

# VARIABILIDADE ESPACIAL DO DESLOCAMENTO MISCÍVEL DO ÍON CLORETO EM SOLO SATURADO

VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO

Orientador: KLAUS REICHARDT

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

PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil  
abril, 1978

## E R R A T A

	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
p. 40, 10a. linha	resultados médios	resultados médios e respectivos intervalos de confiança da média
p. 41, 17a. linha	na superfície	pela superfície
p. 71, legenda Fig. 14	média	média e intervalo de confiança da média
p. 88, penúltima linha	diferem entre si ao nível de 10%, mas	não diferem entre si e
p. 112, 14a. linha	compous	compounds

Incluir em LITERATURA CITADA:

SARRUGE, J.R., J.BIASI, P.R.C.CASTRO, B.V.DEFELIPO, F.J.KRUG e M. MORELLI, 1973. Cinética da absorção do cálcio na presença de magnésio em células foliares do cafeeiro (*Coffea arabica* L., cv. Mundo Novo). *Anais ESALQ*, Piracicaba, 30: 441-456.

À minha esposa Gislene  
e aos meus filhos  
Maurício e Alexandre.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas e instituições que colaboraram para a realização do presente trabalho. Em especial:

- ao Prof. Klaus Reichardt, pela orientação recebida e amizade estimulante em todos os momentos,

- ao colega Paulo L. Libardi, da Seção Física de Solos do CENA, pelas valiosas críticas e sugestões no desenvolvimento do trabalho,

- ao Dr. Epaminondas S. Barros Ferraz, do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ e Seção Instrumentação e Contrôles do CENA, pelo incentivo sempre constante,

- ao Prof. Henrique Bergamin F<sup>º</sup>, Elias A.G. Zagatto, Francisco J. Krug e Boaventura Freire dos Reis, da Seção de Radioquímica do CENA, pelas análises químicas,

- ao Dr. Nilson A. Villa Nova, do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ, pelo apoio incondicional,

- aos colegas Reinaldo L. Vitória, Fernando F. Ferreira Hernández, Ivan S. Almeida, Nelson M.F. Meirelles e Fernando A. Pinto, pela colaboração e sugestões,

- à Sra. Janete L. B. de Moura, Bibliotecária-Chefe do CENA, pela revisão das citações bibliográficas,

- aos técnicos Neusa Maria M. Tonin, Maria Ângela Foltran, Yo

landa Aparecida Rufini e Vitalina Neide Beloto, e em especial ao José Osório Bertoli, pelo auxílio no laboratório,

- ao CENA pelos recursos financeiros obtidos através da Comissão Nacional de Energia Nuclear, dentro do Projeto Feijão,

- a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) pela participação do grupo de pesquisa coordenado sobre o uso de técnicas nucleares em estudos de regimes de água.

## ÍNDICE

	<u>página</u>
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Modelos matemáticos para estudo de deslocamento miscível .	3
2.1.1. Solutos não reativos .....	10
2.1.1.1. Deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo contínuo .	10
2.1.1.2. Deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo descontí- nuo (pulso) .....	13
2.1.2. Solutos reativos .....	15
2.1.3. Transformações biológicas .....	19
2.1.4. Deslocamento miscível com velocidade de infiltração da solução deslocadora em regime transitório .....	23
2.2. Aplicações .....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
3.1. Solo .....	40
3.2. Instalação do experimento .....	41
3.3. Aplicação do pulso de cloreto .....	46
3.4. Coleta da solução de solo e análise de cloreto e potássio.	46
3.5. Medida de velocidade da água nos poros do solo saturado ..	46
3.5.1. Pelo fluxo de água na superfície .....	46
3.5.2. Pelo pulso de cloreto .....	48

	<u>página</u>
3.5.2.1. Solução gráfica .....	48
3.5.2.2. Solução analítica .....	49
3.6. Adsorção de cloreto .....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1. Medida de velocidade da água nos poros pelo fluxo de água na superfície .....	55
4.2. Concentração de cloreto e potássio na solução do solo ...	55
4.3. Adsorção do cloreto .....	73
4.4. Medida da velocidade da água nos poros pela concentração relativa máxima do pulso de cloreto (solução gráfica) ...	78
4.5. Medida da velocidade da água nos poros pela solução analí tica .....	79
5. CONCLUSÕES .....	95
6. RESUMO .....	97
7. SUMMARY .....	99
8. LITERATURA CITADA .....	101
APÊNDICES .....	118
Apêndice 1 .....	119
Apêndice 2 .....	130
Apêndice 3 .....	140

## LISTA DE TABELAS

	<u>página</u>
Tabela 1. Valores médios de algumas características químicas do solo Terra Roxa Estruturada (Alfisol), segundo REICHARDT <i>et alii</i> (1976a) .....	42
Tabela 2. Valores médios de algumas características físicas do solo Terra Roxa Estruturada (Alfisol), segundo REICHARDT <i>et alii</i> (1976a) .....	43
Tabela 3. Valores de fluxo de água na superfície do solo saturado ( $Q_0$ , $\text{cm}^3$ água/ $\text{cm}^2$ solo.hora), umidade do solo saturado ( $\theta_0$ , $\text{cm}^3$ água/ $\text{cm}^3$ solo) e velocidade da água nos poros do solo ( $v_{0,H_2O}$ , cm/hora).....	56
Tabela 4. Concentração do cloreto (C, ppm) para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores, em função do tempo de extração (t, horas).....	57
Tabela 5. Concentração líquida do íon cloreto ( $C - C_i$ , ppm) para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores em função do tempo de extração (t, horas) .....	59
Tabela 6. Concentração relativa do íon cloreto para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores, em função do tempo de extração (t, horas) .....	60
Tabela 7. Concentração relativa do íon potássio para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores, em função do tempo de extração (t, horas) .....	72



Tabela 8. Adsorção do íon cloreto para solos de 4 profundidades nas concentrações iniciais de 0 a 7000 ppm $\text{Cl}^-$ (média de 3 repetições) .....	75
Tabela 9. Adsorção do íon cloreto em função da concentração de cloreto na solução de equilíbrio (média de 12 repetições) .....	76
Tabela 10. Velocidade da água nos poros de solo ( $v_o$ , cm/hora), medida através do tempo $t_m$ em que a concentração líquida do íon cloreto na solução do solo foi máxima para os diferentes extratores à profundidade de 120 cm .....	81
Tabela 11. Velocidade nos poros ( $v_o$ , cm/hora) e coeficientes de difusão aparente ( $D_o$ , $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto e soma dos quadrados dos desvios (SQD), considerando diferentes tempos de infiltrações do pulso ( $t_1$ , horas), para o extrator n° 7 .....	82
Tabela 12. Velocidade nos poros ( $v_o$ , cm/hora) e coeficiente de difusão aparente ( $D_o$ , $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto e tempo de infiltração do pulso ( $t_1$ , horas) para os diferentes extratores .....	83
Tabela 13. Concentração relativa média (%), concentração média (ppm) e massa do íon cloreto que passou pelo plano horizontal definido pela profundidade de 120 cm até o tempo de 200 horas, para cada extrator .....	93

## LISTA DE FIGURAS

	<u>página</u>
Figura 1. Esquema do extrator de solução do solo ( <i>REICHARDT et alii, 1977</i> ) .....	44
Figura 2. Diagrama esquemático da localização dos extratores de solução de solo, tensiômetros e tubos de acesso para sonda de neutrons .....	45
Figura 3. Estimativa da velocidade média do íon cloreto nos poros do solo saturado ( $v_0$ , cm/hora) pela técnica de pulso ( $t_1$ = tempo de infiltração do pulso e $t_m$ = tempo em que a concentração do soluto é máxima na profundidade $\underline{x}$ cm) .....	50
Figura 4. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 1, em função do tempo de extração (t, horas) .....	61
Figura 5. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 2, em função do tempo de extração (t, horas) .....	62
Figura 6. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 3, em função do tempo de extração (t, horas) .....	63
Figura 7. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 4, em função do tempo de extração (t, horas) .....	64

Figura 8. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 5, em função do tempo de extração (t, horas) .....	65
Figura 9. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 6, em função do tempo de extração (t, horas) .....	66
Figura 10. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 7, em função do tempo de extração (t, horas) .....	67
Figura 11. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 8, em função do tempo de extração (t, horas) .....	68
Figura 12. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 9, em função do tempo de extração (t, horas) .....	69
Figura 13. Concentrações relativas dos íons cloreto e potássio para a solução do solo do extrator nº 10, em função do tempo de extração (t, horas) .....	70
Figura 14. Concentração relativa média (ao nível de 95% de probabilidade) do íon cloreto para a solução do solo em função do tempo de extração (t, horas); média de 9 repetições .....	71

- Figura 15. Adsorção do íon cloreto ( $S$ ,  $\mu\text{g Cl}^-/\text{g solo}$ ) para solos de 4 profundidades em função da concentração de cloreto na solução de equilíbrio ( $C$ ,  $\text{ppm Cl}^-$ ); média de 3 repetições ..... 74
- Figura 16. Adsorção do íon cloreto ( $S$ ,  $\mu\text{g Cl}^-/\text{g solo}$ ) em função da concentração de cloreto na solução de equilíbrio ( $C$ ,  $\text{ppm Cl}^-$ ); média e intervalo de confiança ao nível de 95 % de probabilidade ..... 77
- Figura 17. Relação entre a velocidade média nos poros ( $v_o$ ,  $\text{cm/hora}$ ) e o coeficiente de difusão aparente ( $D_o$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto, para os diferentes extratores de solução do solo ..... 84
- Figura 18. Relação entre a velocidade média nos poros ( $v_o$ ,  $\text{cm/hora}$ ) e o coeficiente de difusão aparente ( $D_o$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto, para os diferentes extratores de solução do solo ..... 86
- Figura 19. Relação entre as velocidades médias nos poros ( $v_o$ ,  $\text{cm/hora}$ ) do íon cloreto obtidas pelas soluções gráfica - ( $v_{o,g}$ ,  $\text{cm/hora}$ ) e analítica ( $v_{o,a}$ ,  $\text{cm/hora}$ ), para os diferentes extratores de solução do solo ..... 90

## 1. INTRODUÇÃO

A movimentação de água e de solutos em solos tem sido estudada extensivamente, com o intuito principal de se compreender sua dinâmica nos mais diversos sistemas agrícolas e também de se conhecer a perda de fertilizantes e poluição de águas subterrâneas e superficiais.

Um dos elementos que tem sido mais estudado é o nitrogênio devido a sua importância na nutrição vegetal e possível poluição ambiental. O estudo de seu movimento é deveras complexo porque sua movimentação no solo é afetada pela ação microbiológica e também pelos fenômenos de sorção, difusão e fluxo de massa.

Ao se estudar o movimento de nitrogênio nas formas nítrica ou amoniacal deve se conhecer previamente os parâmetros de sorção, difusão e fluxo de massa. Para isto pode-se utilizar o íon cloreto como traçador, cujo comportamento no solo se assemelha ao do nitrato, com a vantagem de não ocorrerem com este íon transformações biológicas.

Desse modo, este trabalho tem por objetivo avaliar alguns parâmetros físicos, como a velocidade nos poros e o coeficiente de difusão aparente do íon cloreto e da água em solo saturado de água, sob regime de equilíbrio dinâmico e em condições de campo. Além disso, caracterizar o solo sob o ponto de vista de variabilidade espacial, de real importância na estimativa da lixiviação de solutos no solo.

Para isso foi empregada a técnica de deslocamento miscível do íon cloreto em fluxo descontínuo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Modelos matemáticos para estudo de deslocamento miscível

Dependendo das condições de contorno que envolvem o experimento, tem-se uma variedade de modelos matemáticos que tentam descrever o deslocamento miscível. Assim, tem-se experimentos em que a solução deslocadora é colocada de maneira contínua dentro do solo durante todo o tempo ou durante um curto intervalo de tempo, na forma de pulso. Nestes dois tipos de experimentos, interessa normalmente o comportamento de um soluto contido na solução deslocadora ou na solução deslocada, tendo ou não este soluto reações com o meio poroso 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 o de sorção e o de transformações químicas e/ou biológicas.

A difusão do soluto, como massa de soluto que se difunde através de uma área unitária, é descrita pela equação de Fick:

$$q_D = - D \cdot \text{grad}(C\theta) \dots\dots\dots(1)$$

ou, no caso de movimento unidirecional:

$$q_D = - D \cdot \frac{\partial(C\theta)}{\partial x} \dots\dots\dots(2)$$

onde:  $q_D$  = fluxo do soluto por difusão no solo (g soluto/cm<sup>2</sup> de solo.s)

grad(C $\theta$ ) = gradiente da concentração do soluto (g soluto/cm<sup>4</sup> de solo)

C = concentração do soluto na solução do solo (g soluto/ cm<sup>3</sup> solução)

$\theta$  = umidade do solo (cm<sup>3</sup> de água/cm<sup>3</sup> solo)

D = coeficiente de difusão do soluto no solo (cm<sup>2</sup>/s)

O fenômeno da difusão no solo, ocorre devido a diferença de concentração do soluto entre dois pontos na solução do solo. Desse modo, para ocorrer somente a difusão, a umidade do solo deve permanecer constante, e então a equação 2 pode ser reescrita:

$$q_D = - D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots(3)$$

Por outro lado, o soluto pode ser arrastado por fluxo de massa:

$$q_m = q \cdot C \dots\dots\dots(4)$$



sendo:

$q_m$  = fluxo do soluto no solo devido ao fluxo de massa (g soluto/cm<sup>2</sup> solo.s)

$q$  = fluxo de massa da solução do soluto no solo (cm<sup>3</sup> de solução/cm<sup>2</sup> solo.s)

$C$  = já definido

Portanto, o fluxo total do soluto no solo ( $q_T$ , g soluto/ cm<sup>2</sup> solo.s) pode ser estimado pela soma dos fluxos devido à difusão ( $q_D$ ) e ao fluxo de massa ( $q_m$ ):

$$q_T = q_D + q_m \dots\dots\dots (5)$$

ou

$$q_T = -D.\theta. \frac{\partial C}{\partial x} + q.C \dots\dots\dots (6)$$

Pela equação da continuidade, pode-se obter a variação temporal da concentração do soluto em um elemento de volume do solo:

$$\frac{\partial(C\theta)}{\partial t} = - \frac{\partial q_T}{\partial x} \dots\dots\dots (7)$$

ou

$$\frac{\partial(C\theta)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ -D.\theta. \frac{\partial C}{\partial x} + q.C \right] \dots\dots\dots (8)$$

Normalmente, o estudo de deslocamento miscível é realizado com solo em condições de equilíbrio dinâmico saturado ou não saturado, onde a umidade  $\theta$  e também o fluxo de massa da solução do soluto  $q$  no solo se mantem constantes durante o experimento. Isto é feito devido ao grande número de variáveis já em estudo (difusão, fluxo de massa, adsorção, dessorção, troca iônica, insolubilização, solubilização, precipitação, etc.) e facilita a

solução matemática.

Então, nas condições de umidade e fluxo de solução constantes, a equação 8 pode ser reescrita na forma:

$$\theta \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \theta \cdot D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (9)$$

ou simplesmente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (10)$$

O fluxo de massa da solução do soluto no solo (q, cm<sup>3</sup> de solução/cm<sup>2</sup> de solo.s) dividido pela área disponível ao fluxo 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*).

$$v = \frac{q}{\theta} \dots\dots\dots (11)$$

É importante notar que 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<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, cm/s).

$$v_{H_2O} = v \dots\dots\dots (12)$$

Portanto, pode-se reescrever a equação 10 em termos de velocidade do soluto nos poros do solo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (13)$$

O 2º termo à direita da equação 13 correspondente ao fluxo de massa, dando a posição da frente ("front") da solução deslocada que se move

pelo solo, enquanto que o 1º termo à direita, correspondente à difusão, dando na realidade a dispersão do soluto ou a espessura de transição (BIGGAR e NIELSEN, 1976b).

Nas condições de deslocamento miscível, o soluto não se dispersa unicamente por difusão molecular, ou seja, por diferença de concentração em uma fase estacionária. A solução deslocadora ao atravessar o solo, passa por poros de tamanhos diferentes e não caminha em linha reta, e isto causa uma variação na sua distribuição de velocidade. Mesmo ao atravessar um poro, a velocidade da água é menor junto às paredes do que no meio do poro. Essa variação da velocidade da solução deslocadora acarreta uma dispersão do soluto, normalmente chamada de dispersão hidrodinâmica (BOAST, 1973).

Desse modo, o termo  $D$  da equação 13, engloba a difusão molecular e a dispersão hidrodinâmica devido ao fluxo de massa, e daí a sua razão de se chamar coeficiente de difusão aparente (BIGGAR e NIELSEN, 1964). O seu valor está condicionado portanto ao tipo de soluto (COREY et alii, 1963), velocidade média da água nos poros (NIELSEN e BIGGAR, 1962, 1963; HASHIMOTO et alii, 1964; FRISSEL e POELSTRA, 1967; FRISSEL et alii, 1970; NIELSEN et alii, 1972, p. 124; BIGGAR e NIELSEN, 1976a; SELIM et alii, 1976a; MISRA e MISHRA, 1977; SIDLE et alii, 1977), umidade do solo (PORTER et alii, 1960; NIELSEN e BIGGAR, 1962), textura do solo ou geometria de poros (CASSEL et alii, 1974; CASSEL et alii, 1975) e mesmo com a distância percorrida pelo soluto (COREY et alii, 1970; CASSEL et alii, 1974).

FRISSEL et alii (1970) relacionaram matematicamente o coeficiente de difusão aparente do soluto no solo ( $D$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) com o de difusão

molecular na água livre ( $D_{H_2O}$ ,  $cm^2/s$ ), e velocidade de água nos poros no solo ( $v_{H_2O}$ ,  $cm/s$ ) através da equação:

$$D = D_{H_2O} \cdot \theta \cdot \gamma + D_d \cdot v_{H_2O} \dots\dots\dots (14)$$

sendo

$\theta$  = umidade do solo ( $cm^3$  água/ $cm^3$  solo)

$\gamma$  = fator de tortuosidade (adimensional)

$D_d$  = coeficiente de dispersão ( $cm^{-1}$ )

$D, D_{H_2O}, v_{H_2O}$  = já definido

Neste caso, o coeficiente de dispersão  $D_d$  engloba o fator de empacotamento ou geometria das partículas ( $\lambda$ , adimensional) e o diâmetro das partículas ( $d$ ,  $cm$ ), citados anteriormente por *FRISSEL e POELSTRA (1967)* na equação:

$$D = D_{H_2O} \cdot \gamma + \lambda \cdot d \cdot v_{H_2O} \dots\dots\dots (15)$$

*KIRDA et alii (1973)* e *BIGGAR e NIELSEN (1976a)* preferiram utilizar a relação sugerida por *HARLEMAN e RUMER (1962)*:

$$D = D_{H_2O} \cdot \gamma + a \cdot v^n \dots\dots\dots (16)$$

ou  $D = D_{ef} + a \cdot v^n \dots\dots\dots (17)$

onde:  $D_{ef}$  = coeficiente de difusão molecular efetivo no solo ( $cm^2/s$ )

$a, n$  = parâmetros de correlação

$D, D_{H_2O}, \gamma, v$  = já definido

Com velocidade média da água nos poros menor que 0,2  $cm/dia$ ,

o coeficiente de difusão aparente ( $D$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) torna-se praticamente igual ao de difusão molecular efetivo no solo ( $D_{\text{ef}}$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) (NIELSEN *et alii*, 1972, p. 124; KIRDA, 1972). REICHARDT (1975) relacionou esses coeficientes, levando em consideração a umidade do solo ( $\theta$ ,  $\text{cm}^3$  água/ $\text{cm}^3$  solo), a tortuosidade ( $\gamma$ , adimensional), viscosidade da solução ( $\delta$ , adimensional) e a adsorção do soluto ( $k$ , adimensional).

$$D_{\text{ef}} = D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta \cdot \gamma^2 \cdot \delta \cdot k \dots\dots\dots (18)$$

enquanto que OLSEN e KEMPER (1968) utilizou a equação:

$$D_{\text{ef}} = D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a \cdot e^{b\theta} \dots\dots\dots (19)$$

sendo a e b parâmetros de correlação.

Além da difusão e fluxo de massa, o soluto pode sofrer outros processos como o de sorção e transformações químicas e/ou biológicas, e então, a equação 13 deve ser ampliada levando em consideração esses processos, resultando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \pm \sum_{i=1}^{i=n} \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (20)$$

onde o novo termo à esquerda representa a variação da concentração do soluto na solução do solo devido a processos de perdas (sinal negativo) ou ganhos (sinal positivo), respectivamente, e i representa cada um desses processos.

A solução da equação 20, obtida analiticamente ou por cálculo numérico, depende das condições particulares de contorno que envolvem o experimento, como já foi discutido anteriormente. Discute-se a seguir os casos mais comuns.

## 2.1.1. Solutos não reativos

### 2.1.1.1. Deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo contínuo

Neste caso, numa coluna ou perfil de solo ou outro meio poroso com fluxo de água em equilíbrio dinâmico, permite-se a infiltração de uma solução deslocadora contendo o soluto em estudo, e esta infiltração é mantida ininterrupta. Nessa situação, as condições de contorno são as seguintes:

$$C(x, t) = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad \dots (21)$$

$$C(x, t) = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad \dots (22)$$

$$\lim C(x, t) = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t > 0 \quad \dots (23)$$

sendo:

$C_0$  = concentração inicial do soluto na solução deslocadora  
(g soluto/cm<sup>3</sup> solução)

$x$  = distância (cm) dentro da coluna ou perfil de solo, sendo  $x = 0$  o ponto de infiltração da solução deslocadora

$t$  = tempo de infiltração (s) da solução deslocadora sendo  $t = 0$  no início da infiltração

$C$  = já definido.

Admitindo que o soluto não reaja com o solo e não sofra qualquer outro processo de perdas ou ganhos, a solução analítica da equação 13 é apresentada por *KIRKHAM e POWERS (1972, p. 417)*, baseado em *CARSLAW e JAEGER (1959, p. 388)*, e também por *NIELSEN e BIGGAR (1962)*, *OGATA e BANKS (1961, conf. KIRDA, 1972)*, *NIELSEN et alii (1972, p. 123)*.

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4 Dt}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x + vt}{\sqrt{4 Dt}} \right) \right] \dots (24)$$

Algumas vezes é mais conveniente estudar o deslocamento miscível em termos de número de volumes de poros ou simplesmente  $n^{\circ}$  de poros e não em termos de tempo decorrido (NIELSEN e BIGGAR, 1961; KIRKHAM e POWERS, 1972, p. 401). O  $n^{\circ}$  de poros ( $p$ ) é expresso como o volume da solução deslocadora passado pelo solo ( $V, \text{cm}^3$ ) em relação ao volume de poros do solo ( $V_0, \text{cm}^3$ ) seco a  $105^{\circ}\text{C}$ :

$$p = \frac{V}{V_0} \dots (25)$$

Pode-se facilmente demonstrar que o volume de poros ( $p$ ) pode ser também dado por:

$$p = \frac{v \cdot t}{L} \dots (26)$$

sendo

$L$  = comprimento da coluna ou perfil de solo

$p, v, t$  = já definido

Reescrevendo a equação 24, em termos de  $n^{\circ}$  de poros, tem-se:

$$\frac{C(x, p)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{1 - p}{\sqrt{\frac{4 Dp}{vL}}} \right) + e^{\frac{vL}{D}} \operatorname{erfc} \left( \frac{1 + p}{\sqrt{\frac{4 Dp}{vL}}} \right) \right] \dots (27)$$

Como foi evidenciado, o deslocamento miscível de um soluto de ve-se à difusão e/ou fluxo de massa, e a predominância de um ou outro processo depende principalmente da velocidade de infiltração da solução deslocadora nos poros do solo.

DANCKWERTS (1953), segundo NIELSEN e BIGGAR (1962), propos uma equação diferencial mais simples que a equação 13:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (28)$$

onde D é considerado como coeficiente de dispersão (cm<sup>2</sup>/s), englobando os processos de difusão e o de fluxo de massa, sendo utilizada para estudos de deslocamento miscível em meios porosos de baixa superfície específica, como esferas de vidro, areia, e outros materiais (NIELSEN e BIGGAR, 1963, COREY et alii, 1963). Para materiais com poros contínuos e altas velocidades de infiltração, o modelo matemático se ajusta razoavelmente bem (KIRKHAM e POWERS, 1972, p. 419).

A solução analítica da equação 28 é apresentada também por KIRKHAM e POWERS (1972, p. 400) em função do tempo de infiltração t:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4 Dt}} \right) \right] \dots\dots\dots (29)$$

e do n° de poros p:

$$\frac{C(x, p)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{1 - p}{\sqrt{\frac{4 Dp}{vL}}} \right) \right] \dots\dots\dots (30)$$

Deve-se notar pela equação 30, que ao se passar um volume de solução deslocadora equivalente a um volume de poros (p = 1), por um plano qualquer à distância x na coluna ou no perfil, a concentração do soluto na solução deslocadora é 50% da concentração original, pois:

$$\operatorname{erfc}(0) = 1 \dots\dots\dots (31)$$



2.1.1.2. Deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo descontínuo (pulso)

Após o solo atingir um equilíbrio dinâmico quanto ao fluxo de água, permite-se a infiltração de um pulso da solução deslocadora contendo o soluto em estudo, e após a solução deslocadora penetrar completamente pelo solo, reinicia-se a infiltração com água. Nessa situação, as condições de contorno são as seguintes:

$$C = C_i \quad x > 0 \quad t = 0 \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$C = C_o \quad x = 0 \quad 0 < t < t_1 \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$C = C_i \quad x = 0 \quad t > t_1 \quad \dots\dots\dots (34)$$

sendo:  $C_i$  = concentração do soluto na solução do solo antes de se adicionar o pulso da solução deslocadora (g soluto/cm<sup>3</sup> solução), ou simplesmente, concentração inicial do soluto na solução do solo  
 $t_1$  = tempo de infiltração (s) do pulso da solução deslocadora  
 $C, C_o, x, t$  = já definido

Do mesmo modo que no ítem anterior (ítem 2.1.1), admitindo -se que o soluto não reaja com o solo e não sofra qualquer outro processo de perdas ou ganhos, a solução analítica da equação 13, é apresentada por *BIGGAR e NIELSEN (1976a)*:

$$\frac{C - C_i}{C_o - C_i} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] - \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v(t - t_1)}{\sqrt{4D(t - t_1)}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + v(t - t_1)}{\sqrt{4D(t - t_1)}} \right) \right] \dots\dots\dots (35)$$

Para este experimento, dada as condições de contorno, seria conveniente assumir o volume de poros como:

$$p = v \left( \frac{t - 0,5 t_1}{L} \right) \dots\dots\dots (36)$$

para se transformar a equação 35 em função do volume de poros.

Considerando-se o deslocamento miscível como um processo de dispersão (equação 28), *KIRKHAM e POWERS (1972, p. 403)* adota outras condições de contorno, admitindo-se que o pulso da solução deslocadora tenha uma altura  $h$  (cm) acima da superfície do solo, no tempo inicial de infiltração ( $t = 0$ ), o qual acarretará no solo um pulso de comprimento  $x_0 = h/\theta$ . Assim, as condições de contorno são as seguintes:

$$C = 0 \quad -\infty < x < -x_0 \quad t = 0 \dots\dots\dots (37)$$

$$C = C_0 \quad -x_0 < x < 0 \quad t = 0 \dots\dots\dots (38)$$

$$C = 0 \quad 0 < x < \infty \quad t = 0 \dots\dots\dots (39)$$

$$\lim C = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t = 0 \dots\dots\dots (40)$$

e a solução analítica apresentado por *KIRKHAM e POWERS (1972, p. 405)* é mostrada em função do tempo na equação 41 e em função do volume de poros na equação 42.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{\sqrt{4 Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{x + x_0 - vt}{\sqrt{4 Dt}} \right) \right] \dots\dots (41)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{1 - p}{\sqrt{\frac{4 Dp}{vL}}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{1 + \frac{x_0}{L} - p}{\sqrt{\frac{4 Dp}{vL}}} \right) \right] \dots\dots (42)$$

*COREY et alii (1963)* estudaram o movimento conjunto de  $Cl^-$  e água tritiada, em colunas de areia em condições de saturação e não satura-

ção, e com diferentes velocidades de infiltração. Utilizaram a equação 41, e determinaram o valor do coeficiente de dispersão para  $\text{Cl}^-$  e água tritiada.

### 2.1.2. Solutos reativos

Ao se realizar o deslocamento miscível de um soluto no solo, deve-se levar em consideração as suas reações com o solo, tais como os processos de sorção (adsorção e dessorção), reações químicas, solubilização, in solubilização, etc., principalmente ao se estudar anions (fosfato, sulfato, cloreto e nitrato) e cations (amônio, cálcio, magnésio, potássio, sódio), quelatos, herbicidas e pesticidas.

A título de ilustração, considere-se somente o processo de adsorção no deslocamento miscível de um soluto. No estado de equilíbrio, a adsorção pode ser expressa algumas vezes por uma equação linear (BOAST, 1973) do tipo:

$$S = k.C + a \quad \dots\dots\dots (43)$$

onde: C = concentração do soluto na solução do solo, na condição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida do solo (g soluto/cm<sup>3</sup> solução)

S = quantidade de soluto adsorvido pelo solo (g soluto/g solo)

k, a = parâmetros de correlação

Assim, a taxa de adsorção  $\frac{\partial S}{\partial t}$  em um elemento de volume acarretará um processo de perda, dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (44)$$

e a equação diferencial do deslocamento miscível (equação 20) resultará em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (45)$$

A densidade do solo ( $\rho$ , g solo/cm<sup>3</sup> solo) e a umidade do solo ( $\theta$ , cm<sup>3</sup> solução/cm<sup>3</sup> solo) foram introduzidas na equação 45 para dar consistência dimensional.

Substituindo a equação 44 na 45, e rearranjando os termos:

$$\left(1 + \frac{\rho k}{\theta}\right) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (46)$$

ou

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (47)$$

onde

$$R = 1 + \frac{\rho k}{\theta} \dots\dots\dots (48)$$

Normalmente R é chamado de fator de retardamento (*HASHIMOTO et alii, 1954; SELIM et alii, 1974, SELIM et alii, 1976a*) e  $\frac{\rho k}{\theta} = k'$  é chamado de coeficiente de partição do soluto ou coeficiente de distribuição, pois representa a razão entre a concentração do soluto nas fases sólida e líquida.

Assim, levando-se em consideração a adsorção, a equação diferencial do deslocamento miscível (equação 13) passa a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D' \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v' \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (49)$$

sendo:

$$\begin{matrix} D \\ \downarrow \\ 1 - \frac{\rho k}{\theta} \end{matrix} \quad \begin{matrix} v \\ \downarrow \\ 1 - \frac{\rho k}{\theta} \end{matrix}$$

$$D' = \frac{D}{R} = \frac{D}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \dots\dots\dots (50)$$

$$v' = \frac{v}{R} = \frac{v}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \dots\dots\dots (51)$$

Portanto havendo reação de adsorção, a velocidade do soluto nos poros do solo ( $v'$ , cm/s) torna-se menor que o da solução ou da água ( $v_{H_2O}$ , cm/s):

$$v' = \frac{v}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \dots\dots\dots (52)$$

$$v' = \frac{v_{H_2O}}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \dots\dots\dots (53)$$

As soluções analíticas da equação diferencial 49 são idênticas as já apontadas anteriormente para a equação 13, dependendo também das condições de contorno do experimento. Por exemplo, a solução analítica para o estudo do deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo descontínuo (pulso - item 2.2.1.2), levando-se em consideração a adsorção do soluto pelo solo, pode ser dada pela equação 54, similar a equação 35.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v't}{\sqrt{4 D't}}\right) + e^{\frac{v'x}{D'}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v't}{\sqrt{4 D't}}\right) \right] - \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v'(t - t_1)}{\sqrt{4 D'(t - t_1)}}\right) + e^{\frac{v'x}{D'}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v'(t - t_1)}{\sqrt{4 D'(t - t_1)}}\right) \right] \dots\dots\dots (54)$$

No equilíbrio, a adsorção pode também ser expressa por outras equações, como pela isoterma de Freundlich (equação 55), e neste caso, o fator de retardamento  $R$  é dado pela equação 56 (SELIM *et alii*, 1977; SI-

DLE et alii, 1977; DAVIDSON et alii, 1976).

$$S = k \cdot C^N \dots\dots\dots (55)$$

$$R = 1 + \frac{\rho k}{\theta} \cdot N \cdot C^{N-1} \dots\dots\dots (56)$$

van GENUCHTEN et alii (1974) , DAVIDSON et alii (1972) e DAVIDSON et alii (1976) empregaram equações de cinética de adsorção - dessorção no estudo do deslocamento miscível de pesticidas em solos. Representando a adsorção - dessorção pela equação:



a taxa de transferência para a fase adsortiva pode ser dada pela equação:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_A \cdot \frac{\theta}{\rho} \cdot C - k_D \cdot S \dots\dots\dots (58)$$

ou

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_D (k' C - S) \dots\dots\dots (59)$$

onde  $k_A$  e  $k_D$  representam os coeficientes de adsorção e dessorção, respectivamente, e  $k'$  o coeficiente da distribuição, equivalente a  $k_A \theta / k_D \rho$ .

