DESLOCAMENTO DO ION POTÁSSIO EM LATOSSOLO ROXO

RIVAIL SALVADOR LOURENÇO

Orientador: Prof. Dr. PAULO LEONEL LIBARDI

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

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Abril - 1987

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que colaboraram para a realização do presente trabalho. Em especial:

- ao Prof. Paulo Leonel Libardi pela orientação e amizade;

- ao Prof. Cássio R. de Melo Godoi, do Departamento de Matemática e Estatística da ESALQ e Carlos H. Mattioli, do Centro de Informática na Agricultura (CIAGRI), pela elaboração dos programas de computador.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
SUMMARY	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Solo	18
3.2. Arranjo Experimental	20
3.3. Modelo Matemático	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Eluição de CaSO_4 e pulso de KCl (Coluna 1) ..	28
4.2. Eluição de água e pulso de KCl (Coluna 2) ...	35
4.3. Eluição de água e pulso de KNO_3 (Coluna 3) ..	42
4.4. Eluição de água e pulso de K_2SO_4 (Coluna 3) .	45
4.5. Eluição de água e pulso de KCl (Coluna 3) ...	49
4.6. Eluição de água e pulso de KCl (Coluna 4) ...	55
4.7. Consideração Geral dos Tratamentos	58
5. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE TABELAS

Tabela nº		Página
1	Propriedades químicas do solo em estudo	19
2	Identificação das colunas e soluções utilizadas	21
3	Características das colunas após compactação	23
4	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em CaSO_4 0,01N e pulso de KCl 0,1N	30
5	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em CaSO_4 0,01N e pulso de KCl 0,1N	34
6	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N	37
7	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N	40

Tabela nº

Página

8	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KNO_3 0,1N	44
9	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de K_2SO_4 0,1N	47
10	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N	51
11	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N	53
12	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl diluído	57
13	pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl diluído	60

Tabela nº

Página

14	Valores de D (cm^2/min) e R (adimensional), para os íons cloreto e potássio e, velocidade (cm/min) e tempo de pulso (min), em função das diferentes soluções deslocadoras (CaSO_4 0,01N e água destilada) e deslocada (KCl 0,1N, 0,0026N; KNO_3 0,1N e K_2SO_4 0,1N) para as quatro colunas estudadas	61
----	---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura nº		Página
1	Arranjo experimental utilizado para infiltração de soluções no solo	22
2	Concentrações relativas do íon cloreto em função do tempo de eluição	29
3	Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição	33
4	Concentrações relativas do íon cloreto, em função do tempo de eluição	36
5	Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição	39
6	Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição	43
7	Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição	46
8	Concentrações relativas do íon cloreto, em função do tempo de eluição	50
9	Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição	52
10	Concentrações relativas do íon cloreto, em função do tempo de eluição	56

Figura nº

Página

11	Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição	59
12	Velocidade da água nos poros (cm/min) em função do tempo de eluição (coluna 3) de água destilada e 4 pulsos de KCl , KNO_3 , K_2SO_4 e KCl , respectivamente, todos de concentração 0,1N	66

DESLOCAMENTO DO ÍON POTÁSSIO
EM LATOSSOLO ROXO

Autor: Rivail Salvador Lourenço

Orientador: Prof.Dr. Paulo Leonel Libardi

RESUMO

Objetivando estudar o comportamento do K-KCl, KNO_3 e K_2SO_4 , sob condições controladas de laboratório, utilizaram-se os primeiros 30cm de um Latossolo Roxo enquadrado na Soil Taxonomy como Tropeptic Haplorthox. Utilizando as frações que passaram em peneiras de 1mm de malha, foram compactadas quatro colunas em tubo de plástico acrílico com 5,75cm de diâmetro e 30cm de comprimento. Utilizou-se como solução deslocante (transportadora) CaSO_4 0,01N e água destilada e como soluções de pulso KCl 0,1N, KNO_3 0,1N, K_2SO_4 0,1N e KCl 0,003N em condições de fluxo saturado. Considerando o início do pulso como tempo igual a zero, foram coletadas amostras do efluente a diversos intervalos de tempo e determinadas as concentrações de K^+ e Cl^- , e construídas curvas de eluição (breakthrough curves). Um modelo matemático, desenvolvido a partir da equação diferencial que descreve o deslocamento miscível, ajustou-se razoavelmente aos dados experimentais para a maioria das curvas. Os resultados obtidos

permitiram concluir que: i) a técnica utilizada para a comparação entre fontes de potássio, utilizando a mesma coluna de solo, não é adequada porque não evita alteração no meio poroso; ii) a presença do íon SO_4^{2-} no meio resulta numa saída mais lenta do íon potássio.

POTASSIUM DISPLACEMENT IN A TROPEPTIC HAPLORTHOX

Author: Rivail Salvador Lourenço

Adviser: Prof.Dr. Paulo Leonel Libardi

SUMMARY

The objective of this work was to study the behaviour of potassium from several sources in miscible displacement experiments, under laboratory conditions. The soil samples used were from the 30cm superficial layer of a Tropeptic Haplorthox, located in the county of Rio Claro(SP), Brazil. Soil fractions that passed through 1mm sieve were packed into acrylic plastic cylinders 30cm long and inside diameter of 5.75cm. Distilled water and 0.01N CaSO_4 were used as displacing solution and 0.1KCl, 0.1KNO₃, 0.1K₂SO₄ and 0.003N KCl as pulse displaced solution. Just after the displaced solution (pulse) has started to infiltrate the soil, effluent samples were collected along the time in order to obtain potassium and chloride breakthrough curves. A mathematical model was used and fitted satisfactorilly the experimental results and from them the following could be concluded: (i) it is not adequate to use the same soil

column to displace several pulses because this showed to interfere the soil void configuration; (ii) the presence of SO_4^{2-} showed to slow down the potassium movement.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os nutrientes essenciais para a produção adequada das culturas agrícolas, a importância do potássio sobressai quando a agricultura passa de extrativa, com baixas produções por unidade de área, para agricultura intensiva e tecnificada.

De acordo com o levantamento de solos do Brasil, das 17 unidades principais de solos descritos, as unidades formadas por Latossolos, Podzólicos, Lateritas Hidromórficas e Areias-quartzosas ocupam a maioria absoluta do percentual de solos que ocorrem no país. Estas unidades formam um conjunto de solos altamente intemperizados, com baixa reserva de minerais passíveis de intemperização, notadamente feldspatos potássicos e micas. Esta baixa reserva do nutriente irá, por certo, acarretar sérios problemas quando estes solos entrarem no processo produtivo intensivo e tecnificado.

Sabe-se que o potássio pode ser encontrado no solo em três diferentes condições: K-solução, K-trocável e K-estrutural. O K-solução e o K-trocável representam, em conjunto, a reserva imediata de potássio no solo e admite-se que o potássio na solução constitui apenas uma pequena fração desta reserva, mas, em termos de disponibilidade imediata, é a mais importante.

É sobre o K desta reserva que o presente estudo é desenvolvido, sob o ponto de vista de seu "deslocamento miscível" no solo.

O deslocamento de íons em solos tem sido estudado tanto sob condições de laboratório como sob condições de campo. O nitrogênio tem sido um dos elementos mais investigados, principalmente por seu potencial como poluente de água subterrânea e, o íon cloreto, por seu comportamento aniônico, semelhante ao nitrato, com a vantagem de não sofrer transformações por microorganismos.

Normalmente, o íon cloreto, nos estudos de "deslocamento miscível", é colocado no solo como cloreto de potássio e, pouco se conhece sobre o comportamento do potássio em estudos dessa natureza, principalmente para as nossas condições.

Assim este trabalho tem por objetivo principal estudar as características de transporte do K-KCl e de outras fontes, sob condições controladas de laboratório.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O conhecimento da dinâmica ou movimentação de solutos é de importância para o manejo e conservação dos solos consideradas, de um lado, a imigração de fertilizantes, pesticidas de uso agrícola e doméstico, de solventes e substâncias tóxicas de uso industrial, de lixos domésticos e atômico e, de outro lado, a natureza física, química e biológica do solo e da água.

Um soluto, dentro de um meio poroso qualquer, pode movimentar-se por difusão molecular e por fluxo de massa, estando sujeito a processos de perdas e ganhos. Dependendo das condições de contorno que envolvam um experimento, tem-se uma variedade de modelos matemáticos que tentam descrever o deslocamento miscível.

A equação diferencial geral para a descrição desses movimentos, NIELSEN e BIGGAR (1962) e cuja obtenção se encontra, entre outros, nos trabalhos de NASCIMENTO FILHO

(1978) e VICTÓRIA (1980), é a seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1)$$

onde:

C = concentração do soluto na solução (g/cm³)

t = tempo (s)

X = coordenada vertical de posição (cm)

D = coeficiente de difusão do soluto no meio poroso
(cm²/s).

