Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

# Efeito da composição físico-química e mineralógica de solos sobre a dinâmica dos íons nitrato, fósforo e potássio

**Katarina Lira Grecco**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Engenharia de Sistemas Agrícolas

Piracicaba
2019

Katarina Lira Grecco
Engenheira Agrônoma

# Efeito da composição físico-química e mineralógica de solos sobre a dinâmica dos íons nitrato, fósforo e potássio

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **JARBAS HONORIO DE MIRANDA**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Engenharia de Sistemas Agrícolas

Piracicaba
2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Grecco, Katarina Lira

Efeito da composição físico-química e mineralógica de solos sobre a dinâmica dos íons nitrato, fósforo e potássio / Katarina Lira Grecco - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

105 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Dinâmica de solutos 2. Mineralogia 3. Modelagem computacional 4. HYDRUS-1D 5. Breakthrough curves I. Título

# DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, José João Grecco e Edilza Lira Grecco, pelo espírito guerreiro e persistente, o qual me ensinaram a nunca desistir e enfrentar os problemas de cabeça erguida. Ao meu futuro esposo, Renan Carlos Gomes, pelo amor incondicional, companherismo e cumplicidade. Ao meu irmão, Victor Lira Grecco, pela amizade eterna e conselhos sábios. E a minha querida avó Amanzil Amorim de Lira (Dona Zizi) pela força de manter essa família, pelo amor, conselhos, carinho e criação dada a mim.

Em mémoria do meu avô Edgar Paes de Lira.

# AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora pela proteção e iluminação;

Aos meus pais, irmão e noivo;

Ao meu orientador Jarbas Honorio de Miranda, pelas orientações, oportunidades, confiança, conselhos e sugestões dadas para minha vida profissional;

Aos meus familiares;

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas Agrícolas;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo e auxílio ao projeto de pesquisa;

A banca examinadora em meu exame de qualificação e defesa formada pelos professores Claudinei Fonseca Souza, Sergio Nascimento Duarte e Marcos Yassuo Kamogawa, pelas sugestões e correções, os quais fortaleceram o presente trabalho;

Aos professores, Pedro Jacob Christoffoleti, Edgar Gomes Ferreira de Beauclair, Marcos Silveira Bernardes, Tamara Maria Gomes Aprilanti, Sergio Nascimento Duarte, Fernando Campos Mendonça, Durval Dourado Neto, José Laercio Favarin, Tiago Tezotto, Quirijn de Jong van Lier e Felipe Gustavo Pilau, pelo ensino e aprendizagem;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Biossistemas, Antônio Agostinho Gozzo, Angela Márcia Derigi Silva, Francisco Bernardo Dias, Davilmar Aparecida Colevatti, Hélio de Toledo Gomes e Luiz Custódio Camargo. De modo especial, aos técnicos Gilmar Batista Grigolon e Paula Alessandra Bonassa, pelo aprendizado, conselhos, orientações e paciência, sobretudo pela amizade construída nesses anos de convivência e parceria;

As minhas amigas Glaucia Cristina Pavão, Thaís Grandizoli Mendonça e Vanessa Urbano pelos anos de convivência, companheirismo, conselhos e muitas risadas. Aos integrantes do Grupo de Práticas e Estudos em Água e Solo (GPEAS) pela amizade, companhia, conselhos e auxílio. Em especial, a minha estagiária Emily Aquino Leite, pela dedicação, esforço, conselhos e amizade.

# EPÍGRAFE

*"Só é preciso ter foco.*

*Visualizar.*

*Ver o destino na sua mente.*

*Olhar além do mundo à sua frente."*

*Doutor Estranho – Marvel Studios*

# SUMÁRIO

RESUMO ..... 7
ABSTRACT ..... 8
LISTA DE FIGURAS ..... 9
LISTA DE TABELAS ..... 11
1. INTRODUÇÃO ..... 13
2. REVISÃO DE LITERATURA ..... 15
2.1. ELETROQUÍMICA DA FRAÇÃO MINERAL E ORGÂNICA DO SOLO ..... 15
2.2. MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA DOS SOLOS ..... 16
2.3. ASPECTOS SOBRE OS ÍONS NITRATO, FÓSFORO E POTÁSSIO ..... 18
2.4. IMPACTOS AMBIENTAIS NOS RECURSOS HÍDRICOS E SOLO ..... 19
2.5. DINÂMICA DE SOLUTOS NO SOLO ..... 20
2.6. PARÂMETROS DE TRANSPORTE DOS SOLUTOS ..... 23
2.7. CÓDIGO CFITIM ..... 24
2.8. MODELO HYDRUS-1D ..... 25
3. MATERIAL E MÉTODOS ..... 29
3.1. ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE SOLO ..... 29
3.2. ETAPA 2: ELABORAÇÃO DAS BTC´S ..... 33
3.3. ETAPA 3: AJUSTE PELO CÓDIGO CFITIM ..... 36
3.4. ETAPA 4: SIMULAÇÕES DAS BTC´S PELO HYDRUS-1D ..... 38
3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA ..... 45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 47
4.1. BREAKTHROUGH CURVES E OS PARÂMETROS DE TRANSPORTE ..... 47
4.2. SIMULAÇÕES DAS BTC´S PELO MODELO HYDRUS-1D ..... 79
5. CONCLUSÕES ..... 91
REFERÊNCIAS ..... 93
APÊNDICES ..... 101

# RESUMO

## Efeito da composição físico-química e mineralógica de solos sobre a dinâmica dos íons nitrato, fósforo e potássio

A adubação tem o intuito de fornecer nutrientes (solutos) às plantas em quantidades requeridas no momento adequado, visando obter produções agrícolas economicamente viáveis. Todavia, em alguns casos, o manejo da adubação não é feito de maneira correta, principalmente por se utilizar quantidades excessivas desses nutrientes. Juntando-se a esse fato, a água da irrigação e/ou da chuva, pode vir a ser um facilitador do escoamento superficial e da lixiviação através do perfil de solo, tornando-se, dessa forma, indisponível às plantas e, podem provocar a poluição de águas superficiais através da erosão hídrica e eutrofização, além da contaminação de águas subterrâneas e a acidificação de camadas do solo. Portanto, para evitar esses impactos ambientais, é necessário conhecer e entender a dinâmica de solutos no perfil de solo mediante a obtenção de informações que venham a caracterizar esses processos. Dentro dessas informações, tem-se a obtenção dos parâmetros de transporte de solutos. Tais parâmetros podem sofrer várias interferências do meio poroso, dentre elas a composição físico-química e mineralógica dos solos, a qual poderá determinar a capacidade de retenção ou dispersão desses íons. Dessa forma, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar o efeito da composição físico-química e mineralógica de alguns tipos de solo sobre a dinâmica dos íons nitrato, fósforo e potássio, mediante a análise de seus parâmetros de transporte, obtidos pelo ajuste numérico das curvas de distribuição de efluentes (*Breakthrough Curves, BTC*) aplicando o código CFITIM dentro do software STANMOD (STudio of ANalytical MODels). Além disso, utilizando-se colunas com diferentes alturas (10 e 20 cm) e buscou-se recomendar qual altura de coluna possui acurácia sobre os parâmetros mediante simulações numéricas das BTC's pelo modelo HYDRUS-1D. A pesquisa foi conduzida junto ao Departamento de Engenharia de Biossistemas da Universidade de São Paulo (USP/ESALQ). Os tratamentos foram distribuídos em um esquema fatorial de 5 x 2, ou seja, cinco tipos de solo e duas alturas de colunas de solo para cada íon, individualmente. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com três blocos, totalizando 30 parcelas por soluto. Para a análise dos resultados, os parâmetros de transportes foram submetidos à análise de variância e a avaliação do desempenho do modelo pelos índices estatísticos: Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE), Erro Absoluto Médio (MAE) e o Coeficiente de Determinação ($R^2$). Diante dos resultados obtidos, o solo PV foi diferente estatisticamente dos demais solos em todos os íons no coeficiente de dispersão. Diante das diferentes nas alturas das colunas, os solos PV, PVAe, NV e PVAd apresentaram diferenças significativas no fator de retardamento e os coeficientes de distribuição e dispersão nos íons nitrato e potássio. Sendo assim, recomendou-se a altura de 20 cm, pois os parâmetros determinados foram precisos em relação a 10 cm, pelo fato do modelo HYDRUS-1D ter alcançado um desempenho adequado nas simulações das BTC's nos solos arenosos e argilosos.

Palavras-chave: Dinâmica de solutos, Mineralogia, Modelagem computacional, Modelo Hydrus, Breakthrough curves

## ABSTRACT

### Effect of physicochemical and mineralogical composition of soils on the dynamics of nitrate, phosphorus and potassium ions

Fertilizer is applied to provide nutrients (solutes) for plants in required quantities, and at the right time, to facilitate economically viable agricultural production. However, in some cases excessive quantities of fertilizers are applied. Such overapplication can result in runoff and ions leaching through the soil profile, where they are unavailable to plants, and can cause surface water pollution by water erosion and eutrophication, besides of groundwater contamination and soil acidification. To avoid these environmental impacts, it is necessary to characterize the transport parameters that govern the dynamic of solutes in soil profile. These parameters are influenced by porous media properties, such as mineralogical composition of soils, that regulate the retention or dispersion of ions. The objective of this study was to evaluate the effect of physicochemical and mineralogical composition of soils on transport parameters of nitrate, phosphorus, and potassium, estimated by using the CFITIM code inside of STANMOD (STudio of ANalytical MODels) software to fit BTC's. Besides that, using of columns with different heights (10 and 20 cm) and recommended the columns height with accuracy under transport parameters by numerical simulations of the BTC's using the HYDRUS-1D model. The research was conducted in the Department of Biosystems Engineering, University of São Paulo (USP/ESALQ). The treatments were a 5 x 2 factorial with five soils and two column heights for each individual solute. The experimental design was random blocks, with three blocks, totaling 30 plots for each solute. For analysis of results, the transport parameters were submitted a variance analysis and the evaluation of model performance by statistical indexes: Root Mean Square Error (RMSE), Mean Absolute Error (MAE) and Determination Coefficient ($R^2$). The dispersion coefficient for PV soil were significantly different from those for other soils, for all ions. In front of the different heights of the columns, PV, PVAe, NV and PVAd soils showed significant differences in retardation factor, and distribution and dispersion coefficients, for nitrate and potassium ions. The parameters obtained from 20 cm columns were accurate than those obtained from 10 cm height, based on adequate performance of HYDRUS-1D model in BTC's simulations of sandy and clay soils.


Keywords: Solutes dynamics, Mineralogy, Computational modeling, Hydrus model; Breakthrough curves

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Difratogramas de raios-x para a fração areia dos solos. ....31
Figura 2. Difratogramas de raios-x para a fração silte dos solos. ....31
Figura 3. Difratogramas de raios-x para a fração argila com ferro dos solos. ....32
Figura 4. Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada do solo PVAd. ....32
Figura 5. Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada dos solos LVA e PVAe. ....33
Figura 6. Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada dos solos NV e PV. ....33
Figura 7. Montagem e pesagem do conjunto das colunas (a) e Saturação das colunas com água deionizada (b)..35
Figura 8. Representação esquemática da montagem do experimento em laboratório para elaboração da BTC. ...36
Figura 9. Escolha do código CFITIM dentro do software STANMOD. ....36
Figura 10. Configurações do tipo de código. ....37
Figura 11. Parâmetros de transporte e reações. ....37
Figura 12. Dados de volumes de poros e das concentrações relativas. ....37
Figura 13. Seleção para simulação do transporte de solutos padrão. ....38
Figura 14. Informações geométricas. ....38
Figura 15. Informações temporais. ....39
Figura 16. Informações sobre intervalo de tempo e dados de saída. ....39
Figura 17. Informações sobre critérios de iterações. ....40
Figura 18. Informações sobre modelo hidráulico do solo. ....41
Figura 19. Parâmetros do fluxo da água. ....41
Figura 20. Condições de contorno para fluxo de água. ....42
Figura 21. Informações sobre o transporte de soluto. ....43
Figura 22. Parâmetros de transporte de soluto. ....43
Figura 23. Informações sobre o transporte e reação de soluto no solo. ....44
Figura 24. Condições de contorno do transporte de soluto. ....44
Figura 25. Condições iniciais de água e soluto. ....45
Figura 26. Marcação do ponto de observação na parte inferior da coluna. ....45
Figura 27. Breakthrough curves do N-NO3- para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ....48
Figura 28. Breakthrough curves do N-NO3- para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ....49
Figura 29. Breakthrough curves do P-PO43- para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ....59
Figura 30. Breakthrough curves do P-PO43- para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ....60
Figura 31. Breakthrough curves do K+ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ....68
Figura 32. Breakthrough curves do K+ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ....70
Figura 33. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon N-NO3- para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ....80

Figura 34. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon N-NO3- para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ..... 82

Figura 35. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon P-PO43- para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ..... 83

Figura 36. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon P-PO43- para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ..... 85

Figura 37. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon K+ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d). ..... 87

Figura 38. Breakthrough curves simuladas e observadas do íon K+ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f). ..... 88

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização física dos solos na profundidade de 0-20 cm. .....30

Tabela 2. Caracterização química dos solos na profundidade 0-20 cm. .....30

Tabela 3. Distribuição da análise estatística para cada soluto. .....34

Tabela 4. Parâmetros de transporte do N-NO3- para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm. .....51

Tabela 5. Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon N-NO3-. .....52

Tabela 6. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon N-NO3-. .....52

Tabela 7. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon N-NO3-. .....53

Tabela 8. Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon N-NO3-. .....54

Tabela 9. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon N-NO3-. .....55

Tabela 10. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon N-NO3-. .....56

Tabela 11. Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon N-NO3-. .....56

Tabela 12. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon N-NO3-. .....57

Tabela 13. Parâmetros de transporte do P-PO43- para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm. .....62

Tabela 14. Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon P-PO43-. .....63

Tabela 15. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon P-PO43- .....63

Tabela 16. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon P-PO43-. .....64

Tabela 17. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon P-PO43-. .....65

Tabela 18. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon P-PO43-. .....66

Tabela 19. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon P-PO43-. .....67

Tabela 20. Parâmetros de transporte do K+ para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm. .....71

Tabela 21. Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon K+. .....72

Tabela 22. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon K+. .....72

Tabela 23. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon K+. .....74

Tabela 24. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon K+. .....75

Tabela 25. Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon K+. .....76

Tabela 26. Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon K+. .....76

Tabela 27. Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon K+..... 78

Tabela 28. Propriedades hidráulicas dos solos estimadas pela função de pedotransferência Rosetta. ..... 79

# 1. INTRODUÇÃO

A adubação visa suprir demandas nutricionais exigidas pelos cultivos e normalmente é feita por meio da aplicação de fertilizantes buscando-se fornecer quantidades de nutrientes requeridas pela planta no momento adequado, visando alcançar bons rendimentos e produtos de qualidade. Portanto, para o sucesso dessa prática é essencial que os solutos aplicados permaneçam disponíveis às plantas, principalmente em sua zona radicular (profundidade efetiva das raízes), nas camadas superficiais do solo, conhecida também como camada arável. Entretanto, em alguns casos a adubação não é manejada de forma adequada, utilizando-se elevadas quantidades de fertilizantes.

Outro aspecto, é que a ocorrência de excesso de água proveniente tanto da irrigação quanto da chuva, pode favorecer o deslocamento desses íons pelos processos de escoamento superficial, causando a contaminação de águas superficiais pela erosão hídrica e eutrofização; e de lixiviação para camadas profundas do solo, tornando os nutrientes indisponíveis às plantas e podendo, causar a contaminação de águas subterrâneas e acidificação de camadas do solo.

Para evitar tais prejuízos ambientais, além de aspectos econômicos, como as perdas dos nutrientes, é importante conhecer a dinâmica desses íons (solutos) em um perfil de solo, cuja dinâmica pode ser representada e interpretada pela obtenção de alguns parâmetros de transporte de solutos no solo. Como exemplo, dentre esses parâmetros, pode-se citar o fator de retardamento, que é definido como sendo a capacidade de adsorção do soluto pelo solo. Outro parâmetro utilizado é o chamado coeficiente de dispersão, o qual representa um movimento proporcionado por variações na velocidade de deslocamento da solução entre os poros de diferentes tamanhos, formas e direções.

Esses parâmetros que regem a dinâmica dos solutos no solo podem sofrer interferências da composição físico-química e mineralógica de cada tipo de solo, bem como, do conteúdo de matéria orgânica. A fração argilomineral desses solos pode ser composta por filossilicatos e óxidos de ferro e alumínio, o qual exercerá uma retenção ou dispersão dos íons, dependendo da quantidade de determinado mineral, e contribuirá com cargas negativas nas superfícies dos colóides.

Nos solos brasileiros, há o predomínio de solos altamente intemperizados com a fração argila sendo constituída por minerais como a caulinita (filossilicato com estrutura 1:1), óxidos de ferro (hematita e goethita) e de alumínio (gibbsita). O estudo da dinâmica desses cátions e ânions nesses solos, com intuito de obter o melhor manejo, torna-se importante para as práticas agrícolas como a adubação, preparo do solo e irrigação.

Todavia, para adquirir os parâmetros de transporte dos solutos é necessário o ajuste numérico da equação diferencial de advecção-dispersão, a qual representa a dinâmica de solutos no solo. O ajuste pode ser feito de forma inversa, mediante o conhecimento das concentrações dos solutos, diante da coleta de dados obtidos pelas curvas de distribuição de efluentes, cujo termo internacionalmente utilizado é "*Breakthrough Curves*" (BTC) (Curvas de Avanço). As BTC's são obtidas em condições de laboratório, utilizando-se colunas preenchidas com material de solo em condição de saturação do solo.

Para o ajuste numérico das BTC´s são utilizados modelos matemáticos. Diversos são os modelos existentes com tais funções, destacando-se mundialmente o software STANMOD (STudio of ANalytical MODels) (Šimůnek et al., 1999), o qual é constituído por diversos modelos analíticos, sendo o código CFITIM (van Genuchten, 1981), um dos primeiros a ser desenvolvido e escolhido para a presente pesquisa.

As vantagens da utilização do STANMOD são: a) performance adequada do ajuste numérico dos dados observados para a obtenção dos parâmetros de transporte; b) ampla variedade de opções e condições de contorno,

com ou sem equilíbrio físico/químico; c) interface gráfica e licença livre com fácil acesso ao público pelo website e d) disponibilidade de tutorais e suporte técnico. As desvantagens estão relacionadas ao conhecimento prévio que o usuário deve ter para as diversas definições das condições de contorno, sendo importante a adição dos valores obtidos em laboratório para uma melhor obtenção dos parâmetros de transporte acurados, sem que haja prejuízos ao desempenho do modelo.

Para verificar a eficácia desses parâmetros de transporte na dinâmica dos respectivos solutos, também buscou-se utilizar esses parâmetros como dados de entrada em um modelo matemático para simulação das BTC´s e dos solutos. O modelo utilizado foi o HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 1998), software com livre acesso que simula o movimento de água e de solutos em um perfil de solo saturado ou não saturado em apenas uma dimensão. O modelo resolve numericamente a equação de Richards (1931) para o fluxo de água e a equação de advecção-dispersão para o transporte de solutos.

Diante desses aspectos, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar o efeito da composição físico-química e mineralógica de alguns tipos de solo sobre os parâmetros de transporte dos íons nitrato, fósforo e potássio, mediante o ajuste numérico das BTC's aplicando o código CFITIM dentro do software STANMOD, pela modelagem inversa. Como objetivo específico, para confecção das BTC's utilizou-se colunas de solos com alturas de 10 e 20 cm; e buscou-se recomendar qual altura de coluna possui acurácia sobre os parâmetros de transporte dos solutos, mediante a aplicação da modelagem direta pelo modelo HYDRUS-1D.

As hipóteses formuladas para o presente estudo foram: a) o quanto os parâmetros de transporte dos íons nitrato, fósforo e potássio serão distintos em uma mesma classe textural devido à composição físico-química e mineralógica de cada solo estudado e b) as alturas das colunas preenchidas com os diferentes tipos de solo apresentarão alguma influência nos valores obtidos dos parâmetros de transporte.

# 2. REVISÃO DE LITERATURA

## 2.1. Eletroquímica da fração mineral e orgânica do solo

O solo é uma coleção de corpos naturais, sendo um meio poroso constituído por uma matriz sólida e fases líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicas, proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não ter matéria orgânica (ABNT, 1995; Hillel, 1998).

Na Agricultura, o solo é a camada arável, geralmente de poucos metros de espessura, que suporta as raízes das plantas. Além de suporte para as raízes, é também o local em que a água e os nutrientes precisam estar disponíveis às plantas, sendo a movimentação desses solutos influenciada pelas reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos constituintes da fração orgânica e mineral encontrada no perfil do solo (Alleoni et al., 2009). Portanto, a dinâmica dos solutos trata da combinação de inúmeros atributos e processos que ocorrem no solo, tais como: teor e tipo de matéria orgânica, textura, estrutura, teor e tipo de minerais de argila, natureza e transformações do material de origem (Fontes and Alleoni, 2006).

O tipo de mineral de argila presente no solo é definido pela composição mineralógica, o qual pode ser constituído por filossilicatos (caulinita, vermiculita), óxidos de ferro (hematita, goethita) e de alumínio (gibbsita), os quais possuem papel importante no comportamento físico e eletroquímico dos solos (Alves and Omotoso, 2009). Um exemplo desse comportamento é a microagregação, que além de reter solutos, também age na dinâmica da água no solo, podendo estar relacionada ao aumento da quantidade de gibbsita (Ferreira et al., 1999) e ao conteúdo de óxidos de ferro (Pinheiro-Dick and Schwertmann, 1996).

A carga elétrica dos colóides do solo influencia a adsorção de cátions e de ânions, sendo a quantidade de íons adsorvidos dependentes da densidade de cargas, que está relacionada com a área superficial específica (ASE) da fração mineral, e essa área varia entre os solos, pois depende do tipo e do teor dos seus constituintes minerais e orgânicos (Alleoni et al., 2009). Os minerais da fração argila com duas lâminas silicatadas, conhecidos como minerais 2:1, apresentam alta capacidade de adsorção de cátions devido à alta ASE, porque as unidades cristalográficas ou camadas de alguns minerais podem expandir na presença de água, e essa expansibilidade garante a exposição de uma área superficial maior (Camargo et al., 2015).

Entretanto, alguns minerais 2:1 não apresentam expansibilidade, pois as unidades cristalográficas estão ligadas por um elemento não-trocável que mantém as camadas unidas, como o potássio na ilita (Alves and Omotoso, 2009). A variação da área superficial é maior entre os minerais 2:1, 1:1 e os óxidos de ferro e de alumínio. A ASE do solo depende dos teores desses componentes e da sua exposição à solução do solo, sendo que na camada arável, a ASE geralmente apresenta correlação positiva com o teor de matéria orgânica, seja pela ação direta dos colóides orgânicos, seja pelo recobrimento de alguns argilominerais (Alleoni et al., 2009).

As partículas do solo podem apresentar cargas elétricas permanentes (minerais 2:1), resultantes de substituições iônicas nas estruturas dos minerais; e cargas elétricas variáveis (caulinita, óxidos de ferro e de alumínio e compostos orgânicos), dependentes do pH e da força iônica do meio (Camargo et al., 2015). Os óxidos podem desenvolver cargas positivas e negativas em sua superfície, por meio de protonação (adsorção de $H^+$) ou deprotonação (dessorção de $H^+$), e na matéria orgânica, as cargas negativas desenvolvem-se a valores de pH bem mais baixos do que nos óxidos, apresentando de 2.000 a 5.000 $mmol_c\ kg^{-1}$ de carga negativa, sendo que raramente há condições para ocorrência de cargas positivas (Dick et al., 2009; Raij, 2011).

Outro aspecto é que o aumento do pH da solução do solo pode causar a elevação da carga negativa do solo, por meio da deprotonação dos sítios de trocas de minerais da fração argila, que apresentam carga variável e dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica (Alleoni et al., 2009). Quando o pH supera o valor do Ponto de Carga Zero (PCZ), que corresponde a um valor de pH no qual as cargas negativas e positivas são iguais, há o predomínio de cargas negativas, o aumento na repulsão entre os colóides do solo e a diminuição da retenção de ânions; porém quando o pH for inferior ao PCZ, a carga líquida predominante será positiva, e as trocas aniônicas superarão as catiônicas (Chotpantarat et al., 2011).

Mesmo em valores de pH superiores ao PCZ de solos com carga variável, sítios de cargas positiva podem existir na superfície dos óxidos, se o pH for menor que o PCZ destes óxidos (Alleoni et al., 2009). A presença de cargas elétricas no solo está intimamente relacionada com as partículas coloidais, tanto orgânicas quanto inorgânicas, este fato se deve principalmente à fração argila e à matéria orgânica do solo, e quanto maiores os teores de argila e matéria orgânica, maior será o número de cargas elétricas na matriz do solo (Camargo et al., 2015).

## 2.2. Matéria orgânica e mineralogia dos solos

No território brasileiro são predominantes os solos altamente intemperizados, como Latossolos, Argilossos e Nitossolos, os quais possuem a mineralogia dominada por minerais filossilicatos do tipo 1:1 (caulinita) e óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, os quais são muitos resistentes à intemperização, pois normalmente já são produtos do ambiente intemperizado (Fontes and Alleoni, 2006; Kämpf et al., 2009). De um modo geral, esses solos apresentam pequenas quantidades de filossilicatos 2:1, como micas e vermiculita, que em certos casos são importantes em algumas propriedades físico-químicas; a caulinita é o filossilicato 1:1 em quantidade expressiva e a gibbsita é praticamente o único óxido de alumínio presente nesses solos (Fontes et al., 2001).

A caulinita, normalmente, é o principal mineral da fração argila de solos sob condições tropicais úmidas; a formação desse mineral é favorecida por condições de intenso intemperismo químico e lixiviação dos produtos da dissolução dos minerais, principalmente cátions de caráter básicos ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$ e $Na^{+}$) e sílica (Melo and Wypych, 2009). A caulinita interfere em vários processos físico-químicos do solo: formação de agregados, porosidade, retenção de água, drenagem, reações de troca, lixiviação de nutrientes, entre outros (Melo and Wypych, 2009). Tipicamente, a capacidade de troca catiônica (CTC) da caulinita varia de 30 a 150 $mmol_c\ kg^{-1}$, que surge nas hidroxilas aos longo das bordas do mineral, e está sujeita a cargas variáveis e ao pH (Grim, 1968).

Dentre os minerais com cargas variáveis, a caulinita destaca-se na adsorção de cátions, decorrente do baixo valor de PCZ e valores de pH do solo acima de 3-4, e já determinam que o mineral apresenta maior CTC do que a capacidade de troca aniônica (CTA) (Melo and Wypych, 2009). A adsorção de nutrientes na superfície da caulinita também é um processo importante para aumentar a fertilidade dos solos, a produção das plantas e reduzir a lixiviação desses espécies químicas (Alleoni et al., 2009). Mesmo com menor quantidade de cargas positivas, a adsorção de ânions, principalmente nitrato ($NO_3^-$) e sulfato ($SO_4^{2-}$) na caulinita também favorece a nutrição das plantas (Melo and Wypych, 2009).

O fosfato ($H_2PO_4^-$) é um ânion que apresenta forte interação com a superfície hidroxilada das bordas da caulinita, esse ânion pode formar ligações com dois átomos de alumínio adjacentes, criando uma estrutura na forma de anel de seis membros, reduzindo drasticamente a disponibilidade do nutrientes para as plantas (Melo and Wypych, 2009). O íon fósforo é adsorvido na superfície da caulinita em três tipos de sítios, que diferem em termos de energia e correlacionam-se com diferentes regiões da isoterma de adsorção (Muljadi et al., 1966).

A região I é de baixa concentração de fósforo (0,1 mmol $L^{-1}$) com alta velocidade de adsorção e sítios com alta afinidade pelo íon, sendo a adsorção irreversível; a região II possui concentrações a partir de 0,1 a 1 mmol $L^{-1}$ com a adsorção de fósforo facilmente reversível; e a região III com alta concentração de fósforo (1 a 100 mmol $L^{-1}$) e a adsorção é facilmente reversível (Muljadi et al., 1966).

Os óxidos de ferro (Fe) mais encontrados nos solos brasileiros são a goethita e a hematita. A goethita é o mineral mais comum dos óxidos de Fe e ocorre em solos nas regiões mais frias e úmidas ou posições no relevo que facilitam o acúmulo de água ou temperaturas mais baixas; possui coloração amarelada a marrom, e é muito utilizada em processos industriais (Costa and Bigham, 2009). Já a hematita é o segundo óxido de Fe mais encontrado na natureza, com coloração avermelhada; é comum em solos da região tropical e intertropical quente e úmida, acumulando em solos de drenagem livre, geralmente, presentes nas posições mais estáveis do relevo (Costa and Bigham, 2009).

Os óxidos de Fe mostram PCZ em torno de 7 a 9 e, por isso, nas condições usuais de pH da maioria dos solos brasileiros (4,5 a 6,5) tendem a apresentar predomínio de grupos $-OH_2^+$, o que facilita a troca de ligantes e a interação organomineral (Dick et al., 2009). Os cátions que formam adsorção não-específica na superfície dos óxidos de Fe ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$ e $Na^+$) apresentam baixa retenção no solo, por causa da predominância de cargas positivas que favorecem a repulsão eletrostática; entretanto, os ânions que formam adsorção não-específica com os óxidos de Fe ($NO_3^-$, $Cl^-$ e $PO_4^{3-}$) tendem a ser retidos com maior facilidade por esses minerais em virtude do excesso de carga superficial positiva (Costa and Bigham, 2009).

A matéria orgânica pode ser definida como todo o material orgânico de origem biológica, vivo ou morto, que se encontra no solo, que passa em peneira com malha de 2 mm (Dick et al., 2009). No solos altamente intemperizados a contribuição da matéria orgânica é fundamental na definição e superfície total de contato e, por conseguinte, para a densidade de cargas, pois estes solos contêm grande teor de componentes de baixa ASE, como a caulinita e os óxidos de ferro com alto grau de cristalinidade (Alleoni et al., 2009).

A contribuição da matéria orgânica para a troca catiônica do solo reside principalmente na carga negativa originada da dissociação do H dos grupos COOH, as reações de troca catiônica e o complexo esfera externa pelo mecanismo da interação eletrostática (Dick et al., 2009). A participação de cada um desses mecanismos de reação na interação de compostos orgânicos com os minerais depende da mineralogia, das condições de pH, força iônica e cátions presentes na solução do solo e no complexo sortivo; bem como da composição, estrutura e conformação do composto orgânico (Dick et al., 2009).

A caulinita tem mais afinidade por grupos metilênicos $-(CH_2)_n-$, e o mecanismo de reação principal é a troca de ligantes (reação de coordenação de superfície), que se verifica principalmente nas bordas laterais do mineral com os grupos aluminol (Feng et al., 2005). Em óxidos de ferro, a sorção normalmente ocorre por troca de ligantes e pontes de cátions, a interação da matéria orgânica com esses óxidos, em que a carboxila complexa metais na superfície do mineral, foi comprovada por espectroscopia de infravermelho (Chorover and Amistadi, 2001; Dick et al., 2000; Kaiser and Guggenberger, 2000; Zhou et al., 1994).

Para uma condição similar de clima, vegetação e manejo, solos argilosos apresentam tendência a possuir maiores estoques de matéria orgânica do que solos arenosos, devido a maior área superficial específica e quantidade de cargas, o que possibilita maiores interações organominerais e menores taxas de mineralização (Dick et al., 2009). Todavia, a mineralogia do solo, mais especificamente da fração argila, é outro fator importante a ser levado em conta e que pode inclusive sobrepor-se à influência da textura, como exemplo os óxidos de ferro com baixo grau de cristalinidade tendem a formar interações organominerais mais estáveis do que a caulinita (Dick et al., 2009).

