DESLOCAMENTO MISCÍVEL DA URÉIA EM ALGUNS SOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA

REYNALDO LUIZ VICTÓRIA

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 Agronomia. Área de Concentração: Solos
e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro, 1980

A meus pais

OFEREÇO

A minha esposa Beatriz
e meu filho Daniel

DEDICO

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao Dr. Eiichi Matsui, modelo de dedicação ao trabalho e ponto de apoio firme e constante, pela amizade, sugestões e estímulo, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Klaus Reichardt pela orientação e amizade;
- Aos amigos Dr. Paulo L. Libardi e Dr. Virgílio F. Nascimento F^º pelas sugestões e ajuda no desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Dr. Eneas Salati pela minha iniciação científica;
- Aos Amigos Ricardo B. Sgrillo e Celso G. Furlan pela ajuda no desenvolvimento do programa de computador;
- Aos amigos José C. Araújo Silva, Sérgio Moraes, Marcelo C. Ulhoa, Segundo Urquiaga Caballero e Elias de Freitas Jr., pelo incentivo;
- Aos amigos Benedito H. Davanzo e Celso de Aguiar pela composição gráfica;
- À cara amiga Neusa Maria Augusti pelo serviço de datilografia;
- Aos técnicos Ademir Rodrigues e José Aurélio Bonassi pela ajuda nas análises químicas;
- À Seção de Química Analítica do CENA, pelo apoio nas análises químicas;

- Ao CENA pelas facilidades oferecidas;
- À FINEP e CNPq pelo apoio financeiro;
- À Cidã Cervellini, pelo incentivo;
- E a todos aqueles que, de uma maneira ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO

ÍNDICE

	Página
RESUMO	<i>xii</i>
SUMMARY	<i>xiv</i>
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DA LITERATURA	03
2.1. Deslocamento miscível com solutos inertes e alimenta- ção contínua	10
2.2. Deslocamento miscível de um pulso de soluto inerte...	14
2.3. Deslocamento miscível com o soluto sujeito a reações reversíveis	15
2.4. Deslocamento miscível com soluto sujeito a reações irreversíveis	20
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. Solos utilizados.....	26
3.2. Arranjo experimental	28
3.3. Modelo matemático	31

	Página
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5. CONCLUSÕES	73
BIBLIOGRAFIA	75
APÊNDICE	85

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Características físicas e químicas dos solos utilizados	27
Tabela 2. Características experimentais de cada uma das 7 colunas utilizadas	30
Tabela 3. Recuperação de Cl^- no efluente da coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	35
Tabela 4. Recuperação de uréia no efluente da coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	36
Tabela 5. Recuperação de Cl^- no efluente da coluna 2. Solo: Podzólico Vermelho Amarelo	39
Tabela 6. Recuperação de uréia no efluente da coluna 2. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	40
Tabela 7. Recuperação de $NH_4^+ - ^{15}N$ no efluente da coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	47
Tabela 8. Distribuição e recuperação de $NH_4^+ - ^{15}N$ trocável no solo da coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.	47

Tabela 9. Distribuição e recuperação de ^{15}N - orgânico no solo da coluna 3. Digestão de Kjeldhal após extração com KCl 2N	48
Tabela 10. Recuperação de NH_4^+ - ^{15}N no efluente da coluna 4. Solo Latossolo Amarelo	52
Tabela 11. Distribuição e recuperação de NH_4^+ - ^{15}N trocável para o solo da coluna 4. Solo: Latossolo Amarelo ...	52
Tabela 12. Distribuição e recuperação de ^{15}N orgânico no solo da coluna 4. Digestão de Kjeldhal após extração com KCl 2N	53
Tabela 13. Recuperação de uréia no efluente da coluna 5. Solo de várzea	54
Tabela 14. Distribuição e recuperação de ^{15}N no solo da coluna 5. Solo de várzea	57
Tabela 15. Recuperação de uréia no efluente da coluna 6. Solo de várzea	58
Tabela 16. Distribuição e recuperação de ^{15}N no solo da coluna 6. Solo de várzea	61

Tabela 17. Recuperação de NH_4^+ no efluente da coluna 6. Solo de várzea	62
Tabela 18. Distribuição e recuperação de NH_4^+ - ^{15}N trocável (extração com KCl 2N) no solo da coluna 7. Solo de várzea	67
Tabela 19. Distribuição e recuperação de N orgânico e ^{15}N orgânico no solo da coluna 7. Digestão de Kjeldhal após extração com KCl 2N. Solo de várzea	67
Tabela 20. Recuperação de NH_4^+ - ^{15}N no efluente da coluna 7. Solo de várzea	69
Tabela 21. Resumo dos principais resultados dos diferentes <u>ex</u> perimentos	70

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1. Arranjo experimental utilizado para infiltração de soluções no solo	29
Figura 2. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para Cl^- e uréia na coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	37
Figura 3. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para Cl^- e uréia na coluna 2. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	41
Figura 4. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para alimentação contínua e pulso de uréia na coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	44
Figura 5. Distribuições experimental e teórica da uréia ao longo da coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo	44
Figura 6. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para alimentação contínua e pulso de uréia na coluna 4. Solo: Latossolo Amarelo	49

Figura 7. Distribuições experimental e teórica de uréia ao longo da coluna 4. Solo: Latossol Amarelo.....	51
Figura 8. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para pulso de uréia na coluna 5. Solo: Várzea....	55
Figura 9. Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para o 2º pulso de uréia na coluna 6. Solo: Várzea	59
Figura 10. Pontos experimentais e curva de passagem teórica para alimentação contínua de uréia na coluna 7. Solo: Várzea	64
Figura 11. Distribuições experimental e teórica de uréia ao longo da coluna 7. Solo: Várzea	65
Figura 12. Distribuição de NH_4^+ e $\text{NH}_4^+-^{15}\text{N}$ em função da profundidade para a coluna 7. Solo: Várzea	66

RESUMO

Foi estudado, em laboratório, o deslocamento miscível de uréia em condições de saturação em água, em três solos da região Amazônica. Foram utilizadas amostras coletadas da camada 0-30 cm de solos Podzólico Vermelho-Amarelo, Latossolo Amarelo e um solo de várzea às margens do rio Solimões. As amostras foram acondicionadas em cilindros de plástico acrílico de 5,85 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, aos quais foi aplicado uréia. Em alguns casos foi utilizada uréia marcada com o isótopo ^{15}N .

Um modelo matemático, desenvolvido a partir da equação diferencial que descreve o deslocamento miscível, ajustou-se perfeitamente aos dados experimentais obtidos para os solos Podzólico e Latossolo, porém falhou em descrever o fenômeno para o solo de várzea. A principal razão para esta falha encontra-se na variação da atividade da urease com o tempo neste último solo.

As velocidades do fluxo são importantes para a interpretação correta dos fatores de transformação de uréia.

Nos casos em que foi utilizada uréia marcada, sua recuperação ao final dos experimentos variou de 85 a 107%. Para os solos Podzóllico e Latossolo a maior parte (81-87%) foi recuperada no efluente da coluna, na forma de uréia. Para o solo de várzea a maior parte (60-78%) foi recuperada no solo, na forma de NH_4^+ trocável.

SUMMARY

Samples from the 0-30 cm layer of three Amazonian soils were used to study miscible displacement of urea, under water saturated conditions, in the laboratory. The soils were: one Red-Yellow Podzol, one Yellow Latosol and one "varzea" soil.

The samples were packed into plexiglass cylinders 5,65 cm in internal diameter and 30 cm long, to which urea solution was applied at a constant rate. In some of the columns ^{15}N labelled urea was used.

A mathematical model, based on the miscible displacement differential equation, fitted perfectly the experimental data for the Podzolic and Latosol soils, but failed for the "varzea" soil. Main reason for this failure is the temporal variation of urease activity in this soil.

Mean flow velocities were found to be important in interpreting correctly urea transformation rates.

Labelled urea recovery ranged from 85 to 107%. For the Podzolic and Latosol, 81-87% of the total urea applied was found in the

column effluent, in urea form. For the "varzea" soil 60 to 78% of the urea applied was found in the soil, in exchangeable NH_4^+ form.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de ser há muito tempo reconhecida a importância do nitrogênio para as plantas cultivadas, tal fato mereceu atenção redobrada a partir da crise mundial do petróleo.

Isto se faz sentir de maneira mais aguda em um país com as características como o Brasil, de uma alta dependência externa de petróleo, e em franca expansão demográfica, onde existe a necessidade de se aumentar a produção de alimentos para uma população crescente e para resolver problemas de balanço de pagamentos. Tal objetivo pode ser conseguido através do aumento da produtividade e/ou expansão da fronteira agrícola.

O aumento de produtividade implica em aumento do uso de fertilizantes nitrogenados, que além do alto custo tem, pelo menos em potencial, a possibilidade de causar problemas de poluição em águas subterrâneas e superficiais. A expansão da fronteira agrícola exige um esforço no sentido de se conhecer as características e problemas dos solos a serem utilizados.

Na maioria das vezes, tanto na prática como em pesquisa, a

preocupação de agricultores e cientistas se focaliza na camada superior do solo, onde a aplicação de fertilizantes, herbicidas, água, etc., é medida pelo comportamento das plantas acima do solo. Pouca atenção tem sido dada aos processos que ocorrem no próprio solo. Por exemplo, pouco se conhece, em nossas condições, sobre as características de transporte de compostos nitrogenados através de perfis de solo.

Tendo em vista o exposto acima, este trabalho tem por objetivo estudar as características de transporte e transformação da uréia em alguns solos da região Amazônica, procurando-se estimar parâmetros tais como velocidade, dispersão, retenção e transformação. Para tanto foi utilizada a técnica de deslocamento miscível da uréia, em solo saturado e em condições de laboratório.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Chama-se de deslocamento miscível ao fenômeno que ocorre quando um fluido se mistura com, e desloca outro fluido, por exemplo, o movimento de água contendo fertilizantes ou pesticidas dissolvidos, para dentro e através de um solo. O estudo experimental deste fenômeno pode levar a informações importantes sobre a velocidade de fluxo de fluidos, configuração de poros etc., em solos.

Os resultados de experimentos de deslocamento miscível são geralmente interpretados através da análise das mudanças de concentração do soluto no efluente de uma coluna de solo ou material poroso, colocadas numa forma padrão chamada, na literatura internacional "breakthrough curves", e que neste trabalho chama-se de curvas de passagem. Uma curva de passagem é um gráfico da concentração relativa do efluente (C/C_0) contra o tempo ou volume de poros ($\frac{qt}{V_0}$) do efluente coletado. Tal definição tornar-se-á mais clara adiante.

Existem na literatura vários modelos matemáticos que tentam descrever curvas de passagem obtidas experimentalmente. Passamos a ago

ra a discutir alguns deles.

Considere-se uma solução de um soluto qualquer dentro de um meio poroso qualquer, e que este soluto não tenha interação alguma com o meio poroso. Sua movimentação se dará por difusão e por fluxo de massa.

A difusão de um soluto pode ser descrita pela lei de Fick, que no caso de movimento unidirecional e umidade constante pode ser escrita:

$$q_D = -D\theta \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (1)$$

onde

q_D = densidade de fluxo do soluto por difusão
(g de soluto/cm² do meio poroso s).

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

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

θ = umidade do meio poroso (cm³ de solução/cm³ do meio poroso).

x = coordenada vertical de posição (cm)

O fluxo de massa do soluto é dado por:

$$q_m = q \cdot C \dots\dots\dots (2)$$

onde

q_m = fluxo de massa do soluto (g do soluto/cm² do meio poroso.s).

q = fluxo de massa da solução (cm³ de solução/cm² do meio poroso.s).

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

E a densidade de fluxo total de soluto será dada pela soma das densidades de fluxos por fluxo de massa ou seja:

$$q_T = q_m + q_D \dots\dots\dots (3)$$

ou ainda

$$q_T = q.C - D\theta \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (4)$$

Daqui por diante, por simplicidade, designar-se-á as densidades de fluxo por fluxo apenas.

Tomando-se a equação da continuidade para unidade constante, e para uma dimensão apenas:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial q_T}{\partial x} \dots\dots\dots (5)$$

e substituindo-se (4) em (5) tem-se:

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[qC - D\theta \frac{\partial C}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (6)$$

e considerando-se também q e D constantes

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D\theta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (7)$$

ou ainda

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (8)$$

O termo q/θ da equação (8) corresponde à velocidade média da solução nos poros, e na direção do movimento (NIELSEN e BIGGAR 1962 a; KIRKHAM e POWERS, 1972 p. 400; NIELSEN et alii 1972, p. 37). No caso de soluto não reativo a velocidade do soluto é a própria velocidade da solução.

A equação (8) fica portanto:

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

Nesta última equação, o 2º termo à direita corresponde ao fluxo de massa e indica a posição da frente de solução deslocada. O 1º termo à direita corresponde à difusão, mas na realidade ele indica a dispersão do soluto ou espessura de transição (BIGGAR e NIELSEN, 1976b). Deve aqui ser chamada a atenção para uma certa confusão existente na literatura em relação ao parâmetro D . Apesar de ter sido chamado de coeficiente de difusão do soluto no meio poroso, durante o desenvolvimento da equação (9), ele é, na realidade, o resultado da interação de dois mecanismos:

difusão propriamente dita e convecção (BOAST 1973). No caso de água fluindo através de um solo, ela não se move com a mesma velocidade, mesmo através de um único poro, onde a velocidade é menor junto à parede que no centro (TAYLOR, 1953). Mais ainda, o fluxo é maior em poros maiores e ela não se move em linha reta (BOAST, 1973). Estes três efeitos agindo conjuntamente causam uma variação da distribuição de velocidades da solução nos poros, resultando num fenômeno frequentemente chamado de dispersão hidrodinâmica (DAY e FORSYTHE, 1957). A diferença entre dispersão hidrodinâmica e difusão molecular é que a primeira somente ocorre quando existe movimento de água no solo. A dispersão hidrodinâmica obedece uma lei de proporcionalidade que tem a mesma forma que a lei de Fick (equação 1) para difusão molecular, de maneira que o parâmetro D da equação (9) seria, segundo BOAST (1973):

$$D = K + D_m \dots\dots\dots(10)$$

sendo

D = dispersão de um soluto no solo

K = coeficiente de dispersão longitudinal

D_m = coeficiente de difusão molecular do soluto.

