

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

FATOR DE RETARDAMENTO E COEFICIENTE DE DISPERSÃO-DIFUSÃO PARA O CRÔMIO (III) EM SOLOS MUITO INTEMPERIZADOS, INFLUENCIADOS PELO pH, TEXTURA E MATÉRIA ORGÂNICA⁽¹⁾

M. A. K. ALCÂNTARA⁽²⁾ & O. A. CAMARGO⁽³⁾

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a variação dos fatores de retardamento (R) e dos coeficientes de dispersão-difusão (D) para o crômio (III) em dois solos muito intemperizados, considerando diferentes atributos edáficos: textura, pH e matéria orgânica. Utilizaram-se amostras dos horizontes A e B com diferença marcante no teor de matéria orgânica de dois solos coletados no estado de São Paulo: Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa (LVe) e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico textura média (LVd). A alteração do pH das amostras do horizonte superficial foi realizada com adição de carbonato de cálcio para elevar a saturação por bases a 70%. Foram realizados experimentos de adsorção em condições estáticas e de lixiviação em colunas de solo, utilizando a teoria do deslocamento miscível. Os Rs obtidos para o LVe foram maiores em comparação aos obtidos para o LVd. O aumento do pH do solo propiciado pela adição de carbonato de cálcio resultou em aumento no R. No LVe, a presença significativa de ácidos fúlvicos na matéria orgânica propiciou um R menor no horizonte superficial em relação ao subsuperficial. Não foi evidenciada relação nítida entre D e os diferentes solos, níveis de calagem e horizontes.

Termos de indexação: Latossolos, metais pesados, adsorção, movimentação.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Financiada pela FAPESP. Recebido para publicação em abril de 2000 e aprovado em novembro de 2000.

⁽²⁾ Doutorando no Departamento de Água e Solo da FEAGRI/UNICAMP. Cidade Universitária Zererino Vaz, Caixa Postal 6001, CEP 13902-001 Campinas (SP). Bolsista da FAPESP. E-mail: epska@uol.com.br

⁽³⁾ Pesquisador Científico do Centro de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agrônomo de Campinas – IAC. Av. Barão de Itapura 1481, Jardim Guanabara, CEP 13020-902 Campinas (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: ocamargo@barao.iac.br

SUMMARY: *RETARDING FACTOR AND DISPERSION-DIFFUSION COEFFICIENT FOR CHROMIUM (III) IN HIGHLY WEATHERED SOILS, INFLUENCED BY pH, TEXTURE AND ORGANIC MATTER*

The purpose of this work was to obtain the retarding factor (R) and the dispersion-diffusion coefficient (D) for chromium (III) in two highly weathered soils collected in São Paulo, Brazil. The influence of the following factors on these two parameters were analyzed: textures, pH and soil organic matter. Samples of the A and B horizons of two soils were used, differing significantly in organic matter contents (a) a Typic Eutrorthox (LVe) and (b) a Typic Haplorthox (LVd). Soil pH of the surface samples was modified by adding calcium carbonate to alter base saturation to 70 %. Batch techniques and soil column experiments using miscible displacement theory were performed. Higher values of R were obtained in the Eutrorthox than in the Haplorthox. The rising of soil pH by liming resulted in higher values for R. In the Eutrorthox, the presence of fulvic acids seems to have favored a lower value for R in the surface horizon than in the subsurface one. A clear relationship between D and soil type, liming level and soil horizon was not found.

Index terms: Oxisols, heavy metals, adsorption, movement.

INTRODUÇÃO

Atualmente, tem sido crescente a preocupação quanto ao potencial de contaminação das águas subterrâneas pela possível movimentação de metais pesados no perfil do solo (CETESB, 1992). Trabalhos de Amacher et al. (1988) e Matos et al. (1995a,b) exemplificam essa preocupação.

