de massa:

$$\frac{w_o \Delta C}{m} = w_1^j (1 - V) - w_2^j C \dots\dots\dots (2.119)$$

onde:

w_o é a massa inicial do líquido colocado em contato com uma massa m do adsorvente

C a fração da massa no equilíbrio

w_1^j e w_2^j massas dos dois componentes adsorvidos por unidade de massa do adsorvente

A equação 2.119 é especialmente útil quando a massa molecular de um componente não é conhecida.

É interessante, em determinados problemas, conhecer a correlação entre $n_o \Delta x / m$ e $w_o \Delta C / m$. Esta correlação é facilmente obtida expressando as frações molares em termos das frações de massas moleculares e colocando os números de moles adsorvidos em termos das massas adsorvidas e das massas moleculares. Obtêm-se:

$$\frac{n_o \Delta x}{m} = \frac{w_o \Delta C}{m} \left[\frac{1}{(1 - C)M_1 + CM_2} \right] \dots\dots\dots (2.120)$$

onde:

M_1 e M_2 são as massas moleculares dos componentes 1 e 2

O emprego das formas volumétricas de expressar a composição das soluções (g/l ou moles/l) não é recomendada a não ser para as soluções aquosas extremamente diluídas. Ainda neste caso, a conversão nas formas ponderais de expressão é bastante trabalhosa, enquanto não induza a imprecisões sensíveis dos resultados. Para soluções diluídas com solventes orgânicos, o emprego é menos satisfatório, pois a massa

molecular mais elevada de tais solventes, faz com que, para uma dada molaridade, se tenha fração molar do soluto muito maior do que a que se teria com soluções aquosas.

Partindo-se de formas postuladas para as isotermas individuais, é possível calcular as isotermas compostas resultantes. Ostwald e Izaguirre, conforme trabalho de KILPLING (1960), realizaram estas sínteses, onde são mostradas na Figura 3 seis exemplos de tais sínteses. A adsorção "negativa" só pode ocorrer se houver adsorção do solvente. Contudo, é bom frisar que a adsorção do solvente é condição necessária mas não suficiente para existência da adsorção "negativa".

Figura 3 - Isothermas de adsorção compostas e individuais
 Linhas cheias - Isotherma composta
 Linhas interrompidas - Isotherma individual
 A - soluto
 B - solvente

Por outro lado, podemos ver que pode existir um máximo na isoterma composta, mesmo quando inexiste adsorção de solvente ($n_2^j = 0$ para toda a faixa de frações molares). Nestas condições a equação 2.117 forma-se:

$$\frac{n_0 \Delta x}{m} = n_1^j (1 - x) \dots\dots\dots (2.121)$$

e o valor decrescente de $(1 - x)$ ocasiona um decrêscimo linear no valor de $n_0 \Delta x / m$ se n_1^j for constante, a partir de um dado valor da fração molar (por exemplo pela formação de uma monocamada completa).

Na prática, o principal interesse reside na operação inversa dessas sínteses. A experiência fornece isotermas compostas e o problema está em desdobrá-las em isotermas individuais.

Para a discussão dos resultados experimentais do presente trabalho é suficiente a consideração de sistemas em que a solução é obtida pela dissolução de um sólido (ou sal), apresentando, portanto baixos limites de solubilidade em termos de fração molar (ou meq).

2.4.2. Adsorção dos solutos obtidos pela dissolução de um sólido

No estudo abrangido pela designação acima, os aspectos mais importantes para o perfeito entendimento do fenômeno são:

- . o aspecto da isoterma,
- . o "grau" de adsorção do solvente,
- . o significado do patamar encontrado em muitos sistemas,
- . a possibilidade da existência de multicamadas,
- . a possibilidade de existência de adsorção química,
- . a adsorção de um segundo soluto presente na solução, e
- . a adsorção de solutos iônicos.

O aspecto mais frequente da isoterma composta para tais tipos de sistemas é o mostrado na Figura 4. A equação de Freundlich normalmente é aplicável a baixas concentrações do soluto. A equação de Langmuir, no estudo das adsorções dos líquidos completamente miscíveis é questionável, verificou-se ser sólida para adsorção de soluções contendo solutos sólidos. Não existe, todavia, uma justificação amplamente válida para a aplicabilidade da equação de Langmuir em tais sistemas. Um tratamento cinético foi proposto, cuja validade está assentada na inexistência da competição do soluto e do solvente pela superfície do adsorvente.

Figura 4 - Aspecto típico da isoterma de adsorção de soluções obtidas pela dissolução de solutos sólidos.

Evidentemente, $\bar{e}$ é desprovido de sentido para muitos sistemas.

FRANGISKOS *et alii* (1961) considerou que uma melhor adaptação aos dados experimentais seria conseguida por uma equação de três constantes e propôs:

$$x/m = K - (K - a)e^{BC} \dots \dots \dots (2.120)$$

sendo

K, a e B constantes

e base do logarítmo natural

A constante K fornece o valor da assíntota. Além disso, x/m pode ser diferente de zero na origem, desde que a seja diferente de zero, prevendo, portanto, o caso da coexistência de adsorção física e adsorção química. Em geral, uma tal equação deve ser melhor adaptável aos dados experimentais, do que uma equação com duas constantes.

Resta verificar, na proposta acima se é possível obter um significado para tal equação, já que para as equações de Freundliche e Langmuir não foi de todo atingido esse objetivo.

A adsorção do solvente pode ocorrer como mostra a equação 2.11.7. Se admitirmos que a fase adsorvida seja constituída por uma monocamada compacta, na qual simplesmente

te ocorre o desalojamento das espécies adsorvidas, uma pelas outras, n_1^j e n_2^j logo, poderemos relacionar:

$$\frac{n_1^j}{(n_1^j)_m} + \frac{n_2^j}{(n_2^j)_m} = 1 \dots\dots\dots (2.123)$$

onde:

$(n_1^j)_m$ e $(n_2^j)_m$ representam os números de moles dos componentes 1 e 2 necessários a formação de uma monocamada completa sobre a unidade de massa do adsorvente.

O valor de $(n_1^j)_m$ pode ser calculado a partir de uma orientação admitida para moléculas, com comprimentos de ligação e ângulos de ligação provenientes de outras determinações. Não há nenhuma maneira exata de estabelecer esta orientação e o grau de confiança de um arranjo postulado depende das evidências circunstanciais que o suportam. Frequentemente a adsorção do solvente não é considerada neste tipo de isotermas. Na Figura 5 é possível verificar que a isoterma composta é praticamente coincidente com a isoterma individual para adsorção de ácido láurico dissolvido em tetracloreto de carbono, apesar da considerável adsorção do solvente (KIPLING e WRIGHT, 1962). Isto decorre facilmente da equação 2.114, tendo em conta que até o limite de solubilidade, a fração molar do soluto é extremamente pequena, justificando que se escreva:

$$\frac{n_o \Delta x}{m} \approx n_1^j \dots\dots\dots (2.124)$$

cuja aproximação que deixa de ter sentido, quando a solubilidade do soluto no solvente é extremamente alta.

Figura 5 - Isotermas individuais e compostas para adsorção de soluções de ácido láurico em tetracloreto de carbono.

Linhas interrompidas - isotermas individuais

Linhas cheias - isotermas compostas

(KIPLING e WRIGHT, 1962)

2.4.3. Equação de Freundlich

Observou-se que os dados experimentais ajustavam-se a isoterma de Freundlich, expressa da seguinte forma:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_2 - C_f)}{m} V = \frac{V \Delta C}{m} = \alpha C_f^{1/n} \dots\dots\dots (2.125)$$

onde

m = massa do adsorvente (g ou l)

α e $1/n$ = constantes sendo $n > 1$

C_f = concentração final no equilíbrio

A equação acima não foi Freundlich o seu introdutor, conforme relatos de FERRERONI (1972), embora leve seu nome, Kster e Boedecker j utilizavam equaes da mesma forma.

A concentrao final (ou de equilbrio) foi utilizada por Freundlich substituindo por presso na adsoro de gases em slidos e a massa determinada gravimetricamente. Ao tempo de Freundlich no havia fundamento terico para aplicao da equao, quer para gases ou para solues, o que determinou certo atraso no conhecimento de ambos os tipos de adsoro. A equao mostrou ser adequada em faixas limitadas de presso ou concentrao.

A dedução da equação 2.125 pode ser feita mediante um tratamento semi-rigoroso combinando a expressão da energia livre de Helmholtz para a superfície, com a equação de adsorção de Gibbs. Este tratamento foi realizado por Henry.

Seja Γ_0 a energia livre superficial (por unidade de área) para superfície em contacto com o solvente puro e Γ_1 a energia livre da superfície coberta com uma monocamada completa do soluto. A fração da superfície coberta representamos por θ , logo a energia livre da superfície será:

$$\Gamma = \Gamma_0 (1 - \theta) + \Gamma_1 \theta = \Gamma_0 - (\Gamma_0 - \Gamma_1) \theta \dots\dots\dots (2.126)$$

A fração θ pode ser expressa em termos das quantidades adsorvidas, por unidade de massa do adsorvente, para cobertura parcial e para cobertura completa, portanto

$$\theta = \left(\frac{x}{m} \right) / \left(\frac{x}{m} \right)_m \dots\dots\dots (2.127)$$

onde:

$\left(\frac{x}{m} \right)_m$ é a quantidade adsorvida quando se forma a monocamada completa.

Substituindo a equação 2.127 em 2.126 temos:

$$\Gamma = \Gamma_0 - \frac{(\Gamma_0 - \Gamma_1)(x/m)}{(x/m)_m} \dots \dots \dots (2.128)$$

Para soluções diluídas, (x/m) pode ser igualado ao excesso superficial de Gibbs Γ , de tal modo que:

$$\frac{x}{m} = - \frac{C}{RT} \frac{d\Gamma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\Gamma_0 - \Gamma_1}{(x/m)_m} \frac{d(x/m)}{dC} \dots \dots \dots (2.129)$$

Integrando a equação 2.129, obtém-se:

$$\ln(x/m) = \frac{RT(x/m)_m}{\Gamma_0 - \Gamma_1} \ln C + \ln K \dots \dots \dots (2.130)$$

Como são constantes os termos:

$$\frac{RT(x/m)_m}{\Gamma_0 - \Gamma_1} = \frac{1}{n} \dots \dots \dots (2.131)$$

e substituindo a equação 2.131 na 2.130, chega-se na forma usual da equação de Freundlich.

2.4.4. Equação de Langmuir

As equações baseadas na teoria cinética, apresentavam maior faixa de aplicabilidade e serviam para ambos os tipos de adsorção.

Para a adsorção do soluto a equação de Langmuir tinha a forma:

$$\frac{x}{m} = \frac{V\Delta C}{m} = \frac{bC_f}{1 + aC_f} \dots\dots\dots (2.132)$$

onde:

a e b são constantes

C_f a concentração final da solução no equilíbrio

As isotermas de adsorção indicavam a massa adsorvida por unidade de massa, em função da concentração de equilíbrio. As formas ponderais de expressar a composição de soluções foram sempre preferidas em relação às formas volumétricas, o grau de adsorção era de preferência indicada por

$$n_0 \Delta x / m \dots\dots\dots (2.133)$$

onde:

n_0 = número inicial de moles da solução

Δx = variação da fração molar do soluto

ou

$$w_0 \Delta x / m \dots\dots\dots (2.134)$$

onde:

w_0 = massa inicial da solução

ΔC = variação da fração da massa do soluto

BORZANI *et alii* (1974) apresentou um modelo modificado, baseado na teoria cinética.

Para discussão do presente trabalho será adotada a forma da equação 2.132, pela facilidade de obtenção direta dos valores e também na forma linear, para obtenção da adsorção máxima através da equação.

A sua forma linear é a seguinte

$$C_f / (x/m) = 1/Kb + \frac{1}{b} C_f \dots\dots\dots (2.135)$$

onde:

C_f = concentração final da solução de equilíbrio

K = constante de afinidade entre adsorvente e adsorvato

b = adsorção máxima

2.4.5. Aplicações

Estudo da capacidade de troca do cádmio adsorvido em solo areno-argiloso e limoso, na forma de $CdCl_2$, com os cations Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^{+} todos na forma de cloretos, em

quatro concentrações de 24, 43, 84 e 170 $\mu\text{eq Cd/l}$, foram efetuados por LAGERWERFF e BROWER (1972). Nas suas pesquisas, é notória a competição de todos os cátions com o cádmio, que com o aumento de sua concentração decresce a adsorção do Cd^{2+} . Também é notado que no tratamento com o Na^+ , para alcalinização do solo, não há precipitação do Cd^{2+} , e sua competição é notada quando a concentração do Cd^{2+} é abaixo de 43 $\mu\text{eq Cd/l}$. É discutida baseada na teoria da ação das massas e valência-concentração, com a teoria de Gapon e de Eriksson. Entretanto a equação apresentada abaixo:

$$\text{Cd}/\text{Al} = K_1 (\sqrt{\text{Cd}_0}/^3\sqrt{\text{Al}_0}) \dots\dots\dots (2.136)$$

$$\text{Cd}/\text{Ca} = K_2 (\sqrt{\text{Cd}_0}/\sqrt{\text{Ca}_0}) \dots\dots\dots (2.137)$$

onde:

Ca , Al , Ca são na fase adsorvida

Cd_0 , Al_0 , Ca_0 são na fase da solução em equilíbrio

K_1 e K_2 constantes

não é satisfatória para os resultados obtidos no seu trabalho.

KUO e BAKER (1980) estudaram sorção de cádmio, zinco e cobre em solos áridos, fazendo a sorção individual de cada elemento e conjuntamente com os três elementos. Não foi notada grande diferença na sorção Cu em presença de outros

dois elementos Zn e Cd, assim como na sorção de Zn em presença de Cu e Cd. Na sorção de Cd com Cu e Zn a diferença se faz presente, havendo a sorção individual nítida em pH 4 a 5. Isto significa que há competição do Zn ou Cu com o Cd. Nota-se também que em pH maiores do que neutralidade, as características físicas e químicas dos solos influem na sorção. No trabalho também são discutidas as presenças de outros elementos inerentes ao solo como Al, Mn e Fe que saem junto na extração do Cu, Al e Cd, que por sinal em pH menor que 6, são grandes as quantidades extraídas em relação a pH maiores que 7. Quanto a influência da característica do solo, parece que a CTC é o que demonstra ter maior fator de correlação com a sorção.