Nesta equação o 2º termo à direita corresponde ao fluxo de massa e indica a posição da frente (front) da solução. O 1º termo à direita, corresponde à difusão mas, na realidade indica a dispersão do soluto ou espessura de transição. O parâmetro D, é o resultado de dois mecanismos: difusão molecular e convecção porque, a velocidade da água ou solução dentro de um poro é variável e cresce da parede para o centro do poro, o fluxo é maior nos poros maiores e há tortuosidade. Esses três fenômenos, conjuntamente, causam variação na velocidade resultando num fenômeno chamado de dispersão hidrodinâmica ou ainda, coeficiente de difusão aparente, de acordo com BIGGAR & NIELSEN (1964).

Além da difusão e fluxo de massa, o soluto pode sofrer outros processos como os de sorção e transformações químicas ou biológicas e a equação 1 deve ser ampliada, ficando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \pm \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (2)$$

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 2 depende das condições de contorno que envolvem o experimento.

Considerando-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:

$$S = k.C + a \quad (3)$$

onde:

C = concentração do soluto na solução do solo na condição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida do solo (g soluto/cm³ solução).

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

k, a = parâmetros da correlação.

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

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

e a equação diferencial do deslocamento miscível (equação 2) resultará em:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (5)$$

A densidade do solo (ρ , g solo/cm³ solo) e a umidade do solo (θ , cm³ solução/cm³ solo) foram introduzidas na equação 5 para dar consistência dimensional.

Substituindo a equação 4 na 5 e, reorganizando os termos:

$$\left(1 + \frac{\rho k}{\theta}\right) \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (6)$$

ou

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v \frac{\partial C}{\partial X} \quad (7)$$

onde:

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

R , é chamado fator de retardamento e $\rho k/\theta=k'$, é chamado coeficiente de repartição do soluto ou coeficiente de distribuição, representando a razão entre a concentração do soluto nas fases sólida e líquida.

Então, considerando a adsorção, a equação diferencial do deslocamento miscível (equação 1) passa a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - v' \frac{\partial C}{\partial X} \quad (8)$$

sendo:
$$D' = \frac{D}{R} = \frac{D}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \quad (9)$$

$$v' = \frac{v}{R} = \frac{v}{1 + \frac{\rho k}{\theta}} \quad (10)$$

As soluções analíticas para o estudo do deslocamento miscível de um soluto contido em solução deslocadora em fluxo descontínuo (pulso), considerando a adsorção do soluto pelo solo são várias, pois dependem das condições de contorno do experimento. No item 3, adiante, é mostrado o problema de valor de contorno do presente estudo, bem como a solução analítica utilizada.

Berg e Thomas*, citados por NASCIMENTO FILHO (1978), observaram que os solos com alta capacidade de cargas negativas não retinham ânions, enquanto que os de baixa capacidade e com alta concentração de caolinita e óxido de ferro e alumínio, retinham aqueles ânions. Sob condições mais ácidas, os íons Cl^- e SO_4^{2-} foram mais retidos e, o Cl^- adsorvido foi mais rapidamente desorvido que o SO_4^{2-} . Notaram também que as curvas de eluição não foram simétricas, desviando-se da distribuição normal.

* BERG, W.A. e G.W.THOMAS. Anion elution patterns from soils and Soil clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison, 26: 125-128, 1959.

As curvas de eluição ("breakthrough curves") são obtidas pela mudança na concentração dos solutos nos efluentes, plotando a concentração relativa versus o volume de poros ou o tempo. A obtenção dessas curvas é importante nos estudos de deslocamento miscível, o qual é um processo que ocorre quando um fluido se mistura com, e desloca, outro fluido.

Uma das mais bem conhecidas introduções nas técnicas de estudo do deslocamento miscível na ciência do solo foi feita numa série de trabalhos de NIELSEN & BIGGAR (1961; 1962 e 1963) e BIGGAR & NIELSEN (1962 e 1963). Trabalharam com colunas de solo e de esferas de vidro, em condições de equilíbrio dinâmico saturado e não saturado, e com diferentes velocidades de infiltração da água, onde:

- Apresentaram resultados de movimentação de Cl^- , concluindo que as curvas de eluição dependem da velocidade da água e da difusão do soluto, podendo também ser afetadas pela adsorção e troca iônica.
- Mostraram resultados experimentais sobre a movimentação simultânea da água (água tritiada, como traçador) e do íon Cl^- .
- Discutiram alguns modelos matemáticos para prever as curvas de eluição, considerando a difusão molecular e a dispersão devida ao fluxo de massa.

- Discutiram o processo de troca iônica no deslocamento miscível.

BIGGAR & NIELSEN (1964), em colunas com esferas de vidro, estudaram a influência da concentração na movimentação do íon Cl^- e verificaram não haver alteração na faixa de 0,01N a 4N de NaCl.

Um resumo dos trabalhos sobre o deslocamento miscível é encontrado em BIGGAR & NIELSEN (1967).

Nesse período surgem diversos trabalhos sobre deslocamento miscível, utilizando íons diversos e LINDSTROM *et alii* (1968), foram dos primeiros a tratar dos aspectos teóricos ligados ao deslocamento de pesticidas no solo.

COREY e FENIMORE (1968) estudaram a movimentação simultânea de água tritiada e do íon Cl^- como traçadores de água subterrânea em solos caolíníticos ácidos. A curva de eluição para o íon Cl^- mostrou ser mais atrasada em relação à água tritiada, tanto nos ensaios de laboratório como nos de campo, indicando a impossibilidade de se utilizar o íon Cl^- ou outro ânion como traçador da água subterrânea naquele tipo de solo.

AVNIMELECH *et alii* (1970), em colunas de solo, estudaram o deslocamento do cátion K^+ por uma solução saturada de $CaSO_4$, apresentando um modelo matemático para descrever o movimento.

THOMAS & SWOBODA (1970), utilizando CaCl_2 , sugerem que a exclusão de ânions é importante no aumento do movimento do íon Cl^- em solos com maior CTC.

Um capítulo dedicado ao estudo do deslocamento miscível é apresentado por KIRKHAM & POWERS (1972), onde mostram como a água atua como um condutor de solutos através do solo.

Nesta década, 1970, surgiram numerosos trabalhos contemplando o estudo da movimentação de diversos outros íons, alguns considerados contaminantes de solo, inclusive radiativos, principalmente Cu, Zn, Cd, Cr, Sr e Hg.

KIRDA *et alii* (1973), estudaram o deslocamento de cloreto em colunas de solo e constataram que o conteúdo inicial de água no solo não influencia a profundidade de deslocamento do íon para uma mesma quantidade de água infiltrada enquanto que, mantendo o conteúdo de água na superfície do solo, abaixo da saturação há um mais completo deslocamento do cloreto.

CASSEL *et alii* (1974, 1975), estudaram o deslocamento dos íons NO_3^- e Cl^- em colunas de solo natural e com estrutura deformada, verificando que, no segundo caso, havia necessidade de maior volume de água para deslocar os solutos mas o coeficiente de difusão aparente era maior para os solos naturais.

LAHAV & HOCHBERG (1975), em colunas de solo (Rheovot sand) verificaram o movimento de ferro nas formas de Fe-EDDHA, Fe-EDTA e de zinco como Zn-EDTA, sob diversas taxas de fluxo nas presenças de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e KNO_3 com a mesma força iônica, utilizando o íon Cl^- como traçador. Concluíram que o Fe-EDDHA não foi adsorvido nem fixado pelo solo e, tanto Zn-EDTA quanto Fe-EDTA foram fixados na presença de Ca^{2+} , o que não aconteceu quando em presença de K^+ . Ainda, que o Zn-EDTA não foi adsorvido nas presenças de soluções KNO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

A distribuição de vários cátions e ânions, determinada a vários tempos e a diferentes profundidades num lisímetro periodicamente irrigado com água salina, foi estudada por VIERENGA *et alii* (1975). Com o modelo matemático empregado, houve boa concordância entre o observado e o calculado para os íons SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ e Ca^{2+} e, não deu bons resultados para o Mg^{2+} e HCO_3^- .

SELIM *et alii* (1976), desenvolveram um modelo para descrever as reações e transporte do K^+ no solo entre as fases trocável e não trocável (minerais secundários) apresentando ainda, resultados de cinética de irrigação e curvas de eluição.

GENUCHTEN & WIERENGA (1976), considerando a influência de poros bloqueados, apresentaram um modelo matemático, onde a fase líquida foi dividida em fases móvel e

imóvel e, a fase sólida em zonas dinâmica e estagnada, havendo transferência do soluto por difusão, entre as fases de adsorção linear nas zonas dinâmica e estagnada.

BIGGAR & NIELSEN (1976), estudaram a variabilidade no movimento do íon Cl^- em condições de campo, em equilíbrio dinâmico, saturado. Observaram que o Cl^- não reagiu com o solo e que a velocidade média da água nos poros e o coeficiente de difusão aparente do cloreto, tiveram distribuição log-normal.

STARR & PARLANGE (1976), utilizando $^{36}\text{Cl}^-$ como traçador em colunas saturadas, fazem referências às diferenças de densidade entre soluções deslocadoras e deslocadas e discutem dois modelos para explicar as diferenças na dispersão entre colunas de solo e de esferas de vidro.