Dentre os diversos resíduos que têm sido aplicados ao solo, encontram-se os de curtume. Tais resíduos, se, por um lado, apresentam atributos que os tornam interessantes do ponto de vista agrícola, por outro lado, podem apresentar cromo na forma trivalente em sua constituição, dependendo dos processos de curtimento utilizados na produção do couro. É justamente a presença de cromo em concentrações variáveis nesses resíduos que tem preocupado alguns pesquisadores. No Brasil, essa preocupação reveste-se de especial importância, pois sua utilização na agricultura tem sido feita muitas vezes de modo indiscriminado.

No entanto, as recomendações para o descarte de resíduos nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que influem na adsorção e no transporte de metais pesados. Os modelos matemáticos são uma ferramenta importante nessa avaliação (Maisel & Gnugnoli, 1972). Com auxílio de simulação, o modelo procura descrever o estado atual ou prever o comportamento futuro dos poluentes, estimando o potencial de contaminação de aquíferos subterrâneos, constituindo um critério mais seguro e confiável para o uso dos resíduos na agricultura.

Basicamente, as equações desenvolvidas para os modelos matemáticos de transporte de solutos no solo têm sido utilizadas para: (a) avaliar o tempo necessário para que uma solução com determinada concentração atinja certa profundidade e (b) calcular a concentração na solução em dado tempo e profundidade, conhecendo-se a concentração no líquido de entrada.

São necessários, entretanto, alguns cuidados na interpretação dos resultados obtidos, uma vez que essas equações apresentam algumas limitações, resultantes das condições experimentais e teóricas consideradas no seu desenvolvimento. Fuller & Warrick (1986) citaram os seguintes cuidados necessários à interpretação dos resultados: (a) consideração dos aspectos físicos, químicos e hidrológicos de um sistema de disposição de resíduos antes de concluir sobre a contaminação de águas subterrâneas e (b) cautela nas extrapolações além do tempo e espaço, as quais não foram previstas no desenvolvimento dos modelos.

O sucesso de modelos matemáticos desenvolvidos para descrever o transporte de solutos no solo depende, em grande parte, do grau de confiabilidade das variáveis de transporte envolvidas. Assim sendo, variáveis relativas às características das colunas, como a taxa de avanço da solução deslocadora, a porosidade, a distância a ser percorrida (altura do solo na coluna) e o volume de poros aplicado podem influenciar sobremaneira a movimentação de solutos. Para Matos et al. (1995a,b), outros parâmetros importantes, como o coeficiente de dispersão-difusão e o fator de retardamento, devem também,

necessariamente, ser determinados com exatidão. Tais parâmetros, por estarem intimamente relacionados com a interação solo-soluto, seriam fundamentais para estimar o deslocamento de solutos no solo.

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a variação dos fatores de retardamento (R) e dos coeficientes de dispersão-difusão (D) para o crômio (III) em dois solos paulistas muito intemperizados, considerando diferentes atributos edáficos: textura; pH e matéria orgânica.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos, horizontes e calagem

Foram utilizadas amostras dos horizontes A e B de dois solos com texturas diferentes e que representam geograficamente importante área de deposição ou descarte de resíduos de curtume no estado de São Paulo, classificados de acordo com a EMBRAPA (1999) como: (a) Latossolo Vermelho eutroférico textura argilosa (Typic Eutrorthox), unidade Ribeirão Preto (LVe), e (b) Latossolo

Vermelho-Amarelo distrófico textura média (Typic Haplorthox), unidade Laranja Azeda (LVd). Os atributos físicos e químicos encontram-se no quadro 1.

As amostras do horizonte A de ambos os solos foram submetidas a dois níveis de calagem: sem e com adição de carbonato de cálcio para elevar a saturação por bases a 70%. As doses de carbonatos no LVe e no LVd foram equivalentes a 3,5 e 3,1 x 10³ kg ha⁻¹, respectivamente. Visando estudar o efeito da matéria orgânica do solo na adsorção do crômio, foram utilizadas amostras dos horizontes A e B, sem calagem, uma vez que suas composições químicas inorgânicas e mineralógicas são muito semelhantes, mas diferem bastante na quantidade e na qualidade das substâncias orgânicas (Quadro 1).