Já BIGGAR e NIELSEN (1964) preferem chamar tal parâmetro de coeficiente de difusão aparente do soluto. Neste trabalho chamar-se-á o parâmetro D de dispersão simplesmente.

Vários autores propuseram relações matemáticas procurando

correlacionar a dispersão do soluto no solo D (cm^2/s) com a difusão molecular do mesmo na água e com a velocidade da água nos poros. Assim FRISSEL e POELSTRA (1967) propuseram a equação:

$$D = D_{\text{H}_2\text{O}} \theta \gamma + \lambda d V_{\text{H}_2\text{O}} \dots \dots \dots (11)$$

$D_{\text{H}_2\text{O}}$ = coeficiente de difusão do soluto em água (cm^2/s)

γ = fator de tortuosidade (adimensional)

λ = fator de empacotamento ou geometria das partículas
(adimensional)

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ = velocidade da água nos poros do solo (cm / s)

d = diâmetro das partículas (cm)

θ, D já definidos

KIRDA et alii (1973) e BIGGAR e NIELSEN (1976a) sugerem a seguinte relação:

$$D = D_{\text{H}_2\text{O}} \gamma + a v^n \dots \dots \dots (12)$$

ou

$$D = D_{\text{ef}} + a v^n \dots \dots \dots (13)$$

onde

D_{ef} = coeficiente de difusão molecular do soluto no so

l_0 (cm²/s)

$\underline{a}$ e $\underline{n}$ = parâmetros de correlação sendo que NIELSEN et alii (1972) concluíram que para velocidades menores que 0,2 cm/dia a dispersão torna-se praticamente igual ao coeficiente de difusão molecular efetivo.

Já REICHARDT (1975) preferiu utilizar a seguinte relação:

$$Def = D_{H_2O} \cdot \theta \cdot \gamma^2 \cdot \delta \cdot K \dots\dots\dots (14)$$

onde

δ = viscosidade da solução (adimensional)

K = adsorção do soluto (adimensional)

Def , D_{H_2O} , θ e γ já definidos.

Fica portanto patente a relação existente entre a dispersão e propriedades do solo e da solução do solo, estando o seu valor condicionado a fatores tais como umidade do solo (PORTER et alii, 1960; NIELSEN e BIGGAR, 1962a), tipo de soluto (COREY et alii, 1963), textura do solo (CASSEL et alii, 1974; CASSEL et alii, 1975), velocidade média da água nos poros (NIELSEN e BIGGAR, 1962a, 1963; FRISSEL e POELSTRA 1967; NIELSEN et alii 1972; HASHIMOTO et alii, 1964; BIGGAR e NIELSEN 1976a; SELIM et alii 1976a; MISRA e MISHRA, 1977; SIDLE et alii, 1977).

Conforme as condições experimentais estabelecem-se condições de contorno particulares para se obter a solução analítica da equação (9). Em casos onde não é possível uma solução analítica ela é resolvida por cálculo numérico.

2.1. Deslocamento miscível com solutos inertes e alimentação contínua

Seja o caso de uma coluna de solo com fluxo de água em equilíbrio dinâmico. A partir de um certo instante inicia-se a infiltração de uma solução do soluto em estudo, mantendo-a ininterruptamente. As condições inicial e de contorno são então as seguintes:

$$C = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \dots\dots\dots (15)$$

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \dots\dots\dots (16)$$

$$C = 0 \quad x \rightarrow \infty \quad t > 0 \dots\dots\dots (17)$$

onde

C_0 = concentração inicial do soluto na solução deslocadora (g/cm³)

x = distância (cm) da coluna ou perfil de solo

t = tempo de infiltração da solução (s)

C = concentração da solução no efluente para uma distância x e tempo t .

Para um soluto que não sofra interações de espécie alguma com o solo, a solução analítica da equação (9) sujeita às condições de contorno acima, é dada por KIRKHAM e POWERS (1972, p. 417) e também por

NIELSEN e BIGGAR (1962b), como sendo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + e^{-\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \dots\dots\dots (18)$$

onde erfc é a função de erro complementar.

O primeiro membro da equação (18) representa a concentração relativa de soluto no efluente da coluna ou perfil de solo para uma distância x , tempo t , velocidade média v e dispersão D . Percebe-se que, mantidos constantes x , v e D obtém-se uma relação entre concentração relativa e tempo de infiltração, que colocada em forma gráfica resulta na curva de passagem.

A equação (18) também pode ser representada em função do volume de poros infiltrado. O volume de poros, ou simplesmente número de poros é definido como o volume de solução deslocadora passada pelo solo (V), em relação ao volume de poros ocupado pela água na coluna ou perfil de solo (V_0) ou seja

$$P = \frac{V}{V_0} \dots\dots\dots (18a)$$

Pela definição percebe-se facilmente que para solos saturados V_0 torna-se igual ao próprio volume de poros do solo. Pode também ser demonstrado que:

$$P = \frac{vt}{L} \dots\dots\dots (18b)$$

onde

L = comprimento (cm) da coluna ou perfil de solo.

Substituindo a equação (18b) na equação (18) resulta

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{1-P}{\sqrt{\frac{4DP}{vL}}} \right) + e^{\frac{vL}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{1+P}{\sqrt{\frac{4DP}{vL}}} \right) \right\} \dots\dots\dots (19)$$

que resulta em curvas de passagem em função do número de poros deslocados.

BERAN (1955), citado por Biggar e Nielsen (1967) e também DANCKWERTS (1953), citado por Nielsen e Biggar (1962b), propuseram uma equação diferencial mais simples

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (19a)$$

onde D é chamado de "fator de dispersão" resultando somente do mecanismo de dispersão hidrodinâmica, não envolvendo portanto o mecanismo de difusão. O modelo foi desenvolvido estatisticamente e resultou numa solução do tipo

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \dots\dots\dots (20)$$

ou em função do número de poros

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{1-P}{\sqrt{\frac{4DP}{vL}}} \right) \right) \dots\dots\dots (21)$$

Uma particularidade destas duas últimas equações é que, quando for deslocado exatamente um volume de poros, a concentração relativa no efluente terá que ser igual a 0,5, já que por definição $\text{erfc}(0) = 1$. Este modelo se ajusta razoavelmente bem para materiais com poros contínuos e altas velocidades de infiltração (KIRKHAM e POWERS 1972, p.419), porém falha ao tentar descrever curvas de passagem em materiais insaturados (BIGGAR e NIELSEN 1962; NIELSEN e BIGGAR, 1961) e outros resultados de experimentos tanto de laboratório como de campo.

Já nas equações (18) e (19), para que C/C_0 seja igual a 0,5 ao se deslocar um volume de poros, é necessário haver um balanceamento perfeito entre a exponencial e a função de erro complementar no 2º termo do 2º membro das equações, ou seja, que ambas as funções se cancelem. Isto vai depender da geometria de poros e da velocidade média do fluxo.

NIELSEN e BIGGAR 1962a) e BIGGAR e NIELSEN (1964) utilizando as equações (18) e (19) conseguiram excelentes resultados para descrever as curvas de passagem do íon Cl^- tanto em solos como em esferas de vidro. Estas duas equações têm sido utilizadas para descrever a movimentação de solutos inertes, tais como Cl^- , água tritiada, durante o deslocamento miscível em solos nas mais variadas condições, visando principalmente determinar as características de velocidade de fluxo e sua dispersão (NIELSEN e BIGGAR, 1963; BIGGAR e NIELSEN, 1964; COREY et alii 1967; CASSEL, 1971; CASSEL et alii 1974, 1979; CASTRO e ROLSTON, 1977; NASCIMENTO Fº, 1978).

2.2. Deslocamento miscível de um pulso de soluto inerte

Neste caso um pulso de solução deslocadora contendo o soluto é deixado infiltrar por um tempo t_1 , após o qual retorna-se à infiltração com água. As condições de contorno são então as seguintes:

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

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad 0 < t < t_1 \dots\dots\dots (23)$$

$$C = 0 \quad x = 0 \quad t > t_1 \dots\dots\dots (24)$$

sendo t_1 = tempo de infiltração da solução deslocadora contendo o soluto (s) e as demais variáveis já definidas anteriormente.

A solução da equação (9), sujeita às condições de contorno acima é dada por BIGGAR e NIELSEN (1976a)

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} \left| \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{\sqrt{4Dt}} \right) \right| \\ & - \frac{1}{2} \left| \operatorname{erfc} \left(\frac{x - v(t-t_1)}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v(t-t_1)}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right) \right| \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

NASCIMENTO F^o (1978) sugere que seja utilizada a relação

$$P = v \left(\frac{t - 0,5 t_1}{L} \right) \dots\dots\dots (27)$$

para transformar a equação (26) para uma função do volume de poros deslocados. Este mesmo autor utilizou a equação (26) para descrever o deslo-

camento miscível do íon cloreto em condições de campo obtendo uma ótima concordância entre os dados experimentais obtidos e os calculados pela equação. A mesma equação também foi utilizada por CASTRO e ROLSTON (1977) com o intuito de se determinar o valor da dispersão de um solo para uso posterior na predição do movimento e hidrólise de glicerofosfato no mesmo solo.

Outros autores se utilizaram de outros modelos. Assim, COREY et alii (1963) se utilizaram da solução da equação (19a) proposta por KIRKHAM e POWERS (1972, p. 403), estudando o movimento conjunto de água tritiada e Cl^- em colunas de areia e, determinando o valor da dispersão para estes íons em diversas condições de umidade e velocidade de infiltração, observaram também um certo atraso da curva do trítio em relação à do cloreto.

CASSEL et alii (1974) se utilizaram do modelo proposto por BRENNER (1962), modificando as condições de contorno para resolver a equação (9) para um pulso de soluto, estudando a movimentação de Cl^- e NO_3^- em solos com estruturas deformada e não deformada. Constataram que o fato de se perturbar um solo leva a diferenças significativas nas suas características de meio de transporte devendo-se tomar muito cuidado ao se tentar extrapolar resultados de laboratório para condições de campo.

2.3. Deslocamento miscível com o soluto sujeito a reações reversíveis

São consideradas reações reversíveis os processos de troca a que estão sujeitos certos íons no solo. Neste caso, a equação (9) deve ser modificada para incluir um novo termo:

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (28)$$

onde

ρ = densidade do solo (g de solo/cm³ de solo)

S = concentração na fase adsorvida ou de troca (g soluto/cm³ solução).

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

$$S = KC + a \dots\dots\dots (29)$$

Desta maneira

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (30)$$

que substituída na equação (28) resulta em:

$$\left(1 + \frac{\rho K}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (31)$$

ou fazendo

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta} \dots\dots\dots (32)$$

fica

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (33)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (34)$$

As soluções analíticas da equação (34) são idênticas às já apresentadas anteriormente diferindo apenas nos termos em D e v que passam a ser divididos pelo fator R. Por exemplo, para um pulso de solução deslocadora, a solução analítica da equação (34) é:

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R} t}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} - \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R} t}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R} (t-t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R} (t-t_1)}} \right) + e^{\frac{vx}{D}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R} (t-t_1)}{\sqrt{4 \frac{D}{R} (t-t_1)}} \right) \right] \dots\dots (35) \end{aligned}$$

semelhante à equação (26).

Em muitos casos o fenômeno de adsorção não pode ser descrito por uma equação linear. Assim, SELIM et alii (1976b) e SELIM et alii (1977) estudando o transporte de potássio em solos, SIDLE et alii (1977) estudando o transporte de metais pesados em solos, e DAVIDSON et alii (1976) estudando o comportamento de pesticidas em solos expressaram a adsorção pela isoterma de Freundlich, que tem a forma

$$S = K C^N \dots\dots\dots (36)$$

sendo R dado então por:

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta} N C^{N-1} \dots\dots\dots (37)$$

DAVIDSON et alii (1972) e VAN GENUTCHEN et alii (1974) estudando o movimento de pesticidas em solos utilizaram equações de cinética de adsorção-dessorção, da forma

sendo a taxa de transferência para a fase adsorptiva dada por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_A \cdot \frac{\rho}{\theta} \cdot C - K_D S \dots\dots\dots (39)$$

ou

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_D (K' C - S) \dots\dots\dots (40)$$

sendo K_A e K_D os coeficientes de adsorção e dessorção respectivamente, e $K' = K_A \theta / K_D \rho$.

SELIM et alii (1976c) propuseram um modelo em que utilizaram dois sítios de adsorção-dessorção no solo; o primeiro, chamado tipo I, caracterizado por equilíbrio instantâneo, e o segundo, chamado de tipo II, caracterizado por equilíbrio dependente de tempo. As equações utilizadas foram:

$$\frac{\partial S_I}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} K_1 C^N - K_2 S_I \dots\dots\dots (41)$$

para os sítios do tipo I e

$$\frac{\partial S_{II}}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} K_3 C^N - K_4 S_{II} \dots\dots\dots (42)$$

para os sítios do tipo II, sendo

K_1 e K_3 = coeficientes de adsorção (s^{-1}) para os sítios I e II respectivamente

K_2 e K_4 = coeficientes de dessorção para os tipos I e II respectivamente

Este modelo foi utilizado com sucesso por CAMARGO et alii (1979) e por HOFFMAN e ROLSTON (1980) para descrever o transporte de compostos fosforados em solos.

VAN GENUTCHEN e WIERENGA (1976) utilizaram o modelo proposto por COATS e SMITH (1964), que considera regiões onde a água é imóvel expandindo-o para inclusão da adsorção linear, utilizando as seguintes equações diferenciais:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\theta_m C_m)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta_m C_{im})}{\partial t} + \frac{\partial(F_p S_m)}{\partial t} + \frac{\partial[(1-F) S_{im}]}{\partial t} = \\ & = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m D \frac{\partial C_m}{\partial z}) - \frac{\partial(q C_m)}{\partial z} \dots\dots\dots (43) \end{aligned}$$

e

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + (1-F) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \dots\dots\dots (44)$$

sendo a equação (44) chamada de equação de transferência entre as fases móvel (m) e imóvel (im) da água, S a quantidade de soluto adsorvido e F é a fração de sítios adsorptivos na fase móvel. Este modelo foi utilizado pelos mesmos autores (VAN GENUTCHEN e WIERENGA, 1977) no estudo da movimentação de água tritiada em condições de saturação, com excelentes resultados.