SOON (1981) estudou o mecanismo de retenção e relaxação do cádmio em dois tipos de solos, argiloso e areno-argiloso tratados anaerobicamente com lamas de esgoto e fertilizados quimicamente com P em solução de equilíbrio contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e cádmio. O autor utilizou a equação Freundlich

$$x = KC^n \dots\dots\dots (2.133)$$

onde K e n são constantes e x e C são as concentrações adsorvidas e do equilíbrio, colocando os resultados obtidos em isotermas com as modificações introduzidas por BARRON (1979). O coeficiente K mostra ser um bom indicador na afinidade de sorção do cádmio. As isotermas mostram também que com o aumento do

Ca-lama decresce Fe-lama e a afinidade do Cd com o solo é comparável com NH_4NO_3 . O decréscimo de Al-lama é pouco perceptível na afinidade solo-cádmio.

As atividades dos ions Cd^{2+} foram calculadas termodinamicamente por Wagman *et alii* (1968) para as seguintes reações:

A influência do pH na sorção e desorção podem ser vistas com relatos de GARCIA-MIRAGAIA e PAGE (1978) que com o aumento do pH aumenta a adsorção de Ca. O efeito do pH podem ser proveniente das seguintes reações:

- . minerais de argila, oxidrilas e matéria orgânica possuem cargas superficiais dependentes de pH, que com aumento de pH a sua carga ficará mais negativa, isto aumenta a sua adsorção dos cátions metálicos.
- . a constante de estabilidade solo-matéria orgânica - complexos metálicos aumenta com o pH, cujo resultado é atribuído ao aumento da ionização do grupo funcional, especialmente - COOH com o aumento do pH (STEVENSON e ARDARANI 1972 p. 79).
- . a adsorção específica, isto é, adsorção em excesso da carga de superfície de metais pesados sobre superfície de oxidri -

las aumenta com o pH (FORBES *et alii* 1976). O processo exato do envolvimento do pH ainda não é conhecido, mas a hidrólise frequentemente é envolvido (JAMES *et alii* 1975).

O trabalho mostra que o pH tem o fator principal no controle da adsorção de Cd^{2+} nos diferentes tratamentos dos solos efetuado pelo pesquisador.

Os estudos realizados por HARTER (1979) na adsorção de cobre e chumbo pelos solos de horizontes Ap e B mostram que a adsorção está correlacionado com a soma das bases contidas nos solos, cuja relação está na ordem de 84 e 76% de Cu e Pb respectivamente. O pesquisador obteve estes dados, utilizando a equação de adsorção de Langmuir. Apresenta ainda uma equação empírica de adsorção:

$$\text{TB} = 6,99 + 1,46 \text{ pH} + 0,20 (\text{CTC}) \dots\dots\dots (2.139)$$

Evidentemente, cujos parâmetros correspondem aos solos por ele analisados, mas não podemos deixar registrado este fato também já observado pelo presente autor.

As diferenças das composições mineralógicas encontradas nos horizontes B, principalmente vermiculita, é razão das adsorções de Cu e Pb. Outro dado importante verificado, é a significativa interferência da hidrólise com a formação de

cuja formação acima de $\text{pH} = 5,7$ ocorrem em mais de 1%.

Ainda é considerada também, a formação de outros compostos como Pb-fosfato, complexos Pb-Cu que devem formar para precipitação ou retenção, que não coincidem com a conclusão de Santillian-Medrano e Jurinak (1975). O conteúdo de matéria orgânica parece não ter valor significativo na relação de adsorção.

LEVI-MINZI *et alii* (1976) estudou a adsorção do cádmio em solos com CTC variando de 16,2 a 32,5 meq/100 g solo, pH de 7,7 a 8,6, matéria orgânica de 0,5 a 7,8% e CaCO_3 de 0,5 a 25,7% coletados em Tuscany. Nota-se que o solo possui CTC alto em relação a maioria dos solos, principalmente a brasileira. O experimento foi objetivando pesquisar a correlação existente na variação da temperatura (5°C e 25°C) e CTC na constante de K da equação de adsorção Langmuir (constante de afinidade) e a adsorção máxima. Os resultados mostram que a temperatura mais alta há maior sítio de adsorção e aumenta a constante de afinidade. Mostra ainda que a adsorção máxima está diretamente relacionada com CTC e matéria orgânica, e a constante de afinidade em maior grau com matéria orgânica e menor CTC. O importante deste trabalho é sugerir que as tempera-

turas tem influência na adsorção do cádmio, provavelmente pela grande afinidade do complexo Cd-adsorvente com maior estabilidade a altas temperaturas.

O estudo da relação entre CTC e capacidade de retenção do Cd foram realizadas por NAVROT *et alii* (1978), tomando por base que a capacidade de retenção no movimento do Cd^{2+} através do solo seja igual a $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ de acordo com BITTEL e MILLER (1974), cuja relação seja igual a 1. Assim propõe a seguinte equação:

$$x_{\text{Cd}} = \frac{V \cdot N_{\text{Cd}}}{F \cdot \text{CTC} + V N_{\text{Cd}}} \dots\dots\dots (2.144)$$

ou

$$x_{\text{Cd}} = \frac{\text{Cd (meq/g)}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Cd (meq/g)}} \dots\dots\dots (2.145)$$

onde:

x_{Cd} é a fração iônica na solução de solo de Cd

V volume adicionado na solução (ml/g solo)

N_{Cd} concentração inicial de Cd (meq/ml)

CTC capacidade troca catiônica do solo (meq/g)

F fração trocável de (Ca + Mg)

Os resultados experimentais mostram extremamente precisos com x_{Cd} calculados. As conclusões, são de que as adsorções específicas devem prevalecer no mecanismo as interações eletrostáticas e troca iônica.

III - MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos

Os solos usados no presente trabalho foram Terra Roxa Estruturada (TE), Podzólico Vermelho Amarelo-orto (PV-orto) e Gleí Húmico (GH). As coletas de amostras de TE foi na área do Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da USP, no município de Piracicaba SP em solos cultivados e adubados anteriormente a coleta da amostra, e as amostras de PV-orto e GH foram da Região do Vale do Ribeira no município de Juquiã - SP de uma área nunca cultivada anteriormente. Todas as amostras foram retiradas do horizonte A.

As amostras de terra foram secadas a sombra e ao ar e após a secagem foram destorroadas com macete de madeira e passadas numa peneira de malha de 2mm.

As características físicas e químicas dos solos acham-se nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Análise granulométrica de solos Podzólico Vermelho Amarelo-orto, Glei Húmico e Terra Roxa Estruturada.

Solo	Areia	Silte	Argila
PV-orto	49,6	14,0	36,4
GH	39,6	17,0	43,4
TE	39,4	10,0	50,6

Tabela 2 - Características químicas das Terras Roxas Estruturada (TE), Podzólico Vermelho Amarelo-orto (PV-orto), Glei Húmico (GH).

	pH agua	Carbono PO ₄ ³⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	HO + Al ³⁺	Σ Bases	CTC efetiva	CTC ₇
mg/100 g										
Solos										
PV-orto	4,7	0,63	0,16	1,60	0,40	2,16	5,52	2,16	4,32	7,68
GH	4,4	0,42	0,11	0,68	0,60	1,92	3,52	1,39	3,31	4,91
TE	6,1	0,72	0,24	4,36	1,58	0,09	1,92	5,68	5,77	7,60

Nota: Análise efetuada no Laboratório de Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes - E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo - Piracicaba, SP.

3.2. Experimento de adsorção de metais pesados

Para os estudos da adsorção dos metais (M^{2+}), foi adotada a metodologia de JOHN (1972). Em frasco contendo 0,2 g de amostra de terra (foram colocados 10 ml de solução com 1; 5; 10; 50; 100; 250; 500 e 1000 ppm de Cd^{2+} , Cr^{2+} e Pb^{2+} respectivamente, com os seguintes sais: $CdCl_2$, $CrCl_2$ e $Pb(NO_3)_2$.

Estas amostras foram colocadas em agitação contínua por 16 horas a uma temperatura de $27^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$. Logo após a agitação foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada por espectrômetro mencionado no item 3.8.

A diferença da concentração da solução inicial e final de solução de equilíbrio sobrenadante considerou-se como adsorvido pela amostra de terra.

Os dados obtidos foram ajustados na equação de Langmuir na forma linear:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \dots\dots\dots (3.1)$$

onde:

C é a concentração da solução de equilíbrio, $\mu g/ml$;

x/m é a quantidade de M^{2+} adsorvida, $\mu g/g$ de terra;

b é adsorção máxima, $\mu g/g$ terra;

K é constante de afinidade entre o adsorvente e adsorvato, ml/mg.

A razão $C/(x/m)$ foi calculada para cada tratamento com os valores obtidos da concentração C de M^{2+} em ppm da solução em equilíbrio e x/m da quantidade de metais adsorvido pelo solo $\mu\text{g/g}$ de terra.

O coeficiente angular da reta foi calculado pelo método dos mínimos quadrados (MIRSHAWKA, 1984) programando-se o computador Prológica CP 500.

Para ajustar os dados de adsorção na equação de Freundlich, empregou-se o método do mínimo quadrado (MIRSHAWKA, 1984) programado-se o mesmo computador.

$$(x/m) = aC^n \dots\dots\dots (3.2)$$

onde:

x/m já definido

a e n constantes

C concentração da solução no equilíbrio ($\mu\text{g/ml}$)

3.3. Experimento de deslocamento de metais pesados

3.3.1. Coluna de ensaios

As colunas foram confeccionadas em tubo de plástico PVC de 5,08 cm de diâmetro interno por 40 cm de comprimento, tendo feito furos na lateral de 0,8 cm ao longo

da coluna e espaçados entre si de 5 cm. Estes furos executados de um lado somente, foram tapados com fita durex. Numa das extremidades foi colocada uma tampa de plástico PVC especialmente torneada com um bico para colocação de mangueira de borracha latex. A outra extremidade foi colocada uma gase de algodão de fins curativos medicinais para formar uma membrana porosa (Figura 6) para o recolhimento do efluxo.

A parede do tubo de PVC foi impregnada com cola "DUN DUN" a base de latex para aderência de amostras de terra formando uma fina camada aproximada de 0,2 cm. A finalidade da aplicação desta camada de terra é a fim de evitar um falso caminhamento ou percolação através de uma lâmina reta de líquido entre a parede de plástico liso e a coluna de terra enchida (Figura 6).

Figura 6 - Detalhe da coluna de solo construído em tubo de plástico PVC.

Os tubos de plástico foram enchidos com as amostras de terra com um volume contendo aproximadamente 1.000 g e efetuados em tres vezes. A primeira etapa se compôs enchendo com 1/2 do volume total e socando-se com a própria carga contra o fundo do tubo do lado da gase, de uma altura de 8 a 10 cm sobre uma placa de granito, sendo interrompido com 30 golpes. As duas etapas seguintes foram processadas da mesma forma, preenchido com 1/4 do volume total para cada etapa final. Nenhuma quantidade de terra foram adicionadas após as tres etapas, para não alterar a compactação devido o número de golpes pré-estabelecidos e os cálculos de volumes de poros com base na massa de terra da coluna.

3.3.2. Cálculo do volume de poros na coluna de terra

Para o cálculo do volume de poros (V_p) da coluna de terra, tomamos as seguintes suposições:

- . massa de terra uniforme ao longo da coluna
- . volume de água gasto (a) no preenchimento da coluna como sendo igual ao volume de poros ($V_a = V_p$).

Com as suposições acima, sabendo-se o volume de poros por unidade de massa (V_p^m) de um solo pode-se calcular qualquer volume de poros, desde que se conheça a sua massa. Portanto:

$$V_p = M_s V_p^m \text{ (cm}^3\text{)} \dots\dots\dots (3.3)$$

V_p^m = volume de poros por unidade de massa (cm³/g)

M_s = massa do solo (g)

V_p = volume de poros da coluna (cm³)

ρ_a = densidade aparente

Para determinação do V_p^m de cada tipo de solo mediu-se os volumes de água (V_a) para cada coluna de solo em três repetições, e dividiu-se com as suas respectivas massas. Os valores de V_p^m de cada tipo de solo encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Volumes de poros (V_p^m) por unidade de massa na coluna de solo e densidades aparentes calculadas.

Solo	V_p^m	ρ_a
	cm ³ /g	g/cm ³
PV-orto	0,3047	1,303
GH	0,4252	1,306
TE	0,2903	1,459

3.3.3. Estudo do deslocamento de cromo, chumbo e cádmio

3.3.3.1. Unidade do experimento

As unidades do experimento foram efetuadas em grupos de três colunas para cada tipo de solo, colocados verticalmente, visando em cada unidade de coluna a percolação de 5, 10 e 20 vezes o número total de poros através da coluna, utilizando água destilada com uma carga hidráulica de 15 cm ligados por tubos de borracha latex no topo da coluna por uma tampa torneada descrita no item 3.3.1.

O efluxo foi protegido da evaporação envolvendo-se por um saco de plástico fino o recipiente e a coluna. A tomada da medida do volume percolado foi o efluxo.

Para TE e PV-orto houve dois níveis de tratamento de pH, sendo um tratamento com o pH original de campo e outra com o pH corrigido com Ca(OH)_2 .

O esquema da ligação dessas colunas de solo acha-se na Figura 7.

Figura 7 - Esquema de montagem da coluna de solo.

3.3.3.2. Aplicação do pulso de metais M^{2+}

No topo de cada coluna de solos foram colocados 100 ml de solução de sal na concentração de 20 g/l nas unidades de tratamento. Os compostos dos sais utilizados foram os seguintes:

- . metal (M^{2+}) cromo: $CrCl_2$
- . metal (M^{2+}) chumbo: $Pb(NO_3)_2$
- . metal (M^{2+}) cádmio: $CdCl_2$

Após a infiltração da solução de sal de metal M^{2+} na coluna de solo, ligou-se imediatamente a água destilada, tendo uma carga hidráulica de 15 cm conforme Figura 3.2.2 e seu efluxo foi recolhido para medida do volume e pH da solução.

A designação M^{2+} indica os cátions metálicos dos sais utilizados, independentemente das formas encontradas, hidrolizados, hidratados, complexados ou outra forma, uma vez que a pesquisa ficou voltada a adsorção e translocação do elemento.

3.3.3.3. Identificação dos tratamentos na coluna de solo

Os critérios para identificação das colunas foram as seguintes:

O significado do esquema de numeração e alfabetos são os seguintes:

. o primeiro dígito

A numeração indicam os solos utilizados:

1 = PV-orto

2 = GH

3 = TE

. o segundo dígito

Grupo de duas letras são os símbolos dos metais M^{2+} aplicado:

Cr = metal M^{2+} cromo

Pb = metal M^{2+} chumbo

Cd = metal M^{2+} cádmio

. o terceiro dígito

Indica o volume de água aplicado na coluna de solo

5 = cinco vezes o número de volumes de poros

10 = dez vezes o número de volumes de poros

20 = vinte vezes o número de volumes de poros

. Índice

A presença do sub Índice "c" indica solos com correção de pH, cujos dados estão na Tabela 4.