Experimento de adsorção em condições estáticas e fator de retardamento

Agitaram-se 2,00 x 10⁻³ kg de solo em agitador horizontal por um período de 18 h em contato com 20,0 x 10⁻⁶ m³ de soluções com diferentes concentrações iniciais (C₀) de crômio: 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 50,0 x 10⁻³ kg m⁻³, utilizando duas repetições por concentração. Após a agitação, as

Quadro 1. Atributos químicos e físicos dos solos utilizados

| Atributo | Solo | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | LVe | | LVd | |
| | Horizonte A | Horizonte B | Horizonte A | Horizonte B |
| pH em KCl 1 mol L ⁻¹ (original) | 4,34 | 5,26 | 3,58 | 3,93 |
| pH em KCl (após a calagem) | 5,50 | - | 5,70 | - |
| C orgânico (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾ | 15,5 | 3,8 | 8,3 | 2,9 |
| Ácido Húmico (g kg ⁻¹) ⁽²⁾ | 3,0 | 0,5 | 2,9 | 0,3 |
| Ácido Fúlvico (g kg ⁻¹) ⁽²⁾ | 3,2 | 1,4 | 1,9 | 1,2 |
| Humina (g kg ⁻¹) ⁽²⁾ | 9,3 | 1,9 | 3,6 | 1,4 |
| Ca (cmol _c dm ⁻³) | 1,3 | 1,8 | 0,4 | 0,4 |
| Mg (cmol _c dm ⁻³) | 1,3 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| Al + H (cmol _c kg ⁻¹) | 6,13 | 2,74 | 4,64 | 2,23 |
| T (cmol _c dm ⁻³) | 8,8 | 3,9 | 5,2 | 2,8 |
| Fe ₂ O ₃ em CDB (g kg ⁻¹) | 153 | 166 | 40 | 47 |
| Fe ₂ O ₃ em oxalato (g kg ⁻¹) | 2,0 | 3,0 | 2,0 | 1,0 |
| Fe ₂ O ₃ em H ₂ SO ₄ (g kg ⁻¹) | 209 | 222 | 52 | 52 |
| Al ₂ O ₃ em CDB (g kg ⁻¹) | 17 | 17 | 8 | 11 |
| Al ₂ O ₃ em oxalato (g kg ⁻¹) | 4 | 4 | 2 | 2 |
| Al ₂ O ₃ em H ₂ SO ₄ (g kg ⁻¹) | 186 | 214 | 71 | 86 |
| Mn ₂ O ₃ em CDB (g kg ⁻¹) | 1,2 | 0,9 | 0,4 | 0,3 |
| Mn ₂ O ₃ em oxalato (g kg ⁻¹) | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,0 |
| Mn facilmente reduzível (mg kg ⁻¹) | 146 | 45 | 1,8 | 2,5 |
| Argila (g kg ⁻¹) | 560 | 580 | 120 | 150 |
| Silte (g kg ⁻¹) | 300 | 290 | 50 | 50 |
| Areia (g kg ⁻¹) | 140 | 130 | 830 | 800 |
| Densidade partículas (Mg m ⁻³) | 3,17 | 2,85 | 2,69 | 2,74 |

⁽¹⁾ Método de TIURIN, de oxidação por via úmida Dabin (1976). ⁽²⁾ Método de Schnitzer (1982).

soluções sobrenadantes foram centrifugadas e, então, filtradas. As determinações das concentrações de crômio em equilíbrio (C_e) foram feitas por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES). Descrição mais detalhada deste experimento encontra-se em Alcântara (1999).

Foram feitos gráficos das concentrações adsorvidas S em função das concentrações em equilíbrio C_e . Ajustaram-se, então, isotermas de adsorção de Freundlich, de acordo com a expressão 1:

$$S = K C_e^n \quad (1)$$

em que C_e é a concentração do soluto em equilíbrio na solução (kg m^{-3}); K é o coeficiente de adsorção ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) e n a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional). S : é a massa do soluto associada à fase sólida, ou quantidade adsorvida ao solo (kg kg^{-1}), sendo calculado pela expressão (2):

$$S = (C_0 - C_e) FD \quad (2)$$

em que FD corresponde ao fator de diluição, considerando a relação solução/solo (no caso, $FD = 20/2 = 10$).