2.4. Deslocamento miscível com soluto sujeito a reações irreversíveis

Muitos compostos são passíveis de sofrer transformações irreversíveis de natureza biológica ou química, como por exemplo os compostos de nitrogênio, enxofre etc.

Neste caso a equação diferencial que descreve o movimento de solutos fica:

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

onde o termo ϕ representa uma fonte ou sumidouro irreversível, e os demais termos já foram definidos anteriormente.

Para o caso de transformações biológicas, pode-se descrevê-las por termos de ordem zero (transformação independente da concentração) ou por reações de primeira ordem, seguindo a cinética de Michaelis Menten,

onde a velocidade da reação é dependente da concentração. A reação de ordem zero ocorre somente com altas concentrações do substrato quando comparado com o K_m da reação. Para concentrações menores do substrato, ou em condições de baixo suprimento de energia para os microrganismos a reação é de primeira ordem (STARR et alii 1974).

Para reações de 1ª. ordem a equação (45) fica:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - K C \dots\dots\dots (46)$$

onde K = fator de transformação (s^{-1})

ou ainda

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

sendo R dado pela equação (32).

Para solutos que não sofrem adsorção:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - K C \dots\dots\dots (48)$$

e a solução analítica para condições de alimentação contínua está sujeita às seguintes condições inicial e de contorno (D.E. ROLSTON, julho de 1980 comunicação pessoal)

$$C = 0 \quad t = 0 \quad x \geq 0 \dots\dots\dots (49)$$

$$C = C_0 \quad t > 0 \quad x = 0 \dots\dots\dots (50)$$

$$C = 0 \quad t > 0 \quad x \rightarrow \infty \dots\dots\dots (51)$$

é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \exp \left[-\frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4DK}) \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x-t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4DK}} \right) - \right. \\ \left. + \exp \left[-\frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 + 4DK}) \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x+t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4DK}} \right) \right\} \dots\dots\dots (52) \end{aligned}$$

e para condições de infiltração de um pulso de soluto, as condições inicial e de contorno são:

$$C = 0 \quad t = 0 \quad x \geq 0 \dots\dots\dots (53)$$

$$C = C_0 \quad 0 < t < t_1 \quad x = 0 \dots\dots\dots (54)$$

$$C = 0 \quad t \geq t_1 \quad x = 0 \dots\dots\dots (55)$$

e a solução analítica é dada por CHO (1971)

$$\frac{C}{C_0} = \text{equação (52) para } 0 < t < t_1 \dots\dots\dots (56)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \exp \left\{ -\frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x-t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4Dt}} \right) \right. \\ \left. + \exp \left\{ -\frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x+t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \exp \left\{ \frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - (t-t_1) \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right) \\
& - \exp \left\{ \frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + (t-t_1) \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right) | \dots\dots\dots (57)
\end{aligned}$$

sendo a equação (57) válida para $t > t_1$.

Percebe-se que, para $K = 0$ as equações (52) e (57) tornam-se iguais às equações (18) e (26), respectivamente.

O elemento que mais tem sido estudado no que diz respeito a transporte e transformações é o nitrogênio, devido a característica sequencial de reações a que está sujeito no solo. Por exemplo, a partir de amônio, são possíveis as seguintes reações:

McLAREN (1970) considera uma reação em cadeia do tipo acima, resolvendo analiticamente o sistema de equações diferenciais dando ênfase aos processos microbiológicos, porém sem considerar o transporte dispersivo.

CHO (1971) utilizou uma série de equações do tipo da equação (48), acopladas de maneira a descrever o transporte de amônio, com nitrificação, em um solo:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{K_1}{R} C_1 \dots\dots\dots (59)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_2}{\partial x} + K_1 C_1 - K_2 C_2 \dots\dots\dots (60)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_3}{\partial x} + K_2 C_2 - K_3 C_3 \dots\dots\dots (61)$$

onde os subscritos 1, 2 e 3 se referem a NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , respectivamente. Percebe-se que o acoplamento é feito através de termos como por exemplo $K_2 C_2$, que é sumidouro na equação (60) e fonte na equação (61).

STARR et alii (1974) e MISRA et alii (1974a,b) utilizaram o modelo proposto por CHO (1971) para estudar a nitrificação e denitrificação durante o transporte de amônia em colunas de solo não saturado, em equilíbrio dinâmico. Consideraram desprezível a passagem por nitrito, já que sua oxidação é extremamente rápida (McLAREN 1970), e simplificaram o modelo utilizando equações de "steady-state", determinando então as taxas de transformação de NH_4^+ e NO_3^- através de ajuste de curvas.

MISRA et alii (1974c) utilizaram-se deste mesmo modelo para estudar a redução do nitrato durante o transporte de um pulso deste mesmo composto através de uma coluna de solo em condições de equilíbrio dinâmico não saturado. Estudaram a influência de parâmetros, tais como concentração de oxigênio e temperatura, na taxa de redução de nitrato.

Mais recentemente WAGENET et alii (1977) utilizaram as se-

guintes equações para descrever as reações sequenciais de transporte de uréia em solos não saturados:

$$(1+R_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_1}{\partial x} - K_1 C_1 \dots\dots\dots (62)$$

$$(1+R_2) \frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_2}{\partial x} + K_1 C_1 - K_2 C_2 \dots\dots\dots (63)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_3}{\partial x} + K_2 C_2 - K_3 C_3 \dots\dots\dots (64)$$

onde os subscritos 1, 2 e 3 referem-se a uréia, NH_4^+ e NO_3^- respectivamente, e os termos $(1+R_1)$ e $(1+R_2)$ a adsorção linear de uréia e NH_4^+ . Estes últimos termos são equivalentes aos parâmetros R usados nas equações citadas anteriormente.

As soluções analíticas das equações (58), (59) e (60) são apresentadas por WAGENET et alii (1976). São apontadas falhas na predição da ordem das reações de transformação, e é chamada a atenção para a importância de se levar em consideração a população e a atividade microbiana.

Mais recentemente, os mesmos princípios aqui discutidos tem sido utilizados na tentativa de descrever o transporte e transformação de gases no solo (ROLSTON e GLAUZ, 1980; BROWN e ROLSTON, 1980).

O deslocamento miscível com infiltração em regime transiente não será aqui discutido. Vários modelos neste sentido tem sido propostos na literatura, conforme pode ser visto em NASCIMENTO F^o (1978).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos utilizados

Foram utilizadas amostras coletadas da camada 0-30 cm de três solos com características físicas distintas.

O solo designado por A é um Podzólico Vermelho-Amarelo de textura média, e foi coletado às margens da estrada Manaus-Caracaraí (Km-60), dentro de uma área desmatada onde se encontra instalado o experimento de Agricultura Ecológica sob responsabilidade do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). O solo B é um Latossolo Amarelo, de textura argilosa, coletado na mesma área que o solo A. O solo C foi coletado a cerca de 15 m da margem esquerda do rio Solimões, num local próximo ao encontro das águas; sendo sujeito a inundações anuais, tem características hidromórficas.

Algumas características físicas (mecânicas) e químicas dos três solos são apresentadas na tabela 1. As análises foram feitas pela Seção de Fertilidade de Solos do Instituto Agronômico de Campinas, de acordo com a metodologia descrita por VAN RAIJ e ZULLO (1977).

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos utilizados.

Solo	Matéria orgânica %	pH (H ₂ O)	Al+++ emg trocável/100mℓ TFSA	Ca++	Mg++	K µg/mℓ TFSA*	P	Argila	Limo	Ar.Grossa	Ar.Fina	Classe Textural
A	2,2	5,1	0,8	0,6	0,2	36	8	24	0	67	9	Areno-Barrento
B	1,6	4,7	1,2	0,5	0,2	12	2	46	1	36	17	Argila
C	1,2	5,3	0,1	0,0	0,0	80	37	22	24	0	54	franco-areno barrento

* K: trocável; P: solúvel

3.2. Arranjo experimental

As amostras de solo, depois de secas ao ar e passadas por peneira de 2 mm de malha, foram "acondicionadas" em cilindros de plástico acrílico de 30 cm de comprimento e 5,65 cm de diâmetro interno, de modo mais uniforme possível. Cada coluna, montada conforme o esquema mostrado na figura 1, foi inicialmente saturada, de baixo para cima para evitar bolhas de ar dentro da coluna, com uma solução de CaSO_4 0,01N. A função do CaSO_4 é somente a de manter a argila floculada.

Após a saturação iniciou-se a infiltração de CaSO_4 0,01N através da bureta de Mariotti e torneira 1. Este arranjo experimental garante a manutenção de um gradiente hidráulico unitário.

Após o estabelecimento de fluxo constante no efluente da coluna, fechando-se a torneira 1 e abrindo-se a torneira 2, permite-se a infiltração da solução de CaSO_4 0,01N contendo também uma quantidade pré-determinada de uréia, marcada ou não com o isótopo ^{15}N . A partir deste instante o efluente da coluna começou a ser coletado, a tempos constantes, em um coletor automático de frações marca Toyo.

Foram preparadas um total de 7 colunas: 3 com o solo A, 3 com o solo C e uma com o solo B. As características que envolveram cada experimento em particular são mostradas na tabela 2.

As amostras do efluente de cada coluna foram analisadas para determinação da concentração de uréia e NH_4^+ , e Cl^- quando para as colunas 1 e 2. Para análise da uréia foi utilizado o método colorimétrico de

Fig. 1 - Arranjo experimental utilizado para infiltração de soluções no solo.

Tabela 2 - Características experimentais de cada uma das 7 colunas utilizadas.

Coluna	1	2	3	4	5	6	7
Solo	A	A	A	B	C	C	C
Peso do solo(g)	1060	1060	1030	920	945	970	960
Densidade real (g/cm ³)	2,42	2,42	2,42	2,32	2,49	2,49	2,49
Densidade Global (calculada)	1,41	1,41	1,37	1,22	1,26	1,28	1,28
Porosidade(P) (calculada)	0,417	0,417	0,434	0,474	0,494	0,482	0,486
Vazão média	16,2m ² min ⁻¹	10,5m ² min ⁻¹	8,4m ² min ⁻¹	2,4m ² min ⁻¹	3,3m ² h ⁻¹	4m ² h ⁻¹	3,5m ² h ⁻¹
Fluxo($q = \frac{\text{Vazão}}{\text{ÁREA}}$)	0,728m ² cm ⁻² min ⁻¹	0,419m ² cm ⁻² min ⁻¹	0,334m ² cm ⁻² min ⁻¹	0,094m ² cm ⁻² min ⁻¹	0,132m ² cm ⁻² h ⁻¹	0,162m ² cm ⁻² h ⁻¹	0,133m ² cm ⁻² h ⁻¹
Velocidade($v = \frac{q}{P}$)	1,74cm min ⁻¹	1,00cm min ⁻¹	0,769cm min ⁻¹	0,198cm min ⁻¹	0,267cm h ⁻¹	0,332cm h ⁻¹	0,285cm h ⁻¹
Co-Cloreto(ppm)	500	500	200	200	100	100	200
Co-Uréia(ppm)	100	100	10,438	10,438	10,438	10,438	10,438
Á ¹⁵ N-Uréia	-	-	Alimentação cont. + pulso de ¹⁵ N	Alimentação cont. + pulso de ¹⁵ N	Pulso de ¹⁵ N	Pulso de ¹⁵ N	Aliment. cont. + pulso de ¹⁵ N
Modo de aplicação	Pulso	Pulso	Alimentação cont. + pulso de ¹⁵ N	Alimentação cont. + pulso de ¹⁵ N	Pulso de ¹⁵ N	Pulso de ¹⁵ N	Pulso de ¹⁵ N
Volume Cl ⁻ (mL)	100	100	-	-	-	-	-
uréia	200	200	200	200	200	200	200
Tempo da pulso Cl ⁻	5,49min	9,8min	-	-	-	-	-
uréia	11min	19min	24min	84min	60h	49,5h	57h
Solução deslocadora	água	CaSO ₄ , 0,01N	CaSO ₄ , 0,01N	CaSO ₄ , 0,01N	CaSO ₄ , 0,01N	CaSO ₄ , 0,01N	CaSO ₄ , 0,01N

Na coluna 6 foram admitidos 2 pulsos de uréia sendo analisado somente o segundo.

Diacetil Monoxima desenvolvido por DOUGLAS e BREMNER (1970). Para análise do NH_4^+ foi utilizado o método clássico de destilação por arraste de vapor em presença de MgO (BREMNER 1965a), e para análise de cloreto foi utilizado o método colorimétrico do tiocianato férrico, por injeção em fluxo contínuo, desenvolvido por RUZICKA et alii (1976).

Todas as colunas, com exceção às de números 1 e 2, foram seccionadas em 10 pedaços de 3 cm cada, ao final de cada experimento; as colunas 4 e 5 tiveram as sub-amostras, assim conseguidas, analisadas para determinação do nitrogênio total através da digestão de Kjeldhal, modificada para incluir nitrito e nitrato (BREMNER 1965b). Para as demais colunas as sub-amostras de solo foram submetidas à extração por KCl 2N utilizado na proporção 1:2,5 (g solo/vol. KCl). Após agitação por 1 hora foi feita filtragem e posterior determinação de NH_4^+ trocável no filtrado; no solo residual foi feita a determinação do nitrogênio orgânico através do mesmo método de digestão utilizado para as colunas 4 e 5.

Nos casos em que se utilizou uréia marcada, as amostras tiveram sua composição isotópica em ^{15}N determinadas por espectrometria de massa, seguindo-se a metodologia descrita por TRIVELIN et alii (1973).