DAVIDSON et alii (1972) e van GENUCHTEN et alii (1974), utilizaram ainda a equação de cinética de adsorção - dessorção na forma de Freundlich (equação 60):

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_D (k' \cdot C^N - S) \dots\dots\dots (60)$$

e também van GENUCHTEN et alii (1974) a equação 61:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_D \cdot e^{b \cdot S} (k' e^{-2bS} \cdot C - S) \dots\dots\dots (61)$$

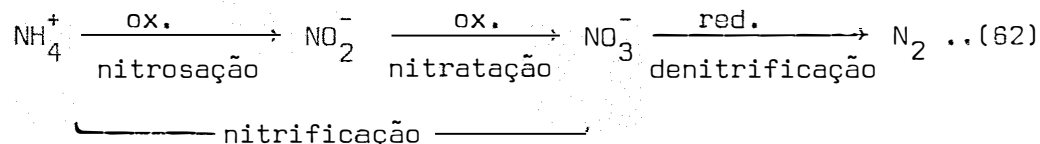
A solução da equação diferencial do deslocamento miscível

(equação 20) quando se empregam as equações de cinética normalmente é feita através de cálculo numérico.

### 2.1.3. Transformações biológicas

Alguns solutos no solo podem sofrer transformações biológicas e deixar o estudo do deslocamento miscível mais complexo. Essas transformações biológicas são de real importância devido o nitrogênio, enxofre e compostos orgânicos, estarem sujeitos a elas.

Desse modo, no estudo da movimentação do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) no solo, leva-se em consideração o processo de sua perda por nitrificação, passando para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), além dos processos de difusão, fluxo de massa, sorção e outros. Se o soluto de interesse for o íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), deve-se incluir o processo de sua formação (ganho) à partir da oxidação do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e por sua vez a partir da oxidação do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), e também o processo de sua perda por redução a nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ) por denitrificação, além da difusão, fluxo de massa e sorção. Isto é representado na equação 62.



No caso do íon amônio, a taxa de perda devido a sua passagem para nitrito pode ser expressa pela equação de reação de 1a. ordem:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -k_1 C_1 \dots \dots \dots (63)$$

e no caso do íon nitrato tem-se os processos de ganho a partir do nitrito

(equação 64) e o de perda pela passagem a nitrogênio molecular (equação 65).

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \dots\dots\dots (64)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = k_2 C_2 - k_3 C_3 \dots\dots\dots (65)$$

onde os índices 1, 2 e 3 indicam os íons  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$ , respectivaemnte.

$k_1$  = constante da reação de oxidação do íon  $NH_4^+$ ;

$k_2$  = constante da reação de oxidação do íon  $NO_2^-$ ;

$k_3$  = constante da reação de redução do íon  $NO_3^-$ .

Para o íon  $NH_4^+$ , o termo representativo dos processos de perdas e ganhos da equação 20, deve então ser substituído por:

$$\sum \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = -k_1 C_1 \dots\dots\dots (66)$$

e para o íon  $NO_3^-$  por:

$$\sum \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = k_2 C_2 - k_3 C_3 \dots\dots\dots (67)$$

Para o íon  $NH_4^+$  pode ainda ocorrer a perda por adsorção e se fôr possível descrevê-la como linear, a equação 64 deve ser substituída pela 68 ou 69:

$$\sum \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = \frac{-k_1 C_1}{R_1} \dots\dots\dots (68)$$

ou

$$\sum \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = -k'_1 C_1 \dots\dots\dots (69)$$

A oxidação do  $NO_2^-$  para  $NO_3^-$  é extremamente rápida, e a sua concentração no solo é praticamente nula, podendo considerar a oxidação do amônio diretamente para  $NO_3^-$ , e depois a redução do íon  $NO_3^-$  para  $N_2$  (STARR *et alii*, 1974; MISRA *et alii*, 1974a, 1974b). Assim, não levando em considera-



ção o íon  $\text{NO}_2^-$ , a equação 67 para o íon  $\text{NO}_3^-$  passa a:

$$\sum \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_i = k_1 C_1 - k_2 C_2 \dots \dots \dots (70)$$

onde os índices 1 e 2 agora representam os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , respectivamente.

Dependendo das condições de contorno, algumas soluções analíticas foram apresentadas por CHO (1971), Mc LAREN (1970), MISRA *et alii* (1974a) e outros autores, citados anteriormente.

MISRA *et alii* (1974c), estudaram o caso relativamente simples do deslocamento miscível do íon  $\text{NO}_3^-$  contido em solução deslocadora em fluxo descontínuo (pulso), em coluna de solo em equilíbrio dinâmico não saturado em água. Admitindo que a contribuição dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_2^-$  sejam desprezíveis e considerando as condições de contorno:

$$C_2 = C_2^0 \quad x = 0 \quad 0 < t < t_1 \quad \dots \dots \dots (71)$$

$$C_2 = 0 \quad x = 0 \quad t > t_1 \quad \dots \dots \dots (72)$$

$$C_2 = 0 \quad x \geq 0 \quad t = 0 \quad \dots \dots \dots (73)$$

$$C_2 = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t \geq 0 \quad \dots \dots \dots (74)$$

estes autores utilizaram a solução analítica dada por CHO (1971), equações 75 - 77.

$$C_2(x, t) = P_2(x, t) - P_2[x, (t - t_1)] \quad t > t_1 \quad \dots \dots (75)$$

$$C_2(x, t) = P_2(x, t) \quad 0 < t < t_1 \quad \dots \dots (76)$$

sendo:

$$P_2(x, t) = \frac{1}{2} \left[ e^{\frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4 D k_2})} \cdot \text{erfc} \left( \frac{x - t\sqrt{v^2 + 4 D k_2}}{\sqrt{4 D t}} \right) + e^{\frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 - 4 D k_2})} \cdot \text{erfc} \left( \frac{x + t\sqrt{v^2 + 4 D k_2}}{\sqrt{4 D t}} \right) \right] \dots (77)$$

onde o índice 2 representa o íon  $\text{NO}_3^-$ .

*KIRDA et alii (1974b)* empregando o isótopo estável  $^{15}\text{N}$  na marcação dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , estudaram a nitrificação e a denitrificação durante a movimentação do nitrogênio em colunas de solo não saturada, lançando mão da solução analítica de *MISRA et alii (1974a)*.

Recentemente, *MISRA e MISHRA (1977)*, empregando a mesma solução analítica, estudaram em solo saturado, sob condições de campo, o deslocamento miscível dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ , levando em consideração a transformação de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ .

Também *WAGENET et alii (1977)* estudaram o deslocamento miscível da uréia e dos íons amônio e nitrato, após um pulso de uréia em colunas de solo em equilíbrio dinâmico não saturado em água. Além das transformações biológicas levaram em conta a adsorção linear para uréia e amônio, e a equação diferencial do movimento para uréia, amônio e nitrato são dadas pelas equações 78, 79 e 80, respectivamente.

$$(1 + R_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_1}{\partial x} - k_1 C_1 \dots\dots\dots (78)$$

$$(1 + R_2) \frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_2}{\partial x} + k_1 C_1 - k_2 C_2 \dots\dots\dots (79)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_3}{\partial x} + k_2 C_2 - k_3 C_3 \dots\dots\dots (80)$$

onde os índices 1, 2 e 3 representam uréia,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , respectivamente.

### 2.1.4. Deslocamento miscível com velocidade de infiltração da solução deslocadora em regime transitório

Nos itens anteriores foi assumido que o solo estava em equilíbrio dinâmico saturado ou não saturado, sendo portanto constante a sua umidade ( $\theta$ ,  $\text{cm}^3$  solução/ $\text{cm}^3$  solo) e também o fluxo da solução do soluto no solo ( $q$ ,  $\text{cm}^3$  solução/ $\text{cm}^2$  solo.s) durante todo o experimento.

Apesar de ser um problema um tanto complexo, alguns autores têm estudado o deslocamento miscível em solos sob regime transitório, ou seja, com fluxo variável da solução no solo. Neste caso, a umidade do solo se altera a partir de sua umidade inicial à medida que a solução contendo o soluto caminha pelo perfil do solo.

WARRICK *et alii* (1971) foram um dos primeiros a focalizar o problema, estudando no campo a movimentação simultânea da água e do íon  $\text{Cl}^-$ , em solo não saturado, fornecendo ao solo um pulso de solução contendo o citado íon, seguindo-se infiltração constante de água.

Neste caso, assumindo-se que o íon  $\text{Cl}^-$  não sofra processos de perdas ou ganhos e considerando-se o fluxo de massa da solução do soluto no solo e a umidade variável, a equação 8 pode ser reescrita na forma:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + C \frac{\partial \theta}{\partial t} = D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C^2}{\partial x^2} + D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} - q \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial q}{\partial x} \dots\dots\dots (81)$$

e utilizando-se da equação da continuidade para umidade e fluxo de massa:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial x} \dots\dots\dots (82)$$

tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left( \frac{q}{\theta} - \frac{D}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (83)$$

ou em função da velocidade média do soluto nos poros do solo ( $v$ , cm/s):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left( v - \frac{D}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (84)$$

As duas soluções analíticas propostas por *WARRICK et alii* (1971) são um tanto complexas, e foram mais utilizadas para simular o movimento do cloreto, e há também necessidade de se utilizar do cálculo numérico para a infiltração da água.

*KIRDA* (1972) estudou a movimentação simultânea da água e do íon  $Cl^-$  em colunas de solo com dois diferentes teores de umidade inicial. O íon  $Cl^-$ , na forma de  $CaCl_2 - ^{36}Cl$ , foi inicialmente disperso na superfície do solo ou distribuído pela coluna (simulando um solo salino). Além das diferentes umidades iniciais e formas de solução do  $Cl^-$ , foram utilizados 2 diferentes fluxos de solução. *KIRDA* (1972) baseado na equação diferencial 83, obteve uma solução através de cálculo numérico, admitindo que o íon  $Cl^-$  não sofra processos de perdas e ganhos no solo. Parte deste trabalho é apresentado de modo qualitativo por *KIRDA et alii* (1974a).

*WOOD e DAVIDSON* (1975) estudaram a movimentação simultânea de água e do herbicida Fluometuron em coluna de solo, a diferentes velocidades de infiltração e umidades iniciais. Apresentaram uma solução matemática através de cálculo numérico, levando em conta a adsorção do herbicida pelo solo.

*BALASUBRAMANIAN et alii (1976)* estudaram em coluna de solo com diferentes umidades iniciais, a movimentação simultânea da água e do íon nitrato a diferentes velocidades de infiltração. O íon nitrato, na forma de nitrato de amônio, foi adicionado ao solo seco, e colocado no topo das colunas pelo menos uma semana antes de se iniciar a infiltração com água. Os autores assumiram a não ocorrência de processos de perdas e ganhos para o íon nitrato, e na equação diferencial 83, dada por *WARRICK et alii (1971)*, assumiram que o coeficiente de difusão aparente é devido ao coeficiente de dispersão somente e pode ser substituído por uma função linear da velocidade média da água nos poros (*BRESLER, 1967*). Além disso, assumiram também que a velocidade média da água nos poros varia com o tempo, e com estas considerações apresentou uma solução analítica semelhante a dada por *WARRICK et alii (1971)*.

Utilizando também cálculo numérico, *ELZEFTAWY et alii (1976)* e também *SELIM et alii (1976a)*, estudaram a movimentação simultânea da água e do herbicida 2,4-D em colunas de solo com diferentes teores iniciais de umidade e taxas de infiltração, levando em consideração a adsorção dada por uma equação linear.

*BRESLER e HANKS (1969)* estudaram o movimento simultâneo da água e de NaCl em colunas de solos não saturados, sob condições de infiltração, redistribuição e evaporação. O modelo matemático proposto foi baseado no cálculo numérico do fluxo de soluto no solo (equação 6), admitindo-se que a contribuição da difusão molecular seja desprezível em relação ao do fluxo de massa.

## 2.2. Aplicações

*LAPIDUS e AMUNDSON (1952)* foram um dos primeiros a estudar a movimentação de solutos, apresentando um modelo matemático envolvendo a difusão, fluxo de massa e adsorção em colunas de cromatografia e de troca iônica.

A eluição dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $^{35}\text{S}$  em solos e argilas saturados com  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$ , em equilíbrio dinâmico saturado em água, foi estudada por *BERG e THOMAS (1959)*. Observaram que os solos com alta capacidade de cargas negativas não retinham os ânions, enquanto que os de baixa capacidade e com alta concentração de caolinita e óxido de Fe e Al, retinham aqueles ânions. Sob condições mais ácidas, os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram mais retidos e notaram também que o  $\text{Cl}^-$  adsorvido foi mais rapidamente desorvido que o  $\text{SO}_4^{2-}$ , e as curvas de eluição não foram simétricas, desviando-se da distribuição normal.

Em uma série de cinco trabalhos, *NIELSEN e BIGGAR* tratam do deslocamento miscível, referindo-se aos aspectos experimentais e teóricos. Assim, *NIELSEN e BIGGAR (1961)* introduziram o conceito de deslocamento miscível de solutos e trabalharam com colunas de solo e esferas de vidro, em condições de equilíbrio dinâmico saturado e não saturado, e com diferentes velocidades de infiltração da água. Apresentaram resultados de movimentação de  $\text{Cl}^-$ , concluindo que as curvas de eluição dependem da velocidade da água e da difusão do soluto, podendo também ser afetadas pela adsorção e trocas iônicas.

*BIGGAR e NIELSEN (1962)*, dando continuidade aos trabalhos,

apresentaram resultados experimentais sobre a movimentação simultânea da água (utilizando água tritiada como traçador) e do íon  $\text{Cl}^-$  em colunas com diferentes solos e esferas de vidro, em condições de equilíbrio dinâmico saturado e não saturado, e diferentes velocidades de infiltração da água.

*NIELSEN e BIGGAR (1962)* fizeram considerações teóricas a respeito do deslocamento miscível do íon  $\text{Cl}^-$  em colunas de solo e esferas de vidro, e discutiram alguns modelos matemáticos para descrever as curvas de eluição, levando em consideração a difusão molecular e a dispersão devido ao fluxo de massa.

O modelo matemático de *LAPIDUS e AMUNDSON (1952)* foi empregado por *NIELSEN e BIGGAR (1963)* para descrever o deslocamento miscível simultâneo do  $\text{Cl}^-$  e água tritiada, em colunas de esferas de vidro, sob a condição de saturação e diferentes velocidades de infiltração da água.

O processo da troca iônica no deslocamento miscível foi discutida por *BIGGAR e NIELSEN (1963)*, analisando modelos matemáticos desenvolvidos por outros autores na tentativa de prever a movimentação de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  em colunas de solos saturados com  $\text{Ca}^{2+}$ .

A eluição de um pulso de íon  $\text{Cl}^-$  e de água tritiada em colunas de areia à diferentes teores de umidades e velocidades de infiltração foi realizada por *COREY et alii (1963)*. Em todos os experimentos a curva de eluição do íon  $\text{Cl}^-$  antecederam as da água tritiada, e segundo os autores, foi devido a baixa difusão na direção do movimento ocasionada pela geometria dos poros.

A recuperação de solos contaminados com  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , produtos de fissão nuclear, foi abordada por *MILLER e REITEMEIER (1963)*. Para isto, prepararam colunas de solos contaminando-se a camada superior com os traçadores radioativos  $^{89}\text{Sr}$  e  $^{134}\text{Cs}$ , de meia-vidas mais curtas, e fizeram a eluição com água deionizada, 5 mN NaCl e 5 mN  $\text{CaCl}_2$ . Após a passagem de 7600 mm de água ou solução de NaCl, a movimentação do  $^{89}\text{Sr}$  não foi além de 10 cm, e a mesma movimentação foi obtida com 760 mm de  $\text{CaCl}_2$ . Quanto ao  $^{134}\text{Cs}$ , a utilização de 7600 mm de água, NaCl ou  $\text{CaCl}_2$ , não provocou um deslocamento perceptível.

*FRISSEL et alii (1969)* descreveram um modelo matemático para simular o movimento do  $^{90}\text{Sr}$ , levando em consideração o nível de contaminação do solo, aragem e diferentes condições climáticas. Recentemente, *LAGERWERFF e KEMPER (1975)* simularam a recuperação de solos contaminados com  $^{90}\text{Sr}$ , empregando  $^{85}\text{Sr}$  de meia-vida mais curta. Desse modo, colunas de solos saturados com Ca (95%) e Sr (5%) foram lixiviadas com soluções deslocadoras 0,06N  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{SrCl}_2$ , por diferentes tempos e taxas de infiltração.

*NAKAYAMA e JACKSON (1963)* determinaram o coeficiente de difusão aparente para a água tritiada em colunas contendo solos, esferas de vidro e ágar. Para um tipo de solo, foi determinado o coeficiente de difusão aparente em diversos teores de umidade. A 4% de umidade, o coeficiente foi 3,5 vezes maior que os determinados na faixa de 10 a 40%.

A influência da concentração do soluto no deslocamento miscível foi estudado por *BIGGAR e NIELSEN (1964)* em colunas com esferas de vidro, em condições de equilíbrio dinâmico saturado, não saturado e transitório.



rio, utilizando-se  $^{36}\text{Cl}$  como traçador do íon  $\text{Cl}^-$ . A movimentação do  $\text{Cl}^-$  não foi afetada pela variação da concentração, na faixa de 0,01 N a 4 N NaCl.

Por outro lado, *KELLER e ALFARO (1966)* estudaram em laboratório o efeito da taxa de irrigação na lixiviação do íon Cl em solos com diferentes teores de umidade, concluindo que a eficiência de lixiviação é maior à baixas taxas de irrigação.

*BIGGAR e NIELSEN (1967)* fazem um resumo de seus trabalhos e apresentam uma revisão sobre deslocamento miscível, envolvendo os modelos matemáticos, resultados experimentais, processos de troca e lixiviação no campo. Mais recentemente, *BIGGAR e NIELSEN (1976b)* apresentaram nova revisão, dando ênfase aos fatores que influem no deslocamento miscível, enquanto que *NIELSEN e BIGGAR (s/d)* trataram principalmente das transformações biológicas do nitrogênio durante a sua movimentação no solo e da variabilidade espacial da velocidade média da água nos poros e do coeficiente de difusão aparente.

A movimentação do íon  $\text{NO}_3^-$  e a sua perda por imobilização e/ou desnitrificação em colunas de solo saturado e não saturado, foi estudado por *COREY et alii (1967)*. Empregaram o íon Cl como soluto não reativo e não degradável como referência para o íon  $\text{NO}_3^-$ , e variando a velocidade de infiltração da água e o teor de sacarose na solução eluente, concluíram que a imobilização e/ou desnitrificação é mais elevada à baixas velocidades de infiltração e concentração de sacarose acima de 50 ppm.

O deslocamento miscível de pesticidas no solo tem sido bas-

tante estudado. Assim *LINDSTROM et alii* (1967) e *LINDSTROM et alii* (1968) foram um dos primeiros a tratar dos aspectos teóricos.

*KAY e ELRICK* (1967) estudaram a adsorção e movimentação de Lindane, inseticida clorado, em colunas de solos em regime de equilíbrio dinâmico saturado. A adsorção foi mais devida ao teor de matéria orgânica desses solos e o movimento de Lindane foi em parte previsto por um modelo matemático. A difusão molecular do inseticida clorado Dieldrin em solos com diferentes teores de umidade, foi estudada em laboratório por *FARMER e JENSEN* (1971) empregando Dieldrin -  $^{14}\text{C}$ .

A utilização do radioisótopo  $^{60}\text{Co}$ , na forma de ânion  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ , em substituição ao ânion  $\text{Cl}^-$  como indicador de movimento de ânions no solo, foi pesquisada por *SHALHEVET e YARON* (1967). Com  $^{60}\text{Co}$ , foi possível seguir a sua movimentação ao longo da coluna sem destruí-la, detectando-se externamente os raios gama emitidos. Também foi utilizado  $^{36}\text{Cl}$  como traçador para o íon  $\text{Cl}^-$ , e nos experimentos em que a coluna de solo foi subdividida em várias partes, a razão entre as atividades do  $^{36}\text{Cl}$  e  $^{60}\text{Co}$  foi aproximadamente constante e isto permite o uso do íon  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  em substituição ao íon  $\text{Cl}^-$  no estudo de movimentação de ânions no solo.

A movimentação dos íons  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  e  $\text{Cl}^-$  e da água, utilizando  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  e água tritiada como traçadores, também foi estudada por *FRISSEL et alii* (1973) em colunas de solos "in natura" em condições de não saturação. A troca isotópica da água tritiada não foi notada, enquanto que para os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  houve exclusão anionica e também retenção pelo solo. A possibilidade de existência de  $^{60}\text{Co}$  na forma catiônica junto com a forma

cianeto e de decomposição do ânion  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  no solo foi também discutida pelos autores.

*COREY e FENIMORE (1968)* estudaram a movimentação simultânea da água tritiada e do íon  $\text{Cl}^-$  como traçadores de água subterrânea em solos caoliníticos ácidos. A curva de eluição para o íon  $\text{Cl}^-$  mostrou ser mais atrasada em relação ao da água tritiada, tanto nos ensaios de laboratório como nos de campo, indicando a impossibilidade de se utilizar  $\text{Cl}^-$  ou outro ânion como traçador da água subterrânea nesse tipo de solo. Para solos montmoriloníticos, *THOMAS e SWOBODA (1970)*, usando-se água pesada como traçador, observaram que o movimento do íon  $\text{Cl}^-$  é mais rápido que o da água e segundo os autores, isto foi devido a exclusão aniônica desses solos.

A movimentação dos cátions Fe e Mn foi analisada por *COSTA et alii (1968)* em colunas de solo contendo diferentes tipos de matéria orgânica e sob condição de irrigação artificial. Utilizando-se os traçadores radioativos  $^{59}\text{Fe}$  e  $^{54}\text{Mn}$ , emissores de raios gama, foi possível seguir o movimento desses elementos sem necessidade de se destruir as colunas de solo.

*AVNIMELECH et alii (1970)* trabalhando com colunas de solo, estudaram o deslocamento do cation  $\text{K}^+$  por uma solução saturada de  $\text{CaSO}_4$ , e apresentaram um modelo matemático para descrever esse movimento. Em condições de campo, sob vários regimes de irrigação, *TERRY e McCANTS (1970)* estudaram a movimentação de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , e relacionaram a movimentação desses íons com a quantidade de água percolada, porosidade do solo, capacidade de troca catiônica e umidade do solo a 0,1 atm, enquanto que *TERKELTOUB e BABCOCK (1971a, 1971b)* apresentaram um método simples para previ-

são de movimento de sais através do solo, baseando-se na salinidade inicial do solo, salinidade de água de irrigação, umidade inicial do solo e a  $1/3$  atm.

*FOX e KAMPRATH (1971)* estudaram em laboratório a adsorção e a lixiviação do fósforo, na forma fosfato monocálcico, em solos orgânicos e ácidos, e também em solos saturados com  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e neutralizados com  $CaCO_3$ .

Em solo nũ e coberto, *CASSEL (1971)* analisou a movimentação da água e dos ânions  $NO_3^-$  e  $Cl^-$ . Os solos receberam irrigação artificial, e o nũ esteve sujeito também a evaporação e precipitação.

*KINJO e PRATT (1971a)* estudaram a adsorção de nitrato em alguns solos do México, Colombia e Brasil, em função da concentração do nitrato, pH e teor de materiais inorgânicos amorfos. A adsorção competitiva do nitrato com os íons cloreto, sulfato e fosfato nesses solos foi apresentada por *KINJO e PRATT (1971b)*, enquanto que *KINJO et alii (1971c)* trabalharam com a movimentação do nitrato isoladamente e em competição com sulfato. Detalhes destes experimentos foram descritos por *KINJO (1970)*.

A adsorção do ânion cloreto, em função do pH em diversos solos vulcânicos, do México, Colombia e Havai foram apresentadas por *GEBHARDT e COLEMAN (1974a)*. Os mesmos autores estudaram também a adsorção de sulfato (*1974b*) e de fosfato (*1974c*) nesses solos.

*LOGAN e McLEAN (1973)* utilizando  $^{32}P$  como traçador, estudaram em colunas de solo a lixiviação de fósforo, na forma de fosfato monocálcico,

em função da quantidade de P adicionada ao solo, propriedades do solo e modos de lixiviação (intermitente e constante).

Em solo arenoso cultivado com painço, *GRAETZ et alii* (1973) estudaram a movimentação dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ . O nitrato, na forma de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , e o cloreto, na forma de KCl, foram adicionados ao solo no plantio e também após 6 semanas. Segundo os autores, a nitrificação foi rápida e 45% do nitrogênio adicionado ao solo foi perdido por lixiviação.

Em colunas de solos saturados, não esterilizados e esterilizados com brometo de metila e raios gama de  $^{60}\text{Co}$ , *MANSELL et alii* (1973) estudaram a movimentação simultânea da água tritiada e do íon  $\text{Cl}^-$ , marcado com  $^{36}\text{Cl}$ . A recuperação da água tritiada foi completa nos solos esterilizados, enquanto que nos solos não esterilizados variou de 95,2 a 86,1%, e isto foi correlacionado com o crescimento de microorganismos nos solos não esterilizados. Por outro lado, a água tritiada mostrou um movimento mais lento em relação ao  $\text{Cl}^-$ . Segundo os autores, a esterilização dos solos permitiria o estudo do deslocamento de herbicidas no solo na ausência de possíveis transformações biológicas.

*POELSTRA et alii* (1973) pesquisaram o acúmulo e a distribuição de mercúrio natural em diferentes solos holandeses, até a profundidade de 1 metro, enquanto que *POELSTRA et alii* (1974) apresentaram os resultados para solos da Alemanha, França, Itália e Holanda. Utilizando o traçador radioativo  $^{203}\text{Hg}$ , *POELSTRA et alii* (1974), estudaram em laboratório a lixiviação, adsorção e volatilização de diversos compostos mercuriais em colunas de solo.

O acúmulo e distribuição de mercúrio e cromo em solos irrigados durante 80 anos com água de esgoto foi analisado por *EL-BASSAM et alii* (1975). Em colunas de solo ao natural, estudaram a movimentação do íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  em condição aeróbica, e do íon  $\text{Cr}^{3+}$  em condição anaeróbica, utilizando o traçador radioativo  $^{51}\text{Cr}$ . Do mesmo modo, empregando  $^{203}\text{Hg}$ , estudaram a movimentação do íon  $\text{Hg}^{2+}$  em condições de aerobiose e anaerobiose. Recentemente, *SIDLE et alii* (1977) estudaram a movimentação dos metais pesados Cu, Zn e Cd em solos de floresta, considerando a adsorção catiônica.

O estudo da movimentação dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  em colunas de solo natural e não natural, sob irrigação artificial (25,4 mm de água por semana), foi relatado por *CASSEL et alii* (1974). Um maior volume de água foi necessário para deslocar os solutos nos solos não naturais, e o coeficiente de difusão aparente foi maior para solos naturais. Além disso, os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  se comportaram de modo idêntico somente nos ensaios de laboratório. Levando em consideração a exclusão aniônica, teor de umidade e velocidade da água nos poros, *CASSEL et alii* (1975) descreveram o movimento dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  em colunas de solo natural e não natural.

*KIRDA et alii* (1974) estudaram a infiltração e redistribuição da água e do íon  $\text{Cl}^-$  em colunas de solo. A utilização do traçador radioativo  $^{36}\text{Cl}$  e detector Geiger-Muller permitiu, de modo não destrutivo, o estudo da movimentação do ânion na coluna, enquanto que o acompanhamento do movimento da água foi feita pela técnica de atenuação de raios gama. Detalhes experimentais e um modelo matemático com solução por cálculo numérico foram descritos por *KIRDA* (1972) e *KIRDA et alii* (1973). Estudo similar foi realizado por *GHUMAN et alii* (1975), sem a utilização de técnicas nu-

cleares, havendo a necessidade de se destruir a coluna para amostrar os perfis de solo.

*van GENUCHTEN et alii (1974)* estudaram a adsorção na movimentação do herbicida Picloram marcado com  $^{14}\text{C}$ , em colunas de solo na condição de equilíbrio dinâmico saturado, à diferentes velocidades de infiltração. Utilizando colunas de esferas de vidro, sob condição de equilíbrio saturado, *SAXENA et alii (1974a)* pesquisaram o efeito do tamanho dos poros na movimentação do herbicida 2,4-D, marcado com  $^{14}\text{C}$ , sem levar em consideração a adsorção. Posteriormente, os mesmos autores (*1974b*) descreveram um modelo matemático levando em consideração a adsorção do 2,4-D em colunas contendo esferas de vidro recobertas com hidróxido férrico e resina catiônica.

*SELIM et alii (1974)* estudaram a movimentação de fósforo e cloreto em colunas de solo arenoso "in natura", sob condições de equilíbrio dinâmico saturado e não saturado. O íon  $\text{Cl}^-$ , utilizando  $^{36}\text{Cl}$  como traçador, foi introduzido no solo na forma de  $\text{NaCl}$ , e o fósforo na forma de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , e ambos foram lixiviados com 10 mN  $\text{CaSO}_4$ . Os autores também apresentaram um modelo matemático, levando em consideração a adsorção do fósforo. A movimentação de fósforo também foi pesquisada por *ROLSTOM et alii (1975)*, estudando a movimentação de formas orgânicas e inorgânicas (fosfato de potássio) em colunas contendo diferentes tipos de solos e diferentes teores de umidade e *SAWHNEY (1977)* estudou as relações entre a adsorção e a movimentação do fósforo em colunas de solos em equilíbrio dinâmico saturado.

A movimentação simultânea dos íons  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foi feita em laboratório por *SMITH e DAVIS (1974)* empregando colunas com solos de horizon-

tes superficiais (0 - 15 cm) e sub-superficiais (61 - 76 cm), em condições de equilíbrio dinâmico saturado. Recentemente, *SAFFIGNA et alii* (1977) discutiram a possibilidade de substituição do íon  $\text{Cl}^-$  por  $\text{Br}^-$  no estudo de deslocamento miscível de ânions, apresentando dados de lixiviação simultânea de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  em lisímetros e no campo.

A lixiviação e a difusão de enxôfre, fósforo, cálcio, cobre e zinco ao se aplicar superfosfato contendo os micronutrientes na superfície do solo, foi estudada em laboratório por *GILKES et alii* (1975), notando-se maior imobilidade do Cu e Zn em relação aos outros elementos. *LAHAV e HOCHBERG* (1975) analisaram a movimentação de Fe e Zn, na forma de complexos Fe-EDDHA, Fe-EDTA e Zn-EDTA, em colunas de solo à diferentes taxas de infiltração, contendo  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$  na solução deslocadora, e compararam os resultados com a movimentação do ânion  $\text{Cl}^-$ .

*McFARLANE et alii* (1975) descreveram um sistema para o estudo da movimentação de íons "in situ", empregando-se traçadores radioativos emissores de raios gama e detector sólido de cintilação NaI(Tl). Ainda que qualitativo, apresentaram alguns resultados de movimentação de mercúrio, utilizando  $^{203}\text{Hg}$ .

A movimentação de cátions e ânions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) em lisímetro irrigado periodicamente com água salina foi estudada por *WIERENGA et alii* (1975), e a aplicação de um modelo matemático, levando em consideração as trocas catiônicas não deu bons resultados para  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ .

O comportamento do  $\text{K}^+$  no solo, envolvendo o transporte e a in



teração nas fases solução do solo, trocável, não trocável (minerais secundários) e minerais primários, é discutida por *SELIM et alii (1976b)*. Além de resultados de cinética de reação, apresentaram curvas de eluição simuladas por um modelo matemático.

*WOOD e DAVIDSON (1975)* trabalharam com a movimentação simultânea da água e do herbicida Fluometuron em colunas de solo, à diferentes velocidades de infiltração da água e teores de umidade. A solução matemática foi feita por cálculo numérico, levando-se em consideração a adsorção do herbicida.

Empregando cálculo numérico, *DAVIDSON et alii (1976)* simularam o movimento do herbicida 2,4-D em altas concentrações, após conhecimento da adsorção desse soluto com o solo através do uso de marcação com  $^{14}\text{C}$ .