A sorção de fósforo pela matéria orgânica pode ocorrer por meio de pontes de cátions, onde cátions polivalentes ($Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ e $Ca^{2+}$) adsorvidos na matéria orgânica reteriam o ânion fosfato, e a diminuição da retenção de fósforo deve-se ao bloqueio de sítios de sorção específica, por recobrimento dos óxidos de ferro pela fração húmica do solo (Novais and Smyth, 1999; Vance et al., 1995). A sorção da matéria orgânica nos minerais pode levar a reações de dissolução, em que a remoção preferencial de $Fe^{3+}$ e $Al^{3+}$ da superfície dos colóides minerais também diminuiria os sítios de sorção do fósforo (Dick et al., 2009).

Outros efeitos da matéria orgânica que diminuiriam a sorção específica de fósforo pelos óxidos seriam o aumento da CTC e diminuição do PCZ do solo, inibindo a sorção de ânions e estimulando a sorção do próprio fósforo em forma mais lábil e muitas vezes solúvel por meio de pontes de cátions (Guppy et al., 2005).

## 2.3. Aspectos sobre os íons nitrato, fósforo e potássio

O nitrogênio (N) é um importante nutriente para plantas, sendo essencial para o crescimento; porém a sua aplicação excessiva pode causar poluição no ar, no solo e da água (Wick et al., 2012). O ciclo de nitrogênio percorre naturalmente a água, o ar e o solo pelos processos de fixação, nitrificação e desnitrificação, e facilita a síntese de compostos essenciais como os aminoácidos, proteínas, nitrato ($NO_3^-$) ou amônio ($NH_4^+$) (Tripathi, 2009). O nitrato é a forma de nitrogênio mais oxidado em solos não inundados, o qual pode ser absorvido pelas plantas ou lixiviado para águas subterrâneas após intensa precipitação ou irrigação (Nakagawa et al., 2012).

A lixiviação de nitrato é um fenômeno físico favorecido pela energia de adsorção envolvida nas partículas do solo e pela alta solubilidade em água, fazendo com que o ânion siga a frente de molhamento do solo, e assim, pode mover-se para baixo sob chuva intensa ou irrigação ou para cima por capilaridade durante as estações secas (Ceretta et al., 2002; Muchovej and Rechcigl, 1994). A lixiviação também está fortemente relacionada a textura, ao conteúdo de água no solo e a disponibilidade do íon (He et al., 2011), e pode aumentar as concentrações de $NO_3^-$ para valores maiores do que 10 mg $L^{-1}$ de nitrogênio nas águas subterrâneas, tornando-as inadequadas para consumo humano (FUNASA, 2001).

O consumo de água com altas taxas de nitrato está associado ao desenvolvimento de doenças estomacais em adultos e de meta-hemoglobinemia (meta-Hb) em recém-nascidos (Addiscott, 2006). Portanto, encontrar maneiras de controlar a aplicação do fertilizante nitrogenado, para aumentar a eficiência do uso e obter altas produções das culturas, é essencial.

O fósforo (P) é o nutriente mais limitante da produtividade de biomassa em solos tropicais (Novais and Smyth, 1999). Os solos tropicais, de modo geral, apresentam baixos teores totais de P variando de 200 a 3.000 mg $dm^{-3}$, porém, menos de 0,1% dessas reservas encontra-se na solução do solo, o qual estaria disponível às plantas (Fardeau, 1996; Nahas, 1991). Sendo assim, de acordo com Raij (2011), na Agricultura tropical, geralmente aplicam-se adubos fosfatados em quantidades muito superiores às necessidades das plantas, em decorrência da alta fixação química deste nutriente por componentes do solo.

As adições de fósforo em águas superficiais com teores limitados desse íon, promoverão o crescimento da vegetação aquática e a proliferação de algas (Pang et al., 2016). A eutrofização pode esgotar o nível de oxigênio disponível para a vida aquática, estimular o crescimento de cianobactérias tóxicas; concentrações de 10 µg $L^{-1}$ P podem causar condições eutróficas e hipereutróficas e diminuir o valor recreativo de rios e lagos (Sharpley et al., 2000). Muitas fontes pontuais e não pontuais de P podem contribuir para a eutrofização da água superficial, estes incluem a erosão de solos, fertilizantes, animais em pastoreio, eliminação de animais, efluentes humanos, industriais e lodo, enterros de gado em fazendas e plantas em decomposição (Pang et al., 2016).

O fósforo também pode lixiviar através de meios subsuperficiais permeáveis e/ou transportar através de caminhos de fluxo preferenciais para as águas subterrâneas (Fuchs et al., 2009). No passado, o caminho do transporte de P pelas águas subterrâneas era negligenciada sob uma suposição comum de que o fósforo é fortemente adsorvido pelos solos e assimilado pelas plantas e, portanto, não seria lixiviado para o lençol freático (Holman et al., 2008).

Todavia, estudos recentes (Domagalski and Johnson, 2011; Holman et al., 2010; McDowell et al., 2015; Tesoriero et al., 2009) sugeriram que o fósforo migrou para o lençol freático e que seu movimento subsuperficial pode ser um importante mecanismo de transporte que contribuiu para a eutrofização das águas superficiais. Os colóides do solo podem desempenhar um papel significativo em influenciar a atenuação e o transporte do fósforo em meios subsuperficiais (Kretzschmar et al., 1999; McCarthy and McKay, 2004). Pois esse íon possui uma alta afinidade de ligação com a fração argila do solo, especialmente aos óxidos de ferro e a caulinita (Zhang, 2008).

O potássio (K) age como catalisador de algumas reações enzimáticas, e está envolvido com a turgidez das células, abertura e fechamento dos estômatos, e no processo de síntese, acumulação e transporte de carboidratos nas plantas (Carrijo et al., 2004). É um íon móvel nos solos e, como tal, quantidades significativas podem ser perdidas por lixiviação, afetando a eficiência dos fertilizantes aplicados (Alfaro et al., 2004b). O aumento dos custos com fertilizantes e questões relacionadas à qualidade das águas subterrâneas estão trazendo impactos econômicos e ambientais (Sharma and Sharma, 2013). O íon tem recebido pouca atenção, pois sua lixiviação não resulta diretamente em eutrofização (Alfaro et al., 2004a).

A fração solúvel em água de $K^+$ está prontamente disponível para as plantas e é propensa à lixiviação, especialmente em solos de textura grossa (Sharma and Sharma, 2013). Pieri and Oliver (1986) concluiu que o risco de perdas por lixiviação de potássio sob condições tropicais úmidas era muito alto, especialmente quando doses elevadas de fertilizantes eram aplicadas em solos com drenagem livre e com baixa capacidade de troca de cátions. Para Kolahchi and Jalali (2006), uma das justificativas para se estudar a movimentação do potássio no solo está na sua implicação em relação à eficiência do uso do fertilizante, além disso, as concentrações do elemento podem aumentar substancialmente nas águas subterrâneas pelo processo de lixiviação em áreas usadas para fins agrícolas.

Além disso, a lixiviação deste nutriente pode elevar a concentração de potássio na água acima do limite para água potável de 12 mg $L^{-1}$ (Griffioen, 2001; World Health Organization, 2011). A extensão da lixiviação depende de vários fatores, incluindo textura, quantidade de potássio aplicado, número de fontes para lixiviação do íon, como eventos de precipitação e irrigação, dos quais uma ampla informação está disponível na literatura (Kayser et al., 2007; Rosolem et al., 2010).

## 2.4. Impactos ambientais nos recursos hídricos e solo

É importante monitorar os teores de substâncias orgânicas, como os agrotóxicos, e inorgânicas como os ânions nitrato, cloreto, sulfato e fosfato provenientes de fertilizantes, capazes de afetar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas (Araújo et al., 2009). Dos impactos aos recursos hídricos e solo, destaca-se a diminuição da matéria orgânica, compactação, impermeabilização, salinização, desabamento de terras, contaminação, desmatamento das matas ciliares, crescimento demográfico desordenado, queimadas, irrigação, mineração, erosão, desertificação (forma mais grave de degradação ambiental), perda da fauna e da flora (Araújo et al., 2009).

A degradação dos mananciais, proveniente do deflúvio superficial agrícola, ocorre, principalmente, devido ao aumento da atividade primária das plantas e algas em decorrência do aporte de nitrogênio e fósforo proveniente das lavouras e da produção animal em regime confinado (Carvalho et al., 2000). O crescimento excessivo de algas e plantas reduz a disponibilidade de oxigênio dissolvido nas águas, afetando o ecossistema aquático e causando a mortalidade

de peixes (Toledo and Ferreira, 2000). Além dos impactos causados aos ecossistemas aquáticos, o aumento dos níveis de nutrientes na água pode comprometer sua utilização para abastecimento doméstico, devido a alterações no sabor e odor ou à presença de toxinas liberadas pela floração de alguns tipos de algas (Gburek and Sharpley, 1998). Além das implicações causadas pelos nutrientes aos recursos hídricos, é necessário considerar, também, a contribuição dos agroquímicos e dos metais pesados (Carvalho et al., 2000).

Principalmente nas bacias hidrográficas, a erosão hídrica, que é causada pela água das chuvas, é identificada como a principal causa do empobrecimento do solo (Araújo et al., 2009). Esse deflúvio superficial, em bacias hidrográficas com topografia acentuada, exploradas por agricultura intensiva (culturas anuais, por exemplo) apresenta grande energia para desagregar o solo exposto e de transportar sedimentos para os corpos de água (Carvalho et al., 2000). Neste processo, a estrutura do solo é destruída pelo impacto da chuva que atinge a superfície do terreno e, em seguida o material solto, rico em nutrientes e matéria orgânica, é removido do local e depositado nas depressões no interior das vertentes e no fundo dos vales (Borsato and Martoni, 2004).

Estes sedimentos são capazes de carregar, adsorvidos na sua superfície, nutrientes como o fósforo e compostos tóxicos, como agroquímicos, sendo frequente em sistemas de produção de fumo no sul do Brasil (Carvalho et al., 2000). A intensidade de ação deste processo erosivo depende, além do clima, da resistência do solo, da presença de diversas condições ligadas ao manejo, e da natureza da comunidade vegetal presente (Bahía, 1992).

Outros impactos de grande degradação é o desmatamento, as técnicas agrícolas inadequadas e o mau uso dos recursos naturais, levam à contaminação dos recursos hídricos e do solo (Araújo et al., 2009). A agricultura tradicional possui importante papel na economia brasileira devido à geração de empregos no campo e distribuição de renda, entretanto, muitas vezes ela é conduzida por indivíduos que não possuem consciência ambiental, principalmente quando a prática agrícola ocorre em áreas de grande sensibilidade como as próximas às nascentes de recursos hídricos (Borsato and Martoni, 2004).

Neste contexto, é importante ressaltar as práticas de manejo, conservação das águas superficiais e subterrâneas e reposição das matas ciliares (Araújo et al., 2009). Sem as práticas de manejo ambiental adequado, as condições naturais destes recursos podem ser modificadas, com o transporte de sedimentos em suspensão e de fundo, os quais resultaram na alteração da qualidade da água e, em assoreamento, diminuindo a vida útil dos reservatórios (Leal, 2012). Consequentemente, deve-se moldar o uso dos recursos naturais, de forma a aumentar e melhorar as condições econômicas e o progresso social da população afetado por esses processos danosos (Araújo et al., 2009). Para utilização permanente, sustentável e eficiente desses recursos, devem-se caracterizar as características físicas, biológicas e espaciais para a sua ocupação, identificando-se as possíveis sensibilidades dos ecossistemas ao impacto ambientais futuros (Pires et al., 2002).

## 2.5. Dinâmica de solutos no solo

A movimentação dos solutos na fase líquida dos solos constitui de três componentes: transporte convectivo, difusivo e dispersivo (van Genuchten and Wierenga, 1986). O transporte convectivo ($J_m$), ou advectivo, é o movimento passivo do soluto com o fluxo de água. Na ausência de difusão, a água e o soluto se movem à mesma taxa média (eq.1):

$$J_m = q.C \quad (1)$$

em que:

$q$ - densidade do fluxo da água, L $T^{-1}$

$C$ - concentração volumétrica média do soluto, $L^3$

Já o transporte difusivo ($J_D$) é um processo espontâneo que resulta da movimentação térmica natural dos íons e moléculas dissolvidas. O transporte difusivo nos solos tende a aumentar com o gradiente de concentração, e em analogia a lei de Fick, pode ser descrito como (eq.2):

$$J_D = -\theta . D_m . \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

em que:

$\theta$ - conteúdo de água no solo, $L^3 L^{-3}$

$D_m$ - coeficiente de difusão molecular, $L^2 T^{-1}$

$x$ - distância, L

O coeficiente de difusão molecular ($D_m$) é obtido em função do coeficiente em água pura ($D_0$) e da tortuosidade do solo pela seguinte equação (eq.3):

$$D_m = D_0 . \tau \quad (3)$$

em que:

$\tau$ - fator de tortuosidade, adimensional

Em relação ao transporte dispersivo ($J_h$) é um processo passivo que, diferente da difusão, ocorre durante a movimentação da água. Por outro lado, a difusão faz sempre parte integrante de todo o processo de dispersão ao reduzir o gradiente de concentração induzido pelo fluxo dentro e entre os poros. Os experimentos em laboratório e no campo mostraram o transporte dispersivo por (eq.4):

$$J_h = -\theta . D_h . \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

em que:

$D_h$ - coeficiente de dispersão mecânica (Bear, 1988), $L^2 T^{-1}$

O coeficiente de dispersão mecânica ($D_h$) está em função da dispersividade e da velocidade da água nos poros mediante a eq.5:

$$D_h = \lambda . v \quad (5)$$

em que:

$\lambda$ - dispersividade, L

$v$ - velocidade média da água dos poros, L $T^{-1}$

Por causa da semelhança macroscópica entre os coeficientes de difusão molecular e dispersão mecânica, frequentemente, são considerados aditivos (eq.6):

$$D = D_m + D_h \tag{6}$$

em que:

$D$ - coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (Bear, 1988), $L^2\ T^{-1}$

Outras nomenclaturas são usadas para $D$ como coeficiente de difusão aparente (Boast, 1973; Nielsen et al., 1986), coeficiente dispersão-difusão (Hillel, 1998) ou apenas coeficiente de dispersão (van Genuchten et al., 2012; Wierenga and Genuchten, 1989), cujo termo é encontrado na maioria dos estudos sobre transporte de solutos no solo. Combinando as equações 1, 2, 4 e 6 obtém-se a expressão (eq.7) que descreve o fluxo do soluto ($J_s$).

$$J_s = -\theta . D . \frac{\partial C}{\partial x} + qC \tag{7}$$

Substituindo a equação 7 na equação da continuidade (eq.8):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho S) = -\frac{\partial J_s}{\partial x} \tag{8}$$

Resulta na equação de transporte (eq.9):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho S) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} - qC\right) \tag{9}$$

em que:

$S$ - concentração adsorvida (massa de soluto por unidade de massa de solo), $M\ M^{-1}$

$\rho$ - densidade do solo, $M\ L^{-3}$

$t$ - tempo, T

Os dois termos do lado esquerdo da equação 9 são responsáveis pelas mudanças nas concentrações do soluto associadas com as fases líquida e sólida, respectivamente. Assumindo que os termos $S$ e $C$ podem ser relacionados por um isotermo de equilíbrio linear ou linearizado (eq.10):

$$S = K_d . C \tag{10}$$

em que:

$K_d$ - coeficiente de distribuição empírica, adimensional

Se, além da adsorção em equilíbrio linearizado, o fluxo de água estivesse estável em um perfil de solo homogêneo, e assumida as condições de $\theta$ e de $q$ constantes no tempo e espaço, reduz-se a equação 9 para a equação de advecção-dispersão (eq.11), a qual descreve o transporte unidimensional de solutos no solo.

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{11}$$

em que:

$R$ - fator de retardamento, adimensional

Caso não haja interação entre as fases líquida e sólida do solo, $K_d$ torna-se zero e $R$ reduz-se a um. Em alguns casos, $R$ pode tornar-se menor do que um, indicando que apenas uma fração da fase líquida participa do processo de transporte, esses parâmetros podem sofrer influências em relação a caracterização dos solos, principalmente da qualidade mineralógica sobre a retenção ou dispersão dos solutos no perfil de solo (Wierenga and Genuchten, 1989). Contudo, para se obter os parâmetros de transporte dos solutos é necessário o ajuste numérico da equação diferencial de advecção-dispersão (eq.11), podendo tal ajuste ser realizado por modelos matemáticos, como o código CFITIM (van Genuchten, 1981).

## 2.6. Parâmetros de transporte dos solutos

O número de Peclet ($P$) é adimensional, o qual pode relacionar a eficácia do fluxo de massa pela advecção entre o fluxo de massa pela dispersão ou difusão (Fetter, 1999). Um critério baseado no número de Peclet é frequentemente usado para decidir se o transporte pela advecção deverá ser considerada, em que valores do parâmetro menores do que 1, a difusão é considerada como o mecanismo de transporte dominante (Huysmans and Dassargues, 2005). O fator de retardamento ($R$) representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução, portanto, a interação entre o soluto e a matriz do solo (Valocchi, 1984; Wierenga and Genuchten, 1989).

A partir do ajuste numérico da equação de advecção-dispersão (eq.11) foram obtidos o número de Peclet e o fator de retardamento, através desses parâmetros foi possível calcular os demais, como: os coeficientes de distribuição ($K_d$) e de dispersão ($D$), e a dispersividade ($\lambda$).

O coeficiente de distribuição é um parâmetro chave usado em muitos modelos matemáticos, que é definido como a razão entre a quantidade de soluto sorvido por uma unidade de massa da fração sólida do solo, sendo esse parâmetro dependente das características do solo como a atividade biológica, potencial redox, estrutura do solo, valor de pH, composição mineralógica e teor de matéria orgânica, podendo essas características variarem de acordo com o tipo de solo e as condições agrícolas (Blanco Rodríguez et al., 2018; Hormann and Fischer, 2013). Esse parâmetro é obtido pelo fator de retardamento (eq.12):

$$K_d = \frac{(R-1)\theta}{\rho} \tag{12}$$

em que:

$K_d$ - coeficiente de distribuição, $cm^3\ g^{-1}$

$\rho$ - densidade do solo, $g\ cm^{-3}$

O coeficiente de dispersão (eq.13), o qual representa o transporte dispersivo, resulta das velocidades locais do fluido dentro e entre os poros individuais a partir da velocidade média da água no poro, cujas variações na velocidade causa o transporte do soluto para menores concentrações em diferentes taxas, sendo um processo passivo, que diferentemente da difusão, apenas ocorre durante a movimentação da água (van Genuchten and Wierenga, 1986).

$$D = \frac{vL}{P} \tag{13}$$

em que:

$D$ - coeficiente de dispersão, $cm^2\ min^{-1}$

$v$ - velocidade média da água no poro, $cm\ min^{-1}$

$L$ - altura da coluna de solo, cm

$P$ - número de Peclet, adimensional

Sendo a velocidade da água no poro (eq.14) determinado por:

$$v = \frac{q}{\theta} \tag{14}$$

em que:

$q$ - densidade do fluxo de água no solo, $cm\ min^{-1}$

$\theta$ - conteúdo de água no solo, adimensional

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por poluentes líquidos inclui uma ampla variedade de processos de transporte, como o fluxo, a dissolução, a sorção e a dispersividade, ocorrendo em um espaço poroso heterogêneo (Aggelopoulos and Tsakiroglou, 2008). Pelo coeficiente de dispersão e da velocidade da água no poro é possível obter uma estimativa da ordem de magnitude para o comprimento da dispersividade do soluto no solo por meio da equação (eq.15):

$$\lambda = \frac{D}{v} \tag{15}$$

em que:

$\lambda$ - dispersividade, cm

## 2.7. Código CFITIM

Os estudos com abordagem de dinâmica de solutos têm sido feitos mediante a aplicação de modelos matemáticos que realizam a resolução da equação diferencial de transporte dos solutos (eq.11) em relação ao avanço da interface líquido deslocadora com a matriz do solo. Um dos elementos que evidenciam essa relação (soluto-solo) é a análise dos parâmetros de transporte de solutos, cujos valores são obtidos pelas chamadas "*Breakthrough Curves* (BTC)" ou Curvas de Distribuição de Efluentes, realizadas em laboratório a partir de uma coluna de solo saturada (Araujo et al., 2000; Miranda et al., 2005; Moradzadeh et al., 2014; Pinho and Miranda, 2014; Rivera et al., 2008, 2006; Rossi et al., 2007; Silva et al., 2016, 2015; Šimůnek et al., 2008).

A aplicação de modelos computacionais utilizando-se dados coletados e observados em ensaios de deslocamento de solutos em colunas constitui instrumento para o entendimento da dinâmica de solutos no solo (Melo et al., 2006). Um exemplo desses modelos é o software STANMOD (STudio of ANalytical MODels) (Šimůnek et al., 1999), além de verificar o ajuste numérico, fornece também os parâmetros de transporte como o fator de retardamento e o número de Peclet. O programa possui diversos modelos analíticos de transporte de solutos, sendo um deles o código CFITIM (van Genuchten, 1981), para prever ou analisar dados medidos da BTC (curvas de concentração versus tempo) em termos da equação de advecção-dispersão unidimensional, com ou sem equilíbrio físico ou químico.

A obtenção dos parâmetros de transporte pelo código CFITIM é realizada utilizando uma abordagem de otimização de mínimos quadrados não lineares do tipo ponderado de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963), o qual minimiza a função objetivo $O$ (eq.16):

$$O(b) = \sum_{i=1}^{n} w_i [c_i^*(x,t) - c_i(x,t,b)]^2 \tag{16}$$

em que:

$n$ - número de concentrações medidas, adimensional

$c_i^*(x,t)$ - concentrações observadas no tempo $t$ e localizadas em $x$, M $L^{-3}$

$c_i(x,t,b)$ - correspondente ao modelo para previsões do vetor $b$ para parâmetros de transporte desconhecidos

$w_i$ - pesos associados com um ponto de concentração especial de dados, M

A abordagem de estimativa do parâmetro de Levenberg-Marquardt, conforme implementado ao código CFITIM, pressupõe que as matrizes de variância-covariância (ponderação), que fornecem informações sobre a precisão da medição, são diagonais (Šimůnek and Hopmans, 2002). O método usa um procedimento de gradiente de otimização local que requer estimativas iniciais dos parâmetros para serem otimizados, e há a possibilidade de a otimização tornar-se sensível aos valores iniciais fornecidos aos parâmetros, em que a solução final do ajuste, em alguns casos, não atinja o mínimo global, mas sim um mínimo local na obtenção dos parâmetros de transporte (van Genuchten et al., 2012).

Geralmente é recomendado a repetir-se o problema de minimização com diferentes estimativas iniciais dos parâmetros otimizados e, em seguida, selecionar esses valores de parâmetro entre as diferentes execuções que fornecem o menor valor da função objetivo $O$ (van Genuchten et al., 2012). A abordagem de estimativa de parâmetros no código CFITIM provou ser muito robusta para a maioria dos problemas de transporte, a menos que um grande número de parâmetros seja determinado simultaneamente, como exemplo, transporte sem equilíbrio, em que dados são imprecisos ou que não fornecem boa resolução da distribuição esperado das concentrações (van Genuchten et al., 2012).

## 2.8. Modelo HYDRUS-1D

O modelo HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 2009, 1998) pode ser utilizado para a simulação do movimento unidimensional de água, calor e múltiplos solutos em um solo saturado ou não saturado. O modelo utiliza da técnica de elementos finitos lineares para resolver numericamente a equação de Richards (1931) para fluídos de água em meio saturado ou não saturado, as equações de dispersão e advecção tendo como base a lei de Fick para o transporte de calor e soluto, e a equação de fluxo também inclui um termo sumidouro para contabilizar a absorção de água pelas raízes das plantas em função do estresse de água e salinidade (Šimůnek et al., 2008).

As propriedades hidráulicas do solo podem ser descritas, podendo-se aplicar os métodos de van Genuchten (1980), Brooks and Corey (1964), e as funções analíticas do tipo van Genuchten modificadas (Vogel and Cislerova, 1988). As equações de transporte de soluto assumem transporte advectivo-dispersivo na fase líquida e difusão na fase gasosa, e incluem disposições para reações não lineares e não-equilíbrio entre as fases sólida e líquida, e reações de equilíbrio linear entre as fases líquida e gasosa (Šimůnek et al., 2008).

O HYDRUS-1D pode ser utilizado para analisar o movimento da água e do soluto em meios e camadas homogêneos insaturados, parcialmente saturados ou totalmente saturados, incorpora a fenômeno da histerese, e o crescimento da raiz é simulado por meio de uma função de crescimento logístico, enquanto a absorção de água da raiz

pode ser simulada como uma função do estresse de água e salinidade (Šimůnek et al., 2008). O modelo possui uma interface nos moldes do ambiente Microsoft Windows para gerenciar os dados de entrada necessários para executar o programa, bem como para a discretização e edição nodal, alocação de parâmetros, execução de problemas e visualização de resultados (Šimůnek et al., 2008).

Todos os parâmetros espacialmente distribuídos, como a distribuição das raízes para captação de água e condições iniciais de movimento de água e soluto, são especificados em um ambiente gráfico, fornecendo gráficos das distribuições dos potenciais de pressão e mátrico da água no solo, conteúdo de água no solo, fluxos de água e soluto, absorção de água pelas raízes em tempos pré-selecionados (Šimůnek et al., 2008). Há também no modelo a opção de um catálogo de propriedades hidráulicas dos solos não saturados (Carsel and Parrish, 1988), bem como funções de pedotransferência baseadas em redes neurais (Schaap et al., 2001).

### 2.8.1. Funções de pedotransferência

Há uma ampla gama de métodos para determinar as propriedades hidráulicas do solo em condições de campo ou no laboratório (Klute, 1986; Leij and van Genuchten, 1999). Embora as medições permitam a determinação mais exata das propriedades hidráulicas do solo, elas geralmente exigem um investimento substancial em tempo e dinheiro (Schaap et al., 2001). Além disso, muitos estudos sobre a zona não saturada preocupam-se com extensas áreas de terra que podem exibir variabilidade espacial substancial nas propriedades hidráulicas do solo, sendo impossível realizar medições suficientes, indicando assim a necessidade de maneiras baratas e rápidas de determinar essas propriedades (Schaap et al., 2001).

Muitos métodos indiretos para determinar as propriedades hidráulicas do solo já foram desenvolvidos anteriormente (Leij and van Genuchten, 1999; Rawls et al., 1991; van Genuchten and Leij, 1992). A função de pedotransferência permite que informações básicas de solo, disponíveis na análise física como granulometria e densidade do solo, sejam transformadas em dados hidráulicos do solo (Bouma, 1989). Todas as funções de pedotransferência têm um forte grau de empirismo, pois contêm parâmetros do modelo que foram calibrados em bancos de dados hidráulicos de solos existentes (Schaap et al., 2001).

Uma função de pedotransferência pode ser tão simples quanto uma tabela de consulta, que fornece parâmetros hidráulicos de acordo com a classe textural (Carsel and Parrish, 1988; Wösten et al., 1995), ou inclui uma equação de regressão linear ou não linear (Minasny et al., 1999; Rawls and Brakensiek, 1985). Existem funções de pedotransferência com um aspecto teórico mais do que físico, como os modelos de distribuição do tamanho dos poros de Burdine (1953) e Mualem (1976), que oferecem um método para calcular a condutividade hidráulica não saturada a partir de dados da curva de retenção de água no solo.

A aplicação prática da maioria das funções de pedotransferência é muitas vezes dificultada por requisitar dados muito específicos (Schaap et al., 2001). Alguns autores estabeleceram funções de pedotransferência, que forneceram bons resultados para seu conjunto de dados; porém em algumas vezes, produziam modelos que exigem muitos dados de entrada (Rawls et al., 1991) ou distribuições detalhadas do tamanho das partículas do solo (Arya and Paris, 1981; Haverkamp and Parlange, 1986).

Recentemente, a análise por redes neurais foi utilizada para estabelecer funções empíricas de pedotransferência (Minasny et al., 1999; Pachepsky et al., 1999, 1996; Schaap and Bouten, 1996). Uma vantagem das redes neurais, em comparação com as funções tradicionais de pedotransferência, é que a rede neural não requer um conceito de modelo a priori, pois as relações, possivelmente não-lineares, que vinculam os dados de entrada aos dados

de saída são obtidas e implementadas em um procedimento de calibração, e como resultado, o modelo de rede neural geralmente extrai a quantidade máxima de informações dos dados (Schaap et al., 2001).

Schaap et al. (1998) utilizaram análises de redes neurais para estimar os parâmetros de retenção de água de van Genuchten (1980) e a condutividade hidráulica saturada. Para facilitar o uso prático das funções de pedotransferência, foi projetada uma estrutura hierárquica para permitir a entrada de dados limitados e mais conjuntos estendidos de preditores. A combinação com o método de "bootstrap" (Efron and Tibshirani, 1993) forneceu a confiabilidade para as estimativas da função de pedotransferência (Schaap and Leij, 1998).

Embora as funções de pedotransferência baseadas em redes neurais possam fornecer estimativas relativamente precisas, elas contêm um elevado número de coeficientes que não permitem fácil interpretação ou publicação de forma explícita (Schaap et al., 2001). Para facilitar a aplicação das funções de pedotransferência, foi desenvolvido o programa de computador Rosetta, que implementa alguns dos modelos já publicados por Schaap et al. (1998); Schaap and Leij (1998) e Schaap and Leij (2000). A função de pedotransferência Rosetta é capaz de estimar parâmetros de retenção de água de van Genuchten (1980) e a condutividade hidráulica saturada, assim como os parâmetros de condutividade hidráulica não saturada, baseados no modelo de tamanho de poros de Mualem (1976).

# 3. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida junto ao Departamento de Engenharia de Biossistemas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pertencente à Universidade de São Paulo, na cidade de Piracicaba, Estado de São Paulo, Brasil. Para se verificar a influência da composição físico-química e mineralógica dos solos sobre os parâmetros de transporte dos solutos, procedeu-se às seguintes etapas: 1) Caracterização do material de solo; 2) Elaboração das *Breakthrough Curves* (BTC); 3) Ajuste numérico pelo código CFITIM para obtenção dos parâmetros de transporte (número de Peclet, fator de retardamento, coeficientes de distribuição e dispersão, dispersividade) para os íons nitrato, fósforo e potássio e 4) Simulações das BTC´s pelo modelo HYDRUS-1D.

## 3.1. Etapa 1: Caracterização do material de solo

### 3.1.1. Coleta do material de solo

A seleção dos solos foi feita a partir da capacidade de troca catiônica (CTC), pois esse parâmetro é definido pelas seguintes propriedades: área superficial específica (ASE) dos minerais, densidade de carga superficial e o tipo da superfície exposta do mineral de argila, os quais estão relacionados ao controle do movimento e à imobilização dos solutos no solo (Fontes and Alleoni, 2006). Sendo os solos: Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe), Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV) pertencentes a classe textural argilosa; Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pertencentes a classe textural arenosa. Esses solos foram coletados da camada superficial de 0-20 cm em localidades distintas dentro do munícipio de Piracicaba.

Os solos argilosos foram coletados na Fazenda Areão, pertencente a Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP) localizada na altitude média de 546 m e as seguintes coordenadas geográficas: 22° 41' 52,8"S e 47° 38' 23,4"W para o solo PVAe; 22° 41' 23,5"S e 47° 38' 26,3"W para o solo NV; 22° 41' 23,6"S e 47° 38' 19,3"W para o solo PV. O solo PVAd foi coletado na Estação Experimental de Tupi pertencente ao Instituto Florestal do Estado de São Paulo localizada na altitude média de 540 m e coordenadas geográficas de 22° 43' 21"S e 47° 32' 30"W. Por fim, o solo LVA foi coletado na área experimental do Departamento de Engenharia de Biossistemas (LEB/ESALQ/USP) na altitude média de 547 m e as coordenadas geográficas de 22° 43' 33"S e 47° 38' 00"W.