Na coluna de número 5 foram, na realidade, deslocados 2 pulsos, sendo analisado somente o 2º deles, por causa de problemas com o coletor de amostras durante a passagem do 1º pulso.

3.3. Modelo matemático

Considerando-se um processo de deslocamento miscível des-

crito pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - KC \dots\dots\dots (65)$$

a solução analítica é dada pelas equações (52) e (57) para infiltração contínua de solutos e para infiltração de um pulso de soluto, respectivamente.

Para maior facilidade vamos reescrever a equação (52):

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} \left\{ \exp \left\{ \frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - t \sqrt{\left(\frac{v}{R}\right)^2 + 4 \frac{D}{R} \cdot \frac{K}{R}}}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) + \right. \\ & \left. + \exp \left\{ \frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 + 4DK}) \right\} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + t \sqrt{\left(\frac{v}{R}\right)^2 + 4 \frac{D}{R} \cdot \frac{K}{R}}}{\sqrt{4 \frac{D}{R} t}} \right) \right\} \dots\dots\dots (66) \end{aligned}$$

para alimentação contínua, e reescrevê-la como:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} F(x, t) \dots\dots\dots (67)$$

Para um pulso de soluto, e para $t > t_1$ (equação (57)) teremos:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ F(x, t) - F(x, (t - t_1)) \right\} \dots\dots\dots (68)$$

Todos os símbolos já foram definidos anteriormente.

Note-se que a equação (68) é apenas uma extensão da equação (66) e que para $R = 1$ e $K = 0$ teremos o caso mais simples de deslocamento miscível de um soluto que não sofre reações de adsorção e troca, e nem reações irreversíveis.

Desta maneira a equação (68) foi utilizada como equação geral no desenvolvimento de um programa de computador para o cálculo das concentrações relativas do soluto em função do tempo de amostragem. O computador utilizado foi um COMMODORE-PET, com linguagem BASIC de programação. Para o caso de um experimento de alimentação contínua, a não existência de um tempo de pulso (t_1) acarreta a não utilização do termo $F |x, (t-t_1)|$ da equação (68).

Se v , t_1 , D , x , K e R forem constantes, a equação (68) pode ser tomada como função somente do tempo de amostragem:

$$\frac{C}{C_0} = f(t) \dots\dots\dots (69)$$

conseguindo-se assim uma série de concentrações relativas teóricas, ou curva de passagem teórica, que pode ser comparada com a curva de passagem experimental, para os mesmos tempos de amostragem.

Os valores de t_1 , v e x são obtidos experimentalmente, e os valores de D , K e R , serão estimados por ajuste de curvas através do método do quadrado mínimo, ou seja, serão aqueles para os quais a curva de passagem teórica obtida tem a menor soma de quadrados de desvios em relação a curva de passagem experimental.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados das análises de Cl^- e uréia, respectivamente, no efluente da coluna 1. Na figura 2 estão apresentadas as curvas de passagem teóricas e os pontos experimentais obtidos para os pulsos de Cl^- e uréia nesta mesma coluna. A recuperação do Cl^- aplicado, calculada pela integração da curva teórica, resultou em 100%, enquanto que a calculada pelo volume e concentração de cada amostra resultou numa recuperação de 103%. Esta pequena diferença observada pode ser atribuída a erros envolvidos no processo de análises químicas. Observa-se também uma concordância bastante grande entre a curva de passagem teórica e a experimental, sendo porém necessária uma pequena alteração na velocidade, calculada em $1,74 \text{ cm.min.}^{-1}$ (Tabela 2), e sendo utilizada como $1,73 \text{ cm.min.}^{-1}$. Esta pequena diferença é provavelmente devida a erro no cálculo da velocidade, em consequência de erro no cálculo da porosidade do solo. De qualquer maneira, convém salientar que a diferença causada na curva de passagem teórica é pequena, justificando desta maneira a utilização da velocidade de $1,74 \text{ cm/s}$. Os valores de velocidade e difusão utilizados para a obtenção da curva de passagem da uréia fo-

Tabela 3 - Recuperação de Cl^- no efluente da
coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

Tempo(min.)	C(ppm)	C/Co	$\mu g\ Cl^-$ (volume x C)
10,5	13,3	0,027	242,1
11,5	23,3	0,047	424,1
12,5	38,3	0,077	697,1
13,5	60,9	0,122	1180,4
14,5	97,8	0,196	1780,0
15,5	145,9	0,292	2655,4
16,5	197,3	0,395	3590,9
17,5	254,5	0,509	4631,9
18,5	290,9	0,582	5294,6
19,5	302,3	0,605	5501,9
20,5	302,3	0,605	5501,9
21,5	294,5	0,588	5359,9
22,5	240,0	0,480	4368,0
23,5	181,1	0,366	3296,0
24,5	132,4	0,265	2409,7
25,5	93,5	0,187	1701,3
26,5	50,0	0,100	910,0
27,5	33,3	0,067	606,1
28,5	21,7	0,043	394,9
29,5	16,7	0,033	303,9
30,5	10,0	0,020	182,0
31,5	8,3	0,017	151,1
32,5	5,0	0,010	91,0
			51274,2 $\mu g \sim 51,3mg$
			recup. = 103%

Co = 500ppm Cl^-

Vazão = 18,2 mL/min.

Pulso de 100 mL

t = 0 no início da infiltração do pulso

Tabela 4 - Recuperação de uréia no efluente da coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

Tempo (min.)	C (ppm)	C/Co	µg uréia (volume x C)
15,5	4,9	0,049	89,2
16,5	6,9	0,069	125,6
17,5	9,6	0,096	174,7
18,5	15,7	0,157	285,7
19,5	23,5	0,235	427,7
20,5	31,3	0,313	569,7
21,5	40,0	0,400	728,0
22,5	41,8	0,418	760,8
23,5	53,1	0,531	966,4
24,5	56,3	0,563	1024,7
25,5	65,9	0,659	1199,4
26,5	67,5	0,675	1228,5
27,5	70,7	0,707	1286,7
28,5	70,7	0,707	1286,7
29,5	67,5	0,675	1228,5
30,5	61,9	0,619	1126,6
31,5	53,1	0,531	966,4
32,5	46,6	0,466	848,1
33,5	37,4	0,374	680,7
34,5	28,9	0,289	526,0
35,5	20,4	0,204	371,3
36,5	17,0	0,170	309,4
37,5	11,9	0,119	216,6
38,5	8,5	0,085	154,7
39,5	5,9	0,059	107,4
40,5	4,2	0,042	76,4
41,5	3,4	0,034	61,9
			16827,7µg ≈ 16,8 mg
			recup. = 84%

Co = 100ppm uréia-N

Vazão = 18,2 mL/min.

Pulso de 200 mL

t = 0 no início da infiltração do pulso

Figura 2 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para Cl^- e uréia na coluna 1. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

ram os mesmos utilizados para a curva de Cl^- . A não concordância temporal entre as curvas de Cl^- e uréia indica haver retenção desta última no solo. Foi, portanto, necessária a utilização de um fator de retenção igual a 1,32 para que se obtivesse o melhor ajuste da curva de uréia. Foi também necessária a utilização de um fator de transformação igual a 0,006 min.^{-1} e uma pequena diminuição no tempo de pulso, provavelmente devido a erro no volume de solução infiltrada. A recuperação de uréia no efluente foi de 84% quando calculada pelo volume e concentração das amostras, e de 87,4% quando calculada pela área da curva de passagem teórica. Esta diferença pode ser causada por erros experimentais ou pelo ajuste imperfeito da curva.

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os resultados obtidos para o Cl^- e a uréia na coluna 2, e na figura 3 são apresentadas as curvas teóricas e os pontos experimentais para esta mesma coluna. Foi novamente necessária uma pequena alteração no valor da velocidade, de 1,00 cm/min. para o 0,985 cm/min. para a obtenção da melhor curva. A recuperação de Cl^- foi igual a 91,4% quando calculada pelo volume e concentração das amostras, e concentração das amostras, e de 90,3% quando calculada pela integral da curva de passagem. Observa-se que a eluição do pulso de Cl^- não foi completa, o que explica as recuperações acima.

Os valores de velocidade e difusão utilizados para a obtenção da curva de passagem de Cl^- foram também utilizados para a obtenção da curva de passagem de uréia. Como no caso da coluna 1, foi necessária a utilização de um fator de retenção ($R = 1,20$) e também de um fator de transformação ($K = 0,006$). A não utilização do fator de transformação ge

Tabela 5 - Recuperação de Cl^- no efluente
da coluna 2. Solo: Podzólico
Vermelho-Amarelo.

Tempo (min.)	C(ppm)	C/Co	$\mu g Cl^-$ (volume x C)
19,5	9,8	0,020	102,9
20,5	16,4	0,033	172,2
21,5	24,6	0,049	258,3
22,5	36,1	0,072	379,0
23,5	47,5	0,095	498,8
24,5	75,0	0,150	787,5
25,5	94,6	0,189	993,3
26,5	122,1	0,244	1282,0
27,5	155,8	0,312	1636,3
28,5	183,1	0,366	1922,6
29,5	222,2	0,444	2333,1
30,5	233,3	0,467	2449,7
31,5	267,7	0,533	2800,3
32,5	304,2	0,608	3194,1
33,5	312,5	0,625	3281,3
34,5	308,3	0,578	3237,1
35,5	288,9	0,617	3033,5
36,5	300,0	0,600	3150,0
37,5	285,2	0,570	2994,6
38,5	259,3	0,518	2722,6
39,5	224,1	0,448	2353,1
40,5	187,0	0,374	1963,5
41,5	153,2	0,306	1608,6
42,5	135,1	0,270	1418,5
43,5	107,8	0,216	1142,4

Total= 45713,3 $\mu g \approx 45,7$ mg

recup. = 91,4%

Co = 500 ppm

Vazão = 10,5 mL/min.

Pulso de 100 mL

t = 0 no início da infiltração do pulso

Tabela 6 - Recuperação de uréia no efluente
da coluna 2. Solo: Podzólico Ver
melho-Amarelo

Tempo	C	C/Co	µg uréia
21,5	1,3	0,013	13,6
22,5	2,1	0,021	22,0
23,5	3,7	0,037	38,8
24,5	4,5	0,045	47,3
25,5	4,5	0,045	47,3
26,5	6,0	0,060	63,0
27,5	9,2	0,092	96,6
28,5	9,9	0,099	104,0
29,5	12,3	0,123	129,1
30,5	15,1	0,151	158,6
31,5	18,5	0,185	194,2
32,5	21,9	0,219	230,0
33,5	26,2	0,262	275,1
34,5	32,1	0,321	337,0
35,5	37,2	0,372	390,6
36,5	46,6	0,466	489,3
37,5	47,5	0,475	498,7
38,5	47,5	0,475	498,7
39,5	61,1	0,611	641,6
40,5	65,4	0,654	686,7
41,5	70,4	0,704	739,2
42,5	70,4	0,704	739,2
43,5	72,0	0,720	756,0
44,5	73,6	0,736	772,8
45,5	75,1	0,751	788,5
46,5	64,9	0,649	681,5
47,5	67,3	0,673	706,6
48,5	57,9	0,579	608,0
49,5	53,2	0,532	558,6
50,5	52,4	0,524	550,2
51,5	45,3	0,453	475,6
52,5	39,5	0,395	414,8
53,5	33,8	0,338	354,9
54,5	29,0	0,290	304,5
55,5	26,6	0,266	279,3
56,5	20,1	0,201	211,0
57,5	15,3	0,153	160,7
58,5	11,3	0,113	118,6
59,5	8,9	0,089	93,4
60,5	6,5	0,065	68,3
61,5	7,3	0,073	76,6
62,5	4,9	0,049	51,5

Total = 14472 ≈ 14,5 mg
recup. = 77,5%

t = 0 no início da infiltração do pulso

Co = 100 ppm

Vazão = 10,5 mL/min.

Pulso de 187 mL

Figura 3 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para Cl^- e uréia na coluna
 2. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

ra uma curva completamente desajustada aos pontos experimentais, como pode ser visto na figura 3; houve também necessidade de se alterar o tempo de infiltração do pulso, de 19,0 para 17,8 min.. Como no caso da coluna 1, houve provavelmente erro no volume de solução infiltrada. Será então considerado, para cálculo da recuperação, que foram infiltrados 187 mL da solução de uréia, correspondendo a 18,7 mg de uréia-N aplicadas.

A recuperação de uréia no efluente, calculada pelo volume e concentração das amostras, foi de 77,5% (Tabela 6), e a calculada pela área da curva de passagem teórica foi de 81,2%. Esta diferença pode ser explicada pelo ajuste imperfeito da curva de passagem teórica aos pontos experimentais.

Na figura 4 são apresentadas as curvas de passagem teóricas e os pontos experimentais obtidos para a coluna 3. Note-se que nesta coluna não foi utilizado o íon Cl^- para a determinação da dispersão. Note-se também que foi necessária a utilização de uma velocidade menor que a calculada (Tabela 2), e que a alteração efetuada é bem maior que nos casos das colunas 1 e 2. Neste caso, esta alteração mais drástica da velocidade indica haver a retenção de uréia também nesta coluna. Lembrando a equação (34), vemos que no caso de haver retenção no solo, a velocidade e dispersão ficam divididas pelo fator de retenção. Teríamos, então, neste caso:

$$v' = \frac{v}{R} \dots\dots\dots (70)$$

ou

$$0,68 = \frac{0,769}{R} \dots\dots\dots (71)$$

e portanto

$$R = 1,13 \dots\dots\dots (72)$$

A validade desta maneira de se calcular R é atestada pelo fato de que a utilização de $v = 0,769 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, $D = 0,72 \times 1,13 = 0,81 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ e $K = 0$ resultaria numa curva de passagem que tem o valor de $C/C_0 = 0,5$ para o tempo que representa 1 volume de poros de efluente, e que seria equivalente a curva de passagem para o íon Cl^- .