Nas Tabelas de número 4 a 6 constam a identificação com os respectivos metais M^{2+} com os solos em estudo, seu pH e os volumes de poros.

Das Tabelas de número 7 a 12 encontram-se as características inerentes a cada coluna, com suas respectivas massas e seus volumes de água aplicado em cada tratamento.

Tabela 4 - Esquemas dos tratamentos de translocação dos metais M^{2+} em PV-orto.

Identificação dos Tratamentos	metal	pH	Nº de volumes de poros em estudo
1 Cr 5	Cr	4,7	5
1 Cr _c 5	Cr	6,5	5
1 Pb 5	Pb	4,7	5
1 Pb _c 5	Pb	6,5	5
1 Cd 5	Cd	4,7	5
1 Cd _c 5	Cd	6,5	5
1 Cr 10	Cr	4,7	10
1 Cr _c 10	Cr	6,5	10
1 Pb 10	Pb	4,7	10
1 Pb _c 10	Pb	6,5	10
1 Cd 10	Cd	4,7	10
1 Cd _c 10	Cd	6,5	10
1 Cr 20	Cr	4,7	20
1 Cr _c 20	Cr	6,5	20
1 Pb 20	Pb	4,7	20
1 Pb _c 20	Pb	6,5	20
1 Cd 20	Cd	4,7	20
1 Cd _c 20	Cd	6,5	20

Tabela 5 - Esquema dos tratamentos de translocação de metais M^{2+} em GH.

Identificação dos Tratamentos	metal	pH	Nº de volumes de poros em estudo
2 Cr 5	Cr	4,4	5
2 Pb 5	Pb	4,4	5
2 Cd 5	Cd	4,4	5
2 Cr 10	Cr	4,4	10
2 Pb 10	Pb	4,4	10
2 Cd 10	Cd	4,4	10
2 Cr 20	Cr	4,4	20
2 Pb 20	Pb	4,4	20
2 Cd 20	Cd	4,4	20

Tabela 6 - Esquema dos tratamentos de translocação de metais M^{2+} em TE.

Identificação dos Tratamentos	metal	pH	Nº de volumes de poros em estudo
3 Cr 5	Cr	6,1	5
3 Cr _c 5	Cr	7,2	5
3 Pb 5	Pb	6,1	5
3 Pb _c 5	Pb	7,2	5
3 Cd 5	Cd	6,1	5
3 Cd _c 5	Cd	7,2	5
3 Cr 10	Cr	6,1	10
3 Cr _c 10	Cr	7,2	10
3 Pb 10	Pb	6,1	10
3 Pb _c 10	Pb	7,2	10
3 Cd 10	Cd	6,1	10
3 Cd _c 10	Cd	7,2	10
3 Cr 20	Cr	6,1	20
3 Cr _c 20	Cr	7,2	20
3 Pb 20	Pb	6,1	20
3 Pb _c 20	Pb	7,2	20
3 Cd 20	Cd	6,1	20
3 Cd _c 20	Cd	7,2	20

Tabela 7 - Características da coluna de solo no tratamento com o metal cromo.

Tratamento	Massa de solo na coluna	V_p (1) cm ³	Efluxo (2) cm ³	$n V_p$ (3) cm ³	Diferença de volume calculado/efluxo %
1 Cr 5	809	246,5	1.248,0	1.232,0	+ 1,29
1 Cr 10	800	243,8	2.462,0	2.437,0	+ 1,02
1 Cr 20	841	256,3	5.151,0	5.125,0	+ 0,50
2 Cr 5	833	354,2	1.779,0	1.770,0	+ 0,50
2 Cr 10	854	363,1	3.709,0	3.631,2	+ 2,14
2 Cr 20	869	369,5	7.404,0	7.389,9	+ 0,34
3 Cr 5	861	249,9	1.260,0	1.249,0	+ 0,88
3 Cr 10	918	256,5	2.679,0	2.665,0	+ 0,52
3 Cr 20	831	255,8	5.238,0	5.115,0	+ 2,40

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3.

(2) $\pm 0,5$ cm³ de erro na medida do volume total(3) n = número volume de poros da coluna, $n V_p$ = volume total de água aplicada

Tabela 8 - Características da coluna de solo no tratamento com o metal cromo com correção de pH.

Tratamento	Massa de solo na coluna	$V_p(1)$ cm ³	Efluxo (2) cm ³	$n V_p(3)$ cm ³	Diferença de volume calculado/efluxo %
1 Cr _C 5	842	256,5	1.284,0	1.282,7	+ 0,15
1 Cr _C 10	848	258,4	2.532,0	2.583,8	- 2,01
1 Cr _C 20	815	248,3	4.967,0	4.966,6	0,00
2 Cr _C 5	913	265,0	1.330,0	1.325,2	+ 0,37
3 Cr _C 10	932	270,5	2.715,0	2.705,6	+ 0,36
3 Cr _C 20	927	269,1	5.383,0	5.382,1	+ 0,01

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3

(2) $\pm 0,5$ cm³ de erro na medida do volume total

(3) n = número volume de poros, $n V$ = volume total de água aplicada

Tabela 9 - Características da coluna de solo no tratamento com o metal chumbo.

Tratamento	Massa de solo na coluna		V_p (1) cm ³	Efluxo (2) cm ³		Diferença de volume calculado/efluxo	
	g			cm ³	cm ³	%	
1 Pb 5	822		250,4	1.307,0	1.252,3	+ 4,36	
1 Pb 10	845		257,4	2.580,0	2.574,7	+ 0,23	
1 Pb 20	838		255,3	5.128,0	5.106,8	+ 0,43	
2 Pb 5	837		355,8	1.781,0	1.779,4	+ 0,11	
2 Pb 10	802		341,0	3.765,0	3.410,1	+ 10,41	
2 Pb 20	859		365,2	7.347,0	7.304,9	+ 0,57	
3 Pb 5	908		263,5	1.353,0	1.317,9	+ 2,73	
3 Pb 10	866		251,4	2.524,0	2.514,0	+ 0,39	
3 Pb 20	922		267,6	5.392,0	5.353,2	+ 0,72	

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3

(2) $\pm 0,5$ cm³ de erro na medida de volume total(3) n = número volume de poros, n V_p = volume total de água aplicada

Tabela 10 - Característica da coluna de solo no tratamento com o metal chumbo com correção de pH.

Tratamento	Massa de solo na coluna	V_p (1) cm ³	Efluxo (2) cm ³	$n V_p$ (3) cm ³	Diferença de volume calculado/efluxo %
1 Pb _c 5	876	266,9	1.336,0	1.334,6	+ 0,01
1 Pb _c 10	874	266,3	2.663,0	2.663,0	+ 0,05
1 Pb _c 20	817	248,9	4.979,0	4.978,8	+ 0,01
3 Pb _c 5	936	271,7	1.365,0	1.358,6	+ 0,01
3 Pb _c 10	871	252,8	2.529,0	2.528,5	+ 0,01
3 Pb _c 20	919	266,8	5.336,0	5.336,3	+ 0,00

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3

(2) $\pm 0,5$ cm³ de erro na medida do volume total

(3) n = número volume de poros, $n V_p$ = volume total de água aplicada

Tabela 11 - Características da coluna de solo no tratamento com o metal cádmio.

Tratamento	Massa de solo na coluna	V_p (1) cm ³	Efluxo (2) cm ³	$n V_p$ (3) cm ³	Diferença de volume calculado/efluxo %
1 Cd 5	832	253,5	1.270,0	1.267,5	+ 0,27
1 Cd 10	842	256,5	2.554,0	2.565,5	- 0,42
1 Cd 20	833	253,8	5.136,0	5.076,2	+ 1,18
2 Cd 5	850	361,4	1.814,0	1.807,0	+ 0,38
2 Cd 10	868	369,0	3.687,0	3.690,0	- 0,08
2 Cd 20	876	372,4	7.450,0	7.449,4	+ 0,01
3 Cd 5	931	270,7	1.374,0	1.352,5	+ 1,62
3 Cd 10	932	270,8	2.719,0	2.708,5	+ 0,40
3 Cd 20	922	267,6	5.359,0	5.353,2	+ 0,11

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3

(2) Margem de erro na medida do volume de água $\pm 0,5$ cm³(3) n = número volume de poros, $n V_p$ = volume total de água aplicada

Tabela 12 - Característica da coluna de solo PV-orto e TE no tratamento com o metal cromo com correção de pH.

Tratamento	Massa de solo na coluna	V_p (1) cm ³	Efluxo (2) cm ³	n V_p (3) cm ³	Diferença de volume calculado/efluxo %
1 Cd _c 5	880	268,1	1.342,0	1.340,7	+ 0,14
1 Cd _c 10	874	266,3	2.565,0	2.663,0	- 3,68
1 Cd _c 20	865	263,5	5.404,0	5.271,1	+ 2,52
3 Cd _c 5	884	256,6	1.283,0	1.283,1	0,00
3 Cd _c 10	865	251,1	2.566,0	2.511,0	+ 2,19
3 Cd _c 20	934	271,1	5.426,0	5.422,8	+ 0,07

(1) Valores calculados com os dados da Tabela 3

(2) $\pm 0,5$ cm no erro de medida do volume total

(3) n = número volume de poros, n V_p = volume total de água aplicada

3.4. Determinação dos metais pesados M^{2+} na coluna de solo

Após completado a percolação do volume de água pré-estabelecido, retirou-se imediatamente as amostras de terra úmidas da coluna de solo pelos orifícios descrito no item 3.3.1, na quantidade aproximada de 15 g.

Foram pesados 10 g da amostra secas ao ar livre e a sombra para análise de Cd^{2+} e Pb^{2+} , tendo adaptado a metodologia de Lagerwerf (1971), colocando-se 20 ml de HCl 1N para extração e agitando-se continuamente por uma hora e 24 horas de repouso. A solução foi filtrada e lavada até completar o volume de 100 ml. Para análise do Cr^{2+} foi utilizado a metodologia de HESSE (1971).

As análises das concentrações dos metais M^{2+} dos extratos foram efetuados no espectrômetro de emissão atômica induzida por Plasma, conjugado ao computador "Plasma ATOM - COMP" modelo 975, unidade pertencente a CENA - Centro de Energia Nuclear da Agricultura da Universidade de São Paulo - SP.

3.5. Medida da velocidade do soluto na coluna de solo

A velocidade média da água pode ser obtida em termos de densidade de fluxo (v , cm/s) conforme comentado no item 2.3.

Assim, a equação 2.90 e 2.91 do item 2.3 é a velocidade real nos poros na secção transversal. É fácil de verificar, que devido as variações de forma, direção e largura dos poros que a velocidade atual da água nos solos é altamente variável de ponto para ponto e não se pode falar em uma única velocidade do líquido, na melhor das hipóteses, em velocidade real média.

Para uma aproximação, introduz-se um fator de correção δ (REICHARDT, 1978 p. 167) fator de tortuosidade de um meio poroso, pela seguinte relação:

$$\delta = \left(\frac{L}{L_0} \right)^2 \dots\dots\dots (3.4)$$

onde:

L = caminho em linha reta

L_0 = caminho efetivamente percorrido por uma molécula de água

Neste trabalho não foi levado em conta este parâmetro da equação 3.2 embora v seja diferente de q , uma vez que este estudo está voltado a adsorção, retenção e deslocamento e suas velocidades relativas entre os solos. Também não foram levados em conta os fluxos de difusão da equação 2.94 e 2.98, por ser desprezível em face ao fluxo de massa.

Desta forma, as velocidades médias da água foram tiradas baseando-se na equação 2.90, no sentido

unidirecional, isto é, na vertical e portanto, reescrevendo a equação temos:

$$q = - K_{(\theta)} \frac{\partial \xi}{\partial z} + 1 \dots\dots\dots (3.5)$$

onde:

ξ é potencial matricial da água

z a coordenada vertical

$K_{(\theta)}$ condutividade hidráulica em função da unidade θ ,

como a coluna de solo em estudo está saturado, logo

$$\frac{\partial \xi}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots (3.6)$$

portanto, a equação 3.5, na condição do solo saturado é:

$$q_0 = - K_0 \dots\dots\dots (3.7)$$

onde:

q_0 = fluxo de água saturado no solo

K_0 = condutividade hidráulica em solo saturado

Desse modo, foram feitas medidas simples, tomando-se a média de 3 repetições, fazendo-se as leituras diretas de infiltração nas colunas de solos (NASCIMENTO, 1978).

A velocidade do soluto foram consideradas iguais a velocidade da água, uma vez que o fluxo de massa é predominante a difusão, e as adsorções havidas são discutidas sem levar em considerações as equações 2.89 a 2.99 devida a condições de contorno do experimento conduzido apresentar sem solução matemática ou resolução extremamente difícil.

3.6. Cálculo da quantidade de metais M^{2+} retidos na coluna de solo

a. Cálculo teórico

As concentrações de metais M^{2+} encontradas nas colunas de solo nos diferentes desníveis, foram ajustadas as curvas pelo método do mínimo quadrado no computador Prologica CP500 e as seguintes curvas foram possíveis de resolução:

$$C = a + bx \dots\dots\dots (3.8)$$

$$C = a \cdot e^{bx} \dots\dots\dots (3.9)$$

$$C = 1/(a + bx) \dots\dots\dots (3.10)$$

onde:

C é a concentração de metal M^{2+} ($\mu\text{g/g}$ solo)

a e b são constantes

x a profundidade da coluna (cm)

A integração das diferenciais das equações 3.8, 3.9 e 3.10 darão as respectivas áreas S (DACORSO NETTO P. 197 1.966) e introduzindo um parâmetro nestas equações de tal sorte que forneça somente a massa, é possível o cálculo matemático no todo ou em parte da coluna.

Portanto, a integral

$$S = \int_0^x C dx$$

onde:

$$C = g M^{2+} / g \text{ solo}$$

$$x = \text{cm}$$

logo, se multiplicarmos por um fator K (g solo/cm) teremos:

$$M_R = SK (g M^{2+}) \dots \dots \dots (3.11)$$

onde:

$$M_R = M^{2+} \text{ retido}$$

K = constante dimensional para cada tipo de solo

Para o cálculo de K pode-se introduzir os seguintes fatores dimensionais:

$$K = \rho_{\text{solo}} V_{\mu} \dots\dots\dots (3.12)$$

onde:

ρ_{solo} = densidade aparente do solo (g/cm³)

V_{μ} = volume do solo por unidade de comprimento (cm³/cm)

Logo:

$$K_{PV} = 26,396 \text{ g solo/cm para PV-orto} \dots\dots\dots (3.13)$$

$$K_{GH} = 26,457 \text{ g solo/cm para GH} \dots\dots\dots (3.14)$$

$$K_{TE} = 29.556 \text{ g solo/cm para TE} \dots\dots\dots (3.15)$$

Para o cálculo dos metais retidos M_R substitue-se na equação 3.11 as equações 3.8 a 3.10, logo

para:

$$(3.8) \quad M_R = K \int_0^L S dx = K \left[ax + \frac{b}{2} x^2 \right]_0^L \dots\dots\dots (3.16)$$

$$(3.9) \quad M_R = K \int_0^L S dx = K \left[\frac{1}{b} \frac{a^{bx}}{\ln a} \right]_0^L \dots\dots\dots (3.17)$$

$$(3.10) \quad M_R = K \int_0^L S dx = K \left[\frac{a}{b} e^{bx} \right]_0^L \dots\dots\dots (3.18)$$

As equações 3.17 e 3.18 são rejeitadas uma vez que os parâmetros a e b são negativos conforme Tabela 13 a 18.