A movimentação desse mesmo herbicida, marcado com  $^{14}\text{C}$ , foi feita por *ELZEFTAWY et alii (1976)* em colunas de solo com diferentes teores de umidade e velocidade de infiltração da água, levando-se ainda em conta a adsorção do herbicida. *SELIM et alii (1976a)* desenvolveram um modelo matemático para o estudo do comportamento conjunto da água e do herbicida 2,4-D, considerando-se também a adsorção pelo solo, e apresentaram resultados obtidos com colunas de solo com diferentes teores de umidade e velocidades de infiltração da água.

*SELIM et alii (1977)*, utilizando  $^{36}\text{Cl}$  e  $^{14}\text{C}$ , trabalharam com a movimentação do íon  $\text{Cl}^-$  e do herbicida 2,4-D em colunas formadas por camadas de solo em condições de equilíbrio saturado e não saturado. Apresentaram também um modelo matemático, levando em consideração a sorção daqueles

solutos pelo solo.

A influência de poros mortos do solo sobre o deslocamento miscível foi considerado por *van GENUCHTEN e WIERENGA (1976)*. Apresentaram um modelo matemático, onde a fase líquida foi dividida em fases móvel e imóvel, e a sólida em zonas dinâmica e estagnada, havendo transferência do soluto por difusão entre as fases de adsorção linear nas zonas dinâmica e estagnada.

O modelo matemático proposto por *van GENUCHTEN e WIERENGA (1976)*, foi utilizado pelos mesmos autores (1977) no estudo da movimentação de água tritiada em colunas de solos em condições de equilíbrio dinâmico saturado à diferentes velocidades de infiltração da água.

*GAUDET et alii (1977)* apresentaram também um modelo matemático levando em consideração as trocas de soluto entre as fases líquidas móvel e estagnada, e estudaram em laboratório a movimentação do íon  $\text{Cl}^-$  em colunas de areia não saturada, à diferentes teores de umidade e velocidade de infiltração da água.

A movimentação dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  em condições de campo, sob diferentes condições de irrigação por gotejamento, foi analisada por *WILD e BABIKER (1976)*. As curvas de distribuição dos íons nos perfis do solo foram bastante assimétricas, e os autores afirmaram que canais dentro do solo foram responsáveis por essa assimetria.

*BIGGAR e NIELSEN (1976a)* estudaram no campo a variabilidade do movimento do íon  $\text{Cl}^-$  sob condições de equilíbrio dinâmico saturado, em

20 parcelas dentro de uma área de 150 ha. Considerando que o íon  $\text{Cl}^-$  não reagiu com o solo, determinaram a velocidade média da água nos poros e o coeficiente de difusão aparente do  $\text{Cl}^-$ , e ambas as distribuições foram log-normais. *van de POL et alii (1977)* analisaram também a variabilidade da velocidade nos poros e do coeficiente de difusão aparente para a água tritiada e para o íon  $\text{Cl}^-$ , em condições de campo sob equilíbrio dinâmico não saturado.

Levando em consideração a redução do íon nitrato, *MISRA e MI SHRA (1977)* estudaram em solos saturados em condição de campo a movimentação simultânea dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ .

Também levando em consideração as transformações do nitrogênio, *CASSEL et alii (s/d)*, estudaram a movimentação dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  em colunas de solo ao natural e não natural, em regime de equilíbrio dinâmico transitório. Apresentaram um modelo matemático considerando a exclusão aniônica do íon  $\text{Cl}^-$ , além das transformações do nitrogênio no solo.

*RAO et alii (s/d)* apresentaram um modelo matemático para a estimativa da posição frontal do pulso de solutos reativos e não reativos com o solo e testaram-no com o íon  $\text{Cl}^-$  no campo. O modelo levou em conta a infiltração e redistribuição da água no solo, extração de água pelas plantas e reação de sorção dos solutos com o solo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Solo

O experimento foi instalado em solo Terra Roxa Estruturada (Alfisol), série Luiz de Queiroz, classificado por *RANZANI et alii* (1966), e localiza-se próximo ao Posto Agrometeorológico do Departamento de Física e Meteorologia, dentro do "campus" da ESALQ-USP, a 580 metros de altitude, na latitude  $22^{\circ}42'30''S$  e longitude  $47^{\circ}38'00''W$ .

Algumas características químicas e físicas desse solo foram determinadas por *REICHARDT et alii* (1976a), analisando três parcelas de 5 x 5 metros, fazendo-se três repetições por análise. Os resultados médios ao nível de 95% de probabilidade são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os teores de areia, limo e argila deste solo, permitem classificá-lo dentro da classe textural argila. O teor de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) é de 15,3% no solo seco ao ar, e na argila livre de óxido de ferro tem-se 48% caolinita, 10,7% mica + vermiculita, 4,3% gibsita e 31,7% de ma-

terial amorfo (MONIZ e JACKSON, 1967, citados por REICHARDT *et alii*, 1976a).

Ainda com referência à caracterização deste solo, REICHARDT *et alii* (1976b) obtiveram as curvas de retenção (potencial matricial vs umidade) e as de condutividade hidráulica (condutividade hidráulica vs umidade) para as diferentes profundidades mencionadas nas Tabelas 1 e 2.

### 3.2. Instalação do experimento

Em uma parcela de 10 x 10 metros, cercada por tábuas de 30 cm de altura, foram instalados 10 extratores de solução de solo (REICHARDT *et alii*, 1977 - Figura 1) a 120 cm de profundidade, 10 tensiômetros de mercúrio a 105 cm e outros 10 a 135 cm, e 4 tubos de alumínio para acesso da sonda de neutrons, permitindo a determinação da umidade a 30, 60, 90 e 120 cm. A localização dos extratores de solução de solo, tensiômetros e tubos de alumínio é apresentada na Figura 2.

Após a instalação dos instrumentos, iniciou-se a saturação do solo, mantendo-se uma altura de água de aproximadamente 10 cm sobre a superfície do solo. Durante a infiltração da água, foram realizadas medidas do fluxo da água na superfície do solo ( $Q_0$ ,  $\text{cm}^3$  água/ $\text{cm}^2$  solo.hora), em várias posições dentro da parcela utilizando-se tubos de PVC de 25,4 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura. Foram também realizadas medidas de umidade (sonda de neutrons) e do potencial total de água (tensiômetro de mercúrio) nas várias profundidades, permitindo avaliar a condição de fluxo saturado em equilíbrio dinâmico.

Tabela 1. Valores médios <sup>a/</sup> de algumas características químicas do solo Terra Roxa Estruturada (Alfisol), segundo REICHARDT *et alii* (1976a).

Profundidade (cm)	pH (em H <sub>2</sub> O)	carbono (%)	Ca <sup>2+</sup> (e.mg/100 g solo)	Mg <sup>2+</sup> (e.mg/100 g solo)	K <sup>+</sup> (e.mg/100 g solo)	Teor de sais (mg/litro)
15	5,3 ± 0,7	1,46 ± 0,32	2,46 ± 1,95	0,67 ± 0,49	0,23 ± 0,14	135 ± 10
45	5,7 ± 0,5	0,97 ± 0,52	2,19 ± 1,12	0,64 ± 0,25	0,27 ± 0,22	136 ± 36
75	5,7 ± 0,5	1,08 ± 0,75	2,05 ± 1,20	0,39 ± 0,23	0,12 ± 0,12	120 ± 33
105	5,9 ± 0,5	0,59 ± 0,46	2,20 ± 1,03	0,41 ± 0,19	0,12 ± 0,11	95 ± 32
Média	5,7 ± 0,2	1,00 ± 0,26	2,21 ± 0,55	0,52 ± 0,13	0,18 ± 0,07	121 ± 14

<sup>a/</sup> ao nível de 95% de probabilidade

Tabela 2. Valores médios <sup>a/</sup> de algumas características físicas do solo Terra Roxa Estruturada (Alfisol), segundo REICHARDT *et alii* (1976a).

Profundidade (cm)	Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade de sólidos (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (cm <sup>3</sup> / cm <sup>3</sup> )	Argila (%)	Limo (%)	Areia (%)
15	80,0	1,439 ± 0,127	2,72 ± 0,05	0,484 ± 0,047	43,8 ± 2,7	13,0 ± 1,7	43,2 ± 2,0
45	91,0	1,445 ± 0,069	2,71 ± 0,02	0,465 ± 0,025	54,8 ± 5,2	12,1 ± 2,5	33,1 ± 3,5
75	92,0	1,322 ± 0,065	2,73 ± 0,06	0,516 ± 0,023	58,3 ± 1,4	11,6 ± 0,9	30,1 ± 0,9
105	100,6	1,256 ± 0,047	2,71 ± 0,08	0,536 ± 0,027	55,9 ± 2,7	12,6 ± 1,0	31,5 ± 1,9
Média	90,9	1,366 ± 0,045	2,72 ± 0,03	0,501 ± 0,016	53,8 ± 2,3	12,3 ± 0,7	33,9 ± 2,0

<sup>a/</sup> ao nível de 95% de probabilidade.

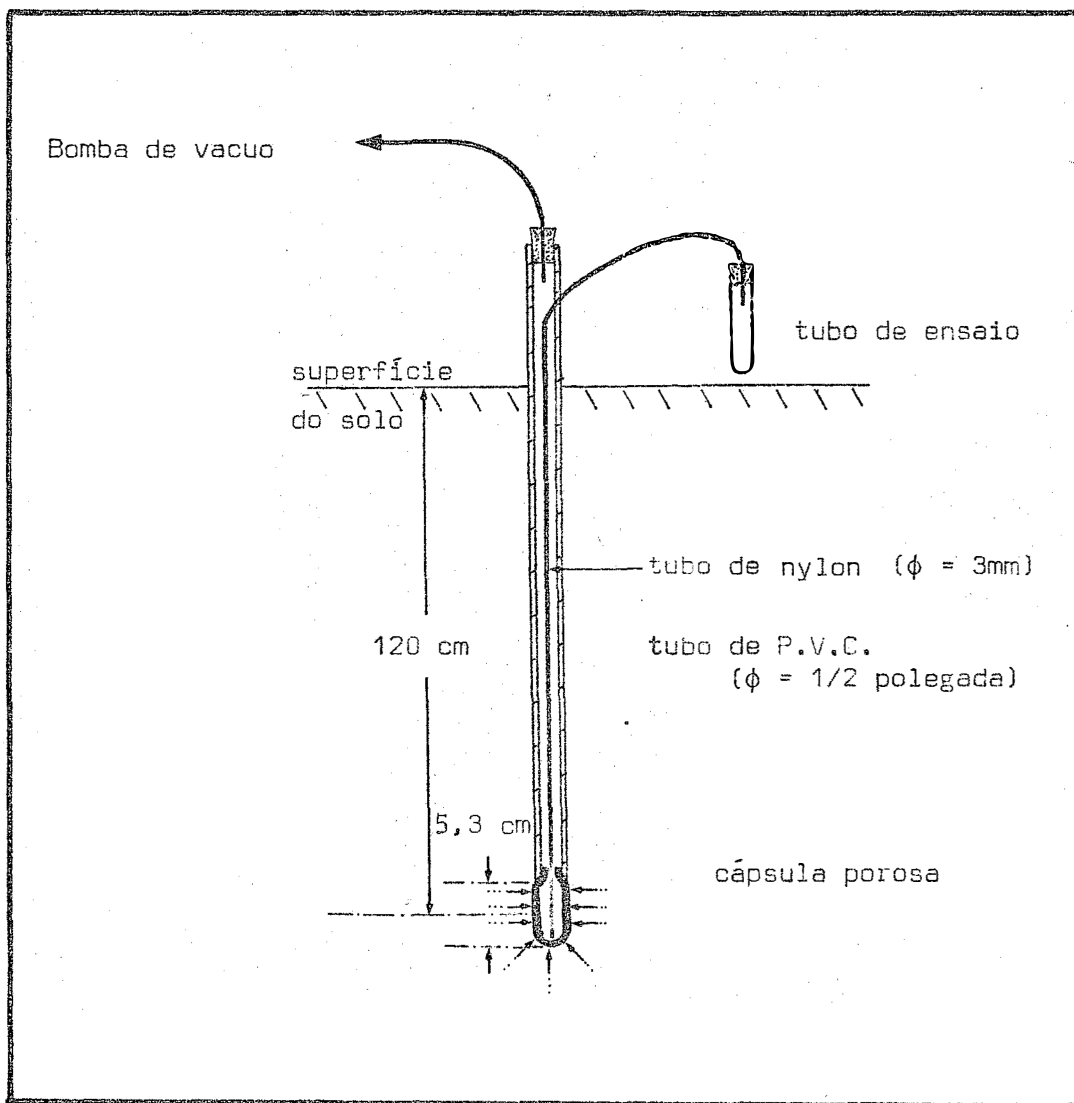


Figura 1. Esquema do extrator de solução do solo (REICHARDT et alii, 1977).



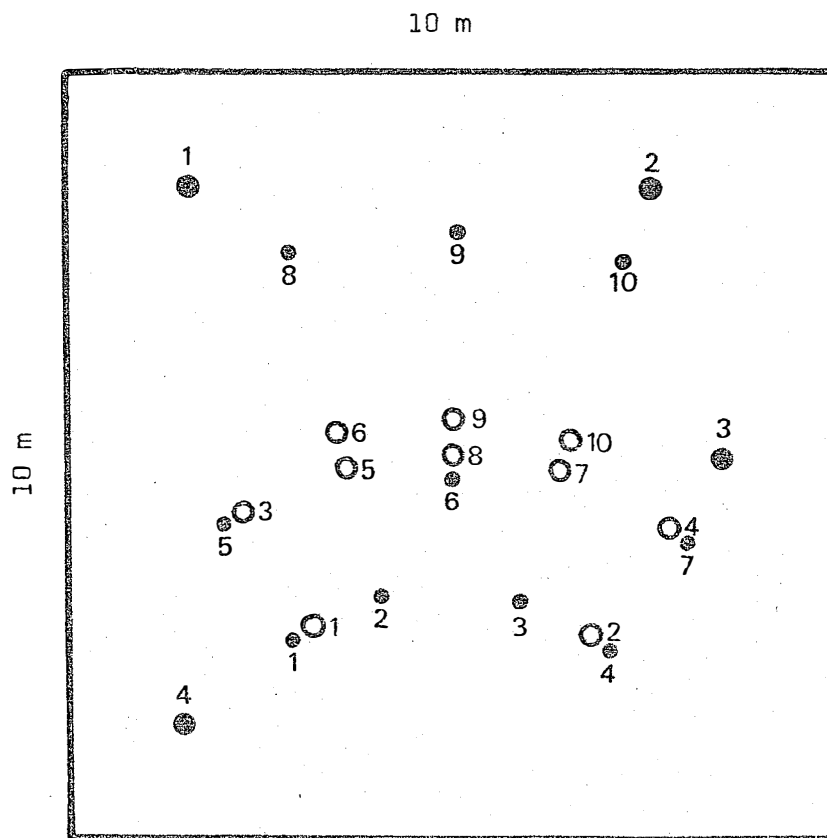


Figura 2. Diagrama esquemático da localização dos extratores de solução de solo (⊙), tensiômetros (●) e tubos de acesso para sonda de neutrons (⊗).

### 3.3. Aplicação do pulso de cloreto

Após atingir a condição de equilíbrio dinâmico, esperou-se a infiltração quase total da água que estava sobre a superfície do solo e então colocou-se 4150 litros de uma solução de KCl, contendo 7450 ppm de cloreto. Terminada a infiltração da solução, continuou-se a infiltração com água.

### 3.4. Coleta da solução de solo e análise de cloreto e potássio

Com os extratores de solução de solo, colocados a 120 cm de profundidade (item 3.1), foi possível a obtenção de 1 a 10 cm<sup>3</sup> de solução do solo empregando-se uma bomba de vácuo rotatória por um tempo de 40 a 60 minutos, com sucção de aproximadamente 0,8 atm. A determinação quantitativa de cloreto nessa solução foi feita pelo método colorimétrico do tiocianato férrico, com diluição automática da amostra em fluxo contínuo (*RUZICKA et alii, 1976*) e o potássio por absorção atômica (*ISAAC e KERBER, 1971*).

### 3.5. Medida da velocidade da água nos poros do solo saturado

#### 3.5.1. Pelo fluxo de água na superfície

O fluxo de água no solo é dado matematicamente pela equação de Darcy:

$$Q = - K (\theta) \cdot \text{grad } \psi \quad \dots \dots \dots (85)$$

sendo:  $Q$  = fluxo da água no solo (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s)

$K (\theta)$  = condutividade hidráulica (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s)

$\theta$  = umidade do solo ( $\text{cm}^3$  água/ $\text{cm}^2$  solo)

grad  $\psi$  = gradiente do potencial total ( $\psi$ ) da água no solo (cm água/cm solo)

No movimento vertical, a equação de Darcy pode ser reescrita na forma:

$$Q = -K(\theta) \left[ \frac{\partial \xi}{\partial x} + 1 \right] \dots\dots\dots (86)$$

sendo:

$\xi$  = potencial matricial (cm água)

$x$  = coordenada vertical de posição no solo (cm)

Em solo saturado:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = 0 \dots\dots\dots (87)$$

e portanto:

$$Q_0 = -K_0 \dots\dots\dots (88)$$

sendo

$Q_0$  = fluxo vertical de água no solo saturado

$K_0$  = condutividade hidráulica do solo saturado

Como foi visto anteriormente (equação 11, ítem 2.1), o fluxo de água no solo pode também ser dado em termos de velocidade média da água nos poros do solo ( $v_{H_2O}$ , cm/s) na direção do movimento. Desse modo, simples leituras das alturas de água em tubo plástico de 20 a 40 cm de diâmetro permitem o cálculo da velocidade da água nos poros do solo.

No solo saturado, a velocidade de infiltração da água nos poros ( $v_{o,H_2O}$ , cm/s) depende da área disponível ao fluxo da água, ou seja, da

umidade do solo saturado ( $\theta_0$ , cm<sup>3</sup> água/cm<sup>3</sup> solo), e desse modo pode-se escrever:

$$v_{0,H_2O} = \frac{q_0}{\theta_0} \dots\dots\dots (89)$$

Então com a medida da umidade do solo (realizada com a sonda de neutrons) é possível estimar a velocidade média da água no poros até qualquer profundidade à partir do fluxo de água na superfície.

O fluxo de água na superfície do solo foi medido em quatro posições diferentes, próximas aos tubos de acesso para a sonda de neutrons, dentro da parcela, realizando-se 7 repetições por posição. O fluxo foi estimado medindo-se, durante a infiltração do pulso, a queda de água dentro de um tubo de PVC de 25,4 cm de diâmetro e 40 cm de altura, ocorrida dentro de um intervalo de tempo de aproximadamente 5 horas.

A determinação da umidade de saturação  $\theta_0$ , do solo foi feita com a sonda de neutrons, e o valor médio de 12 repetições por posição foi utilizada para o cálculo da velocidade da água  $v_{0,H_2O}$  nos poros (equação 89). Para o cálculo do intervalo de confiança da velocidade da água nos poros foi considerada a propagação dos erros, dada por *FRIEDLANDER et alii* (1966, p. 183), *GOLDEMBERG* (1970, p. 443-444), *WANG et alii* (1975, p. 301).

### 3.5.2. Pelo pulso de cloreto

#### 3.5.2.1. Solução gráfica

A medida que o cloreto se desloca no solo devido aos processos de fluxo de massa e de difusão, observa-se um aumento gradativo da con-

centração de cloreto na solução do solo retirada pelo extrator, situado a uma dada profundidade  $x$  no solo. Após um valor máximo de concentração ser atingido em um tempo  $t_m$  (s), esta começa a decrescer até se igualar com o valor encontrado na água de infiltração.

Tomando-se como tempo inicial ( $t = 0$ ), o tempo de início de infiltração do pulso de cloreto no solo, pode-se construir a Figura 3, correlacionando a concentração de cloreto na solução do solo com o tempo decorrido.

Desse modo, pode-se estimar a velocidade média do íon cloreto nos poros do solo ( $v_o$ , cm/s) saturado por:

$$v_o = \frac{x}{t_m - 0,5 t_1} \dots\dots\dots (90)$$

sendo  $t_1$  o tempo de infiltração do pulso (s). Se for assumido que o íon cloreto não seja adsorvido ou repelido pelo solo, pode-se estimar a velocidade da água  $v_{o,H_2O}$  nos poros do solo por:

$$v_o = v_{o,H_2O} \dots\dots\dots (91)$$

conforme já visto anteriormente (equação 12).

### 3.5.2.2. Solução analítica

A solução analítica do deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo descontínuo (pulso) para o solo em equilíbrio dinâmico, admitindo-se que o soluto não reaja quimicamente com o solo e nem sofra transformações biológicas no solo, já foi comentada no item 2.1.1.2.

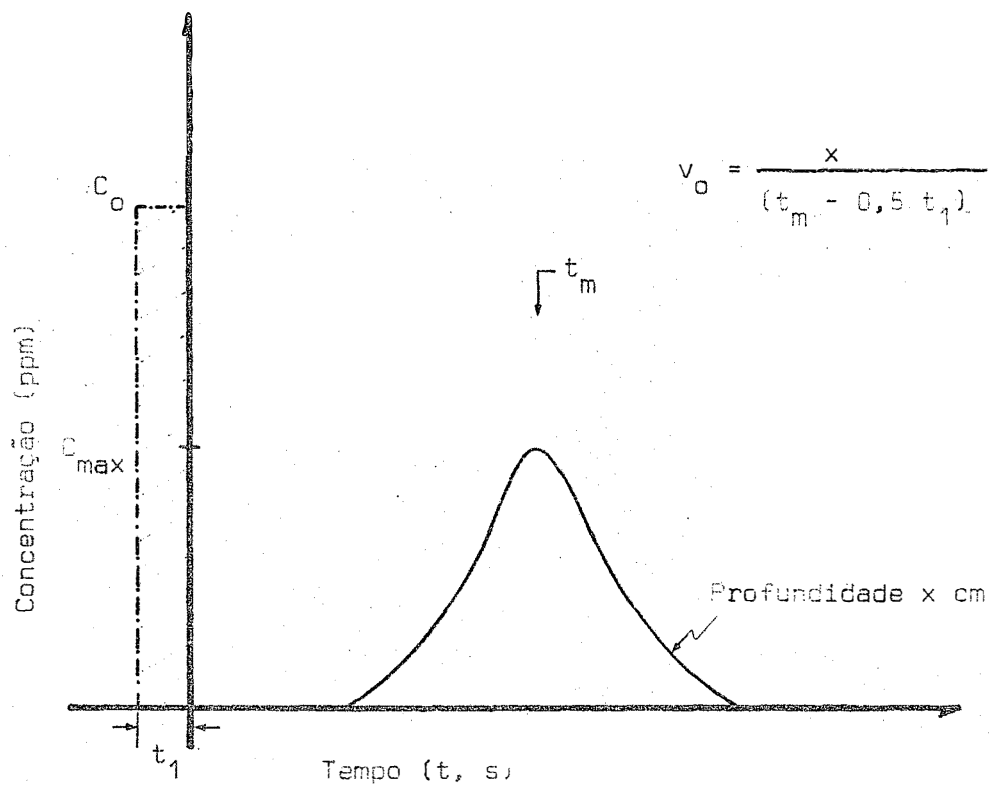


Figura 3. Estimativa da velocidade média do íon cloreto nos poros do solo saturado ( $v_0$ , cm/hora) pela técnica de pulso ( $t_1$  = tempo de infiltração do pulso, e  $t_m$  = tempo em que a concentração do soluto é máxima na profundidade  $x$  cm).

No presente experimento, o solo foi mantido na condição de equilíbrio dinâmico saturado, e neste caso, a equação 35 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{C - C_i}{C_o - C_i} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v_o t}{\sqrt{4 D_o t}} \right) + e^{\frac{v_o x}{D_o}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + v_o t}{\sqrt{4 D_o t}} \right) \right] - \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v_o (t-t_1)}{\sqrt{4 D_o (t-t_1)}} \right) + e^{\frac{v_o x}{D_o}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + v_o (t-t_1)}{\sqrt{4 D_o (t-t_1)}} \right) \right] \dots\dots\dots (92)$$

sendo:  $v_o$  = velocidade média do íon  $Cl^-$  nos poros do solo saturado (cm/s)  
 $D_o$  = coeficiente de difusão aparente do íon  $Cl^-$  no solo saturado (cm<sup>2</sup>/s)  
 $x, t, t_1, C, C_i, C_o$  = já definidos.

Neste caso, admitindo-se que o cloreto não reaja com o solo, a velocidade média da água nos poros do solo saturado ( $v_{o,H_2O}$ , cm/s) é equivalente a velocidade média do íon  $Cl^-$  nos poros deste mesmo solo (conforme já indicado na equação 91).

Havendo reação do íon  $Cl^-$  com o solo (item 2.1.2) de acordo com a equação 54, a solução analítica passa a ser:

$$\frac{C - C_i}{C_o - C_i} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v'_o t}{\sqrt{4 D'_o t}} \right) + e^{\frac{v'_o x}{D'_o}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + v'_o t}{\sqrt{4 D'_o t}} \right) \right] - \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v'_o (t-t_1)}{\sqrt{4 D'_o (t-t_1)}} \right) + e^{\frac{v'_o x}{D'_o}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + v'_o (t-t_1)}{\sqrt{4 D'_o (t-t_1)}} \right) \right] \dots\dots (93)$$

sendo:  $v'_0$  = velocidade média do íon  $Cl^-$  nos poros do solo saturado (cm/s), havendo reação entre o íon e o solo  
 $D'_0$  = coeficiente de difusão aparente do íon  $Cl^-$  ( $cm^2/s$ ), havendo reação entre o íon e o solo

Neste caso, a velocidade média da água nos poros ( $v_{0,H_2O}$ , cm/s) é dada pela equação:

$$v_{0,H_2O} = v'_0 \left( 1 + \frac{\rho k}{\theta} \right) \dots\dots\dots (94)$$

de modo análogo a equação 53.

A estimativa da velocidade média nos poros e do coeficiente de difusão aparente para o íon  $Cl^-$  no solo foi feita por ajuste das curvas de concentração relativa do íon cloreto na solução do solo vs tempo decorrido, empregando-se o método da soma mínima dos quadrados dos desvios, ou simplesmente, mínimos quadrados (MEYER, 1973, p. 321).

Admitindo-se  $v_0$  (ou  $v'_0$ ),  $D_0$  (ou  $D'_0$ ),  $t_1$  e  $x$  constantes e fazendo-se:

$$\frac{C - C_i}{C_0 - C_i} = Y \dots\dots\dots (95)$$

pode-se representar as equações 92 e 93 na forma:

$$Y = f(t) \dots\dots\dots (96)$$

Desse modo, fixando-se valores para a profundidade ( $x$ , cm) e tempo de infiltração ( $t_1$ , s), e atribuindo valores para  $v_0$  (ou  $v'_0$ ) e  $D_0$  (ou  $D'_0$ ), obtem-se uma família de curvas. A que se adapta melhor aos dados experimentais é a de menor soma dos quadrados dos desvios, dado por:



$$SQD = \sum_{i=1}^{i=n} (Y_{\text{calc}} - Y_{\text{obs}})_i^2 \dots \dots \dots (97)$$

onde:

SQD = soma dos quadrados dos desvios

$Y_{\text{obs}}$  = concentração relativa do íon  $\text{Cl}^-$  na solução do solo observada experimentalmente (equação 95), em função do tempo

$Y_{\text{calc}}$  = concentração relativa do íon  $\text{Cl}^-$  na solução do solo, calculada teoricamente pela equação 92 ou 93, em função do tempo

$i$  = número da amostra da solução do solo, em função do tempo

$n$  = número total de amostras da solução do solo

Assim, por ajuste das curvas, tem-se a velocidade média nos poros (cm/s) e o coeficiente de difusão aparente para o íon  $\text{Cl}^-$  no solo ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), com ou sem reação com o solo. A velocidade média nos poros e o coeficiente de difusão aparente para a água pode ser obtida pelo emprego da equação 94 ou 91, caso o íon cloreto tenha ou não reação de sorção com o solo, respectivamente.

### 3.6. Adsorção de cloreto

A adsorção foi realizada agitando-se por 12 horas em tubos de centrífuga de 2,54 cm de diâmetro, 10 g de solo seco ao ar com 10 ml de solução contendo o íon cloreto nas concentrações 0 - 250 - 500 - 1000 - 2000 - 3000 - 5000 e 7000 ppm. Após a agitação foi feita a centrifugação a 10000

rotações por minuto durante 15 minutos, e em seguida filtrou-se o sobrenadante e determinou-se a concentração de cloreto em solução pelo método descrito no ítem 3.4.

A partir da concentração de cloreto na solução de equilíbrio ou final, foi calculada por diferença a massa de cloreto adsorvida ao solo. O ensaio foi realizado com solos de quatro profundidades (0 - 30, 30 - 60, 60 - 90 e 90 - 120 cm), fazendo-se três repetições por profundidade e em cada concentração de cloreto.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Medida da velocidade da água nos poros pelo fluxo de água na superfície

De acordo com o descrito no ítem 3.5.1, mediu-se o fluxo de água na superfície ( $Q_0$ ,  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ solo.s}$ ) e a umidade média do perfil ( $\theta$ ,  $\text{cm}^3 \text{ água}/\text{cm}^3 \text{ solo}$ ) em 4 posições diferentes dentro da parcela. Calculou-se então a velocidade da água nos poros ( $v_0$ ,  $\text{cm/s}$ ) pela equação 89, e os resultados médios ao nível de 95% de probabilidade são mostrados na Tabela 3.

### 4.2. Concentração de cloreto e potássio na solução do solo

Do início da infiltração do pulso de cloreto até ao final do experimento foi possível a obtenção de 16 amostras de solução do solo por extrator, pelo método descrito no ítem 3.4. Os resultados da concentração do íon de cloreto na solução do solo ( $C$ , ppm) para os 10 extratores em função do tempo ( $t$ , horas) são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3. Valores <sup>a/</sup> do fluxo de água na superfície do solo saturado ( $Q_o$ ,  $\text{cm}^3 \text{ água/cm}^2 \text{ solo.h}$ ), umidade do solo saturado ( $\theta_o$ ,  $\text{cm}^3 \text{ água/cm}^3 \text{ solo}$ ) e velocidade da água nos poros do solo ( $v_{o,H_2O}$ ,  $\text{cm/hora}$ ).

Posição	$Q_o$ ( $\text{cm}^3 \text{ água/cm}^2 \text{ solo.hora}$ )	$\theta_o$ ( $\text{cm}^3 \text{ água/cm}^3 \text{ solo}$ )	$v_{o,H_2O}$ ( $\text{cm/hora}$ )
1	$0,393 \pm 0,095$	$0,367 \pm 0,020$	$1,071 \pm 0,265$
2	$0,607 \pm 0,215$	$0,363 \pm 0,048$	$1,672 \pm 0,632$
3	$0,420 \pm 0,181$	$0,331 \pm 0,013$	$1,269 \pm 0,549$
4	$0,757 \pm 0,421$	$0,371 \pm 0,013$	$1,040 \pm 1,137$
média	$0,544 \pm 0,270$	$0,358 \pm 0,029$	$1,513 \pm 0,687$

<sup>a/</sup> ao nível de 95% de probabilidade.

Tabela 4. Concentração de cloreto (C, ppm) para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extractores, em função do tempo de extração (t, hora).

Amostra (n°)	Tempo (t, horas)	Extractor									
		n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6	n° 7	n° 8	n° 9	n° 10
0	0,000	22,24	19,57	21,59	21,16	15,29	15,20	14,85	14,83	11,70	11,71
1	19,250	464,53	36,09	19,52	661,69	162,92	15,72	15,02	53,85	210,03	11,67
2	26,667	642,41	114,31	62,20	468,79	462,09	44,89	14,83	258,44	536,43	12,67
3	42,750	908,23	203,77	301,92	345,93	529,08	179,64	45,94	462,09	685,72	85,78
4	56,000	654,06	201,04	412,66	253,32	442,12	273,58	136,34	460,08	619,48	251,51
5	68,000	500,10	177,36	460,26	165,06	328,46	318,40	238,02	359,65	469,63	369,85
6	76,500	371,96	161,32	475,24	153,02	243,77	325,09	328,46	298,75	316,73	443,52
7	90,000	278,67	135,00	427,02	79,63	162,92	295,54	336,98	215,77	213,87	445,40
8	101,250	205,15	128,58	383,42	55,47	111,44	256,96	323,41	164,09	148,23	447,29
9	114,667	143,85	104,73	310,47	40,94	70,91	211,73	279,77	112,38	80,43	439,77
10	124,667	109,46	80,61	264,25	29,48	44,37	168,79	243,76	81,37	44,31	361,34
11	136,333	68,62	65,14	222,02	22,47	26,26	120,07	192,13	57,51	17,26	301,53
12	147,583	44,86	53,06	185,06	20,46	22,19	68,74	153,77	42,33	13,42	240,43
13	163,417	33,70	40,01	147,26	19,36	17,28	70,91	106,80	30,09	11,68	177,11
14	177,000	24,98	32,95	114,31	20,13	14,93	51,50	92,73	24,11	11,70	121,17
15	187,750	22,50	28,23	94,78	19,68	14,84	41,83	57,51	21,19	11,70	90,53

Tomando-se a amostra obtida no tempo de início de infiltração do pulso ( $t = 0$  horas), como a concentração inicial do íon na solução do solo ( $C_i$ , ppm), foi calculada a concentração líquida ( $C - C_i$ , ppm) de cloreto nas amostras de soluções de solo para cada extrator, e os resultados são apresentados na Tabela 5.