A curva de passagem teórica para alimentação contínua de uréia foi obtida utilizando-se um fator de transformação $K = 0 \text{ min}^{-1}$ com excelente ajuste para os pontos iniciais. Nota-se, porém, que os pontos experimentais e a curva teórica estão desajustados a partir do tempo $t = 160 \text{ min}.$

Deste tempo em diante os pontos experimentais estão abaixo da curva teórica, indicando haver portanto hidrólise da uréia. A introdução e o tempo de duração do pulso de uréia marcada nesta coluna está indicada pelas duas setas verticais na curva de alimentação contínua da figura 4. A curva de passagem foi construída considerando-se $t = 0$ no início da infiltração do pulso. Observa-se que a curva de passagem construída com $K = 0 \text{ min}^{-1}$ está bastante desajustada em relação aos pontos experimentais. O melhor ajuste foi obtido quando foi utilizado um valor de $K = 0,003 \text{ min}^{-1}$, confirmando a existência de hidrólise da uréia nesta coluna. A recuperação de uréia - ^{15}N calculada com base na área da curva de passagem teórica foi de 87,7%.

Figura 4 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para alimentação contínua e pulso de uréia na coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

Para esta coluna, no tempo $t = 300 \text{ min.}$, foram retiradas, com seringas de 1mL e através de furos previamente feitos, 5 amostras da solução do solo, a cada 5 cm de profundidade. Estas amostras foram analisadas para determinação da concentração de uréia, e os resultados são apresentados na figura 5. A distribuição teórica nesta figura foi obtida através da equação (52), considerando-se constante o tempo e variando-se a profundidade. Nota-se que existe uma boa concordância entre os valores experimentais e a distribuição teórica obtida com um fator de transformação $K = 0,002 \text{ min.}^{-1}$, que embora diferente do fator utilizado para o ajuste da curva de passagem do pulso de uréia - ^{15}N ($K = 0,003 \text{ min.}^{-1}$ - figura 4), acarretaria uma diferença de somente 3,5% na recuperação de uréia no efluente. Esta diferença está muito provavelmente dentro do erro experimental da própria determinação quantitativa da uréia.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das análises de NH_4^+ no efluente da coluna 3. Foram analisadas somente as amostras finais do experimento, onde os dados indicam uma recuperação de 1,67 mg de $\text{N-}^{15}\text{N}$, equivalente a 4,2% do total aplicado. Os dados também indicam que amostras anteriores à amostra 211 continham $\text{NH}_4^+ - ^{15}\text{N}$, não tendo sido, no entanto, analisadas.

Nas Tabelas 8 e 9 encontram-se os resultados de NH_4^+ trocável e N-orgânico do solo da coluna 3. Observa-se que as camadas inferiores apresentam maior enriquecimento em ^{15}N para NH_4^+ trocável, o que está em concordância com os resultados da Tabela 7, onde a última amostragem tem um enriquecimento em ^{15}N bastante semelhante ao enriquecimento da camada 27-30 cm do solo (Tabela 8). Na Tabela 9 observa-se que muito pou

Figura 5 - Distribuições experimental e teórica de uréia ao longo da coluna 3. Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

Tabela 7 - Recuperação de NH_4^+ - ^{15}N no efluente da coluna 3.

Solo: Podzólico Vermelho-Amarelo.

AM	Volume (mℓ)	C(ppm)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
211 a 218	85	16 ± 4	3,932	35,4	0,48
219 a 226	85		2,740	23,5	0,32
227 a 236	106		2,186	18,0	0,30
237 a 246	106		2,398	20,2	0,34
247 a 252	64		2,609	22,2	0,23
				Total =	1,67

NPU = nitrogênio proveniente da uréia

$$\% \text{NPU} = \frac{\text{A\%}^{15}\text{N excesso amostra}}{\text{A\%}^{15}\text{N excesso uréia}} \times 100$$

Tabela 8 - Distribuição e recuperação de NH_4^+ - ^{15}N trocável no solo da coluna 3. Solo Podzólico Vermelho-Amarelo.

Camada (cm)	NH_4^+ Total (mg)	A% ^{15}N	%NPU	mg NPU
0 a 3	1,3	0,447	0,8	0,01
3 a 6	2,1	0,414	0,5	0,01
6 a 9	1,4	0,440	0,7	0,01
9 a 12	0,9	0,499	1,3	0,01
12 a 15	0,9	0,667	3,0	0,03
15 a 18	1,0	0,918	5,5	0,06
18 a 21	1,5	1,154	7,9	0,12
21 a 24	1,5	1,441	10,7	0,16
24 a 27	1,3	2,197	18,2	0,24
27 a 30	1,3	2,473	20,9	0,27
Total =				0,92

co $N-^{15}N$ permanece no solo numa forma não trocável. O total de nitrogênio marcado que restou no solo após o experimento é dado pela soma dos totais das Tabelas 8 e 9, ou seja, 1,17 mg, equivalente a 2,9% do total a-plicado.

Tabela 9 - Distribuição e recuperação de ^{15}N - orgânico no solo da coluna 3. Digestão de Kjeldhal após extração com KCl 2N.

Camada (cm)	N total (ppm)	MASSA(g)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
0 a 3	737 ± 130	103	0,374	0,06	0,04
3 a 6			0,368	-	-
6 a 9			0,372	0,04	0,03
9 a 12			0,372	0,04	0,03
12 a 15			0,371	0,03	0,02
15 a 18			0,372	0,04	0,03
18 a 21			0,370	0,02	0,02
21 a 24			0,372	0,04	0,03
24 a 27			0,372	0,04	0,03
27 a 30			0,371	0,03	0,02
Total =					0,25

Na figura 6 são apresentados os pontos experimentais e as curvas de passagem teóricas, tanto para alimentação contínua, como para o pulso de uréia - ^{15}N da coluna 4. O início da aplicação, e o tempo de duração do pulso de uréia marcada é indicado na figura pelas duas setas verticais na curva de alimentação contínua. Nesta coluna também não foi utilizado cloreto para obtenção da dispersão. Cálculo semelhante ao efetuado para a coluna 3 (equação 70) resultaria num fator de retenção $R = 1,12$,

Figura 6 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para alimentação contínua e pulso de uréia na coluna 4. Solo: Latossolo Amarelo.

sendo, então, $D = 0,29 \text{ cm}^2\text{min}^{-1}$. Note-se a diferença entre os fatores de transformação utilizados para obtenção das curvas de alimentação contínua e pulso, porém é também evidente uma queda na concentração do efluente logo após a infiltração do pulso de uréia marcada, o que explicaria esta diferença. Na figura 7 estão apresentados os pontos experimentais de 4 amostras colhidas a cada 5 cm no perfil da coluna no tempo de 1442 min. A curva sólida representa a distribuição teórica para um fator de transformação $K = 0,0009 \text{ min}^{-1}$, e observa-se que existe uma boa concordância entre os pontos experimentais e teóricos, confirmando desta maneira a utilização deste mesmo fator no ajuste da curva de passagem para o pulso de uréia marcada. A recuperação de uréia - ^{15}N calculada pela área da curva teórica de melhor ajuste resultou em 34,3 mg, equivalente a 85,8% do total aplicado.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos na análise de NH_4^+ - N no efluente da coluna 4. Foram recuperadas 4,47 mg da uréia marcada na forma NH_4^+ - N no efluente da coluna, o que equivale a 11,2% do total aplicado. Nas Tabelas 11 e 12 são mostrados os resultados para NH_4^+ -N trocável e N-orgânico do solo, respectivamente, para esta mesma coluna. Note-se que muito pouco nitrogênio proveniente da uréia marcada da permaneceu na coluna ao término do experimento. O total de nitrogênio proveniente da uréia marcada que permaneceu no solo no final do experimento soma 0,286 mg, equivalente a 0,7% do total aplicado.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados obtidos para recuperação de uréia no efluente da coluna 5. A recuperação de uréia calculada com base na concentração e volume de cada amostra resultou em 6,91

Figura 7 - Distribuições experimental e teórica de uréia ao longo da coluna 4. Solo: Latossolo Amarelo.

Tabela 10 - Recuperação de NH_4^+ - ^{15}N no efluente da coluna

4. Solo: Latossolo Amarelo.

Amostra	Volume (mℓ)	C(ppm)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
106 a 110	76,5	17,5 ± 3	0,442	0,7	0,01
111 a 114	61,0		0,667	3,0	0,03
115 a 118	61,0		1,232	8,6	0,09
120 a 128	153,0		2,840	24,5	0,66
129 a 136	122,5		4,120	37,3	0,80
137 a 144	122,5		3,398	30,1	0,64
145 a 152	122,5		2,334	19,5	0,42
153 a 173	306,0		2,032	16,5	0,88
174 a 180	122,5		1,838	14,6	0,31
181 a 188	122,5		1,516	11,4	0,24
189 a 196	122,5		1,21	8,4	0,18
197 a 202	92		0,947	5,8	0,09
203 a 208	92		0,755	3,8	0,06
209 a 214	92		0,607	2,4	0,04
215 a 221	92		0,508	1,4	0,02
Total = 4,47 mg					

Tabela 11 - Distribuição e recuperação de NH_4^+ - ^{15}N trocável para o solo da coluna 4. Solo: Latossolo Amarelo.

Camada (cm)	$\text{NH}_4^+\text{-N(mg)}$	A% ^{15}N	%NPU	mg NPU
0 a 3	1,36	0,378	0,08	0,001
3 a 6	1,19	0,375	0,07	0,001
6 a 9	1,41	0,373	0,05	0,001
9 a 12	1,87	0,374	0,06	0,001
12 a 15	1,37	0,373	0,05	0,001
15 a 18	1,87	0,380	0,12	0,002
18 a 21	1,47	0,382	0,14	0,002
21 a 24	1,60	0,385	0,17	0,003
24 a 27	1,97	0,395	0,27	0,005
27 a 30	2,13	0,458	0,89	0,019
Total = 0,036 mg				

mg, equivalente a 34,6% do total aplicado.

Tabela 12 - Distribuição e recuperação de ^{15}N -orgânico no solo da coluna 4. Digestão de Kjeldhal após extração com KCl 2N. Solo: Latossolo Amarelo

Camada (cm)	N total (ppm)	MASSA(g)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
0 a 3	767 ± 140	92	0,372	0,04	0,03
3 a 6			0,370	0,02	0,01
6 a 9			0,373	0,05	0,04
9 a 12			0,370	0,02	0,01
12 a 15			0,372	0,04	0,03
15 a 18			0,372	0,04	0,03
18 a 21			0,372	0,04	0,03
21 a 24			0,371	0,03	0,02
24 a 27			0,371	0,03	0,02
27 a 30			0,371	0,03	0,02
Total					= 0,25 mg

Na figura 8 são apresentados os pontos experimentais e as curvas de passagem teóricas para uréia na coluna 5. Note-se que, para obtenção da curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais, foi necessária uma alteração bastante grande no tempo de infiltração do pulso, que experimentalmente foi de 60 h (Tabela 2), o que leva à conclusão de que o modelo matemático proposto é falho para descrever o deslocamento miscível de uréia neste solo. O fato de se conseguir um ajuste razoavelmente bom entre os pontos experimentais e a curva teórica para valores de $v = 0,216 \text{ cm h}^{-1}$, $D = 0,07 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, $t_1 = 42 \text{ h}$ e $K = 0,003 \text{ h}^{-1}$, somente indica que é possível o ajuste de 4 parâmetros para obtenção de uma melhor curva, porém são somente valores aproximados dos parâmetros reais deste solo. É

Tabela 13 - Recuperação de uréia no efluente
da coluna 5. Solo: de várzea.

Tempo(h)	C (ppm)	C/Co	µg uréia (volume x C)
113	5,7	0,057	37,6
115	6,0	0,060	39,6
117	8,1	0,081	53,5
119	10,4	0,104	68,6
121	12,5	0,125	82,5
123	10,1	0,101	66,7
125	17,1	0,171	112,9
127	19,9	0,199	131,3
129	22,8	0,228	150,5
131	26,0	0,260	171,6
133	26,0	0,260	171,6
135	29,3	0,293	193,4
139	30,9	0,309	407,9
143,25	36,6	0,366	513,3
145,25	38,3	0,383	252,8
147,25	41,7	0,417	275,2
149,25	43,5	0,435	287,1
151,25	47,6	0,475	313,5
153,25	41,7	0,417	275,2
155,25	45,5	0,455	300,3
157,25	50,4	0,504	332,6
159,25	48,6	0,486	320,8
161,25	50,4	0,504	332,6
163,25	47,4	0,474	312,8
165,25	45,6	0,456	301,0
167,25	43,8	0,438	289,1
169,25	43,5	0,435	287,1
171,25	38,8	0,388	256,1
175,25	23,9	0,239	315,5
179,25	19,5	0,195	257,4

Total = 6910,1 ≈ 6,91 mg

recup. = 34,6%

Co = 100 ppm

Vazão = 3,3mℓ/h

Pulso de 100mℓ

t = 0 no início da infiltração do pulso.

Figura 8 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para pulso de uréia na coluna 5. Solo de várzea.

bem provável que o fator de transformação, ou seja a atividade da urease esteja variando com o tempo.

De qualquer maneira, a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais pode ser utilizada para calcular a recuperação da uréia no efluente, desde que seja utilizado para termo de comparação o valor real de tempo de pulso; calculada desta maneira, a recuperação de uréia no efluente desta coluna resultou em 34,5%, valor praticamente igual ao dado na tabela 13.

Os resultados das análises de N total e ^{15}N nas amostras do solo da coluna 5, ao término deste experimento, são mostrados na Tabela 14. Nesta coluna não foi feita extração das amostras com KCl 2N, analisando-as como um todo. A observação conjunta da distribuição de ^{15}N no perfil da coluna e curva de passagem experimental da figura 8 indica que o aumento da concentração de ^{15}N nas camadas inferiores é devido à uréia que ainda não deixou a coluna, sendo, portanto, a marcação das camadas superiores devido ao $\text{NH}_4^+ - ^{15}\text{N}$ retido no solo. Foram recuperados no solo da coluna 5, após o término do experimento, 14,47 mg de N, equivalente a 72,3% do total aplicado. Análises de NH_4^+ no efluente desta coluna revelaram que quantidades desprezíveis de amônio deixaram a coluna.