### 3.1.2. Caracterização dos solos

Após a coleta, os solos foram destorroados, secos ao ar e peneirados em uma malha de 2 mm, seguindo a recomendação do Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2011) para realização da caracterização dos solos (Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pertencentes a classe textural arenosa, Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe), Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV) pertencentes a classe textural argilosa. As análises físicas e químicas podem ser conferidas pelas Tabela 1 e 2.

**Tabela 1.** Caracterização física dos solos na profundidade de 0-20 cm.

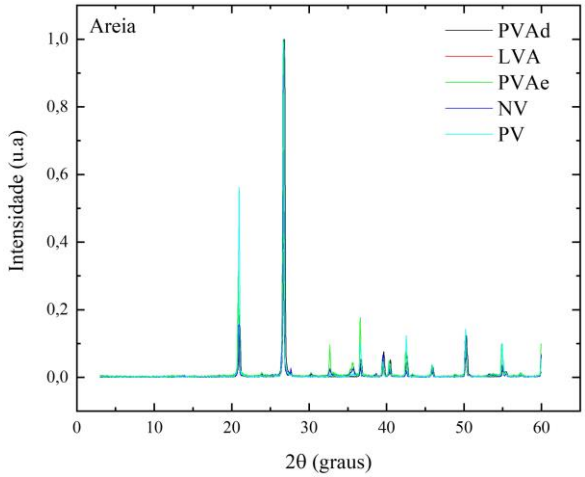
| Análises | Unidades | Solos | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | PVAd | LVA | PVAe | NV | PV |
| Argila | g kg$^{-1}$ | 52,1 | 114,6 | 462,0 | 613,6 | 568,2 |
| Silte | | 198,7 | 108,4 | 236,9 | 100,4 | 145,8 |
| Areia | | 749,2 | 777,0 | 301,1 | 286,0 | 286,0 |
| Argila dispersa em água (ADA) | | 50,0 | 100,0 | 202,0 | 51,0 | 177,0 |
| Densidade de partículas | g cm$^{-3}$ | 2,63 | 2,55 | 2,45 | 2,41 | 2,38 |
| Densidade do solo | | 1,45 | 1,44 | 1,16 | 1,25 | 1,16 |
| Porosidade total | % | 46,81 | 49,08 | 61,45 | 61,97 | 60,96 |
| Macroporosidade | | 6,52 | 7,29 | 9,41 | 11,58 | 10,48 |
| Microporosidade | | 40,29 | 41,79 | 52,04 | 50,39 | 50,48 |
| Floculação | | 33,0 | 19,0 | 47,0 | 92,0 | 67,0 |

**Tabela 2.** Caracterização química dos solos na profundidade 0-20 cm.

| Análises | Unidades | Solos | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | PVAd | LVA | PVAe | NV | PV |
| pH ($H_2O$) | - | 6,7 | 6,3 | 5,9 | 6,2 | 6,1 |
| pH (KCl) | | 5,6 | 5,2 | 5 | 5 | 4,8 |
| ΔpH | | -1,1 | -1,1 | -0,9 | -1,2 | -1,3 |
| Ponto de carga zero (PCZ) | | 4,6 | 3,8 | 4,5 | 4,5 | 4,0 |
| Matéria orgânica (M.O.) | g kg$^{-1}$ | 13,0 | 18,0 | 35,0 | 34,0 | 29,0 |
| Nitrogênio total | | 0,83 | 3,79 | 1,84 | 1,50 | 1,38 |
| Fósforo (P) | mg kg$^{-1}$ | < 4,46 | 23,19 | 7,89 | 24,69 | < 4,46 |
| Potássio (K) | mmol$_c$ kg$^{-1}$ | 0,63 | 1,26 | 7,74 | 4,03 | 3,84 |
| Cálcio (Ca) | | 12,57 | 13,44 | 40,31 | 28,6 | 30,04 |
| Magnésio (Mg) | | 5,38 | 6,01 | 11,24 | 11,87 | 15,67 |
| Alumínio (Al) | | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| CTC | | 26,6 | 37,7 | 104,3 | 89,5 | 85,6 |
| SB | | 18,6 | 20,7 | 59,3 | 44,5 | 49,6 |
| V | % | 70,0 | 55,0 | 57,0 | 50,0 | 58,0 |
| m | | 3,0 | 2,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| $SiO_2$ | | 0,9 | 8,3 | 13,6 | 16,3 | 14,9 |
| $Al_2O_3$ | | 1,37 | 4,11 | 11,51 | 15,88 | 13,75 |
| $TiO_2$ | | 0,23 | 1,02 | 0,23 | 5,92 | 4,82 |
| $Fe_2O_3$ | | 0,82 | 1,51 | 15,72 | 16,92 | 12,75 |
| MnO | | 0,04 | 0,02 | 0,15 | 0,13 | 0,07 |
| Ki | | 1,12 | 3,43 | 2,01 | 1,74 | 1,84 |
| Kr | | 0,85 | 2,93 | 1,13 | 1,09 | 1,22 |

ΔpH = pH (KCl) – pH ($H_2O$); CTC: capacidade de trocas catiônicas; SB: soma de bases trocáveis; V: saturação da CTC por bases; m: saturação por alumínio; Ki e Kr: índices de intemperismo dos solos.

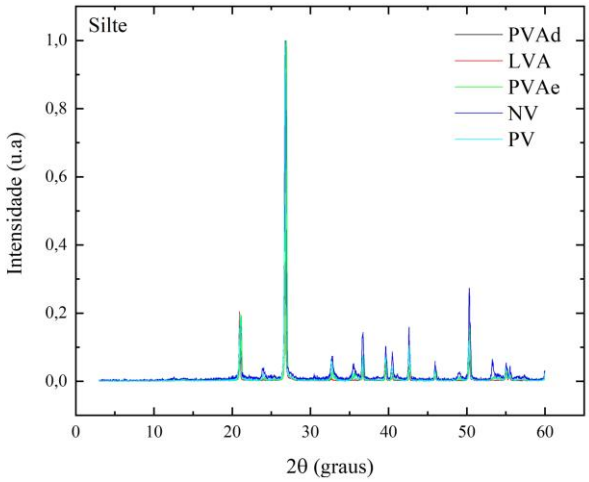
A análise mineralógica foi realizada em cada fração e todos os solos possuem quartzo na fração areia, os solos NV e PVAe apresentaram também ilmenita (óxido natural de ferro e titânio - $FeTiO_3$) nesta fração, os difratogramas de raios-x podem ser conferidos pela Figura 1.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argilossolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe), Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vemelho (PV).

**Figura 1.** Difratogramas de raios-x para a fração areia dos solos.

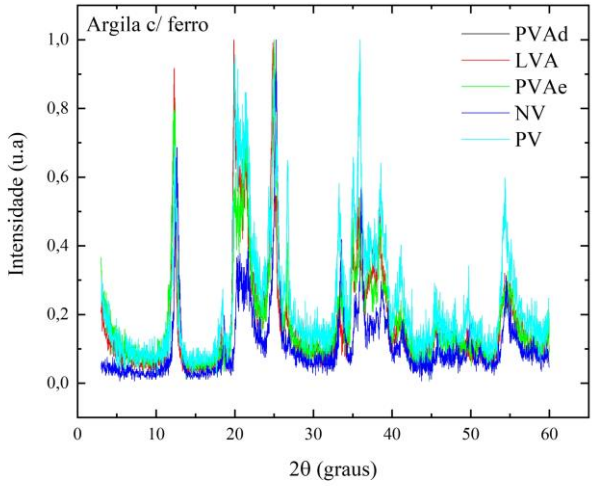
Em relação a análise mineralógica da fração silte (Figura 2), todas os solos possuem quartzo, que é a fase dominante, e os solos argilosos possuem também ilmenita.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argilossolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe), Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vemelho (PV).

**Figura 2.** Difratogramas de raios-x para a fração silte dos solos.

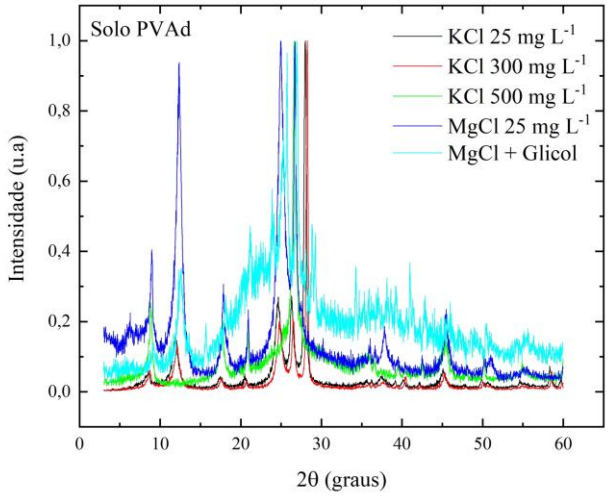
Os valores da análise mineralógica da fração argila com ferro, podem ser conferidos pela Figura 3. Todos os solos apresentaram caulinita mal cristalizada como fase dominante, apenas o solo PVAd possuiu um menor teor do que os demais. E os óxidos de ferros presentes nesta fração para todos os solos foram a goethita, maiores teores nos solos LVA, NV e PVAe; e a hematita, mais intensa nos solos NV e PV.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Argilossolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe), Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vemelho (PV).

**Figura 3.** Difratogramas de raios-x para a fração argila com ferro dos solos.

Pela Figura 4 pode-se conferir a análise mineralógica da fração argila deferrificada do solo PVAd. Esse solo apresentou domínio de caulinita, confirmada pelo desaparecimento do reflexo quando aquecido a 500ºC. Com o desaparecimento da caulinita, o reflexo dos minerais anatase (dióxido de titânio) e do quartzo tornam-se visíveis. Esse solo também possui ilita (filossilicato 2:1) devido ao reflexo próximo a 1,0 nm, como este reflexo não mudou o espaçamento com os tratamentos de saturação com potássio, de aquecimento (contração) ou de saturação com magnésio e magnésio mais glicerol (expansão), concluiu-se que é uma ilita.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd).

**Figura 4.** Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada do solo PVAd.

Os solos LVA, PVAe, NV e PV também apresentaram domínio de caulinita, confirmada pelo desaparecimento do reflexo quando aquecido a 500ºC, sendo conferidos nas Figuras 5 e 6. Com o desaparecimento da caulinita, o reflexo dos minerais anatase e do quartzo tornam-se visíveis.

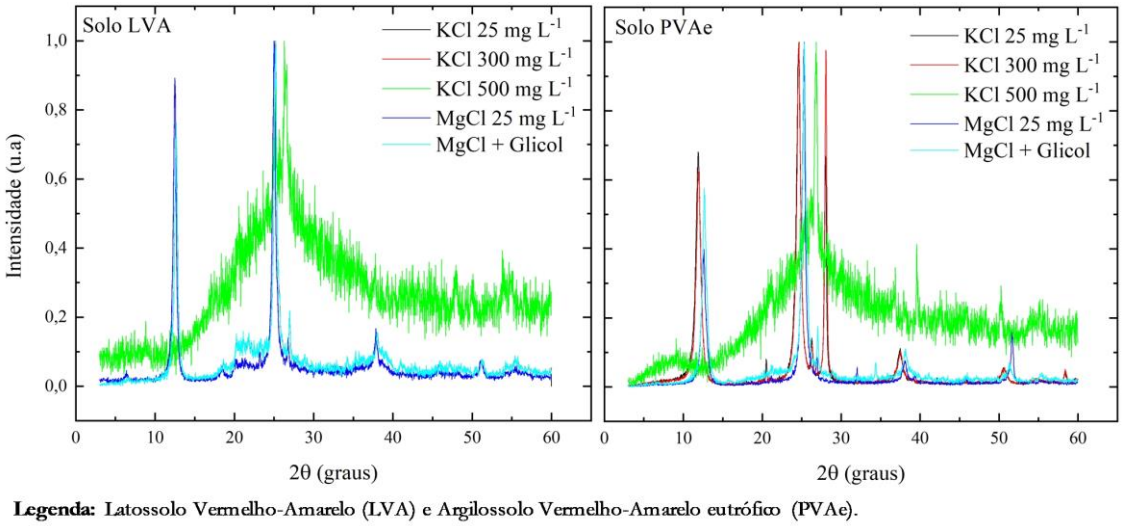



**Figura 5.** Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada dos solos LVA e PVAe.

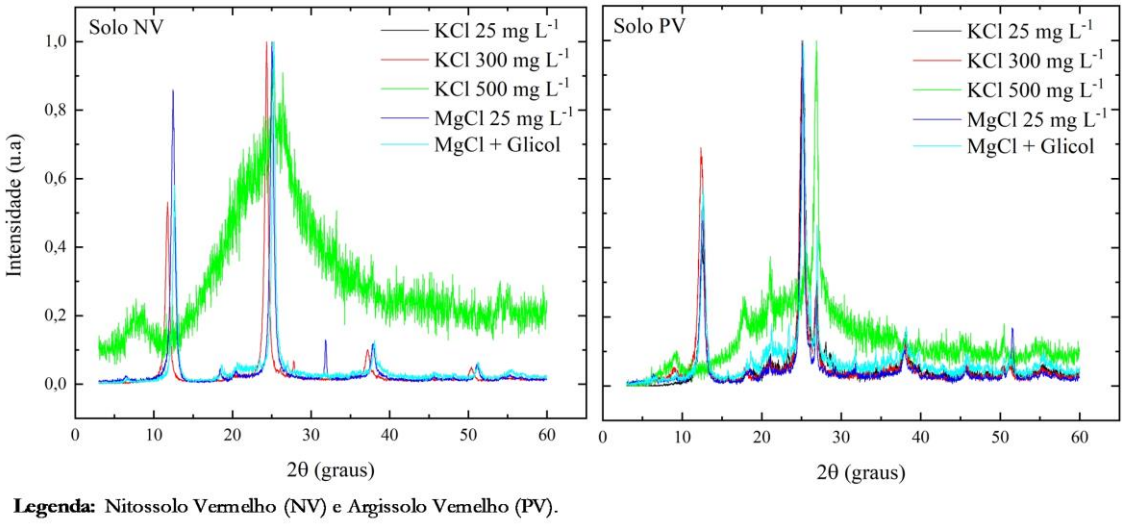



**Figura 6.** Difratogramas de raios-x para a fração argila deferrificada dos solos NV e PV.

## 3.2. Etapa 2: Elaboração das BTC´s

### 3.2.1. Planejamento experimental

Os tratamentos seguiram um fatorial de 5 x 2, sendo cinco solos e duas alturas das colunas de BTC's para cada soluto separadamente, totalizando 10 tratamentos por soluto. O delineamento foi em blocos casualizado, com três blocos, totalizando 30 parcelas por soluto. Pela Tabela 3 pode-se conferir a distribuição da análise estatística que foi realizada para cada soluto.

**Tabela 3.** Distribuição da análise estatística para cada soluto.

| Causas de Variação (C.V.) | Graus de Liberdade (G.L.) |
|---|---|
| Blocos | 2 |
| Tratamentos | 9 |
| Solos | 4 |
| Alturas | 1 |
| Solos x Alturas | 4 |
| Resíduo | 18 |
| Total | 29 |

### 3.2.2. Solutos

Os solutos aplicados nos solos para se obter as BTC's foram: nitrato (N-$KNO_3$), fósforo (P-$K_2HPO_4$) e potássio (K - KCl). Esses elementos foram selecionados por serem os principais nutrientes exigidos pelas plantas e por causarem impactos ambientais, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, quando aplicados de forma indevida. As concentrações utilizadas para as BTC's dos solos arenosos (PVAd e LVA) foram de 70,0; 40,0 e 925,0 mg $L^{-1}$ (140; 80 e 1850 kg $ha^{-1}$) para os íons $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$ e $K^+$, respectivamente. Já para os solos argilosos (PVAe, NV e PV), as concentrações foram de 70,0; 260,0 e 1.260,0 mg $L^{-1}$ (140; 520 e 2520 kg $ha^{-1}$) para os íons $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$ e $K^+$, respectivamente. Para a elaboração das BTC´s considera-se concentração relativa ($C/C_o$) (C - concentração coletada do efluente em relação à $C_o$ - concentração da solução aplicada).

As concentrações aplicadas nas BTC's tiveram como base a adubação feita em um plantio na cultura do milho (IAC, 1997), pois na literatura encontram-se diversas concentrações para realização das curvas, sendo na maioria valores acima dos aplicados em campo, ocorrendo a preocupação desses parâmetros estarem incoerentes com a realidade. Os solutos foram aplicados conjuntamente, cuja solução apresentou os valores do pH de 7,85 e 8,46 para os solos arenosos e argilosos, respectivamente. Os pH do solo após o término das BTC's foram de 6,91; 6,40; 6,77; 6,93 e 7,20 para os solos PVAd, LVA, PVAe, NV e PV, respectivamente, houve um aumento em relação ao pH em água de cada solo.

As BTC´s foram confeccionadas mediante a análise das concentrações dos solutos em cada volume coletado. A determinação do nitrato foi feita pelo método colorimétrico, utilizou o espectrofotômetro para leituras das amostras no comprimento de onda 410 nm; já para o fósforo, foi utilizado o mesmo método e equipamento com a diferença nas leituras em comprimento de onda 640 nm (EMBRAPA, 2011). Em relação ao potássio, sua determinação foi mais rápida a partir do fotômetro de chamas (EMBRAPA, 2011), em que foi dada a concentração de forma direta, sem adição de reagentes.

### 3.2.3. Preenchimento das colunas com material de solo

Para a obtenção dos parâmetros de transporte foi utilizado o método por fluxo constante, mediante à aplicação de colunas com material de PVC, possuindo as seguintes dimensões: diâmetro interno de 5 cm e alturas de 14 e 24 cm. As colunas foram preenchidas com os solos devidamente peneirados e secos ao ar, em camadas constantes, equivalentes e homogêneas até alturas de 10 e 20 cm. Na parte inferior, um círculo de manta geotêxtil e uma fina tela de aço inoxidável foram fixadas por um "cap" de PVC, com a função de sustentar o solo dentro da coluna.

Inicialmente, foi feita a pesagem das colunas, antes e após o preenchimento, buscando-se manter a densidade do solo encontrada na caracterização. Após essa etapa, as colunas foram posicionadas verticalmente para saturação com água deionizada durante 24 h, de maneira lenta e ascendente, por capilaridade, para evitar "bolsas" de ar (Figura 7). O volume de água deionizada foi de 2/3 da altura de cada coluna de solo.

**Figura 7.** Montagem e pesagem do conjunto das colunas (a) e Saturação das colunas com água deionizada (b).

Após a saturação, as colunas passaram por um processo de "lavagem" do solo, o qual consistiu na passagem de água deionizada através dos solos nas colunas durante um período de 24 h, durante o qual foi mantida uma carga hidráulica de 1 cm sobre o solo por um dreno instalado na parte superior da coluna. Com intuito de retirar a maioria dos íons presentes e facilmente solúveis, sendo dissolvido e removida pela água percolante.

Após a "lavagem", foi aplicada a solução pelo frasco de Mariotte, com intuito de manter constante a densidade do fluxo pela parte superior das colunas, e volumes sequenciais de 15 mL foram coletados em frascos de acrílico (Figura 8). O processo de coleta foi interrompido após 8 h, e cada frasco coletado representou uma pequena fração do volume total de poros ($VP$ – eq.17) de cada solo nas colunas, sendo calculados pela seguinte equação:

$$VP = \frac{\alpha V_s}{V_c} \tag{17}$$

em que:

$VP$ - volume de poros, adimensional

$\alpha$ - porosidade do solo, decimal

$V_s$ - volume da coluna preenchida por solo, $cm^3$

$V_c$ - volume sequencial coletado nas BTC's, $cm^3$

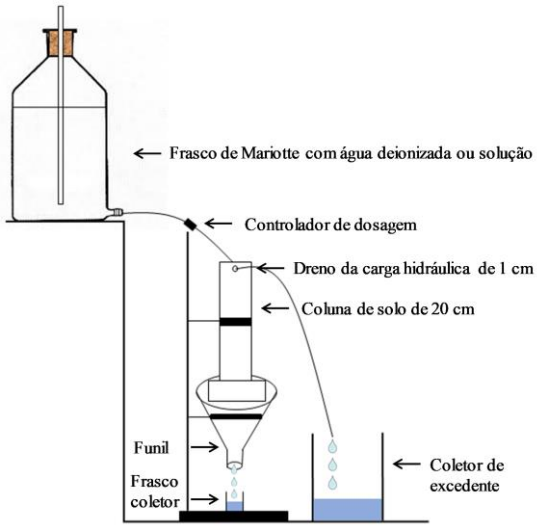



**Figura 8.** Representação esquemática da montagem do experimento em laboratório para elaboração da BTC.

## 3.3. Etapa 3: Ajuste pelo código CFITIM

Os parâmetros de transporte definidos como número de Peclet (P) e fator de retardamento (R) foram obtidos mediante o ajuste numérico das BTC's pela equação de advecção-dispersão (eq.11) aplicando-se o código CFITIM (Figura 9), dentro do software STANMOD.

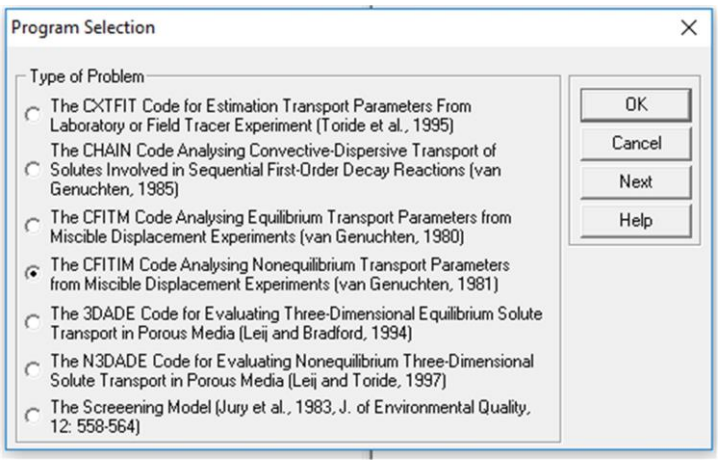



**Figura 9.** Escolha do código CFITIM dentro do software STANMOD.

Após a escolha desse código, utilizou-se a solução analítica de adsorção de equilíbrio linear (terceiro tipo BC) juntamente com o tipo de problema inverso (modelagem inversa), com o número máximo de 20 iterações e o número de pontos que foram coletados para cada BTC (Figura 10).

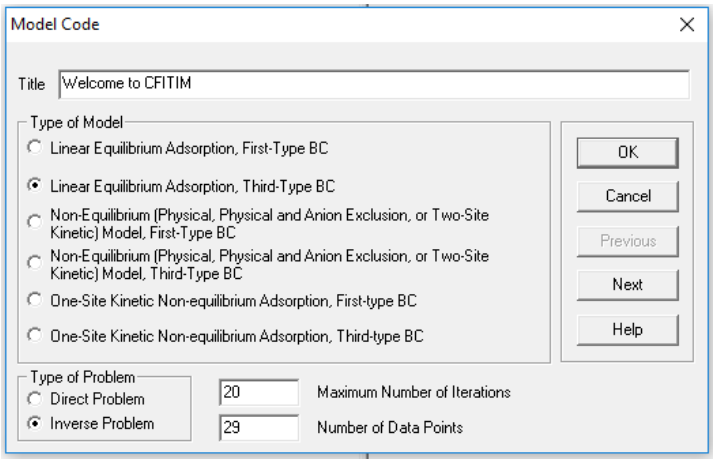



**Figura 10.** Configurações do tipo de código.

Na Figura 11, o código assume a aplicação de parâmetros adimensionais, os quais é preciso fornecer valores estimados iniciais, tendo sido escolhido o valor de 1 para P e R, os quais foram feitas a escolha das opções de ajuste e o valor de 1000 para o pulso.

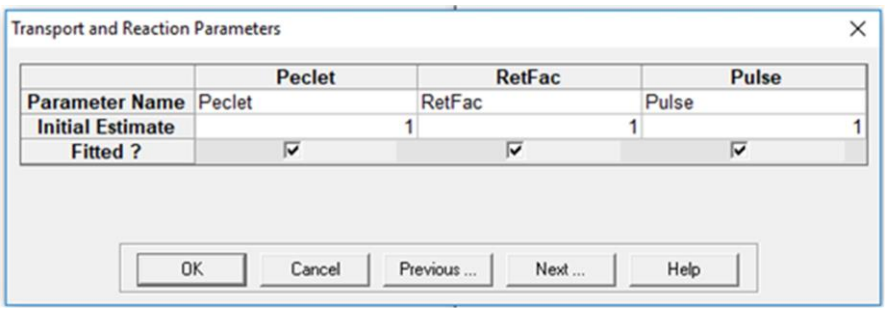



**Figura 11.** Parâmetros de transporte e reações.

Após essa etapa, os valores de volumes de poros (VP) e das concentrações relativas (C/Co) obtidos pelas BTC's foram inseridos como dados (Figura 12) para a modelagem inversa e pôr fim a obtenção dos parâmetros, pelo ajuste numérico.

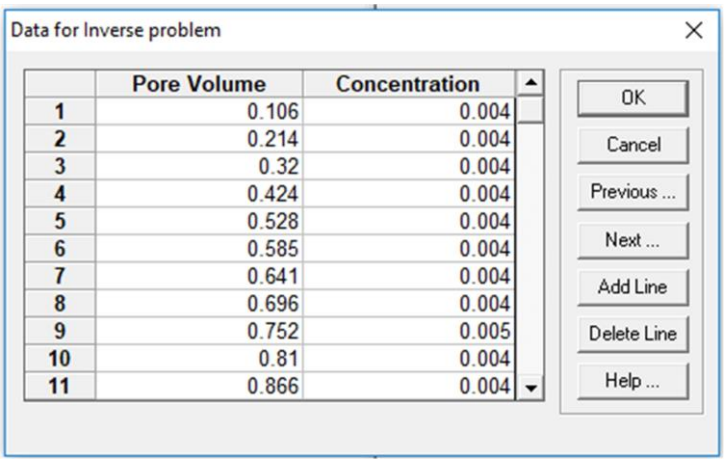



**Figura 12.** Dados de volumes de poros e das concentrações relativas.

## 3.4. Etapa 4: Simulações das BTC´s pelo HYDRUS-1D

Concluída as etapas anteriores, iniciou-se as simulações numéricas pelo modelo HYDRUS-1D. Para tal, os parâmetros de transporte obtidos em cada altura das colunas para os solutos foram utilizados como dados de entrada no modelo, juntamente com os dados granulométricos e de densidade de cada solo. Nos tópicos seguintes são explicados os procedimentos aplicados no modelo para as simulações das BTC's.

### 3.4.1. Procedimentos iniciais

As simulações pelo modelo HYDRUS-1D seguiram as opções: simulação do transporte de solutos padrão (Figura 13) na unidade de comprimento em centímetros, com apenas um material de solo e uma camada para o balanço de massas, posição vertical das colunas e alturas das colunas de 10 e 20 cm (Figura 14).

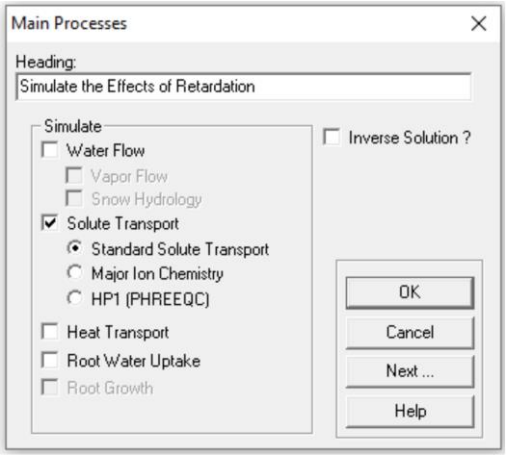



**Figura 13.** Seleção para simulação do transporte de solutos padrão.

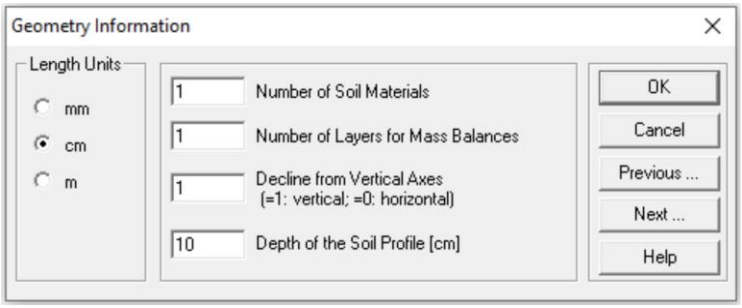



**Figura 14.** Informações geométricas.

Para a discretização do tempo, foi necessário converter o volume de poros (VP) em tempo pelo eq.18 (Skaggs and Leij, 2002):

$$t = \frac{VP(L\theta_s)}{K_s} \tag{18}$$

em que:

$t$ - tempo, h

$L$ - altura da coluna de solo, cm

$\theta_s$ - conteúdo de água no solo saturado, $cm^3\ cm^{-3}$

$K_s$ - condutividade hidráulica saturada do solo, $cm\ h^{-1}$

Na Figura 15, assumiu-se o valor do tempo inicial como sendo "zero" e o final após o término da coleta de volumes nas BTC's. As etapas inicial, mínimo e máximo do tempo foram de 0,024; 0,00024 e 120 h.

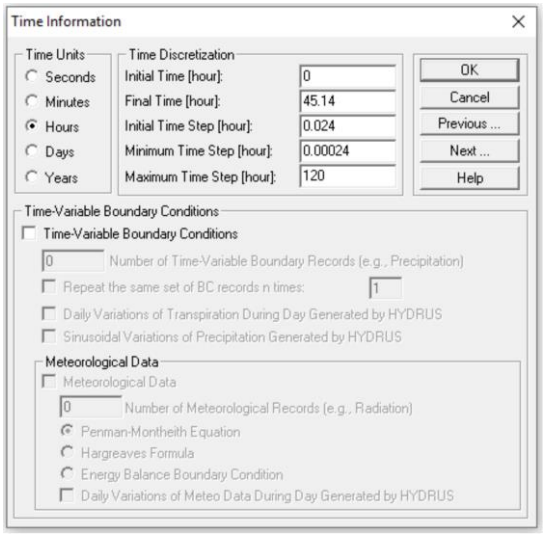



**Figura 15.** Informações temporais.

O intervalo de tempo variou para cada tipo de solo de acordo com os volumes de poros e a opção da saída de dados simulados a cada segundo não foi selecionada (Figura 16).

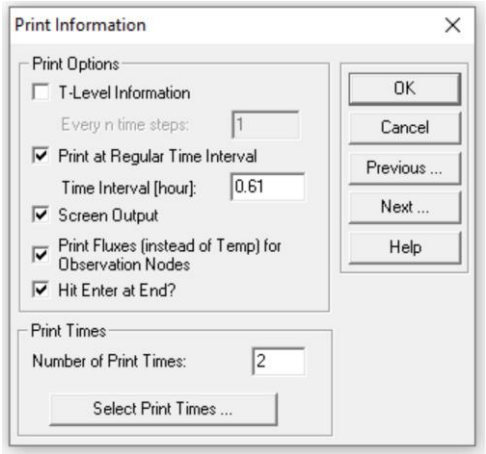



**Figura 16.** Informações sobre intervalo de tempo e dados de saída.

Os critérios de iterações foram mantidos seguindo os valores recomendados pelo manual do modelo (Figura 17).