Em nosso meio, NASCIMENTO FILHO (1978), estudou também a variabilidade espacial do deslocamento miscível do íon cloreto em um solo saturado, em condições de campo, na região de Piracicaba (SP). Concluiu que, nas condições estudadas, o íon Cl^- teve baixa ou nula adsorção, podendo ser utilizado como traçador em estudos de movimentação da água naquele solo.

O fluxo em canais cilíndricos verticais e fendas planares com simultânea difusão molecular do soluto foi modelado por SCOTTER (1978), sendo cloreto e fosfato os íons representantes de não adsorventes e adsorventes respectivamente. Explica a influência da forma de vazios no movimento dos íons. KANCHANASUT *et alii* (1978), dão continuidade aos trabalhos, manipulando o solo para obter diferentes geometrias de vazios.

STARR & PARLANGE (1979), utilizando o deslocamento miscível e uma técnica de traçadores para estudar a troca e o transporte de cátions numa coluna de solo com baixa capacidade de troca, observaram que a maioria das trocas se dá na chegada da frente de molhamento, resultando numa completa remoção dos íons inicialmente adsorvidos, ao que chamaram de "snow plow effect".

Ainda em nosso meio, VICTÓRIA (1980), utilizou-se do deslocamento miscível para estudar o comportamento da uréia em colunas com alguns solos da amazônia brasileira. Concluiu que o modelo utilizado ajustou-se aos dados experimentais para os Podzólicos Vermelho Amarelos e Latossolo Amarelo e não se ajustou ao solo de várzea, atribuindo como principal razão o aumento da atividade da urease com o tempo naquele tipo de solo e, faz ainda algumas recomendações metodológicas para futuros trabalhos.

RAO *et alii* (1980), obtiveram curvas de eluição para $^{36}\text{Cl}^-$ e $^3\text{H}_2\text{O}$, através de colunas de solo saturadas de água, para verificar dois modelos conceituais para o transporte de solutos, nos quais a água dos poros foi repartida em regiões inter e intra-agregados. Concluem, entre outras coisas, que o grau de assimetria nas curvas de eluição são dependentes do tamanho do agregado, da velocidade da água nos poros e do comprimento da coluna. O tamanho do agregado define o comprimento do caminho efetivo, enquanto que o tempo disponível para o soluto se transferir entre inter e intra-agregados é determinado pela velocidade da água nos poros e comprimento da coluna.

STARR *et alii* (1982), utilizando as técnicas do deslocamento miscível e um traçador, estudaram a troca e o transporte de cátions em uma coluna de um solo com baixa CTC, onde uma solução de $^*\text{CaCl}_2$, de baixa concentração, desloca uma solução de alta concentração de Ca^{2+} , não marcado, inicialmente presente no solo. Foi observado que o material marcado aparece no efluente bem antes dos sítios de adsorção disponíveis no solo serem saturados com o material marcado e o modelo utilizado predisse o fenômeno adequadamente.

NKEDÍ-KIZZA *et alii* (1982), estudaram a movimentação iônica em colunas de solo de carga variável (Oxisol) em condições de saturação, utilizando quatro traçadores ($^3\text{H}_2\text{O}$, $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$, ^{36}Cl e ^{45}Ca), uma ampla faixa de velocidades

(3 a 164cm/h) e, em colunas de 6 e 10cm. Constataram um aumento da assimetria das curvas de eluição para os quatro traçadores, em função do aumento da velocidade da água nos poros, o que deveria causar um menor tempo de residência do soluto para a difusão nas regiões inter e intra-agregados.

PERSAUD & WIERENGA (1982), desenvolvem um modelo unidimensional para transporte de cátion (Ca^{2+}), o qual tem aplicabilidade em fluxo saturado, especialmente se a concentração do íon Ca^{2+} no pulso e no eluído for muito diferente ou, se igual, quando apresentar um valor baixo. Nestas condições representaria melhora no modelo de Freundlich em descrever o transporte do cátion.

Estudando aspectos teóricos e experimentais da difusão de solutos em partículas esféricas e não esféricas (cúbicas), RAO *et alii* (1982) concluem que uma mistura de vários tamanhos de agregados esféricos e não esféricos, pode ser representada por um único substrato, quanto a forma, no qual o raio é o raio médio da mistura.

Um trabalho muito importante no estudo da dinâmica de solutos é o de GENUCHTEN & ALVES (1982), no qual apresentam uma série de modelos matemáticos e diversos programas de computador para a solução de equações de transporte de solutos. Diversas das soluções apresentadas já haviam sido publicadas previamente enquanto que outras eram novas.

BARRY *et alii* (1983), desenvolveram um modelo matemático que descreve o efeito "snow plow", isto é, a remoção de íons das partículas do solo pela chegada de uma solução com concentração de solutos, relativamente alta.

PARKER & GENUCHTEN (1984), apresentam transformações entre as concentrações nos fluídos do volume-médio residente e do fluxo-médio, os quais mostram que ambas obedecem a equação de transporte convectivo-dispersivo, de idêntica formulação matemática para solutos não reativos mas, que as soluções de contorno respectivas não são as mesmas; GENUCHTEN e PARKER (1984), continuando o trabalho, fazem uma discussão da significância física e matemática de várias condições de contorno aplicáveis para transporte unidimensional de solutos através de colunas de solo em laboratório.

CHO (1985), desenvolve um modelo matemático descrevendo o transporte de dois íons num solo, como material trocador, obtendo resultados que indicaram que a variação na concentração entre deslocante e deslocado, numa coluna de solo, pode ser relacionada com o coeficiente de seletividade, capacidade de troca e concentração do deslocante.

TINDALL *et alii* (1986), determinaram a mobilidade relativa do Rb^+ em quatro solos similares e, com diferentes tipos de estrutura, em amostras naturais e alteradas. Observaram que o Rb^+ moveu-se a maiores profundidades

nos solos com unidades estruturais naturais e que não houve diferença entre solos com unidades estruturais de tamanho médio e amostras com estrutura não-deformada e colunas compactadas artificialmente.

Estudando o movimento de cloreto em solos sob florestas, em seis locais, GHUMAN & LAL (1986) chamam a atenção para o manejo de solos florestais indicando o modo de aplicação de fertilizantes para os solos estudados; JAMES e RUBIN (1986), também estudam o transporte de cloreto sob condições de não saturação, em solos exibindo exclusão de ânions.

NIELSEN *et alii* (1986) publicam um trabalho sobre fluxo de água e processos de transporte de soluto na zona insaturada, fornecendo uma revisão sobre o entendimento conceitual corrente dos processos básicos de fluxo de água e transporte de solutos na zona insaturada (vadose) e vários modelos matemáticos que são usados para descrever esses processos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solo

O solo utilizado foi um Latossolo Roxo, enquadrado na Soil Taxonomy a nível de Sub-grupo, como Tropeptic Haplorthox. Foi coletado em área situada no município de Rio Claro, SP, Brazil, com as coordenadas geográficas de aproximadamente 47°35' de Longitude e 22°32' de Latitude Sul, numa altitude de 644m e declividade de 0-2%. A cobertura do solo, no local de amostragem, era de um remanescente da vegetação nativa de floresta tropical (LEPSCH, 1973). A amostragem do solo foi efetuada na camada de 0-30cm.

Foi procedida uma secagem ao ar, em casa de vegetação e, a fração utilizada na montagem das colunas foi a que passou em peneira de 1mm de malha.

Alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo em estudo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas do solo em estudo

pH		Δ pH	M.O.	K	Ca	Mg	Al	H+Al	S	T	V
H ₂ O	KCl	KCl H ₂ O ⁻		meq/100cm ³ solo							%
5,0	3,8	-1,2	2,88	0,42	0,78	0,99	-	7,95	2,19	10,14	22

A análise mineralógica (Raio X) revelou presença abundante de caolinita (> 50%) e traços de clorita-vermiculita e de gibsita nas frações menores do que 0,2 μ . Nas frações entre 2,0 e 0,2 μ havia um teor médio de caolinita e interestratificados clorita-vermiculita (25-50%), pouca gibsita (10-25%) e traços de quartzo, este último, abundante nas frações de 2,0 a 20 μ (LEPSCH, 1973).

Quanto às propriedades físicas, o solo possuía: densidade global (ρ_g) de 1,18 g.cm⁻³; densidade de partícula (ρ) de 2,40g.cm⁻³ e porosidade total (α) de 51%.

Informações bastante detalhadas sobre os atributos do solo em estudo são encontrados nos dados referentes ao perfil nº 1 do trabalho de LEPSCH (1973), desde que os locais de obtenção do material objeto daquele e do presente estudo, não distanciavam uma dezena de metros e jaziam no mesmo ambiente.

3.2. Arranjo Experimental

Porções das amostras de solo, já preparadas, foram acondicionadas, o mais homogeneamente possível, em tubos de plástico acrílico, incolor e transparente, com 30cm de comprimento e 5,75cm de diâmetro interno. As extremidades da coluna com a terra assim preparada, eram encerradas com papel de filtro a fim de se evitar a perda de terra. A terra era introduzida no tubo lentamente e com a ajuda de um funil de haste longa, de modo a se conseguir, além de uma densidade próxima da determinada em condições de campo, obter homogeneidade ao longo da coluna, evitando segregação de partículas por tamanho.