A concentração de cloreto utilizada no pulso ( $C_o$ , ppm) foi também analisada com 9 repetições, obtendo-se o valor  $6011,52 \pm 63,07$  ppm. Calculou-se então a concentração relativa de cloreto na solução do solo  $(C - C_i)/(C_o - C_i)$ , e os resultados são mostrados na Tabela 6 e Figuras 4 - 14.

Do mesmo modo calculou-se a concentração relativa do íon  $K^+$  na solução do solo para os diferentes extratores, sendo  $6798,86 \pm 148,88$  ppm (9 repetições) a concentração desse elemento na solução utilizada no pulso. Os resultados são mostrados na Tabela 7 e Figuras 4 - 13.

Pela análise da concentração do íon cloreto e potássio nas soluções de solos dos diferentes extratores (Tabela 6 e 7 e Figuras 4 - 13), nota-se que no extrator nº 4 houve uma infiltração um tanto quanto anormal em relação aos outros extratores. Isto pode ser devido a uma infiltração preferencial através dos orifícios feitos no solo para a introdução dos extratores ou dos tensiômetros ou ainda através das rachaduras apresentadas por este solo. Devido a isto, os dados referentes ao extrator nº 4 foram excluídos em todos os cálculos.

Tabela 5. Concentração líquida do íon cloreto ( $C - C_i$ , ppm) para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores em função do tempo de extração (t, horas).

Amostra (n°)	Tempo (t, horas)	Extrator										Média (ppm) a/
		n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6	n° 7	n° 8	n° 9	n° 10	
1	19,250	442,29	16,52	-2,07	640,73	147,63	0,52	0,17	39,02	198,33	-0,04	93,60±115,21
2	26,667	620,17	94,74	60,61	447,63	446,60	29,69	-0,02	243,61	524,73	1,16	224,61±187,96
3	42,750	885,99	184,20	280,33	324,77	513,79	164,44	31,09	447,26	674,02	74,07	361,69±222,78
4	56,000	631,62	181,47	391,29	232,16	426,83	258,38	121,49	445,25	607,76	239,80	367,12±138,87
5	68,000	477,66	157,81	438,69	163,92	313,17	303,20	223,17	344,62	457,93	358,14	341,64± 82,39
6	76,500	349,72	141,75	453,65	131,86	228,48	309,89	313,61	283,92	307,03	431,61	313,32± 73,24
7	90,000	256,43	115,43	405,43	58,67	147,63	280,34	322,13	200,94	202,17	433,69	262,69± 84,17
8	101,250	182,91	109,01	361,83	34,31	96,15	241,76	308,56	149,26	136,53	435,58	224,62± 92,45
9	114,667	121,61	85,16	288,88	19,78	55,62	196,53	264,92	97,55	68,73	428,06	178,56± 97,20
10	124,667	87,22	61,04	242,66	8,32	29,08	153,59	228,91	66,54	32,61	349,63	139,03± 86,29
11	138,333	46,38	45,57	200,43	1,31	12,99	104,87	177,28	42,68	5,56	283,82	102,18± 74,65
12	147,583	22,62	33,51	163,49	-0,70	6,90	83,54	138,92	27,50	1,72	228,72	78,55± 62,12
13	163,417	11,46	20,44	125,67	-1,60	1,99	55,71	91,95	15,26	-0,02	155,40	54,21± 46,33
14	177,000	2,74	13,38	92,72	-1,03	-0,36	36,30	77,68	9,28	0,00	109,46	37,93± 33,60
15	187,750	0,26	8,66	73,19	-1,28	-0,45	26,63	42,66	6,36	0,00	78,62	26,24± 24,33

a/ Excluindo os dados referentes ao extrator n° 4 ao nível de 95% de probabilidade

Tabela 6. Concentração relativa do íon cloreto  $\frac{a/}{b/}$  para as amostras da solução de solo obtidas com os 10 extratores, em função do tempo de extração (t, horas).

Amostras (n°)	Tempo (t, horas)	Extrator										Média (%) $\frac{b/}{a/}$
		n° 1	n° 2	n° 3	n° 4	n° 5	n° 6	n° 7	n° 8	n° 9	n° 10	
1	19,250	7,385	0,276	-0,035	10,696	2,462	0,009	0,003	0,651	3,306	-0,001	1,56 ± 1,91
2	26,667	10,355	1,581	1,012	7,472	7,451	0,495	0,000	4,062	8,746	0,019	3,75 ± 3,14
3	42,750	14,793	3,074	4,680	5,421	8,569	2,742	0,518	7,456	11,234	1,234	6,03 ± 3,71
4	56,000	10,549	3,029	6,532	3,876	7,118	4,309	2,026	7,425	10,129	3,997	6,12 ± 2,33
5	68,000	7,979	2,634	7,324	2,736	5,223	5,056	3,722	5,750	7,632	5,969	5,70 ± 1,38
6	76,500	5,839	2,366	7,573	2,201	3,810	5,168	5,230	4,735	5,117	7,197	5,23 ± 1,22
7	90,000	4,281	1,926	6,768	0,979	2,462	4,675	5,372	3,351	3,370	7,228	4,38 ± 1,41
8	101,250	3,054	1,819	6,041	0,573	1,603	4,032	5,145	2,489	2,276	7,260	3,75 ± 1,54
9	114,667	2,030	1,421	4,823	0,330	0,928	3,277	4,418	1,627	1,145	7,135	2,98 ± 1,61
10	124,667	1,456	1,019	4,051	0,139	0,485	2,561	3,817	1,110	0,543	5,827	2,32 ± 1,43
11	138,333	0,774	0,760	3,346	0,022	0,217	1,749	2,956	0,712	0,093	4,730	1,70 ± 1,24
12	147,583	0,378	0,559	2,729	-0,012	0,115	1,393	2,317	0,459	0,029	3,812	1,31 ± 1,04
13	163,417	0,191	0,341	2,098	-0,030	0,033	0,929	1,533	0,254	0,000	2,757	0,90 ± 0,78
14	177,000	0,046	0,223	1,548	-0,017	-0,006	0,605	1,299	0,155	0,000	1,824	0,63 ± 0,55
15	187,750	0,004	0,144	1,222	-0,021	-0,007	0,444	0,711	0,106	0,000	1,314	0,44 ± 0,41

$\frac{a/}{C_0 - C_i} = 100$ , sendo: C = concentração de cloreto na solução do solo durante a infiltração do pulso  
 $C_0$  = concentração de cloreto na solução adicionada ao solo = 6011,52 ± 63,07 ppm  
 $C_i$  = concentração de cloreto na solução do solo em cada extrator antes de se iniciar a infiltração do pulso (ou seja, concentração de cloreto em t = 0, tabela 4)

b/ Excluindo os dados referentes ao extrator n° 4 ao nível de 95% de probabilidade



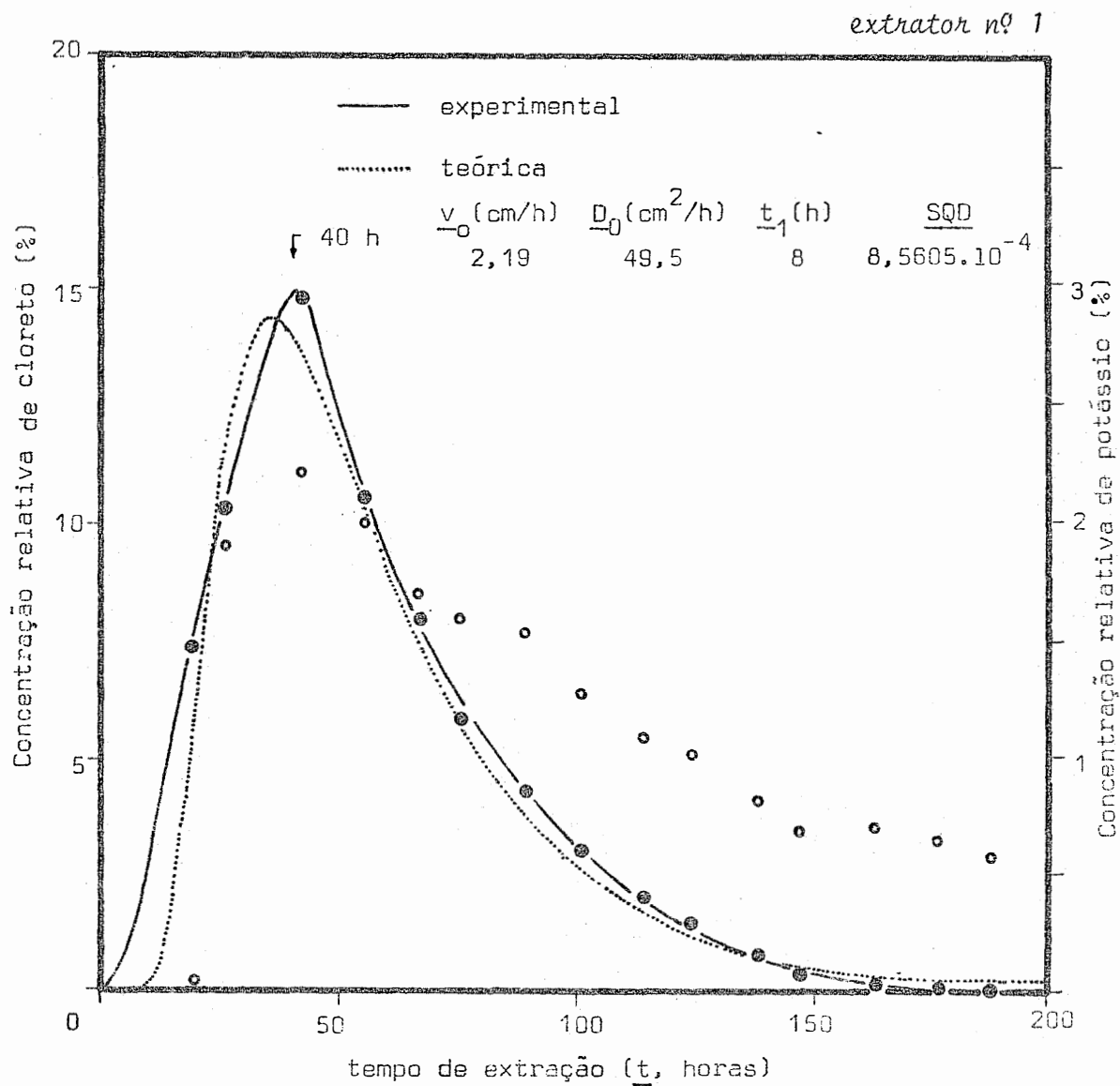


Figura 4. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (◐) para a solução do solo do extrator nº 1, em função do tempo de extração ( $t$ , horas).

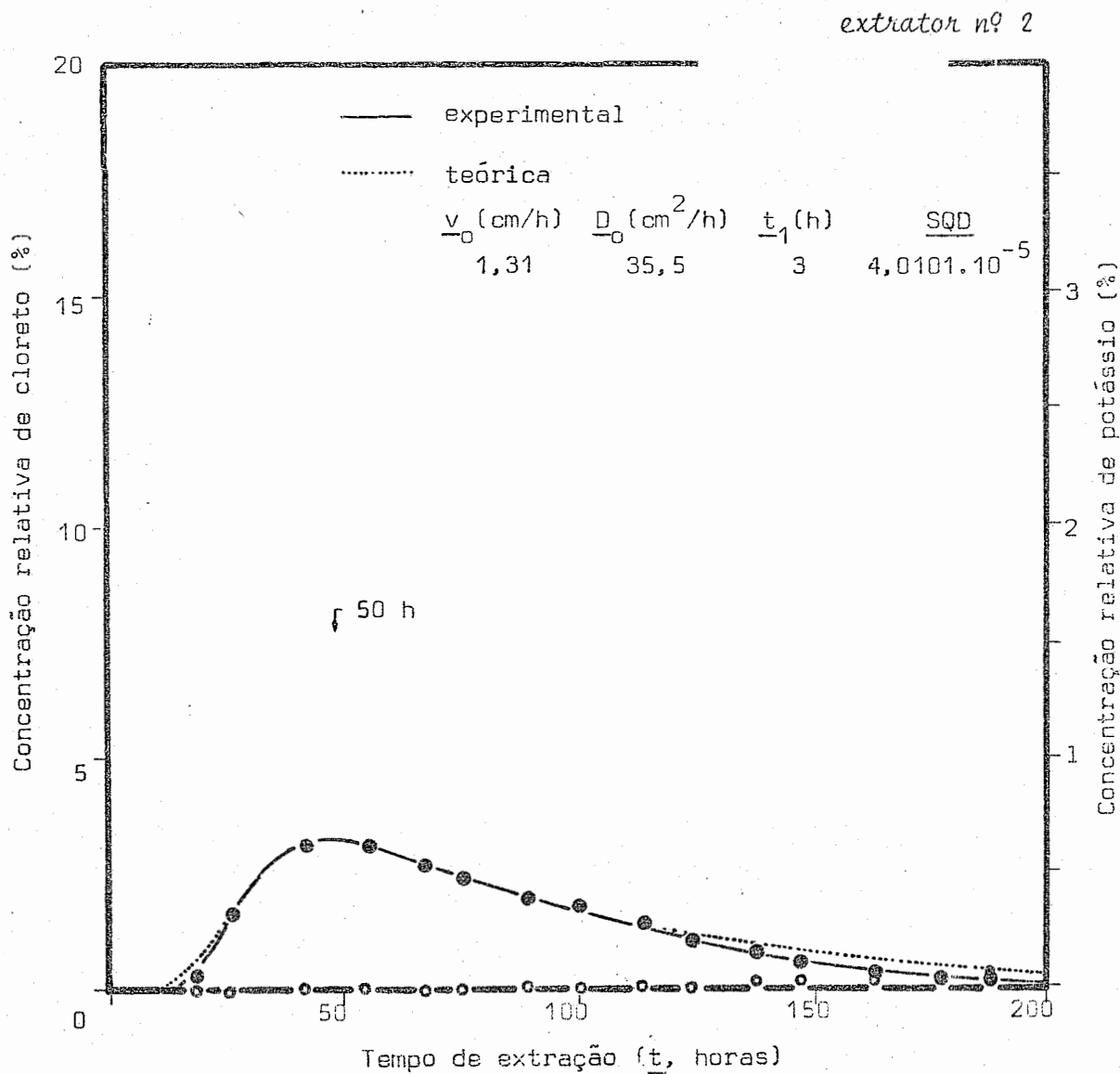


Figura 5. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (◐) para a solução do solo do extrator nº 2, em função do tempo de extração (t, horas)-

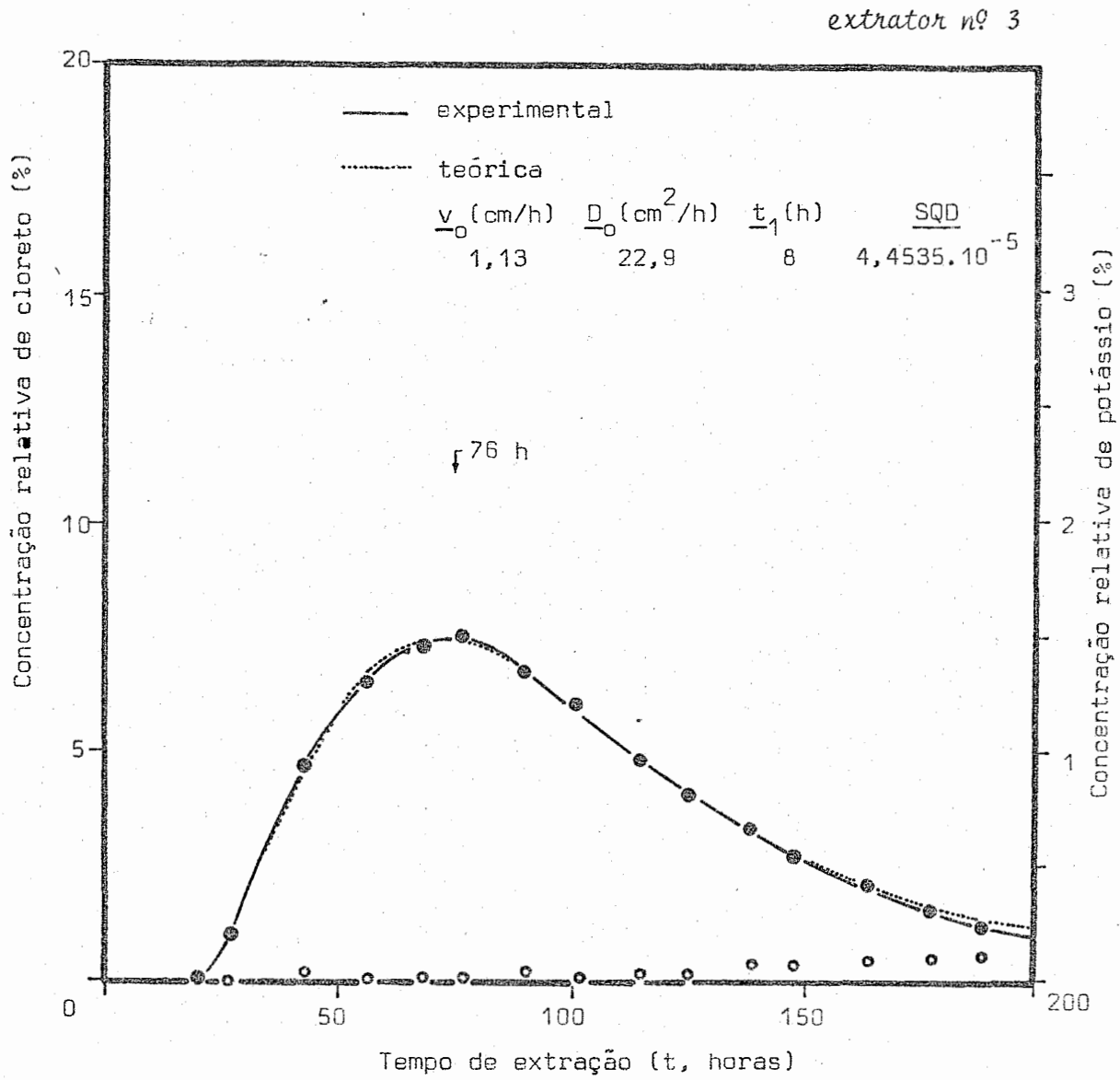


Figura 6. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 3, em função do tempo de extração (t, horas).

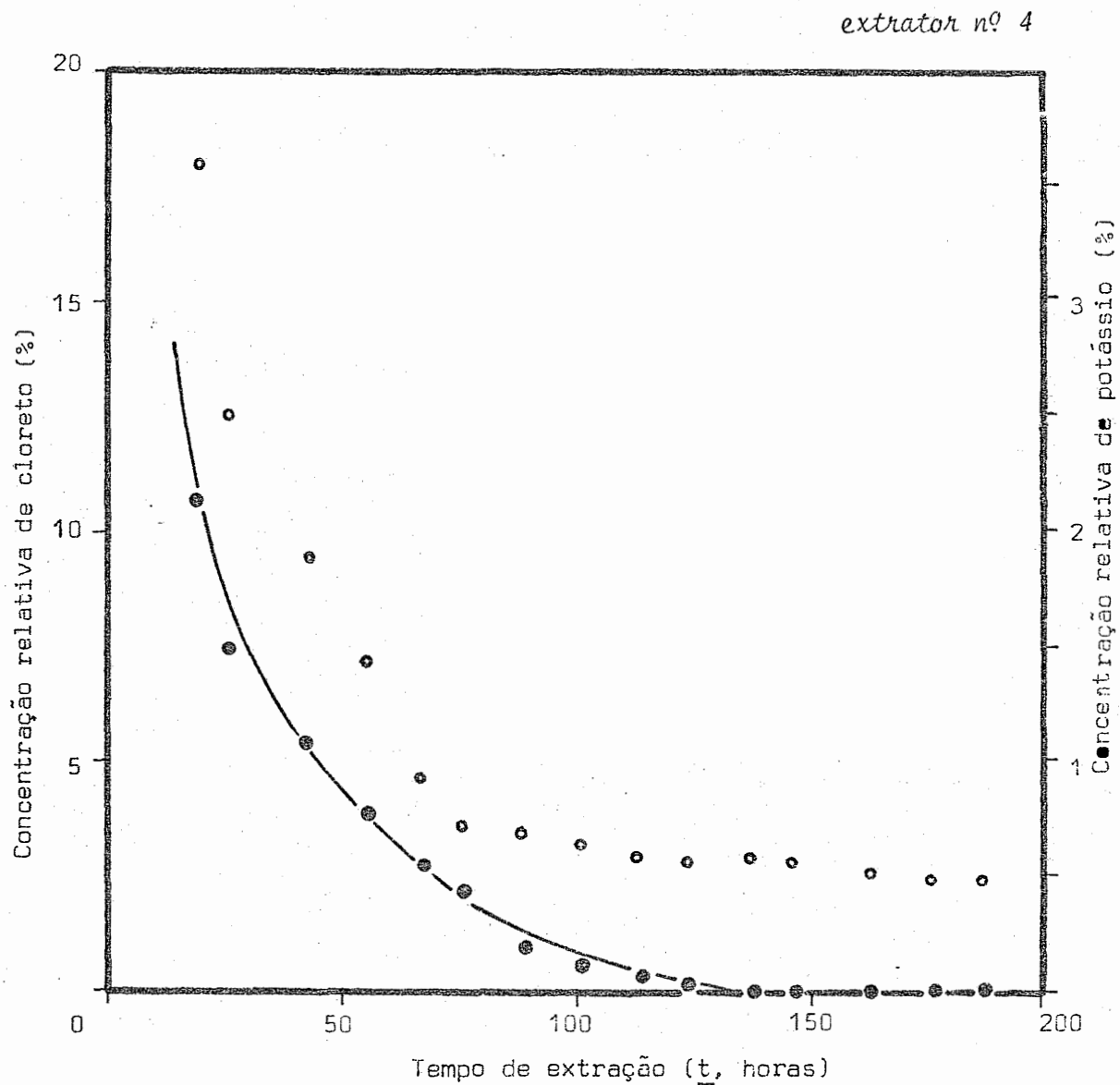


Figura 7. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 4, em função do tempo de extração (t, horas).

extrator nº 5

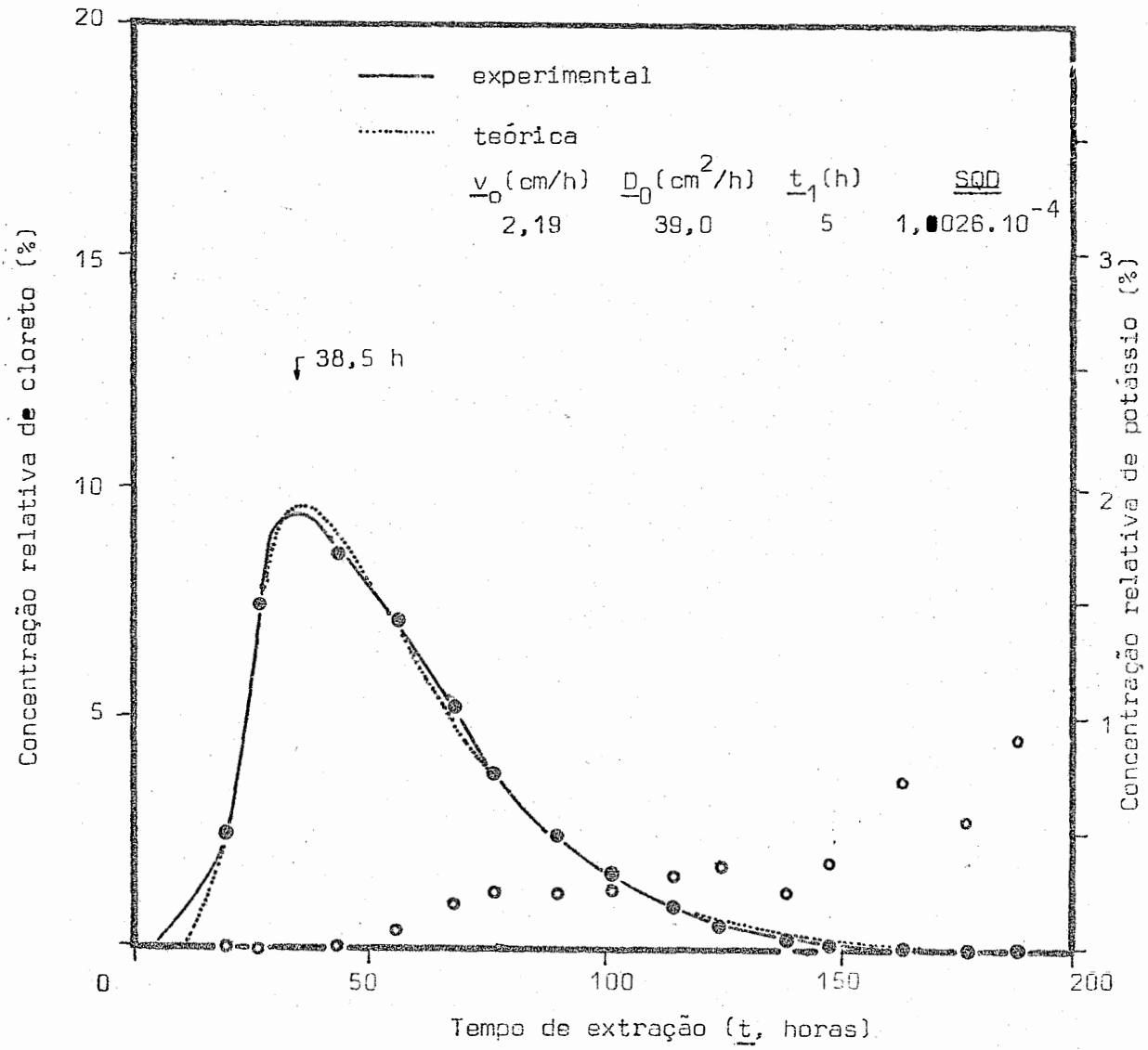


Figura 8. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 5, em função do tempo de extração (t, horas).

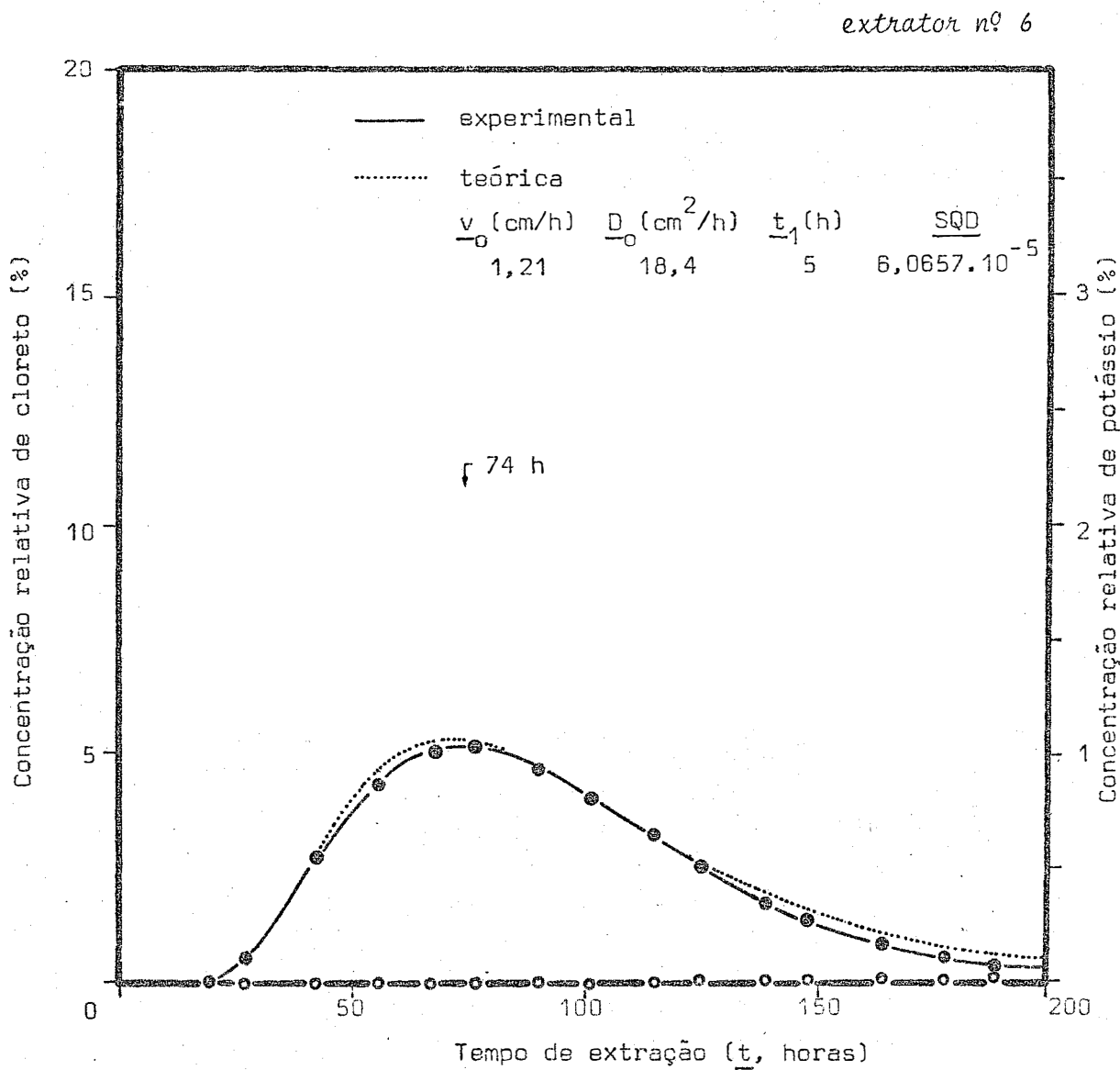


Figura 9. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 6, em função do tempo de extração (t, horas).