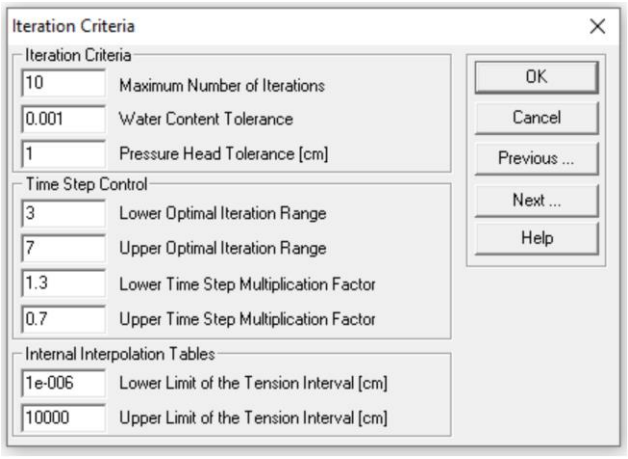



**Figura 17.** Informações sobre critérios de iterações.

### 3.4.2. Propriedades hidráulicas do solo

As propriedades hidráulicas do solo (Figuras 18 e 19) foram descritas pelas equações de van Genuchten (1980) e Mualem (1976) sem histerese e dadas por (eqs.19 a 22):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \tag{19}$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^n\right]^2 \tag{20}$$

$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{21}$$

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{22}$$

em que:

$\theta_r$- conteúdo de água no solo residual, $cm^3\ cm^{-3}$

$\theta_s$ - conteúdo de água no solo saturado, $cm^3\ cm^{-3}$

$\alpha$ - parâmetro do ajuste da curva de retenção do solo, $cm^{-1}$

$n$ e $m$ - parâmetros do ajuste da curva de retenção do solo, adimensionais

$K(h)$ - condutividade hidráulica não saturada, $cm\ h^{-1}$

$K_s$ - condutividade hidráulica saturada, $cm\ h^{-1}$

$S_e$ - saturação efetiva, adimensional

$l$ - parâmetro de tortuosidade em função da condutividade, adimensional

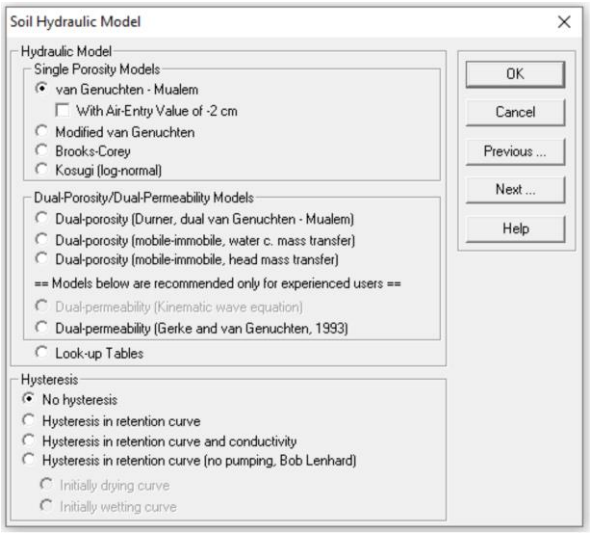



**Figura 18.** Informações sobre modelo hidráulico do solo.

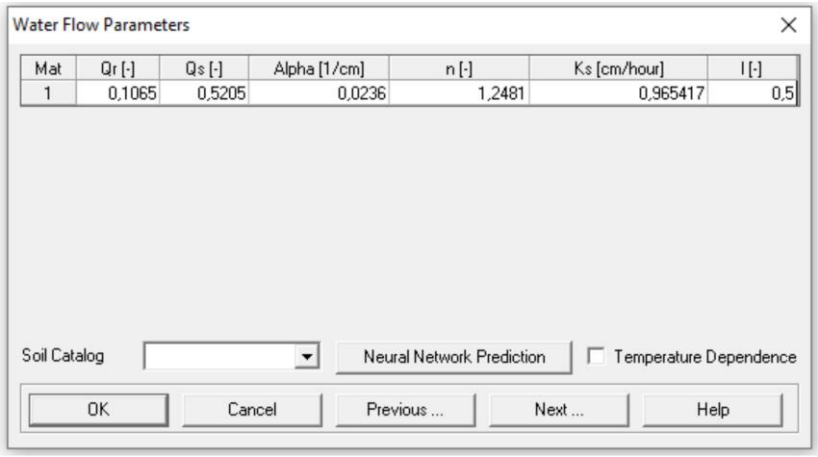



**Figura 19.** Parâmetros do fluxo da água.

### 3.4.3. Condições de contorno do fluxo da água

No modelo HYDRUS-1D, a equação de Richards (eq.23) é descrita para resolver o fluxo de água saturada unidimensional no solo (Richards, 1931; Šimůnek et al., 2006):

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K(h)\left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1\right)\right] - S \tag{23}$$

em que:

$h$ - potencial de pressão da água, cm

$\theta$ - conteúdo de água no solo, $cm^3\ cm^{-3}$

$t$ - tempo, h

$z$ - coordenada vertical, cm

$S$ - sumidouro que representa a absorção de água pelas raízes ou outra fonte, $cm^{-1}$

Na Figura 20, a condição inicial aplicada foi de solo saturado pela unidade de potencial de pressão da água no solo. A condição de contorno superior foi de potencial de pressão constante sobre a coluna, e a condição inferior foi de drenagem livre.

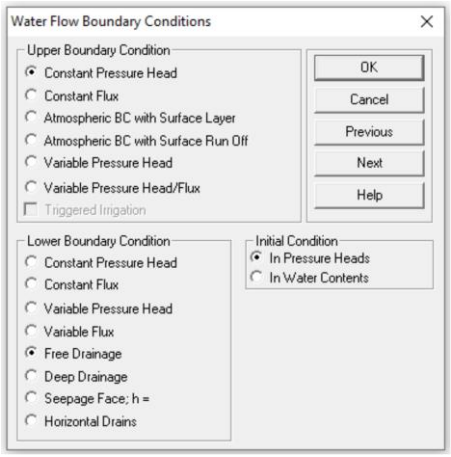



**Figura 20.** Condições de contorno para fluxo de água.

### 3.4.4. Descrição do transporte de solutos

O transporte vertical de um soluto é geralmente descrito pela equação de advecção-dispersão (eq.24) da seguinte forma (Šimůnek and van Genuchten, 2008):

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z}\right) - \frac{\partial qc}{\partial z} - \Phi \tag{24}$$

em que:

$c$ - concentração da solução, mg cm$^{-3}$

$s$ - concentração adsorvida do soluto, mg mg$^{-1}$

$D$ - coeficiente de dispersão, cm$^2$ min$^{-1}$

$q$ - densidade do fluxo de água, cm min$^{-1}$

$\Phi$ - sumidouro que responde por várias reações de zero, primeira ou outras ordens, mg cm$^{-3}$ min$^{-1}$

Nas simulações com o modelo HYDRUS-1D, foram utilizados os esquemas de ponderação temporal e espacial para o transporte de solutos segundo o método de Crank-Nicolson (Çelik and Duman, 2012) e o método de elementos finitos de Galerkin (Thomée, 2006) (Figura 21). A unidade do soluto foi assumida como adimensional com modelo de equilíbrio e duração do pulso o mesmo do término da BTC. Foi selecionada a opção da utilização do fator de tortuosidade, sendo assim os coeficientes de difusão molecular nas fases de água e gás forem multiplicados por um fator de tortuosidade de acordo com a formulação de Millington and Quirk (1961):

$$\tau_w = \frac{\theta^{\frac{7}{3}}}{\theta_S^2} \tag{25}$$

$$\tau_g = \frac{a_v^{\frac{7}{3}}}{\theta_S^2} \tag{26}$$

em que:

$\tau_w$ - fator de tortuosidade para água, adimensional

$\tau_g$ - fator de tortuosidade para gás, adimensional

$a_v$ - conteúdo volumétrico de ar, adimensional

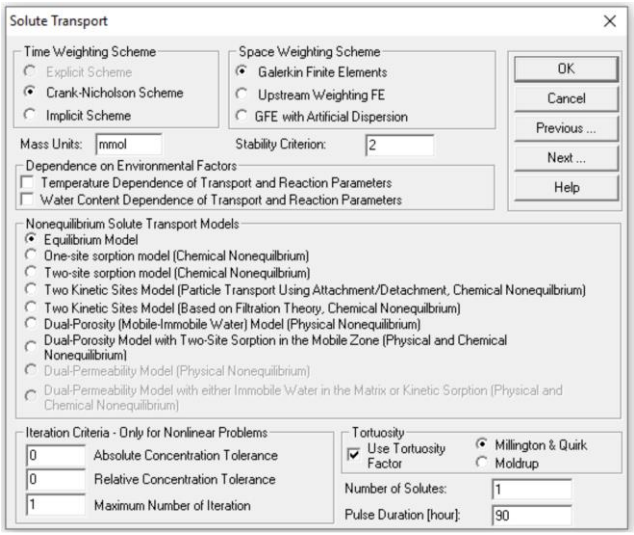



**Figura 21.** Informações sobre o transporte de soluto.

Na Figura 22, os dados de densidade do solo, o parâmetro de dispersividade ($\lambda$) e os coeficientes de difusão foram fornecidos, os valores de difusão para o nitrato, fósforo e potássio foram de 0,058; 0,022 e 0,06 $cm^2\ h^{-1}$ (Yuan-Hui and Gregory, 1974).

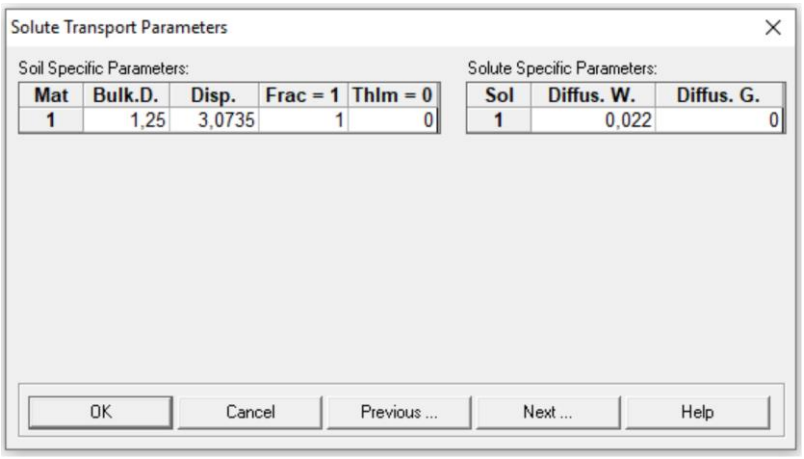



**Figura 22.** Parâmetros de transporte de soluto.

O coeficiente de distribuição ($K_d$) determinado pelo ajuste numérico das BTC's foi fornecido como mostra a Figura 23.

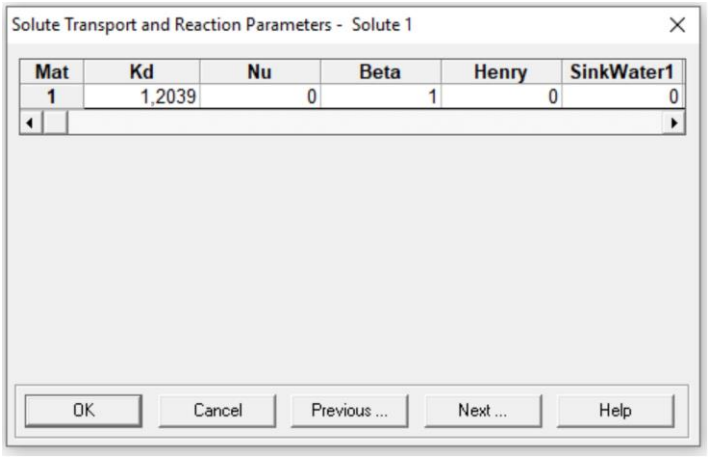



**Figura 23.** Informações sobre o transporte e reação de soluto no solo.

A condição de contorno superior foi fluxo constante com aplicação de concentração igual a 1 devido a concentração relativa máxima, e a condição inferior foi de gradiente de concentração zero. A condição inicial do soluto foi em fase líquida (massa do soluto por volume de água) (Figura 24).

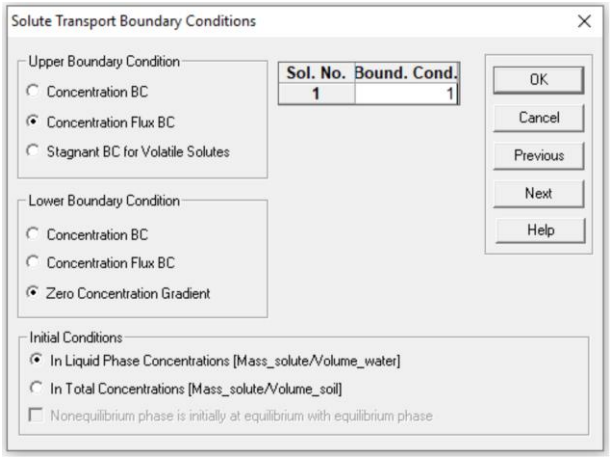



**Figura 24.** Condições de contorno do transporte de soluto.

### 3.4.5. Informações do perfil

Após a inserção dos dados de entrada, deu-se início à etapa das informações do perfil pelo editor gráfico. As condições iniciais de água e soluto foram inseridas ao perfil, sendo dado os valores de zero para ambos devido a saturação do solo e lavagem dos íons feitas nos procedimentos das BTC's (Figura 25).

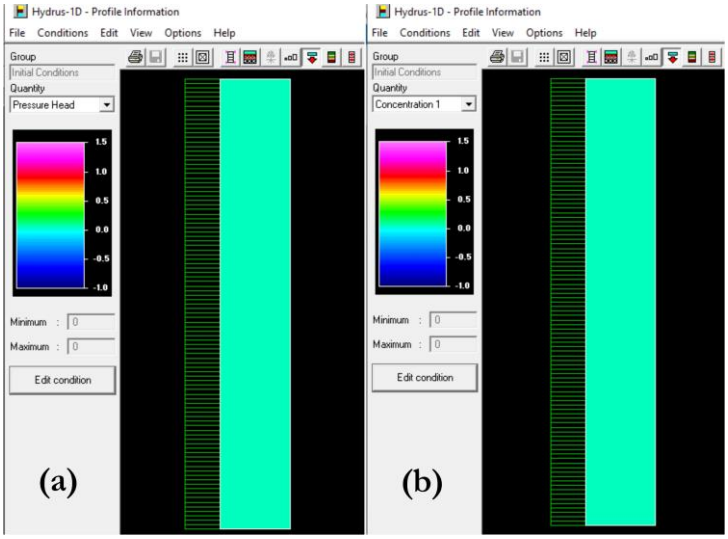



**Figura 25.** Condições iniciais de água e soluto.

Além disso, foi marcado um ponto de observação (Figura 26) na parte inferior das colunas para coletas dos dados simulados, e posteriormente, para comparação com os dados observados nas BTC's pela análise estatística.

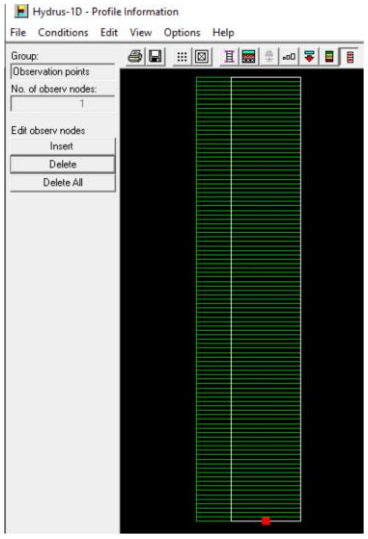



**Figura 26.** Marcação do ponto de observação na parte inferior da coluna.

## 3.5. Análise Estatística

### 3.5.1. Análise de variância

Os parâmetros de transportes obtidos para cada soluto foram submetidos à análise de variância e ao teste F a 5% de significância. Quando apresentada a diferença significativa nos tratamentos, houve o desdobramento em: solos (caracterização físico-química e mineralógica), alturas (colunas de BTC's) e a interação solo versus altura. Quando apresentada diferença significativa entre a interação dos efeitos, ocorreu o desdobramento dos efeitos para analisar cada efeito isoladamente. E quando não houver diferença significativa na interação, realizou-se a comparação de médias dos tratamentos pelo teste Tukey a 5% de significância.

### 3.5.2. Desempenho do modelo

Para averiguar a performance do modelo HYDRUS-1D, foi feita uma análise estatística utilizando-se os seguintes índices: Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE - eq.27), Erro Absoluto Médio (MAE - eq.28) e o Coeficiente de Determinação ($R^2$ - eq.29).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum[a_i - b_i]^2}{n}} \tag{27}$$

$$MAE = \frac{\sum|a_i - b_i|}{n} \tag{28}$$

$$R^2 = \frac{\sum[a_i - \bar{a}_i]^2 - \sum[a_i - b_i]^2}{\sum[a_i - \bar{a}_i]^2} \tag{29}$$

em que:

$a_i$ - dado observado no ensaio experimental, adimensional

$\bar{a}_i$ - média dos dados observados

$b_i$ - dado simulado pelo modelo HYDRUS-1D, adimensional

$n$ - número de observações

Para o RMSE, o qual é uma medida de precisão, devido ao fato de se elevar ao quadrado a diferença entre os valores simulados e observados, ele é mais sensível a erros e será sempre um valor positivo. O valor "zero" indica uma previsão perfeita e esse valor aumenta conforme aumenta-se a diferença entre os valores simulados e observados. O parâmetro MAE indica a média do afastamento dos valores simulados e observados. E por fim, o coeficiente de determinação ($R^2$) pode variar de 0 a 1,0; quando mais próximo de 1 indica que a correlação dos dados é alta e o desempenho do modelo é adequado.

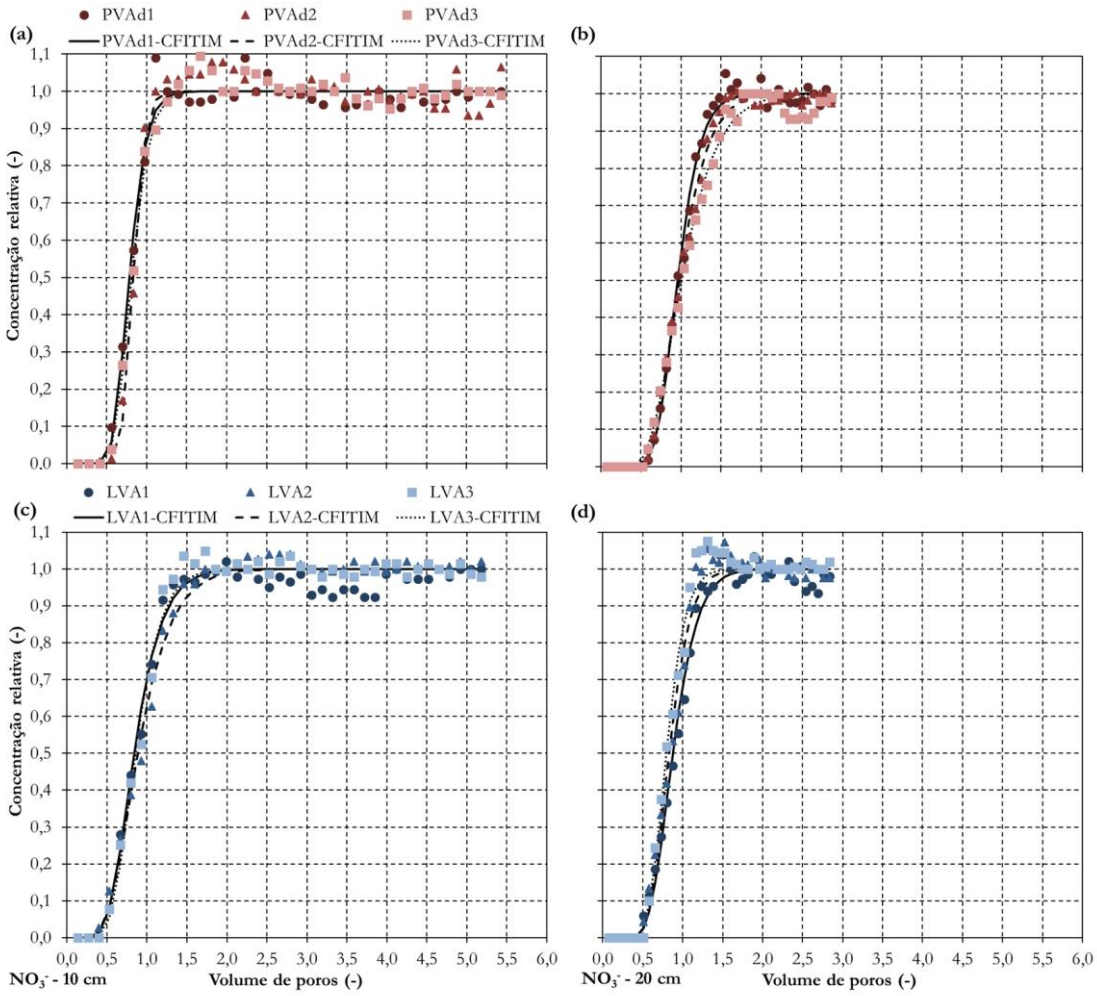
# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. Breakthrough curves e os parâmetros de transporte

### 4.1.1. Nitrato

Os valores coletados (observados) pelas BTC's do nitrato ($N\text{-}NO_3^-$), nos solos arenosos (PVAd e LVA) para colunas com altura de 10 e 20 cm podem ser conferidos na Figura 27. Para se atingir a concentração relativa máxima, o íon necessitou do volume de poros que variou de 1,114 a 1,393 para o solo PVAd, sendo valores menores comparado ao solo LVA (1,461 a 1,993), indicando uma menor interação do nitrato com a matriz do solo PVAd. Ao contrário do que foi visto nas colunas com altura de 10 cm, o solo LVA apresentou os menores volumes de poros (1,162 a 1,453) em relação ao solo PVAd (1,549 a 1,771) para atingir a concentração relativa máxima, evidenciando uma menor interação do nitrato com a matriz desse solo.

A diferença entre esses solos está no maior teor de goethita (óxido de ferro) no solo LVA, o qual evidencia uma maior quantidade de cargas positivas na superfície dos colóides, cuja característica foi mais expressiva na altura de 10 cm, devido o menor volume de solo, para influenciar na maior retenção do íon pela matriz desse solo. Além disso, o solo PVAd apresenta o menor teor de caulinita em relação aos demais solos, indicando uma menor quantidade de cargas negativa na fração argila e favoreceu a retenção do nitrato na altura de 20 cm.

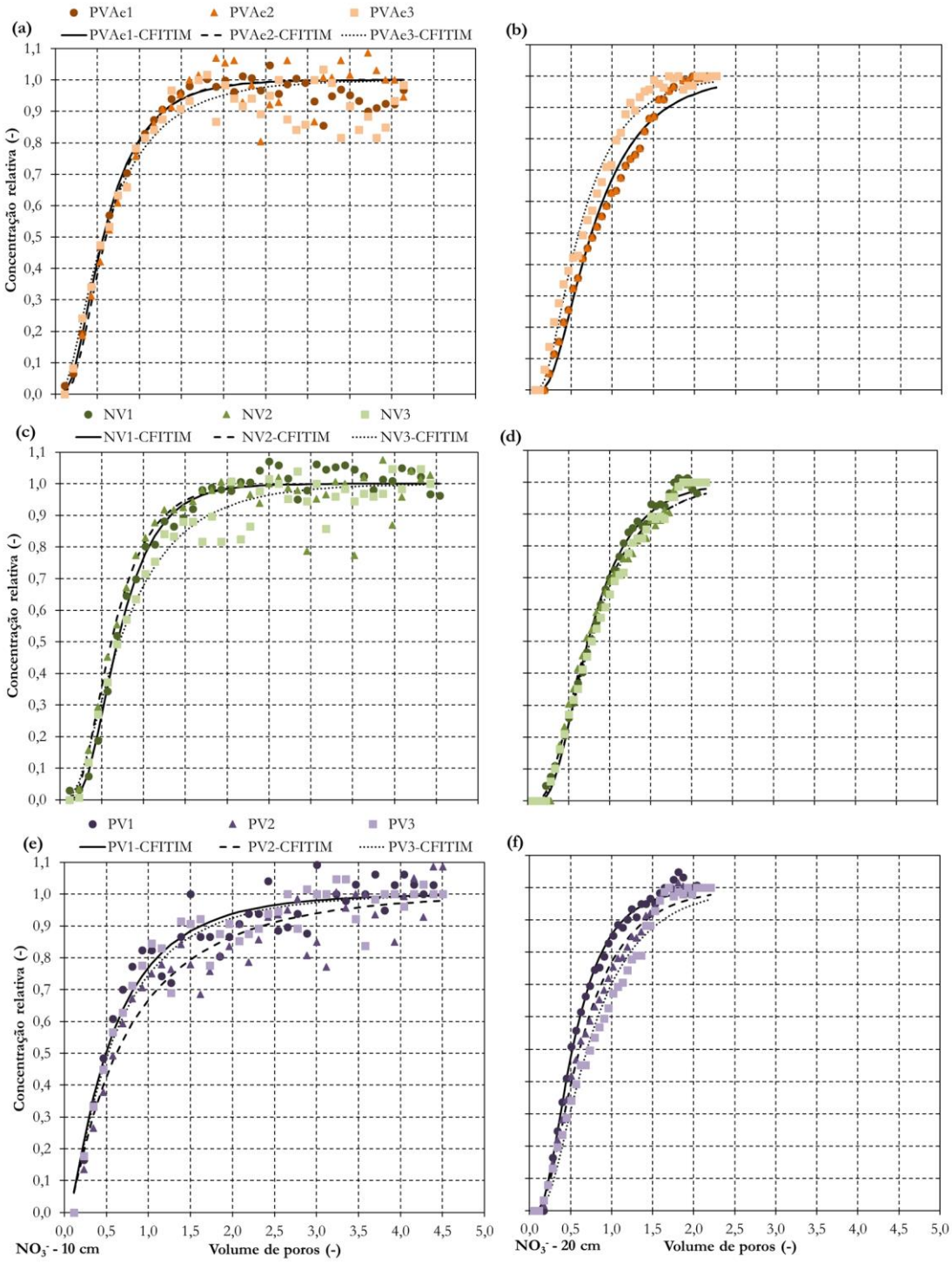



**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

**Figura 27.** Breakthrough curves do N-$NO_3^-$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

Pela Figura 28 podem ser conferidas as BTC's do N-$NO_3^-$ nos solos argilosos (PVAe, NV e PV) para colunas com alturas de 10 e 20 cm. O solo PVAe necessitou de volumes de poros menores (1,598 a 1,698) para atingir a concentração relativa máxima na altura de 10 cm, demonstrando uma interação menor do nitrato devido a maior quantidade de cargas negativas presentes (CTC = 104,3 $mmol_c$ $kg^{-1}$) na matriz desse solo. Já os solos NV e PV obtiveram a variação dos valores de poros de 1,931 a 2,158 e 1,501 a 3,233, respectivamente, confirmando uma maior interação entre o soluto e os solos com alto teor de hematita na fração argila desses solos, fornecendo cargas positivas para retenção do íon.

Novamente, ao contrário do que foi visto nas colunas com altura de 10 cm, os solos argilosos apresentaram volumes de poros semelhantes na altura de 20 cm. Os solos PV, NV e PVAe alcançaram a variação dos valores de poros de 1,643 a 1,699; 1,783 a 1,895 e 1,683 a 1,799; respectivamente, confirmando uma maior interação soluto-solos, a matriz desses solos são compostos pelos maiores teores de goethita (NV e PVAe) e de hematita (NV e PV), sendo responsável pela presença de cargas positivas na superfície dos colóides.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 28.** Breakthrough curves do N-$NO_3^-$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

Enquanto as curvas de distribuição de efluentes caracterizam o deslocamento miscível das soluções, os parâmetros de transporte obtidos por meio do ajuste numérico pelo código CFITIM (van Genuchten, 1981), quantificam esta movimentação e pode ser conferidos pela Tabela 4.

Os solos PVAd e PV apresentaram os maiores e menores valores em todos os parâmetros, apenas variando a altura de coluna para o solo PVAd. No número de Peclet, o maior valor foi do solo PVAd e o menor para o solo

PV, ambos na altura de 10 cm. Cada solo indicou um processo de transporte dominante distinto, no caso do solo PVAd caracterizado como o solo mais intemperizado ($K_i$ = 1,12% e $K_r$ = 0,85%), além da presença de ilita (filossilicato 2:1), foram responsáveis pelas cargas negativas presentes na superfície da fração argila e geraram o domínio do transporte advectivo indicado pelo elevado valor do parâmetro. Já o solo PV, com um alto teor de hematita, responsável pela presença de cargas positivas, influenciou para um domínio do transporte difusivo com o valor do parâmetro menor do que 1.

Os maiores e menores valores foram no solo PVAd na altura de 20 cm e no solo PV na altura de 10 cm, respectivamente, para o fator de retardamento e o coeficiente de distribuição, ambos os parâmetros indicam a força da interação do soluto com a matriz do solo. O solo PVAd foi caracterizado com a menor quantidade de cargas negativas devido aos menores teores de argila (52,1 g $kg^{-1}$) e de CTC (26,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$), favorecendo a maior retenção do ânion nitrato com a matriz desse solo. Ao contrário, o solo PV apresentou alto teor de argila (568,2 g $kg^{-1}$) e de CTC (85,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$), consequentemente, elevada quantidade de cargas negativas que repeliram o íon pela exclusão aniônica (Wierenga and Genuchten, 1989), gerando baixa interação com o solo.

O coeficiente de dispersão e a dispersividade indicam a movimentação do soluto no perfil do solo, os quais possuem comportamento distinto aos parâmetros anteriores, como também é visto pelos maiores e menores valores apresentados pelos solos PV e PVAd, respectivamente, na altura de 10 cm. O solo PV apresenta elevada quantidade de cargas negativas presentes na superfície dos colóides pelos altos teores de argila e CTC, resultando na maior dispersão do nitrato no perfil diante da repulsão aniônica. Já o solo PVAd, com a baixa quantidade de cargas negativas e alta retenção do soluto pela matriz do solo, resultou em uma menor dispersão do íon no perfil.

**Tabela 4.** Parâmetros de transporte do N-$NO_3^-$ para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm.

| Parâmetros | PVAd | | LVA | | PVAe | | NV | | PV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **10 cm** | **20 cm** | **10 cm** | **20 cm** | **10 cm** | **20 cm** | **10 cm** | **20 cm** | **10 cm** | **20 cm** |
| *P* (-) | 41,493 | 34,219 | 17,671 | 24,606 | 3,880 | 3,973 | 6,545 | 5,694 | 1,384 | 4,317 |
| | 90,157 | 22,330 | 13,670 | 30,518 | 4,551 | 3,973 | 5,332 | 4,109 | 0,950 | 3,522 |
| | 40,259 | 16,247 | 21,525 | 35,117 | 2,313 | 3,499 | 2,909 | 4,693 | 1,299 | 3,622 |
| *R* (-) | 0,781 | 0,928 | 0,838 | 0,874 | 0,547 | 0,723 | 0,677 | 0,723 | 0,425 | 0,508 |
| | 0,832 | 0,976 | 0,882 | 0,827 | 0,581 | 0,723 | 0,599 | 0,705 | 0,491 | 0,585 |
| | 0,811 | 1,004 | 0,853 | 0,794 | 0,524 | 0,567 | 0,674 | 0,746 | 0,443 | 0,675 |
| $K_d$ ($cm^3\ g^{-1}$) | -0,071 | -0,023 | -0,055 | -0,043 | -0,240 | -0,147 | -0,160 | -0,137 | -0,302 | -0,258 |
| | -0,054 | -0,008 | -0,040 | -0,059 | -0,222 | -0,147 | -0,199 | -0,146 | -0,267 | -0,218 |
| | -0,061 | 0,001 | -0,050 | -0,070 | -0,252 | -0,230 | -0,161 | -0,126 | -0,293 | -0,171 |
| *D* ($cm^2\ min^{-1}$) | 0,071 | 0,252 | 0,244 | 0,259 | 0,492 | 1,566 | 0,339 | 3,311 | 4,477 | 4,834 |
| | 0,030 | 0,428 | 0,255 | 0,196 | 0,661 | 1,822 | 0,401 | 6,484 | 8,300 | 5,925 |
| | 0,071 | 0,773 | 0,130 | 0,167 | 1,034 | 2,126 | 0,838 | 3,158 | 7,184 | 7,290 |
| $\lambda$ (cm) | 0,294 | 0,652 | 0,690 | 0,878 | 3,145 | 5,437 | 1,726 | 3,917 | 8,167 | 5,166 |
| | 0,135 | 0,999 | 0,892 | 0,708 | 2,681 | 5,437 | 2,119 | 5,427 | 11,895 | 6,332 |
| | 0,303 | 1,373 | 0,567 | 0,615 | 5,274 | 6,174 | 3,885 | 4,752 | 8,699 | 6,158 |

Legenda:

| Maior valor | Menor valor |
|---|---|

*P*: número de Peclet; *R*: fator de retardamento; $K_d$: coeficiente de distribuição; *D*: coeficiente de dispersão; $\lambda$: dispersividade.