Montada a coluna, procedia-se a saturação com a solução (CaSO_4 0,01N ou água destilada), lentamente e a partir da base, procurando a expulsão dos gases.

Conseguida a saturação, invertia-se o sentido do fluxo (superfície para a base), através de uma conexão de tubo de látex com um "frasco de Mariotte", mantendo uma carga hidráulica zero, constante na superfície da coluna.

Logo abaixo da extremidade inferior da coluna foi adaptado um coletor de amostras automático (BUCHLER-FRACTOMETTE 200) que amostrava a intervalos de tempo regulares.

Uma vez atingida a condição de regime estacionário com a solução de CaSO_4 0,01N ou água destilada,

este fluxo era interrompido e imediatamente substituído por um pulso (tempo zero) de 100ml da fonte de potássio que, uma vez infiltrado era deslocado para baixo pela retomada do fluxo referido anteriormente.

O comportamento dos íons ao longo da coluna de solo foi interpretado através da determinação de suas concentrações no efluente, coletadas ao longo do tempo.

O arranjo experimental utilizado nestes ensaios está esquematizado na Figura 1.

No desenvolvimento da fase experimental foram construídas 4 colunas, sequencialmente, com variações nas soluções transportadoras e transportadas, as últimas em forma de pulsos, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Identificação das colunas e soluções utilizadas

Coluna	Solução		Conc. de K ppm
	Transportadora	Transportada	
1	CaSO ₄ 0,01N	KCl 0,1N	3.910
2	Água destilada	KCl 0,1N	3.910
3	Água destilada	KNO ₃ 0,1N	3.910
	Água destilada	K ₂ SO ₄ 0,1N	3.910
	Água destilada	KCl 0,1N	3.910
4	Água destilada	KCl 0,003N	117

Figura 1. Arranjo experimental utilizado para infiltração de soluções no solo

Nos extratos eluidos, foram determinadas as concentrações de potássio por fotometria de chama e de cloro por titulação em clorômetro de leitura direta BUCHLER COTTOVE e agitador mecânico (CAMARGO *et alii*, 1986).

A Tabela 3, dá as características das colunas preparadas.

Tabela 3. Características das colunas após compactação

Característica	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Densidade global (ρ_g)	1,11	1,14	1,10	1,13
Porosidade (α)	0,5375	0,5250	0,5375	0,5292
Massa de sólidos (ms)	867,91	886,46	869,71	883,21

3.3. Modelo Matemático

Basicamente existem dois tipos de modelo matemático para o estudo do deslocamento miscível de solutos no solo: o modelo capilar e o modelo difusão-convecção. O mais adequado para o presente estudo é o segundo, que considera, como seu próprio nome diz, a difusão e a convecção (fluxo de massa) do soluto como componentes do fluxo total, isto é,

$$J = - D_0 \underbrace{\frac{\partial C}{\partial X}}_{\text{difusão}} + \underbrace{qC}_{\text{convecção}} \quad (11)$$

onde, J é o fluxo $[ML^{-2}T^{-1}]$ total do soluto na direção X do solo, D_0 o coeficiente de difusão $[L^2T^{-1}]$ do soluto no solo, C a concentração $[ML^{-3}]$ do soluto na água do solo e q o fluxo $[LT^{-1}]$ da água no solo.

Substituindo a equação (11) na equação da continuidade aplicada ao solo,

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial X} \quad (12)$$

onde θ é a umidade $[L^3L^{-3}]$ do solo e t o tempo $[T]$, resulta, se D_0 , q e θ forem constantes.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \bar{v} \frac{\partial C}{\partial X} \quad (13)$$

onde $D = D_0/\theta$ também recebe o nome de coeficiente de dispersão $[L^2T^{-1}]$ do soluto no solo e $\bar{v} = q/\theta$ é a velocidade $[LT^{-1}]$ média da água nos poros.

A diferença entre D e D_0 é que, embora tenham a mesma dimensão $[L^2T^{-1}]$, no caso de D_0 a unidade resulta em m^3 de H_2O/m de solo $\times s$, enquanto que para D se torna m^2 de solo/ s . O coeficiente D está sendo chamado de coeficiente de dispersão (não de difusão) porque no solo ele aumenta conforme $\bar{v}$ aumenta, devido as diferentes formas e

tamanhos dos poros e a difusão radial dentro do poro e para poros vizinhos que faz com que a concentração C do soluto em qualquer secção transversal de uma coluna de solo não seja constante. Por outro lado, a velocidade da água nos poros que aparece na equação (13) é média, também porque os poros do solo não são todos do mesmo tamanho.

A utilização da equação (13) para o estudo do transporte de um soluto no solo só é possível se durante o transporte não existir nenhum tipo de reação.

Considerando-se, entretanto, um processo de deslocamento miscível com soluto sujeito a reações reversíveis (processos de troca e sorção), como é o caso do potássio, a equação (13) pode ser modificada para

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial X} \quad (14)$$

onde R , denominado de fator de retardamento, é responsável pelos fenômenos de adsorção e troca iônica (ver equações 3 a 10). Nesta situação da equação (14) está se considerando como reação reversível a da isoterma de adsorção de Freundlich.

A estratégia de se estudar o deslocamento miscível de um soluto com alimentação em pulso, conforme descrito no item anterior leva às seguintes condições inicial e de contorno para a equação (14):

$$C = 0 \quad , \quad X > 0 \quad , \quad t = 0 \quad (15)$$

$$C = C_0 \quad , \quad X = 0 \quad , \quad 0 < t < t_1 \quad (16)$$

$$C = 0 \quad , \quad X = 0 \quad , \quad t \geq t_1 \quad (17)$$

$$C = 0 \quad , \quad X \rightarrow \infty \quad , \quad t > 0 \quad (18)$$

onde t_1 = tempo que o pulso leva para infiltrar no solo.

A solução analítica da equação (14) sujeita às condições (15) a (18) é:

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} & \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{X - \frac{v}{R} t}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) + e^{\frac{vX}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{X - \frac{v}{R} (t-t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R} (t-t_1)}} \right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{X - \frac{v}{R} (t-t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R} (t-t_1)}} \right) + e^{\frac{vX}{D}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{X + \frac{v}{R} (t-t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R} (t-t_1)}} \right) \right] \quad (19) \end{aligned}$$

onde: C_0 = Concentração da solução do pulso e,

t_1, t, C, D, v, R = já definidos.

Desta maneira a equação (19) foi utilizada como equação geral no desenvolvimento de um programa de computador para o cálculo das concentrações relativas em função do tempo de amostragem.

Os valores v e t_1 , foram obtidos experimentalmente e, os valores D e R , foram estimados por ajuste de curvas por tentativas e pelo método dos quadrados mínimos, ou seja, aqueles para os quais a curva de eluição obtida teoricamente apontaram a menor soma de quadrados de desvios em relação à curva de eluição obtida experimentalmente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eluição de CaSO_4 e Pulso de KCl (Coluna 1)

A Figura 2 representa graficamente as concentrações relativas do íon cloreto em função do tempo de eluição, sendo que, para o início da infiltração do pulso considerou-se o tempo igual a zero. Ainda, na mesma figura, são apresentados o coeficiente de dispersão D ($\text{cm}^2/\text{min.}$), o fator de retardamento R (adimensional), a velocidade média da água nos poros $\bar{v}$ ($\text{cm}/\text{min.}$), o tempo de duração do pulso t_1 (minutos) e os valores de pH. Os valores relativos à construção da Figura 2 são apresentados na Tabela 4.

Observando-se a curva de eluição do íon cloreto (Cl^- - KCl 0,1N), deslocado por uma solução de CaSO_4 0,01N, nota-se que, embora os dados calculados pela equação (19) não se ajustem perfeitamente aos dados obtidos experimentalmente, visualmente eles refletem o comportamento descrito pela equação, principalmente com relação à posição do pico,

Figura 2. Concentrações relativas do íon cloreto em função do tempo de eluição, quando se utilizou CaSO_4 0,01N como solução transportadora e KCl 0,1N como solução de pulso (COLUNA 1). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada os valores de pH.

Tabela 4. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em CaSO_4 0,01N e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	$[\text{Cl}^-]$ ppm	C/Co cloro observado	tempo (minutos)
1	4,6	12,4	0,0035	74
2	4,2	316,9	0,0894	104
3	4,1	426,0	0,1202	134
4	4,2	250,6	0,0707	164
5	4,3	173,5	0,0489	194
6	4,4	96,9	0,0273	224
7	4,4	62,0	0,0175	254
8	4,4	49,2	0,0139	284
9	4,4	42,5	0,0120	314
10	4,4	37,1	0,0105	344
11	4,4	33,1	0,0093	374
12	4,4	26,6	0,0075	404
13	4,3	21,9	0,0062	434
14	4,5	21,0	0,0059	464
15	4,3	17,7	0,0050	494

ocorrido a aproximadamente 130 minutos do início do pulso de KCl .