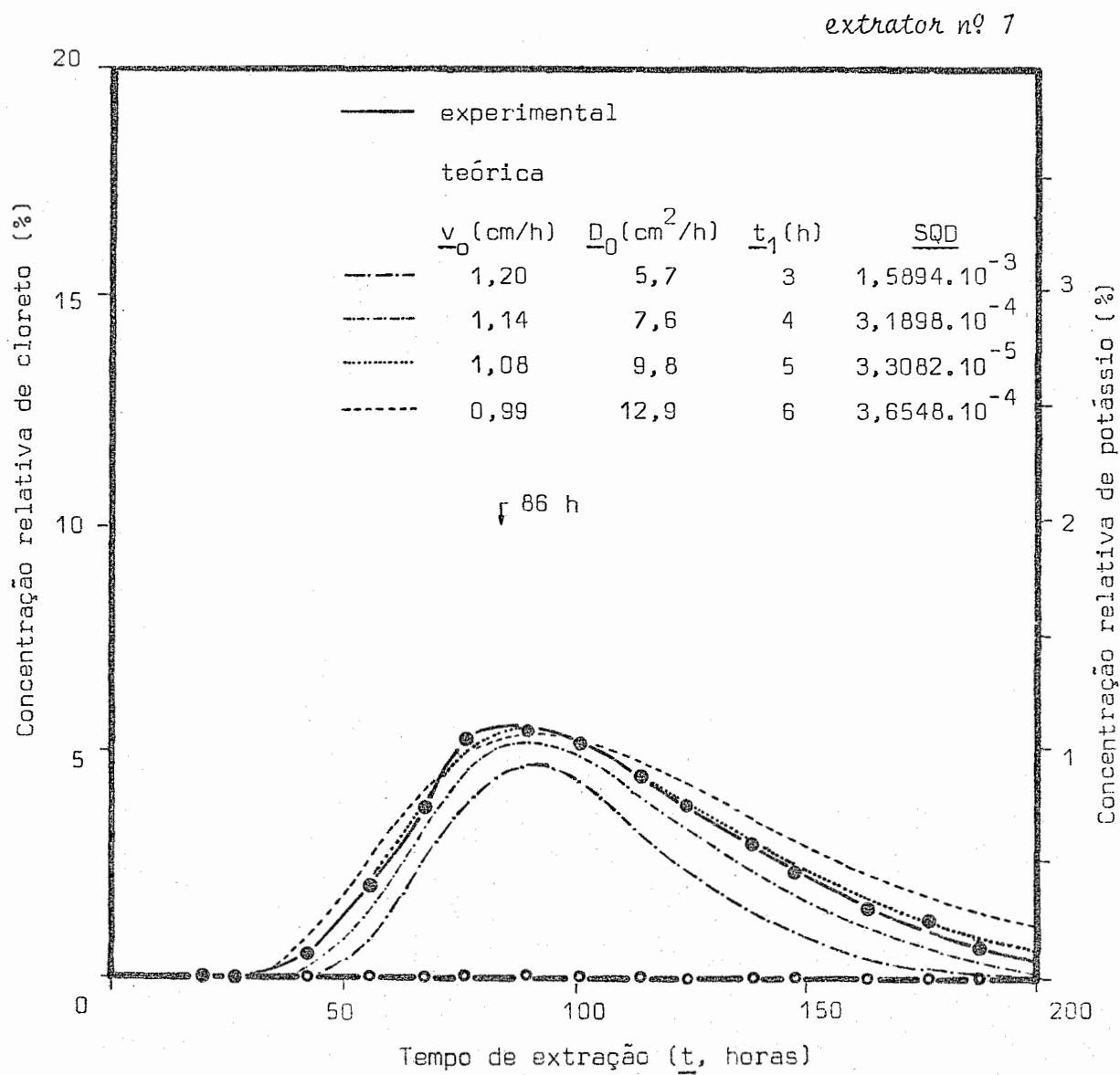


Figura 10. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (◐) para a solução do solo do extrator nº 7, em função do tempo de extração (t, horas).

extrator nº 8

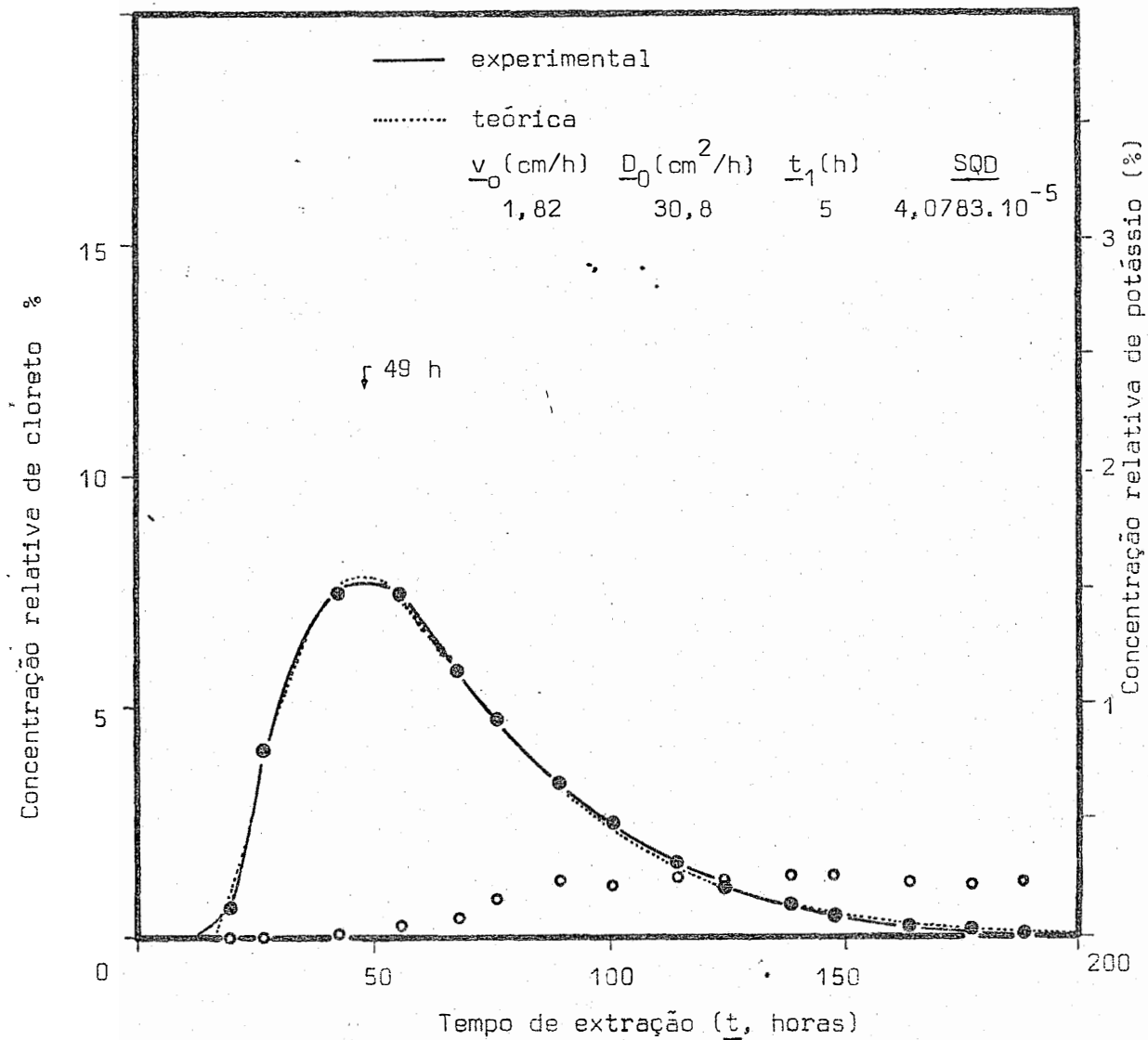


Figura 11. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 8, em função do tempo de extração ( $t$ , horas).



extrator nº 9

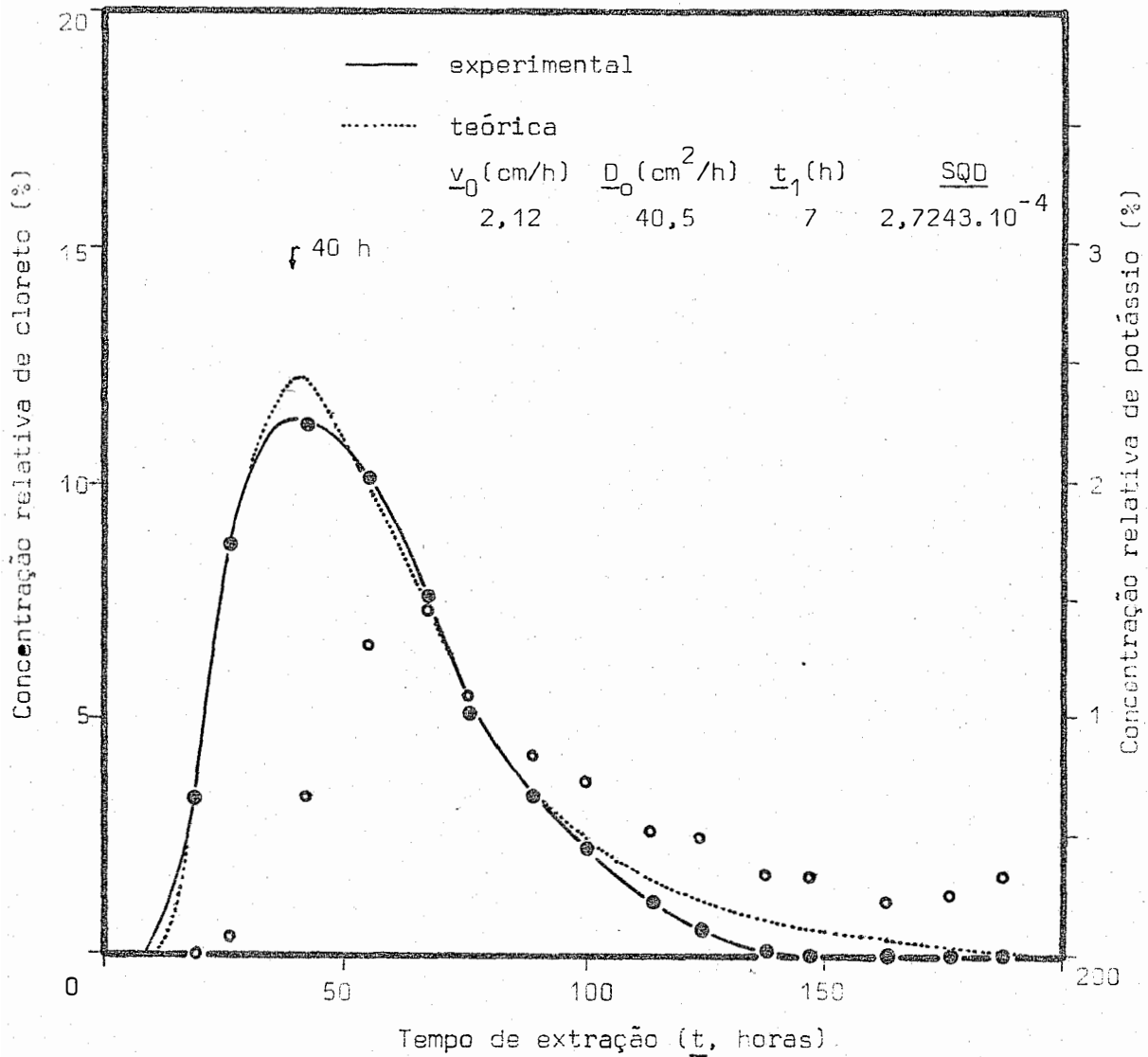


Figura 12. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (○) para a solução do solo do extrator nº 9, em função do tempo de extração ( $t$ , horas).

extrator nº 10

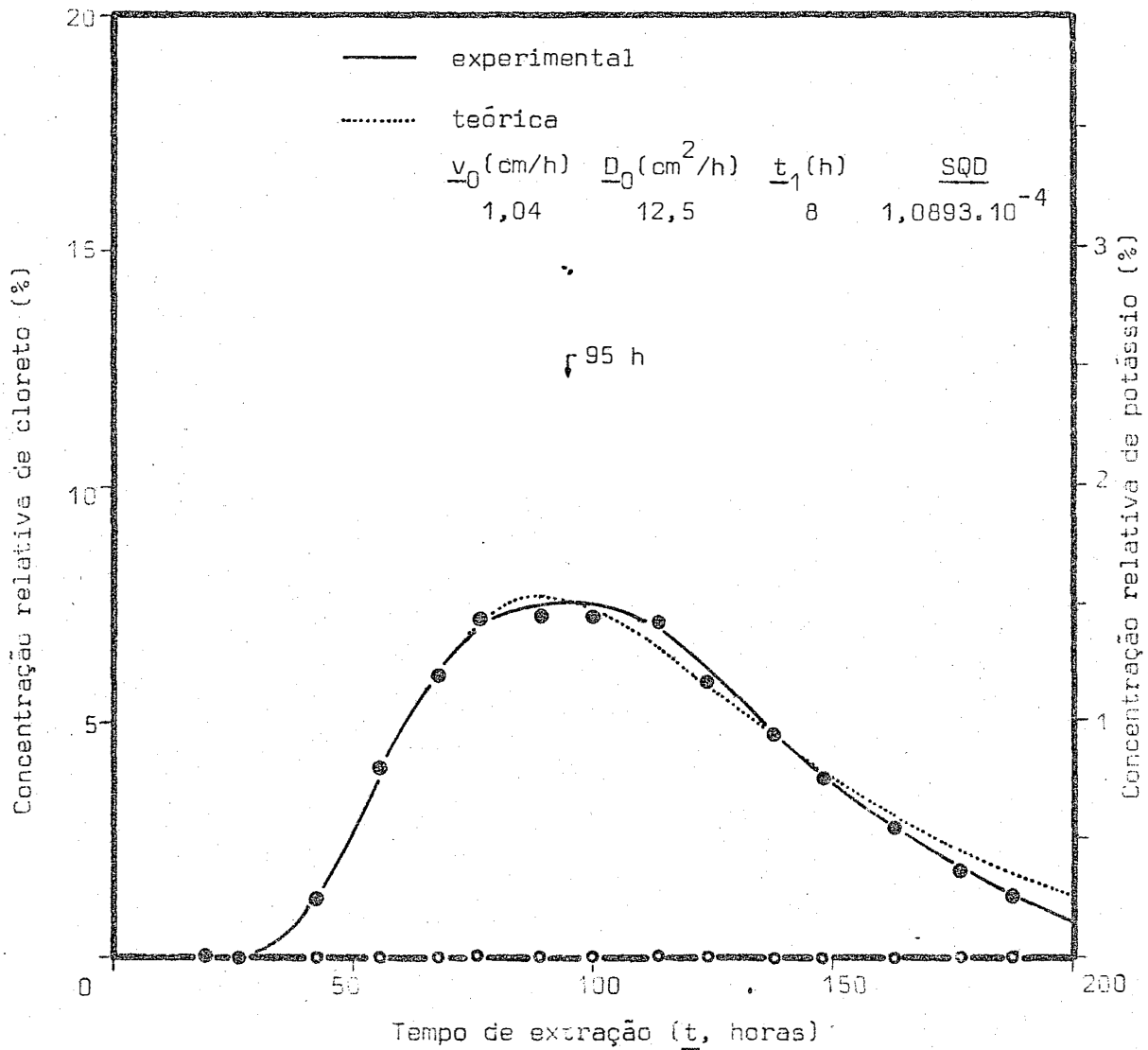


Figura 13. Concentrações relativas dos íons cloreto (●) e potássio (⊙) para a solução do solo do extrator nº 10, em função do tempo de extração (t, horas).

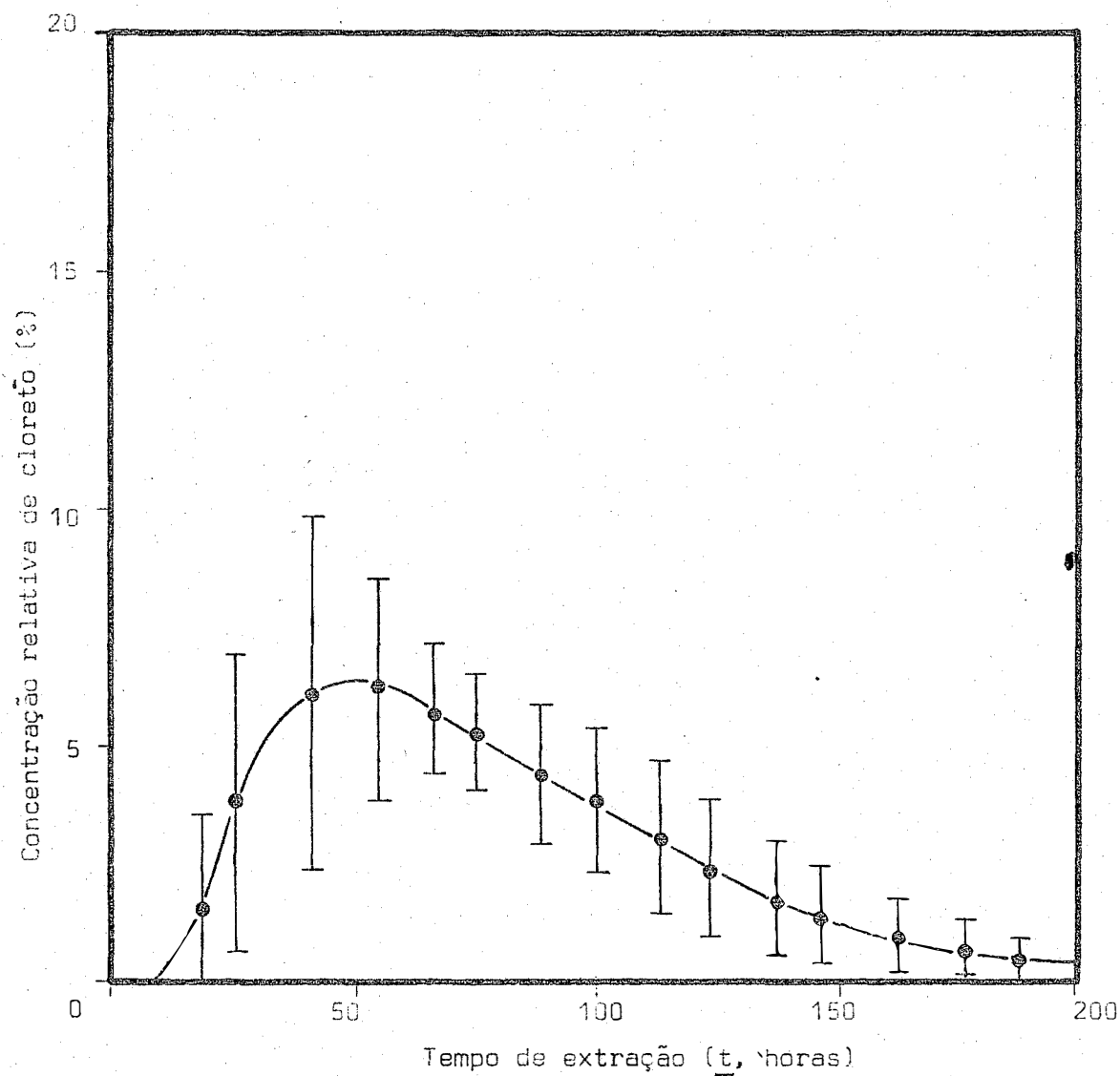


Figura 14. Concentração relativa média (ao nível de 95% de probabilidade) do íon cloreto para a solução do solo em função do tempo de extração (t, horas); média de 9 repetições.

Tabela 7. Concentração relativa do íon potássio  $\frac{a}{b}$  para as amostras de solução do solo obtidas com os 10 extratores, em função do tempo de extração (t, horas).

Amostras (nº)	Tempo (t, horas)	Extrator										Média (%) $\frac{b}{a}$	
		nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6	nº 7	nº 8	nº 9	nº 10		
1	19,250	0,044	-0,027	0,015	3,570	-0,023	-0,020	-0,002	-0,003	0,003	-0,008	-0,002	± 0,016
2	26,667	1,911	-0,025	0,002	2,496	-0,018	-0,030	-0,001	0,001	0,073	-0,009	0,212	± 0,489
3	42,750	2,230	0,000	0,042	1,878	0,006	-0,028	0,003	0,016	0,670	-0,007	0,328	± 0,574
4	56,000	2,004	-0,023	0,015	1,440	0,084	-0,022	0,003	0,053	1,314	-0,003	0,381	± 0,574
5	68,000	1,703	-0,031	0,020	0,925	0,192	-0,018	0,004	0,069	1,264	-0,002	0,358	± 0,500
6	76,500	1,603	0,024	0,020	0,720	0,233	-0,021	0,007	0,165	1,098	-0,001	0,348	± 0,452
7	90,000	1,533	-0,003	0,037	0,668	0,242	-0,017	0,009	0,237	0,844	-0,003	0,320	± 0,408
8	101,250	1,271	0,008	0,022	0,638	0,248	-0,007	0,008	0,229	0,734	-0,001	0,279	± 0,341
9	114,667	1,080	0,016	0,039	0,590	0,323	-0,005	0,006	0,264	0,523	0,001	0,250	± 0,279
10	124,667	1,010	0,012	0,034	0,558	0,347	0,007	-0,002	0,244	0,500	-0,004	0,239	± 0,263
11	138,333	0,806	0,027	0,071	0,579	0,242	0,005	0,005	0,256	0,342	-0,005	0,194	± 0,203
12	147,583	0,680	0,020	0,071	0,561	0,365	0,018	0,000	0,262	0,331	-0,008	0,193	± 0,180
13	163,417	0,702	0,032	0,090	0,507	0,721	0,020	0,000	0,244	0,240	-0,008	0,227	± 0,224
14	177,000	0,635	0,035	0,098	0,494	0,546	0,019	0,002	0,231	0,252	-0,008	0,201	± 0,184
15	187,750	0,563	0,045	0,098	0,494	0,908	0,028	0,003	0,239	0,337	-0,009	0,246	± 0,240

$\frac{a}{b} = \frac{C - C_i}{C_0 - C_i} \cdot 100$ , sendo C = concentração de potássio na solução do solo durante a infiltração do pulso

$C_0$  = concentração de potássio na solução adicionada ao solo = 6798,86 ± 148,88 ppm

$C_i$  = concentração de potássio na solução do solo em cada extrator antes de se iniciar a infiltração do pulso (ou seja, concentração de potássio t = 0)

b/ excluindo - se os dados referentes ao extrator nº 4

ao nível de 95% de probabilidade

### 4.3. Adsorção do cloreto

Conforme descrito no ítem 3.6, foi calculada a adsorção do íon cloreto para o solo de quatro profundidades nas concentrações de 0 a 7000 ppm de cloreto. Os dados médios de três repetições por concentração inicial em cada profundidade, se encontram na Tabela 8 e Figura 15.

Na maioria das vezes, a adsorção média das três repetições não diferiram significativamente do valor zero (adsorção nula) ou diferiram ao nível de 10%. Mesmo não considerando as diferentes profundidades, e utilizando-se adsorção média de 12 repetições por concentração inicial, não houve diferença significativa da adsorção nula em 4 dos 8 tratamentos (Tabela 9).

Mesmo assim, houve uma correlação linear significativa ao nível de 1% ( $r = 0,7501^{**}$ , *PIMENTEL GOMES, 1976, p. 308-311*) entre a adsorção ( $S$ ,  $\mu\text{g Cl}^-/\text{g solo}$ ) e a concentração de cloreto na solução em equilíbrio ou final ( $C$ , ppm), descrita pela equação 98 e representada na Figura 16.

$$S = 4,9512 (\pm 35,6988) + 0,0124 (\pm 0,0108) C \dots\dots\dots(98)$$

$$r = 0,7501^{**}$$

com o coeficiente angular ( $0,0124 \pm 0,0108$ , ao nível de 95% de probabilidade) diferindo de zero ao nível de 5% de significância (*STEEL e TORRIE, 1960, p. 170-171*).

Dessa maneira, utilizando-se a densidade ( $1,366 \pm 0,045 \text{ g/cm}^3$ , Tabela 2) e umidade ( $0,358 \pm 0,029 \text{ cm}^3 \text{ água/cm}^3 \text{ solo}$ , Tabela 3) média do perfil, pode-se calcular o coeficiente de partição ou de distribuição

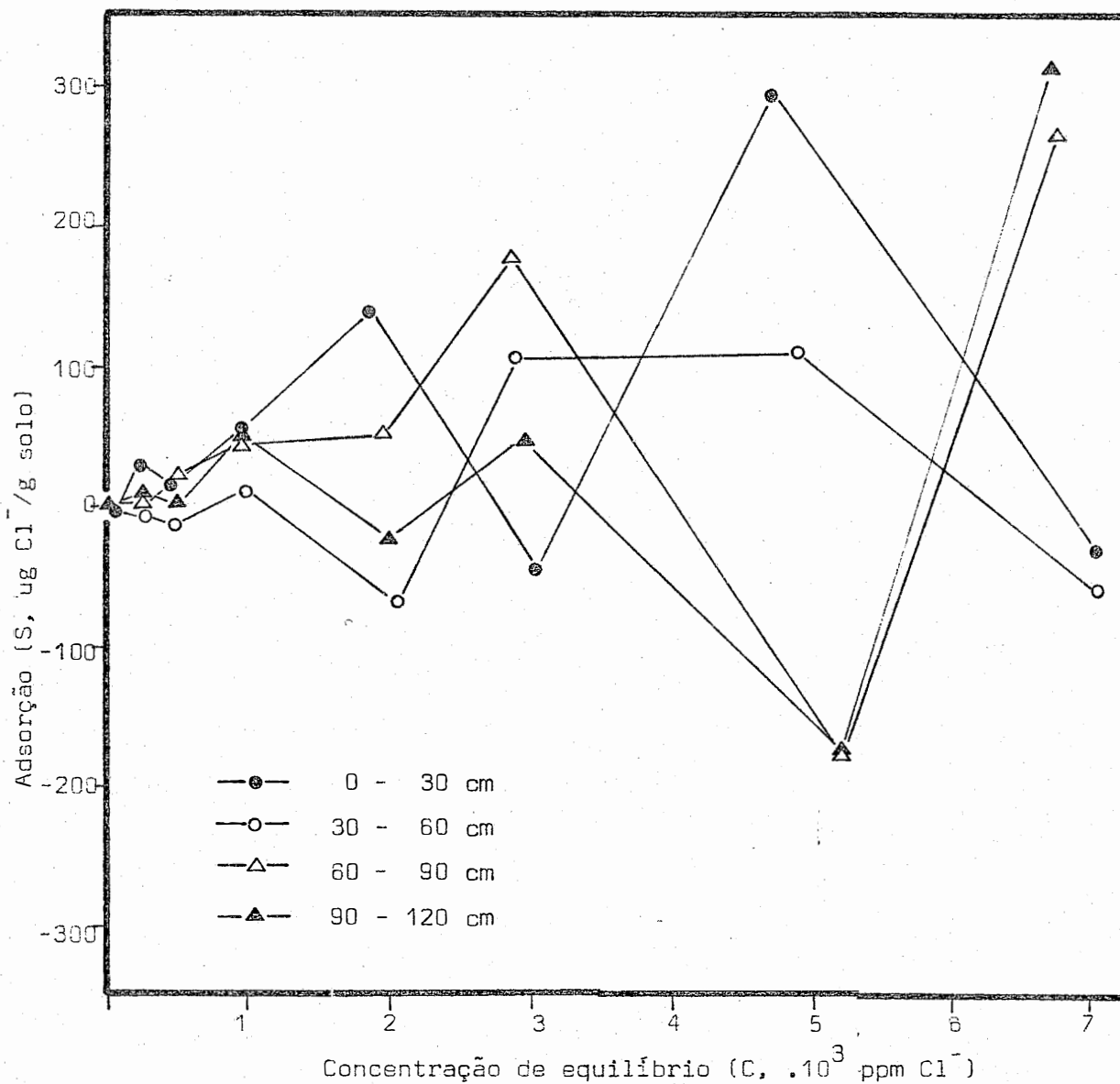


Figura 15. Adsorção do íon cloreto (S, ug Cl<sup>-</sup>/g solo) para solos de 4 profundidades em função da concentração de cloreto na solução de equilíbrio (C, ppm Cl<sup>-</sup>); média de 3 repetições.

Tabela 8. Adsorção do íon cloreto para solos de 4 profundidades nas concentrações iniciais de 0 a 7000 ppm Cl<sup>-</sup> (média de 3 repetições).

Concentração inicial (ppm Cl <sup>-</sup> )	Profundidade (cm)	Concentração de equilíbrio (C, ppm Cl <sup>-</sup> )	Adsorção (S, ug Cl <sup>-</sup> /g solo) <sup>a/</sup>
0	0 - 30	4,5 ± 3,4	-4,5 ± 3,4 *
	30 - 60	3,3 ± 2,1	-3,3 ± 2,1 *
	60 - 90	1,5 ± 0,9	-1,5 ± 0,9 *
	90 - 120	2,4 ± 3,0	-2,4 ± 3,0 *
250	0 - 30	223 ± 34	27 ± 34 +
	30 - 60	257 ± 30	-7 ± 30 ns
	60 - 90	242 ± 13	8 ± 13 ns
	90 - 120	0 ± 26	0 ± 26 ns
500	0 - 30	487 ± 39	13 ± 39 ns
	30 - 60	515 ± 43	-15 ± 43 ns
	60 - 90	500 ± 13	0 ± 13 ns
	90 - 120	480 ± 26	20 ± 26 +
1000	0 - 30	947 ± 86	53 ± 86 ns
	30 - 60	990 ± 26	10 ± 26 ns
	60 - 90	950 ± 64	50 ± 64 +
	90 - 120	960 ± 47	40 ± 47 +
2000	0 - 30	1863 ± 151	137 ± 151 +
	30 - 60	2070 ± 163	-70 ± 163 ns
	60 - 90	2023 ± 116	-23 ± 116 ns
	90 - 120	1953 ± 77	47 ± 77 ns
3000	0 - 30	3043 ± 77	-43 ± 77 ns
	30 - 60	2894 ± 142	106 ± 142 +
	60 - 90	2957 ± 82	43 ± 82 ns
	90 - 120	2827 ± 275	173 ± 275 ns
5000	0 - 30	4710 ± 305	290 ± 305 +
	30 - 60	4890 ± 387	110 ± 387 ns
	60 - 90	5176 ± 232	-173 ± 232 +
	90 - 120	5180 ± 254	-180 ± 254 +
7000	0 - 30	7030 ± 585	-30 ± 585 ns
	30 - 60	7060 ± 133	-60 ± 133 ns
	60 - 90	6690 ± 370	310 ± 370 +
	90 - 120	6750 ± 374	250 ± 374 ns

<sup>a/</sup> Teste "t" (contraste = média - 0)

ver Apêndice 3 para níveis de significância

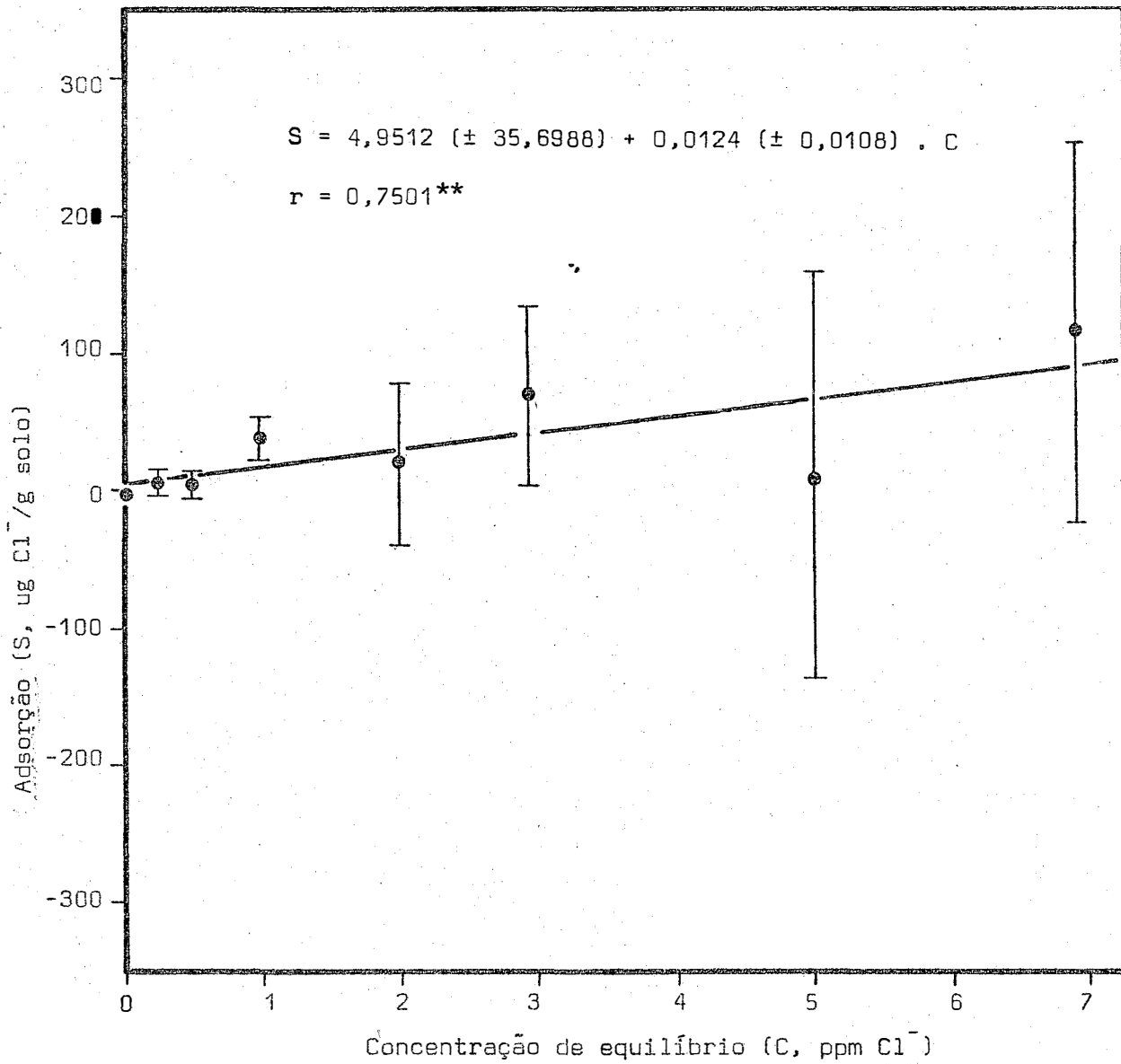


Figura 16. Adsorção de cloreto (S, ug Cl<sup>-</sup>/g solo) em função da concentração de cloreto na solução de equilíbrio (C, ppm Cl<sup>-</sup>); média e intervalo de confiança ao nível de 95% de probabilidade.