Na coluna 6 foram admitidos dois pulsos de uréia marcada. Problemas com o coletor automático de frações durante a passagem do 1º pulso não permitiram sua análise. Será considerado, no entanto, para balanço de N, a admissão de 40 mg de N - ^{15}N , que corresponde ao total dos dois pulsos. O intervalo de tempo entre o início de infiltração do 1º

pulso e o início de infiltração do 2º pulso foi de 10 dias ou 240 horas, a proximadamente.

Tabela 14 - Distribuição e recuperação de ^{15}N no solo da coluna 5. Solo de várzea.

Camada (cm)	N total (ppm)	MASSA(g)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
0 a 3	860 ± 130	94,5	0,545	1,76	1,43
3 a 6			0,479	1,10	0,89
6 a 9			0,494	1,25	1,01
9 a 12			0,733	3,62	2,94
12 a 15			0,589	2,19	1,78
15 a 18			0,505	1,36	1,10
18 a 21			0,475	1,06	0,86
21 a 24			0,493	1,24	1,01
24 a 27			0,558	1,89	1,53
27 a 30			0,606	2,36	1,92
Total =					14,47 mg

Os resultados das análises de uréia no efluente da coluna 6, após a aplicação do 2º pulso, são mostrados na Tabela 15. A recuperação calculada pelo volume e concentração de cada amostra foi de 1,62 mg, o que equivale a 8,1% do 2º pulso, ou 4,05% do total (2 pulsos) aplicado nesta coluna. Na figura 9 são mostrados os pontos experimentais e as curvas de passagem teóricas para esta mesma coluna.

As diferentes curvas são apresentadas para efeito comparativo. Note-se que neste coluna o problema é idêntico ao da coluna 5: é necessária uma grande alteração no tempo de pulso t_1 , principalmente, pa-

Tabela 15 - Recuperação de uréia no efluente
da coluna 6. Solo de várzea.

Tempo (h)	C (ppm)	C/Co	µg uréia (vol.xC)
86,49	1,2	0,012	9,7
88,35	1,4	0,014	11,3
90,21	1,7	0,017	13,7
92,07	3,2	0,032	25,8
93,93	4,5	0,045	36,2
95,79	4,4	0,044	35,4
97,65	6	0,060	48,3
99,51	6	0,060	48,3
101,37	10,2	0,102	82,1
103,23	10,8	0,108	86,9
105,09	10,8	0,108	86,9
106,95	10,8	0,108	86,9
108,81	10,8	0,108	86,9
110,67	12	0,12	96,6
112,53	16,6	0,166	133,6
114,39	13	0,133	104,6
116,25	11,9	0,119	95,8
118,11	11,9	0,119	95,8
119,97	10,7	0,107	86,1
121,83	10,1	0,101	81,3
123,69	10,8	0,108	86,9
125,55	9,6	0,096	77,3
127,41	6,3	0,063	50,7
129,27	2,9	0,029	23,3
131,13	2,4	0,024	19,3
132,99	1,8	0,018	14,5

Total = 1624,5 $\approx$ 1,62 mg

Recup. = 8,1% do 2º pulso

= 4,05% do total

Co = 100 ppm

Vazão = 4mℓ/min

Pulso de 200mℓ

t = 0 no início da infiltração do pulso

Figura 9 - Pontos experimentais e curvas de passagem teóricas para o 2º pulso de uréia na coluna 6. Solo de várzea.

ra que se obtenha a curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais; duas delas produzem resultados satisfatórios com valores diferentes de t_1 e K . Isto vem reforçar a hipótese de que estes parâmetros não refletem as características reais do solo, sendo somente valores aproximados. O cálculo da quantidade de uréia recuperada no efluente pela área da curva de melhor ajuste, feita de maneira idêntica à coluna 5, resultou em 1,56 mg, bastante semelhante ao resultado apresentado na Tabela 15. Pelas características dos pontos experimentais da figura 9, e admitindo-se que o 1º pulso se comportou de maneira idêntica, pode-se assegurar que o intervalo de tempo entre os dois pulsos foi suficiente para que não restasse uréia do 1º pulso na coluna, ou seja, o que não foi transformado do 1º pulso deve ter deixado a coluna completamente quando se iniciou o 2º pulso. Infelizmente as amostras relativas ao efluente do 1º pulso foram perdidas. Porém, lembrando-se que o solo desta coluna é o mesmo que o da coluna 5, pode-se supor, para efeito comparativo, um comportamento semelhante para o 1º pulso da coluna 6. Tendo isto em mente, note-se então que a recuperação de uréia no efluente do 2º pulso seria bem menor que no 1º, reforçando-se a hipótese já formulada de que neste solo existe variação temporal na atividade da urease.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados das análises de N total e recuperação de ^{15}N do solo da coluna 6 ao término do experimento, e na Tabela 17 estão os resultados das análises de NH_4^+ - N no efluente desta coluna. Não foram feitas análises isotópicas para o NH_4^+ - N.

A quantidade de nitrogênio recuperada no solo ao final do experimento foi de 24,32 mg ou 60,8% do total aplicado (2 pulsos). Estes

dados indicam que parte do 1º pulso aplicado se encontra retido no solo ao final do experimento, provavelmente na forma de NH_4^+ .

O total recuperado no efluente, na forma de $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, e calculado pelo volume e concentração das amostras, foi de 8,24 mg, ou 20,6% do total aplicado (2 pulsos). Admitindo-se que todo o $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ no efluente seja proveniente somente da uréia aplicada, teríamos então uma recuperação geral de 34,18 mg ou 85,45% do total aplicado. A diferença, ou seja, 5,82 mg, é a quantidade que deixou a coluna na forma de uréia, resultante da aplicação do 1º pulso. Note-se que este número é bastante semelhante ao obtido para a coluna 5 (Tabela 13).

Tabela 16 - Distribuição e recuperação de ^{15}N no solo da conuna 6.
Solo de várzea.

Camada (cm)	N total (ppm)	MASSA(g)	A% ^{15}N	%NPU	mg NPU
0 a 3			0,768	3,97	2,60
3 a 6			0,946	5,74	3,77
6 a 9			0,907	5,35	3,51
9 a 12			0,962	5,90	3,87
12 a 15	677 ± 170	97	0,951	5,79	3,80
15 a 18			0,788	4,17	2,73
18 a 21			0,641	2,71	1,78
21 a 24			0,547	1,78	1,17
24 a 27			0,520	1,51	0,99
27 a 30			0,384	0,16	0,10
Total = 24,32					

Na coluna 7, montada com o mesmo solo que as colunas 5 e 6, foi admitido uréia em regime de alimentação contínua, com um pulso inter-

Tabela 17 - Recuperação de NH_4^+ no efluente da
coluna 6. Solo de várzea.

Tempo	C	$\mu\text{g NH}_4^+$
92,07	13,4	107,9
93,93	15,0	120,7
95,79	16,6	133,6
97,65	17,4	140,1
99,51	18,2	146,5
101,37	20,7	166,6
103,23	23,3	187,6
105,09	24,5	197,2
106,95	25,7	206,9
108,81	26,1	210,1
110,67	26,5	213,3
112,53	27,9	224,6
114,39	29,2	235,1
116,25	30,8	247,9
118,11	32,4	260,8
119,97	32,2	259,2
121,83	34,4	276,9
123,69	36,8	296,2
125,55	34,6	278,5
127,41	32,4	260,8
129,27	28,5	229,4
131,13	24,5	197,2
132,99	24,7	198,8
134,85	24,9	200,4
136,71	21,2	170,7
138,57	17,5	140,9
140,43	17,2	138,5
142,29	17,0	136,8
144,15	16,0	128,8
146,01	15,0	120,8
147,87	15,4	124,0
149,73	14,0	112,7
151,59	13,9	111,9
153,45	15,4	124,0
155,31	15,4	124,0
157,17	15,4	124,0
159,03	14,8	119,1
160,89	14,2	114,3
162,75	11,9	95,8
164,61	9,5	76,5
166,47	9,3	74,9
168,33	9,1	73,2
170,19	9,3	74,9
172,05	9,5	76,5
173,91	10,3	82,9
175,77	11,1	89,3
177,63	10,5	84,5
179,49	9,9	79,7
181,35	9,7	78,1
183,21	9,5	76,5
185,07	9,9	79,7
186,93	10,3	82,9
188,79	10,1	81,3
190,65	9,9	79,7
192,51	10,1	81,3
194,37	10,3	82,9

Total = 8237,6 μg

= 8,24 mg

mediário de uréia - ^{15}N . Na figura 10 são apresentados os pontos experimentais e a curva de passagem teórica. A introdução e tempo de duração do pulso de uréia - ^{15}N é indicada na figura pelas duas setas verticais na curva de alimentação contínua. Pela análise dos dados fica evidente a existência de variação temporal da atividade da urease neste solo. Portanto, o modelo matemático aqui proposto é falho em descrever o deslocamento miscível de uréia neste solo. Seria conveniente a utilização do íon cloreto para se determinar a velocidade e dispersão reais neste solo. O valor do fator de transformação $K = 0,003 \text{ h}^{-1}$ utilizado na obtenção da curva de passagem teórica da figura 10 dão uma idéia da condição inicial da atividade da urease. No tempo de 733 horas, ou aproximadamente 30 dias, foram coletadas duas amostras a cada 5 cm no perfil da coluna, e as mesmas foram analisadas para determinação da concentração de uréia. Os resultados são apresentados na figura 11, onde a curva sólida representa a distribuição teórica obtida utilizando-se os mesmos valores de v e D da figura 10. Foi no entanto, utilizado um fator de transformação $K = 0,042 \text{ h}^{-1}$, que é 14 vezes maior que o utilizado na obtenção da curva da figura 10. Praticamente 90% da uréia é transformada nos primeiros 10 cm da coluna.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados obtidos na análise de NH_4^+ - trocável e NH_4^+ - ^{15}N no solo, ao final do experimento, e na figura 12 se encontra a representação gráfica destes dados. Observa-se que a maior parte do NH_4^+ - N se encontra acumulado nos primeiros 15 cm da coluna, o mesmo acontecendo para o NH_4^+ - ^{15}N , indicando que a maior atividade da urease se localiza realmente nos primeiros 10 cm de solo. O to-

Figura 10 - Pontos experimentais e curva de passagem teórica para alimentação contínua de uréia na coluna 7. Solo de várzea.

Figura 11 - Distribuições experimental e teórica de uréia ao longo da coluna 7. Solo de várzea.

Figura 12 - Distribuição de NH_4^+ - N e $\text{NH}_4^+ - ^{15}\text{N}$ em função da profundidade para a coluna 7. Solo de várzea.

Tabela 18 - Distribuição e recuperação de NH_4^+ - ^{15}N (extração com KCl 2N) no solo da coluna 7. Solo de várzea.

Camada (cm)	NH_4^+ (mg)	A% ^{15}N	%NPU	mg NPU
0 a 3	35,36	0,628	2,58	0,92
3 a 6	53,55	1,751	13,76	7,35
6 a 9	55,30	2,445	20,63	11,41
9 a 12	48,0	1,698	13,21	7,30
12 a 15	32,0	1,050	6,77	2,71
15 a 18	19,50	0,739	3,68	0,72
18 a 21	13,89	0,591	2,21	0,31
21 a 24	10,91	0,597	2,27	0,25
24 a 27	8,30	0,688	3,18	0,26
27 a 30	10,44	0,675	3,05	0,32
Total =				31,55 mg

Tabela 19 - Distribuição e recuperação de N orgânico e ^{15}N - orgânico no solo da coluna 7. Digestão de Kjeldhal a pós extração com KCl 2N. Solo de várzea.

Camada (cm)	N total (ppm)	MASSA(g)	A% ¹⁵ N	%NPU	mg NPU
0 a 3	576 ± 87	95	0,419	0,51	0,28
3 a 6			0,445	0,76	0,42
6 a 9			0,457	0,88	0,48
9 a 12			0,419	0,51	0,28
12 a 15			0,398	0,31	0,17
15 a 18			0,382	0,14	0,08
18 a 21			0,372	0,04	0,02
21 a 24			0,372	0,04	0,02
24 a 27			0,374	0,06	0,03
27 a 30			0,373	0,05	0,03
				Total =	1,81 mg

tal de nitrogênio marcado recuperado foi de 31,55 mg, equivalente a 78,9% do total aplicado. A distribuição de NH_4^+ - trocável ao longo da coluna é bastante semelhante ao que foi encontrado por WAGENET et alii (1977).

Na Tabela 19 são apresentados os resultados da análise de N orgânico e ^{15}N - orgânico do solo ao final do experimento. É pequena a quantidade que permanece em forma não trocável no solo, e está em sua maior parte também concentrada nos 15 cm iniciais da coluna. É provável que tal nitrogênio esteja retido na forma orgânica, compondo a biomassa do solo. O total recuperado desta maneira foi de 1,81 mg, equivalente a 4,5% do total aplicado.

Somente 0,47 mg, ou seja, 1,2% do total aplicado, foi recuperado como NH_4^+ - ^{15}N no efluente desta coluna, conforme pode ser visto na Tabela 20.

Na Tabela 21 é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos com as 7 colunas. Os dados de velocidade e dispersão para as quatro primeiras colunas são semelhantes aos que foram obtidos por NASCIMENTO F^o (1978) e os das três últimas colunas são semelhantes aos obtidos por WAGENET et alii (1977). Com exceção da coluna 3, os dados seguem a tendência de aumento da difusão com o aumento da velocidade (NASCIMENTO F^o, 1978; BIGGAR e NIELSEN 1976a).