Outro aspecto a analisar nesta curva de eluição, diz respeito à sensibilidade dos parâmetros medidos ($\bar{v}$, t_1) e estimados (D , R). Assim, a análise estatística dos dados ficou prejudicada porque, através do programa utilizado (ajuste pelos mínimos quadrados) o coeficiente de determinação foi pouco esclarecedor da dispersão dos dados, uma vez que foram obtidos altos valores de r^2 ($>0,90$) para ajustes não adequados aos pontos obtidos experimentalmente. Por esse motivo adotou-se um método de tentativas, por observação visual para a estimativa de D e R .

Especificamente, no caso da Figura 2, observou-se, à partir dos ajustes da equação (19), que o coeficiente de dispersão (D) obtido, foi de $0,90 \text{ cm}^2/\text{min.}$, e o fator de retardamento (R) foi de 1,17, valores estes muito próximos aos obtidos por VICTÓRIA (1980), o qual trabalhou, em idênticas condições, com os primeiros 30cm de um solo da Amazônia.

Do ponto de vista prático, em termos da dinâmica de íons no solo, esta curva mostra o que a literatura cita fartamente à respeito da alta mobilidade do íon cloreto, o que tem determinado o seu uso como traçador nos solos em condições que não predominam cargas positivas. Nota-se

que iniciada a infiltração do pulso, é praticamente imediata a presença do íon no efluente a 30cm, atingindo a concentração relativa máxima ao redor de 130 minutos e, após 440 minutos todo o cloreto havia sido eluido. Isso já não aconteceu com o íon acompanhante (K^+ -KCl).

Os resultados referentes ao íon potássio, são apresentados na Figura 3 e na Tabela 5.

À semelhança do que ocorreu para com o cloreto, o modelo utilizado propiciou um bom ajuste aos pontos obtidos experimentalmente até a ocorrência do pico ($\approx$ 140 minutos). No entanto, o valor do fator de retardamento para o íon potássio ($R = 1,31$) foi mais elevado do que para o cloreto ($R = 1,17$) dando uma diferença que se torna maior quando se considera que o modelo superestima os valores obtidos experimentalmente para essa região da curva do cloreto enquanto que subestima no caso do potássio. Isto mostra, com mais intensidade para o potássio, que o modelo adotado para a isoterma de adsorção não foi adequado.

O coeficiente de dispersão obtido para o potássio ($D = 0,84 \text{ cm}^2/\text{min.}$), não diferiu muito daquele obtido para o íon cloreto.

Observando-se as Figuras 2 e 3, é de se notar que ambos os íons (K^+ e Cl^-), atingem a máxima concentração relativa praticamente no mesmo período de tempo após o início

Figura 3. Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição, quando se utilizou CaSO_4 0,01N como solução transportadora e KCl 0,1N como solução de pulso (COLUNA 1). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$) a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 5. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em CaSO_4 0,01N e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	$[\text{K}^+]$ ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	4,6	42,3	0,0108	74
2	4,2	87,8	0,0225	104
3	4,1	274,5	0,0702	134
4	4,2	256,5	0,0656	164
5	4,3	220,5	0,0564	194
6	4,4	207,0	0,0529	224
6	4,4	202,5	0,0518	254
8	4,4	198,0	0,0506	284
9	4,4	180,0	0,0460	314
10	4,4	162,0	0,0414	344
11	4,4	157,5	0,0403	374
12	4,4	144,0	0,0368	404
13	4,3	135,0	0,0345	434
14	4,5	126,0	0,0322	464
15	4,3	117,0	0,0299	494

do pulso, atingindo os valores de aproximadamente 120×10^{-3} e 70×10^{-3} para os íons cloreto e potássio respectivamente. Decorridos 500 minutos, o cloreto foi praticamente todo eluído ($C/Co \approx 0$) e para o potássio, nesse tempo, essa relação ainda era maior ($C/Co \approx 30$) indicando uma movimentação mais lenta para o potássio.

A velocidade média da solução nos poros ($\bar{v} = 0,1998$ cm/min.) representa uma estreita faixa de variação (0,2038 a 0,1721) desde o início até o fim da curva e o pH não sofreu variações significativas nesse mesmo período.

4.2. Eluição de água e pulso de KCl (Coluna 2)

Com essa coluna, onde o soluto (KCl 0,1N) foi deslocado por água destilada, pretendeu-se uma aproximação das condições naturais, onde a solução transportadora é a água das chuvas.

Os resultados apresentados graficamente na Figura 4 e, na Tabela 6, mostram que a distribuição dos pontos obtidos experimentalmente para o íon cloreto, segue o comportamento descrito pela equação (19). Os valores dos parâmetros estimados que proporcionaram o melhor ajuste visual da curva foram: $D = 0,52 \text{ cm}^3/\text{min.}$ e $R = 1,13$, para uma velocidade média da água nos poros igual a $0,1526$ cm/min. e um tempo de pulso igual a 40 minutos.

Figura 4. Concentrações relativas do íon cloroato, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução deslocadora e $KCl\ 0,1N$ como solução de pulso (COLUNA 2). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada os valores de pH.

Tabela 6. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	$[Cl^-]$ ppm	C/Co cloro observado	tempo (minutos)
1	7,0	31,4	0,0089	110
2	5,0	260,3	0,0734	140
3	4,5	441,6	0,1246	170
4	4,5	418,2	0,1180	200
5	4,3	301,3	0,0850	230
6	4,4	219,5	0,0619	260
7	4,6	167,4	0,0472	290
8	4,7	130,8	0,0369	320
9	5,0	109,8	0,0310	350
10	5,3	95,1	0,0268	380
11	5,1	81,0	0,0228	410
12	5,0	70,4	0,0194	440
13	5,3	65,9	0,0186	470
14	5,7	55,8	0,0157	500
15	6,3	46,4	0,0131	530

O deslocamento do íon potássio está representado na Figura 5 a seguir a na Tabela 7. Observa-se que o coeficiente de dispersão $D = 0,34 \text{ cm}^2/\text{min.}$, é bem menor do que o estimado para o íon cloreto e que o valor do fator de retardamento $R = 1,16$, está muito próximo ao obtido para aquele ânion.

Os valores obtidos experimentalmente para a velocidade média da água nos poros e para o tempo de pulso foram, de $0,1526 \text{ cm/min.}$ e 40 minutos respectivamente, isto é, o mesmo que para o cloreto.

Considerando as Figuras 4 e 5, percebe-se uma semelhança de comportamento dos dois íons, sendo que o potássio, com um coeficiente de dispersão menor e um R levemente maior, mostra um pequeno atraso em relação ao cloreto.

A variação da velocidade média da água nos poros desta coluna foi pequena durante a obtenção da curva de eluição, variando na faixa de $0,1656$ a $0,1492 \text{ cm/min.}$, resultando como velocidade média $0,1526 \text{ cm/min.}$

É interessante notar a variação do pH na solução, Figuras 4 e 5 e Tabelas 6 e 7, atingindo uma diferença de até 2,7 unidades, inversamente proporcional à concentração do soluto na solução.

Figura 5. Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução deslocadora e KCl 0,1N como solução de pulso (COLUNA 2). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada os valores de pH.

Tabela 7. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	$[K^+]$ ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	7,0	32,4	0,0083	110
2	5,0	110,2	0,0282	140
3	4,5	486,0	0,1243	170
4	4,5	558,0	0,1427	200
5	4,3	504,0	0,1289	230
6	4,4	387,0	0,0990	260
7	4,6	306,0	0,0783	290
8	4,7	153,0	0,0391	320
9	5,0	139,5	0,0357	350
10	5,3	132,8	0,0340	380
11	5,1	130,5	0,0334	410
12	5,0	121,5	0,0311	440
13	5,3	105,8	0,0271	470
14	5,7	87,8	0,0225	500
15	6,3	74,3	0,0190	530

Fazendo-se uma análise comparativa entre as duas colunas, as quais diferiram fundamentalmente quanto a solução transportadora (CaSO_4 0,01N e água destilada), observa-se que a coluna 2 apresentou uma velocidade média da água nos poros um pouco menor, o que deve ser atribuído às variações cometidas quando da confecção ou montagem das colunas além da presença do CaSO_4 prevenindo uma dispersão (VICTÓRIA, 1980), que deve ocorrer quando da saturação e eluição com água destilada como solução transportadora.

Tendo velocidade mais elevada, as curvas de eluição em CaSO_4 mostram picos de concentração relativa num tempo menor para ambos os íons e com menores valores de C/C_0 , provavelmente por ter promovido maior deslocamento de K^+ e Cl^- até atingir o equilíbrio dinâmico, que é a condição exigida para o início do pulso.

Com menor velocidade média da água nos poros, a Coluna 2 apresentou coeficientes de dispersão bem menores do que a Coluna 1 e com a maior diferença para o íon potássio.