( $k' = \rho k/\theta$ ) e o fator de retardamento (R, equação 48) para o íon cloreto. O valor do coeficiente de partição ou de distribuição assim calculado, resultou em  $0,473 \pm 0,0414$  ug  $\text{Cl}^-$  adsorvidos/ug  $\text{Cl}^-$  em solução, e o fator de retardamento em  $1,0473 \pm 0,0414$ .

Como descrito anteriormente (equações 53 e 94), a velocidade média nos poros e o coeficiente de difusão aparente da água no solo será apenas  $1,0473 \pm 0,0414$  vezes ou  $4,73 \pm 4,14\%$  maior que os valores correspondentes para o íon cloreto.

Devido a alta variabilidade encontrada tanto no experimento de adsorção de cloreto, como também no experimento de determinação da velocidade média nos poros e do coeficiente de difusão aparente para o íon cloreto, não se utilizou o fator de retardamento para o cálculo da velocidade e do coeficiente de difusão aparente da água no solo. Considerou-se então equivalente o comportamento do íon cloreto e da água no solo, não levando em consideração a possível adsorção do íon cloreto no solo.

#### 4.4. Medida da velocidade da água nos poros pela concentração relativa máxima do pulso de cloreto (solução gráfica)

Como descrito no item 3.5.2.1, as velocidades da água e do íon cloreto nos poros podem ser determinadas pelas equações 90 e 91, admitindo-se que o íon cloreto não seja reativo com o solo em estudo.

Os tempos  $t_m$  para cada extrator em que a concentração líquida do íon cloreto na solução do solo foi máxima na profundidade de 120 cm, foram obtidos graficamente nas Figuras 4 - 13. Sendo o tempo de infiltra-

ção do pulso ( $t_1$ , horas) igual a 3 horas, calculou-se então a velocidade do íon cloreto na solução do solo ( $v_0$ , cm/hora) para cada extrator, e os resultados são apresentados na Tabela 10.

#### 4.5. Medida da velocidade da água nos poros pela solução analítica

Considerando a profundidade de extração da solução do solo  $x = 120$  cm, e o tempo de infiltração do pulso  $t_1 = 3$  horas, a melhor curva obtida para o extrator nº 7, foi aquela onde a velocidade de infiltração do íon cloreto foi de  $v_0 = 1,20$  cm/hora e o coeficiente de difusão aparente  $D_0 = 5,70$  cm<sup>2</sup>/hora, com soma dos quadrados dos desvios  $SQD = 1,5894 \cdot 10^{-3}$  (item 3.5.2.2).

Variando o tempo de infiltração do pulso  $t_1$  para 4, 5 e 6 horas, foram obtidos outros valores para  $v_0$ ,  $D_0$  e  $SQD$  para o mesmo extrator, e estes valores são mostrados na Tabela 11 e Figura 10.

Desse modo, pelos dados da Tabela 11 e Figura 10, a melhor curva foi obtida considerando-se a velocidade de infiltração  $v_0 = 1,08$  cm/hora, o coeficiente de difusão aparente  $D_0 = 9,8$  cm<sup>2</sup>/hora e o tempo de infiltração do pulso  $t_1 = 5$  horas.

Deve ser notado que no cálculo da velocidade de infiltração da água através do valor máximo da concentração relativa do íon cloreto (ítems 3.5.2.1 e 4.4), o tempo de infiltração do pulso  $t_1$  utilizado foi de 3 horas para todos os extratores, enquanto que no método analítico o tempo de infiltração para o extrator nº 7 foi de 5 horas. No primeiro caso o valor do tempo de infiltração do pulso  $t_1$  (equação 90) não assume muita impor

tância visto que o tempo decorrido para atingir a concentração máxima e normalmente muito maior. Neste caso, pode-se calcular a velocidade nos poros do solo a partir do tempo médio de infiltração do pulso de toda a parcela.

No procedimento analítico entretanto (equação 92), o valor do tempo de infiltração do pulso  $t_1$  é muito crítico, necessitando uma estimativa individual para cada extrator.

Desse modo, além das variáveis  $v_0$  e  $D_0$ , o tempo de infiltração do pulso  $t_1$  foi também considerado como variável no ajuste das curvas de concentração relativa de cloreto versus tempo decorrido e os melhores valores obtidos são mostrados na Tabela 12 e Figuras 4 - 13.

Como descrito por vários autores, há uma correlação entre a velocidade média nos poros ( $v_0$ , cm/hora) e o coeficiente de difusão aparente do íon cloreto ( $D_0$ , cm<sup>2</sup>/hora). De acordo com *FRISSEL e POELSTRA (1967)* e *FRISSEL et alii (1970)* esta correlação é linear, enquanto que para *KIRDA (1972)*, *KIRDA et alii (1973)* e *BIGGAR e NIELSEN (1976a)* é exponencial.

Pelos dados apresentados na Tabela 12 e Figura 17, nota-se uma correlação linear entre essas duas variáveis, podendo expressá-la pela equação 99:

$$D_0 = -8,461 (\pm 18,620) + 23,779 (\pm 11,378) v_0 \dots\dots\dots (99)$$

$$r = 0,8816 \text{ **}$$

com coeficiente de correlação significativo ao nível de 1% ( $r = 0,8816^{**}$ ). Também com significância ao nível de 1% ( $r = 0,8567^{**}$ ) foi constatada uma

Tabela 10. Velocidade da água nos poros do solo ( $v_o$ , cm/hora), medida através do tempo  $t_m$  em que a concentração líquida do íon cloreto na solução do solo foi máxima para os diferentes extratores à profundidade de 120 cm.

Extrator (nº)	$t_m$ (horas)	$v_o$ (cm/hora) <u>a/</u>
1	40,0	3,117
2	50,0	2,474
3	76,0	1,611
5	38,5	3,243
6	74,0	1,655
7	86,0	1,420
8	49,0	2,526
9	40,0	3,117
10	95,0	1,283
média <u>b/</u>	60,9 ± 16,8	2,272 ± 0,606 <u>c/</u>

a/  $t_1$  = tempo de infiltração = 3 horas.

b/ ao nível de 95% de probabilidade.

c/ eliminando-se os extratores nº 1, 4 e 9:  $v_o = 2,030 \pm 0,670$  cm/hora.

Tabela 11. Velocidade nos poros ( $v_0$ , cm/hora) e coeficientes de difusão aparente ( $D_0$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto e soma dos quadrados dos desvios (SQD), considerando diferentes tempos de infiltrações do pulso ( $t_1$ , horas), para o extrator nº 7.

$t_1$ (horas)	$v_0$ (cm/hora)	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{hora}$ )	SQD <sup>a/</sup>
3	1,20	5,70	$1,5894 \cdot 10^{-3}$
4	1,14	7,60	$3,1898 \cdot 10^{-4}$
5	1,08	9,80	$3,3082 \cdot 10^{-5}$
6	0,99	12,90	$3,6548 \cdot 10^{-4}$

<sup>a/</sup> Soma dos quadrados dos desvios.

Tabela 12. Velocidade nos poros ( $v_o$ , cm/hora) e coeficiente de difusão aparente ( $D_o$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto e tempo de infiltração do pulso ( $t_1$ , horas) para os diferentes extratores.

Extrator (nº)	$v_o$ (cm/hora)	$D_o$ ( $\text{cm}^2/\text{hora}$ )	$t_1$ (hora)	SQD <sup>a/</sup>
1	2,19	49,5	8	$8,5605 \cdot 10^{-4}$
2	1,31	35,5	3	$4,0101 \cdot 10^{-5}$
3	1,13	22,9	8	$4,4535 \cdot 10^{-5}$
5	2,19	39,0	5	$1,0026 \cdot 10^{-4}$
6	1,21	18,4	5	$6,0657 \cdot 10^{-5}$
7	1,08	9,8	5	$3,3082 \cdot 10^{-5}$
8	1,82	30,8	5	$4,0783 \cdot 10^{-5}$
9	2,12	40,5	7	$2,7243 \cdot 10^{-4}$
10	1,04	12,5	8	$1,0893 \cdot 10^{-4}$
média <sup>b/</sup>	$1,566 \pm 0,390$	$28,767 \pm 10,483$	<sup>c/</sup>	

<sup>a/</sup> Soma dos quadrados dos desvios.

<sup>b/</sup> Ao nível de 95% de probabilidade.

<sup>c/</sup> Eliminando-se os extratores n.ºs. 1, 4 e 9:  $v_o = 1,397 \pm 0,404$  cm/hora e  $D_o = 24,129 \pm 10,476$   $\text{cm}^3/\text{hora}$ .

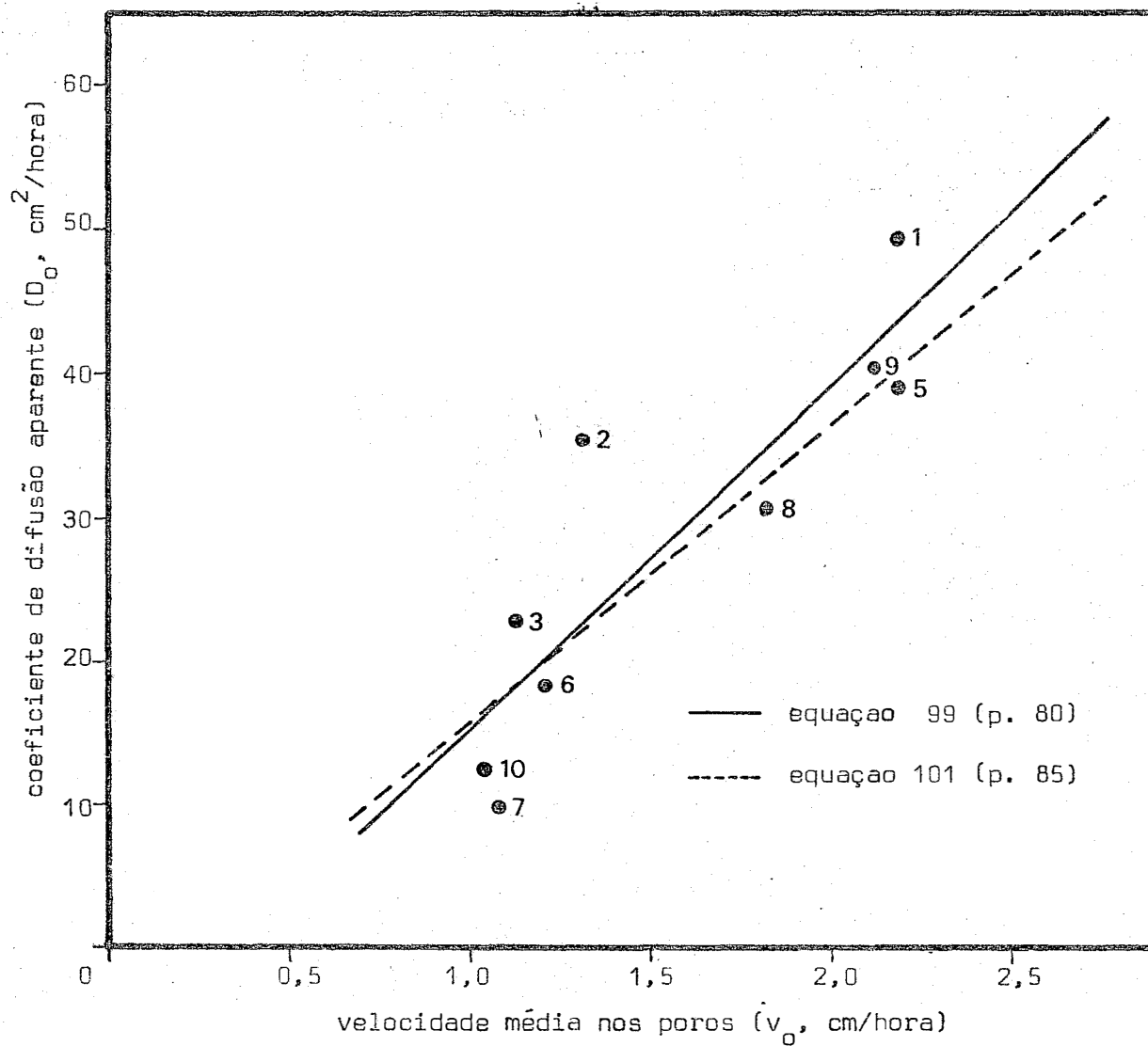


Figura 17. Relação entre a velocidade média nos poros ( $v_0$ ,  $\text{cm}/\text{hora}$ ) e o coeficiente de difusão aparente ( $D_0$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto, para os diferentes extratores de solução do solo.

correlação exponencial entre a velocidade média nos poros e o coeficiente de difusão aparente (Figura 18), expressa pela equação 100.

$$D_o = 10^{1,144 (\pm 0,0175)} \cdot v_o^{1,493 (\pm 0,804)} \dots\dots\dots (100)$$

$$r = 0,8567 **$$

Como já foi mencionado, observando as curvas de concentração relativa dos íons cloreto e potássio versus tempo de extração (Figuras 4 - 13), nota-se que os dados dos extratores n<sup>os</sup>. 1 e 9 apresentam concentrações relativas de cloreto similares às de potássio, indicando uma possível infiltração preferencial através dos orifícios feitos no solo para a instalação dos extratores ou tensiômetros ou pelas rachaduras do solo. Excluindo-se os dados referentes a estes dois extratores, as correlações linear (equação 101) e exponencial (equação 102) não diferem significativamente das equações anteriores (equação 99 e 100, respectivamente) devido a igualdade existente entre os coeficientes lineares e angulares das regressões (*STEEL e TORRIE, 1960, p. 173; SARRUGE et alii, 1973*).

$$D_o = -4,699 (\pm 26,124) + 20,633 (\pm 17,953) \cdot v_o \dots\dots\dots (101)$$

$$r = 0,7973*$$

$$D_o = 10^{1,148 (\pm 0,231)} \cdot v_o^{1,448 (\pm 1,337)} \dots\dots\dots (102)$$

$$r = 0,7796*$$

*BIGGAR e NIELSEN (1976a), KIRDA (1972) e KIRDA et alii (1973)* levaram em consideração o coeficientes de difusão molecular efetivo no solo ( $D_{ef}$ ,  $cm^2/hora$ ), atribuindo-lhe um valor constante. Como foi mencionado anteriormente (ítem 2.1, equação 17), o coeficiente de difusão molecular efetivo no solo é o principal responsável pela dispersão a velocidades abaixo



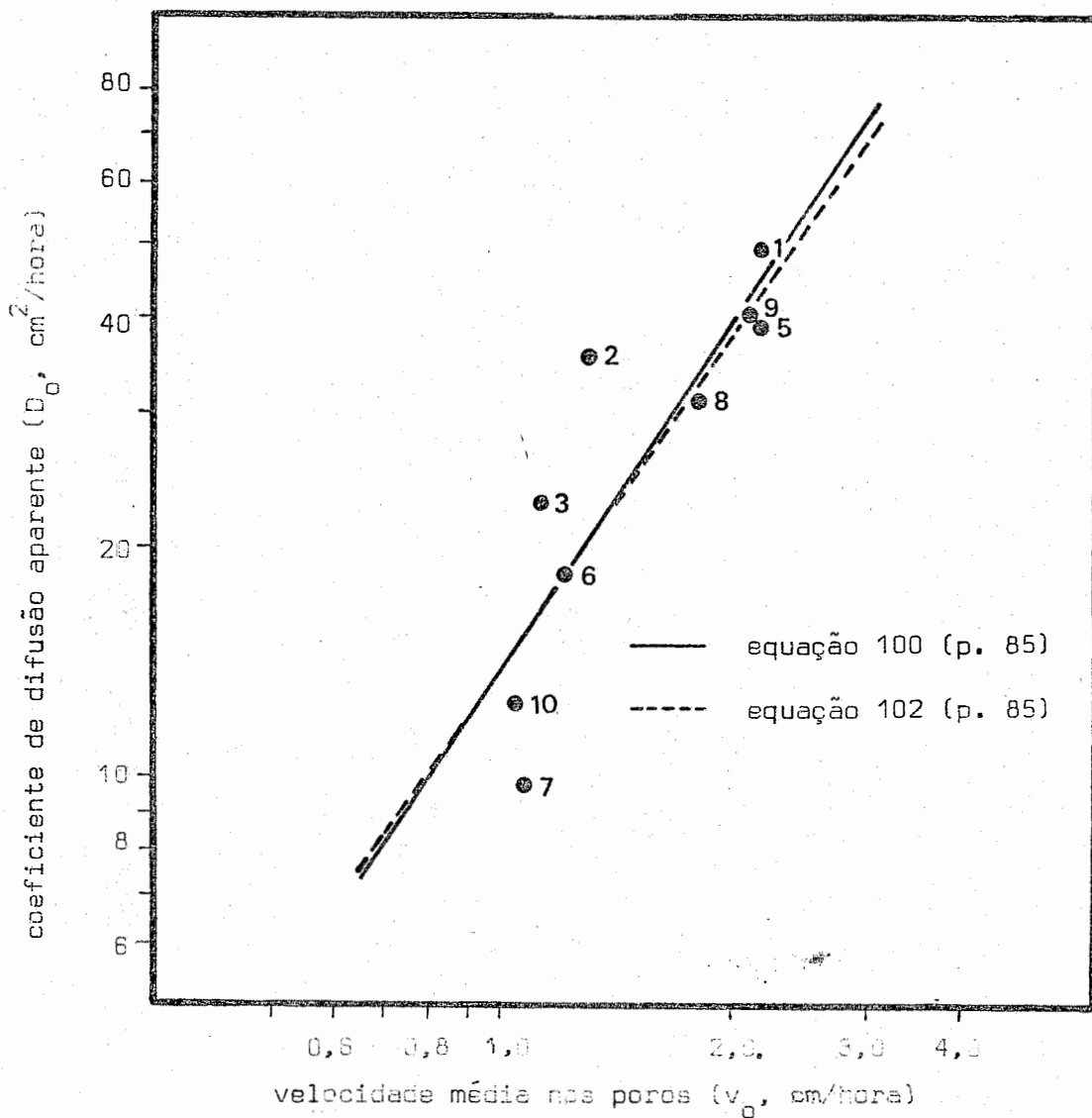


Figura 18. Relação entre a velocidade média nos poros ( $v_0$ ,  $\text{cm}/\text{hora}$ ) e o coeficiente de difusão aparente ( $D_0$ ,  $\text{cm}^2/\text{hora}$ ) do íon cloreto, para os diferentes extratores de solução do solo.

de 0,2 cm/dia (0,0083 cm/hora). Assim, *BIGGAR e NIELSEN (1976a)*, trabalhando com 20 parcelas de solo saturado, amostrada em 6 diferentes profundidades, resultando em um total de 358 extratores, relacionaram o coeficiente de difusão aparente ( $D_o$ , cm/hora) com a velocidade média da água nos poros do solo conforme mostra a equação 103.

$$D_o = 0,025 + 4,16 \cdot v_o^{1,11} \dots\dots\dots (103)$$

$$r = 0,795$$

Considerando-se os valores médios do coeficiente de difusão aparente e da velocidade nos poros para cada profundidade, independentemente da parcela, os autores apresentaram a equação 104, enquanto que tomando-se os valores médios por parcela, a correlação foi apresentada conforme mostra a equação 105.

$$D_o = 0,025 + 7,81 \cdot v_o^{1,00} \dots\dots\dots (104)$$

$$D_o = 0,025 + 7,26 \cdot v_o^{1,14} \dots\dots\dots (105)$$

Por outro lado, a correlação entre o coeficiente de difusão aparente e a velocidade da água nos poros obtida por *KIRDA (1972) e KIRDA et alii (1973)* com colunas de solos em regime transitório, é mostrada na equação 106.

$$D = 0,026 + 0,127 \cdot v^{1,355} \dots\dots\dots (106)$$

$$r = 0,961$$

No presente experimento, a velocidade mínima da água nos poros foi de 1,04 cm/hora (24,96 cm/dia, extrator nº 10), tornando desprezível a contribuição da difusão molecular efetiva no solo. Mesmo assim, considerando como constante o coeficiente de difusão molecular efetivo do solo

( $D_{ef} = 0,025$  cm/hora), a correlação entre  $D_o$  vs  $v_o$  pode ser expressa pelas equações 107 e 108 (excluindo-se os dados referentes aos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9), não diferentes das equações 99 e 101, respectivamente.

$$D_o = 0,025 + 10^{1,144 (\pm 0,175)} \cdot v_o^{1,494 (\pm 0,804)} \dots (107)$$

$$r = 0,8567^{**}$$

$$D_o = 0,025 + 10^{1,147 (\pm 0,231)} \cdot v_o^{1,450 (\pm 1,339)} \dots (108)$$

$$r = 0,7796^*$$

Para uma mesma velocidade média da água nos poros, o coeficiente de difusão aparente obtido neste trabalho foi superior ao obtido por *BIGGAR e NIELSEN (1976a)* e principalmente por *KIRDA (1972)* e *KIRDA et alii (1973)*.

O solo utilizado por *KIRDA (1972)* e *KIRDA et alii (1973)* pertence a classe textural barro-arenoso, e a maior percentagem da área utilizada por *BIGGAR e NIELSEN (1976a)* pertence a barro-argilo-limoso (*NIELSEN et alii, 1973*) enquanto que o solo Terra Roxa Estruturada é classificado como argila. Isto leva a maior quantidade de microporos em nossos solos, ocasionando uma maior dispersão hidrodinâmica, e conseqüentemente a um maior coeficiente de difusão aparente.

A velocidade média da água nos poros, determinada pela solução analítica proposta por *BIGGAR e NIELSEN (1976a)*, descrita no item 3.5.2.2, foi de  $1,566 \pm 0,390$  cm/hora, e eliminando-se os dados referentes aos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9 foi de  $1,397 \pm 0,404$  cm/hora (Tabela 12). Estes valores diferem entre si ao nível de 10%, mas não diferem significativamente da média  $1,513 \pm 0,687$  cm/hora (Tabela 3) obtida pela medida indireta atra-

vés do fluxo de água na superfície (PIMENTEL GOMES, 1976, p. 38; STEEL e TORRIE, 1960, p. 73).

Por outro lado, a velocidade média da água nos poros determinada pela solução gráfica foi ao redor de 50% maior que a obtida pela solução analítica e pelo fluxo na superfície. Assim, considerando todos os extratores, obteve-se o valor médio de  $2,272 \pm 0,606$  cm/hora, e excluindo-se os dados referentes aos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9, o valor médio foi  $2,030 \pm 0,670$  cm/hora (Tabela 10), ambos não diferindo do valor obtido através da infiltração superficial ( $1,513 \pm 0,687$  cm/hora). Estes resultados quando comparados com os obtidos analiticamente diferiram ao nível de 5 e 10%, respectivamente, do valor  $1,397 \pm 0,404$  cm/s, e quando se comparou com o valor  $1,566 \pm 0,390$  cm/hora houve uma diferença significativa ao nível de 5% e não significativa, respectivamente.

A Figura 19 mostra a correlação existente entre as velocidades da água nos poros para cada extrator obtidas pelas soluções gráfica ( $v_{o,g}$ , cm/hora) e analítica ( $v_{o,a}$ , cm/hora), e pode-se representar essa correlação pelas equações 109 e 110 (excluindo-se os extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9).

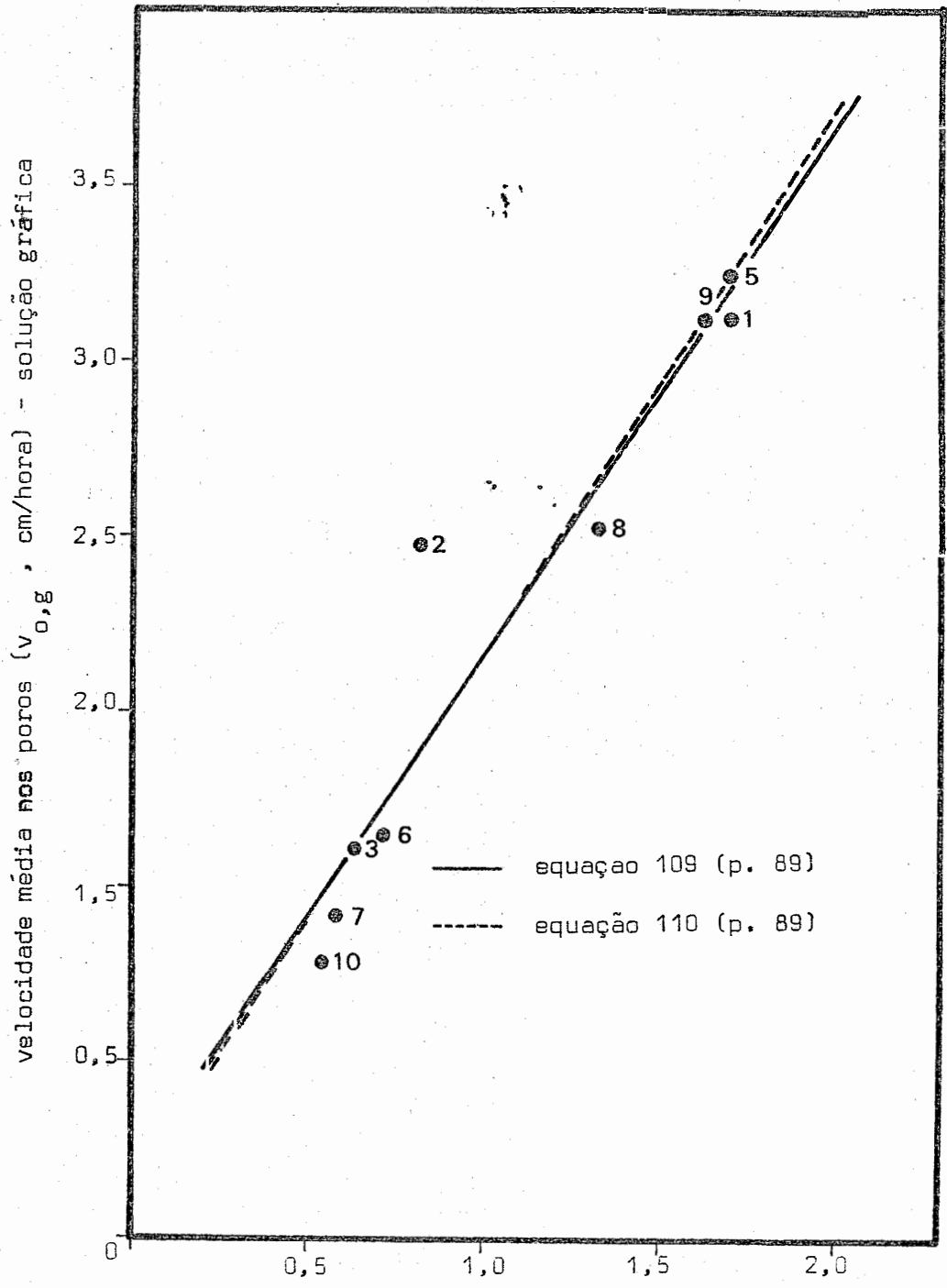
$$v_{o,g} = -0,067 (\pm 0,672) + 1,494 (\pm 0,409) \cdot v_{o,a} \dots\dots (109)$$

$$r = 0,9559 \text{ ***}$$

$$v_{o,g} = -0,127 (\pm 1,010) + 1,544 (\pm 0,694) \cdot v_{o,a} \dots\dots (110)$$

$$r = 0,9313 \text{ **}$$

Na solução gráfica, para a determinação da velocidade nos poros, leva-se em consideração somente o tempo de extração onde a concentração relativa do cloreto é máxima (Figura 3). Este tempo, além de depender da velocidade média do íon nos poros, depende também do coeficiente de difusão aparente.



velocidade média nos poros ( $v_{o,a}$  cm/hora) - solução analítica

Tabela 19. Relação entre as velocidades médias nos poros ( $v_o$ , cm/hora) do íon cloreto obtidas pelas soluções gráfica ( $v_{o,g}$ , cm/hora) e analítica ( $v_{o,a}$ , cm/hora), para os diferentes extratores de solução do solo.

Teoricamente, a medida que se eleva o coeficiente de difusão aparente para um dada velocidade nos poros, a curva concentração relativa de cloreto vs tempo de extração (Figura 3) desloca-se para a esquerda. Assim, mantendo-se na equação 92 a velocidade do íon cloreto nos poros em 1,5 cm/hora, o tempo de infiltração do pulso em 5 horas e a profundidade em 120 cm, o tempo de extração onde a concentração relativa de cloreto é máxima dar-se-á em 70,3 - 60,2 - 52,0 ou 45,4 horas, caso o coeficiente de difusão aparente seja 10 - 20 - 30 ou 40 cm<sup>2</sup>/hora respectivamente. Neste caso, a velocidade da água nos poros determinada pela solução gráfica seria 1,77 - 2,08 - 2,42 ou 2,80 cm/hora, dependendo do coeficiente de difusão aparente ocorrido no deslocamento miscível.

Desse modo o tempo de extração onde é máxima a concentração relativa de cloreto, não representa a velocidade do íon cloreto (ou da água) nos poros do solo para elevados valores do coeficiente de difusão aparente.

Por outro lado, a massa de íon cloreto que passou pelo plano horizontal definido pela profundidade 120 cm, pode ser calculada experimentalmente através da equação:

$$m = v \cdot \theta \int_0^t C(t) dt \dots\dots\dots (111)$$

sendo: m = massa do íon cloreto que passou pelo plano a 120 cm de profundidade (ug Cl<sup>-</sup>/cm<sup>2</sup> de solo) até o tempo t,

v = velocidade média do íon cloreto nos poros do solo (cm/hora),

θ = umidade do solo (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>3</sup> solo),

C(t) = concentração do íon cloreto na solução do solo (ppm), em função do tempo t,

t = já definido.

Utilizando-se os valores das velocidades da água nos poros dada pela solução analítica (Tabela 12) e através da integração gráfica das curvas experimentais concentração relativa de cloreto vs tempo (Figuras 4 - 13), calculou-se para cada extrator a massa de cloreto que passou por unidade de área do plano definido pela profundidade 120 cm até o tempo de 200 horas, admitindo-se a umidade constante para todos os extratores (0,358 cm<sup>3</sup> água/cm<sup>3</sup> solo, Tabela 3).

Os resultados para cada extrator são apresentados na Tabela 13 e o valor médio foi de  $19992,46 \pm 7944,82 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$  solo, e eliminando-se os dados referentes aos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9 o valor médio foi de  $15585,75 \pm 5258,85 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$  solo.

O valor de  $19992,46 \pm 7944,82 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$  solo não difere significativamente do teoricamente esperado,  $24947,81 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$  solo, mas quando se exclui os dados referentes aos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9, o valor de  $15585,75 \pm 5258,85 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$  difere do teoricamente esperado ao nível de 1% (PIMENTEL GOMES, 1976, p. 38; STEEL e TORRIE, 1960, p. 73), sub-estimando a massa de cloreto que passa pelo plano horizontal a 120 cm de profundidade.

O valor médio da massa de íon cloreto, calculada pela integração gráfica das curvas teóricas concentração relativa vs tempo (Figuras 4 - 13) foi de  $18556,33 \pm 7015,77$  e  $14569,50 \pm 4650,28 \mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$ , quando se utilizaram os dados de todos os extratores e quando se excluíram os dados dos extratores n<sup>o</sup>s 1 e 9, respectivamente. Estes valores não diferiram sig

Tabela 13. Concentração relativa média (%), concentração média (ppm) e massa do íon cloreto que passou pelo plano horizontal definido pela profundidade de 120 cm até o tempo de 200 horas, para cada extrator.

Extrator (nº)	Concentração relativa média (%)	Concentração média (ppm)	Massa de cloreto (m, µg/cm <sup>2</sup> solo)
1	4,282	257,41	40363,45
2	1,280	76,95	7217,37
3	3,662	220,14	17811,24
5	2,569	154,44	24216,18
6	2,509	150,83	13067,23
7	2,357	141,69	10956,73
8	2,506	150,65	19631,34
9	3,339	200,72	30468,41
10	3,619	217,56	16200,16
média <sup>a/</sup>	2,903 ± 0,694	174,49 ± 41,76	19992,46 ± 7944,82

<sup>a/</sup> ao nível de 95% de probabilidade

eliminando-se os extratores n<sup>o</sup>s 1, 4 e 9:

média 2,643 ± 0,751                      158,89 ± 45,24                      15585,75 ± 5258,85



nificativamente dos obtidos pela integração gráfica das curvas experimentais, e diferiram ao nível de 10 e 1% do valor teoricamente esperado.

A diferença de aproximadamente 25%, considerando todos os extractores, ou de 60%, excluindo-se os extractores nºs 1 e 9, pode ser atribuída à infiltração preferencial através das rachaduras do solo e também à movimentação lateral sub-superficial do íon cloreto para fora da parcela.