Entretanto, para comparação entre os tratamentos e visualização dos efeitos da altura da coluna e da caracterização físico-química e mineralógica de cada solo sobre os parâmetros de transporte, realizou-se a análise de variância (Apêndices A – E) e da interação significativa para cada parâmetro do íon $NO_3^-$.

Para o número de Peclet, o resumo da análise de variância (Tabela 5) apresentou o mesmo efeito para os blocos, e em pelos menos dois tratamentos há efeitos diferentes; desta forma realizou-se o desdobramento dos tratamentos em: solos (caracterização físico-química e mineralógica), alturas (colunas de BTC's) e a interação solo versus altura. Como a interação foi estatisticamente significativa a 5% pelo teste F, houve necessidade de desdobrar os efeitos, porém no caso desse parâmetro, apenas o efeito solo teve diferença significativa e foi estudado sobre o número de Peclet.

**Tabela 5.** Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | Teste F | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $P$ | $R$ | $K_d$ | $D$ | $\lambda$ |
| Blocos | 2 | $0{,}624^{NS}$ | $0{,}317^{NS}$ | $0{,}246^{NS}$ | $2{,}654^{NS}$ | $2{,}262^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | $9{,}821^{*}$ | $29{,}529^{*}$ | $41{,}298^{*}$ | $25{,}032^{*}$ | $35{,}679^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | $17{,}296^{*}$ | $56{,}789^{*}$ | $84{,}934^{*}$ | $48{,}639^{*}$ | $69{,}163^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | $0{,}974^{NS}$ | $25{,}734^{*}$ | $22{,}245^{*}$ | $8{,}342^{*}$ | $0{,}548^{NS}$ |
| SxA | 4 | $4{,}557^{*}$ | $3{,}219^{*}$ | $2{,}426^{NS}$ | $5{,}598^{*}$ | $10{,}978^{*}$ |

FV: fator de variação; GL: graus de liberdade; NS: não significativo; *: significativo a 5% pelo teste F.

O desdobramento do efeito solo sobre o parâmetro pode ser conferido pela Tabela 6. O número de Peclet é um parâmetro adimensional que relaciona a taxa de advecção do fluxo com sua taxa de difusão; quando essa difusão é muito baixa comparada com a magnitude da advecção, resultará em valores elevados do parâmetro (Kalashnikova et al., 2009). Quando o fluxo dominado pela advecção é detectado pela altura elevada do pico de uma BTC, sendo uma característica dispersiva, é quantificado por um número de Peclet elevado (Aquino et al., 2015). Esses comportamentos são notados em todas as BTC's, além dos valores elevados para os solos arenosos, destacando-se o solo PVAd, o qual foi o único diferente estatisticamente para a altura de 10 cm.

**Tabela 6.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon $N\text{-}NO_3^-$

| Solos | Alturas (cm) | |
|---|---|---|
| | 10 | 20 |
| PVAd | 57,303 a | 24,265 ab |
| LVA | 17,622 b | 30,080 a |
| PVAe | 3,581 b | 3,815 b |
| NV | 4,929 b | 4,832 b |
| PV | 1,211 b | 3,820 b |

Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias.

Esse solo foi caracterizado como sendo o mais intemperizado ($K_i$ e $K_f$ de 1,12 e 0,85%, respectivamente), com alta taxa de floculação (33,0%) e baixo teor de argila dispersa em água (50,0 g $kg^{-1}$), indicando atração entre os colóides e igualando os sítios de cargas negativas e positivas presentes em solos muito intemperizados (Alleoni et al., 2009). Essas características colaboraram para que o fluxo se torne mais advectivo-dispersivo pelo número de Peclet elevado.

Em relação à altura de 20 cm, o solo PVAd foi igual estatisticamente ao solo LVA, esses solos foram caracterizados com os menores teores de CTC (26,6 e 37,7 $mmol_c\ kg^{-1}$, respectivamente) e de M.O. (13,0 e 18,0 $g\ kg^{-1}$, respectivamente) e resultaram em solos com menores quantidades de cargas negativas presentes nos colóides em comparação aos demais. Além disso, o solo PVAd também foi semelhante aos solos argilosos, devido ao fato desses solos também serem os mais intemperizados.

As maiores diferenças entre os valores de *P* para as alturas de coluna foram observados para os solos PVAd e LVA, sendo justificadas pelo coeficiente do erro padrão obtido pelo código CFITIM. No caso do solo PVAd, os coeficientes na altura de 10 cm resultaram em uma maior variação (5,956 a 20,719) em comparação à altura de 20 cm (1,324 a 2,728), ocasionando em um valor médio de Peclet maior para altura de 10 cm. O comportamento da variação dos coeficientes de erro padrão foi o inverso para o solo LVA, sendo a maior variação na altura de 20 cm (2,550 a 4,454) com o maior valor do parâmetro e a variação na altura de 10 cm foi de 1,408 a 2,733.

Comparando os dados adquiridos com outros estudos, Silva et al. (2016) obtiveram o valor médio de Peclet de 8,69 para o íon nitrato no Latossolo Vermelho-Amarelo em colunas com altura de 23 cm; esse valor também indicou o predomínio do transporte advecção pelo íon. O parâmetro *P* apresentado por Silva et al. (2016) foi menor do que encontrado nesse trabalho; os fatores que justificam essa diferença são: colunas compostas por amostras indeformadas e a densidade do solo (1,23 $g\ cm^{-3}$) utilizada pelo estudo foi menor do que o presente trabalho (1,44 $g\ cm^{-3}$).

No estudo sobre o efeito do íon acompanhante na movimentação do nitrato, os números de Peclet variaram de 12,97 a 28,87 para Latossolo Vermelho-Amarelo e de 1,79 a 3,44 para o Nitossolo Vermelho em colunas com altura de 20 cm (Silva et al., 2015). Houve novamente diferenças entre os valores do parâmetro presentes no estudo em relação a esse trabalho, devido a valores distintos de densidade do solo e capacidade de trocas catiônicas (CTC).

Em relação ao fator de retardamento (*R*), o desdobramento dos tratamentos, a interação e os efeitos solos e alturas foram estatisticamente significativos a 5% pelo teste F, apresentados na análise de variância (Tabela 5). Ocorreu o desdobramento e estudo dos dois efeitos sobre esse parâmetro e o efeito solo em cada altura pode ser conferido pela Tabela 7.

**Tabela 7.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
|---|---|---|
| | **10** | **20** |
| PVAd | 0,808 a | 0,969 a |
| LVA | 0,858 a | 0,832 b |
| PVAe | 0,550 bc | 0,671 cd |
| NV | 0,650 b | 0,725 bc |
| PV | 0,453 c | 0,589 d |

Para todos os solos, o parâmetro *R* foi inferior a 1, indicando que apenas uma porção da fase líquida participou do processo de transporte do soluto (van Genuchten and Wierenga, 1986). Outra razão seria quando a química do solo está sujeita a exclusão de ânions, resultado da repulsão à partir das cargas negativas presentes nas superfícies das argilas e da matéria orgânica, ou quando a região de água imobilizada está presente e não participa no transporte advectivo (Bolt, 1979; James and Rubin, 1986; Wierenga and Genuchten, 1989).

Mediante ao ponto de carga zero (PCZ) e ao pH em água obtidos na caracterização, em todos os solos os valores de pH foram superiores ao PCZ, comprovando a quantidade maior de cargas negativas presentes nos colóides (Alleoni et al., 2009) e resultando na exclusão aniônica do $NO_3^-$. Sobre a diferença entre os tratamentos, os solos arenosos foram iguais estaticamente entre si e diferentes dos solos argilosos na altura de 10 cm, pois os solos PVAe, NV e PV apresentaram os maiores teores de CTC (104,3; 89,5 e 85,6 $mmol_c\ kg^{-1}$, respectivamente), os quais indicam quantidade maior de cargas negativas presentes nas partículas desses solos em comparação os demais.

Ainda nesta altura, observa-se que os solos NV e PV foram diferentes, sendo justificado pela análise mineralógica, pois o solo NV apresentou uma quantidade maior de goethita (óxido de ferro) do que o solo PV. Como a superfície dos óxidos de ferro possuem um predomínio de cargas positivas nos valores de pH (4,5 a 6,5) encontrados na maioria dos solos agrícolas brasileiros (Costa and Bigham, 2009; Dick et al., 2009), esse fato possivelmente contribuiu para a maior retenção do nitrato no solo NV do que no PV.

Para a altura de 20 cm, os solos arenosos foram diferentes estatisticamente, pois o solo PVAd apresentou os menores teores de caulinita, CTC e M.O., além da presença do mineral ilita (filossilicato 2:1) e dos óxidos de ferro (goethita e hematita), os quais contribuíram para o menor balanço de cargas negativas e a presença de cargas positivas nos colóides desse solo para maior retenção do ânion $NO_3^-$. O solo LVA foi igual ao solo NV, a semelhança entre esses solos está no maior teor de goethita em relação aos demais, cujo óxido favoreceu a retenção do soluto diante das cargas positivas presentes em sua superfície. E novamente os solos NV e PV foram diferentes estatisticamente como visto na altura de 10 cm.

Na Tabela 8 é exibido o efeito da altura em cada solo. Os tratamentos que apresentaram diferenças significativas entre as alturas foram o PVAd, PV e PVAe, indicando que a alteração na altura da coluna foi suficiente para gerar diferenças no parâmetro $R$ em solos com características físico-químicas e mineralógicas distintas. Assim é necessário testar os valores desse parâmetro na calibração e validação de modelos matemáticos para simulação da movimentação do nitrato e verificar seu desempenho pela análise estatística.

**Tabela 8.** Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon N-$NO_3^-$.

| Alturas (cm) | Solos | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **PVAd** | **LVA** | **PVAe** | **NV** | **PV** |
| 10 | 0,808 b | 0,858 a | 0,550 b | 0,650 a | 0,453 b |
| 20 | 0,969 a | 0,832 a | 0,671 a | 0,725 a | 0,589 a |

Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias.

Alcântara and Camargo (2010a) obtiveram o fator de retardamento do íon $NO_3^-$ igual a 1,055 para o Nitossolo Vermelho eutrófico em coluna com altura de 30 cm e indicou a baixa interação do soluto com a matriz do solo. Rossi et al. (2007) alcançaram o parâmetro $R$ menor do que 1 em colunas formadas por amostras indeformadas com altura de 20 cm para dois Latossolos Vermelho-Amarelo (textura média e argilosa), evidenciando a exclusão de nitrato pelas cargas negativas presentes nas partículas dos solos.

Em um estudo com o Latossolo Vermelho Acriférrico em colunas de 30 cm e diferentes condições de pH e teores de fósforo e sulfato, encontraram-se valores do fator de retardamento de 0,983 e 0,960 para $NO_3^-$ em solos com adição de 300 mg de fósforo e pH de 5,60 e 7,11, respectivamente; demonstrou a influência do pH e do fósforo na elevação das cargas negativas presentes nos colóides do solo, e consequentemente, a exclusão do íon (Alcântara and Camargo, 2010b).

Em colunas com altura de 20 cm, Silva et al. (2015) observaram a variação dos valores de $R$ no íon $NO_3^-$ para o Latossolo Vermelho-Amarelo de 0,87 a 0,91 e de 0,80 a 0,98 para o Nitossolo Vermelho e indicou a baixa interação dos solos com o soluto também encontrado no presente trabalho. Para colunas formadas por amostras indeformadas do Latossolo Vermelho-Amarelo com altura de 23 cm, o valor médio do fator de retardamento foi de 0,82 para o $NO_3^-$ e indicou que a exclusão aniônica permaneceu mesmo em colunas sem a desestruturação dos solos (Silva et al., 2016).

A análise da variância (Tabela 5) para o coeficiente de distribuição ($K_d$) apresentou o mesmo comportamento dos parâmetros anteriores em relação aos blocos e os tratamentos; porém a interação entre os efeitos no desdobramento não apresentou diferença significativa. Sendo assim, realizou-se a comparação entre as médias dos tratamentos pelo teste de Tukey a 5% de significância (Tabela 9).

**Tabela 9.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | -0,062 a |
| | 20 | -0,010 a |
| LVA | 10 | -0,049 a |
| | 20 | -0,057 a |
| PVAe | 10 | -0,238 cd |
| | 20 | -0,174 bc |
| NV | 10 | -0,173 bc |
| | 20 | -0,136 b |
| PV | 10 | -0,287 d |
| | 20 | -0,216 cd |

Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias.

Os valores negativos para o coeficiente de distribuição obtidos em todos os tratamentos indicaram que há baixa interação entre o soluto e o solo, além de apenas a fração líquida do solo participar do processo de transporte, sendo o íon submetido a exclusão aniônica pelos colóides (van Genuchten and Wierenga, 1986; Wierenga and Genuchten, 1989), ou seja, o mesmo comportamento visto no fator de retardamento. Não houve diferença significativa entre as alturas no mesmo solo. Os solos arenosos foram iguais estatisticamente em relação ao $K_d$, pois apresentaram as menores quantidade de cargas negativas presentes nos colóides diante dos teores de CTC e M.O., e consequentemente, a menor exclusão aniônica do nitrato pelos maiores valores de $K_d$.

O solo NV na altura de 10 cm é igual ao solo PVAe em ambas as alturas, porém na altura de 20 cm o solo NV torna-se diferente estatisticamente do solo PVAe na altura de 10 cm. Essa diferença é justificada pelo solo PVAe possuir uma CTC maior (104,3 $mmol_c\ kg^{-1}$), e consequentemente, uma quantidade maior de cargas negativas na superfície dos colóides para a menor interação do nitrato com solo, o qual foi afirmado pelo segundo menor valor de $K_d$ encontrado. O solo PV foi diferente estatisticamente do solo NV em ambas as alturas; na análise mineralógica o solo NV apresentou uma quantidade maior de goethita, portanto, maior quantidade de cargas positivas presentes na superfície desse óxido, o qual contribuiu para a maior retenção do nitrato nesse solo.

Já o solo PV, na altura de 20 cm, foi igual estatisticamente ao solo PVAe em ambas as alturas; entretanto na altura de 10 cm foi apenas igual ao PVAe na mesma altura. A diferença com a altura de 20 cm pode ser justificada pela análise mineralógica. Em que o solo PV apresentou maior quantidade de hematita do que goethita, sendo o inverso encontrado no solo PVAe, ambos os óxidos acrescentam sítios de cargas positivas aos colóides do solo (Costa and Bigham, 2009), nesse caso a contribuição de cargas positivas pela hematita foi menor e gerou uma menor interação do nitrato com o solo PV na altura de 10 cm.

Moradzadeh et al. (2014) estudaram o efeito da zeólita de potássio (0, 2, 4 e 8 g) na retenção do íon nitrato em colunas com altura de 30 cm preenchidas com solo franco arenoso e obtiveram a variação de 0,01 a 1,16 $cm^3\ g^{-1}$ do parâmetro $K_d$. O menor valor sem aplicação da zeólita, em que não houve interação do soluto com o solo e o maior valor com a aplicação de 8g, o qual proporcionou a elevada retenção do $NO_3^-$ pelo solo pela zeólita com cargas positivas presentes em sua superfície devido ao íon $K^+$.

O coeficiente de dispersão (*D*) apresentou na análise de variância (Tabela 5) o mesmo comportamento do fator de retardamento; houve o desdobramento e estudo dos dois efeitos sobre esse parâmetro. A Tabela 10 apresenta o desdobramento do efeito solo em cada altura. Na altura de 10 cm, apenas o solo PV apresentou diferença significativa dos demais solos com o maior valor de *D*, como consequência desse solo ter apresentado os menores valores de *R* e $K_d$, e indicou uma maior dispersão do íon $NO_3^-$ no perfil de solo.

**Tabela 10.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| Solos | Alturas (cm) | |
|---|---|---|
| | **10** | **20** |
| PVAd | 0,057 b | 0,485 b |
| LVA | 0,210 b | 0,207 b |
| PVAe | 0,729 b | 1,838 b |
| NV | 0,526 b | 4,317 a |
| PV | 6,654 a | 6,016 a |

Os solos NV e PV foram iguais estatisticamente e diferente dos demais solos na altura de 20 cm; esses solos possuem valores próximos de CTC (89,5 e 85,6 $mmol_c\ kg^{-1}$, respectivamente), cuja característica justificou a maior dispersão do nitrato nesses solos. O desdobramento do efeito altura em cada solo é exibida na Tabela 11. Apenas o tratamento NV apresentou diferença significativa, mesmo se utilizando de condições experimentais semelhantes nas alturas, como a densidade do solo, não foram suficientes para evitar essa diferença no parâmetro, o qual precisa ser estudado pela simulação da movimentação do nitrato por modelo matemático e verificar o desempenho do parâmetro nas alturas mediante a análise estatística.

**Tabela 11.** Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| Alturas (cm) | Solos | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **PVAd** | **LVA** | **PVAe** | **NV** | **PV** |
| 10 | 0,057 a | 0,210 a | 0,729 a | 0,526 b | 6,654 a |
| 20 | 0,485 a | 0,207 a | 1,838 a | 4,317 a | 6,016 a |

Chen et al. (2007) obtiveram os coeficientes de dispersão do íon $NO_3^-$ mediante colunas com altura de 50 cm para três áreas de várzea; as variação do parâmetro foi de 0,008 a 0,032; 0,004 a 0,019; 0,005 a 0,016 $cm^2\ min^{-1}$ para cada área, respectivamente e as maiores dispersões do soluto nos perfis de solos foram nas camadas superficiais (0-12 a 12-20 cm). Em colunas formadas por amostras indeformadas com altura de 20 cm, Rossi et al. (2007) determinaram o parâmetro $D$ de 0,16 e 0,35 $cm^2\ min^{-1}$ para dois Latossolos Vermelho-Amarelo (textura média e argilosa), respectivamente, e a maior dispersão do nitrato em solo argiloso, também encontrado no presente trabalho, foi devido a maior quantidade de cargas negativas nos colóides desses solos.

Alcântara and Camargo (2010a) estudaram o movimento do nitrato em um Nitossolo Vermelho eutrófico em coluna com altura de 30 cm e os coeficientes de dispersão encontrados foram de 0,103 e 0,030 $cm^2\ min^{-1}$ nos horizontes A e B, respectivamente; o primeiro horizonte foi caracterizado com a maior CTC (104,3 $mmol_c\ kg^{-1}$), e consequentemente, com a maior quantidade de cargas negativas nas partículas do solo, justificando a maior dispersão do íon na profundidade de 0-20 cm.

O efeito da zeólita de potássio (0, 2, 4 e 8 g) na dispersão do íon $NO_3^-$ foi estudado por Moradzadeh et al. (2014) em colunas com altura de 30 cm com solo franco arenoso. O parâmetro $D$ variou de 6,01 a 60,88 $cm^2\ min^{-1}$, em que o menor valor foi sem a aplicação do material e a maior dispersão com a aplicação de 8 g, mesmo com a maior quantidade de cargas positivas proporcionada pelo potássio no material. Silva et al. (2016) obtiveram o valor médio do parâmetro $D$ de 0,048 $cm^2\ min^{-1}$ para o íon $NO_3^-$ no Latossolo Vermelho-Amarelo em colunas formadas por amostras indeformadas com altura de 23 cm e a dispersão do nitrato em perfil de solo arenoso foi baixa mesmo em condições reais de campo.

No Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e no Nitossolo Vermelho (NV), Silva et al. (2015) estudou o efeito do íon acompanhante na movimentação do nitrato e a variação dos coeficientes de dispersão foram de 0,43 a 1,08 $cm^2\ min^{-1}$ para LVA e de 0,81 a 0,92 $cm^2\ min^{-1}$ para NV, sendo a maior dispersão no solo arenoso e com diferenças entre os valores do parâmetro presentes no estudo em relação a esse trabalho, devido a dados distintos de densidade do solo (1,23 $g\ cm^{-3}$ para os dois solo) e CTC (49,0 e 78,0 $mmol_c\ kg^{-1}$ para LVA e NV, respectivamente).

A análise de variância (Tabela 5) da dispersividade ($\lambda$) obteve o mesmo comportamento do número de Peclet com o desdobramento e estudo do efeito solo em cada altura (Tabela 12). Os solos arenosos na altura de 10 cm foram iguais estatisticamente com os menores valores de dispersividade devido a menor quantidade de cargas negativas presentes nos colóides, sendo afirmado pelos menores teores de M.O. e CTC. O solo LVA também foi igual ao solo NV, ambos os solos possuem uma quantidade elevada de goethita, a qual caracteriza as cargas positivas presentes nesses solos, sendo capazes de reduzir o parâmetro $\lambda$ do nitrato.

**Tabela 12.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon $N\text{-}NO_3^-$.

| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
|---|---|---|
| | **10** | **20** |
| PVAd | 0,244 d | 1,008 b |
| LVA | 0,717 cd | 0,734 b |
| PVAe | 3,700 b | 5,682 a |
| NV | 2,577 bc | 4,698 a |
| PV | 9,587 a | 5,885 a |

O solo PV foi o único diferente estatisticamente dos demais solos com o maior valor de dispersividade do íon $NO_3^-$ na altura de 10 cm. Os elevados valores de dispersividade podem ser justificados por parte do fluxo ter sido

transferido ao longo de espaços porosos tortuosos, de modo que as moléculas do soluto movam-se rapidamente; este fenômeno é conhecido como "fluxo preferencial" (Aggelopoulos and Tsakiroglou, 2008; Gerke, 2006; Rosqvist and Destouni, 2000). Como o solo PV não apresentou a maior quantidade de cargas negativas nos colóides para justificar a elevada dispersividade do íon, o "fluxo preferencial" torna-se razão para tal. Os solos NV e PVAe foram iguais estatisticamente na altura de 10 cm.

O fenômeno de "fluxo preferencial" não esteve presente na altura de 20 cm, pois o solo PV foi igual estatisticamente aos solos argilosos com os maiores valores de dispersividade. Todos os solos argilosos foram diferentes dos solos arenosos, os quais permaneceram iguais como na altura de 10 cm com as menores dispersividades do íon $NO_3^-$. Em relação a outros estudos, Rossi et al. (2007) determinaram o parâmetro $\lambda$ de 1,67 e 4,63 cm para dois Latossolos Vermelho-Amarelos (textura média e argilosa), respectivamente, em colunas formadas por amostras indeformadas com altura de 20 cm e a maior dispersividade do nitrato em solo argiloso, como encontrado no presente trabalho, foi justificada pela maior quantidade de cargas negativas na fração argila desse solo.

Silva et al. (2015) determinaram a variação da dispersividade de 0,71 a 1,58 e de 5,96 a 11,44 cm para os Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, respectivamente. Os maiores valores do parâmetro foram no solo argiloso, devido ao maior número de cargas negativas presentes nas superfícies dos colóides, cujo comportamento também foi visto no presente trabalho.

### 4.1.2. Fósforo

As BTC's do fósforo ($P\text{-}PO_4^{3-}$) nos solos arenosos para colunas com alturas de 10 e 20 cm podem ser conferidas pela Figura 29. Para se atingir a concentração relativa máxima, o íon necessitou do volume de poros que variou de 3,482 a 4,875 para o solo PVAd e de 4,517 a 6,377 para o solo LVA com os maiores valores, e indicou uma maior interação do fósforo com a matriz desse solo, possivelmente devido ao maior teor de caulinita presente na fração argila. A altura de 20 cm apresentou o mesmo comportamento visto nas colunas com altura de 10 cm; o solo PVAd apresentou os menores volumes de poros (3,099 a 5,533) e o solo LVA atingiu a concentração relativa máxima com os maiores volumes de poros (4,286 a 5,231), evidenciando uma maior interação do fósforo com a matriz desse solo.

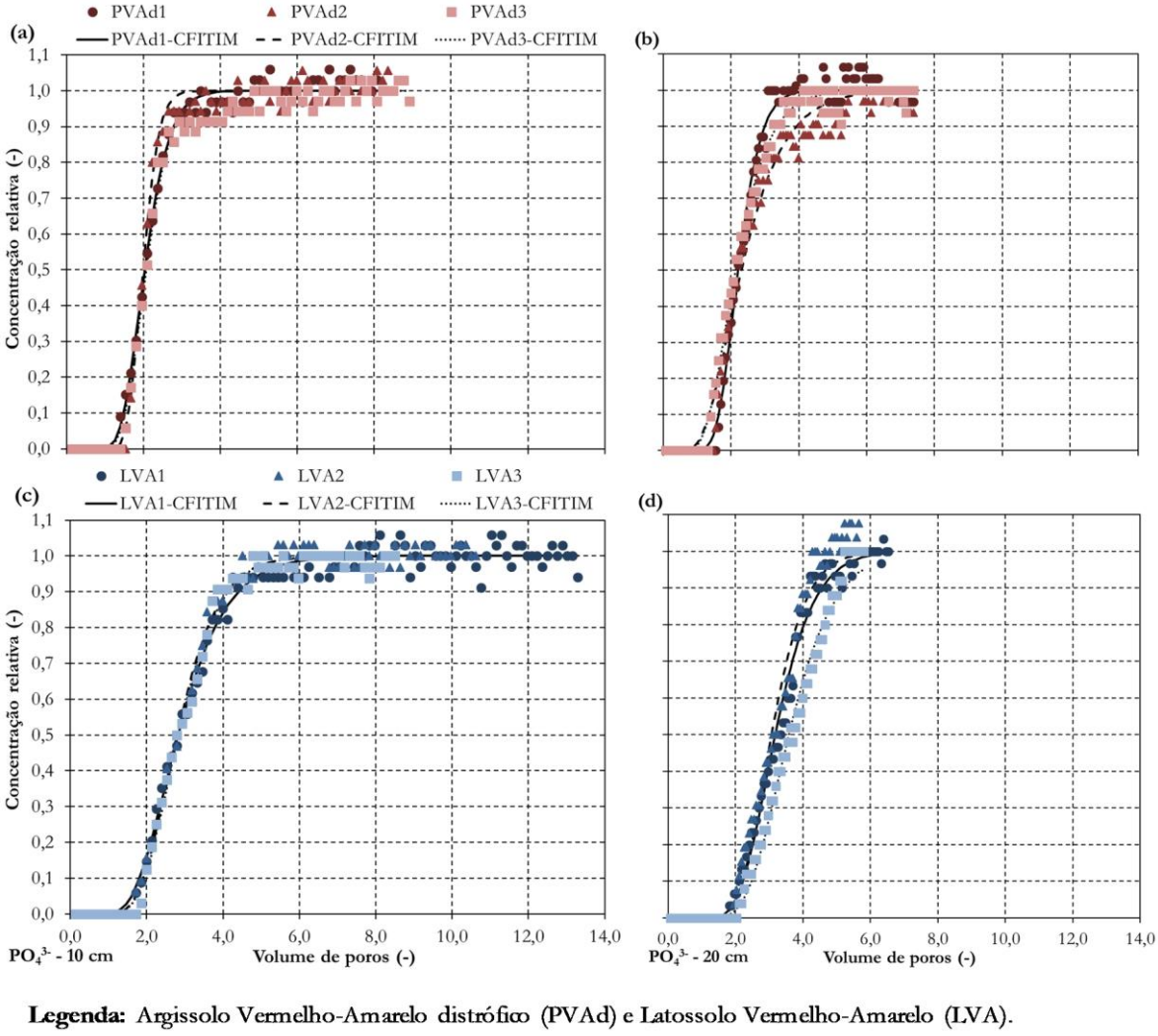
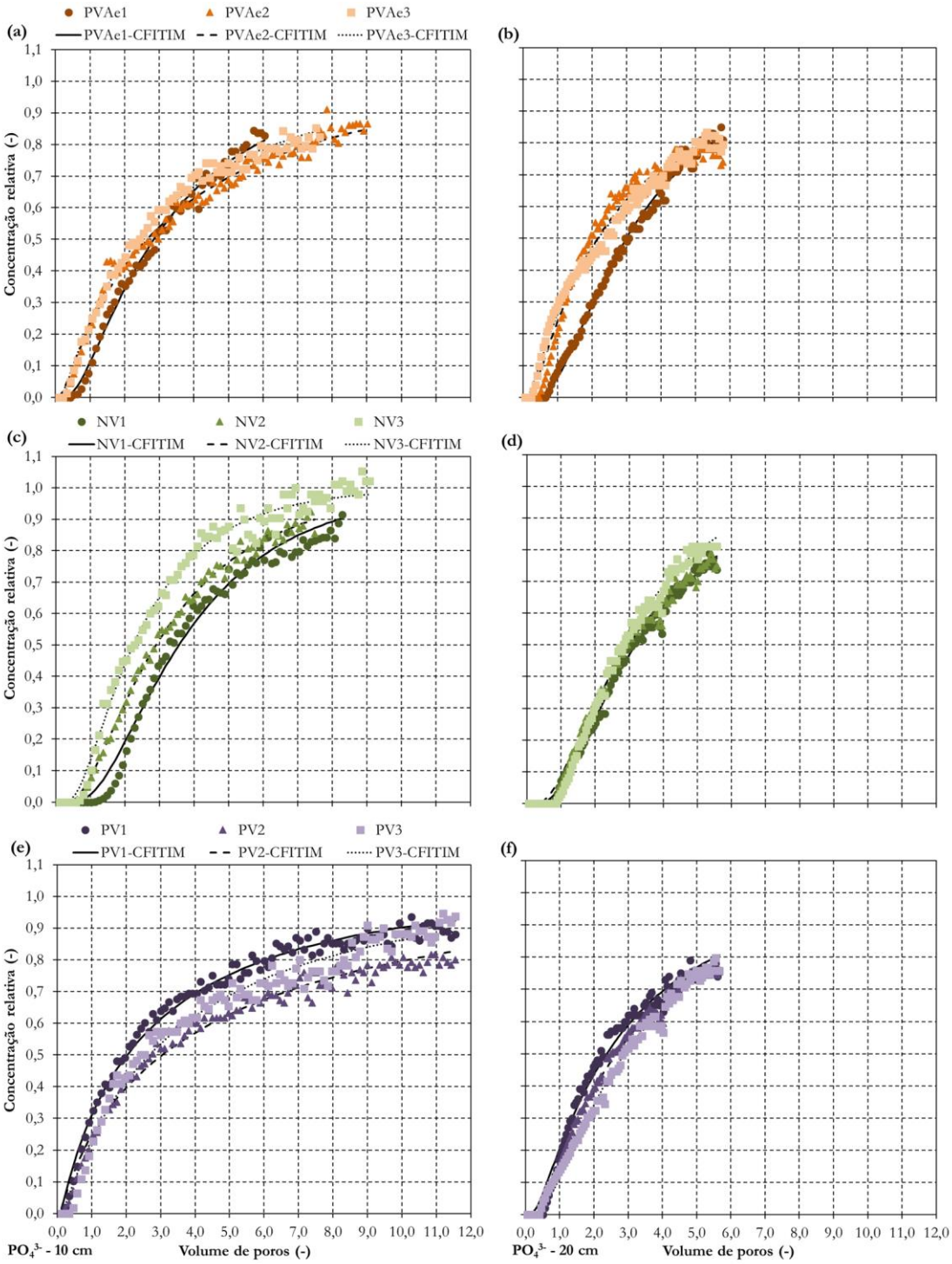



**Figura 29.** Breakthrough curves do P-$PO_4^{3-}$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

Pela Figura 30 podem ser conferidas as BTC's do P-$PO_4^{3-}$ nos solos argilosos (PVAe, NV e PV) para colunas com alturas de 10 e 20 cm. Apenas o solo NV atingiu a concentração relativa máxima no 3º bloco com o volume de poros de 6,929 na altura de 10 cm, os demais blocos atingiram as maiores concentrações relativas de 0,91 e 0,92 nos volumes de poros de 8,292 e 7,383. Os solos PV e PVAe também não atingiram a concentração relativa máxima, as maiores concentrações relativas para o PVAe variaram de 0,84 a 0,91 com os volumes de poros de 5,730 a 7,852.