O fator de retardamento (R) representa uma medida da capacidade de retenção ou efeito tampão do solo para o deslocamento de determinado elemento ou composto existente em um solvente (Matos, 1995). De acordo com Valocchi (1984), o fator de retardamento pode ser entendido como a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante. A obtenção do R pode ser feita de modo direto ou indireto. No presente estudo, o R foi obtido indiretamente, de acordo com Selim et al. (1990), utilizando a expressão (3):

$$R = \frac{1 + \rho_S K}{\theta} \quad (3)$$

sendo ρ_S a densidade do solo (kg m^{-3}), θ a umidade volumétrica ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) e K o coeficiente relativo à adsorção ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$), obtido no experimento de adsorção.

Experimento de lixiviação em colunas de solo e coeficiente de dispersão-difusão

Foram realizados experimentos de lixiviação em colunas de solo, utilizando a teoria do deslocamento miscível, descrita detalhadamente por Kirkham & Powers (1972). A realização dos experimentos de acordo com essa teoria possibilita a modelagem matemática dos dados obtidos, uma vez que as condições de contorno consideradas para a solução das equações diferenciais parciais dos modelos são satisfeitas.

Utilizaram-se colunas de percolação de vidro com 0,045 m de diâmetro interno e 0,40 m de altura. A altura de solo no interior da coluna foi de 0,10 m. O preenchimento com solo foi feito em quatro etapas de 0,025 m, com auxílio de um funil de haste longa,

procurando evitar a segregação por tamanho de agregados. Em cada etapa, o solo foi compactado até atingir a densidade desejada. Nas extremidades do solo na coluna, foram colocados discos de manta geotêxtil (manta de bidim), evitando o turbilhonamento e a selagem na superfície.

O solo foi previamente saturado a partir da base com solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mol m^{-3} , aqui denominada solução deslocadora. Aplicou-se, então, a solução deslocadora na superfície, até à obtenção de um fluxo q constante. Imediatamente após a obtenção de um fluxo constante de solução deslocadora, foi aplicado um pulso na superfície que continha uma concentração de 30 a 40 mol m^{-3} de cloreto na forma de CaCl_2 , seguido da aplicação da solução deslocadora, até completa lixiviação do cloreto, possibilitando obter o coeficiente de dispersão-difusão. A coleta das amostras para determinação do cloreto foi iniciada juntamente com o início da aplicação do pulso de CaCl_2 .

O coeficiente de dispersão-difusão (D), também chamado de coeficiente de difusão aparente ou de coeficiente de dispersão longitudinal, é um parâmetro físico da equação de transporte de solutos no solo. Esse parâmetro expressa dois fenômenos de transporte aditivos: a difusão iônica, que ocorre em razão da existência de gradiente de concentração, e a dispersão mecânica, que é um movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução dentro dos poros individuais e entre poros de diferentes formas, tamanhos e direções.

A literatura cita vários métodos para obter o coeficiente de dispersão-difusão (Kirkham & Powers, 1972, Selim et al., 1990, Matos, 1995). O coeficiente de dispersão-difusão foi obtido, calculando-se a inclinação da curva de eluição de cloreto quando $C/C_0 = 0,5$ (Kirkham & Powers, 1972).

Na seqüência, foi aplicado um pulso na superfície que continha uma concentração inicial C_0 de crômio igual a $0,500 \text{ kg m}^{-3}$ na forma de CrCl_3 . Após o pulso, continuou-se a aplicação da solução deslocadora, até à completa lixiviação do crômio. A coleta das amostras no efluente com volume V_i foi iniciada no momento da aplicação do pulso, sendo o crômio quantificado por espectrofotometria de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES). O volume total V considerado na lixiviação (soma dos volumes V_i coletados) correspondeu à soma do volume do pulso mais o volume de solução deslocadora aplicada. Calculou-se, então, o volume de poros aplicado como sendo $p = V/V_0$, em que V_0 corresponde ao volume ocupado pelos poros na coluna. Construíram-se, então, as curvas de eluição do crômio, registrando-se, graficamente, as concentrações relativas C/C_0 , conforme os volumes de poro $p = V/V_0$.