## 5. CONCLUSÕES

Da discussão dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

1. o íon cloreto tem baixa ou nula adsorção no solo em estudo, com coeficiente de partição ou distribuição de  $0,0473 \pm 0,0414 \mu\text{g Cl}^-$  adsorvidos/ $\mu\text{g Cl}^-$  em solução (média ao nível de 95% de probabilidade), e conseqüentemente, pode ser utilizado como traçador em estudos de movimentação de água nesse solo;

2. a solução analítica proposta por *BIGGAR e NIELSEN (1976a)* se ajusta perfeitamente aos dados experimentais, permitindo calcular a velocidade média nos poros e também o coeficiente de difusão aparente do íon cloreto e da água no solo;

3. a velocidade média da água nos poros, calculada a partir da infiltração superficial da água e da umidade média do perfil, não difere significativamente da obtida pela solução analítica;

4. a solução gráfica super-estima a velocidade média da água ou do íon cloreto nos poros do solo;

5. a velocidade média da água ou do íon cloreto nos poros foi de  $1,566 \pm 0,390$  cm/hora pela solução analítica, e  $1,513 \pm 0,687$  cm/hora pela infiltração superficial da água;

6. o coeficiente de difusão aparente para o íon cloreto e para a água foi de  $28,767 \pm 10,483$  cm<sup>2</sup>/hora, determinada pela solução analítica;

7. na faixa de velocidade média do íon cloreto nos poros de 1,0 a 2,5 cm/hora, os coeficientes de difusão aparente obtidos para esse íon foram superiores aos citados na literatura.

## 6. RESUMO

Com o intuito de estudar a variabilidade espacial da velocidade dos poros e do coeficiente de difusão aparente para o íon cloreto e para a água, em solo saturado de água, sob o regime de equilíbrio dinâmico e em condições de campo, foi empregada a técnica de deslocamento miscível do íon cloreto em fluxo descontínuo (pulso).

O experimento foi realizado em uma parcela de Terra Roxa Estruturada (Alfisol) na qual foram instalados extratores de solução do solo à profundidade de 120 cm.

Devido à baixa ou desprezível adsorção do íon cloreto nesse solo, pôde-se concluir que a velocidade e o coeficiente de difusão aparente do íon cloreto e da água foram iguais.

Empregando-se uma solução analítica, a velocidade média nos poros e o coeficiente de difusão aparente foram  $1,566 \pm 0,390$  cm/hora e  $28,767 \pm 10,483$  cm<sup>2</sup>/hora, respectivamente, ao nível de 95% de probabilidade, determinados com 9 repetições.

A velocidade média da água nos poros também foi calculada por solução gráfica, ou seja, pelo tempo decorrido até o extrator de solução do solo a 120 cm de profundidade apresentar uma concentração máxima em íon cloreto. Esta técnica resultou em  $2,272 \pm 0,606$  cm/hora, com 9 repetições.

Ainda, a velocidade foi calculada através da infiltração superficial da água e da umidade média do perfil, obtendo-se o valor  $1,513 \pm 0,687$  cm/hora, com 4 repetições.

## 7. SUMMARY

With the objective of studying the spatial variability of water pore velocity and apparent diffusion coefficient of chloride ion and water in a water-saturated soil, under field steady-state conditions, the miscible displacement technique of a chloride ion pulse was employed.

The experiment was carried out on a plot of "Terra Roxa Estruturada, Alfisol" in which soil solution extractors were installed at a depth of 120 cm.

It was concluded that the water pore velocity and the apparent diffusion coefficient of the chloride ion and of the water were the same, due to low or negligible adsorption of the chloride ion in this soil.

Using an analytical solution the mean water pore velocity ( $1.556 \pm 0.390$  cm/hour) and the apparent diffusion coefficient ( $28.767 \pm 10.483$  cm<sup>2</sup>/hour) were estimated at 95% probability level, with 9 replications.

The mean water pore velocity was also calculated by graph technique. This technique is based on time elapsed until the soil solution

extractors indicates a maximum chloride concentration. With this technique an estimate of  $2.272 \pm 0.606$  cm/hour, with 9 replications, was obtained.

Furthermore the velocity was calculated using superficial water infiltration rate and mean profile soil water content. The value obtained was  $1.513 \pm 0.687$  cm/hour, with 4 replications.

## 8. LITERATURA CITADA

AVNIMELECH, Y., V. SHAHAM e A. FEDER, 1970. Elution of potassium in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 34: 407-411.

BALASUBRAMANIAN, V., L.R. AHUJA, Y. KANEHIRO e R.E. GREEN, 1976. Movement of water nitrate in an unsaturated aggregated soil nonsteady infiltration. A simplified solution for solute flow. *Soil Sci.* Baltimore, 122: 245-255.

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

BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1962. Miscible displacement. -II. Behaviour of tracers. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 26: 125-128.

BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1963. Miscible displacement. V. change process. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 623-627.



- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1964. Chloride diffusion during stable and unstable flow through glass beads. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 28: 591-595.
- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1967. Miscible displacement and leaching phenomenon. In: HAGAN, R.M., H.R. HAISE & T.W. EDMINSTER, eds. *Irrigation of Agricultural Lands*. Madison, American Society of Agronomy, serie Agronomy. nº 11, cap. 14, p. 254-274.
- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1976a. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Res. Res.* Washington, 12: 78-84.
- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1976b. Mechanisms of chemical movement in soils. Israel, Relatório apresentado na reunião da International Soil Science Society, 29 p. (mimeografado).
- BOAST, C.W., 1973. Modeling the movement of chemicals in soil by water. *Soil Sci.* Baltimore, 115: 224-230.
- BRENNER, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beads of finite length. Numerical values. *Chem. Engng. Sci.* Londres, 17: 229-243.
- BRESLER, E., 1967. A model for tracing salt distribution in the soil profile and the estimating the efficient combination of water quality and quantity undervarying field condiction. *Soil Sci.* Baltimore, 104: 227-233.

- BRESLER, E. e R.J. HANKS, 1969. Numerical method for estimating simultaneous flow of water and salt in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Proc.* Madison, 33: 827-832.
- CARSLAW, H.S. e J.C. JAEGAER, 1959. *Conduction of Heat in Solids*. 2a. ed., Londres, Oxford University Press.
- CASSEL, D.K., 1971. Water and solute movement in Svea loam for two water management regimes. *Sci. Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 859-866.
- CASSEL, D.K., T.H. KRUEGER, F.W. SHROES e E.B. NORUM, 1974. Solute movement through disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 36-40.
- CASSEL, D.K., M. Th. van GENUCHTEN e P.J. WIERENGA, 1975. Prediction anion movement in disturbed and undisturbed soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 1015-1019.
- CASSEL, D.K., M. Th. van GENUCHTEN e P.J. WIERENGA, s/d. Simulation of nitrate and chloride movement through Gardena very fine sandy loam. Raleigh, North Carolina State University. 8 p. (mimeografado).
- CHO, C.M., 1971. Convective transport of ammonium with nitrification in soils. *Can. J. Soil Sci.* Ottawa, 51: 339-350.
- COREY, J.C., R.H. HAWKINS, R.F. OVERMAN e R.E. GREEN, 1970. Miscible displacements within laboratory columns using the gamma photoneutrons method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 34: 854-858.

- COREY, J.C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1963. Miscible displacement in saturated and unsaturated sandstone. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 258-262.
- COREY, J.C., D.R. NIELSEN e D. KIRKHAM, 1967. Miscible displacement of nitrate through soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 31: 497-503.
- COREY, J.C. e J.W. FENIMORE, 1968. Tracing groundwater with chloride ions and tritium through acid kaolinitic soil. *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, Nova York, 19: 741-746.
- COSTA, F., A. LAX, N. ORTÍN, M. del VAL COB, F. DE LA CRUZ, O. CARPENA e R.F. CELLINI, 1968. Influencia de la materia organica de origen diferente sobre la movilidad de hierro. In: IAEA e FAO, eds. ISOTOPES AND RADIATION IN SOIL ORGANIC-MATTER STUDIES. Viena, IAEA, p. 433-452.
- DANCKWERTS, P.V., 1953. Continous flow systems: distribution of residence times. *Chem. Engng. Sci.* Londres, 2: 1-13.
- DAVIDSON, J.M., R.S. MANSELL e D.R. BAKER, 1972. Herbicide distributions within a soil profile and their dependence upon adsorption-desorption. *Soil Crop. Sci. Soc. Florida*, Florida, 32: 36-41.
- DAVIDSON, J.M., L.T. OU e P.S.C. RAO, 1976. Behaviour of high pesticide concentration in soil water systems. Tucson, Proc. of Hazardous Waste Research Symp., U.S.E.P.A. and Univ. of Arizona. 7 p. (mimeografado).

- EL-BASSAN, N., P. POELSTRA e M.J. FRISSEL, 1975. Chromium and mercury in a soil after 80 years of treatment with urban sewage water. *Z. Pflanzenern. Bodenk.* Weinheim, 3: 309-316.
- ELZEFTAWY, A., R.S. MANSELL e H.M. SELIM, 1976. Distributions of water and herbicide in lakeland sand during initials stages of infiltration. *Soil Sci.* Baltimore, 122: 297-307.
- FARMER, W.J. e C.R. JENSEN, 1970. Diffusion and analysis carbon-14 labeled Dieldrin in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 34: 28-31.
- FOX, R.L. e E.J. KAMPRATH, 1971. Adsorption and leaching of P in acid organic soils and high organic matter sand. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 154-156.
- FRIEDLANDER, G., J.W. KENNEDY e J.M. MILLER, 1966. Statistical considerations in Radioactivity Measurements. In: \_\_\_\_\_. *Nuclear and Radiochemistry*. Nova York, John Wiley. cap. 6, p. 166-190.
- FRISSEL, M. J. e P. POELSTRA, 1967. Chromatographic transport through soils. I. Theoretical evaluations. *Plant & Soil*, Haia, 26: 285-302.
- FRISSEL, M. J., P. POELSTRA, K. HARMSSEN e G.H. BOLT, 1973. Tracing soil moisture migration with  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and tritium. In: IAEA e FAO, eds. ISOTOPES AND RADIATION TECHNIQUES IN STUDIES OF SOIL PHYSICS, IRRIGATION AND DRAINAGE IN RELATION TO CROP PRODUCTION. Viena, IAEA, p. 145-148.
- FRISSEL, M.J., P. POELSTRA e P. REINIGER, 1969. Simulation of Sr transport through soils evaluation of parameters. Bruxelles, EURATOM. 63 p. (EUR - 4294e).

- FRISSEL, M.J., P. POELSTRA e P. REINIGER, 1970. Chromatographic transport through soils. III. A simulation model for the evaluation of the diffusion coefficient in undisturbed soils with tritiated water. *Plant & Soil*, Haia, 33: 161-176.
- GAUDET, J.P., H. JÉGAT, G. VACHAUD e P.J. WIERENGA, 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 665-671.
- GAUTSCHI, W., 1970. Error function and Fresnel integrals. In: ABROMOWITZ, M. e I.A. STEGUN, eds. *Handbook of Mathematical Functions*. Nova York, Dover Publications, cap. 7, p. 295-329.
- GEBHARDT, H. e N.T. COLEMAN, 1974a. Anion adsorption by allophanic tropical soils: I. Chloride adsorption. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 255-259.
- GEBHARDT, H. e N.T. COLEMAN, 1974b. Anion adsorptions by allophanic tropical soils: II. Sulphate adsorption. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 259-262.
- GEBHARDT, H. e N.T. COLEMAN, 1974c. Anion adsorption by allophanic tropical soils: III. Phosphate adsorption. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 263-266.
- GHUMAN, B.S., S.M. VEMA e S.S. PRIHAR, 1975. Effect of application rate, initial soil wetness, and distribution time on salt displacement by water. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 7-10.

- GILKES, R.J., R.C. YOUNG e J.P. QUIRK, 1975. Leaching of copper and zinc from trace element superphosphate. *Austr. J. Soil Res.* Melbourne, 13: 31-41.
- GOLDEMBERG, J., 1970. Noções sobre a precisão das medidas. In:\_\_\_\_\_. *Física Geral e Experimental*. São Paulo, Editora Nacional e Editora da USP. Apêndice III, p. 435-449.
- GRAETZ, D.A., L.C. HAMMOND e J.M. DAVIDSON, 1973. Nitrate movement in a Eutis fine sand planted to millet. *Soil Crop Sci. Soc. Florida*. Florida, 33: 157-160.
- HARLEMAN, D.R.F. e R.R. RUMMER, 1962. The dynamics of salt-water intrusion in porous media. Cambridge, Mass., M.I.T. Press. Civ. Dept. nº 55.
- HASHIMOTO, I., K.B. DESHPANDE e H.C. THOMAS, 1964. Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. *Ind. Engng. Chem. (Fundamentals)*. Washington, 3: 213-218.
- ISAAC, R.A e J.D. KERBER, 1971. Atomic absorption and flame photometry. Techniques and uses in soil, plant and water analysis. In: WALSH, L.M., ed. *Instrumental for Analysis of Soils and Plant Tissues*. Madison, Soil Sci. Soc. of America, Inc. cap. 2, p. 17-38.
- KAY, B.D. e D.E. ELRICK, 1967. Adsorption and movement of Lindane in soils. *Soil Sci.* Baltimore, 104: 314-322.
- KELLER, J. e J.F. ALFARO, 1966. Effect of water application rate on leaching. *Soil Sci.* Baltimore, 102: 107-114.

KINJO, T., 1970. Nitrate adsorption by acid soils tropical regions.

Riverside, University of California, 120 p. (Tese Ph. D.).

KINJO, T. e P.F. PRATT, 1971a. Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 722-725.

KINJO, T. e P.F. PRATT, 1971b. Nitrate adsorption; II. In competition with chloride, sulfate, and phosphate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 725-728.

KINJO, T., P.F. PRATT e A.L. PAGE, 1971c. Nitrate adsorption: III. Desorption movement and distribution in Andepts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 728-732.

KIRDA, C., 1972. Simultaneous transport of chloride and water during infiltration and redistribution. Davis, University of California, 162 p. (Tese - Ph. D.).

KIRDA, C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1973. Simultaneous transport of chloride and water during infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 37: 339-345.

KIRDA, C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1974a. The combined effects of infiltration and redistribution on leaching. *Soil Sci.* Baltimore, 117: 323-330.

KIRDA, C., J.L. STARR, C. MISRA, J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1974b. Nitrification and denitrification during miscible displacement in unsaturated soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 772-776.

KIRKHAM, D. e W.L. POWERS, 1972. Miscible displacement. In: \_\_\_\_\_ *Advanced Soil Physics*. Nova York, John Wiley. cap. 8, p. 379-427.

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

LAHAV, N. e M. HOCHBERG, 1975. Fixation of iron and zinc applied as chelates into a soil column during infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 1213-1215.

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

LINDSTROM, F.T., L. BOERSMA e H. H. GARDINER, 1968. 2,4 - D diffusion in saturated soils: a mathematical theory. *Soil Sci.* Baltimore, 106: 107-113.

LINDSTROM, F.T., R. HAGUE, V.H. FREED e L. BOERSMA, 1967. Theory on the movement of some herbicides in soils. *Environ. Sci. Tech.* Washington, 1: 561-565.

LOGAN, T.J. e E.O. McLEAN, 1973. Effects of phosphorus applications rate, soil properties, and leaching mode on  $^{32}\text{P}$  movement in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 37: 371-374.

MANSELL, R.S., A. ELZEFTAWY e P.G. HUNT, 1973. Successive displacements of  $^3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  through sterilized and unsterilized soil columns. *Soil Sci.* Baltimore, 115: 113-119.



- McFARLANE, J.C., K.W. BROWN e R.R. KINNISON, 1975. *In situ* soil gamma analyzer - a new approach to determine the movement of pollutants in soils. *Soil Sci.* Baltimore, 120: 140-146.
- MEYER, P.H., 1973. Estimaco de parmetros. In: \_\_\_\_\_ .*Probabilidade, Aplicaes  Estatística.* Rio de Janeiro, Ao Livro Tcnico, cap. 14, p. 302-339.
- McLAREN, A.D., 1970. Temporal and vectorial reactions of nitrogen in soil. *Can. J. Soil Sci.* Ottawa, 50: 97-109.
- MILLER, J.R. e R.F. REITEMEIER, 1963. The leaching of radiostrontium and radiocesium through soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 141-144.
- MISRA, C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1974a. Nitrogen transformation in soil during leaching. I. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 289-293.
- MISRA, C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1974b. Nitrogen transformation in soil during leaching. II. Steady state nitrification and nitrate reduction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 294-299.
- MISRA, C., D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1974c. Nitrogen transformation in soil during leaching. III. Nitrate reduction in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 300-304.
- MISRA, C. e B.K. MISHRA, 1977. Miscible displacement of nitrate and chloride under field condicions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 496-499.

MONIZ, A.C. e M.L. JACKSON, 1967. Quantitative mineralogical analysis of Brazilian soils derived from basic rocks and slate. Madison, Wisconsin Soil Sci., Dept. of Soil Science, Univ. of Wisconsin, Report n° 212.

MURTY, G.S., H.C. MOSER e H.A. HOBBS, 1963. A tracer technique for rapid determination of nutrient movement in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 477-478.

NAKAYAMA, F. S. e R. D. JACKSON, 1963. Diffusion of tritiated water in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 255-258.

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

NIELSEN, D.R. e J.W. BIGGAR, 1962. Miscible displacement. III. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 26: 216-221.

NIELSEN, D.R. e J.W. BIGGAR, 1963. Miscible displacement IV. Mixing in glass beads. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 10-13.

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

NIELSEN, D.R., R.D. JACKSON, R.W. CARY e D.D. EVANS, 1972. *Soil Water.* Madison, American Society of Agronomy. 175 p.

NIELSEN, D.R.; J.W. BIGGAR e K.T. ERH, 1973. Spatial variability of field measured soil-water properties. *Hilgardia*. Berkeley, 42: 215-259.

OGATA, A. e R.B. BANKS, 1961. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion porous media. U.S. Geol. Surv., Professional Paper 411-A.

OLSEN, S.R. e W.D. KEMPER, 1968. Movement of nutrients to plant roots. *Advn. Agronomy*, Madison, 30: 91-151.

PIMENTEL GOMES, F., 1976. *Curso de Estatística Experimental*. 6a. ed. São Paulo, Livraria Nobel, 430 p. (+ 15 tabelas).

POELSTRA, P., M.J. FRISSEL, N. van der KLUGT e D.W. BANNINK, 1973. Accumulation and distribution of mercury in Dutch soils. *Neth. J. Agric. Sci.* Wageningen, 21: 77-84.

POELSTRA, P., M.J. FRISSEL, N. van der KLUGT e W. TAP, 1974. Behaviour of mercury compounds in soils: accumulation and evaporation. In: FAO, IAEA e WHO eds. COMPARATIVE STUDIES OF FOOD AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION. Vienna, IAEA p. 281-291.

PORTER, L.K., W.D. KEMPER, R.D. JACKSON e B.A. STEWART, 1960. Chloride diffusion in soils as influenced by moisture content. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 24: 460-463.

RANZANI, G., O. FREIRE e T. KINJO, 1966. Carta de Solos do Município de Piracicaba, ESALQ/USP, Centro de Estudos de Solos. 83 p. (mimeografado).

- RAO, P.S.C., J.M. DAVIDSON e L.C. HAMMOND, s/d. Estimation of nonreactive and reactive solute front locations in soils. Gainesville, University of Florida. 8 p. (mimeografado).
- REICHARDT, K., 1975. A solução do solo. In: \_\_\_\_\_. *Processos de Transferência no Sistema Solo-Planta-Atmosfera*. Piracicaba, CENA - Fundação Cargill. cap. 8, p. 146 - 175.
- REICHARDT, K., F. GROHMANN, P.L. LIBARDI e S.V. QUEIROZ, 1976a. Spatial variability of physical properties of a tropical soil: I. Geometric properties. Piracicaba, CENA, 27 p. (Bol. Tec. n° 4).
- REICHARDT, K., F. GROHMANN, P.L. LIBARDI e S.V. QUEIROZ, 1976b. Spatial variability of physical properties of a tropical soil: II. Soil water retention curves and hydraulic conductivity. Piracicaba, CENA, 24 p. (Bol. Tec. n° 5).
- REICHARDT, K., P.L. LIBARDI, N.M.F. MEIRELLES, F.F. FERREYRA H., E.A.G. ZAGATTO e E. MATSUI, 1977. Extração e análise de nitratos em solução do solo. *R. bras. Ci. Solo*. Campinas, 1: 130-132.
- ROLSTON, D.E., R.S. RAUSCHKOLB e D.C. HOFFMAN, 1975. Infiltration of organic phosphorus compound in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 1089-1094.
- RUZICKA, J., J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976. Flow injection analysis. Part 4. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in blackish waters. *Anal. Chim. Acta*. Amsterdam, 81: 387-396.

- SAFFIGNA, P.G., D.R. KEENEY e C.B. TANNER, 1977. Lysimeter and field measurement of chloride and bromide leaching in an uncultivated loamy sand. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 478-482.
- SAWHNEY, B.L., 1977. Predicting phosphate movement through soil columns. *J. Environ. Qual.* Madison, 6: 86-89.
- SAXENA, S.K., F.T. LINDSTROM e L. BOERSMA, 1974a. Experimental evaluation of chemical transport in water-saturated porous media: 1. Nonsorbing media. *Soil Sci.* Baltimore, 118: 120-126.
- SAXENA, S.K., F.T. LINDSTROM e L. BOERSMA, 1974b. Experimental evaluation of chemical transport in water-saturated porous media: 2. Sorbing media. *Soil Sci.* Baltimore, 118: 238-242.
- SELIM, H.M., J.M. DAVIDSON e P.S.C. RAO, 1977. Transport of reactive solutes through multilayered soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 3-10.
- SELIM, H.M., P. KANCHANASUT, R.S. MANSELL, L.W. ZELASNY e J.M. DAVIDSON, 1974. Phosphorus and chloride movement in a Spodosol. *Soil Crop. Sci. Soc. Florida.* Florida, 34: 18-23.
- SELIM, H.M., R.S. MANSELL e A. ELZEFTAWY, 1976a. Distributions of 2,4-D and water in soil during infiltration and redistribution. *Soil Sci.* Baltimore, 121: 176-183.
- SELIM, H.M., R.S. MANSELL e L.W. ZELAZNY, 1976b. Modeling reactions and transport of potassium in soils. *Soil Sci.* Baltimore, 122: 77-84.

- SHALHEVET, J. e B. YARON, 1967. Ion distribution, moisture content and density of soil columns measured with gamma radiation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Baltimore, 31: 153-156.
- SIDLE, R.C., L.T. KARDOS e M.TH. van GENUCHTEN, 1977. Heavy metals transport model in a sludge-treated soil *J. Environ. Qual.* Madison, 6: 438-443.
- SMITH, S.J. e R.J. DAVIS, 1974. Relative movement of bromide and nitrate through soils. *J. Environ. Qual.* Madison, 3: 152-155.
- SPIEGEL, M.R., 1973. *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas.* São Paulo, Editora McGraw-Hill do Brasil. 70 p.
- STARR, J.L., F.E. BROADBENT e D.R. NIELSEN, 1974. Nitrogen transformation during continous leaching. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 283-289.
- STEEL, R.G.D. e J.H. TORRIE, 1960. *Principles and Procedures of Statistics.* Nova York, MacGraw-Hill Book Company. 481 p.
- TERKELTOUB, R.W. e K.L. BABCOCK, 1971a. A simple method for predicting salt movement through soil. *Soil Sci.* Baltimore, 111: 182-187.
- TERKELTOUB, R.W. e K.L. BABCOCK, 1971b. Calculation of the leaching required to reduced the salinity of a particular soil depth beneath a specified value. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 35: 411-414.
- TERRY, D.L. e C.B. McCANTS, 1970. Quantitative prediction of leaching in field soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 34: 271-276.

- THOMAS, G.W. e A.R. SWOBODA, 1970. Anion exclusion effects on chloride movement in soils. *Soil Sci.* Madison, 110: 163-166.
- WAGENET, R.J., J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1977. Tracing the transformation of urea fertilizer during leaching. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 896-902.
- van de POL, R.M., P.J. WIERENGA e D.R. NIELSEN, 1977. Solute movement in a field soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 10-13.
- van GENUCHTEN, M. TH., J.M. DAVIDSON e P.J. WIERENGA, 1974. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 38: 29-35.
- van GENUCHTEN, M. TH. e P.J. WIERENGA, 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 40: 473-480.
- van GENUCHTEN, M. TH. e P.H. WIERENGA, 1977. Mass transfer in sorbing porous media. II. Experimental evaluation with tritium ( $^3\text{H}_2\text{O}$ ). *Soil Sci. Soc. Amer. J.* Madison, 41: 272-278.
- WANG, C.H., D.L. WILLIS e W.D. LOVELAND, 1975. Nuclear Statistics. In: *Radiotracer Methodology in the Biological, Environmental and Physical Sciences*. Englewood Cliffs, Prentice - Hall cap. 12, 294-309.
- WARRICK, A.W., J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1971. Simultaneous solute and water transfer for an unsaturated soil. *Water Res. Res.* Washington, 7: 1216-1225.

WIERENGA, P. J., M.J. SHAFFER, S.P. GOMEZ e G.A. O'CONNOR, 1975. Predicting ionic distributions in large soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 1080-1084.

WILD, A. e I.A. BABIKER, 1976. The assymetric leaching pattern of nitrate and chloride in a loammy sand under field condictiones. *J. Soil Sci.* Londres, 27: 460-466.

WOOD, A.L. e J.M. DAVIDSON, 1975. Fluometuron and water content distribution during infiltration: measured and calculated. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 39: 820-825.



APÊNDICES

APÊNDICE 1. Programa para obtenção da velocidade média e do coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo, utilizando o computador de mesa Hewlett-Packard 9810.

Para facilitar o processamento, a equação 35 pode ser escrita na forma:

$$Y = \frac{1}{2} [\operatorname{erfc}(\alpha) + w.\operatorname{erfc}(\beta) - \operatorname{erfc}(\gamma) - w.\operatorname{erfc}(\Delta)] \dots (1A)$$

sendo:

$$\alpha = \frac{x - vt}{\sqrt{4 Dt}} \dots (2A)$$

$$\beta = \frac{x + vt}{\sqrt{4 Dt}} \dots (3A)$$

$$\gamma = \frac{x - v(t - t_1)}{\sqrt{4 Dt(t - t_1)}} \dots (4A)$$

$$\Delta = \frac{x + v(t - t_1)}{\sqrt{4 Dt(t - t_1)}} \dots (5A)$$

$$w = e^{\frac{vx}{D}} \dots (6A)$$

e

x = profundidade (cm) onde são coletadas as amostras de solução do solo,

v = velocidade média do soluto nos poros do solo (cm/hora),

D = coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo (cm<sup>2</sup>/hora),

t = tempo decorrido à partir do início da infiltração do pulso (horas),

$t_1$  = tempo de infiltração do pulso (horas),

$$Y = \text{concentração relativa do soluto na solução do solo} = \frac{C - C_i}{C_o - C_i}$$

Fixando-se valores para  $x$  (profundidade do solo onde são coletadas as amostras) e  $t_1$  (tempo de infiltração do pulso), e variando-se valores para  $v$  e  $D$  na equação 35, tem-se uma série de curvas na forma:

$$Y = f(t) \left| x, t_1, v, D \right. \dots \dots \dots (7A)$$

e a de menor soma dos quadrados dos desvios é a que melhor se ajusta aos dados experimentais (item 3.5.2.2).

$$SQD = \sum_{i=1}^{i=n} (Y_{\text{calc}} - Y_{\text{obs}})_i^2 \dots \dots \dots (8A)$$

sendo:

SQD = soma dos quadrados dos desvios,

$Y_{\text{obs}}$  = concentração relativa do soluto na solução do solo, observada experimentalmente, em função do tempo,

$Y_{\text{calc}}$  = concentração relativa do soluto na solução do solo, calculada teoricamente pela equação 35, em função do tempo,

$i$  = número da amostra da solução do solo, em função do tempo,

$n$  = número total de amostras da solução do solo, ou número de observações.

Este programa utiliza uma sub-rotina para o cálculo do erro complementar (Apêndice 2), e a listagem do programa principal é apre-

sentada na Tabela 1.A.

A programação foi feita para aceitar 15 observações ( $n = 15$ ) e deve ser modificada se o número de observações for diferente de 15, aceitando no máximo 17 observações. Assim, se tiver  $n$  observações, esse número deve ser colocado nas instruções n<sup>o</sup>s 235 e 236 do programa, e o número  $n + 1$ , nas instruções n<sup>o</sup>s 38 e 39, e também nas de n<sup>o</sup>s 77 e 78.

Após calculado a soma dos quadrados dos desvios,  $SQD$ , para o primeiro par de valores de  $v$  e  $D$ , a introdução de um novo par de  $v$  e  $D$  é feita através dos comandos:

```
"Go To 061"
```

```
  inserir novo  $v$ 
```

```
"CONTINUE"
```

```
  inserir novo  $D$ 
```

```
"CONTINUE"
```

Se houver necessidade de trocar somente os valores de  $Y_{obs}$ , mantendo-se os tempos decorridos ( $t$ , hora), isto pode ser feito através dos comandos:

```
"Go To 042"
```

```
  inserir novos  $Y_{obs}$ 
```

O programa é exemplificado (exemplo 1.A) para o solo em equilíbrio dinâmico não saturado (equação 35), podendo ser também aplicado para solos saturados, sem reação ou com reação entre o soluto e o solo (equações 92 e 93), respectivamente. Caso não haja interesse em imprimir o valor dos erros complementares, substituir o comando "PRINT" por "CONTINUE" na instrução n<sup>o</sup> 496 da sub-rotina (exemplo 2.A).

Tabela 1.A. Programa para obtenção da velocidade média e do coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo utilizando o computador de mesa Hewlett-Packard 9810.

```

0000--CLX---37
0001--STP---41
0002--PNT---45
0003--XTO---23
0004-- 3 ---03
0005-- 7 ---07
0006--STP---41
0007--PNT---45
0008--XTO---23
0009--  ---03
0010-- 8 ---10
0011--STP---41
0012--PNT---45
0013-- UP---27
0014-- 1 ---01
0015--XTO---23
0016-- a ---13
0017--STP---41
0018--PNT---45
0019--XTO---23
0020--IND---31
0021-- a ---13
0022-- 1 ---01
0023--XTO---23
0024-- + ---33
0025-- a ---13
0026-- a ---13
0027--X>Y---53
0028-- 0 ---00
0029-- 0 ---00
0030-- 3 ---03
0031-- 5 ---05
0032--GTO---44
0033-- 1 ---01
0034-- 7 ---07
0035--KEY---30
0036-- UP---27
0037-- + ---33
0038-- 1 ---01
0039-- 6 ---06
0040--XTO---23
0041-- b ---14
0042--STP---41
0043--PNT---45
0044--XTO---23
0045--IND---31
0046-- b ---14
0047-- 1 ---01
0048--XTO---23
0049-- + ---33
0050-- b ---14
0051-- b ---14
0052--X>Y---53
0053-- 0 ---00
0054-- 0 ---00
0055-- 6 ---06
0056-- 0 ---00
0057--GTO---44
0058-- 4 ---04
0059-- 2 ---02
0060--STP---41
0061--PNT---45
0062--XTO---23
0063-- 4 ---04
0064-- 4 ---04
0065--STP---41
0066--PNT---45
0067-- UP---27
0068-- 4 ---04
0069-- X ---36
0070--YTO---40
0071-- 0 ---00
0072-- 4 ---04
0073-- 5 ---05
0074-- 1 ---01
0075--XTO---23
0076-- a ---13
0077-- 1 ---01
0078-- 6 ---06
0079--XTO---23
0080-- b ---14

```

(cont.)