Chama a atenção (Figuras 3 e 5) a maior assimetria da curva de eluição para o potássio na presença de CaSO_4 0,01N, em contraste com a eluição em água. Nota-se que na primeira coluna o coeficiente de dispersão (D) e o fator de retardamento (R), para o potássio, são expressivamente maiores do que na Coluna 2.

Ainda, observa-se que o pH do efluente variou numa maior amplitude para a Coluna 2 ($\pm 2,7$ unidades) e teve pequena variação na Coluna 1 ($\pm 0,5$ unidades), em virtude da presença do CaSO_4 , desde o processo de saturação, bem anterior à colocação do pulso.

4.3. Eluição de água e pulso de KNO_3 (Coluna 3)

Uma terceira coluna foi preparada, eluída com água e três diferentes fontes de potássio em três pulsos distintos, foram passados, pretendendo-se verificar o comportamento do íon potássio das diferentes fontes num meio de mesma conformação. Nesta coluna procedeu-se, como para as duas primeiras, um pulso inicial de 100ml de KCl 0,1N com duração de 50 minutos, a uma velocidade média de 0,1376 cm/min. Seguiu-se a eluição de água destilada até a obtenção de uma concentração desprezível de K^+ no eluente e condição de equilíbrio dinâmico, quando então efetuou-se um pulso de 100ml de KNO_3 0,1N (3.910ppm K^+).

Os resultados apresentados na Figura 6 e na Tabela 8, mostram o comportamento do potássio quando acompanhado do nitrato. Observa-se que o modelo utilizado descreve uma leve assimetria, indicando pouco retardamento para a aparição do íon potássio no efluente. O pico da concentração relativa aparece aos 286 minutos do início do pulso, indicando uma concentração de 666ppm de K^+ .

Figura 6. Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução deslocadora e KNO_3 0,1N como solução de pulso (COLUNA 3). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 8. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KNO_3 0,1N

Observações	pH	$[\text{K}^+]$ ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	6,8	85,5	0,0219	106
2	6,7	85,5	0,0219	136
3	6,5	32,4	0,0226	166
4	4,6	92,3	0,0236	196
5	4,4	315,0	0,0806	226
6	4,3	630,0	0,1611	256
7	4,4	666,0	0,1703	286
8	4,3	612,0	0,1565	316
9	4,3	468,0	0,1197	346
10	4,0	342,0	0,0875	376
11	4,6	312,0	0,0785	406
12	4,3	247,5	0,0633	446
13	4,4	193,5	0,0495	486
14	4,4	146,3	0,0374	516
15	4,4	119,3	0,0305	561

Com um coeficiente de dispersão ($D=0,16\text{cm}^2/\text{min.}$) e fator de retardamento ($R=1,15$) relativamente baixos, a eluição do KNO_3 0,1N promoveu a diminuição na velocidade média da água nos poros (de 0,1549 a 0,0966 cm/min) resultando num valor de $\bar{v} = 0,1134$ cm/min. e duração do pulso de 46 minutos.

O efluente, que no início do pulso tinha pH 6,8, atingiu um ponto de mínima a pH 4,0, coincidente com a maior concentração relativa do soluto para, no final da curva ($\pm$ 570 minutos) atingir pH 4,4.

4.4. Eluição de água e pulso de K_2SO_4 (Coluna 3)

Na mesma coluna utilizada para o pulso de KNO_3 , apresentada no ítem (4.3) anterior, após a obtenção de novo equilíbrio dinâmico com a eluição de 1.550ml de água destilada e, cuja velocidade continuou a cair severamente atingindo o valor de 0,0442 cm/min., efetuou-se um pulso de 100ml de K_2SO_4 0,1N (3,910 ppm de K), cujos resultados são apresentados na Figura 7 e na Tabela 9.

O ajuste das curvas mostra a coincidência entre a calculada e a observada quanto ao aparecimento do pico, o qual, em virtude da baixa velocidade média da água nos poros ($\bar{v} = 0,0291$ cm/min.), só foi atingido após, aproximadamente 21 horas (1.300 min.) do início do pulso. Durante a

Figura 7. Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução transportadora e K_2SO_4 0,1N como solução de pulso (COLUNA 3). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 9. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de K_2SO_4 0,1N

Observações	pH	[K] ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	7,1	27,1	0,0035	344
2	7,0	27,1	0,0035	464
3	7,0	28,5	0,0036	584
4	7,1	29,9	0,0038	604
5	6,6	63,9	0,0082	724
6	3,9	193,5	0,0247	844
7	3,6	369,0	0,0472	964
8	3,6	477,0	0,0610	1.114
9	3,7	495,0	0,0633	1.264
10	3,8	450,0	0,0575	1.414
11	3,8	405,0	0,0518	1.564
12	3,8	360,0	0,0460	1.714
13	4,0	333,0	0,0426	1.864
14	4,0	292,5	0,0374	2.014
15	4,1	265,5	0,0340	2.164

obtenção da curva a velocidade ($\bar{v} = 0,0291$ cm/min.), apresentou pequena variação (de 0,0490 a 0,0275 cm/min.).

A concentração máxima do íon potássio foi de 495ppm de K^+ na obtenção do pico e coincidiu com um pH = 3,7 no efluente o qual variou de 7,1 a 4,1 do início ao final da curva, sendo que o ponto de mínima foi de pH = 3,6 nos pontos imediatamente anteriores ao pico. Estes baixos valores de pH pela passagem do sal, são coerentes com o valor obtido para pH em KCl na Tabela 1, e é provável que se devam ao hidrogênio dissociado principalmente de radicais orgânicos.

Comparando-se agora a Figura 7 com a 6, do puldo de KNO_3 0,1N, é notável a maior assimetria quando do emprego do K_2SO_4 0,1N, o que se reflete pelo maior valor de R obtido para esta última fonte de potássio. Observa-se também que o coeficiente de dispersão ($D = 0,067$) para o K_2SO_4 é bem menor, sendo que, nessas condições de velocidade baixa, a dispersão do soluto se deve mais à difusão molecular do que ao fluxo de massa, conforme KIRKHAM & POWERS (1972) entre outros.

4.5. Eluição de água e pulso de KCl (Coluna 3)

Ainda, na mesma coluna das duas eluições anteriores e, após a obtenção de novo equilíbrio dinâmico com água destilada, foi procedido novo pulso de 100ml de KCl 0,1N (3.910 e 3.545ppm de K^+ e Cl^- , respectivamente).

Os resultados referentes ao comportamento do íon cloreto constam da Figura 8 e da Tabela 10.

A curva calculada ajustou-se relativamente bem aos dados observados apresentando uma assimetria revelada pelo fator de retardamento ($R = 1,130$), sugerindo uma possível adsorção de cloreto desde que a valores de pH próximos de 4,5 e baixa velocidade da água nos poros, haveria condições para o aparecimento de cargas positivas no solo.

A velocidade média da água nos poros ($\bar{v} = 0,0231$ cm/min), durante o período de obtenção da curva, variou entre 0,0258 e 0,0204 cm/min, propiciando um coeficiente de dispersão baixo ($D = 0,075$ cm²/min), mais propriamente devido à difusão molecular. Note-se que a concentração relativa máxima só ocorreu quando decorridas aproximadamente 20 horas após o início do pulso.

Os resultados referentes ao comportamento do íon potássio são apresentados na Figura 9 e na Tabela 11.

Figura 8. Concentrações relativas do íon cloreto, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução transportadora e KCl 0,1N como solução de pulso (COLUNA 3). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$) a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 10. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	$[\text{Cl}^-]$ ppm	C/Co cloreto observado	tempo (minutos)
1	7,2	6,8	0,0019	360
2	4,5	34,6	0,0098	480
3	4,0	134,0	0,0378	600
4	3,8	267,3	0,0754	720
5	3,9	332,4	0,0938	840
6	3,9	364,4	0,1028	960
7	3,7	353,7	0,0998	1.080
8	3,9	395,0	0,1114	1.200
9	4,0	336,4	0,0949	1.320
10	4,0	323,1	0,0911	1.440
11	4,3	277,9	0,0784	1.680
12	4,5	198,1	0,0559	1.860
13	4,6	150,6	0,0425	2.040
14	4,6	116,0	0,0327	2.220
15	4,5	96,7	0,0273	2.400

Figura 9. Concentrações relativas do íon potássio, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução transportadora e $\text{KCl } 0,1\text{N}$ como solução de pulso (COLUNA 3). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 11. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl 0,1N

Observações	pH	[K ⁺] ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	7,2	36,9	0,0094	360
2	4,5	101,3	0,0259	480
3	4,0	198,0	0,0506	600
4	3,8	328,5	0,0840	720
5	3,9	396,0	0,1013	840
6	3,9	459,0	0,1174	960
7	3,7	495,0	0,1266	1.080
8	3,9	513,0	0,1312	1.200
9	4,0	495,0	0,1266	1.320
10	4,0	468,0	0,1197	1.440
11	4,3	441,0	0,1128	1.680
12	4,5	378,0	0,0967	1.860
13	4,6	288,0	0,0737	2.040
14	4,6	216,0	0,0552	2.220
15	4,5	180,0	0,0460	2.400

Observa-se que não foi conseguido um bom ajuste de curvas e que, a tendência revelada pela distribuição dos pontos indica pequena assimetria quando comparada às outras curvas obtidas para o potássio até aqui apresentadas. Isso pode ser imputado à baixa velocidade, determinante de pouca dispersão hidrodinâmica, resultando num coeficiente de dispersão ($D = 0,070 \text{ cm}^2/\text{min.}$) baixo.