O fluxo q , também chamado velocidade de avanço da solução, é um dos parâmetros a influenciar o

deslocamento de solutos no solo. Procurou-se manter o fluxo constante para colunas de um mesmo solo, aplicando-se uma lâmina uniforme do líquido a ser percolado (pulso e solução deslocadora) de 0,01 m na superfície. O fluxo foi calculado por meio da seguinte expressão:

$$q = \frac{V}{A t} \quad (4)$$

sendo **q** o fluxo, também denominado fluxo de Darcy (m h^{-1}), **V** o volume de líquido aplicado (m^3) na área **A** da seção transversal da coluna (m^2) durante determinado tempo **t** (h).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de adsorção em condições estáticas

Os parâmetros de ajuste obtidos nos experimentos de adsorção em condições estáticas são apresentados no quadro 2. Para a maioria das amostras, o modelo conseguiu descrever satisfatoriamente a adsorção do crômio ao solo (R^2 entre 0,62 e 0,87), com exceção do horizonte A do LVd que recebeu calagem ($R^2 = 0,51$). Os maiores valores do coeficiente de adsorção **K** obtidos para o LVe em relação ao LVd mostraram que a adsorção de crômio foi maior naquele solo. O aumento do pH do solo propiciado pela adição de carbonato de cálcio resultou em aumento na adsorção de crômio ao solo, indicado pelo aumento nos coeficientes **K**. No entanto, não foram detectadas diferenças na adsorção de crômio entre os horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos estudados.

Variáveis relacionadas com características físicas e realização das colunas de lixiviação

Alguns parâmetros importantes à modelagem matemática foram obtidos durante a caracterização do solo e realização do experimento em colunas

Quadro 2. Coeficientes de ajuste obtidos para as isotermas de adsorção de Freundlich nos experimentos de adsorção em condições estáticas

| Solo | Horizonte | Calagem | K | n | R ² |
|------|-----------|---------|--|--------------|----------------|
| | | | $-10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ | - adimens. - | |
| LVe | A | sem | 63,9 ± 9,3 | 0,47 ± 0,05 | 0,86 |
| LVe | A | com | 104,2 ± 16,5 | 0,57 ± 0,07 | 0,87 |
| LVe | B | sem | 78,0 ± 16,7 | 0,39 ± 0,07 | 0,78 |
| LVd | A | sem | 23,6 ± 5,5 | 0,25 ± 0,08 | 0,62 |
| LVd | A | com | 35,7 ± 10,8 | 0,24 ± 0,10 | 0,51 |
| LVd | B | sem | 21,5 ± 3,5 | 0,43 ± 0,05 | 0,85 |

(Quadro 3). A densidade do solo ρ_s foi mantida sempre constante para um mesmo solo nas diferentes colunas, ou seja, $1,3 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, para o LVe, e $1,5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, para o LVd. Tais densidades são superiores às originalmente observadas no campo ($1,2 \times 10^3$ e $1,14 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente). A utilização de densidades do solo nas colunas iguais às encontradas originalmente no campo não permitiu obter a altura de solo prevista na coluna (0,10 m), ou, seja, ao colocar na coluna uma massa de solo correspondente à densidade originalmente encontrada no campo, a altura obtida na coluna foi menor que 0,10 m. Esse fato é decorrente de alterações na estrutura originalmente encontrada no campo, ocasionada pelas operações de preparo das amostras após a coleta (secagem e peneiramento).

As umidades volumétricas θ , para o LVe, foram de 0,59 e 0,47 $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$ e, para o LVd, de 0,44 e 0,45 $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$, para os horizontes A e B, respectivamente. Esses valores correspondem à porosidade total do solo, uma vez que as colunas foram conduzidas sob condições de fluxo saturado.