A variação das maiores concentrações relativas para o solo PV foi de 0,82 a 0,94 e os volumes de poros de 10,277 a 11,201. A explicação para os solos argilosos apresentarem essa forte interação com o fósforo está na composição da fração argila pela caulinita, cuja superfície hidroxiladas das bordas desse mineral apresenta alta retenção com o íon $PO_4^{3-}$ (Melo and Wypych, 2009), e os altos teores de hematita e goethita, cuja interação é justificada pela cargas positivas presentes na superfície desses minerais (Costa and Bigham, 2009).

Na altura de 20 cm, os solos argilosos novamente não atingiram a concentração relativa máxima como na altura anterior. O solo NV e PV obtiveram a variação das concentrações máximas de 0,78 a 0,81 e 0,79 a 0,80, respectivamente, e os volumes de poros de 4,848 a 5,405 e 4,815 a 5,551, respectivamente. O solo PVAe apresentou as maiores concentrações relativas (0,79 a 0,83) e os maiores volumes de poros (5,106 a 5,744).




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 30.** Breakthrough curves do P-$PO_4^{3-}$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

Pela Tabela 13 podem ser conferidos os parâmetros de transporte do fósforo nas alturas de 10 e 20 cm, os quais foram obtidos por meio do ajuste numérico pelo código CFITIM (van Genuchten, 1981).

O solo PV na altura de 10 cm apresentou valores maiores ou menores, em todos os parâmetros. No número de Peclet, o maior valor foi do solo PVAd e o menor para o solo PV, ambos na altura de 10 cm. O solo PVAd caracterizado como o solo mais intemperizado e com presença de ilita (filossilicato 2:1) na fração argila, responsáveis

pelas cargas negativas presentes nos colóides, resultando em um domínio do transporte advectivo devido ao elevado valor do parâmetro. Já o solo PV com um alto teor de hematita, cargas positivas situadas na superfície do óxido de ferro, influenciou para um domínio do transporte difusivo com o valor do parâmetro menor do que 1.

Os maiores e menores valores foram encontrados para o solo LVA na altura de 20 cm e no solo PV na altura de 10 cm, respectivamente, para o fator de retardamento, o qual quantifica a interação do soluto com a matriz do solo. O solo LVA foi caracterizado com a menor quantidade de cargas negativas devido aos menores teores de argila (114,6 g $kg^{-1}$) e de CTC (37,7 $mmol_c$ $kg^{-1}$), favorecendo a maior retenção do ânion fósforo com a matriz desse solo. Ao contrário, o solo PV apresentou alto teor de argila (568,2 g $kg^{-1}$) e de CTC (85,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$), consequentemente, geraram a exclusão aniônica e baixa interação com o solo devida a elevada quantidade de cargas negativas.

Em relação ao coeficiente de distribuição, que também quantifica a interação soluto-solo, os maiores e menores valores foram nos solos NV e PV na altura de 10 cm, respectivamente. Ambos os solos são pertencentes a classe textural argilosa com altos teores de argila e CTC; entretanto o solo NV apresenta diferenças em sua composição mineralógica formada por altos teores de óxidos de ferro (hematita e goethita), os quais fornecem cargas positivas a superfície dos colóides e favorece a retenção com o íon $PO_4^{3-}$.

O coeficiente de dispersão e a dispersividade indicam a movimentação do soluto no perfil do solo; os maiores e menores valores foram apresentados pelos solos PV e PVAd, respectivamente, na altura de 10 cm. O solo PV apresenta elevada quantidade de cargas negativas presentes na superfície dos colóides pelos teores de argila e CTC, resultando na maior dispersão do fósforo no perfil diante da repulsão aniônica. Já o solo PVAd com a baixa quantidade de cargas negativas (CTC = 26,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$), resultou em uma menor dispersão do íon no perfil.

**Tabela 13.** Parâmetros de transporte do P-$PO_4^{3-}$ para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm.

| Parâmetros | PVAd | | LVA | | PVAe | | NV | | PV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm |
| *P* (-) | 31,878 | 34,655 | 15,370 | 24,055 | 1,915 | 2,897 | 3,677 | 2,750 | 0,478 | 1,168 |
| | 74,174 | 10,398 | 21,304 | 28,699 | 0,630 | 1,066 | 2,602 | 2,232 | 0,299 | 1,333 |
| | 33,780 | 14,744 | 21,642 | 22,453 | 0,751 | 0,762 | 2,904 | 3,490 | 0,578 | 1,716 |
| *R* (-) | 2,029 | 2,144 | 2,813 | 3,178 | 2,581 | 2,833 | 3,428 | 3,009 | 1,277 | 1,978 |
| | 1,988 | 2,292 | 2,793 | 3,071 | 1,854 | 1,765 | 2,718 | 2,768 | 1,530 | 2,268 |
| | 2,067 | 2,129 | 2,826 | 3,582 | 1,784 | 1,627 | 2,122 | 2,754 | 1,816 | 2,594 |
| $K_d$ ($cm^3\ g^{-1}$) | 0,332 | 0,369 | 0,618 | 0,742 | 0,837 | 0,971 | 1,204 | 0,996 | 0,146 | 0,514 |
| | 0,319 | 0,417 | 0,611 | 0,706 | 0,452 | 0,405 | 0,852 | 0,876 | 0,278 | 0,667 |
| | 0,344 | 0,364 | 0,622 | 0,880 | 0,415 | 0,332 | 0,556 | 0,870 | 0,429 | 0,838 |
| *D* ($cm^2\ min^{-1}$) | 0,092 | 0,249 | 0,281 | 0,265 | 0,996 | 2,148 | 0,603 | 6,854 | 12,957 | 17,868 |
| | 0,036 | 0,919 | 0,164 | 0,208 | 4,772 | 6,788 | 0,822 | 11,938 | 26,361 | 15,659 |
| | 0,085 | 0,852 | 0,129 | 0,261 | 3,188 | 9,762 | 0,839 | 4,246 | 16,154 | 15,388 |
| $\lambda$ (cm) | 0,383 | 0,643 | 0,794 | 0,898 | 6,371 | 7,456 | 3,074 | 8,108 | 23,635 | 19,095 |
| | 0,164 | 2,145 | 0,573 | 0,753 | 19,353 | 20,258 | 4,342 | 9,991 | 37,780 | 16,735 |
| | 0,361 | 1,512 | 0,564 | 0,962 | 16,254 | 28,356 | 3,891 | 6,390 | 19,561 | 12,998 |

Legenda:

| Maior valor | Menor valor |
|---|---|

*P*: número de Peclet; *R*: fator de retardamento; $K_d$: coeficiente de distribuição; *D*: coeficiente de dispersão; $\lambda$: dispersividade.

As análises de variância completas de cada parâmetro do íon $PO_4^{3-}$ estão presentes nos Apêndices F – J. No resumo da análise de variância (Tabela 14), o número de Peclet (*P*) exibiu o mesmo efeito para os blocos e em pelos menos dois tratamentos há efeitos diferentes; desta forma, realizou-se o desdobramento dos tratamentos em: solos (caracterização físico-química e mineralógica), alturas (colunas de BTC's) e a interação solo versus altura. Como a interação foi estatisticamente significativa a 5% pelo teste F, houve necessidade de desdobrar os efeitos, porém no caso desse parâmetro apenas o efeito solo teve diferença significativa e foi estudado sobre o número de Peclet.

**Tabela 14.** Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | Teste F | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $P$ | $R$ | $K_d$ | $D$ | $\lambda$ |
| Blocos | 2 | $0{,}502^{NS}$ | $1{,}129^{NS}$ | $1{,}234^{NS}$ | $2{,}200^{NS}$ | $1{,}783^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | $8{,}810^{*}$ | $6{,}117^{*}$ | $4{,}265^{*}$ | $18{,}878^{*}$ | $10{,}861^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | $16{,}348^{*}$ | $11{,}483^{*}$ | $7{,}574^{*}$ | $39{,}318^{*}$ | $22{,}007^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | $1{,}472^{NS}$ | $4{,}848^{*}$ | $3{,}713^{NS}$ | $2{,}965^{NS}$ | $0{,}001^{NS}$ |
| SxA | 4 | $3{,}107^{*}$ | $1{,}067^{NS}$ | $1{,}095^{NS}$ | $2{,}416^{NS}$ | $2{,}429^{NS}$ |

Pela Tabela 15 pode-se conferir o desdobramento do efeito solo sobre o número de Peclet. Os valores elevados do parâmetro ocorrem quando o processo de difusão é muito baixo comparado com a magnitude da advecção, sendo uma característica dispersiva detectada pela altura elevada do pico de uma BTC (Aquino et al., 2015; Kalashnikova et al., 2009). Os solos arenosos obtiveram os maiores valores do parâmetro *P* na altura de 10 cm; porém foram diferentes estatisticamente entre si. O solo PVAd foi o único diferente em relação ao demais e caracterizado como o solo mais intemperizado e com os menores teores de caulinita, CTC e M.O., além da presença da ilita (filossilicato 2:1) na composição da fração argila desse solo.

**Tabela 15.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon $P\text{-}PO_4^{3-}$

| Solos | Alturas (cm) | |
|---|---|---|
| | 10 | 20 |
| PVAd | 46,611 a | 19,933 ab |
| LVA | 19,439 b | 25,069 a |
| PVAe | 1,099 b | 1,575 b |
| NV | 3,061 b | 2,824 b |
| PV | 0,452 b | 1,405 b |

Na altura de 20 cm, os solos arenosos mantiveram os maiores valores de número de Peclet e foram iguais estatisticamente, sendo os solos com os menores teores de M.O. e CTC. O solo PVAd também foi igual aos solos argilosos, os quais foram caracterizados como os solos mais intemperizados. As maiores variações dos erros padrões obtidos pelo código CFITIM foram para os solos arenosos, sendo justificado a diferença dos valores do parâmetro entre as alturas da coluna de BTC.

Os erros no solo PVAd resultaram na maior variação (3,717 a 9,633) na altura de 10 cm; portanto, o maior valor do parâmetro encontrado nessa altura; já a variação do erro na altura de 20 cm foi de 0,675 a 2,227. No solo LVA, os erros padrões foram de 0,933 a 1,250 para a altura de 10 cm e de 1,164 a 2,269 para a altura de 20 cm com o maior valor do parâmetro encontrado nessa altura. Em comparação a outros estudos, o número de Peclet foi

determinado em colunas com altura de 14 cm para Neossolo Quartzarênico, sendo a variação de 10,94 a 86,35 e 10,37 a 36,89 no solo sem e com irrigação com águas residuárias, respectivamente; e os valores obtidos foram distintos aos encontrados no presente trabalho para os solos arenosos (Mansell et al., 1985).

Generoso et al. (2017) obtiveram o parâmetro *P* em três concentrações distintas do fósforo em colunas com altura de 20 cm, a variação foi de 4,08 a 7,40 e de 7,81 a 20,60 para os solos argiloso e arenoso, respectivamente. Os maiores valores foram nas concentrações maior e intermediária do soluto e obtidos no solo arenoso, indicada a característica dispersiva do íon nesse solo, sendo o mesmo comportado encontrado no presente trabalho.

Em relação ao fator de retardamento (*R*), a análise de variância (Tabela 14) não apresentou diferença significativa na interação dos efeitos solo e a altura das colunas. Sendo assim, o teste Tukey foi utilizado para a comparação entre as médias dos tratamentos (Tabela 16). Não houve diferença significativa entre as alturas em um mesmo solo.

**Tabela 16.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon P-$PO_4^{3-}$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 2,028 bc |
| | 20 | 2,188 bc |
| LVA | 10 | 2,811 ab |
| | 20 | 3,277 a |
| PVAe | 10 | 2,073 bc |
| | 20 | 2,075 bc |
| NV | 10 | 2,756 ab |
| | 20 | 2,844 ab |
| PV | 10 | 1,541 c |
| | 20 | 2,280 abc |

O solo LVA na altura de 20 cm foi diferente estatisticamente do solo PVAd em ambas a alturas. O LVA foi caracterizado com maiores teores de goethita, óxido de ferro que possuí sítios de cargas positivas em sua superfície (Costa and Bigham, 2009) que retêm o ânion $PO_4^{3-}$; e de caulinita, cujo soluto possuí forte interação com a superfície hidroxiladas das bordas da caulinita (Melo and Wypych, 2009). Essas características são responsáveis pela maior retenção do fósforo pelo solo LVA. Os solos NV e LVA foram iguais estatisticamente em ambas as alturas, pois esses solos possuem caulinita e elevado teor de goethita, cuja composição mineralógica favoreceu os maiores valores do fator de retardamento para o íon $PO_4^{3-}$.

No caso do PVAe, esse solo foi igual ao solo PVAd em ambas as alturas e o solo LVA na altura de 10 cm. A semelhanças entre os tratamentos está na composição mineralógica da fração argila, constituída pela caulinita e os óxidos de ferro (goethita e hematita), em que favoreceu a retenção do fósforo pelos colóides desses solos diante da forte interação do íon com a caulinita e pelas cargas positivas presentes nos óxidos (Costa and Bigham, 2009; Melo and Wypych, 2009). E mesmo o solo PVAe caracterizado com o maior teor de CTC (104,3 $mmol_c\ kg^{-1}$), não foi suficiente para impedir a retenção do soluto.

Na altura de 10 cm, o solo PV foi diferente estatisticamente do solo NV em ambas as alturas, a única diferença entre esses solos está no maior teor de goethita presente na fração argila do solo NV, em que favoreceu a

maior retenção do íon $PO_4^{3-}$ pela maior quantidade de cargas positivas situadas na superfície do óxido de ferro. Comparando os resultados com outros estudos, o de Mansell et al. (1985) mostrou o fator de retardamento do fósforo em um Neossolo Quartzarênico em colunas com altura de 14 cm não irrigadas variou de 4,60 a 4,80 e para as colunas irrigadas com águas residuárias foi de 2,50 a 3,0; os valores do parâmetro $R$ se aproximaram com os solos arenosos do presente estudo quando houve irrigação, em que foi responsável em reduzir a retenção do íon pelos colóides.

Araujo et al. (2000) utilizaram colunas com altura de 20 cm para determinar o fator de retardamento do fósforo em diferentes classes de agregados no Latossolo Vermelho distrófico, cuja variação foi de 2,784 a 3,710 e o maior valor do parâmetro foi no menor tamanho (< 0,105 mm) do agregado; esses valores foram semelhantes ao solo NV, sendo ambos pertencente a classe textural argilosa. Em um solo arenoso com aplicação de diversas fontes do íon $PO_4^{3-}$ ($KH_2PO_4$, lagoas de estabilização de dejetos de gado leiteiro e de suínos) foram determinados o parâmetro $R$ de 5,3; 13,1 e 16,0, respectivamente, em colunas de 10 cm e os das lagoas apresentaram os maiores valores de pH, cuja característica influenciou bastante na retenção do soluto (Kang et al., 2011).

Para avaliar os parâmetros de transporte do fósforo, Generoso et al. (2017) utilizaram colunas com altura de 20 cm com três concentrações do soluto para cada solo e obtiveram a variação do fator de retardamento de 8,64 a 11,70 e de 1,52 a 2,03 nos solos argiloso e arenoso, respectivamente, os maiores valores foram nas concentrações menor e intermediária do soluto e a maior retenção do íon $PO_4^{3-}$ foi no solo argiloso, como visto no presente trabalho.

O coeficiente de distribuição ($K_d$) não apresentou diferença significativa entre as alturas da coluna de BTC e nem no efeito na interação entre o solo e a altura na análise de variância (Tabela 14). A comparação entre as médias dos tratamentos foi realizada a partir do teste Tukey exibido na Tabela 17. Os solos arenosos foram iguais estatisticamente, pois em sua caracterização apresentaram caulinita e óxidos de ferro na composição mineralógica e os menores teores de CTC e M.O. Sendo assim, os solos PVAd e LVA possuem as menores quantidades de cargas negativas nos colóides e a presença de cargas positivas na superfície dos óxidos para a interação com o fósforo.

**Tabela 17.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 0,332 b |
| | 20 | 0,384 ab |
| LVA | 10 | 0,617 ab |
| | 20 | 0,776 ab |
| PVAe | 10 | 0,568 ab |
| | 20 | 0,569 ab |
| NV | 10 | 0,871 a |
| | 20 | 0,914 a |
| PV | 10 | 0,284 b |
| | 20 | 0,673 ab |

O solo NV foi igual estatisticamente aos solos LVA e PVAe em ambas as alturas e aos solos PVAd e PV na altura de 20 cm. Na caracterização, a única alteração entre os solos NV, PVAd e PV está no maior teor de caulinita no NV em relação ao solo PVAd; e no maior teor de goethita em relação aos solos PVAd e PV, cujas características presentes na fração argila desse solo favoreceu a maior interação dos colóides com o fósforo.

Van Der Zee and Van Riemsdijk (1986) obtiveram o parâmetro $K_d$ para dois Esposodossolos de 0,125 a 0,380 $cm^3$ $g^{-1}$ para o íon $PO_4^{3-}$ em colunas de 10 cm; uma baixa interação dos colóides com o soluto foi apresentada e os valores do parâmetro foram semelhantes aos encontrados para o solo arenoso PVAd. Com colunas de 10 cm preenchidas com solo arenoso e aplicado diferentes fonte de fósforo ($KH_2PO_4$, lagoas de estabilização de dejetos de gado leiteiro e de suínos) foram determinados os coeficientes de distribuição de 0,9; 2,6 e 3,2 $cm^3$ $g^{-1}$, respectivamente (Kang et al., 2011); o solo no estudo não obteve os parâmetros $K_d$ semelhantes aos solos arenosos do presente trabalho em nenhuma fonte do soluto.

Os coeficientes de distribuição foram obtidos em três concentrações distintas do fósforo em colunas com altura de 20 cm; a variação foi de 4,13 a 5,78 e de 0,15 a 0,30 $cm^3$ $g^{-1}$ para os solos argiloso e arenoso, respectivamente; os maiores valores foram obtidos nas concentrações menor e intermediária do soluto, e a maior interação dos colóides com o íon ocorreu no solo argiloso (Generoso et al., 2017). Os valores do parâmetro no solo arenoso foram semelhantes aos encontrados nesta pesquisa.

No resumo da análise de variância (Tabela 14), o coeficiente de dispersão (*D*) apresentou o mesmo comportamento do coeficiente de distribuição e a comparação entre as médias dos tratamentos é exibida na Tabela 18. O solo PV em ambas as alturas foi o único diferente estatisticamente dos demais tratamentos, como decorrência dos menores valores de *R* e $K_d$ apresentados pelo solo, indicando uma maior dispersão do íon $PO_4^{3-}$. Outra razão está na presença de "fluxo preferencial" (Aggelopoulos and Tsakiroglou, 2008; Gerke, 2006; Rosqvist and Destouni, 2000), o qual já foi detectado no parâmetro λ do nitrato para esse solo, pois a caracterização não apresentou a maior quantidade de cargas negativas para justificar a elevada dispersão do íon $PO_4^{3-}$.

**Tabela 18.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon P-$PO_4^{3-}$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 0,071 b |
| | 20 | 0,673 b |
| LVA | 10 | 0,191 b |
| | 20 | 0,245 b |
| PVAe | 10 | 2,985 b |
| | 20 | 6,233 b |
| NV | 10 | 0,755 b |
| | 20 | 7,679 b |
| PV | 10 | 18,491 a |
| | 20 | 16,305 a |

Em outros estudos, o parâmetro *D* do fósforo foi determinado para o Neossolo Quartzarênico com variação de 0,257 a 0,292 e 0,593 a 0,870 $cm^2$ $min^{-1}$ para o solo sem e com irrigação por águas residuárias, respectivamente, em colunas com altura de 14 cm, sendo os valores superiores aos encontrados para os solos arenosos (Mansell et al., 1985). Araujo et al. (2000) obtiveram a variação dos coeficientes de dispersão de 0,099 a 0,723 $cm^2$ $min^{-1}$ do íon $PO_4^{3-}$ para o Latossolo Vermelho distrófico e no maior tamanho (2,0-1,0 mm) de agregado foi encontrado o maior valor do parâmetro, cujo valor foi semelhante ao solo NV na altura de 10 cm.

Generoso et al. (2017) encontraram os parâmetros $D$ em três concentrações distintas do íon $PO_4^{3-}$ em colunas com altura de 20 cm, sendo a variação de 0,933 a 1,792 e de 0,891 a 2,980 $cm^2\,min^{-1}$ para os solos argiloso e arenoso, respectivamente, os maiores valores foram observados nas menores concentrações do soluto e a maior dispersão do fósforo ocorreu no solo arenoso, como visto no presente trabalho.

A dispersividade ($\lambda$) apresentou o mesmo comportamento do coeficiente de dispersão a partir da análise de variância (Tabela 14) e a comparação entre as médias dos tratamentos pelo teste Tukey é exibida na Tabela 19. Nas duas alturas, o solo PVAd foi igual estatisticamente aos solos LVA e NV em ambas as alturas, e ao PVAe na altura de 10 cm, esses solos possuem semelhanças na composição mineralógica constituída de caulinita, goethita e hematita, responsáveis pela maior interação da fração argila com o íon $PO_4^{3-}$, e consequentemente, a menor dispersividade nos perfis de solos.

**Tabela 19.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon P-$PO_4^{3-}$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 0,303 d |
| | 20 | 1,434 d |
| LVA | 10 | 0,643 d |
| | 20 | 0,871 d |
| PVAe | 10 | 13,993 abcd |
| | 20 | 18,690 ab |
| NV | 10 | 3,769 cd |
| | 20 | 8,163 bcd |
| PV | 10 | 26,992 a |
| | 20 | 16,276 abc |

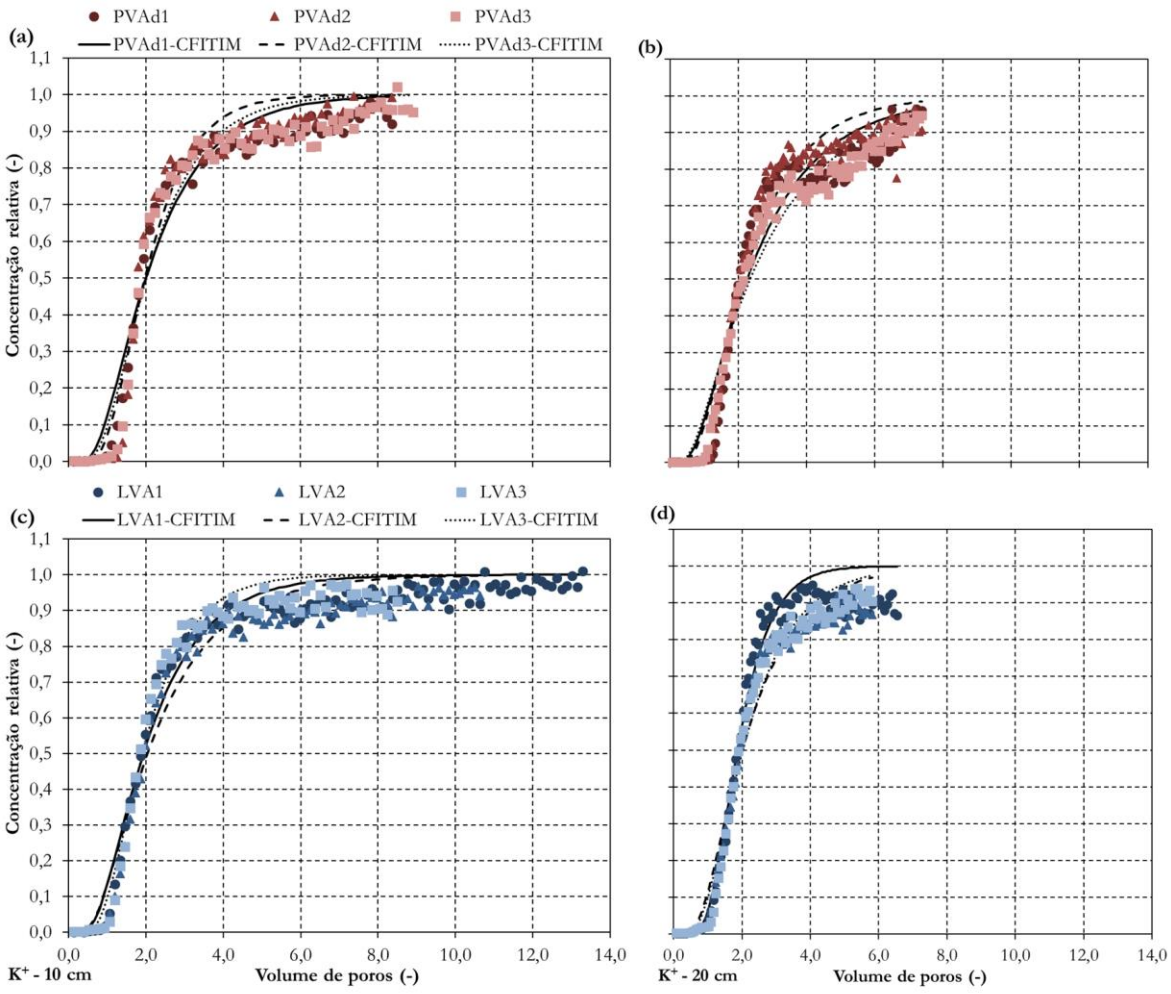
O solo PVAe nas alturas de 10 e 20 cm foi igual estatisticamente ao solo PV em ambas as alturas e o solo NV na altura de 20 cm, na caracterização desses solos foi determinado a maior quantidade de cargas negativas nos colóides diante dos maiores teores de CTC, além do alto grau de intemperismo presente nesses solos. Porém, apenas o solo PVAe na altura de 10 cm foi igual ao solo NV nas duas alturas. Já o solo PV em altura de 10 cm foi diferente estatisticamente do solo NV em ambas as alturas, a diferença entre esses solos está no maior teor de goethita presente no solo NV, cujo maior número de cargas positivas na fração argila foram suficientes para reduzir a dispersividade do íon nesse solo.

No estudo de Generoso et al. (2017), a variação do parâmetro $\lambda$ foi de 2,13 a 4,74 e de 0,74 a 1,93 cm para os solos argiloso e arenoso, respectivamente, em três concentrações distintas do fósforo em colunas com altura de 20 cm. Os maiores valores foram obtidos na maior e menor concentrações do soluto e a maior dispersividade do íon $PO_4^{3-}$ ocorreu no solo argiloso, como visto no presente trabalho.

### 4.1.3. Potássio

As BTC´s do potássio ($K^+$), nos solos arenosos para colunas com alturas de 10 e 20 cm, podem ser conferidas na Figura 31. Apenas o 3º bloco do solo PVAd atingiu a concentração relativa máxima com o volume de poros de 8,497, e nos demais blocos, as maiores concentrações relativas foram de 0,98 e 0,99 nos volumes de poros de 7,800 e 7,383 na altura de 10 cm. Para o solo LVA, apenas o 1º bloco atingiu a concentração relativa máxima com o volume de poros de 10,761 e nos volumes de poros de 9,034 e 6,244 foram alcançadas as maiores concentrações relativas de 0,97. No solo LVA observaram volumes de poros elevados, o que indicou a maior interação do íon com os colóides devido ao baixo teor de floculação (19,0%), que indica uma agregação das partículas do solo.

A altura de 20 cm apresentou um comportamento inverso ao visto nas colunas com altura de 10 cm. O solo PVAd apresentou a maior interação com o soluto a partir dos maiores volumes de poros (6,271 a 7,156) com as maiores concentrações relativas de 0,89 a 0,96 devido ao alto grau de intemperismo presente nesse solo. E o solo LVA atingiu a variação das maiores concentração relativa de 0,92 a 0,94 com os volumes de poros de 5,376 a 5,667.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

**Figura 31.** Breakthrough curves do $K^+$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

Pela Figura 32 podem ser conferidas as BTC's do $K^+$ nos solos argilosos para colunas com alturas de 10 e 20 cm. Nenhum dos solos argilosos atingiram a concentração relativa máxima. As maiores concentrações relativas variaram de 0,80 a 0,89 e de 0,72 a 0,82 nos volumes de poros de 7,270 a 8,406 e de 5,623 a 9,019 para os solos NV e PVAe, respectivamente. Já o solo PV apresentou a maior interação com o soluto com a variação dos volumes de poros de 9,353 a 11,201 e as maiores concentrações relativas de 0,85 a 0,91.

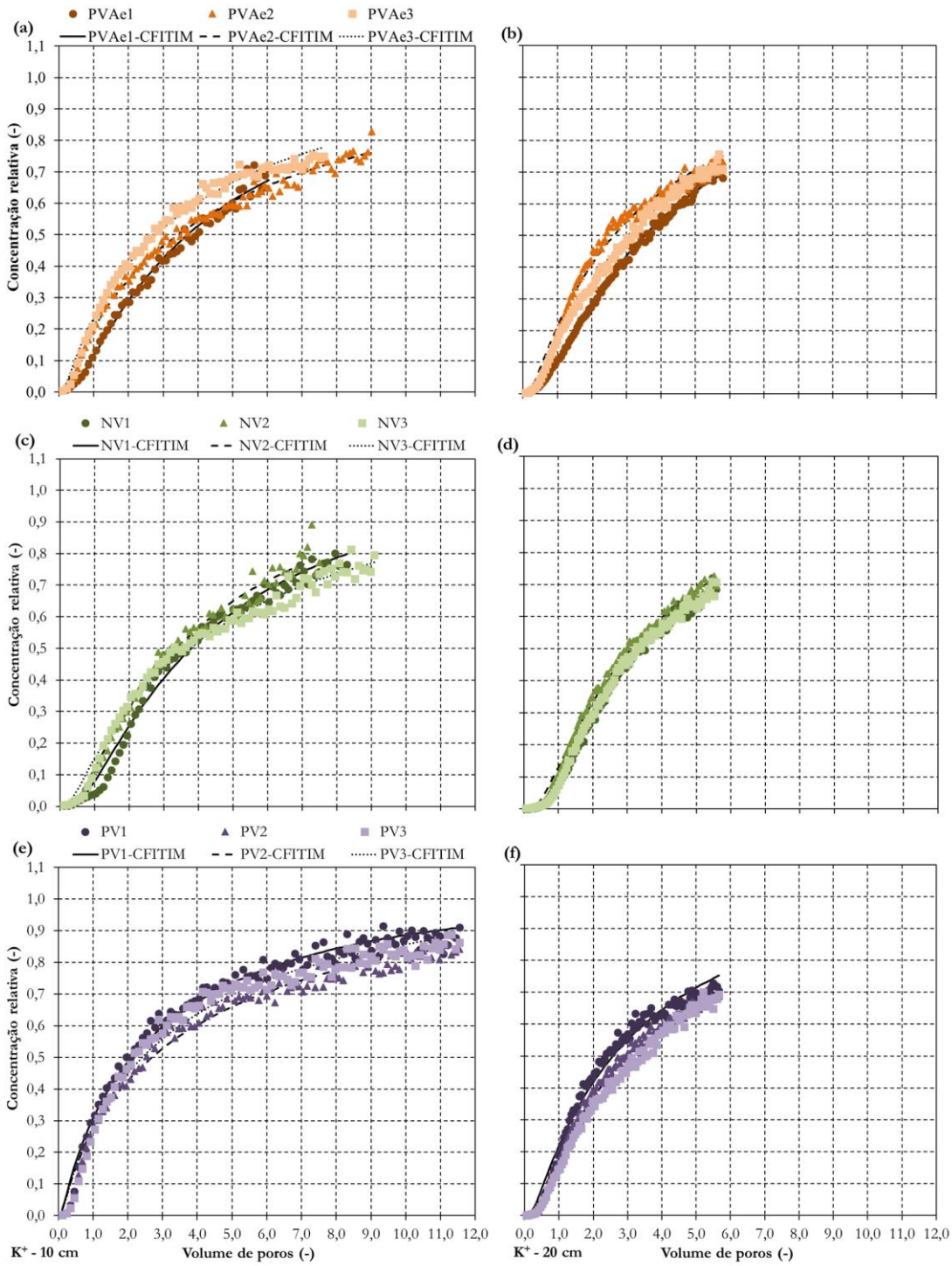
Os solos argilosos novamente não atingiram a concentração relativa máxima como na altura de 10 cm; entretanto todos apresentaram volumes de poros semelhantes e, consequentemente, uma mesma interação do íon com a matriz dos solos. As maiores concentração relativas variaram de 0,70 a 0,76 com os volumes de poros de 5,212 a 5,686. Esses solos apresentam os maiores teores de CTC, matéria orgânica e argila.