O pico de máxima concentração relativa, comparado com a figura anterior (Figura 8), ocorreu após, aproximadamente 20 horas do início do pulso, isto é, coincidindo em relação ao cloreto, segundo a curva calculada. Ainda, talvez pelo abaixamento do pH, favorecendo o aparecimento de cargas positivas, o R para o potássio foi menor que para o cloreto, apresentando uma curva menos assimétrica.

O efluente apresentava $\text{pH} = 7,3$ no início do pulso e, após passar por um $\text{pH} = 3,7$ no aparecimento dos picos, alcançando $\text{pH} = 4,5$ no final da curva, após 40 horas do início do pulso.

Comparando o comportamento do íon potássio descrito pelas três curvas da Coluna 3 ou, Figuras 6, 7 e 9, observa-se que a conformação das curvas de K-KNO_3 e K-KCl são idênticas, indicando uma influência semelhante dos íons acompanhantes NO_3^- e Cl^- . Considere-se ainda que a velocidade média da água nos poros na eluição do KNO_3 era 5 vezes

superior à do KC . Quando o íon acompanhante foi o sulfato, com velocidade 2 vezes maior do que a do KC , por exemplo, o comportamento foi bem diferenciado. É interessante salientar que a concentração de potássio nos picos das curvas foi menor para o $K-I_2SO_4$.

4.6. Eluição de água e pulso de KC (Coluna 4)

Com a intenção de observar o comportamento dos íons cloreto e potássio quando eluídos em quantidades aproximadas daquelas que, em geral, são aplicadas aos campos de cultivo na produção de grãos, foi preparada uma coluna, a qual, após atingir equilíbrio dinâmico com a eluição de água destilada, recebeu um pulso de 100ml de KCl diluído (≈ 89 e 117ppm de Cl^- e K^+ , respectivamente), apresentando os resultados constantes da Figura 10 e da Tabela 12, para o íon cloreto.

Nota-se que, apesar da deficiência do ajuste das curvas calculada e observada, a conformação, com pouca assimetria, parece descrever bem o comportamento do íon.

Figura 10. Concentrações relativas do íon cloro, em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução transportadora e KCl 0,003N como solução de pulso (COLUNA 4). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 12. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon cloreto em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl diluído

Observações	pH	$[\text{Cl}^-]$ ppm	C/Co cloreto observado	tempo (minutos)
1	6,8	0,5	0,0056	93
2	6,7	0,2	0,0023	123
3	6,7	3,0	0,0339	153
4	7,0	13,2	0,1489	183
5	6,6	19,8	0,2234	213
6	6,9	15,1	0,0704	243
7	7,0	7,1	0,0801	273
8	6,9	4,2	0,0474	303
9	6,9	3,0	0,0339	333
10	6,9	2,4	0,0271	363
11	6,8	2,3	0,0260	393
12	6,6	0,9	0,0102	423
13	6,9	0,2	0,0023	453
14	6,8	0,1	0,0011	483
15	6,9	0,1	0,0011	513

Mesmo com uma baixa concentração de soluto, a velocidade é muito próxima aos valores obtidos na Coluna 2 (Figura 4) onde a concentração de cloreto era de 3.545ppm, concordando com BIGGAR e NIELSEN (1964) que constataram que a movimentação do Cl^- não foi afetada pela variação da concentração na faixa de 0,01N a 4N NaCl.

O Cl-KCl chegou a 30cm de profundidade após 93 minutos do início do pulso e decorridas 7 horas não havia mais cloreto no efluente e, a maior concentração foi de 19,8ppm de cloreto.

O pH = 6,9 antes do pulso, praticamente não variou, oscilando entre os valores de 6,7 e 7,0 durante a obtenção da curva.

A Figura 11 e a Tabela 13 mostram o comportamento do íon potássio, o qual, nesta baixa concentração não foi adequadamente descrito pelo modelo utilizado.

4.7. Consideração Geral dos Tratamentos

A Tabela 14 mostra, em conjunto, os parâmetros calculados D e R, para os íons K^+ e Cl^- e, os obtidos nas quatro colunas o que, permite uma análise geral entre os tratamentos testados quanto: i) à solução transportadora, ii) à concentração da solução de pulso e, iii) às diferentes fontes de potássio como solução de pulso.

Figura 11. Concentrações relativas do íon potássio em função do tempo de eluição, quando se utilizou água como solução transportadora e KCl 0,003N como solução de pulso (COLUNA 4). A linha cheia representa a curva de eluição calculada, os pontos ($\diamond$), a observada e a linha tracejada, os valores de pH.

Tabela 13. pH, concentração (ppm) e concentração relativa do íon potássio em função do tempo de eluição em água destilada e pulso de KCl diluído

Observações	pH	$[K^+]$ ppm	C/Co potássio observado	tempo (minutos)
1	6,8	23,5	0,2404	93
2	6,7	22,5	0,2302	123
3	6,7	23,0	0,2353	153
4	7,0	27,6	0,2824	183
5	6,6	30,4	0,3110	213
6	6,9	26,7	0,2731	243
7	7,0	23,5	0,2404	273
8	6,9	21,6	0,2210	303
9	6,9	20,2	0,2066	333
10	6,9	19,8	0,2026	363
11	6,8	18,9	0,1934	393
12	6,6	17,9	0,1831	423
13	6,9	17,0	0,1739	453
14	6,8	16,6	0,1698	483
15	6,9	16,1	0,1647	513

Tabela 14. Valores de D (cm^2/min) e R (adimensional), para os íons cloreto e potássio e, velocidade (cm/min) e tempo de pulso (min), em função das diferentes soluções deslocadoras (CaSO_4 0,01N e água destilada) e deslocada (KCl 0,1N, 0,003N; KNO_3 0,1N e K_2SO_4 0,1N) para as quatro colunas estudadas

Parâmetros	CaSO ₄ 0,01N		H ₂ O dest.		H ₂ O dest.		H ₂ O dest.	
	KCl 0,1N	KCl 0,1N	KNO ₃ 0,1N	K ₂ SO ₄ 0,1N	KCl 0,1N	KCl 0,003N	KCl 0,1N	KCl 0,003N
	1	2	3	4				
D cloro	0,90	0,52	-	-	0,075	0,25		
R cloro	1,170	1,130	-	-	1,130	1,100		
D potássio	0,840	0,340	0,160	0,067	0,070	0,140		
R potássio	1,310	1,160	1,115	1,280	1,070	1,100		
Velocidade	0,1998	0,1526	0,1134	0,0291	0,0231	0,1594		
Pulso	34	40	46	164	225	43		

Comparando-se os dados das Colunas 1 e 2, percebe-se que a velocidade média da água (solução) nos poros foi menor quando se utilizou água destilada como solução transportadora o que pode ser devido à maior porosidade, e menor densidade, daquela coluna conforme dados da Tabela 3, ou, pela manutenção da argila floculada pelo CaSO_4 (VICTÓRIA, 1980). Quanto aos parâmetros estimados, verifica-se que os coeficientes de dispersão (valores de D) são menores para a Coluna 2, onde, pela menor velocidade, poderia ter diminuído a influência do fluxo de massa na dispersão. Segundo vários autores, há uma correlação positiva e linear para alguns e exponencial para outros, entre a velocidade média da água nos poros e o coeficiente de dispersão (NASCIMENTO Fº, 1978).

Pode-se ainda inferir que, com o modelo utilizado é razoável o uso de água destilada como solução transportadora.

Assumindo a afirmação acima, é pertinente a comparação da Coluna 2 com a Coluna 4, as quais têm a mesma solução transportadora e mesma composição de solução de pulso, variando apenas a concentração desta última.

Observa-se que há equivalência para $\bar{v}$ e t_1 , mesmo porque, as porosidades, Tabela 2, têm valores semelhantes. A diferença entre as duas colunas no que diz respeito aos valores dos parâmetros calculados, ficam por conta do coeficiente de dispersão que, na solução de pulso mais diluída, é aproximadamente a metade daquele obtido para a Coluna 2, no caso do íon cloreto. O comportamento do íon K^+ , não pôde ser verificado pela falta de adequação do modelo utilizado na descrição do processo para aquela concentração. Considere-se aí que o pH permanecendo a valores altos ($> 6,0$) e com pouca variação, pode favorecer o aparecimento de cargas negativas, interferindo no deslocamento do íon K^+ ($\pm 0,25$ meq na solução de pulso).