Para o cálculo, deve-se substituir na equação 3.16 o valor de K da equação 3.13 a 3.15 com os seus respectivos solo e parâmetros da equação tabulados em 13 a 18.

Matematicamente, somente a equação 3.8 apresenta resultados reais, e as demais foram rejeitadas por apresentarem resultados discrepantes com a real.

b. Cálculo pelo volume médio

Outro cálculo aproximado, é obtendo-se um volume ΔV a cada incremento na altura Δx da coluna, de tal forma que $\Delta x = 5$ cm e seja o valor correspondente do local da retirada da amostra. Logo, tendo-se o volume ΔV e conhecendo a sua densidade (Tabela 3) temos a massa contida neste volume ΔV . Com os resultados da concentração do metal M^{2+} obtidos através das análises químicas nos diferentes desníveis Δx , facilmente obtêm-se as massas retidas de metal M^{2+} ou seu sal correspondente na coluna.

Tabela 13 - Ajustes de curvas obtidas no computador CP500 Pro-lógica com os dados da análise de terra da coluna de PV-orto, GH e TE do metal cromo.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Cr 5	$y = a + bx$	0,94	665,96	- 22,29
	$y = ae^{bx}$	0,96	830,07	- 0,08
	$y = 1/(a + bx)$	0,83	$6,46 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$
1 Cr 10	$y = a + bx$	0,73	494,43	- 12,54
	$y = ae^{bx}$	0,76	566,52	- 0,05
	$y = 1/(a + bx)$	0,83	$6,46 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$
1 Cr 20	$y = a + bx$	0,39	399,91	- 7,92
	$y = ae^{bx}$	0,32	403,61	- 0,03
	$y = 1/(a + bx)$	0,27	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$
2 Cr 5	$y = a + bx$	0,89	704,14	- 21,54
	$y = ae^{bx}$	0,91	882,08	- 0,07
	$y = 1/(a + bx)$	0,78	$- 4,11 \times 10^{-4}$	$3,27 \times 10^{-4}$
2 Cr 10	$y = a + bx$	0,94	801,0	- 29,17
	$y = ae^{bx}$	0,94	1.122,97	- 0,11
	$y = 1/(a + bx)$	0,83	$- 2,84 \times 10^{-3}$	$7,47 \times 10^{-4}$
2 Cr 20	$y = a + bx$	0,76	1.006,79	- 30,10
	$y = ae^{bx}$	0,81	1.308,27	- 0,08
	$y = 1/(a + bx)$	0,77	$- 4,86 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-4}$
3 Cr 5	$y = a + bx$	0,59	504,89	- 17,93
	$y = ae^{bx}$	0,50	407,64	- 0,07
	$y = 1/a + bx$	0,23	$3,77 \times 10^{-3}$	$3,99 \times 10^{-4}$
3 Cr 10	$y = a + bx$	0,38	238,53	- 6,35
	$y = ae^{bx}$	0,31	205,34	- 0,04
	$y = 1/(a + bx)$	0,22	$6,05 \times 10^{-3}$	$4,06 \times 10^{-4}$
3 Cr 20	$y = a + bx$	0,73	509,5	- 19,16
	$y = ae^{bx}$	0,73	552,45	- 0,10
	$y = 1/(a + bx)$	0,63	$- 4,03 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$

Tabela 14 - Ajuste de curvas obtidas no computador CP500 Prologica com os dados da análise de terra da coluna de PV-orto e TE com metal M^{2+} cromo com pH corrigido.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Cr _c 5	$y = a + bx$	0,74	535,86	-20,57
	$y = ae^{bx}$	0,80	520,07	- 0,09
	$y = 1/(a + bx)$	0,68	$1,85 \times 10^{-3}$	$6,53 \times 10^{-4}$
1 Cr _c 10	$y = a + bx$	0,73	540,29	-20,97
	$y = ae^{bx}$	0,88	551,48	- 0,09
	$y = 1/(a + bx)$	0,84	$4,03 \times 10^{-4}$	$7,43 \times 10^{-4}$
1 Cr _c 20	$y = a + bx$	0,63	475,78	-18,61
	$y = ae^{bx}$	0,83	444,46	- 0,09
	$y = 1/(a + bx)$	0,71	$1,15 \times 10^{-3}$	$8,05 \times 10^{-4}$
3 Cr _c 5	$y = a + bx$	0,57	505,82	-21,46
	$y = ae^{bx}$	0,71	360,01	- 0,12
	$y = 1/(a + bx)$	0,58	$5,08 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$
3 Cr _c 10	$y = a + bx$	0,66	377,64	-14,59
	$y = ae^{bx}$	0,78	399,54	- 0,10
	$y = 1/(a + bx)$	0,53	$- 6,25 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-3}$
3 Cr _c 20	$y = a + bx$	0,78	343,5	-13,67
	$y = ae^{bx}$	0,76	352,54	- 0,12
	$y = 1/(a + bx)$	0,58	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$

Tabela 15 - Ajuste de curvas obtidas no computador CP500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto, GH e TE com o metal M^{2+} chumbo.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Pb 5	$y = a + bx$	0,96	297,32	- 7,76
	$y = ae^{bx}$	0,89	341,33	- 0,05
	$y = 1/(a + bx)$	0,70	$1,27 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-4}$
1 Pb 10	$y = a + bx$	0,86	363,61	-13,21
	$y = ae^{bx}$	0,94	513,36	- 0,11
	$y = 1/(a + bx)$	0,67	$- 9,74 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$
1 Pb 20	$y = a + bx$	0,83	179,80	- 6,19
	$y = ae^{bx}$	0,81	198,26	- 0,08
	$y = 1/(a + bx)$	0,51	$8,28 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-3}$
2 Pb 5	$y = a + bx$	0,97	303,76	- 7,25
	$y = ae^{bx}$	0,99	323,24	- 0,39
	$y = 1/(a + bx)$	0,95	$2,57 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-4}$
2 Pb 10	$y = a + bx$	0,90	331,17	- 6,79
	$y = ae^{bx}$	0,91	346,27	0,03
	$y = 1/(a + bx)$	0,91	$2,62 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-4}$
2 Pb 20	$y = a + bx$	0,92	253,23	- 9,24
	$y = ae^{bx}$	0,77	534,02	- 0,17
	$y = 1/(a + bx)$	0,47	- 0,08	$0,01 \times 10^{-4}$
3 Pb 5	$y = a + bx$	0,44	213,03	- 9,59
	$y = ae^{bx}$	0,85	153,36	- 0,21
	$y = 1/(a + bx)$	0,68	0,20	0,06
3 Pb 10	$y = a + bx$	0,45	217,64	- 9,66
	$y = ae^{bx}$	0,83	164,52	- 0,20
	$y = 1/(a + bx)$	0,82	- 0,19	0,04
3 Pb 20	$y = a + bx$	0,44	218,82	- 9,88
	$y = ae^{bx}$	0,80	127,76	- 0,21
	$y = 1/(a + bx)$	0,79	- 0,09	0,06

Tabela 16 - Ajuste de curvas obtidas no computador CP500 Prológica com os dados da análise de terra na coluna de PV-orto e TE com o metal M^{2+} chumbo com o pH corrigido.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Pb _C 5	$y = a + bx$	0,77	217,68	- 9,24
	$y = ae^{bx}$	0,90	359,19	- 0,23
	$y = 1/(a + bx)$	0,70	- 0,17	0,04
1 Pb _C 10	$y = a + bx$	0,76	217,69	- 9,27
	$y = ae^{bx}$	0,84	282,72	- 0,22
	$y = 1/(a + bx)$	0,77	- 0,11	- 0,04
1 Pb _C 20	$y = a + bx$	0,75	215,55	- 9,10
	$y = ae^{bx}$	0,62	187,53	- 0,18
	$y = 1/(a + bx)$	0,26	0,07	0,02
3 Pb _C 5	$y = a + bx$	0,47	171,67	- 7,56
	$y = ae^{bx}$	0,83	149,08	- 0,18
	$y = 1/(a + bx)$	0,60	- 0,10	0,03
3 Pb _C 10	$y = a + bx$	0,50	244,57	-10,93
	$y = ae^{bx}$	0,86	204,41	- 0,21
	$y = 1/(a + bx)$	0,85	- 0,12	0,04
3 Pb _C 20	$y = a + bx$	0,42	218,16	- 9,92
	$y = ae^{bx}$	0,56	56,66	- 0,15
	$y = 1/(a + bx)$	0,32	0,18	0,02

Tabela 17 - Ajuste de curvas obtidas no computador CP500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto, GH e TE com metal M^{2+} cádmio.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Cd 5	$y = a + bx$	0,74	127,94	- 3,64
	$y = ae^{bx}$	0,81	128,24	- 0,05
	$y = 1/(a + bx)$	0,77	$7,25 \times 10^{-3}$	$7,02 \times 10^{-4}$
1 Cd 10	$y = a + bx$	0,81	115,37	- 2,97
	$y = ae^{bx}$	0,81	120,69	- 0,04
	$y = 1/(a + bx)$	0,75	$7,37 \times 10^{-3}$	$6,87 \times 10^{-4}$
1 Cd 20	$y = a + bx$	0,79	106,92	- 1,37
	$y = ae^{bx}$	0,79	108,35	- 0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,77	$9,04 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-4}$
2 Cd 5	$y = a + bx$	0,61	58,09	- 0,70
	$y = ae^{bx}$	0,56	57,67	- 0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,50	0,02	$2,81 \times 10^{-4}$
2 Cd 10	$y = a + bx$	0,81	80,20	- 1,07
	$y = ae^{bx}$	0,79	81,30	- 0,01
	$y = 1/(a + bx)$	0,76	0,01	$2,78 \times 10^{-4}$
2 Cd 20	$y = a + bx$	0,78	61,00	- 0,60
	$y = ae^{bx}$	0,80	61,29	- 0,01
	$y = 1/(a + bx)$	0,80	0,02	$2,24 \times 10^{-4}$
3 Cd 5	$y = a + bx$	0,67	123,48	- 1,82
	$y = ae^{bx}$	0,69	122,06	0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,69	$8,28 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-4}$
3 Cd 10	$y = a + bx$	0,42	115,48	- 1,75
	$y = ae^{bx}$	0,44	109,70	- 0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,45	$9,58 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-4}$
3 Cd 20	$y = a + bx$	0,86	143,04	- 3,63
	$y = ae^{bx}$	0,86	153,92	- 0,04
	$y = 1/(a + bx)$	0,80	$4,89 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^{-4}$

Tabela 18 - Ajuste de curvas obtidas no computador CP500 Prológica com os dados das análises de terra na coluna de PV-orto e TE com metal M^{2+} cádmio com pH corrigido.

Tratamento	Equação Ajustada	Coeficiente Correlação	Constante	
			a	b
1 Cd _C 5	$y = a + bx$	0,91	51,35	- 0,73
	$y = ae^{bx}$	0,92	52,08	- 0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,91	0,02	$4,57 \times 10^{-4}$
1 Cd _C 10	$y = a + bx$	0,98	53,53	- 0,78
	$y = ae^{bx}$	0,98	54,60	- 0,02
	$y = 1/(a + bx)$	0,96	0,02	$4,70 \times 10^{-4}$
1 Cd _C 20	$y = a + bx$	0,81	49,65	0,55
	$y = ae^{bx}$	0,84	49,85	0,01
	$y = 1/(a + bx)$	0,86	0,02	$3,18 \times 10^{-4}$
3 Cd _C 5	$y = a + bx$	0,92	167,03	- 5,19
	$y = ae^{bx}$	0,93	203,43	- 0,07
	$y = 1/(a + bx)$	0,81	$- 8,29 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-3}$
3 Cd _C 10	$y = a + bx$	0,83	172,47	- 3,97
	$y = ae^{bx}$	0,82	179,55	- 0,04
	$y = 1/(a + bx)$	0,76	$4,93 \times 10^{-3}$	$3,62 \times 10^{-4}$
3 Cd _C 20	$y = a + bx$	0,97	215,27	- 7,54
	$y = ae^{bx}$	0,75	457,02	- 0,15
	$y = 1/(a + bx)$	0,40	- 0,16	- 0,02

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorção de metais pesados

Nas Tabelas 19 a 21 encontram-se os valores calculados a partir dos dados das análises químicas das soluições em equilíbrio. As Tabelas 22 e 25 foi calculado ajustando-se a curva pelo método do mínimo quadrado (MIRSHAWKA, 1984, p. 500) e obtidos as constantes para equação de Freundlich e de Langmuir.

Os resultados encontrados na prova em branco de M^{2+} podem ser considerados como existentes em "in natura" nos solos (LEVI-MINZI *et alii* 1976, WAKETA e SCHIMITT, 1970) ou para baixas concentrações a sensibilidade do espectrômetro deixa de ter valores significativos. A análise das Tabe-

las 19 a 21 mostra que até os 10 ppm os valores são praticamente iguais na solução de equilíbrio aos da prova em branco. Se considerarmos sendo igual a zero a prova em branco, logo a concentração final de equilíbrio não existem M^{2+} até os 10 ppm de concentração, portanto, estando totalmente adsorvidos. Por outro lado este resultado dificulta os cálculos de regressão matemática da Tabela 22 e 25, não espelhando a real situação experimental. Os demais valores, são pertinentes as particularidades de cada elemento químico e os tipos de solos dos quais passaremos a discutir.

Tabela 19 - Valores de C e x/m da adsorção de cromo nos solos PV-orto, GH e TE.