Pela Tabela 20 podem ser conferidos os valores dos parâmetros de transporte do potássio nas alturas de 10 e 20 cm, os quais foram obtidos por meio do ajuste numérico pelo código CFITIM.

O solo PV apresentou valores maiores ou menores, em todos os parâmetros. No número de Peclet, o maior valor foi do solo LVA na altura de 20 e o menor para o solo PV na altura de 10 cm. O solo LVA possui a menor taxa de floculação, indicando a agregação entre os colóides, resultando em um domínio do transporte advectivo devido ao elevado valor do parâmetro. Já o solo PV com altos teores de argila e CTC, apresenta cargas negativas situadas na superfície da fração argila, influenciando para um domínio do transporte difusivo com o valor do parâmetro menor do que 1.

Os maiores e menores valores foram nos solos NV e PV na altura de 10 cm, respectivamente, para o fator de retardamento e o coeficiente de distribuição, ambos os parâmetros indicam a força da interação do soluto com a matriz do solo. O solo NV foi caracterizado com maior quantidade de cargas negativas devido aos elevados teores de argila (613,6 g $kg^{-1}$), CTC (89,5 $mmol_c$ $kg^{-1}$) e matéria orgânica (34,0 g $kg^{-1}$), favorecendo a maior retenção do cátion potássio com a matriz desse solo. Ao contrário, o solo PV apresentou alto teor de hematita, consequentemente, gerou-se a repulsão e baixa interação com o solo devida à quantidade de cargas positivas.

O coeficiente de dispersão e a dispersividade indicam a movimentação do soluto no perfil do solo, os maiores e menores valores foram apresentados pelos solos PV nas alturas de 10 e 20 cm e PVAd na altura de 10 cm, respectivamente. O solo PV apresenta elevada alto teor de hematita, resultando na maior dispersão do potássio no perfil. Já o solo PVAd com a baixa quantidade de cargas negativas (CTC = 26,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$), resultou em uma menor dispersão do íon.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 32.** Breakthrough curves do $K^+$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

**Tabela 20.** Parâmetros de transporte do $K^+$ para os solos em colunas com alturas de 10 e 20 cm.

| Parâmetros | PVAd | | LVA | | PVAe | | NV | | PV | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm | 10 cm | 20 cm |
| *P* (-) | 4,627 | 3,389 | 4,723 | 10,789 | 1,006 | 1,363 | 1,453 | 1,586 | 0,410 | 0,774 |
| | 8,265 | 4,659 | 3,898 | 4,833 | 0,421 | 0,764 | 1,171 | 1,261 | 0,304 | 0,777 |
| | 5,984 | 2,680 | 7,159 | 5,536 | 0,474 | 0,985 | 0,666 | 1,475 | 0,380 | 0,903 |
| *R* (-) | 1,948 | 2,098 | 1,885 | 1,855 | 2,986 | 3,031 | 3,290 | 3,028 | 1,244 | 1,931 |
| | 1,956 | 2,093 | 1,971 | 1,968 | 2,041 | 1,972 | 2,804 | 2,638 | 1,364 | 2,243 |
| | 1,981 | 2,209 | 1,884 | 1,987 | 1,753 | 2,440 | 2,653 | 2,964 | 1,371 | 2,566 |
| $K_d$ ($cm^3\ g^{-1}$) | 0,306 | 0,354 | 0,302 | 0,291 | 1,052 | 1,076 | 1,135 | 1,006 | 0,128 | 0,489 |
| | 0,309 | 0,353 | 0,331 | 0,330 | 0,551 | 0,515 | 0,894 | 0,812 | 0,191 | 0,653 |
| | 0,317 | 0,390 | 0,301 | 0,271 | 0,399 | 0,763 | 0,819 | 0,974 | 0,195 | 0,823 |
| *D* ($cm^2\ min^{-1}$) | 0,634 | 2,547 | 0,914 | 0,591 | 1,897 | 4,566 | 1,527 | 11,883 | 15,122 | 26,977 |
| | 0,322 | 2,051 | 0,895 | 1,237 | 7,143 | 9,475 | 1,826 | 21,126 | 25,923 | 26,855 |
| | 0,479 | 4,688 | 0,390 | 1,059 | 5,048 | 7,546 | 3,658 | 10,045 | 24,576 | 29,222 |
| $\lambda$ (cm) | 2,637 | 6,579 | 2,583 | 2,002 | 12,133 | 15,851 | 7,779 | 14,057 | 27,583 | 28,830 |
| | 1,476 | 4,786 | 3,130 | 4,469 | 28,972 | 28,277 | 9,646 | 17,681 | 37,151 | 28,700 |
| | 2,039 | 8,321 | 1,704 | 3,901 | 25,738 | 21,919 | 16,956 | 15,116 | 29,760 | 24,683 |

Legenda:

| Maior valor | Menor valor |
|---|---|

*P*: número de Peclet; *R*: fator de retardamento; $K_d$: coeficiente de distribuição; *D*: coeficiente de dispersão; $\lambda$: dispersividade.

As análises de variâncias completas de cada parâmetro do íon $K^+$ estão presentes nos Apêndices K – O. O número de Peclet (*P*) exibiu o mesmo efeito para os blocos e em pelos menos dois tratamentos há efeitos diferentes visto no resumo da análise de variância (Tabela 21). Sendo assim, realizou-se o desdobramento dos tratamentos em: solos (caracterização físico-química e mineralógica), alturas (colunas de BTC's) e a interação solo versus altura.

**Tabela 21.** Resumo da análise de variância dos parâmetros de transporte do íon $K^+$.

| FV | GL | Teste F | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $P$ | $R$ | $K_d$ | $D$ | $\lambda$ |
| Blocos | 2 | $0{,}247^{NS}$ | $1{,}400^{NS}$ | $1{,}545^{NS}$ | $3{,}286^{NS}$ | $3{,}517^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | $10{,}022^{*}$ | $7{,}253^{*}$ | $9{,}817^{*}$ | $39{,}225^{*}$ | $24{,}498^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | $20{,}445^{*}$ | $12{,}591^{*}$ | $18{,}332^{*}$ | $78{,}277^{*}$ | $53{,}689^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | $0{,}012^{NS}$ | $5{,}415^{*}$ | $4{,}645^{*}$ | $22{,}412^{*}$ | $0{,}579^{NS}$ |
| SxA | 4 | $2{,}102^{NS}$ | $2{,}375^{NS}$ | $2{,}595^{NS}$ | $4{,}377^{*}$ | $1{,}286^{NS}$ |

Como a interação não foi estatisticamente significativa a 5% pelo teste F, houve a comparação entre médias dos tratamentos a partir do teste Tukey a 5% de significância (Tabela 22). No caso da altura das colunas, também não existiu diferença significativa. Os solos arenosos foram iguais estatisticamente, pois foram caracterizados com menores teores de CTC e M.O, e consequentemente, as menores quantidades de cargas negativas presentes na fração argila e gerou os maiores valores do parâmetro com o predomínio do transporte advectivo.

**Tabela 22.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o número de Peclet do íon $K^+$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 6,292 a |
| | 20 | 3,576 abc |
| LVA | 10 | 5,260 ab |
| | 20 | 7,053 a |
| PVAe | 10 | 0,634 c |
| | 20 | 1,037 c |
| NV | 10 | 1,097 c |
| | 20 | 1,441 bc |
| PV | 10 | 0,365 c |
| | 20 | 0,818 c |

O solo PVAd na altura de 20 cm foi igual estatisticamente aos solos argilosos, a semelhança entre esses solos está nos menores índices de intemperismo, os quais indicaram ser os solos mais intemperizados utilizados no trabalho. Na altura de 10 cm, o solo LVA foi semelhante ao solo NV na altura de 20 cm; esses solos possuem elevada quantidade de goethita em sua composição mineralógica, sendo responsável pelas cargas positivas presentes nas partículas desses solos.

Já os solos argilosos foram iguais estatisticamente, cuja caracterização indicou ser os solos com os maiores teores de CTC, em decorrência das maiores quantidade de cargas negativas presentes nos colóides dos solos, as quais resultaram nos menores números de Peclet, demonstrando que a difusão foi considerada como o mecanismo de

transporte dominante (Huysmans and Dassargues, 2005). Outros estudo com o deslocamento desse íon, Gonçalves et al. (2008) determinaram o parâmetro *P* para o potássio no Latossolo Vermelho-Amarelo; a variação foi de 18,51 a 30,38 em colunas com altura de 20 cm, sendo valores elevados para o solo arenoso como visto no presente trabalho.

O número de Peclet do íon $K^+$ foi de 64,19 em colunas com aplicação de vinhaça, alturas de 20 cm e preenchidos com o Nitossolo Vermelho; o valor do parâmetro foi elevado em comparação aos obtidos neste trabalho, umas das razões está na alta concentração de potássio (2.934 mg $L^{-1}$) presente na vinhaça, além da possibilidade de "fluxo preferencial" presente no perfil de solo (Da Silva et al., 2012). Pinho and Miranda (2014) obtiveram o parâmetro *P* para o potássio de 12,31 e 3,97 para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, respectivamente, em colunas com altura de 20 cm; o maior valor para o solo arenoso e o menor para o solo argiloso, como observado no presente trabalho.

Em colunas de 15 cm, a variação do número de Peclet foi de 1,78 a 2,95 e de 3,13 a 10,53 para os solos arenoso e argiloso, respectivamente, e os maiores valores do parâmetro foram na concentração de 500 mg $L^{-1}$ do íon $K^+$ para os dois solos (Basso and Kiang, 2017). Nesse estudo foi encontrado comportamento inverso do parâmetro em comparação ao presente trabalho, com os maiores valores para o solo argiloso.

Lelis Neto et al. (2017) determinaram o número de Peclet do potássio de 61,31 e 67,86 para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, respectivamente, em colunas com aplicação de vinhaça e altura de 20 cm, os valores do estudo foram distintos a esse trabalho com dados elevados para ambos os solos, sendo o maior para o solo argiloso; umas das razões está na alta concentração do soluto (1.700 mg $L^{-1}$) na vinhaça e presença de "fluxo preferencial".

Para avaliar deslocamento do íon $K^+$ em diferentes fontes (efluente e cloreto de potássio) com duas concentrações (30 e 32 mg $L^{-1}$), Vilela et al. (2018) determinaram parâmetro *P* de 3,453 a 6,687 em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho (solo arenoso) e altura de 20 cm. O maior valor foi encontrado na concentração de 30 mg $L^{-1}$ $K^+$ pelo cloreto de potássio, e os valores do parâmetro foram semelhantes aos solos arenosos utilizados no trabalho.

O fator de retardamento (*R*) não apresentou diferença significativa na interação solo e alturas a partir da análise de variância (Tabela 21) e a comparação entre as médias dos tratamentos pelo teste Tukey é exibida na Tabela 23. Houve diferença entre as alturas no solo PV; esta precisa ser averiguada mediante ao uso do parâmetro em modelo matemático e verificado o desempenho por análise estatística.

Os solos PVAd, LVA e PVAe foram iguais estatisticamente nas duas alturas, a semelhança na caracterização entre os solos LVA e PVAe está na maior quantidade de goethita, responsável pelas cargas positivas presentes na fração argila, as quais influenciaram na menor retenção do íon por esses solos. Já o solo PVAd possui em sua composição mineralógica a presença de ilita, filossilicato 2:1 com cargas negativas permanentes presentes em uma área superficial específica maior em relação aos filossilicatos 1:1, sendo responsável pela adsorção de cátion na matriz do solo (Alleoni et al., 2009), e gerando uma retenção do íon semelhante ao PVAe que possui o maior teor de CTC.

Na altura de 10 cm, o solo PV foi semelhante aos solos arenosos nas duas alturas, pois esses solos apresentaram os menores teores de M.O. Os quais colaboraram com uma quantidade menor de cargas negativas para retenção do potássio. Entretanto, o solo PV na altura de 10 cm foi diferente estatisticamente dos demais solos argilosos em ambas as alturas. Como os solos NV e PVAe possuem os maiores teores de CTC e M.O., consequentemente, as cargas negativas presentes nas superfícies dos colóides foram maiores e geraram uma maior retenção do soluto com a fração argila desses solos.

**Tabela 23.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o fator de retardamento do íon $K^+$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 1,962 bc |
| | 20 | 2,133 abc |
| LVA | 10 | 1,914 bc |
| | 20 | 1,937 bc |
| PVAe | 10 | 2,260 ab |
| | 20 | 2,481 ab |
| NV | 10 | 2,916 a |
| | 20 | 2,877 a |
| PV | 10 | 1,326 c |
| | 20 | 2,247 ab |

Já o solo PVAe é igual aos solos PV na altura de 20 cm e NV, PVAd e LVA nas duas alturas; a semelhança entre os solos está na presença de caulinita, sendo o principal mineral (filossilicato 1:1) da fração argila em solos sob condições tropicais úmidas com cargas negativas em sua lâmina tetraédrica, responsável pela adsorção de cátions em valores baixos de pH (Melo and Wypych, 2009).

Visando a obtenção do parâmetro $R$ para o íon $K^+$ em diferentes classes de agregados do Latossolo Vermelho distrófico (solo argiloso), Araujo et al. (2000) obtiveram a variação de 2,069 a 3,243 com o maior valor para o menor tamanho (< 0,105 mm) de agregado em colunas com altura de 20 cm; os dados observados no estudo foram semelhantes aos visto no presente trabalho para os solos argilosos.

Miranda et al. (2005) determinaram o fator de retardamento para o potássio de 4,687 para um Latossolo Vermelho-Amarelo em colunas com altura de 20 cm. O valor foi superior ao encontrado nesse trabalho, umas das razões está na baixa concentração (500 mg $L^{-1}$) do soluto utilizado na BTC; a maior concentração relativa de 0,90, o qual pode não ter sido suficiente para o ajuste pelo código CXTFIT. Vilela et al. (2018) obtiveram o parâmetro $R$ de 6,117 a 16,100 em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho (solo arenoso) e altura de 20 cm, o maior valor foi na concentração de 32 mg $L^{-1}$ $K^+$ por cloreto de potássio e os valores do parâmetros foram distintos aos solos arenosos do presente trabalho.

Novamente em colunas com altura de 20 cm, o parâmetro $R$ obtido foi de 4,730 para íon $K^+$ em um Latossolo Vermelho-Amarelo (Rivera et al., 2008, 2006); o parâmetro foi superior ao visto no presente trabalho, em que a concentração do soluto (500 mg $L^{-1}$) e a densidade do solo (1,37 g $cm^{-3}$) utilizadas no estudo foram inferiores, sendo estas possíveis razões para a discrepância. Gonçalves et al. (2008) alcançaram a variação do fator de retardamento de 1,930 a 1,952 para o potássio em colunas preenchidas com o Latossolo Vermelho-Amarelo em altura de 20 cm; esses valores foram semelhantes aos solos arenosos utilizadas nesse trabalho.

Da Silva et al. (2012) determinaram o parâmetro $R$ de 1,396 para o íon $K^+$ em colunas com aplicação de vinhaça, alturas de 20 cm e preenchidos com o Nitossolo Vermelho; o valor do parâmetro foi inferior em comparação ao solo NV utilizado nesse trabalho. A alta concentração do soluto (2.934 mg $L^{-1}$) presente na vinhaça e o elevado número de Peclet, o qual indica o predomínio do transporte advectivo, são justificativas para essa alteração. O fator de retardamento em colunas com altura de 20 cm foi de 1,640 e 2,476 para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o

Nitossolo Vermelho, respectivamente (Pinho and Miranda, 2014), e a maior retenção do íon foi no solo argiloso como visto no presente trabalho.

A variação do parâmetro $R$ foi de 5,36 a 9,02 e de 3,95 a 5,61 para os solos arenoso e argiloso, respectivamente, em colunas de 15 cm e os maiores valores do parâmetro foram na concentração de 250 mg $L^{-1}$ de potássio em ambos os solos (Basso and Kiang, 2017). O solo arenoso obteve a maior retenção do soluto em reflexo aos menores números de Peclet, sendo o inverso encontrado nesse trabalho. Lelis Neto et al. (2017) determinaram o fator de retardamento do potássio de 1,396 e 2,032 para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, respectivamente, em colunas com aplicação de vinhaça e altura de 20 cm; os valores do estudo foram semelhantes aos encontrados no presente trabalho.

Na análise de variância (Tabela 21), o coeficiente de distribuição ($K_d$) obteve o mesmo comportamento do fator de retardamento e a comparação entre as médias dos tratamentos é apresentada na Tabela 24. As alturas da coluna no solo PV apresentaram diferenças, as quais serão verificadas pelo uso do parâmetro por modelo matemático e a performance analisada por parâmetros estatísticos. Os solos PVAd, LVA e PV foram iguais estatisticamente; na caracterização desses solos foi determinado os menores teores de M.O., em que foi fornecido uma quantidade menor de cargas negativas para interação da matriz desses solos com o íon $K^+$.

**Tabela 24.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de distribuição do íon $K^+$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 0,310 cd |
| | 20 | 0,366 bcd |
| LVA | 10 | 0,311 cd |
| | 20 | 0,298 cd |
| PVAe | 10 | 0,667 abc |
| | 20 | 0,785 ab |
| NV | 10 | 0,950 a |
| | 20 | 0,930 a |
| PV | 10 | 0,171 d |
| | 20 | 0,655 abc |

Na altura de 20 cm, o solo PVAd foi igual estatisticamente ao solo PVAe em ambas as alturas; o solo PVAd possui ilita (filossilicato 2:1) em sua fração argila, que contribui com cargas negativas permanentes para uma interação do íon semelhante ao solo PVAe que possui elevada quantidade de cargas negativas pelo maior teor de CTC. Os solos NV e PVAe nas duas alturas e PV na altura de 20 cm são iguais, pois apresentaram os maiores teores de CTC, caracterizado pela elevada quantidade de cargas negativas, responsável pela maior interação do potássio com os colóides desses solos.

Em comparação a outros estudo, Vilela et al. (2018) avaliaram o deslocamento do íon $K^+$ em diferentes fontes (efluente e cloreto de potássio) com duas concentrações (30 e 32 mg $L^{-1}$) e determinaram a variação do parâmetro $K_d$ de 1,910 a 5,873 $cm^3$ $g^{-1}$ em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho (solo arenoso) e altura de 20 cm, o maior valor foi na concentração de 32 mg $L^{-1}$ $K^+$ pelo cloreto de potássio e os dados do estudo foram superiores aos desse trabalho.

O coeficiente de dispersão (*D*) apresentou na análise de variância (Tabela 21) diferenças significativas nos efeitos e na interação deles, em que se realizou o desdobramento e estudo dos dois efeitos sobre esse parâmetro. Pela Tabela 25 pode-se conferir o desdobramento do efeito solo em cada altura. O solo PV foi diferente estatisticamente dos demais na altura de 10 cm, esse solo nesta mesma altura apresentou os menores valores dos parâmetros $R$ e $K_d$, indicando a menor interação com o íon, em decorrência da maior dispersão detectada pelo maior valor do parâmetro *D*.

**Tabela 25.** Desdobramento do efeito solo em cada altura e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon $K^+$.

| Solos | Alturas (cm) | |
|---|---|---|
| | **10** | **20** |
| PVAd | 0,478 b | 3,095 c |
| LVA | 0,733 b | 0,962 c |
| PVAe | 4,696 b | 7,196 c |
| NV | 2,337 b | 14,351 b |
| PV | 21,874 a | 27,685 a |

Na altura de 20 cm, os solos PV e NV foram diferentes estatisticamente entre si e dos demais solos. O solo PV apresentou os menores valores dos parâmetros $R$ e $K_d$ nesta altura e de CTC (85,6 $mmol_c$ $kg^{-1}$) em relação aos solos argilosos. Já o solo NV possui quantidade elevada dos óxidos de ferro (goethita e hematita), responsáveis pelas cargas positivas presentes na fração argila e gerou a dispersão do potássio devido a igualdade na carga elétrica.

Os solos PVAd, LVA e PVAe foram iguais na altura de 20 cm, na caracterização mineralógica. Os solos LVA e PVAe possuem elevada quantidade de goethita, responsável pelas cargas positivas presentes na fração argila, as quais influenciaram na menor retenção do íon por esses solos. Já o solo PVAd possui ilita (filossilicato 2:1) que contribui com cargas negativas presente em uma área superficial específica maior e com isso um comportamento semelhante ao solo PVAe com elevado teor de CTC.

O desdobramento do efeito altura em cada solo é exibido na Tabela 26. Os tratamentos NV e PV apresentaram diferenças significativas, mesmo se utilizando condições experimentais semelhantes nas alturas, como a densidade do solo, não foram suficientes para evitar essa diferença no parâmetro. Esse fato precisa ser estudado pela simulação da movimentação do potássio por modelo matemático e verificar o desempenho do parâmetro nas alturas pela análise estatística.

**Tabela 26.** Desdobramento do efeito altura em cada solo e teste Tukey significativo a 5% para o coeficiente de dispersão do íon $K^+$.

| Alturas (cm) | Solos | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **PVAd** | **LVA** | **PVAe** | **NV** | **PV** |
| 10 | 0,478 a | 0,733 a | 4,696 a | 2,337 b | 21,874 b |
| 20 | 3,095 a | 0,962 a | 7,196 a | 14,351 a | 27,685 a |

Comparando com resultados de outros estudos, o coeficiente de dispersão do potássio foi determinado em diferentes classes de agregados de um Latossolo Vermelho distrófico (solo argiloso) com a variação de 1,315 a 0,066 $cm^2$ $min^{-1}$, a maior dispersão foi no maior tamanho (2,0-1,0 mm) de agregado em colunas com altura de 20 cm, o qual

apresentou a menor retenção do íon (Araujo et al., 2000); esses valores foram inferiores aos encontrados no trabalho para os solos argilosos.

Miranda et al. (2005) obtiveram o parâmetro $D$ para o íon $K^+$ de 2,703 $cm^2$ $min^{-1}$ para um Latossolo Vermelho-Amarelo em colunas com altura de 20 cm, o valor do parâmetro foi superior ao encontrado para o mesmo solo neste trabalho; a justificativa está na baixa concentração (500 mg $L^{-1}$) do soluto aplicada na BTC e a maior concentração relativa ter sido inferior a 0,9, o qual pode não ter sido suficiente para o ajuste numérico. Vilela et al. (2018) determinaram o coeficiente de dispersão do íon $K^+$ de 1,871 a 2,926 $cm^2$ $min^{-1}$ em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho (solo arenoso) e altura de 20 cm, o maior valor ocorreu na concentração de 32 mg $L^{-1}$ $K^+$ pelo cloreto de potássio e os valores do parâmetros foram distintos aos solos arenosos do presente trabalho.

Em colunas preenchidas por Latossolo Vermelho-Amarelo e altura de 20 cm, o coeficiente de dispersão foi de 2,705 $cm^2$ $min^{-1}$ (Rivera et al., 2008, 2006). O parâmetro no estudo foi superior ao visto no presente trabalho e umas das explicações está nas condições experimentais (concentração do soluto e densidade do solo) utilizadas no estudo, as quais foram inferiores em relação a esse trabalho. Gonçalves et al. (2008) obtiveram a variação do parâmetro $D$ de 8,485 a 21,856 $cm^2$ $min^{-1}$ para o potássio em colunas preenchidas com Latossolo Vermelho-Amarelo e altura de 20 cm; esses valores foram superiores aos solos arenosos do presente trabalho e uma das razão para essa diferença está na presente de "fluxo preferencial".

O coeficiente de dispersão encontrado foi de 4,091 $cm^2$ $min^{-1}$ para o íon $K^+$ em colunas com aplicação de vinhaça, alturas de 20 cm e preenchidos com o Nitossolo Vermelho (Da Silva et al., 2012). O valor deste parâmetro foi inferior em comparação ao solo NV utilizado nesse trabalho, pois a alta concentração do soluto (2.934 mg $L^{-1}$) presente na vinhaça e o maior valor do parâmetro $R$ foram razões para essa alteração. Pinho and Miranda (2014) determinaram o parâmetro $D$ de 0,578 e 1,327 $cm^2$ $min^{-1}$ para Latossolo Vermelho-Amarelo e Nitossolo Vermelho, respectivamente, e a maior dispersão do potássio foi obtida no solo argiloso como encontrado nesse trabalho, porém em valor inferior.

Basso and Kiang (2017) alcançaram a variação do coeficiente de dispersão de 0,076 a 0,154 e de 0,050 a 0,150 $cm^2$ $min^{-1}$ para os solos arenoso e argiloso, respectivamente, em colunas de 15 cm e os maiores valores do parâmetro foram obtidos nas concentrações de 500 e 1.000 mg $L^{-1}$ do íon $K^+$. Os valores deste parâmetro foram semelhantes entre os solos, mesmo a maior retenção do soluto ter sido no solo arenoso; entretanto esses dados foram inferiores aos observados no presente trabalho. O parâmetro $D$ para o potássio com aplicação de vinhaça foi de 4,091 e 7,737 $cm^2$ $min^{-1}$ para o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Nitossolo Vermelho, respectivamente, em colunas com altura de 20 cm (Lelis Neto et al., 2017) e os valores do estudo foram distintos ao visto neste trabalho.

A dispersividade ($\lambda$) apresentou o mesmo comportamento do número de Peclet, sem diferenças significativas na interação dos efeitos e nas alturas das colunas de BTC (Tabela 21). Consequentemente, a comparação entre as médias dos tratamentos foi realizada pelo teste Tukey (Tabela 27). Os solos arenosos foram iguais estatisticamente, pois apresentaram os menores valores de dispersividade do íon em consequência da menor quantidade de cargas negativas presentes na fração argila desses solos.

**Tabela 27.** Comparação entre médias dos tratamentos pelo teste Tukey significativo a 5% para a dispersividade do íon $K^+$.

| Tratamentos | | Teste Tukey |
|---|---|---|
| **Solos** | **Alturas (cm)** | |
| PVAd | 10 | 2,051 d |
| | 20 | 6,562 cd |
| LVA | 10 | 2,472 d |
| | 20 | 3,457 d |
| PVAe | 10 | 22,281 ab |
| | 20 | 22,016 ab |
| NV | 10 | 11,460 bcd |
| | 20 | 15,618 bc |
| PV | 10 | 22,281 ab |
| | 20 | 22,016 ab |

Na altura de 20 cm, o solo PVAd foi igual ao solo NV em ambas as alturas. A semelhança entre esses solos está nos menores teores de argila dispersa em água, pois indica a atração (floculação) das partículas diante de cargas elétricas distintas (Alleoni et al., 2009), sendo uma característica de solos muito intemperizados como esses. O solo NV na altura de 10 cm foi igual estatisticamente aos solos arenosos. Como já visto, a semelhança entre os solos NV e PVAd, em relação ao LVA está no maior teor de goethita presente na fração argila desses solos.

Em ambas as alturas, o solo PVAe é igual aos solos NV e PV, pois esses solos apresentaram elevados teores de óxidos de ferro, os quais contribuíram com a dispersividade do íon devido a repulsão de cargas elétrica iguais. O solo PV foi diferente estatisticamente do solo NV, nas duas alturas, o primeiro solo apresentou os menores valores dos parâmetros $R$ e $K_d$, indicando uma menor retenção do íon pelos colóides e, consequentemente, uma maior dispersividade. Já o solo NV apresentou o comportamento inverso com a menor dispersividade em decorrência da maior interação do potássio com a fração argila desse solo.

A dispersividade do potássio foi determinada em outro estudos como o de Miranda et al. (2005), o qual estudaram o parâmetro em um Latossolo Vermelho-Amarelo em colunas com altura de 20 cm, o valor foi de 1,617 cm e inferior ao observado no presente trabalho, pois as condições utilizadas no estudo como a baixa concentração (500 mg $L^{-1}$) do soluto aplicada na BTC e a maior concentração relativa ter sido inferior a 0,9, as quais podem não ter sido suficientes para um melhor ajuste numérico do parâmetro.

Rivera et al. (2008, 2006) determinaram o parâmetro $\lambda$ de 1,817 cm para o íon $K^+$ em colunas preenchidas por Latossolo Vermelho-Amarelo e altura de 20 cm; o valor do parâmetro foi inferior ao encontrado neste trabalho e a justificativa está nas condições experimentais distintas utilizadas neste estudo, como a concentração do soluto (500 mg $L^{-1}$) e a densidade do solo (1,37 g $cm^{-3}$). A variação da dispersividade do potássio em colunas preenchidas com o Latossolo Vermelho-Amarelo e altura de 20 cm foi de 0,659 a 1,081 (Gonçalves et al., 2008); esses valores foram inferiores aos solos arenosos desse trabalho.

O parâmetro $\lambda$ para o íon $K^+$ foi de 1,625 e 5,038 cm para Latossolo Vermelho-Amarelo e Nitossolo Vermelho, respectivamente (Pinho and Miranda, 2014), e a maior dispersividade do soluto foi obtida no solo argiloso como visto no presente trabalho, porém em valor inferior. Lelis Neto et al. (2017) determinaram a dispersividade do potássio de 0,326 e 0,295 cm para Latossolo Vermelho-Amarelo e Nitossolo Vermelho, respectivamente, em colunas

com aplicação de vinhaça e altura de 20 cm; os valores desse estudo foram inferiores a esse trabalho devido à alta concentração de potássio presente na vinhaça.

## 4.2. Simulações das BTC´s pelo modelo HYDRUS-1D

### 4.2.1. Propriedades hidráulicas estimadas

A função de pedotransferência Rosetta (Schaap et al., 2001) foi utilizada para estimar as propriedades hidráulicas do solo, sendo fornecidos dados básicos sobre os solos, como as porcentagens da análise granulométrica (areia, silte e argila) e a densidade do solo. Na Tabela 28 são listadas as propriedades hidráulicas estimadas pela função Rosetta e utilizadas nas simulações pelo modelo HYDRUS-1D.