Quadro 3. Parâmetros obtidos durante a caracterização e realização das colunas de lixiviação

| Tratamento | | | Massa solo | Densidade do solo | Porosidade total ⁽¹⁾ | Crômio aplicado | Fluxo q | Volume | |
|------------|-----------|---------|------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Solo | Horizonte | Calagem | | | | | | Pulso | Poros ⁽²⁾ |
| | | | kg | 10^3 kg m^{-3} | $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$ | kg m^{-3} | 10^{-2} m h^{-1} | 10^{-3} m^3 | |
| LVe | A | sem | 0,310 | 1,3 | 0,59 | 0,500 | 2,49 | 0,200 | 12,8 |
| LVe | A | com | 0,310 | 1,3 | 0,59 | 0,500 | 6,58 | 0,200 | 10,7 |
| LVe | B | sem | 0,310 | 1,3 | 0,47 | 0,500 | 1,95 | 0,200 | 15,3 |
| LVd | A | sem | 0,358 | 1,5 | 0,44 | 0,500 | 27,44 | 0,200 | 16,9 |
| LVd | A | com | 0,358 | 1,5 | 0,44 | 0,500 | 5,15 | 0,200 | 12,5 |
| LVd | B | sem | 0,358 | 1,5 | 0,45 | 0,500 | 15,00 | 0,200 | 14,4 |

⁽¹⁾ Fluxo em condições saturadas: a unidade volumétrica (θ) é igual à porosidade total do solo. ⁽²⁾ Volumes de poro aplicado (p), obtido pela relação: $p = V/V_0$, em que **V** é o volume de pulso + solução deslocadora e **V₀** é o volume ocupado pelos poros na coluna.

Ao contrário do que se esperava com a aplicação de uma lâmina constante de líquido na superfície do solo, houve grande variação no fluxo entre diferentes colunas com um mesmo solo. No LVe, q variou de $1,95 \times 10^{-2}$ a $6,58 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$ e, no LVd, de $5,15 \times 10^{-2}$ a $27,44 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$. Variações semelhantes foram encontradas por Cunha et al. (1996) em experimentos de lixiviação de zinco em solos similares aos deste trabalho.

Uma das vantagens da utilização de amostras deformadas em relação ao uso de amostras indeformadas, ou mesmo em relação aos experimentos de campo, seria um melhor controle sobre a altíssima variabilidade espacial encontrada no campo, com conseqüente diminuição na variação da infiltração e condutividade hidráulica saturada. No entanto, a grande variação de fluxo encontrada nas colunas evidencia que o acondicionamento do solo na coluna, visando reproduzir uma igual densidade (e porosidade total), não foi eficiente quanto à manutenção da estrutura.

Embora duas colunas diferentes com um mesmo solo tenham as mesmas densidade e porosidade, a organização estrutural dessas partículas, com conseqüente implicação na distribuição de macro e microporosidade, deve ter sido modificada com o manuseio e acondicionamento.

Fatores de retardamento

Os fatores de retardamento obtidos para as colunas encontram-se na figura 1. Os coeficientes K , utilizados na estimativa de R , são mostrados no quadro 2. O fator de retardamento, por ser um parâmetro que indiretamente expressa a capacidade do solo em reter íons, dependerá das interações entre a fase líquida e sólida que ocorram durante a percolação da solução do solo. Os dados obtidos demonstram claramente que, para um mesmo tratamento, R foi maior no LVe em relação ao LVd, refletindo a maior capacidade adsortiva daquele solo. Essa maior capacidade adsortiva já era esperada, uma vez que o LVe contém maiores teores de argila, óxidos de ferro, alumínio e manganês em relação ao LVd, resultando em maior defasagem entre o avanço do solvente e o avanço do soluto no solo.

Tais resultados também estão de acordo com os coeficientes K obtidos no ajuste das isotermas de adsorção (Quadro 2). O aumento de R também foi observado nas colunas que tiveram o pH alterado pela calagem. No LVe, a calagem elevou o R de 142 para 231; já no LVd, esse aumento foi de 81 para 122. O aumento do R propiciado pela calagem está de acordo com os coeficientes K obtidos no estudo de adsorção em condições estáticas (Quadro 2).