Solo	unidade	Soluções de tratamento (ppm)							
		Branco	1	5	10	50	100	250	1000
PV-orto	C	0,30	0,30	0,30	0,30	36,15	78,30	217,98	852,76
	x/m	-	35,00	235,00	485,00	692,50	1.085,00	1.601,00	7.362,50
GH	C	0,25	0,25	0,25	0,25	43,64	70,74	234,65	914,65
	x/m	-	37,50	237,50	487,50	318,00	1.463,00	767,50	4.267,50
TE	C	0,38	0,44	0,44	0,38	35,17	84,62	217,06	914,65
	x/m	-	28,00	228,00	481,00	741,50	769,00	1.647,00	5.485,50
									4.267,50

Tabela 20 - Valores de C e x/m da adsorção de chumbo nos solos PV-orto, GH e TE.

Solo	unidade	Soluções de tratamento (ppm)								
		Branco	1	5	10	50	100	250	500	1000
PV-orto	C µg/ml	0,10	0,10	0,10	0,10	9,50	31,87	221,50	399,50	847,41
	x/m µg/g	-	45,00	245,00	495,00	2.025,00	3.406,50	1.425,00	5.025,00	7.629,50
GH	C µg/ml	0,10	0,10	0,10	0,10	16,03	63,33	235,30	440,60	851,80
	x/m µg/g	-	45,00	245,00	495,00	1.698,50	1.833,50	735,00	2.970,00	7.410,00
TE	C µg/ml	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	23,97	194,90	393,12	871,00
	x/m µg/g	-	45,00	245,00	495,00	2.495,00	3.801,50	2.755,00	5.344,00	6.450,00

Tabela 21 - Valores de C e x/m da adsorção de cádmio em PV-orto, GH e TE.

Solo	unidade	Solucões de tratamento (ppm)								
		Branco	1	5	10	50	100	250	500	1000
PV-orto	C	0,03	0,07	0,78	1,80	28,41	76,32	213,50	447,20	914,60
	x/m	-	46,50	211,00	410,00	1.079,50	1.184,00	1.825,00	2.640,00	4.270,00
GH	C	0,08	0,10	0,14	2,79	24,76	86,30	236,10	465,30	923,60
	x/m	-	45,00	193,00	360,50	1.262,00	685,00	695,00	1.735,00	3.824,00
TE	C	0,05	0,05	0,30	0,60	15,37	62,50	202,00	432,80	966,20
	x/m	-	47,50	237,50	470,00	1.731,50	1.875,00	2.400,00	3.360,00	1.690,00

Tabela 22 - Coeficientes da equação de Freundlich, obtidas a partir das soluções no equilíbrio.

Solo	Metal M ²⁺	Coeficientes de correlação		Constante	
		r ₁	r ₂	a	n
PV-orto	Cromo	0,755	0,791	235,656	0,405
	Chumbo	0,769	0,946	482,791	0,386
	Cadmio	0,973	0,940	209,805	0,433
GH	Cromo	0,695	0,828	241,536	0,355
	Chumbo	0,705	0,853	394,379	0,336
	Cadmio	0,828	0,880	211,176	0,352
TE	Cromo	0,726	0,791	197,693	0,436
	Chumbo	0,593	0,853	751,252	0,324
	Cadmio	0,846	0,835	330,419	0,363

r₁ com todos os níveis de concentração na solução de equilíbrio
r₂ descartados os níveis de concentração repetidos na solução de equilíbrio

4.1.1. Adsorção seletiva por solos

As características químicas dos solos influem na adsorção, independentemente dos cations M^{2+} . Isto é facilmente visualizado nas Figuras 8 a 10 e 14 a 16 com a isoterma de adsorção como também na Figura 11 a 13 e 17 a 19 com a equação de Freundlich.

As adsorções estão na seguinte ordem:

TE > PV-orto > GH

A análise granulométrica apresenta diferenças entre os três tipos de solos. A TE apresenta um teor de argila bem superior, seguida pelo G H. Todavia, os resultados mostram que não são estes os fatores que diferenciam ou determinam a adsorção seletiva do solo, uma vez que não é essa ordem encontrada.

A constituição minerológica e química do solo devem influir com maior preponderância pois a vista da Tabela 1, indicam-nos a ordem de CTC efetiva ser semelhante na seletividade da adsorção pelo solo. Desta forma, a seguir analisaremos sob este ponto de vista físico-químico.

Figura 8 - Isoterma de adsorção de cromo, chumbo, cádmio em PV-orto.

Figura 9 - Isotherma de adsorção de cromo, chumbo e cádmio em GH.

Figura 10 - Isotherma de adsorção de cromo, chumbo e cádmio em TE.

Figura 11 - Isotherma de adsorção dos metais M^{2+} de acordo com a Equação de Freundlich em PV-orto.

Figura 12 - Isotherma de adsorção dos metais M^{2+} de acordo com a Equação de Freundlich em GH.

Figura 13 - Isotherma de adsorção de metal M^{2+} de acordo com a Equação Freundlich em TE.

Figura 14 - Isoterma de adsorção de cromo em PV-orto, GH e TE.

Figura 15 - Isotherma de adsorção de chumbo em PV-orto, GH e TE.

Figura 16- Isotherma de adsorção de cãdmio em PV-orto, GH e TE.

Figura 17 - Isotherma de adsorção de cromo de acordo com a Equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE.

Figura 18 - Isoterma de adsorção de chumbo de acordo com a Equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE.

Figura 19 - Isoterma de adsorção de cádmio em PV-orto, GH e TE.
Equação de Freundlich em PV-orto, GH e TE.

4.1.2. Adsorção seletiva por metal M^{2+}

Os resultados encontrados na análise química da solução no equilíbrio no experimento de adsorção (Tabela 19 a 21) mostram que a capacidade adsortiva dos metais M^{2+} são independentes dos tipos de solos. Estas ordens de grandezas podem ser visualizadas nos gráficos da Figura 8 a 10 e 14 a 16 da isoterma de adsorção e Figura 11 a 13 e 17 a 19 da equação de Freundlich, das quais estão na seguinte ordem:

a. mg/100 g terra : Pb > Cd > Cr

b. meq/100 g terra: Cr > Cd > Pb

A razão da inversão da ordem de adsorção no item b deve ser a concentração, pois acham-se na seguinte proporção aproximada:

$$Cr : Cd : Pb \approx 4 : 2 : 1$$

Isto é irretorquível, uma vez nas mesmas concentrações (ppm), o chumbo é 103,6 mg/meq, cádmio 56,2 mg/meq e cromo 26,0 mg/meq que guarda a relação $\approx 4 : 2 : 1$.

Por outro lado, da equação 2.33 e 2.34 obtemos as constantes de equilíbrio dos pares iônicos K^0 que poderão ser calculados a partir da equação 2.43. As constantes de equilíbrio K^0 do cádmio é maior do que o chumbo e cromo (LINDSAY, 1979, p. 318 e 332).

Desta forma, temos:

Pode-se observar pelos dados da equação 4.1 e 4.3, que o cádmio é o que apresenta maior associação em pares iônicos e deveria ser o que teria menor adsorção em forma iônica de Cd^{2+} , o que é confirmado essa hipótese com os resultados experimentais (Tabela 19 a 21).

Os pares iônicos da equação 4.1 a 4.3 em uma solução aquosa são hidrolisados de acordo com Item 2.1.3, uma vez que são sais provenientes de ácidos fortes e base fraca, com consequente formação de hidróxidos desses metais M^{2+} , o que é confirmado experimentalmente (Tabela 36). As reações deverão processar da seguinte forma em meio aquoso:

Os valores de ΔG_R^0 da Tabela 23 mostra que as reações da equação 4.4 a 4.9 requer menor energia livre. Portanto, a forma predominante de adsorção deve ser nesta forma iônica.

Tabela 23 - Valores de ΔG_R^0 de reações de hidrólise calculados pela equação 2.45 e 2.45'.

Reações	ΔG_R^0 Kcal/mol
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{NO}_3)_2^0$	- 1,91
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	10,50
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2^0 + 2 \text{H}^+$	24,21
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2^0$	- 3,55
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	13,77
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2^0 + 2 \text{H}^+$	27,68

Por outro lado, a hidrólise dos sais mostra (conforme equação 2.62) que os sais por ser do grupo de ácidos fortes e base fraca apresenta a seguinte reação:

A adsorção iônica do hidróxido formado está longe de acontecer, uma vez que não há carga. A constante de hidrólise (Tabela 24) mostra que a maior concentração entre os elementos pesquisados está $[M(OH)_2^0] + [H^+]$ é na hidrólise do sal de cromo. Assim a sua adsorção em relação aos outros dois elementos deverá ser menor, o que é confirmado pelos resultados experimentais.

Tabela 24 - Constantes de hidrólises dos sais calculados com a equação 2.63, 2.78 e 2.82 e pH.

Sal	pH medido 25°C	Ci moles/l	K_b	K_h
CrCl ₂	1,9	0,07505	$4,73 \times 10^{-12}$	$2,11 \times 10^{-3}$
Pb(NO ₃) ₂	2,5	0,06038	$6,05 \times 10^{-11}$	$1,65 \times 10^{-4}$
CdCl ₂	5,2	0,08759	$2,21 \times 10^{-5}$	4.52×10^{-4}

As curvas de adsorções dos metais M^{2+} de acordo com o sistema de adsorção das Figuras 8 a 10 e 14 a 16, deixam de ter as características clássicas (conforme Figura 4), salvo com metal M^{2+} cádmio em PV-orto. Os outros dois metais são irregulares a baixas concentrações (até os 250 ppm de concentração inicial).

Na Tabela 25, encontram-se os valores dos coeficientes das equações de Langmuir, calculados conforme item 3.2, na forma linear. O metal M^{2+} chumbo é o que apresenta o pior coeficiente de correlação, tendo para o GH igual a 0,2310 e PV-orto 0,4994. De uma forma geral, o GH apresentam um índice bastante sofrível para o coeficiente de correlação para todos os metais. Entretanto a condição é matemática e não física ou química. As condições matemáticas da equação impõe que a cada aumento da concentração do soluto n_0 moles haja uma adsorção n^j moles pelo adsorvente proporcionalmente. Contudo, não é o que observamos no comportamento do GH. As três primeiras concentrações dos metais M^{2+} apresentam adsorção total. Logo, estes dados complicam sobremaneira o resultado analítico da resolução matemática. Para esta faixa de adsorção tanto na equação de Langmuir como a de Freundlich não são felizes na reprodução do fenômeno para todos os tipos de solos pesquisado no presente trabalho.

Tabela 25 - Equação de Langmuir na forma linear da adsorção de Cr; Pb e Cd e os valores de adsorção máxima.

Solo	Metal	Equação	r	b x 10 ⁻⁴ μg/g	K x 10 ⁻⁴ ml/μg	Adsorção máxima meq N ²⁺ /100gTFSA
PV-orto	Cr	y = 3,6976x10 ⁻³ + 6,1673x10 ⁻⁴ x	0,9491	0,1622	16,6736	6,24
	Pb	y = 0,1830 + 1,4339x10 ⁻⁴ x	0,4994	0,6974	0,0784	6,73
	Cd	y = 0,02474 + 2,3943x10 ⁻⁴ x	0,8776	0,4176	0,9679	7,43
GH	Cr	y = 0,0653 + 2,4098x10 ⁻⁴ x	0,4254	0,4145	0,3695	15,94
	Pb	y = 0,0381 + 1,8125x10 ⁻⁴ x	0,2310	0,5517	0,4757	5,32
	Cd	y = 0,0447 + 3,1052x10 ⁻⁴ x	0,5002	0,3220	0,6948	5,73
TE	Cr	y = 0,0330 + 2,0026x10 ⁻⁴ x	0,7271	0,4993	0,1513	19,20
	Pb	y = 6,7309x10 ⁻³ + 1,5805x10 ⁻⁴ x	0,9247	0,6327	0,9400	9,07
	Cd	y = -0,0132 + 5,5739x10 ⁻⁴ x	0,9511	0,1794	0,1359	3,19

A maior influência do resultado analítico no GH é o valor encontrado a concentração inicial (C_i) de 250 ppm, onde para todos os solos apresentam os mesmos "fenômenos" (Figura 9). Pelas análises dos gráficos 14 a 16, a princípio poder-se-ia cogitar em erros acidentais do manuseio do espectrômetro acoplado ao computador plasma ATOM-COMP modelo 975. Erros acidentais de leitura humana não houve, uma vez que é computadorizado, e por outra parte, foram efetuadas leituras em épocas diferentes. Assim sendo, força concluir que o fenômeno seja uma característica do solo. O GH apresenta baixa Σ bases, isto é, apenas de 1,39 meq/100 g TFSA, entretanto a 100 ppm de Cr na C_i está adsorvido 5,63 meqCr/100 g TFSA, muito acima da própria CTC, que é de 4,91 meq/100 g TFSA, logo competindo com K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} . A 250 ppm de Cr na C_i notamos que a adsorção passa a ser de 2,95 meqCr/100 g TFSA. Ora este valor está abaixo da CTC efetiva que é de 3,31 meq/100 g TFSA. Nota-se que houve um "colapso" na adsorção e nas concentrações altas há maiores retenções acima das CTC.

Estas anomalias da adsorção também é verificado em PV-orto e TE, pela simples análises das Tabelas 19 a 21, porém ocorrem em forma proporcional, seguindo a equação de Langmuir, pois os seus coeficientes de correlação estão na ordem de 72% a 95% da equação teórica.

As adsorções máximas obtidas a partir da equação de Langmuir (equação 2.135) tabulados na Tabela 25, para o GH deixa muito a desejar tendo em vista que matematicamente não conseguiu-se o ajuste perfeito, nos tres dados experimentais, cujos coeficientes de correlações estão abaixo de 0,5. Para outros dois solos, a confiabilidade são melhores. Nota-se que a adsorção máxima obtida através da equação 2.135 para PV-orto e TE estão praticamente iguais a CTC_7 , observado também por HARTER 1979. Isto mostra que as adsorções a altas concentrações do soluto, devem competir com toda sorte de cátions do solo. (LAGERWERFF e BROWER 1972).

A Figura 10 e 16 mostra um decréscimo de adsorção em TE a altas concentrações com o metal M^{2+} cádmio e cromo. Uma das possíveis causas podem ser a competição do íon H^+ na hidrólise (equação 2.55), cuja concentração é facilitada conforme podemos verificar pela K_h (Tabela 24, equação 2.82, 2.55 e 2.63). A competição do íon H^+ faz-se presente havendo matéria orgânica, principalmente no caso de ácido húmico e fúlvico. Os trabalhos de TOLEDO (1976) mostram estes efeitos no grupo carboxila:

Conforme a reação da equação 4.11, o equilíbrio será deslocado para esquerda quando a concentração do íon H^+ aumentar.

Este equilíbrio é possível de ser deslocado quando há aumento da concentração $[MOH^+]$ conforme a reação:

Os trabalhos realizados por SOON (1981) mostram que na adsorção de cádmio, o principal fator é o pH. Seria necessário, repetir o experimento tamponando a solução para confirmação destes dados.