Pode ser observado na Tabela 2 a extrema semelhança nas características físicas das colunas 1 e 2, porém os dados da Tabela 21 revelam uma grande diferença nas características de transporte de uréia nestas colunas especialmente com relação à velocidade da solução do solo. A

única explicação possível para esta diferença está no fato de terem sido utilizadas soluções deslocadoras diferentes para as duas colunas: água destilada para a coluna 1 e CaSO_4 0,01N para a coluna 2. Note-se, pela Tabela 1, que este solo é bastante pobre em Ca^{2+} no complexo de troca, sendo este último provavelmente dominado pelos íons H^+ . A utilização de uma solução deslocadora de CaSO_4 seguramente irá alterar as condições do complexo de troca, acarretando então diferença nas características de transporte. Reforça esta hipótese o fato de não ter havido diferenças tão marcantes entre as colunas 2 e 3. A comprovação definitiva desta hipótese

Tabela 20 - Recuperação de NH_4^+ - ^{15}N no efluente da coluna 7.
Solo de várzea.

Amostra	C(ppm)	Volume (mℓ)	A% ^{15}N	%NPU	mg NPU
207 a 226		170,0	0,369	-	-
227 a 254		238,0	0,695	3,20	0,13
255 a 266		102,0	1,131	7,58	0,13
267 a 278	16,6±2,5	102,0	0,832	4,61	0,08
279 a 286		75,0	0,695	3,25	0,04
287 a 296		85,0	0,667	2,97	0,04
297 a 308		102,0	0,690	3,20	0,05
Total =					0,47 mg

necessita, no entanto, de maiores esforços neste sentido, no futuro.

Outro ponto a que se deve chamar a atenção é com relação aos fatores de transformação. O fato de se encontrar o mesmo valor para

Tabela 21 - Resumo dos principais resultados dos diferentes experimentos.

Coluna	Solo	v	D	R	K	Uréia-N efluente (%) teórico	NH ₄ ⁺ -N efluente %	NH ₄ ⁺ trocável %	N Solo	Total
1	A	1,73cm/min	0,88cm ² /min	1,32	0,006/min	87,4	-	-	-	
2	A	0,985cm/min	0,535cm ² /min	1,20	0,006/min	81,2	-	-	-	
3	A	0,768cm/min	0,814 ^a cm ² /min	1,13 ^a	0,003/min	87,7	4,2	2,3	0,6	94,8
4	B	0,198cm/min	0,291cm ² /min	1,12 ^a	0,0009/min	85,8	11,2	0,1	0,6	97,7
5	C	0,216cm/h	0,07cm ² /h	-	0,003/h	34,5	-	-	72,30 ^c	106,8
6	C	0,267cm/h	0,078cm ² /h	-	0,01/h	3,9 + 17,2 ^b	20,6	-	60,80 ^c	102,5
7	C	0,27cm/h	0,096cm ² /h	-	0,003-0,042/h	-	1,2	78,9	4,5	84,6

a - valores calculados

b - Calculado com a quantidade de uréia no efluente da coluna 5

c - Incluem NH₄⁺ - trocável.

o fator de transformação em duas colunas não significa necessariamente que a quantidade transformada seja a mesma. Deve ser lembrado que a transformação neste caso, estando ligada a um processo dinâmico de transporte, estará também ligada à velocidade deste processo. Veja-se, por exemplo, as colunas 1 e 2, onde o fator de transformação tem o mesmo valor, porém a quantidade de uréia transformada é maior na coluna 2, que tem menor velocidade. Note-se, também, que para a coluna 3 o fator de transformação é bem menor que o da coluna 1, muito embora as quantidades de uréia transformada sejam praticamente idênticas; a velocidade na coluna 3, porém, tam**ém** é bem menor que a da coluna 1. Este mesmo fato se repete para a coluna 4.

WAGENET et alii (1977) utilizam-se do mesmo fator de transformação ao descrever o deslocamento miscível de uréia em diferentes colunas do mesmo solo; porém, em pelo menos duas das colunas utilizadas para a determinação do fator, é evidente que naquela em que a velocidade do fluxo era menor a quantidade de uréia transformada foi maior. Isto talvez justifique o ajuste imperfeito de algumas de suas curvas de passagem.

Para os solos Podzólicos Vermelho-Amarelo (A) e Latossolo Amarelo (B) o modelo matemático utilizado ajusta-se perfeitamente aos dados experimentais, porém o mesmo não pode ser dito com relação ao solo de várzea (C), onde foram necessárias alterações grosseiras, principalmente no tempo de pulso, para que se obtivesse uma curva de passagem teórica razoavelmente ajustada aos dados experimentais. Os valores de v e D obtidos para as colunas deste solo são somente aproximações dos valores reais. Como já foi dito anteriormente, a utilização do íon Cl^- seria o ca-

minho ideal para a determinação dos valores reais de v e D , neste caso.

A principal razão pela qual o modelo matemático não se ajusta aos pontos experimentais para o solo de várzea reside no fato de que a atividade da urease varia com o tempo. ARDAKANI et alii (1975) também observaram a existência de variação temporal da atividade da urease trabalhando com um solo areno-barrento. Apresentam valores que variaram de $0,07 \text{ h}^{-1}$ após 4 dias de alimentação contínua de uréia; no 30º dia toda a uréia era transformada nos primeiros 10 cm da coluna. O mesmo acontece no caso deste trabalho, conforme pode ser visto na figura 11.

A atividade da urease em solos pode ser atribuída à urease do humus (BURNS et alii, 1972) e ao crescimento de bactérias ureolíticas (PAULSON e KURTZ, 1969). No caso de um solo de várzea é de se esperar uma maior atividade da urease, pois sua matéria orgânica encontra-se provavelmente em estado adiantado de humificação. Porém é mais provável que o aumento da atividade com o tempo seja devido ao crescimento bacteriano, e os dados da Tabela 19 indicam este fato.

Os valores de R na Tabela 21, e a não concordância temporal entre as curvas de passagem de Cl^- e uréia nas figuras 2 e 3 indicam que a retenção de uréia nos solos Podzólico Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo, é bastante pequena. Os valores de R variaram de 1,12 a 1,32, e são bastante semelhantes ao valor de 1,31 encontrado por WAGENET et alii (1977) para um solo argilo-barrento da Califórnia. De qualquer maneira os valores encontrados são bastante pequenos quando comparados com valores de R igual a 12,9 para NH_4^+ (WAGENET et alii, 1977).

5. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados apresentados pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. O modelo matemático utilizado ajusta-se perfeitamente aos dados experimentais para os solos Podzólico Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo.
2. O modelo matemático é falho em descrever o deslocamento miscível da uréia no solo de várzea. A principal razão para isto reside no aumento da atividade da urease com o tempo, neste solo.
3. É sempre importante que se utilize, pelo menos uma vez, o íon Cl^- para a determinação da dispersão em um solo, principalmente em solos com características semelhantes ao solo de várzea. É também, igualmente importante, que se tenha idéia da dinâmica da população microbiana do solo. Trabalhos futuros deverão levar isto em consideração.

4. A retenção de uréia nos solos Podzólico Vermelho-Amarelo foi bastante pequena e os valores encontrados se compararam àqueles existentes na literatura. A fraca retenção da uréia nestes casos, não é suficiente para impedir sua pronta lixiviação no solo saturado.

5. É preciso que se tenha um cuidado especial na interpretação dos fatores de transformação. Sendo a transformação, neste caso, parte de um processo dinâmico, ela está intimamente ligada à velocidade deste. Assim, solos para os quais se obtiveram fatores de transformação iguais, não tiveram necessariamente a mesma quantidade de uréia transformada; ela dependeu da velocidade do deslocamento.

6. Para os casos em que foi utilizada uréia marcada a recuperação variou de 85 a 107%. Para os solos Podzólico Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo, a maior parte (81-87%) da uréia aplicada foi recuperada no efluente da coluna na forma de uréia. Para o solo de várzea a maior parte (60-78%) foi recuperada no solo, após o experimento, na forma de NH_4^+ - trocável.

BIBLIOGRAFIA

- ARDAKANI, M.S.; M.G. VOLZ e A.D. McLAREN, 1975. Consecutive steady state reactions of urea, ammonium and nitrite nitrogen in soil. Can. J. Soil Sci. 55:83-91.
- BERAN, M.J., 1955. Dispersion of soluble matter in slowly moving fluids. Tese de PhD (não publicada). Harvard Univ. Cambridge, Mass, USA.
- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1962. Miscible displacement. II. Behavior of tracers. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison 26:125-128.
- BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1964. Chloride-36 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. EDMISTER (eds). Irrigation of Agricultural Lands. Madison, ASA, 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 12:78-74.

BIGGAR, J.W. e D.R. NIELSEN, 1976b. Mechanism of chemical movement in soils. Israel, Relatório apresentado na reunião da International Soil Science Society 29p. (mimeografado).

BOAST, C.W., 1973. Modeling the movement of chemicals in soils by water. Soil Sci. Baltimore 115:224-230.

BREMNER, J.M., 1965a. Inorganic forms of nitrogen. In: C.A. BLACK, D.D. EVANS, J.L. WHITE, L.E. ENSMINGER e F.E. CLARK (eds) Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy no. 9, Cap. 84, p. 1179-1237.

BREMNER, J.M., 1965b. Total nitrogen. In: C.A. BLAC, O.O. EVANS, J.L. WHITE, L.E. ENSMINGER e F.E. CLARCK (eds) Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy no. 9, Cap. 83, p. 1149-1178.

BREMNER, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beads of finite lenghts. Numerical values Chem. Engng Sci. Londres 17: 229-243.

BROWN, B.D. e O.E. ROLSTON, 1980. Transport and transformation of methyl bromide in soils. Soil Sci. 130:68-78.

- BURNS, R.G., A.H. PUKITE e A.D. McLAREN, 1972. Concerning the colation and persistence of soil urease. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36:308-311.
- CAMARGO, O.A.; J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1979. Efeito do cálcio ou do potássio na adsorção e movimento do fósforo em um alfisol. Rev. bras. Ci. Solo Campinas 3:8-13.
- CASSEL, D.K., 1971. Water and solute movement in svea loam for two water management regimes. Soil 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 GENUTCHEN e WIERENGA, 1975. Prediction of anion movement in disturbed and undisturbed soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison 39:1015-1019.
- CASTRO, C.L. e D.E. ROLSTON, 1977. Organic phosphate transport and hidrolisis in soil: theoretical and experimental evaluation. Soil Sci. Soc. Amer. J. Madison 41:1085-1092.
- CHO, C.M., 1971. Convective transport of ammonium with nitrification in soils. Can J. Soil Sci. Ottawa 51:339-350.

COATS, K.H. e B.D. SMITH, 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. Soc. Pet. Eng. J. 4:73-84.

COREY, J.C.; D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1963. Miscible displacement in saturated and unsaturated sandstone. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison 31:497-503.

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.

DANCKWERTS, P.V., 1953. Continuous flow systems: distribution of residence times. Chem. Eng. Sci. 2:1-13.

DAVIDSON, J.M.; J.M. MANSELL e D.R. BAKER, 1972. Herbicide distributions within a soil profile and their dependence upon adsorption. 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 Sump., U.S.E.P.A. and U. of Arizona 7p.

DAY, P.R. e W.M. FORSYTHE, 1957. Hidrodinamic dispersion of solutes in the soil moisture stream. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison 21:477-480.

- DOUGLAS, L.A. e J.M. BREMNER, 1970. Colorimetric determination of microgram quantities of urea. Anal. Letters 3:79-87.
- FRISSEL, M.J. e P. POELSTRA, 1967. Chromatographic transport through soils. I. Theoretical evaluations. Plant & Soil Haia 26:285-302.
- HASHIMOTO, I.; K.B. DESHPANDE e H.C. THOMAS, 1964. Peclet numbers and retardation factors for ions exchange columns. Ind. Engng. Chem. (Fundamentals). Washington 3:213-218.
- HOFFMAN, D.L. e D.E. ROLSTON, 1980. Transport of organic phosphate in soil as affected by soil type. Soil Sci. Soc. Amer. J. Madison 44: 46-52.
- 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.
- KIRKHAM, D. e W.L. POWERS, 1972. Miscible displacement. In: Advanced Soil Physics New York. John Wiley cap. 8, p. 379-427.
- McLAREN, A.D., 1970. Temporal and vectorial reactions of nitrogen in soil: a review. Can. J. Soil Sci. Ottawa 50:97-109.

MISRA, C.; D.R. NIELSEN e J.W. BIGGAR, 1974a. Nitrogen transformations 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 transformations 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 transformations during continuous 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 nitrat and chlorid under field conditions. Soil Sci. Soc. Amer. J. Madison 41: 496-499.

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

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

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

NIELSEN, D.R. e J.W. BIGGAR, 1962b. Some theoretical considerations of miscible displacement. In: Investigation of Energy and Mass Transfer near the Ground Including Influences of the Soil - Plant-Atmosphere System. Cap. XIV p. 165-183.

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.; R.D. JACKSON; R.W. CARY e D.D. EVANS, 1972. Soil water. Madison Soc. of Agronomy, 175p.

PAULSON, K.N. e L.T. KURTZ, 1969. Locus of urease activity in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33:897-901.

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.

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.

ROLSTON, D.E. e R.D. GLAUZ, 1980. A simulation model for transport and transformation of methyl bromide gas in soils. Soil Sci. Soc. Amer. J. (in press).

- 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.
- 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.
- SELIM, H.M.; J.M. DAVIDSON e R.S. MANSELL, 1976c. Evaluation of a two-sete adsorption-desorption model for describing transport in soil. Summer Computer Simulation Conf., 12-14 July, Washington p. 444-448.
- 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.

SIOLE, R.C.; L.T. KARDDOS e M. Th. van GENUTCHEN, 1977. Heavy metals transport model in a sludge-treated soil. J. Environ. Qual. Madison 6:438-443.

STARR, J.L.; F.E. BROADBENT e D.R. NIELSEN, 1974. Nitrogen transformations during continuous leaching. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Madison 38: 283-289.

TAYLOR, G.I., 1953. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. Proc. Roy Soc. London 219A:186-203.

TRIVELIN, P.C.O. ; E. SALATI e E. MATSUI, 1973. Preparo de amostras para análise de ^{15}N por espectrometria de massa. CENA-USP, Piracicaba, BT-002, 41p.

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

VAN GENUTCHEN, M. Th e P.J. WIERENGA, 1977. Mass transfer studies in porous media. II. Experimental evaluation with tritium. Soil Sci. Soc. Amer. J. Madison 41:272-278.