Outros autores, estudando a adsorção de vários elementos em diferentes solos, já haviam observado que a adsorção relaciona-se com as características dos solos, entre elas o pH. Matos et al. (1995a) também encontraram associação entre atributos do

solo relacionados com a adsorção e os valores de R . Hassan & Garrisson (1996) observaram que a adsorção de Cr(III) aumenta com o aumento do pH do solo. Camargo & Raij (1989), estudando a lixiviação de Ca^{2+} e SO_4^{2-} em solos com carga variável, detectaram que as alterações na carga líquida provocadas pela modificação do pH estariam relacionadas com a movimentação desses íons no solo.

No LVe, o R foi maior no horizonte B do que no horizonte A (215 e 141, respectivamente), possivelmente em decorrência do seu menor teor de ácido fúlvico. No horizonte A, o crômio deve estar interagindo com esses ácidos, formando compostos de maior solubilidade do que se estivesse reagindo com os óxidos de ferro, alumínio e manganês. No LVd, onde os teores de ácido fúlvico nos dois horizontes são próximos e pequenos, esse efeito não pôde ser evidenciado.

Coefficientes de dispersão-difusão

Os coeficientes de dispersão-difusão são apresentados na figura 1. Os valores de D para os horizontes A e B do LVe foram de 0,47 e $1,21 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. Para o LVd, esses valores foram de 0,51 e $0,58 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. A mobilidade de solutos no solo tem sido associada à porosidade, à densidade e à velocidade de deslocamento da solução no solo. Watson & Jones (1984) e Schulin et al. (1987) verificaram que a dispersão relaciona-se com a velocidade (taxa) de avanço da solução q . No entanto, os resultados obtidos neste trabalho não permitiram evidenciar uma relação nítida entre os valores de D e os atributos dos solos, como textura, nível de pH e porosidade total, o que está de acordo com o obtido por Matos et al. (1995b), que lixivaram zinco, cádmio, cobre e chumbo em amostras dos horizontes A, B e C de um Latossolo Vermelho-Amarelo e em dois Podzólicos Vermelho-Amarelos com pH natural e alterado.

Sendo a macroporosidade o atributo físico responsável pela livre movimentação da água no solo, é de se esperar que esteja mais fortemente associada à dinâmica de solutos no mesmo. Matos et al. (1995b) estudaram a associação entre algumas propriedades físicas do solo com os coeficientes de difusão-dispersão determinados em experimentos de lixiviação em colunas. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que a propriedade física que melhor explicou a variação de D para os metais estudados foi a velocidade de avanço da solução, considerando como seção de escoamento a macroporosidade ($VA_{m2} = q/(P0 \geq 0,0490 \text{ mm})$), sendo, portanto, de grande importância em estudos de dispersão-difusão de metais no solo. Assim, é possível que o valor mais elevado de D no horizonte B em relação ao horizonte A do LVe utilizado neste trabalho seja decorrente de uma maior macroporosidade no horizonte superficial, que não foi determinada.