A ocorrência da formação dos hidróxidos (equação 4.12 e 4.13) conforme HARTER (1979) seria necessário que o pH esteja acima de 5,7. Estes fatos, mostram a estreita correlação existente, pois na TE o seu pH é 6,1 (Tabela 2) e também possui boa porcentagem de matéria orgânica (dos três solos é o que contém maior porcentagem de matéria orgânica em termos de carbono).

Os baixos coeficientes de correlação r_1 apresentados na equação de Freundlich da Tabela 22 são devidas a adsorção total dos solutos até os 10 ppm. Uma vez que a equa

ção de Freundlich é uma exponencial e a regressão matemática é prejudicada quando os eventos são repetidos. Isto é facilmente notado em Terra Roxa Estruturada (TE) com chumbo onde possui o maior número de pontos repetitivos. Desprezando estes pontos repetitivos obtemos um ótimo coeficiente de correlação r_2 . Isto mostra que a aplicabilidade da equação de Freundlich é limitado a determinadas concentrações de metais M^{2+} que dependem ainda da características químicas dos solos e eventualmente dos elementos químicos metálicos, dos quais é necessário melhores pesquisas específicas para sua melhor elucidação.

4.2. Translocação dos metais M^{2+} através da coluna de solo

Os dados das Tabelas nº 26 a 31 são resultados das análises químicas (Ítem 3.4) da coluna de solo a cada $\Delta x = 5$ cm em $\mu\text{g/g}$ solo e meq/100 g TFSA para cada tipo de solo.

As Tabelas 32 a 34 foram obtidas calculando-se conforme Ítem 3.6 a partir dos resultados experimentais obtidos da análise química constantes da Tabela 26 a 31.

Os gráficos correspondentes aos resultados das análises químicas (Tabela 26 a 31) são apresentados em dois grupos subdivididos em relação a massa do metal M^{2+} e outra em meq M^{2+} /100 g TFSA.

Tabela 26 - Teor de cromo nas diferentes profundidade da coluna de solo.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm									
		1	6	11	16	21	26	31			
1 Cr 5	µg/g solo meq/100g TFSA	706,0 2,72	614,0 2,36	366,0 1,41	275,0 1,06	204,0 0,78	81,0 0,31	75,0 0,29			
1 Cr 10	µg/g solo meq/100g TFSA	390,0 1,50	560,0 2,15	314,0 1,21	359,0 1,38	301,0 1,16	113,0 0,43	107,0 0,41			
1 Cr 20	µg/g solo meq/100g TFSA	406,0 1,56	432,0 1,66	282,0 1,08	341,0 1,31	90,0 0,35	99,0 0,38	236,0 0,91			
2 Cr 5	µg/g solo meq/100g TFSA	586,0 2,25	744,0 2,86	534,0 2,05	340,0 1,31	243,0 0,94	139,0 0,53	81,0 0,31			
2 Cr 10	µg/g solo meq/100g TFSA	875,0 3,37	640,0 2,46	528,0 2,03	308,0 1,18	78,0 0,30	74,0 0,28	41,0 0,16			
2 Cr 20	µg/g solo meq/100g TFSA	777,0 2,99	875,0 3,37	1.040,0 4,00	652,0 2,51	298,0 1,15	126,0 0,48	119,0 0,46			
3 Cr 5	µg/g solo meq/100g TFSA	745,0 2,87	398,0 1,53	94,0 0,36	133,0 0,51	35,0 0,13	159,0 0,61	87,0 0,33			
3 Cr 10	µg/g solo meq/100g TFSA	344,0 1,32	126,0 0,48	47,0 0,18	236,0 0,91	136,0 0,52	35,0 0,13	78,4 0,30			
3 Cr 20	µg/g solo meq/100g TFSA	548,0 2,11	586,0 2,25	106,0 0,41	204,0 0,78	32,0 0,12	29,0 0,11	50,0 0,19			

Tabela 27 - Teor de cromo nas diferentes profundidades da coluna de solo com pH corrigido.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm								
		1	6	11	16	21	26	31		
1 Cr _C 5	µg/g solo	728,0	400,0	243,0	53,0	47,0	60,0	60,0		
	meq/100g TFSA	2,80	1,54	0,93	0,20	0,18	0,23	0,23		
1 Cr _C 10	µg/g solo	763,0	376,0	204,0	86,0	50,0	44,0	57,0		
	meq/100g TFSA	2,94	1,45	0,78	0,33	0,19	0,17	0,22		
1 Cr _C 20	µg/g solo	742,0	263,0	139,0	99,0	38,0	38,0	57,0		
	meq/100g TFSA	2,85	1,01	0,53	0,38	0,15	0,15	0,22		
3 Cr _C 5	µg/g solo	843,0	289,0	57,0	26,0	17,0	23,0	32,0		
	meq/100g TFSA	3,24	1,11	0,22	0,10	0,06	0,09	0,12		
3 Cr _C 10	µg/g solo	575,0	165,0	152,0	145,0	17,0	26,0	32,0		
	meq/100g TFSA	2,21	0,64	0,58	0,56	0,06	0,10	0,12		
3 Cr _C 20	µg/g solo	452,0	256,0	178,0	17,0	26,0	14,0	26,0		
	meq/100g TFSA	1,74	0,98	0,68	0,06	0,10	0,05	0,10		

Tabela 28 - Teor de chumbo nas diferentes profundidade da coluna de solo.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm							
		1	6	11	16	21	26	31	
1 Pb 5	µg/g solo meq/100g TFSA	1.911,0 1,84	1.587,0 1,53	1.244,0 1,20	1.078,0 1,04	988,0 0,95	712,4 0,69	335,4 0,32	
1 Pb 10	µg/g solo meq/100g TFSA	2.866,9 2,76	1.603,3 1,55	961,0 0,93	818,4 1,18	644,8 0,62	198,4 0,19	85,6 0,08	
1 Pb 20	µg/g solo meq/100g TFSA	1.388,2 1,34	890,9 0,86	536,3 0,51	406,7 0,39	226,3 0,22	87,4 0,08	235,0 0,22	
2 Pb 5	µg/g solo meq/100g TFSA	1.990,8 1,92	1.688,3 1,63	1.279,1 1,23	1.170,6 1,13	938,7 0,88	792,4 0,76	603,9 0,58	
2 Pb 10	µg/g solo meq/100g TFSA	1.269,7 1,98	1.708,1 1,65	1.908,4 1,84	1.413,0 1,36	1.072,6 1,03	899,6 0,87	899,0 0,87	
2 Pb 20	µg/g solo meq/100g TFSA	1.866,2 1,80	998,8 0,94	958,5 0,92	672,7 0,65	444,5 0,43	10,5 0,01	22,3 0,02	
3 Pb 5	µg/g solo meq/100g TFSA	2.615,2 2,52	232,5 0,22	48,4 0,04	88,0 0,08	3,7 0,00	5,2 0,00	4,8 0,00	
3 Pb 10	µg/g solo meq/100g TFSA	2.557,5 2,47	91,8 0,08	394,3 0,38	40,9 0,00	5,8 0,00	6,0 0,00	5,3 0,00	
3 Pb 20	µg/g solo meq/100g TFSA	2.704,4 2,61	146,9 0,14	195,3 0,18	5,4 0,00	4,6 0,00	4,9 0,00	4,7 0,00	

Tabela 29 - Teor de chumbo nas diferentes profundidades da coluna de solo com pH corrigido.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm								
		1	6	11	16	21	26	31		
1 Pb _c 5	µg/g solo	1.831,5	1.060,2	444,5	76,9	5,3	5,5	7,0		
	meq/100g TFSA	1,77	1,02	0,43	0,07	0,00	0,00	0,00		
1 Pb _c 10	µg/g solo	1.832,7	1.043,5	503,4	12,6	5,4	6,2	7,0		
	meq/100g TFSA	1,77	1,00	0,48	0,01	0,00	0,00	0,00		
1 Pb _c 20	µg/g solo	1.784,9	1.123,4	453,8	6,2	9,5	5,6	43,7		
	meq/100g TFSA	1,72	1,08	0,44	0,00	0,01	0,00	0,04		
3 Pb _c 5	µg/g solo	2.032,9	141,4	233,7	96,1	6,2	6,3	10,5		
	meq/100g TFSA	1,96	0,14	0,22	0,09	0,00	0,00	0,01		
3 Pb _c 10	µg/g solo	2.812,9	441,4	210,2	8,7	12,4	6,2	6,2		
	meq/100g TFSA	2,71	0,42	0,20	0,01	0,01	0,00	0,00		
3 Pb _c 20	µg/g solo	2.773,8	178,2	8,5	7,8	18,2	10,7	11,3		
	meq/100g TFSA	2,68	0,17	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02		

Tabela 30 - Teor de cádmio nos diferentes profundidade da coluna de solo.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm							
		1	6	11	16	21	26	31	
1 Cd 5	µg/g solo meq/100g TFSA	542,4 0,97	459,6 0,82	404,6 0,72	421,6 0,75	388,2 0,69	314,8 0,56	305,0 0,54	
1 Cd 10	µg/g solo meq/100g TFSA	550,7 0,98	477,6 0,85	450,6 0,80	424,3 0,75	388,1 0,69	337,0 0,60	302,4 0,53	
1 Cd 20	µg/g solo meq/100g TFSA	542,6 0,97	421,0 0,75	420,4 0,75	418,4 0,74	396,1 0,70	370,7 0,66	326,5 0,58	
2 Cd 5	µg/g solo meq/100g TFSA	619,5 1,10	562,3 1,00	536,3 0,95	368,2 0,66	379,9 0,66	440,8 0,78	426,8 0,76	
2 Cd 10	µg/g solo meq/100g TFSA	844,7 1,50	710,8 1,26	665,3 1,18	616,8 1,10	683,1 1,22	459,9 0,82	504,0 0,90	
2 Cd 20	µg/g solo meq/100g TFSA	648,2 1,15	518,0 0,92	552,0 0,98	548,2 0,96	472,4 0,84	482,6 0,86	418,0 0,74	
3 Cd 5	µg/g solo meq/100g TFSA	1.442,0 2,57	1.101,0 1,96	864,1 1,54	930,5 1,66	806,8 1,44	726,1 1,30	861,3 1,53	
3 Cd 10	µg/g solo meq/100g TFSA	1.548,0 2,75	839,2 1,49	769,2 1,37	817,1 1,45	802,1 1,43	709,9 1,26	807,1 1,44	
3 Cd 20	µg/g solo meq/100g TFSA	1.615,0 2,87	1.184,0 2,10	817,3 1,45	772,1 1,37	891,9 1,59	742,4 1,32	558,5 0,99	

Tabela 31 - Teor de cádmio nas diferentes profundidade da coluna de solo com pH corrigido.

Tratamento	Unidade	Profundidade/cm							
		1	6	11	16	21	26	31	
1 Cd _c 5	µg/g solo	1.642,0	825,8	1.136,0	864,5	902,4	771,0	408,0	
	meq/100g TFSA	2,92	1,47	2,02	1,54	1,61	1,37	0,73	
1 Cd _c 10	µg/g solo	1.062,0	1.228,0	908,1	597,9	336,1	412,6	408,0	
	meq/100g TFSA	1,89	2,19	1,62	1,06	0,60	0,73	0,73	
1 Cd _c 20	µg/g solo	1.106,0	942,1	960,1	794,0	923,2	644,7	678,2	
	meq/100g TFSA	1,97	1,68	1,71	1,41	1,64	1,15	1,21	
3 Cd _c 5	µg/g solo	1.849,0	1.314,0	898,0	1.114,0	537,0	323,4	208,1	
	meq/100g TFSA	3,29	2,34	1,60	1,98	0,96	0,58	0,37	
3 Cd _c 10	µg/g solo	1.797,0	1.707,0	1.101,0	1.074,0	669,0	990,8	566,0	
	meq/100g TFSA	3,04	3,04	1,96	1,91	1,19	1,76	1,01	
3 Cd _c 20	µg/g solo	2.144,0	1.888,0	1.280,0	886,2	543,5	289,9	10,9	
	meq/100g TFSA	3,81	3,36	2,28	1,58	0,97	0,52	0,01	

Tabela 32 - Cromo retidos na coluna de solo.

Solos	Volumes de poros					
	5		10		20	
	média	equação	média	equação	média	equação
			mg			
PV-orto	248	262	243	242	222	222
GH	308	302	281	288	469	440
TE	172	209	119	126	176	196
			pH corrigido			
PV-orto	162	201	161	200	133	174
TE	123	163	174	140	143	122

Obs.: Calculados conforme Ítem 3.6

Tabela 33 - Chumbos retidos na coluna de solos.

Solos	Volumes de poros					
	5		10		20	
	média	equação	média	equação	média	equação
	mg					
PV-orto	958	888	832	811	440	426
GH	1.038	957	1.231	1.125	581	562
TE	326	325	573	344	332	333
	pH corrigido					
PV-orto	380	388	377	385	381	387
TE	283	285	392	395	321	340

Obs.: Calculados conforme Item 3.6

Tabela 34 - Cádmiu retido na coluna de solo.

Solos	Volumes de poros					
	5		10		20	
	média	equação	média	equação	média	equação
			mg			
PV-orto	352	580	364	560	350	684
GH	416	377	530	507	454	411
TE	930	852	861	791	900	785
			pH corrigido			
PV-orto	799	320	611	331	754	327
TE	840	790	951	1.001	897	906

Obs.: Calculados conforme item 3.6

As Figuras 20 a 29 é a translocação dos três metais M^{2+} através de um tipo de solo em relação a massa do metal M^{2+} e meq M^{2+} /100 g TFSA.

A Tabela 35 consta a concentração em moles/l considerando como se fossem diluídas a concentração inicial (C_i) para os volumes de poros em estudos e colocados para infiltração. É evidente, que nas condições do experimento existe um gradiente de concentração inicial maior.

A Tabela 36 é a média da tomada de 6 leituras dos efluxos e da solução.

A Tabela 37 foram calculadas a partir dos dados obtidos graficamente, entrando-se com os valores da Tabela 36 medidos experimentalmente.

4.2.1. Deslocamento dos metais M^{2+} na coluna de solo

Devido as condições de contorno do presente trabalho, as dispersões hidrodinâmicas conforme definida por BOAST (1973) poderão ser desprezadas devido ao pequeno comprimento da coluna em estudo e o fluxo do soluto por difusão também será desprezível em face ao fluxo de massa (equação 2.94 2.95).

A análise dos resultados dos metais M^{2+} retidos na coluna (Tabela 26 a 31) mostram que os três cations

M^{2+} tem comportamentos distintos em relação a sua massa ao translocar pela coluna de solo. Nota-se também que o solo tem seus comportamentos distintos em relação ao metal M^{2+} (Figura 20 a 29).