As diferenças de concentração tomam importância de natureza prática quando se considera a localização de adubos, em cujas proximidades desenvolvem-se soluções com altas concentrações as quais, terão efeito deslocador dos íons adsorvidos que serão arrastados na frente de passagem da solução -snow plow effect- (STARR e PARLANGE, 1979). Aí, a intermitência de chuvas ou irrigações poderia ser mais efetiva no empobrecimento do solo ou contaminação da água profunda.

Quanto à variação da forma do íon K^+ na solução do pulso (KNO_3 , K_2SO_4 , KCl), para uma mesma coluna (Coluna 3), observou-se uma queda significativa da velocidade

desde a eluição de KNO_3 0,1N para o pulso seguinte de K_2SO_4 0,1N, sugerindo ter havido um rearranjo de partículas, determinando uma nova conformação de vazios que se manteve até a aplicação puldo de KCl 0,1N, após o qual há nova tendência de um mais suave abaixamento de velocidade, Figura 12.

Com baixas velocidades, o coeficiente de dispersão do íon K^+ , quando se usou sulfato, foi menor que para o nitrato e maior que para o cloreto.

Aparentemente, a queda no coeficiente de dispersão do pulso de K_2SO_4 0,1N para o de KCl 0,1N, não se deve só à diminuição da velocidade, pois a queda desta não parece corresponder à daquele, mas, principalmente à uma nova dispersão de argila alterando o meio poroso.

Há que se considerar aqui, a hipótese de se ter iniciado a eluição das diferentes formas e, possivelmente a obtenção de outros coeficientes de dispersão ou valores de R , pelas diferenças nas formas dos vazios influenciando o movimento das soluções e soluto. Em condições de campo, mais do que a difusão nos agregados, o processo de maior interesse em solos bem estruturados é o transporte preferencial em bio-canais e fendas (RAO *et alii*, 1980), condições comuns aos solos. No trabalho de SCOTTER (1978) observa-se que, não há nenhum movimento preferencial em

canais menores que 0,2mm e fendas menores do que 0,1mm, mas que, raízes seminais e primeiras raízes laterais de trigo, mediam 0,3-0,45mm de diâmetro, favoráveis portanto a movimentos preferenciais.

Estudos de movimentação iônica considerando tamanho e forma de vazios, de acordo com o tipo de manejo e substrato, poderão conduzir a nova conceituação de valores para CTC, adsorção, etc.

Figura 12. Velocidade da água nos poros (cm/min) em função do tempo de eluição (coluna 3) de água destilada e 4 pulsos de KCl, KNO₃, K₂SO₄ e KCl, respectivamente, todos de concentração 0,1N

5. CONCLUSÕES

Para as condições em que foram conduzidos os ensaios e à luz dos resultados obtidos nos permitimos concluir que:

1. Para o estudo entre fontes, a técnica de utilização da mesma coluna de solo não é adequada.
2. A presença do íon SO_4^{2-} no meio resulta numa saída mais lenta do potássio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AVNIMELECH, Y.; SHAHAM, V., FEDER, A. Elution of potassium in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 34:407-11, 1970.
- BARRY, D.A.; STARR, J.L.; PARLANGE, J.Y.; BRADDOCK, R. D. Numerical analysis of the Snow-plow effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 47:862-8, 1983.
- BERG, W.A. & THOMAS, G.W. Anion elution patterns from soils and soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 23: 348-50, 1959.
- BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Miscible displacement; II. Behaviour of tracer. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 26:125-8, 1962.

- BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Miscible displacement. V. Change process. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* Madison, 27: 623-7, 1963.
- BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Chloride diffusion during stable and unstable flow through glass beads. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 28:591-5, 1964.
- BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Miscible displacement and leaching phenomenon. In: HAGAN, R.M., H.R. HAISE; T.W. EDMISTER, ed. *Irrigation of Agricultural Lands*. Madison, American Society of Agronomy, 1967. cap. 14, p.254-74. (Série Agronomy, 11).
- BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Spatial variability of the larghinc characteristics of a field soil. *Water Res.Res.*, Washington, 12:78-84, 1976.
- BOAST, C.W. Modeling the movement of chemicals in soils by water. *Soil Sci.*, Baltimore, 115:224-30, 1973.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas*. Campinas, IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106).

- CASSEL, D.K.; GENUCHTEN, M.Th.van; VIEDENGA, P.J. Prediction anion movement in disturbed and undisturbed soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 39:1015-9, 1975.
- CHO, C.M. Ionic transport in soil with ion-exchange reaction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 49:1379-86, 1985.
- COREY, J.C. & FENIMORE, J.W. Tracing groundwater with chloride ions and tritium through acid kaolinitic soil. *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, Nova York, 19:741-6, 1968.
- GENUCHTEN, M.Th.van & ALVES, W.J. Analytical solutions of one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. Washington, Agricultural Research Service/USDA, 1982. 149p. (Technical Bulletin, 1661).
- GENUCHTEN, M.Th.van; ALVES, W.J.; PARKER, J. C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 48:703-8, 1984.
- GENUCHTEN, M.Th.van & WIEDENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media; I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 40:473-80, 1976.
- GHUMAN, B.S. & LAL, R. Chloride movement in forest soil of Nigeria. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 50:1323-9, 1986.

- JAMES, R.V. & RUBIN, J. Transport of Chloride ion in a water-unsaturated soil exhibiting anions exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 50:1142-9, 1986.
- KANCHANASUT, P.; SCOTTER, D.R.; TILLMAN, R.W. Preferential solute movement through larger soil voids; II. Experiments with saturated soil. *Aust. J. Soil Res.* Melbourne, 16: 269-6, 1978.
- KIRDA, C.; NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Simultaneous transport of chloride and water during infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 37:339-45, 1973.
- KIRKHAM, D. & POWERS, W.L. Miscible displacement. In: _____. *Advanced soil physics*. New York, John Wiley, 1972. cap. 8, p.379-427.
- LAHAV, N. & HOCHBERG, M. Fixation of iron and zinc applied as chelates into a soil column during infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 39:1213-5, 1975.
- LEPSCH, I.F. Genesis, morphology and classification of soil in an Oxisol-ultisol toposequence in S.Paulo State, Brazil. Raleigh, 1973. 89p. (Master of Science - North Carolina State University).

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

NASCIMENTO Fº, V.F. Variabilidade espacial do deslocamento miscível do íon cloreto em solo saturado. Piracicaba, 1978. 142p. (Doutorado + Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

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

NIELSEN, D.R. & BIGGAR, J.W. Miscible displacement. III. Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 26:216-21, 1962.

NIELSEN, D.R. & BIGGAR, J.W. Miscible displacement; IV. Mixing in glass beads. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 27:10-3, 1963.

NIELSEN, D.R.; GENUCHTEN, M.Th.van; BIGGAR, J.W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Res. Res.*, Washington, 22:89-108, 1986.

- NKEDI-KIZZA, P.; RAO, P.S.C.; JESSUP, R.E.; DAVIDSON, M. Ion exchange and diffusive mass transfer during miscible displacement through an aggregated oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 46:471-6, 1982.
- PARKER, J.C. & GENUCHTEN, M.Th.van. Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Res. Res.*, Washington, 20:866-72, 1984.
- PERSAUD, N. & WIERENGA, P.J. A differential model for one-dimensional cation transport in discrete homoianic ion exchange media. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 46:482-90, 1982.
- RAO, P.S.C.; ROLSTON, D.E.; JESSUP, R.E.; DAVIDSON, J. J. Solute transport in aggregated porous media; theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 44:1139-46, 1980.
- RAO, P.S.C.; JESSUP, R.E.; ADDISCOTT, T.M. Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spherical and nonspherical aggregates. *Soil Sci.*, Baltimore, 133:342-9, 1982.

- SCOTTER, D.R. Preferential solute movement through larger soil voids; I. Some computations using simple Theory. *Aust. J. Soil Res.* Melbourne, 16:257-67, 1978.
- SELIM, H.M.; MANSELL, R.S.; ZELAZNY, L.W. Modeling reactions and transport of potassium in soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 122:77-84, 1976.
- STARR, J.L. & PARLANGE, J.Y. Solute dispersion in saturated soil columns. *Soil Sci.*, Baltimore, 121:364-72, 1976.
- STARR, J.L. & PARLANGE, J.Y. Dispersion in soil columns; the snow plow effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 43: 448-450, 1979.
- STARR, J.L.; PARLANGE, J.Y.; BRADDOCK, R.D. Dispersion in soil columns; the precursor effect. *Soil Sci.*, Baltimore, 133:111-115, 1982.
- THOMAS, G.W. & SWOBODA, A.R. Anion exclusion effects on chloride movement in soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 110: 163-6, 1970.
- TINDALL, T.A.; MORRILL, L.G.; HENDERSON, L.J. The influence of soil structure on movement rate of salts through soils. *Soil Sci.*, Baltimore, 142:108-13, 1986.

VICTÓRIA, R.L. Deslocamento miscível da uréia em alguns solos da região amazônica. Piracicaba, 1980. 90p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

WIERENGA, P.J.; SHAFFER, M.J.; GOMEZ, S.P.; O'CONNOR, G.A. Predicting ionic distributions in large soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 39:1080-4, 1975.