VAN RAIJ, B. e M.A.T. ZULLO, 1977. Métodos de análise de solos. Circular n° 63. Seção de Fertilidade do Solo-IAC, Campinas.

WAGENET, R.J.; J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1976. Analytical solutions of miscible displacement equations describing the sequential microbiological transformations of urea, ammonium and nitrate. Water Science e Engineering Papers 6001. Un. of California, Davis, 53p. (mimiografado).

WAGENET, R.J.; J.W. BIGGAR e D.R. NIELSEN, 1977. Tracing the transformations of urea fertilizer during leaching. Soil Sci. Soc. Amer. J. Madison 41:896-902.

APÊNDICE

Programa utilizado para cálculo das curvas de passagem teóricas utilizando um computador COMMODORE-PET.

O programa foi desenvolvido com base na equação (57), que para simplicidade de processamento pode ser escrita como:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(W \operatorname{erfc} A + W_1 \operatorname{erfc} B - W \operatorname{erfc} C - W_1 \operatorname{erfc} D \right)$$

sendo:

$$W = \exp \frac{x}{2D} (v - \sqrt{v^2 + 4DK})$$

$$W_1 = \exp \frac{x}{2D} (v + \sqrt{v^2 + 4DK})$$

$$A = \operatorname{erfc} \left(\frac{x-t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

$$B = \operatorname{erfc} \left(\frac{x+t \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4Dt}} \right)$$

$$C = \operatorname{erfc} \left(\frac{x-(t-t_1) \sqrt{v^2 + 4DK}}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right)$$

$$D = \operatorname{erfc} \left| \frac{x+(-t_1) \sqrt{v^2+4DK}}{\sqrt{4D(t-t_1)}} \right|$$

As funções de erro complementar foram calculadas de acordo com as equações fornecidas por NASCIMENTO F^o (1978).

Dados os valores de v , D , t_1 , R , K e x o programa calcula valores para concentração relativa em função do tempo de amostragem, comparando-os com os dados experimentais. Os valores para os quais se obtinha a menor soma de quadrado de desvios, são os que melhor descrevem os dados experimentais.

A seguir é apresentada uma listagem do programa com um exemplo de saída de dados. O computador utilizado trabalha com a linguagem BASIC de programação. Nos comandos 20 a 80 se encontram as opções de entrada de dados e definições das condições experimentais. Os comandos 154 a 340 efetuam os cálculos propriamente ditos e os comandos 365 a 485 oferecem possibilidade de mudança de um ou mais parâmetros experimentais. Nos comandos 1010 a 1519 se situam os cálculos da função de erro complementar.

Como escrito, o programa admite a entrada de no máximo, 50 dados experimentais. Todavia este número poderá ser facilmente modificado através do comando 5.

Listagem do Programa utilizado no cálculo de curvas de passagem teóricas.

READY.

```

5 DIM A(50),TB(120),T(50),Y(50)
10 FOR P=1TO100:READ TB(P):NEXT
20 PRINT "QUANTOS DADOS EXPERIMENTAIS?":INPUT Z
21 PRINT
22 PRINT
30 PRINT"ENTRE COM OS DADOS EXPERIMENTAIS"
31 PRINT
40 FOR F=1TOZ:INPUT T(F),Y(F):NEXT
41 C$="SIM"
42 PRINT"O COMPOSTO USADO E TRANSFORMADO NO SOLO?SIM OU NAO":INPUTD$
43 IF C$=D$ GOTO45
44 K=0:GOTO50
45 PRINT"QUAL O FATOR DE TRANSFORMACAO?":INPUTK
50 PRINT"QUAL A DISTANCIA L?":INPUTL
51 E$="NAO"
52 PRINT"O COMPOSTO FOI APLICADO COMO PULSO?SIM OU NAO":INPUTF$
53 IF E$=F$ GOTO61
60 PRINT"DURACAO DO PULSO?":INPUT T1
61 G$="SIM"
62 PRINT"O COMPOSTO E RETIDO PELO SOLO?SIM OU NAO":INPUTH$
63 IF G$=H$ GOTO66
64 R=1
65 GOTO70
66 PRINT"QUAL O FATOR DE RETENCAO?":INPUT R
70 PRINT"QUAL A VELOCIDADE?":INPUT V
80 PRINT"QUAL A DISPERSAO?":INPUT D
90 OPEN10.4
100 CMD10
105 PRINT"FATOR DE RETENCAO   =":R
110 PRINT"DADOS EXPERIMENTAIS=":Z
111 IF E$=F$ THEN PRINT"ALIMENTACAO CONTINUA":GOTO130
120 PRINT"DURACAO DO PULSO   =":T1
130 PRINT"DISTANCIA-AMOSTRAS =":L
140 PRINT"COEF. DISPERSAO    =":D
150 PRINT"VELOC. DO PULSO    =":V
151 PRINT"FATOR DE TRANSFORM. =":K
152 PRINT"
153 PRINT"TEMPO          Y EXPER.          Y CALCUL.          QUAD. DESVI
"
154 SQ=0
155 W=(L/(2*D))*((V-SQR(V^2+(4*D*K)))
156 W1=(L/(2*D))*((V+SQR(V^2+(4*D*K)))
160 FOR M=1TOZ
170 X=(L-T(M)*SQR((V/R)^2+4*(D/R)*(K/R)))/SQR(4*(D/R)*T(M))
180 GOSUB 1010
190 YC=EXP(W)*E
200 X=(L+T(M)*SQR((V/R)^2+4*(D/R)*(K/R)))/SQR(4*(D/R)*T(M))
210 GOSUB 1010
220 W2=W1+LOG(E)
225 E=EXP(W2)
230 YC=YC+E
231 IF E$=F$ GOTO301
240 X=(L-(T(M)-T1)*SQR((V/R)^2+(4*(D/R)*(K/R))))/SQR(4*(D/R)*(T(M)-T1))
250 GOSUB 1010
260 YC=YC-(EXP(W)*E)
270 X=(L+(T(M)-T1)*SQR((V/R)^2+(4*(D/R)*(K/R))))/SQR(4*(D/R)*(T(M)-T1))
280 GOSUB 1010
290 W2=W1+LOG(E)
295 E=EXP(W2)
300 YC=YC-E
301 YC=YC/2

```

Continua

Continuação

```

310 QD=(Y(M)-YC)/12
320 SQ=SQ+QD
330 PRINT T(M),Y(M),VCLQB
340 NEXT M
341 PRINT:PRINT
350 PRINT"                                SOMA DOS QUADR. DOS DESVIOS=";SQ
360 PRINT#10:CLOSE10
365 PRINT"?"
370 PRINT"DESEJA MUDAR DISTANCIA L?S OU N":INPUTJ$
380 IF J$="N" GOTO392
391 PRINT"NOVA DISTANCIA L=":INPUT L
392 IF E$=F$ GOTO398
393 PRINT"DESEJA MUDAR TEMPO DE PULSO?S OU N":INPUTK$
395 IF K$="N" GOTO398
397 PRINT"NOVO TEMPO DE PULSO=":INPUT T1
398 IF G$=H$ GOTO 410
400 PRINT"DESEJA MUDAR FATOR DE RETENCAO?S OU N":INPUTL$
401 IF L$="N" GOTO410
402 PRINT"NOVO FATOR DE RETENCAO=":INPUT R
410 IF C$=D$ GOTO 430
411 PRINT"DESEJA MUDAR FATOR DE TRANSFORMACAO?S OU N":INPUTM$
412 IF M$="N" GOTO420
413 PRINT"NOVO FATOR DE TRANSFORMACAO=":INPUTK
420 PRINT"LEMBRE-SE DE QUE VOCE DEVE MUDAR PELO MENOS UM DOS PARAMETROS?"
421 PRINT"SE NAO HOUVER MUDANCA OS CALCULOS SERAO SIMPLEMENTE REPETIDOS?"
422 PRINT"SE VOCE JA MUDOU ALGO ESQUEÇA A RENOVEM E CONTINUE" GOTO445
430 PRINT"DESEJA MUDAR A VELOCIDADE?S OU N":INPUTN$
435 IF N$="N" GOTO420
440 PRINT"NOVA VELOCIDADE=":INPUTV:GOTO470
445 PRINT"DESEJA MUDAR A VELOCIDADE?S OU N":INPUTH$
450 IF H$="N" GOTO 470
465 PRINT"NOVA VELOCIDADE=":INPUTV
470 PRINT"DESEJA MUDAR A DISPERSAO?S OU N":INPUTO$
475 IF O$="N" GOTO485
480 PRINT"NOVA DISPERSAO=":INPUTD
485 GOTO390
1010 NA=X
1020 X=ABS(X)
1030 IF X=0 AND X<=2 GOTO1130
1040 IF X>2 AND X<=3 GOTO1070
1050 IF X>3 AND X<=9 GOTO11270
1060 IF X>9 GOTO 1390
1070 A=(X-2)+0.00001
1080 H=INT(100*A)
1090 E=TB(H)
1100 IF NA<0 GOTO 1240
1110 RETURN
1130 J=1
1140 FOR I=1TO17
1150 J=J*I
1160 C=(-1)*I
1170 B=((X*(2*I+1)))/((2*I+1)*J)
1180 A(I)=C*B
1190 A(I)=A(I-1)+A(I)
1200 NEXT I
1210 E=1-((A(I-1)+X)*(2/SQR(pi)))
1220 IF NA<0 GOTO 1240
1230 RETURN
1240 E=2-E
1250 RETURN
1270 J=1
1280 FOR I=1TO9 STEP2
1290 J=J*I
1300 C=(-1)*((I+1)/2)
1310 B=J/(2*X*12)*((I+1)/2)
1320 A(I)=C*B

```

Continua

Continuação

```

1330 A(I+1)=A(I-1)+A(I)
1340 NEXT I
1350 E=A(I-1)+1
1360 E=E/(TEMP*(12)*SQR(0)*X)
1370 IF NACO GOTO 1240
1380 RETURN
1390 E=10E-39
1400 IF NACO GOTO 1240
1410 RETURN
1500 DATA 4.475E-3,4.281E-3,4.094E-3,3.914E-3,3.742E-3
1501 DATA 3.576E-3,3.418E-3,3.266E-3,3.119E-3,2.979E-3
1502 DATA 2.845E-3,2.716E-3,2.593E-3,2.475E-3,2.316E-3
1503 DATA 2.233E-3,2.149E-3,2.049E-3,1.954E-3,1.863E-3
1504 DATA 1.776E-3,1.692E-3,1.613E-3,1.536E-3,1.463E-3
1505 DATA 1.393E-3,1.326E-3,1.262E-3,1.201E-3,1.143E-3
1506 DATA 1.088E-3,1.034E-3,9.838E-4,9.354E-4,8.893E-4
1507 DATA 8.453E-4,8.033E-4,7.631E-4,7.249E-4,6.885E-4
1508 DATA 6.538E-4,6.207E-4,5.892E-4,5.592E-4,5.303E-4
1509 DATA 5.033E-4,4.774E-4,4.528E-4,4.293E-4,4.069E-4
1510 DATA 3.857E-4,3.655E-4,3.463E-4,3.280E-4,3.107E-4
1511 DATA 2.942E-4,2.785E-4,2.636E-4,2.495E-4,2.368E-4
1512 DATA 2.233E-4,2.112E-4,1.997E-4,1.888E-4,1.785E-4
1513 DATA 1.687E-4,1.594E-4,1.506E-4,1.422E-4,1.343E-4
1514 DATA 1.268E-4,1.197E-4,1.138E-4,1.066E-4,1.006E-4
1515 DATA 9.491E-5,8.952E-5,8.441E-5,7.958E-5,7.501E-5
1516 DATA 7.069E-5,6.661E-5,6.275E-5,5.918E-5,5.567E-5
1517 DATA 5.421E-5,4.933E-5,4.643E-5,4.363E-5,4.107E-5
1518 DATA 3.864E-5,3.635E-5,3.418E-5,3.215E-5,3.020E-5
1519 DATA 2.839E-5,2.663E-5,2.504E-5,2.352E-5,2.111E-5
READY.

```

Saída de dados. Exemplo de uma das curvas obtidas para a coluna 2.

FATOR DE RETENÇÃO = 1.2
 DADOS EXPERIMENTAIS = 30
 DURAÇÃO DO PULSO = 17.8
 DISTÂNCIA-AMOSTRAS = 30
 COEF. DISPERSÃO = .535
 VELOC. DO PULSO = .985
 FATOR DE TRANSFORM. = 0

TEMPO	Y EXPER.	Y CALCUL.	QUADR. DESVIO
29.5	.123	.149453871	6.99887295E-04
30.5	.151	.19436953	1.8809161E-03
31.5	.185	.244783059	3.5740141E-03
32.5	.219	.299570394	6.49166895E-03
33.5	.262	.357391734	9.89958292E-03
34.5	.321	.416798546	9.1773615E-03
35.5	.372	.476339547	.0108367411
36.5	.466	.534623225	4.70914701E-03
37.5	.475	.595356215	.0133003636
38.5	.475	.64236341	.0280105109
39.5	.615	.689467765	5.54544798E-03
40.5	.654	.730543532	5.8589123E-03
41.5	.704	.764487975	3.65879511E-03
42.5	.704	.790240242	7.43737926E-03
43.5	.72	.806859449	7.54456389E-03
44.5	.736	.813623647	6.02543063E-03
45.5	.751	.810131981	3.49659113E-03
46.5	.649	.796385207	.0217223993
47.5	.673	.772825434	9.96511736E-03
48.5	.579	.748326037	.0260260903
49.5	.532	.700133731	.0232689515
50.5	.524	.653773617	.0168411916
51.5	.453	.602932959	.0224798923
52.5	.395	.54934066	.0238210394
53.5	.338	.494656947	.024541399
54.5	.29	.440363839	.0226152991
55.5	.266	.387801973	.0148357206
56.5	.201	.337934957	.0187511823
57.5	.153	.29153889	.0191980239
58.5	.113	.249112572	.0185266323

SOMA DOS QUADR. DOS DESVIOS = .394994173