Em PV-orto os metais M^{2+} cromo e cádmio mostra uma distribuição mais uniforme ao longo da coluna em todas as camadas. O metal M^{2+} chumbo estão mais retidos nos primeiros 10 cm da coluna (Figura 20 a 29 e Tabela 26 a 31).

Em GH os comportamentos são semelhantes ao PV-orto, porém com maior retenção dos metais M^{2+} ao longo da coluna (Tabela 26 a 31).

As retenções dos metais M^{2+} são diferenciados em TE, tendo as seguintes ordens em termos de massa:

Figura 20 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio e PV-orto em $\mu\text{g/g}$ terra.

Figura 21 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em PV-orto com pH corrigido em $\mu\text{g/g}$ terra.

Figura 22 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em GH em $\mu\text{g/g}$ terra.

Figura 23 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em TE em $\mu\text{g/g}$ terra.

Figura 24 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio com pH corrido em TE em $\mu\text{g/g}$ terra.

Figura 25 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA PV-orto.

Figura 26 - Deslocamento dos metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA com pH corrigido em PV-orto.

Figura 27 - Deslocamento do metal M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA GH.

Figura 28 - Deslocamento de metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA de TE.

Figura 29 - Deslocamento de metais M^{2+} cromo, chumbo e cádmio em meq M^{2+} /100g TFSA com pH corrigido em TE.

Verifica-se também neste solo, as retenções serem maiores nos primeiros 10 cm da infiltração na coluna.

As retenções nos primeiros 10 cm pode ser devida a precipitação destes metais em forma de hidróxidos. $M(OH)_2$, pois todos os sais são de ácido forte e base fraca (item 2.1.3.1). As reações processam-se conforme já discutido nas equações 4.4 a 4.13. As deposições ou retenções serão maiores nas camadas superficiais caso seja precipitado em forma de hidróxidos destes metais. Desta forma, deverá estar ocorrendo a precipitação do metal M^{2+} chumbo ou "forte adsorção" em TE, pois nos primeiros 10 cm acham-se retidos quase a metade do soluto colocado (Tabela 33). Após esta camada não há mais o metal M^{2+} chumbo retido (Tabela 28 e 29).

Para discussão dos metais M^{2+} cromo e cádmio, consideremos as reações abaixo (CLIFFORD, 1964).

Em uma dissolução saturada dos hidróxidos das equações 4.14 a 4.16 é necessário que o segundo membro da equação (o produto da concentração iônica) atinja exatamente o valor de K_{sp} . Em uma dissolução não saturada o produto da concentração iônica é menor que K_{sp} , logo, não há precipitação do $M(OH)_2$.

A Tabela 35 mostra-nos que as concentrações iniciais de infiltração são maiores que a constante do produto de solubilidade. Assim sendo, as reações das equações 4.14 a 4.16 serão deslocadas para direita não precipitando. Logo no início da infiltração da solução deverá haver $M(OH)_2$ precipitados porque o pH do solo, é maior do que da solução (Tabela 36) o que é confirmado pelas análises nas camadas superiores.

Com as dissoluções contínuas, o equilíbrio da equações 4.14 a 4.16 poderá deslocar para direita, uma vez que as bases e M^{2+} estarão sendo lixiviadas ou M^{2+} adsorvidas. Desta forma teremos o deslocamento destes metais através da coluna.

Assim, num incremento Δx da coluna, devido a dissolução pela lixiviação constante, o pH deve aumentar, o que é confirmado pelas leituras formadas nos efluxos (Tabela 36). Havendo o aumento de pH, o equilíbrio da equação é novamente deslocado para esquerda, com possibilidade de nova precipitação, havendo um deslocamento por um "front".

Tabela 35 - Concentrações molares dos metais $[M^{2+}]$ no início da infiltração na coluna.

Metal	Solo	C_i	Volumes de poros		
			5	10	20
moles/l					
Cromo	PV-orto	0,07505	0,03338	0,02168	0,01220
Cromo	GH	0,07505	0,02700	0,01594	0,00893
Cromo	TE	0,07505	0,03321	0,02040	0,01203
Chumbo	PV-orto	0,06038	0,02617	0,01687	0,00985
Chumbo	GH	0,06038	0,02171	0,01267	0,00723
Chumbo	TE	0,06038	0,02566	0,01713	0,0944
Cádmio	PV-orto	0,08759	0,03858	0,02464	0,01427
Cádmio	GH	0,08759	0,03690	0,02355	0,01377
Cádmio	TE	0,08759	0,03112	0,01869	0,01036
———— pH corrido ————					
Cromo	PV-orto	0,07505	0,03286	0,02125	0,01258
Cromo	TE	0,07505	0,03221	0,02020	0,01175
Chumbo	PV-orto	0,06038	0,02584	0,01646	0,00953
Chumbo	TE	0,06038	0,02553	0,01711	0,00953
Cádmio	PV-orto	0,08759	0,03740	0,02457	0,01368
Cádmio	TE	0,08759	0,03837	0,02456	0,01363

Tabela 36 - Valores de pH medidos nos efluxos

Experimento	Solução	Volume de poros						
		5		10		20		
		Iniciãl	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
		pH						
1 Cr	2,1	4,4	4,1	4,4	6,3	4,4	6,8	
2 Cr	2,1	5,3	2,6	5,1	3,5	5,2	4,0	
3 Cr	2,1	7,7	7,3	7,8	7,7	7,7	7,8	
1 Pb	2,5	3,3	6,6	3,3	6,3	3,3	4,5	
2 Pb	2,5	3,9	3,9	3,7	4,5	3,7	4,5	
3 Pb	2,5	7,4	7,4	7,4	6,6	7,4	6,9	
1 Cd	5,2	4,0	4,3	4,0	6,0	4,0	6,0	
2 Cd	5,2	4,4	4,5	4,4	4,6	4,4	4,8	
3 Cd	5,2	7,2	7,5	7,2	7,9	7,2	8,1	

A precipitação pode ocorrer com adição de íon comum $[OH^-]$, conforme é verificado no equilíbrio químico. Isto pode ser visivelmente notado na Figura 21, em PV-orto onde o solo foi corrigido com $Ca(OH)_2$. As quantidades de cádmio retido duplicaram em PV-orto (Tabela 34) com pH corrigido. Os demais metais tiveram pouca alteração na retenção com o pH corrigido.

O sal de cádmio utilizado é o que apresenta maior espontaneidade na dissociação em íons $[Cd^{2+}]$ e $[Cl^-]$ devida a energia livre ΔG_r^0 possuir maior valor negativo em relação a outros dois sais utilizados. Portanto a sua hidrólise é mais facilitada na forma $CdCl_2^0$. Como este hidróxido não possui carga elétrica, a adsorção iônica no solo não deverá ocorrer ao longo da coluna. É isto que se nota ao longo da coluna, praticamente não havendo nenhum gradiente de concentração. O que temos é praticamente uma retenção uniforme, com ligeiro teor a maior na camada superficial. As lixiviações não influenciaram no seu deslocamento, uma vez que praticamente permaneceram constante em 5, 10 ou 20 vezes o volume de poros.

As correlações que apresentam na lixiviação estão na granulometria do solo e característica do metal M^{2+} . Os solos que possuem maior teor de argila e silte, são os que apresentam maior efeitos de lixiviação, como no caso de GH que deslocam os metais retidos para os subníveis na coluna, a medida que aumenta a lixiviação em 5, 10 e 20 vezes o seu volu

me de poro (Figura 20 e 22). O solo que possui teor de areia maior, como no caso do PV-orto, as lixiviações parecem não haver efeito, pelo menos com os metais M^{2+} em estudo neste trabalho. Não se nota nenhum "front" de deslocamento dos metais M^{2+} . O metal M^{2+} chumbo é o que apresenta o maior efeito da lixiviação (Figura 20 e 22) principalmente na PV-orto e GH. Como nestes dois solos, o pH são 4,7 e 4,4 relativamente baixos em relação a TE que está com pH = 6,1, podem ter facilitado a solubilização do hidróxido devido ao baixo pH, o que justificaria o seu deslocamento e também maior retenção em TE nas camadas superficiais pelo pH próximo do neutro e ter havido alguma precipitação. Poderia também ser levantada uma hipótese de hidratação neste metal devido ao seu raio atômico ser menor dos três cátions ($r = 4,5$ MEITES cap. 1 p. 7), ter facilitada a sua hidratação devida a condições dos meios do solo. Por outro lado, a força iônica calculada, está na ordem de 3.98 : 1 em relação ao cromo, 1,84 : 1 em relação ao cádmio se considerarmos nas mesmas concentrações. Para melhor compreensão seria necessário melhores pesquisas específicas neste sentido.

Na Tabela 37 encontramos as concentrações de cations $[M^{2+}]$ em equilíbrio calculados graficamente (Fig. 30) e verificamos que elas são maiores do que as próprias concentrações iniciais de infiltração (Tabela 35). Para que haja precipitação seriam necessárias que as concentrações dos cá-

Tabela 37 - Concentrações de cations $[M^{2+}]$ calculados graficamente em função do pH dos efluxos em moles/l.

Experimento			Volumes de poros					
			5		10		20	
			pH	$[M^{2+}]$	pH	$[M^{2+}]$	pH	$[M^{2+}]$
1 Cr	2,1	$0,5 \times 10^8$	4,1	$6,3 \times 10^2$	6,3	$2,5 \times 10^{-2}$	6,8	$2,5 \times 10^{-3}$
2 Cr	2,1	$0,5 \times 10^8$	2,6	$6,3 \times 10^5$	3,5	$1,0 \times 10^4$	4,0	$1,0 \times 10^3$
3 Cr	2,1	$0,5 \times 10^8$	7,3	$2,5 \times 10^{-4}$	7,7	$3,1 \times 10^{-5}$	7,8	$2,0 \times 10^{-5}$
1 Pb	2,5	$3,1 \times 10^8$	6,6	$0,2 \times 10$	6,3	$1,0 \times 10$	6,8	$1,0 \times 10^0$
2 Pb	2,5	$3,1 \times 10^8$	3,9	$3,9 \times 10^5$	4,5	$3,1 \times 10^4$	4,5	$3,1 \times 10^4$
3 Pb	2,5	$3,1 \times 10^8$	7,4	$6,3 \times 10^{-2}$	6,6	$0,2 \times 10$	6,9	$6,3 \times 10^{-1}$
1 Cd	5,2	$0,1 \times 10^4$	4,3	$5,0 \times 10^5$	6,0	$1,9 \times 10^2$	6,0	$1,9 \times 10^2$
2 Cd	5,2	$0,1 \times 10^4$	4,5	$2,0 \times 10^5$	4,6	$1,2 \times 10^5$	4,8	5×10^4
3 Cd	5,2	$0,1 \times 10^4$	7,5	$1,9 \times 10^{-1}$	7,9	$2,5 \times 10^{-2}$	8,1	$1,2 \times 10^{-2}$

Figura 30 - Diagrama de variáveis dos hidróxidos de Cr(OH)_2 , Pb(OH)_2 e Cd(OH)_2 .

tions metálicos $[M^{2+}]$ presentes na solução deslocadora fossem maiores, no entanto em todas as lixiviações de 5, 10 e 20 vezes o volume de poros estão abaixo dos equilíbrios. O diagrama da Figura 30 facilmente pode fornecer a concentração do cation $[M^{2+}]$ que levariam a precipitação do hidróxido com a elevação do pH. A consulta na Tabela 37, obtidos graficamente, mostra que não há condições de precipitação destes hidroxidos, pois as concentrações dos sais de infiltrações em 5, 10 e 20 vezes o volume de poros estão aquém do limite de equilíbrio, com exceção do cromo que poderão precipitar-se com pH acima de 6,8 para as condições deste experimento.

A vista dos resultados, as concentrações existentes ao longo da coluna de solo estão predominantemente na forma adsorvida. Por outra parte verifica-se nas Tabelas 26 a 31 e nas Figuras 25 a 29, que em termos de retenção por meq $M^{2+}/100$ g TFSA são praticamente iguais entre si, não havendo diferença notáveis entre os três cations. As diferenças podem ser observadas apenas em termos de retenção de massas. Por outra parte os valores encontrados, na Tabela 25 mostram que as retenções estão aquém da adsorção máxima calculadas pela equação Langmuir.

Na Tabela 39 acham-se as condutividades hidráulicas dos solos e suas respectivas velocidades. Tomando-se a velocidade do GH que é o menor entre os três solos como referência unitária, vemos que a velocidade da água em TE é 15 vezes maior,

Tabela 38 - Condutividade hidráulica e velocidade da água na coluna.

Solo	K cm ³ /cm ² h	v cm/h	Relação de velocidades
PV-orto	1,318	3,319	2,6
GH	0,6953	1,251	1,0
TE	7,997	18,880	15,0

e o PV-orto 2,6 vezes. Estas condições evidentemente mudarão caso os diâmetros da coluna forem maiores, o que não aconteceu tendo em vista as condições do experimento condicionado a um fluxo unidirecional. Estas diferenças de velocidades da água na coluna de solo parece não haver influência na adsorção ou retenção, de acordo com os resultados constantes nas Tabelas 26 a 34. Eventualmente poderia haver processos de oxi-redução no caso de cromo.

Porém a própria estrutura do experimento conduzido foi praticamente em condições anaeróbicas, o que dificultaria as transformações químicas de oxi-redução e por outro lado para que o cromo fosse oxidado ou reduzido levaria um tempo maior do que 45 dias conforme os trabalhos de BLOOMFIELD e PRUDEN (1980), o que não aconteceu com este experimento.

A resolução da equação 2.105 tomando - se as condições de contorno abaixo:

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0$$

$$C = 0 \quad x > 0 \quad t = 0$$

$$C = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t > 0$$

onde:

C_0 = concentração inicial do soluto

C = concentração do soluto na solução

x = distância dentro da coluna, sendo $x = 0$ ponto de infiltração

t = tempo de infiltração do soluto, $t = 0$ início infiltração

conduz a seguinte resolução:

$$C/C_0 = 1/1 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + \exp(vx)/D \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \dots (4.17)$$

onde:

erfc é função de erro complementar

Rearranjando a equação 4.17 em termos de números de poros temos:

$$C/C_0 = 1/2 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1 - P}{\sqrt{4 \frac{DP}{VL}}} \right) + \exp(VL)/D \operatorname{erf} \left(\frac{1 + P}{\sqrt{4 \frac{DP}{VL}}} \right) \right] \dots (4.18)$$

onde:

$P = n^\circ$ de poros

$L =$ comprimento da coluna

Resolvendo a equação 4.21 para 1 volume de poros verificamos que $C/C_0 = 0,5$, calculados também por NILSEN e BIGGAR (1962) e ROSE e PASSIOURA (1971). Entretanto, as quantidades adsorvidas ou retidas neste experimento não foram encontradas essas concentrações no final da coluna e estão muito aquêm, embora o fluxo de massa da solução tenha sido em 5, 10 e 20 vezes o número de poros. Isto mostra que em solutos onde são adsorvidas a equação não é aplicável, embora as próprias condições de contorno deste experimento sejam totalmente diferentes.