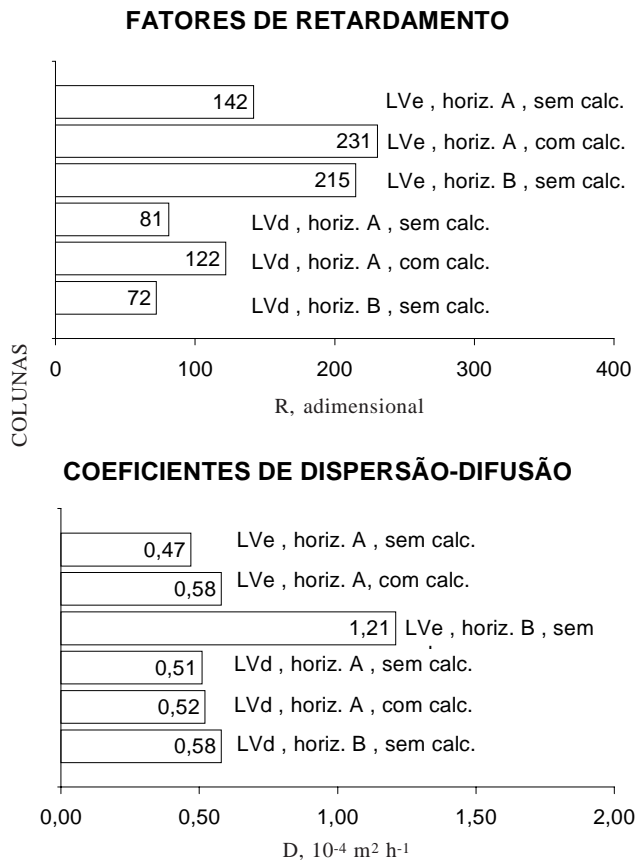


Figura 1. Coeficientes de dispersão-difusão e fatores de retardamento obtidos para as colunas (os números no interior das barras correspondem aos valores estimados).

CONCLUSÕES

1. Os fatores de retardamento foram influenciados pela textura do solo.
2. O aumento do pH do solo resultou em aumento no fator de retardamento para ambos os solos.
3. A presença significativa de ácido fúlvico na matéria orgânica do LVe propiciou um fator de retardamento menor no horizonte superficial em relação ao subsuperficial.
4. Não foi evidenciada relação nítida entre os coeficientes de dispersão-difusão e os dois solos, níveis de calagem e horizontes utilizados.

LITERATURA CITADA

ALCÂNTARA, M.A.K. Eluviação de crômio (III) de resíduo de curtume em colunas de dois Latossolos com diferentes texturas. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 188p. (Tese de Doutorado)

AMACHER, M.C.; SELIM, H.M. & ISKANDAR, I.K. Kinetics of chromium(VI) and cadmium retention in soils; a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:398-408, 1988.

CAMARGO, O.A. & RAIJ, B. van. Movimento do gesso em amostras de Latossolos com diferentes propriedades eletroquímicas. *R. Bras. Ci. Solo*, 13:275-280, 1989.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Introdução ao controle de poluição ambiental. São Paulo, 1992. 201p.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A. & KINJO, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizonte superficial de um Podzólico e de um Latossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:371-378, 1996.

DABIN, B. Curso sobre matéria orgânica do solo. Parte 1. Análise dos compostos húmicos do solo. Piracicaba, CENA, 1976. 115p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 1999. 412p.

FULLER, W.H. & WARRICK, A.W. Soils in waste treatment and utilization. Boca Raton, CRC Press, 1986. v.2. p.77-141.

HASSAN, S.M. & GARRISON, A.W. Distribution of chromium species between soil and porewater. *Chem. Spec. Bioavail.* 8:85-103, 1996.

KIRKHAM, D. & POWERS, W.L. Advanced soil physics. New York, John Wiley & Sons, 1972. p.379-427.

MAISEL, H. & GNUGNOLI, G. Simulation of discrete stochastic systems. Chicago, Science Research Association, 1972. 465p.

MATOS, A.T. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 110p. (Tese de Doutorado)

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A. & FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. I. Curvas de eluição dos metais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. Anais. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Universidade Federal de Viçosa, 1995a. p.2333-2336.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MARTINEZ, J.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG. II. Correlação com algumas propriedades físicas dos solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. Anais. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Universidade Federal de Viçosa, 1995b. p.2333-2336.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: Methods of soil analysis. In: PAGE, A.L., ed. Madison, American Society of Agronomy, 1982. p.581-594.

SCHULIN, R.; WIERENGA, P.J.; FLÜHLER, H. & LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:36-42, 1987.

- SELIM, H.M. & AMACHER, M.C. Reactivity and transport of heavy metals in soils. Boca Raton, 1997. 201p.
- SELIM, H.M.; AMACHER, M.C. & ISKANDAR, I.K. Modeling the transport of heavy metals in soils. Hanover, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 1990. 155p. (Monograph, 90-2)
- VALOCCHI, A.J. Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective K_d approach. *Water Res. Res.*, 20:499-503, 1984.
- WATSON, K.K. & JONES, M.J. Algebraic equations for solute movement during adsorption. *Water Res. Res.*, 20:1131-1136, 1984.