Tabela 1.A. (continuação)

0081--XFR---67	0126-- 4 ---04
0082-- 4 ---04	0127-- 4 ---04
0083-- 4 ---04	0128-- UP---27
0084--XFR---67	0129--XFR---67
0085--IND---31	0130-- 3 ---03
0086-- X ---36	0131-- 7 ---07
0087-- a ---13	0132--XEY---30
0088-- UP---27	0133-- - ---34
0089-- UP---27	0134--XEY---30
0090--XFR---67	0135--RUP---22
0091-- 3 ---03	0136-- r ---76
0092-- 7 ---07	0137-- UP---27
0093-- + ---33	0138--XFR---67
0094--RUP---22	0139-- 4 ---04
0095-- - ---34	0140-- 5 ---05
0096--XFR---67	0141-- r ---76
0097-- 4 ---04	0142-- X ---36
0098-- 5 ---05	0143-- DN---25
0099--XFR---67	0144--DIV---35
0100--IND---31	0145--YTO---40
0101-- X ---36	0146-- 4 ---04
0102-- a ---13	0147-- 1 ---01
0103-- r ---76	0148--RUP---22
0104--DIV---35	0149-- UP---27
0105--YTO---40	0150--XFR---67
0106-- 3 ---03	0151-- 3 ---03
0107-- 9 ---11	0152-- 7 ---07
0108--RUP---22	0153-- - ---34
0109--XEY---30	0154--XEY---30
0110--DIV---35	0155--CHS---32
0111--YTO---40	0156-- + ---33
0112-- 4 ---04	0157-- DN---25
0113-- 0 ---00	0158--XEY---30
0114--XFR---67	0159--DIV---35
0115--IND---31	0160-- F ---16
0116-- a ---13	0161-- YE---24
0117-- UP---27	0162-- 3 ---03
0118--XFR---67	0163-- 9 ---11
0119-- 3 ---03	0164-- F ---16
0120-- 8 ---10	0165-- YE---24
0121-- - ---34	0166-- 4 ---04
0122-- DN---25	0167-- 0 ---00
0123-- UP---27	0168-- F ---16
0124--XFR---67	0169-- YE---24
0125-- X ---36	0170-- 4 ---04

(cont.)

## Tabela 1.A. (continuação)

0171-- 1. ---01	0216--PNT---45
0172-- F ---16	0217--XFR---67
0173-- YE---24	0218--IND---31
0174-- 4 ---04	0219-- - ---34
0175-- 2 ---02	0220-- b ---14
0176--XFR---67	0221-- 0 ---12
0177-- 3 ---03	0222--XTO---23
0178-- 7 ---07	0223-- + ---33
0179--XFR---67	0224-- 0 ---00
0180-- X ---36	0225-- 4 ---04
0181-- 4 ---04	0226-- 3 ---03
0182-- 4 ---04	0227-- 1 ---01
0183--XFR---67	0228--XTO---23
0184--DIV---35	0229-- + ---33
0185-- 4 ---04	0230-- a ---13
0186-- 5 ---05	0231--XTO---23
0187-- UP---27	0232-- + ---33
0188-- 4 ---04	0233-- b ---14
0189-- X ---36	0234-- a ---13
0190-- DN---25	0235-- UP---27
0191-- J ---75	0236-- 1 ---01
0192--XTO---23	0237-- 5 ---05
0193-- X ---36	0238--X<Y---52
0194-- 3 ---03	0239-- 0 ---00
0195-- 9 ---11	0240-- 2 ---02
0196--XFR---67	0241-- 4 ---04
0197-- X ---36	0242-- 6 ---06
0198-- 4 ---04	0243--GTO---44
0199-- 1 ---01	0244-- 8 ---10
0200--XFR---67	0245-- 1 ---01
0201-- + ---33	0246--CLX---37
0202-- 4 ---04	0247-- UP---27
0203-- 0 ---00	0248-- YE---24
0204--XFR---67	0249-- 4 ---04
0205-- - ---34	0250-- 3 ---03
0206-- 4 ---04	0251-- DN---25
0207-- 2 ---02	0252--PNT---45
0208--XFR---67	0253--PNT---45
0209-- - ---34	0254--GTO---44
0210-- 3 ---03	0255-- 6 ---06
0211-- 9 ---11	0256-- 0 ---00
0212-- UP---27	0257--CMT---47
0213-- 2 ---02	0258--CNT---47
0214--DIV---35	0259--CNT---47
0215-- DN---25	

Exemplo 1.A: Sequência de entrada e saída de dados para o cálculo da velocidade média e do coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo, imprimindo-se os valores dos erros complementares para cada observação (equação 1A).

120.00000\* ← x (cm)  
5.00000\* ← t<sub>1</sub> (horas)  
15.00000\* ← n

n = 1 →	19.25000*	}	t (horas)
n = 2 →	26.66700*		
	42.75000*		
	56.00000*		
	68.00000*		
	76.50000*		
	90.00000*		
	101.25000*		
	114.66700*		
	124.66700*		
	138.33300*		
	147.58300*		
	163.41700*		
	177.00000*		
n = 15 →	187.75000*		

n = 1 →	0.00000*	}	Y <sub>obs</sub>
n = 2 →	0.00000*		
	0.00518*		
	0.02026*		
	0.03722*		
	0.05230*		
	0.05372*		
	0.05145*		
	0.04418*		
	0.03817*		
	0.02956*		
	0.02317*		
	0.01533*		
	0.01299*		
n = 15 →	0.00711*		

{cont.}



Exemplo 1.A: (continuação)

1.0000000000 00\* ← v (cm/hora)  
9.0000000000 00\* ← D (cm<sup>2</sup>/hora)

n = 1 {  
5.440761481-16 → erfc (α)  
3.266023893-07 → erfc (β)  
4.224777689-13 → erfc (γ)  
0.868661308-10 → erfc (Δ)  
2.799333789-07 → Y<sub>calc, 1</sub>  
3.436745926-12  
6.631495006-05  
7.585789683-11  
2.767771889-06  
5.182562022-05  
3.413 56898-09  
1.075477835-02  
9.438112939-09  
3.582618330-03  
5.254219696-03  
3.067387891-08  
7.246-05971-02  
5.107214849-08  
4.003754294-02  
2.183214898-02  
8.741522631-08  
2.021842526-01  
1.167393576-07  
1.392289254-01  
3.959695424-02  
1.377790146-07  
3.343702741-01  
1.671782264-07  
2.531331219-01  
4.876065539-02  
2.114963512-07  
5.872281658-01  
2.324622074-07  
4.896319684-01  
5.460314319-02  
2.522918283-07  
8.110517415-01  
2.628779509-01  
7.117346630-01  
5.258963414-02

(cont.)

Exemplo 1.A: (continuação)

2.706144422-07  
1.064563930 00  
2.698546212-07  
9.731640791-01  
4.548954555-02  
2.657172968-07  
1.232903336 00  
2.587508868-07  
1.151316088 00  
3.886475819-02  
2.415752225-07  
1.427663161 00  
2.295813132 07  
1.361266293 00  
2.987755013-02  
2.186108916-07  
1.536062651 00  
2.051324629-07  
1.479750617 00  
2.442409796-02  
1.752549991-07  
1.681795466 00  
1.616995008-07  
1.640791748 00  
1.674860096-02  
1.394405299-07  
1.773010871 00  
1.272559398-07  
1.742610049 00  
1.182673125-02  
1.148744205-07  
1.827571372 00  
1.033814913-07  
1.903903823 00  
8.873107139-03  
3.308167770 05

n = 15 {

SQD →

Exemplo 2.A: Sequência de entrada e saída de dados para o cálculo da velocidade média e do coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo, sem a impressão dos valores dos erros complementares para cada observação (equação 1A).

	120.00000*	← x (cm)
	0.00000*	← t <sub>1</sub> (horas)
	15.00000*	← n <sub>1</sub>
n = 1 →	19.25000*	} t (horas)
n = 2 →	26.66700*	
	42.75000*	
	56.00000*	
	68.00000*	
	76.50000*	
	90.00000*	
	101.25000*	
	114.66700*	
	124.66700*	
	138.33300*	
	147.50000*	
	163.41700*	
	177.00000*	
n = 15 →	187.75000*	
n = 1 →	0.00000*	} Y <sub>obs</sub>
n = 2 →	0.00000*	
	0.00518*	
	0.02026*	
	0.03722*	
	0.05230*	
	0.05372*	
	0.05145*	
	0.04418*	
	0.03817*	
	0.02956*	
	0.02317*	
	0.01533*	
	0.01299*	
n = 15 →	0.00711*	

(cont.)

Exemplo 2.A: (continuação)

1.0800000000 '00\* ← v (cm/hora)  
9.8600000000 '00\* ← D (cm<sup>2</sup>/hora)

n = 1 →	2.799333789-07	}	Y <sub>calc</sub>
n = 2 →	5.12562022-05		
	5.254219696-03		
	2.183214896-02		
	3.959695424-02		
	4.876065539-02		
	5.450314319-02		
	5.258963414-02		
	4.548954555-02		
	3.836475819-02		
	2.987755013-02		
	2.442409796-02		
	1.674860096-02		
	1.182673125-02		
n = 15 →	8.873107139-03	}	SDD
	3.308167770-05		

APÊNDICE 2. Programa de sub-rotina para cálculo do erro complementar (erfc), utilizando computador de mesa Hewlett-Packard 9810.

A função erro é definida matematicamente pela equação:

$$\text{erf } (x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \dots\dots\dots (9A)$$

enquanto que a função erro complementar é dado por:

$$\text{erfc } (x) = 1 - \text{erf } (x) \dots\dots\dots (10A)$$

ou

$$\text{erfc } (x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du \dots\dots\dots (11A)$$

conforme indicam SPIEGEL (1973, p. 183), GAUTSCHI (1970, p. 297) e KIR-KHAM e POWERS (1972, p.399), e essa função tem as propriedades básicas:

$$\text{erf } (0) = 0 \dots\dots\dots (12A)$$

$$\text{erf } (\infty) = 1 \dots\dots\dots (13A)$$

$$\text{erf } (-x) = - \text{erf } (x) \dots\dots\dots (14A)$$

e logicamente:

$$\text{erfc } (0) = 1 \dots\dots\dots (15A)$$

$$\text{erfc } (\infty) = 0 \dots\dots\dots (16A)$$

Para o cálculo da função erro complementar no intervalo  $-\infty < x < +\infty$ , foram utilizadas 4 equações:

$$2.1 \quad 0 \leq x \leq 3$$

Foi utilizada a expansão em série dada por SPIEGEL (1973, p. 183), mostrada na equação 17A.

$$\text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3.1!} + \frac{x^5}{5.2!} - \frac{x^7}{7.3!} + \dots \right) \dots\dots(17A)$$

que pode ser apresentada de outro modo:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=0}^{I=I} \left[ (-1)^I \cdot \frac{x^{2I+1}}{(2I+1)I!} \right] \dots\dots\dots (18A)$$

sendo  $I = 0, 1, 2, \dots\dots\dots$

A s\u00e9rie n\u00e3o \u00e9 convergente ou divergente cont\u00ednua, e o valor m\u00e1ximo para o termo:

$$\frac{x^{2I+1}}{(2I+1)I!}$$

n\u00e3o se situa em uma posi\u00e7\u00e3o constante na s\u00e9rie, assumindo posi\u00e7\u00e3o mais a di-  
reita a medida que aumenta o valor de  $x$ . Devido a isto, foi estipulado um  
valor m\u00e1ximo para  $I$ , ou seja  $I = 40$  (instru\u00e7\u00f5es n\u00b0s 282 e 283 do programa) ,  
acarretando um desenvolvimento de 41 termos.

2.2.  $3 < x \leq 9$

LAPIDUS e AMUNDSON (1952), BRENNER (1962) e SPIGEL (1973 - p.  
183) apresentam outra expans\u00e3o em s\u00e9rie para o c\u00e1lculo da fun\u00e7\u00e3o erro com-  
plementar, dada pela equa\u00e7\u00e3o 19A:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi} \cdot x} \left( 1 - \frac{1}{(2x^2)^1} + \frac{1 \cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2x^2)^3} + \dots \right) \dots\dots\dots (19A)$$

que pode ser apresentada na forma:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi} \cdot x} \left\{ 1 + \sum_{I=1}^{I=I} \left[ (-1)^{\frac{I+1}{2}} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots I}{(2x^2)^{\frac{I+1}{2}}} \right] \right\} \dots (20A)$$

sendo  $I = 1, 3, 5 \dots$

Nesta s\u00e9rie, o termo

$$\frac{1.3.5. \dots .I}{(2x^2)^{\frac{I+1}{2}}}$$

é convergente, e devido a isto estipulou-se um valor máximo para I, ou seja, I = 9 (passo nº 423), acarretando um desenvolvimento de 5 termos.

$$2.3. \quad x > 9 \rightarrow \operatorname{erfc}(x) = 0$$

$$2.4. \quad \operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x), \text{ por definição.}$$

O sub-programa para o computador de mesa Hewlett-Packard 9810, é apresentado na Tabela 2.A, e além do bloco "Mathematics", utiliza ainda os registros de memória nºs 0 (zero), 36, 46, 47 e 48.

Na utilização da sub-rotina, a variável x a ser calculado o erro complementar deve estar no registro Y, e o resultado quando solicitado no programa principal será impresso, e aparecerá também nos registros Y e X. Caso não haja interesse em imprimir o valor erfc (x), substituir "PRINT" no passo nº 496 por "CONTINUE".

O programa de sub-rotina para cálculo da função erro complementar pode também ser utilizada à parte do programa principal. Neste caso, a variável x deve ser colocada no registro Y e erfc (x) será impresso e mostrado nos registros Y e X acionando-se a tecla "DEFINIBLE FUNCTION" (tecla F).

Deve ser notado que a sub-rotina utiliza também o registro X e qualquer valor deixado anteriormente neste registro será perdido.

O erro complementar para x > 0, calculado pela sub-rotina é

apresentado na Tabela 3.A, e também é apresentado o erro complementar dado por GAUTSCHI (1970, p. 310-316). Este autor apresenta diretamente o erro para  $x \leq 2$  (p. 310 - 311), e para valores  $2 < x \leq 9$  o erro complementar foi obtido por interpolação (p. 304, p. 312 - 315).

A Tabela 3.A também apresenta o desvio relativo (equação 21A) dos erros complementares dado por GAUTSCHI(1970) e calculado por esta sub-rotina.

$$\Delta \operatorname{erfc}(x) = \frac{\operatorname{erfc}(x)_G - \operatorname{erfc}(x)}{\operatorname{erfc}(x)_G} \cdot 100 \dots\dots\dots (21A)$$

sendo:

$\Delta \operatorname{erfc}(x)$  = desvio relativo do erro complementar,

$\operatorname{erfc}(x)_G$  = erro complementar dado por GAUTSCHI (1970),

$\operatorname{erfc}(x)$  = erro complementar calculado pela presente sub-rotina.

O desvio relativo máximo foi de -0,165% para  $x = 3,1$ , permitindo a utilização dessa sub-rotina para o cálculo do erro complementar.



Tabela 2.A. Programa de sub-rotina para cálculo do erro complementar (erfc),  
utilizando o computador de mesa Hewlett-Packard 9810.

```

0260---LBL----51
0261--- F ----16
0262---CLX---37
0263---X<Y---52
0264--- 0 ----00
0265--- 2 ----02
0266--- 6 ----06
0267--- 9 ----11
0268---SFL---54
0269--- G ----15
0270--- 9 ----11
0271---X<Y---52
0272--- 0 ----00
0273--- 4 ----04
0274--- 8 ----10
0275--- 2 ----02
0276--- 3 ----03
0277---X<Y---52
0278--- 0 ----00
0279--- 3 ----03
0280--- 6 ----06
0281--- 7 ----07
0282--- 4 ----04
0283--- 0 ----00
0284---XTO---23
0285--- 4 ----04
0286--- 6 ----06
0287---YTO---40
0288--- 0 ----00
0289--- 3 ----03
0290--- 6 ----06
0291--- 1 ----01
0292---XTO---23
0293--- 4 ----04
0294--- 8 ----10
0295---CLX---37
0296---XTO---23
0297--- 0 ----00
0298---XTO---23
0299--- 4 ----04
0300--- 7 ----07
0301---XFR---67
0302--- 0 ----00
0303--- K ---55
0304--- 8 ----10
0305--- UP---27
0306---XFR---67
0307--- 0 ----00
0308--- UP---27
0309--- + ---33
0310--- L ---01
0311--- + ---33
0312--- DN---25
0313--- X ---36
0314--- UP---27
0315---XFR---67
0316--- 3 ----03
0317--- 6 ----06
0318--- H ---74
0319---RUP---22
0320---DIV---35
0321---XFR---67
0322--- 4 ----04
0323--- 8 ----10
0324--- X ---36
0325---YTO---40
0326--- + ---33
0327--- 4 ----04
0328--- 7 ----07
0329---CHS---32
0330---XTO---23
0331--- 4 ----04
0332--- 8 ----10
0333---XFR---67
0334--- 0 ----00
0335--- UP---27
0336--- 1 ----01
0337--- + ---33
0338---YTO---40
0339--- 0 ----00
0340---XFR---67

```

(cont.)

Tabela 2.A. (continuação)

0341-- 4 ---04	
0342-- 6 ---06	
0343--X<Y---52	
0344-- 0 ---00	
0345-- 3 ---03	
0346-- 5 ---05	
0347-- 2 ---02	
0348--GTO---44	
0349-- 3 ---03	
0350-- 0 ---00	
0351-- 1 ---01	
0352--XFR---67	
0353-- 4 ---04	
0354-- 7 ---07	
0355-- UP---27	
0356-- + ---33	
0357-- 4 ---04	
0358-- 4 ---04	
0359--DIV---35	
0360-- 1 ---01	
0361--XEY---30	
0362-- - ---34	
0363--GTO---44	
0364-- 4 ---04	
0365-- 6 ---06	
0366-- 5 ---05	
0367-- DN---25	
0368-- UP---27	
0369-- UP---27	
0370--XSO---12	
0371-- UP---27	
0372-- + ---33	
0373--YTO---40	
0374-- 0 ---00	
0375-- 3 ---03	
0376-- 6 ---06	
0377-- 1 ---01	
0378--XTO---23	
0379-- 0 ---00	
0380--XTO---23	
0381-- 4 ---04	
0382-- 6 ---06	
0383--XTO---23	
0384-- 4 ---04	
0385-- 7 ---07	
0386--CHS---32	
0387--XTO---23	
0388-- 4 ---04	
0389-- 8 ---08	
0390--XFR---67	
0391-- 0 ---00	
0392--XFR---67	
0393-- X ---36	
0394-- 4 ---04	
0395-- 6 ---06	
0396--XTO---23	
0397-- 0 ---00	
0398--XFR---67	
0399--DIV---35	
0400-- 3 ---03	
0401-- 6 ---06	
0402--XFR---67	
0403-- X ---36	
0404-- 4 ---04	
0405-- 8 ---08	
0406--XTO---23	
0407-- + ---33	
0408-- 4 ---04	
0409-- 7 ---07	
0410-- DN---25	
0411--CLX---37	
0412-- UP---27	
0413--XFR---67	
0414-- 4 ---04	
0415-- 6 ---06	
0416-- + ---33	
0417-- 2 ---02	
0418-- + ---33	
0419--YTO---40	
0420-- 0 ---00	

(cont.)

Tabela 2.A. (continuação)

0421-- 4 ---04	
0422-- 16 ---06	
0423-- 9 ---11	
0424--X<Y---52	
0425-- 0 ---00	
0426-- 4 ---04	
0427-- 5 ---05	
0428-- 6 ---06	
0429-- 1 ---01	
0430-- + ---33	
0431-- 2 ---02	
0432--DIV---35	
0433--XFR---67	
0434-- 3 ---03	
0435-- 6 ---06	
0436-- H) ---74	
0437--XTO---23	
0438-- 5 ---05	
0439-- 6 ---06	
0440--XFR---67	
0441-- 4 ---04	
0442-- 8 ---10	
0443--CHS---32	
0444--XTO---23	
0445-- 4 ---04	
0446-- 8 ---10	
0447--GTO---44	
0448-- 3 ---03	
0449-- 9 ---11	
0450-- 0 ---00	
0451-- DN---25	
0452-- DN---25	
0453--X80---12	
0454--CHS---32	
0455-- J ---75	
0456--XEY---30	
0457--DIV---35	
0458-- 11 ---56	
0459-- J ---76	
0460--DIV---35	
0461--XFR---67	
0462-- 4 ---04	
0463-- 7 ---07	
0464-- 3 ---03	
0465--IFG---43	
0466-- 0 ---00	
0467-- 4 ---04	
0468-- 7 ---07	
0469-- 33 ---05	
0470--GTO---44	
0471-- 4 ---04	
0472-- 9 ---11	
0473-- 5 ---05	
0474--CNT---47	
0475-- 3 ---03	
0476--XEY---30	
0477-- 34 ---34	
0478--GTO---44	
0479-- 4 ---04	
0480-- 9 ---11	
0481-- 5 ---05	
0482--IFG---43	
0483-- 0 ---00	
0484-- 4 ---04	
0485-- 9 ---11	
0486-- 3 ---03	
0487--CLX---37	
0488--GTO---44	
0489-- 4 ---04	
0490-- 9 ---11	
0491-- 6 ---06	
0492--CNT---47	
0493-- 2 ---02	
0494--UP---27	
0495-- DN---25	
0496--PNT---45	
0497--UP---27	
0498--D. R---77	
0499--END---85	

Tabela 3.A. Erros complementares dados por GAUTSHI (1970),  $\text{erfc}(x)_G$ , calculado pela sub-rotina apresentada na Tabela 2.A,  $\text{erfc}(x)$ , e também o desvio relativo,  $\Delta \text{erfc}(x)$ , dado pela equação 21A.

x	$\text{erfc}(x)_G$			$\text{erfc}(x)$			$\Delta \text{erfc}(x), \%$		
0,1	8,875	370	840-01 <sup>a/</sup>	8,875	370	840-01	0,000	000	000 00
0,2	7,772	974	108-01	7,772	974	108-01	0,000	000	000 00
0,3	6,713	732	405-01	6,713	732	405-01	0,000	000	000 00
0,4	5,716	076	450-01	5,716	076	450-01	0,000	000	000 00
0,5	4,795	001	222-01	4,795	001	222-01	0,000	000	000 00
0,6	3,961	439	092-01	3,961	439	092-01	0,000	000	000 00
0,7	3,221	988	062-01	3,221	988	062-01	0,000	000	000 00
0,8	2,578	990	353-01	2,578	990	353-01	0,000	000	000 00
0,9	2,030	917	876-01	2,030	917	876-01	0,000	000	000 00
1,0	1,572	992	071-01	1,572	992	071-01	0,000	000	000 00
1,1	1,197	949	304-01	1,197	949	304-01	0,000	000	000 00
1,2	8,968	602	180-02	8,968	602	180-02	0,000	000	000 00
1,3	6,599	205	510-02	6,599	205	501-02	1,363	800	534-07
1,4	4,771	488	020-02	4,771	488	019-02	2,095	782	271-08
1,5	3,389	485	350-02	3,389	485	357-02	-2,065	210	283-07
1,6	2,365	161	670-02	2,365	161	674-02	-1,691	216	313-07
1,7	1,620	954	140-02	1,620	954	141-02	-6,169	205	996-08
1,8	1,090	949	840-02	1,090	949	827-02	1,191	622	156-06
1,9	7,209	570	800-03	7,209	570	790-03	1,387	045	121-07
2,0	4,677	735	000-03	4,677	734	940-03	1,282	672	062-06
2,1	2,979	471	222-03	2,979	466	710-03	1,514	362	672-04
2,2	1,862	849	120-03	1,862	846	280-03	1,524	546	443-04
2,3	1,143	178	009-03	1,143	176	720-03	1,127	558	429-04
2,4	6,885	149	994-04	6,885	134	700-04	2,221	302	370-04
2,5	4,069	520	039-04	4,069	518	400-04	4,027	501	976-05
2,6	2,360	349	157-04	2,360	377	200-04	-1,188	086	937-03
2,7	1,343	330	454-04	1,343	341	000-04	-7,850	637	175-04
2,8	7,501	337	044-05	7,501	029	000-05	4,106	521	253-03

a/ 8,875 370 840 ,  $10^{-1}$

continua ...

Tabela 3.A. (continuação)

x	erfc (x) <sub>G</sub>			erfc (x)			Δ erfc (x), %		
2,9	4,109	794	872-05	4,107	215	000-05	6,277	374	128-02
3,0	2,209	053	654-05	2,211	245	000-05	-9,919	840	544-02
3,1	1,164	867	619-05	1,166	790	618-05	-1,650	830	505-01
3,2	6,025	777	469-06	6,034	093	829-06	-1,380	130	621-01
3,3	3,057	717	621-06	3,061	265	938-06	-1,160	466	267-01
3,4	1,521	997	600-06	1,523	489	093-06	-9,799	575	242-02
3,5	7,431	002	857-07	7,437	182	181-07	-8,315	599	010-02
3,6	3,558	640	291-07	3,561	160	139-07	-7,080	929	214-02
3,7	1,671	515	472-07	1,672	527	685-07	-6,055	660	369-02
3,8	7,700	405	070-08	7,704	418	199-08	-5,211	581	681-02
3,9	3,479	230	654-08	3,480	793	098-08	-4,490	774	414-02
4,0	1,541	730	949-08	1,542	327	065-08	-3,866	537	157-02
4,1	6,700	036	389-09	6,702	296	053-09	-3,372	614	518-02
4,2	2,855	502	929-09	2,856	366	113-09	-2,917	818	755-02
4,3	1,193	474	296-09	1,193	779	176-09	-2,554	558	578-02
4,4	4,891	725	261-10	4,892	813	987-10	-2,225	648	298-02
4,5	1,966	163	456-10	1,966	550	163-10	-1,966	810	027-02
4,6	7,749	626	704-11	7,750	952	645-11	-1,710	974	026-02
4,7	2,995	262	012-11	2,995	721	613-11	-1,534	426	698-02
4,8	1,135	217	972-11	1,135	369	312-11	-1,333	136	047-02
4,9	4,218	950	062-12	4,219	447	542-12	-1,179	155	934-02
5,0	1,537	459	774-12	1,537	625	423-12	-1,077	420	059-02
5,1	5,493	837	762-13	5,494	347	759-13	-9,283	073	547-03
5,2	1,924	913	030-13	1,925	071	215-13	-8,217	773	870-03
5,3	6,613	092	436-14	6,613	589	553-14	-7,517	163	941-03
5,4	2,227	682	917-14	2,227	832	059-14	-6,694	938	443-03
5,5	7,357	874	921-15	7,358	303	116-15	-5,819	547	146-03
5,6	2,382	844	995-15	2,382	968	986-15	-5,203	485	760-03
5,7	7,566	227	418-16	7,566	591	602-16	-4,813	283	819-03
5,8	2,355	591	438-16	2,355	696	239-16	-4,449	031	294-03
5,9	7,190	431	742-17	7,190	704	941-17	-3,799	479	778-03

continua ...

Tabela 3.A. (continuação)

x	erfc (x) <sub>G</sub>			erfc (x)			Δ erfc (x), %		
6,0	2,151	982	161-17	2,152	053	730-17	-3,325	724	595-03
6,1	6,314	625	962-18	6,314	815	306-18	-2,999	765	958-03
6,2	1,186	683	640-18	1,816	731	386-18	-2,628	195	628-03
6,3	5,124	225	173-19	5,124	364	899-19	-2,726	773	225-03
6,4	1,417	082	837-19	1,417	116	455-19	-2,372	338	379-03
6,5	3,842	160	651-20	3,842	237	705-20	-2,005	486	157-03
6,6	1,021	329	178-20	1,021	346	887-20	-1,733	916	976-03
6,7	2,661	725	279-21	2,661	766	391-21	-1,544	562	105-03
6,8	6,800	884	772-22	6,800	981	904-22	-1,428	225	933-03
6,9	1,703	608	583-22	1,703	632	085-22	-1,379	542	240-03
7,0	4,183	830	585-23	4,183	888	542-23	-1,385	261	636-03
7,1	1,007	340	722-23	1,007	354	190-23	-1,336	985	561-03
7,2	2,377	799	339-24	2,377	824	862-24	-1,073	387	463-03
7,3	5,502	590	643-25	5,502	638	384-25	-8,676	095	152-04
7,4	1,248	390	317-25	1,248	399	179-25	-7,098	741	379-04
7,5	2,776	660	829-26	2,776	677	192-26	-5,893	049	604-04
7,6	6,054	560	324-27	6,054	591	251-27	-5,108	050	518-04
7,7	1,294	279	093-27	1,294	285	102-27	-4,642	738	983-04
7,8	2,712	420	696-28	2,712	432	875-28	-4,490	085	191-04
7,9	5,572	733	415-29	5,572	757	113-29	-4,611	381	540-04
8,0	1,222	431	815-29	1,222	437	394-29	-4,970	457	827-04
8,1	2,216	310	350-30	2,216	322	656-30	-5,552	471	476-04
8,2	4,290	214	037-31	4,290	237	377-31	-5,440	288	013-04
8,3	8,141	490	658-32	8,141	523	136-32	-3,989	195	758-04
8,4	1,514	618	998-32	1,514	623	114-32	-2,717	515	101-04
8,5	2,762	332	616-33	2,762	337	268-33	-1,684	083	942-04
8,6	4,938	787	387-34	4,938	791	586-34	-8,502	086	992-05
8,7	8,656	357	994-35	8,656	359	507-35	-1,747	848	230-05
8,8	1,487	371	101-35	1,487	370	675-35	2,864	113	735-05
8,9	2,505	368	287-36	2,505	366	612-36	6,685	643	818-05
9,0	4,137	049	480-37	4,137	045	832-37	8,817	876	581-05

## APÊNDICE 3. Símbolos (com unidades no sistema CGS)

$C$  = concentração do soluto na solução do solo (g soluto/cm<sup>3</sup> solução).

$C_i$  = concentração inicial do soluto na solução do solo (g soluto/cm<sup>3</sup> solução).

$C_o$  = concentração inicial do soluto na solução deslocadora (g soluto/cm<sup>3</sup> solução).

$C\theta$  = concentração do soluto no solo (g soluto/cm<sup>3</sup> solo).

$D$  = coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo (cm<sup>2</sup>/s).

$D$  = coeficiente de dispersão (cm<sup>2</sup>/s).

$D'$  = coeficiente de difusão aparente nos poros do solo para soluto reativo (cm<sup>2</sup>/s).

$D_{ef}$  = coeficiente de difusão molecular efetivo no solo (cm<sup>2</sup>/s).

$D_{H_2O}$  = coeficiente de difusão molecular do soluto na água livre (cm<sup>2</sup>/s).

$D_o$  = coeficiente de difusão aparente do soluto nos poros do solo saturado (cm<sup>2</sup>/s).

$D'_o$  = coeficiente de difusão aparente do soluto reativo em solo saturado (cm<sup>2</sup>/s).

erf = função do erro (adimensional).

erfc = complemento da função de erro (adimensional).

grad = operador gradiente.

$k'$  =  $\rho k/\theta$  = coeficiente de partição do soluto ou coeficiente de distribuição (g soluto adsorvidos/g soluto solução).

$K$  = condutividade hidráulica (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s).

$K_o$  = condutividade hidráulica do solo saturado (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s).

$p$  = número de volumes de poros, ou simplesmente, n° de poros (adimensional).

$q$  = fluxo de massa da solução do soluto no solo (cm<sup>3</sup> solução/cm<sup>2</sup> solo.s).

$q_D$  = fluxo do soluto por difusão no solo (g soluto/cm<sup>2</sup> solo.s).

$q_m$  = fluxo do soluto devido ao fluxo de massa (g soluto/cm<sup>2</sup> solo.s).

$q_T$  = fluxo total do soluto no solo (g soluto/cm<sup>2</sup> solo.s).

$Q$  = fluxo de água no solo (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s).

$Q_0$  = fluxo de água no solo saturado (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>2</sup> solo.s).

$R$  = fator de retardamento (adimensional).

$S$  = quantidade de soluto adsorvido ao solo (g soluto/g solo).

$SQD$  = soma dos quadrados dos desvios.

$v$  = velocidade do soluto nos poros do solo (cm/s).

$v'$  = velocidade nos poros do solo para soluto reativo (cm/s).

$v_{H_2O}$  = velocidade da água nos poros do solo (cm/s).

$v_0$  = velocidade do soluto nos poros do solo saturado (cm/s).

$v'_0$  = velocidade nos poros do solo para soluto reativo em solo saturado (cm/s).

$v_{0,H_2O}$  = velocidade da água nos poros do solo saturado (cm/s).

$t$  = tempo (s).

$t_1$  = tempo de infiltração do pulso (s).

$t_m$  = tempo em que a concentração do soluto é máxima na profundidade  $\underline{x}$ , a partir do início da infiltração do pulso (s).

$x$  = coordenada direcional (cm) no sistema cartesiano.

$Y = (C - C_i)/(C_0 - C_i)$  = concentração relativa do soluto na solução do solo (adimensional).

$\xi$  = potencial matricial da água no solo (cm água).

$\theta$  = umidade do solo (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>3</sup> solo).

$\theta_0$  = umidade do solo saturado (cm<sup>3</sup> água/cm<sup>3</sup> solo).

$\rho$  = densidade do solo (g solo/cm<sup>3</sup> solo).



$\Sigma$  = operador somatória.

$\psi$  = potencial total da água no solo (cm água).

$\partial$  = operador derivada parcial.

$\int$  = operador integral.

lim = limite.

\*\*\* = significância ao nível de 0,1%

\*\* = significância ao nível de 1%

\* = significância ao nível de 5%

+ = significância ao nível de 10%

ns = não significativo (significância > 10%).