BRESLER e HANKS (1969) apresentou também um método para estimar o deslocamento de sais pelo fluxo de água pelo método de cálculo numérico, na equação 2.109

$$[dQ/dt]_x = [-D_p (dC/dx) + \bar{V}\theta C + s]_x$$

onde desconsidera o termo

$\bar{V}\theta C$ e s

Verifica-se no presente trabalho que o termo desprezado é que está tendo maior influência no deslocamento, principalmente o s (sorção ou adsorção). É necessário uma pesquisa no sentido de poder correlacionar o deslocamento do soluto em função da adsorção (s) e da distância do deslocamento.

V - CONCLUSÃO

A vista dos resultados e discutidos no presente trabalho, permite concluir:

1. a seletividade da adsorção dos metais M^{2+} pelo solo depende da CTC efetiva do solo e não dos cátions metálicos. A ordem da grandeza de adsorção é

$TE \geq PV\text{-orto} > GH$

2. a seletividade da adsorção entre os metais M^{2+} pelo solo depende do pH e da CTC do solo, cuja ordem acha-se

$Pb > Cr \geq Cd$

3. Os teores de argila não determinam a seletividade da adsorção.

4. o deslocamento dos metais $[M^{2+}]$ ao longo da coluna estão na seguinte ordem:

$Cr > Pb > Cd$

5. o pH é o fator preponderante tanto na adsorção como no deslocamento dos metais M^{2+} , que diminuindo o pH há maior deslocação.

6. As características físicas e químicas determinam a deslocação dos metais M^{2+} , que possuindo menor CTC e menores teores de argila e silte deslocam maiores quantidades de metais M^{2+} e inversamente ficam mais retidos aqueles que possuem maior CTC e argila.

7. Os metais M^{+} não deslocam significativamente na coluna, ficando retido nos primeiros 11 cm da coluna. Portanto, há forte risco de toxidez às plantas e aos animais que a consomem.

VI - BIBLIOGRAFIA

ALBERT, Robert A. & FARRINGTON DANIELLS. 1980. Chemical Equilibrium, IN: Physical Chemistry. Fifth Edition, John Wiley & Son. Nova York. 691 p.

ALESII, B.A.; W.H. FULLER & M.U. BOYLE, 1980. Effect of leachet flow rate on metal migration through soil. J. Environ. Qual., 9:119-126.

AMOOZEGAR-FARD, A.; W.H. FULLER & A.W. WARRICK, 1984. An approach to predicting the movement of selected polluting metals in soils. J. Environ. Qual.; 13:290-297.

- AVNIMELECH, Y.; V. SHAHAM & A. FEDER, 1970. Elution of potassium in soil. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 34:407-411.
- BARD, A.J., 1966. Equilíbrios de íons complexos. IN: Chemical Equilibrium. Version Espanhola. Ediciones del Castilho S.A. Madrid. 222 pg.
- BARROW, N.J., 1979. The description of phosphate adsorption curves. J. of Soil Sci. 29:447-462.
- BETT, K.E.; J.S. ROWLINSON & G. SAVILLA, 1975. Thermodynamics for chemical engineers, The Mit Press, Cambridge, Mass. USA. 325 p.
- BIGGAR, J.W. & D.R. NILESEN, 1976. Mechanisms of chemical movement in soil: Relatório apresentado na reunião. International Soil Science Society, 29 p. (mimeografado).
- BITTEL, J.E., & R.J. MILLER. 1974. Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on montmorillonite, Illite and Kaolinite. J. Environ. Qual. 3:250-253.
- BLOOMFIELD, C. & G. PRUDEN, 1980. The behaviour of Cr (VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. Env. Pollution (series A), 23:103-114.

- BOAST, C.W. 1973. Modeling the movement of chemical in soil by water. Soil Sci. Baltimore, 115:224-230.
- BORZANI, W.; MARINA L.R. VAIRO & Regina B. BROWA, 1974. A modified adsorption method for measuring the specific areas of microbial cells. J. Ferment Techonol. 52:364-368.
- BRESLER, E. & R.J. HANKS, 1969. Numerical method for estimating simultaneus flow of water and salt in unsaturated soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 33:827-832.
- CASTELLAN, G.W., 1971. Physical chemistry. 2th Edition ADDISON-WESLEY Pubhishing Co. Inc. Mass. USA. 489 p.
- CASTELLAN, G.W. 1975. Físico Química. Versão portuguesa da 2ª edição pela Livros Técnicos e Científicos Editora S/A. Rio de Janeiro. 476 p.
- CASTILHO, J.J. & V. MIRSHAWKA. 1966. Nomografia. Livraria Nobel S/A. 260 p.

- CLIFFORD, A.F., 1964. Inorganic chemistry of qualitative analysis. Printice-hall, Inc. Englewood Cliff, N.Y. fourth Printing. 515 p.
- COOK, E.L. & N. HAKERMAN, 1951. Adsorption of polar organic compounds on steel. J. Phys. Colloid Chemistry. 55:549-557.
- DACORSO NETTO, C., 1966. Elementos de cálculo infinitesimal. Ed. USP, Cia Editora Nacional. SP. 478 p.
- DENARO, A.R., 1974. Teoria da ionização cap. 2. **IN:** Fundamentos de eletroquímica. Versão Portuguesa. Ed. Edgard Blücher Ltda. 160 p.
- DENBIGH, K.G. 1971. The principles of chemical: equilibrium, with applications em chemistry and chemical engineering. 3 rd ed. Cambridge University Press, Cambridge, London. 494 p.
- FERRERONI, M.C., 1972. Estudo da adsorção de um soluto em uma mistura de adsorventes. Tese de doutoramento apresentado ao Instituto de Química da USP - São Paulo 104 p.

- FORBES, E.A., A.M. POSNER & J.P. QUIRK, 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J. of Soil Sci. 27:154-156.
- FRANGISKOS, N.Z.; C.C. HARRIS & A. JOWETT, 1961. IN: Proceedings of the third International Congress of Surface Activity. Verlag der Universitätsdruckerei. Mainz. Vol. 4, p. 404.
- GARCIA, J.W.; C.W. BLESSIN; G.E. INGLET & W.P. KWOLER, 1981. Metal accumulation and crop yield for variety for edible crops grown. IN: Diverse soil media amended with sewage sludge. Env. Science and Technology; 15:793-804.
- GARCIA-MIRAGAIA, J. & A.L. PAGE. 1978. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. Water, Air and Soil Pollution. 9:289-299.
- GLASSTONE, S. 1976. Fenómenos de superfície, IN: Tratado de Química Física, version espanhola de 2ª edición norteamericana, Physical chemistry d'ran nostrand Co. INC. N. Y. - 7ª edición - AGUILAR - Madrid - Espanha. 1179 p.

- HARA, T. & H. SONODA. 1979. Comparison of the toxicity of heavy metal to cabbage growth. *Plant and Soil*; 51:127-133.
- HARTER, R.D. 1979. Adsorption of copper and lead by Ap and B₂ horizons of several north eastern united stated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 43:679-683.
- HARVEY, K.B. & G.B. PORTER, 1967. Hydration, **IN**: Chemistry. Addison-Wesley Publ. Co. 436 p.
- HESSE, P.R. 1971. Text book soil chemical analysis - Ed. Jackson, London. 590 p.
- JAMES, R.O.; J.P. STIGLICH & T.W. HEALY. 1975. Analysis of models of adsorption of metal ions at oxide/water interfaces. *Faraday Disc. of the Chemical Soc.*, 59:142-156.
- JOHN, N.K., 1972. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Sci.*, 52:343-350.
- JURY, W.A., 1982. Simulation of solute transport using a transfer function model. *Water Resources Research*, 18:363-368.

JURY, W.A., L.H. STOLZY & P. SHOUSE, 1982. A field test of the transfer function model for predicting solute transport. Water Research, 18:369-375.

KAISTEN, P.R., L. LAPIDUS & N.R. AMUNDSON. 1952. Mathematics of adsorption in beds. V. Effect of Intraparticle Diffusion in flow Systems in fixed Beds. J. Phys. Chem. 56:683-688.

KIPLING, J.J. & E.H.M. WRIGHT, 1962. Adsorption from binary systems of limited concentration range: application of some fundamental concepts. J. Chem. Soc. p. 855-860.

KIRKHAM, D. & W.L. POWERS, 1972. IN: Advanced soil Physics. John Wiley. N.Y. cap. 8, p. 379-427.

KIRKHAM, D. & W.L. POWERS. 1972. Micible displacements. IN: advanced soil physics. John Wiley. N.Y. 427 p.

KWO, S. & A.S. BAKER. 1980. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. Soil. Sci. Soc. Am. J., 44:969-974.

LANGERWERFF, J.Y. & D.L. BROWER. 1972. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with chlorides of aluminum, calcium and sodium. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 36:734-737.

LANGERWERFF, J.V. & W.D. KEMPER, 1975. Reclamation of soils contaminated with radioactive strontium. Soil. Sci. Amer. Proc., Madison, 39:1077-1080.

LAGERWERFF, J.Y., 1972. Lead, mercury and cadmium as enviromental contaminants. IN: Micronutrientes in Agriculture, edited by J.J. Mortredt, P.M. GIORDAND e W.L. LINDSAY. Soil Science Soc. of America. INC. USA. 666 p.

LAGERWERFF, J.V., 1971. Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil and air. Soil Sci. 111:129-133.

LAPIDUS, L. & N.R. AMUNDSON, 1952. Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. J. Phys. Chem., 56:984-988.

LEE, K.C., B.A. CUNNINGHAM, G.M. PAULSEN, G.H. LING & R.B. MOORE, 1976. Effects of cadmium on respiration rates and activities of several enzymes in soybean seedling. Phys. Plant, 36:4-6.

LEVI-MINZI, C., G.F. SOLDANTINI & R. RIFFALDI. 1976.

Cadmium adsorption by soils. J. of Soil Sci. ,
27:10-15.

LINDSAY, W.L. 1979. Methods of handling chemical equilibria.

IN: Chemical equilibria in soil. John Wiley & Sons, INC.
N.Y. - 449 p.

MEITES, L. Handbook of analytical chemistry. McGraw Hill

Book Company. N.Y. First Edition. Sec. 1, p. 7.

MIRSHAWKA, V. 1984. Ajustes de curvas. IN: Cálculo numérico.

601 p. 4ª ed. Livraria Nobel S.A.

MOORE, W.J., 1962. Physical chemistry. Versão Portuguesa.

Ed. USP. 1968, ao Livro Técnico S/A. Rio de Janeiro -
Brasil. 1001 p.

NASCIMENTO FILHO, V.F. DO, 1978. Variabilidade espacial do
deslocamento miscível do ion cloro em solo saturado.

Tese de doutoramento apresentado a ESALQ-USP - Piracicaba
SP.

NAVROT, J.; A. SINGER & A. BANIN, 1978. Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some ISRAEL soils. J. of Soil Sci. . 29:505-511.

NIELSEN, D.R. & J.W. BIGGAR, 1961. Miscible displacement in soils. I. Experimental Information Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 25:1-5.

NIELSEN, D.R. & J.W. BIGGAR, 1962(a) Miscible displacement. III. Theoretical considerations. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 26:216-227.

NIELSEN, D.R. & J.W. BIGGAR, 1962(b) Miscible displacement. III. Theoretical consideration. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 26:216-221.

NIELSEN, D.R. & J.W. BIGGAR, 1962(c) Miscible displacement in soils. III. Theoretical considerations. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 26:216-221.

NIELSEN, D.R.; R.D. JACKSON; R.W. CARY & D.D. EVANS, 1972. Soil Water. Madison, American Society of Agronomy, 175 p. (p. 37).

- PERRY, J.H., EDITOR, 1963. Filtration. **IN:** Chemical Engineers' Handbook. McGraw - Hill Book Company, TOKYO - JAPAN - 4^a ed.
- PINDER, G.F. & H.H. COOPER, Jr., 1970. A numeral technique for calculating the transient position of the saltwater front. Water Res. Research, 6:875-882.
- REICHARDT, K., 1978. **IN:** Processos de transferência no sistema-solo-planta atmosfera. Fundação Cargill. 286 p.
- REUS, J.; H.L. DOOLEY & W. GRIFFIS, 1976. Plant uptake Cd from phosphate fertilizer. Enviromental Protection Ageny. PB. 255-314.
- ROSE, D.A. & J.B. PASSIOURA. 1971. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. Soil Sci. 111:253-257.
- SCHROEDER, H.A. & J.J. BALASSA, 1961. Abnormal trace metals in man: cadmium. J. Chron. Diseases, 14:236-258.
- SCHOROEDER, H.A. & J.J. BALASSA, 1963 - Cadmium: Uptake by vegetable from super phosphate in soil. Soil Sci., 140:819-820.

SCHOROEDER, H.A., 1965. Chromium, cadmium and lead in rats. Effects in life span, tumors and tissue levels. J. Nutr. 1:86-51.

SIDLE, R.C.; L.T. KARDOS & M.Th. van GENUCHTEN, 1977. Heavy metals transport model in a sludge - treated soil. J. Environ. Qual., 6:438-433.

SLOYAN, P.J. 1971. Mercúrio: Novo agente poluidor. IN: Atualidade científica - Jornal "O Estado de São Paulo". Edição do dia 29/08/1971 - pág. 174.

SMITH, H.A. & J.F. FUZER, 1946. The adsorption of fatty acids on nickel and platinum catalysts. J. Amer. Chemical Soc., 68:229-231.

SANTILLAN-MEDRANO, J. & J.J. JURINAK. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 39:851-856.

SOON, Y.K. 1981. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. J. of Soil Sci. 32:85-95.

STEVENSON, F.J. & M.S. ARDAKANI, 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. **IN:** Micronutrient in agriculture - Ed. J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay. Soil Scie. Soc. of Am., Madison, Wiscensim. p. 79-114.

TOLEDO, A.,. P. PACHECO de, 1973. Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimento. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. USP. 122 p.

TOLEDO, A.P.P., 1976. Estudo das interações de íons cúpricos com ácidos húmicos e fúlvicos. Tese de doutoramento. Instituto de Química. USP. 154 p.

VOGEL, A.I., 1960. Text-book of quantitative inorganic analysis. Versão espanhola da 2ª ed. de Longmans, Green and Co, Londres por Editorial Kapeluts, S.A. Buenos Aires. (1960). 812 p.