**Tabela 28.** Propriedades hidráulicas dos solos estimadas pela função de pedotransferência Rosetta.

| Solos | $\theta_s$ ($cm^3\ cm^{-3}$) | $\theta_r$ ($cm^3\ cm^{-3}$) | $\alpha$ ($cm^{-1}$) | $n$ | $K_0$ ($cm\ h^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| PVAd | 0,391 | 0,038 | 0,041 | 1,60 | 4,14 |
| LVA | 0,421 | 0,052 | 0,032 | 1,63 | 3,90 |
| PVAe | 0,533 | 0,102 | 0,019 | 1,34 | 1,73 |
| NV | 0,521 | 0,106 | 0,024 | 1,25 | 0,96 |
| PV | 0,546 | 0,107 | 0,024 | 1,28 | 1,46 |

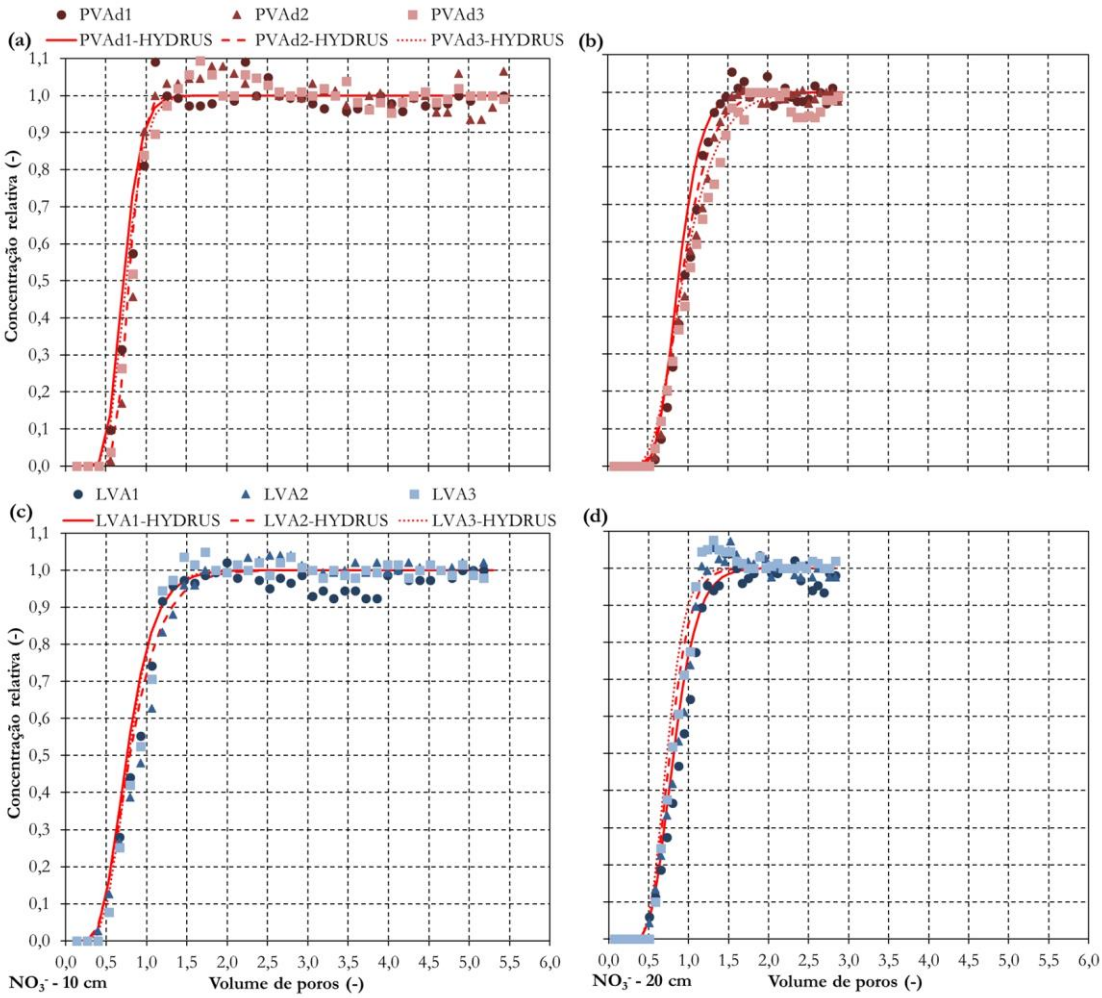
### 4.2.2. Nitrato

Devido às diferenças significativas observadas entre as alturas das colunas em alguns parâmetros de transporte nos solos, pensou-se em testar a acurácia dos parâmetros mediante simulações das BTC´s por modelo matemático, como o HYDRUS-1D. Para as simulações, o modelo considerou o transporte advectivo-dispersivo na fase líquida (Šimůnek et al., 1998). Pela Figura 33 podem ser conferidas as BTC's simuladas e observadas para o íon $NO_3^-$ nos solos arenosos em colunas com alturas de 10 e 20 cm.

Houve comportamento semelhante entre os dados simulados e observados nos solos PVAd e LVA na altura de 10 cm. O modelo manteve a curva estável quando atingiu a concentração relativa máxima, diferentemente das BTC´s observadas que variaram acima e abaixo dessa concentração nos dois solos.

O desempenho do modelo nesta altura foi analisado pelos índices estatísticos, o solo PVAd obteve a variação de 0,042 a 0,047; 0,027 a 0,032 e 0,980 a 0,985 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente. Os primeiros índices quantificam o erro do modelo e o afastamento dos dados simulados em relação aos observados, sendo menores de 5,0% para o RMSE e de 3,0% para o MAE. No caso do $R^2$ indicou uma correlação alta entre os dados simulados e observados, pois apresentou valores próximos de 1 e resultou em um desempenho satisfatório do modelo para reproduzir os dados observados.

RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,045 a 0,052; 0,026 a 0,036 e 0,983 a 0,984 para o solo LVA, respectivamente. Os valores dos erros e do coeficiente de determinação foram semelhantes ao solo PVAd, com uma excelente performance do HYDRUS-1D. Desta forma, os parâmetros de transporte para íon $NO_3^-$ foram adequados para simular a movimento do soluto pelo modelo de forma precisa nos solos arenosos em colunas com altura de 10 cm.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

**Figura 33.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon N-$NO_3^-$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

Em relação à altura de 20 cm, a semelhança entre as curvas simuladas e observadas foi elevada nos dois solos; no PVAd apenas alguns pontos foram superestimados pelo modelo após a estabilidade da curva, a qual indica que a concentração relativa máxima foi atingida. No caso do solo LVA, alguns pontos da curva foram subestimados pelo modelo antes de atingir a concentração relativa máxima.

O desempenho do HYDRUS-1D nesta altura mediante os índices estatísticos para o solo PVAd foram de 0,028 a 0,040; 0,020 a 0,031 e 0,992 a 0,996 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente, sendo um comportamento distinto ao visto na altura de 10 cm, com o erro do modelo e o afastamento dos dados foram menores do que 4,0 e 3,0%. E juntamente com a alta correlação pelo $R^2$ entre os dados simulados e observados, os quais indicaram o desempenho adequado do modelo nas mesmas condições experimentais observadas e com o uso dos parâmetros de transporte obtidos para o nitrato neste solo.

A variação dos índices RMSE, MAE e $R^2$ no solo LVA foram de 0,044 a 0,050; 0,030 a 0,032 e 0,986 a 0,990, respectivamente. Observou-se novamente um desempenho melhor em relação à altura de 10 cm, com menor erro do modelo (3,0%) e menor afastamento (5,0%) entre os dados simulados e observados. Em conjunto com a alta concordância entre os dados, os quais demonstraram uma excelente performance do modelo para simulações das BTC's do íon $NO_3^-$ na altura de 20 cm nos solos arenosos.

Os dados simulados e observados para o nitrato nos solos argilosos em colunas de alturas de 10 e 20 cm são exibidos na Figura 34. O modelo superestimou os dados nos primeiros volumes de poros até se atingir a concentração relativa máxima, e manteve a curva estável após isso, diferentemente dos dados observados que variaram acima e abaixo dessa concentração na altura de 10 cm. As BTC's simuladas iniciaram a partir da concentração relativa de 0,17 para o solo PV, sendo distinto aos dados observados que iniciaram a partir de zero.

A partir dos índices estatísticos, o desempenho do modelo na altura de 10 cm para o solo PVAe foi de 0,094 a 0,128; 0,070 a 0,105 e 0,900 a 0,939 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; a concordância foi alta pelo fato dos valores de $R^2$ estarem próximos de 1. O erro do modelo neste solo foi menor do que 13,0% e o afastamento entre dados foi menor do que 10,0%. Para o solo NV, a variação dos índices RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,076 a 0,107; 0,058 a 0,085 e 0,925 a 0,933, respectivamente; o desempenho do modelo neste solo foi melhor do que no solo PVAe.

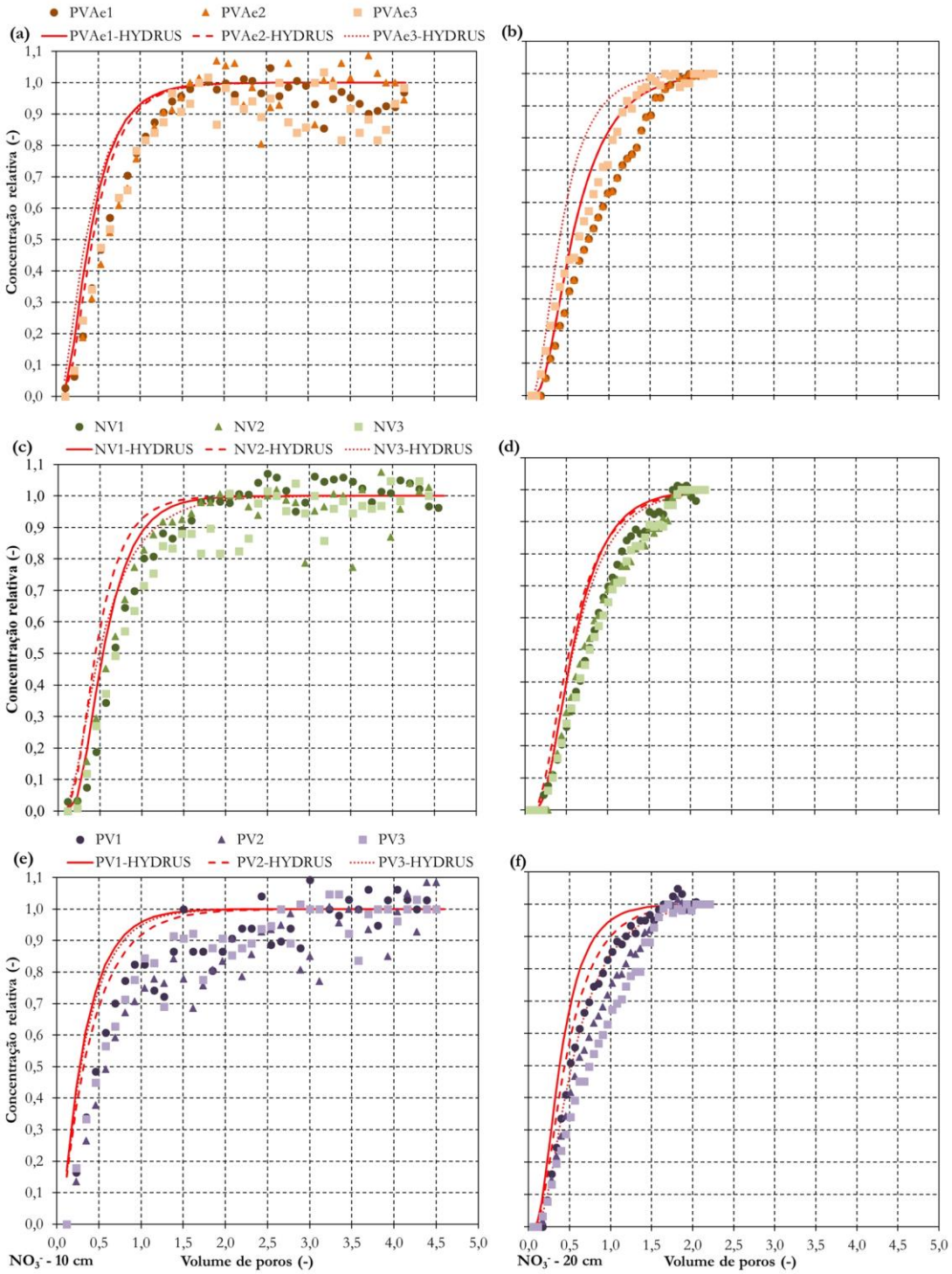
Já os índices no solo PV foram de 0,132 a 0,161; 0,101 a 0,136 e 0,850 a 0,879 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; o modelo exibiu erros maiores (16,0 e 14,0%) do que os solos anteriores com uma concordância menor entre os dados simulados e observados. Os parâmetros de transporte do íon $NO_3^-$ possuíram acurácia maior nos solos NV e PVAe para favorecer o desempenho do modelo na altura de 10 cm. Já o solo PV que apresentou o menor desempenho, e coincidentemente, diferença significativa entre as alturas da coluna no parâmetro $R$, podendo ser uma justificativa para a menor precisão dos dados simulados nessa altura.

Em relação à altura de 20 cm, o modelo superestimou os dados a partir da concentração relativa de 0,20 até a concentração máxima para os solos argilosos e no caso dos solos NV e PV, os dados simulados foram subestimados após atingir a estabilidade da curva na concentração relativa máxima.

Os índices estatísticos para avaliação do desempenho do modelo nesta altura para o solo PVAe foram de 0,109 a 0,122; 0,082 a 0,084 e 0,922 a 0,946 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; sendo detectado um comportamento distinto em comparação à altura de 10 cm; o erro do modelo e o afastamento entre os dados simulados e observados foram menores (12,0 e 9,5%). A variação dos RMSE, MAE e $R^2$ no solo NV foram de 0,102 a 0,117; 0,078 a 0,098 e 0,958 a 0,959, respectivamente; novamente um comportamento diferente da altura de 10 cm com a maior correlação entre os dados simulados e observados e valores de $R^2$ mais próximos de 1.

No solo PV, em que houve também um desempenho do modelo melhor do que em 10 cm, os índices foram de 0,090 a 0,099; 0,070 a 0,076 e 0,948 a 0,965 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente, o erro e o afastamento entre os dados foram menores do que 10,0 e 8,0% com a alta correlação entre os dados simulados e observados. Cujos índices indicaram um excelente desempenho do HYDRUS-1D para simulação das BTC's dos solos argilosos para o íon $NO_3^-$ na altura de 20 cm.

Em comparação a outro estudo, Moradzadeh et al. (2014) simularam a lixiviação do nitrato pelo modelo HYDRUS-1D no solo franco arenoso tratado com a zeólita de potássio em colunas com altura de 30 cm. A variação do índice R2 foi de 0,940 a 0,988, o maior valor do índice foi nas concentrações de 2 e 4 g de zeólita e demonstrou um ótimo desempenho do modelo nas simulações das BTC's do íon como visto neste trabalho na altura de 20 cm.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 34.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon N-$NO_3^-$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

### 4.2.3. Fósforo

Com o HYDRUS-1D foi possível averiguar a precisão dos parâmetros de transporte do íon $PO_4^{3-}$, os quais apresentaram diferenças significativas entre as alturas das colunas de BTC. Pela Figura 35 podem ser conferidas as

BTC´s simuladas e observadas para o fósforo nos solos arenosos em colunas com alturas de 10 e 20 cm. A aproximação entre os dados foi elevada nos solos PVAd e LVA na altura de 10 cm. Quando atingiu a concentração relativa máxima, o modelo manteve a curva estável, diferentemente das BTC's observadas que variaram acima e abaixo dessa concentração nos solos arenosos.

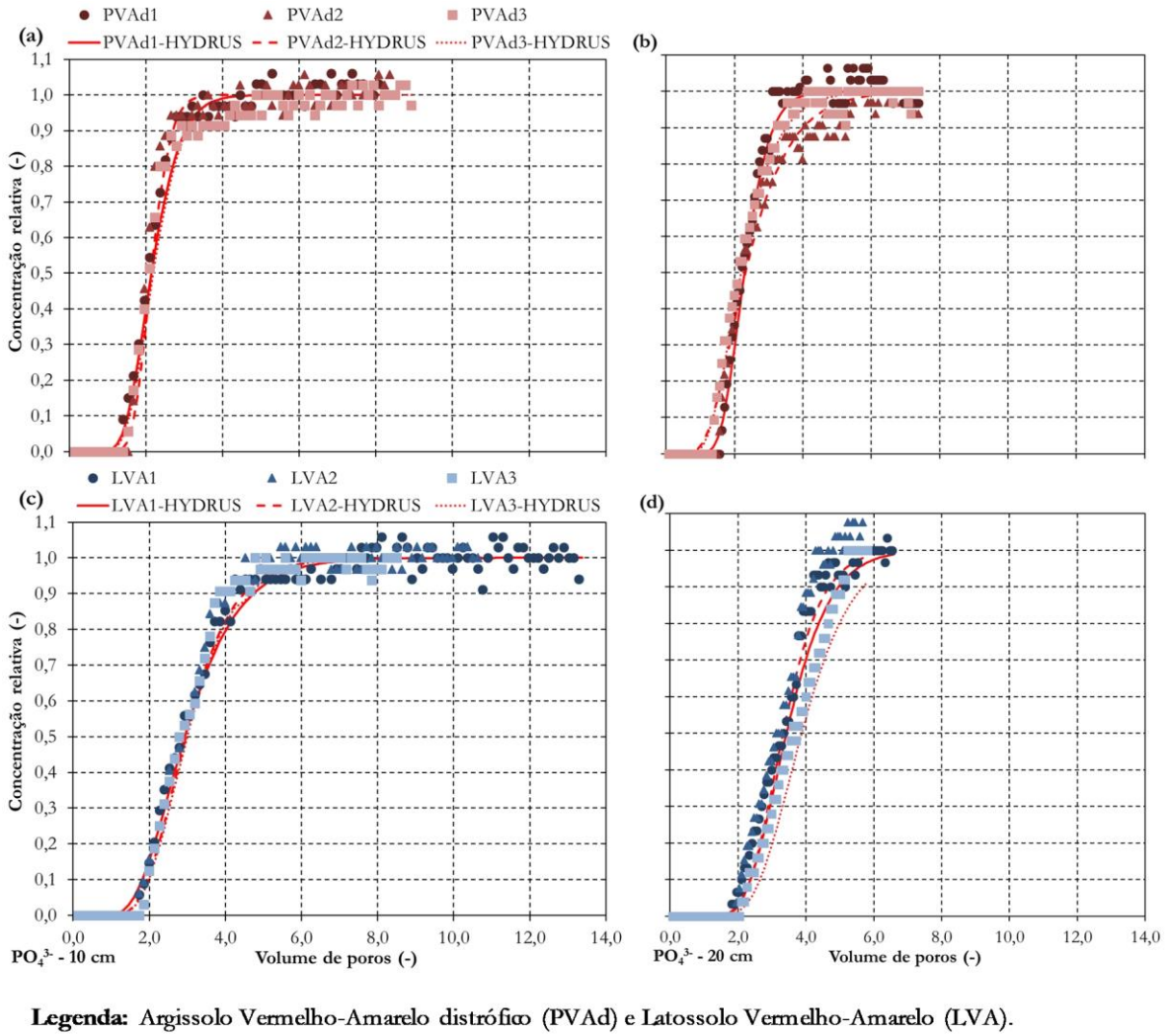



**Figura 35.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon P-$PO_4^{3-}$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

O desempenho do modelo na altura de 10 cm para o solo PVAd foram de 0,045 a 0,063; 0,031 a 0,038 e 0,978 a 0,990 pelos índices RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; a correlação dos dados foi satisfatória pela aproximação dos valores de $R^2$ em relação a 1. O erro e o afastamento dos dados simulados e observados foram menores do que 6,0 e 4,0%. No solo LVA, a variação dos índices RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,035 a 0,047; 0,026 a 0,033 e 0,990 a 0,993, respectivamente; o afastamento dos dados e o erro do modelo foram menores do que 5,0 e 3,0%. Além da concordância dos dados simulados e observados ter sido alta e suficiente para garantir a acurácia dos dados obtidos pelo modelo.

Houve um comportamento bem semelhante das curvas simuladas pelo modelo e as observadas em laboratório na altura de 20 cm, o modelo superestimou alguns pontos no solo PVAd a partir das concentrações relativas de 0,80 para os 2º e 3º blocos e subestimou próximo a concentração relativa máxima no 1º bloco. No solo LVA, o

modelo subestimou os dados a partir do volume de poros de 2,0 em todos os blocos, sendo a subestimativa maior no último bloco.

Nesta altura, o desempenho do modelo foi superior à altura de 10 cm para o solo PVAd, a variação dos índices foram de 0,039 a 0,051; 0,028 a 0,036 e 0,984 a 0,992 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; a correlação entre os dados simulados e observados foi alta e o erro do modelo juntamente com o afastamento dos dados foram menores do que 5,0 e 4,0%.

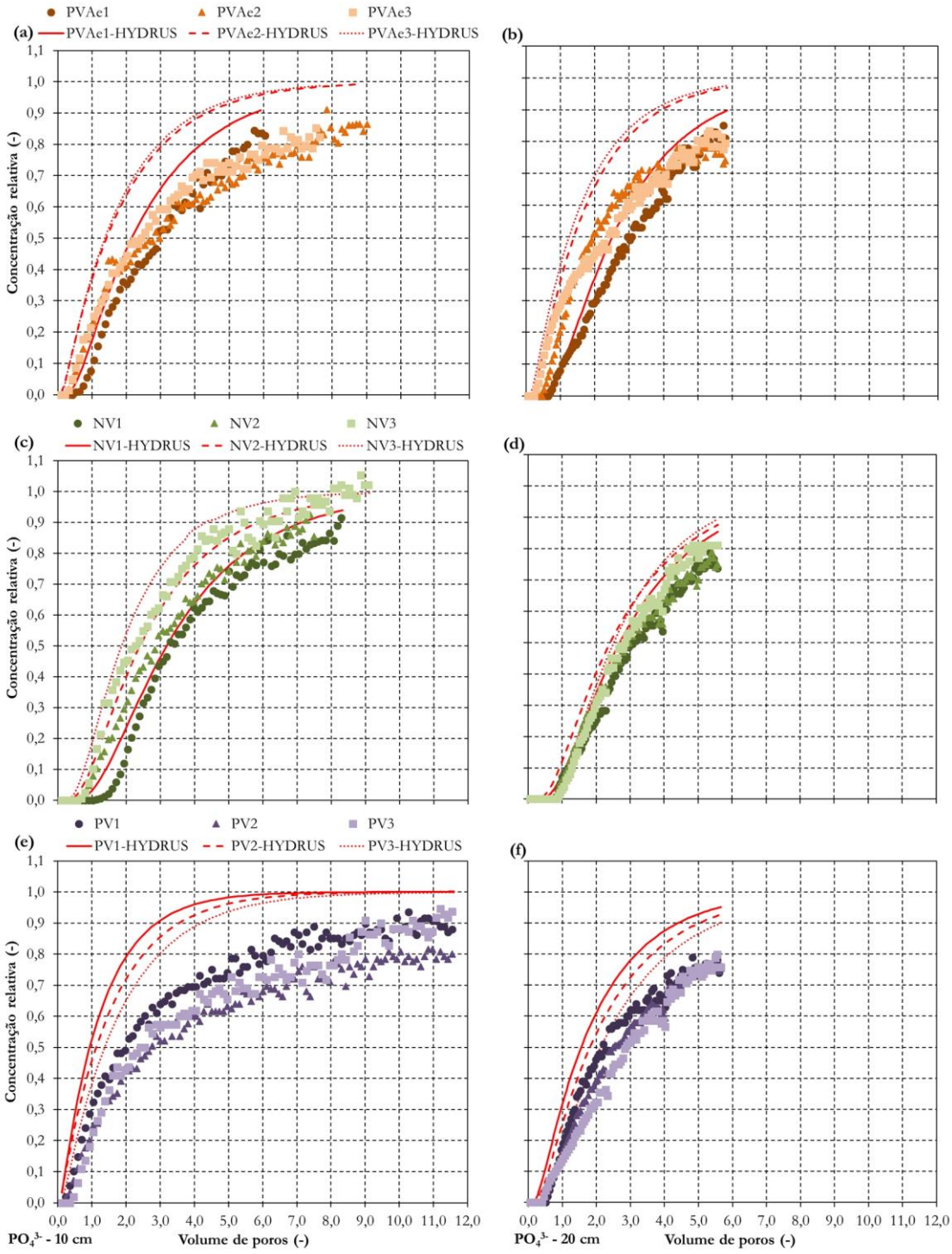
Já os RMSE, MAE e $R^2$ para o solo LVA foram de 0,087 a 0,094; 0,063 a 0,073; 0,982 a 0,991, respectivamente; o erro e o afastamento entre os dados foram maiores (9,0 e 7,0%) do que nas colunas com altura de 10 cm. A concordância dos dados foi elevada, porém os valores de $R^2$ na altura de 10 cm estiveram mais próximo de 1. Todavia, essas diferenças entre os índices estatísticos nas alturas não interferiram na alta precisão do modelo em simular as BTC's do fósforo pela utilização dos parâmetros de transporte para a altura de 20 cm.

Os dados simulados e observados do íon $PO_4^{3-}$ nos solos argilosos nas alturas de 10 e 20 cm são exibidos na Figura 36. A superestimativa dos dados pelo modelo ocorreu em todos os volumes de poros para os solos argilosos na altura de 10 cm, existindo um distanciamento grande entre os dados no solo PV e PVAe. No solo PV, o HYDRUS-1D atingiu a concentração máxima relativa diferentemente nos demais solos. No caso do solo NV, houve uma aproximação dos dados simulados e observados nos 1º e 3º blocos, e o modelo subestimou os últimos dados no último bloco.

Os índices RMSE, MAE e $R^2$ avaliaram o desempenho do HYDRUS-1D na altura de 10 cm para o solo PVAe com os seguintes valores: 0,101 a 0,200; 0,092 a 0,190 e 0,951 a 0,986, respectivamente, a correlação entre os dados foi alta. Entretanto, o erro e o afastamento entre os dados simulados e observados foram altos com valores de 20,0 e 19,0%, respectivamente. Para o solo NV, a variação dos índices foram de 0,058 a 0,072; 0,049 a 0,066 e 0,980 a 0,993 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; o afastamento dos dados e o erro do modelo foram menores do que 7,0%. A concordância entre os dados simulados e observados foi alta para atestar uma simulação precisa das BTC's.

Já o desempenho do modelo no solo PV foi o pior dos solos argilosos, os índices RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,198 a 0,274; 0,186 a 0,267 e 0,912 a 0,929, respectivamente, com a menor correlação entre os dados simulados e observados em comparação aos demais. O erro do modelo e o afastamento entre os dados foram altos com valores de 27,0%, os quais demonstraram falta de precisão do modelo mediante o uso dos parâmetros de transporte no solo PV obtidos na altura de 10 cm, sendo comportamento semelhante detectado no solo PVAe para as simulações da BTC's do fósforo.

Em relação à altura de 20 cm, nos solos PV e PVAe, houve a superestimativa dos dados pelo modelo a partir dos primeiros volumes de poros com exceção do solo PVAe no 1º bloco, em que o modelo superestimou desde o volume de poros de 1,4. A superestimativa do modelo nos primeiros volumes de poros também ocorreu no solo NV, porém não foi elevada como visto nos outros solos, existindo uma aproximação entre os dados simulados e observados nesse solo.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 36.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon P-$PO_4^{3-}$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

O modelo desempenhou melhores simulações nos solos PV e PVAe nas colunas com altura de 20 cm do que em 10 cm. O solo PV apresentou as seguintes variações: 0,105 a 0,142; 0,093 a 0,136 e 0,986 a 0,994 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente, a correlação entre os dados também foi alta, o erro e o afastamento dos dados foram menores do que 14,0% para ambos. Os índices RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,070 a 0,191; 0,059 a 0,180 e 0,962 a

0,990 para o solo PVAe, respectivamente, o erro do modelo e o afastamento entre os dados simulados e observados foram menores do que 19,0 e 18,0%, em conjunto com a elevada concordância entre os dados com $R^2$ próximo de 1.

Já o solo NV apresentou o melhor desempenho do modelo diante dos seguintes índices de RMSE, MAE e $R^2$: 0,069 a 0,087; 0,051 a 0,079 e 0,993 a 0,995, respectivamente; o erro e o afastamento dos dados simulados e observados foram os menores (9,0 e 8,0%) em relação aos demais e maiores do que na altura de 10 cm. Porém, a concordância entre os dados foi maior em comparação a altura anterior, e em conjunto com os demais índices demonstrou a acurácia do modelo nos solos argilosos para simulação das BTC's do íon $PO_4^{3-}$ a partir dos parâmetros de transporte para altura de 20 cm.

### 4.2.4. Potássio

A partir das simulações numéricas realizadas pelo HYDRUS-1D, utilizando os parâmetros de transporte do íon $K^+$ obtidos em ambas as alturas como dados de entrada, em que se verificou o desempenho do modelo e a acurácia dos parâmetros, os quais apresentaram diferenças significativas entre as alturas das colunas. Pela Figura 37 podem ser conferidas as BTC´s simuladas e observadas para o potássio nos solos arenosos em colunas com alturas de 10 e 20 cm.

Houve uma aproximação dos dados simulados e observados na altura de 10 cm; o modelo subestimou os dados entre as concentrações relativas de 0,60 a 0,90 e superestimou após esse intervalo até a concentração relativa máxima nos dois solos. Além disso, apenas o modelo e os solos PVAd no 3º bloco e LVA 1º bloco, atingiram a concentração relativa máxima nos últimos volumes de poros.

O desempenho do modelo nesta altura foi satisfatório para ambos os solos. Os índices RMSE, MAE e $R^2$ foram de 0,070 a 0,074; 0,056 a 0,063 e 0,969 a 0,974 para o solo PVAd, respectivamente; o erro e o afastamento dos dados foram menores do que 7,0 e 6,0%. A correlação entre os dados simulados e observados foi alta e suficiente para justificar a precisão das simulações do modelo. No solo LVA, a variação dos índices foram de 0,058 a 0,073; 0,049 a 0,062 e 0,980 a 0,986 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; a concordância entre os dados também foi alta, o erro do modelo e o afastamento dos dados também foram menores do que 7,0 e 6,0%. Esses valores indicaram a acurácia dos parâmetros de transporte obtidos na altura de 10 cm para simulações das BTC's do potássio em solos arenosos.

No solo PVAd, o modelo superestimou os dados nas concentrações relativas de 0,03 a 0,50 e após 0,86, e as simulações não atingiram a concentração relativa máxima como visto nos dados observados na altura de 20 cm. O comportamento dos dados foi muito semelhante no solo LVA, em que o modelo subestimou nas concentrações relativas de 0,60 a 0,90 e atingiu a concentração relativa máxima apenas no 1º bloco, o que não ocorreu em nenhuma BTC observada para esse solo.

Na altura de 20 cm, os índices para o solo PVAd foram de 0,072 a 0,097; 0,059 a 0,079 e 0,957 a 0,978 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente, e a correlação dos dados foi elevada. Todavia, o erro e o afastamento dos dados simulados e observados foram maiores (10,0 e 8,0%) em relação à altura de 10 cm, os quais não foram elevados suficientemente para prejudicar o bom desempenho do modelo nas simulações da BTC's do íon $K^+$ com os parâmetros de transporte obtidos nesta altura para o solo PVAd.

As variações dos RMSE, MAE e $R^2$ foi de 0,055 a 0,067; 0,045 a 0,057 e 0,979 a 0,986 para o solo LVA, respectivamente; o erro do modelo e afastamento dos dados foram menores do que 7,0 e 6,0% e inferiores em relação a 10 cm. A concordância dos dados foi alta e com os outros índices demostraram que o modelo, com os parâmetros de transporte do íon nesta altura, foi capaz de simular com precisão as BTC's desse solo.

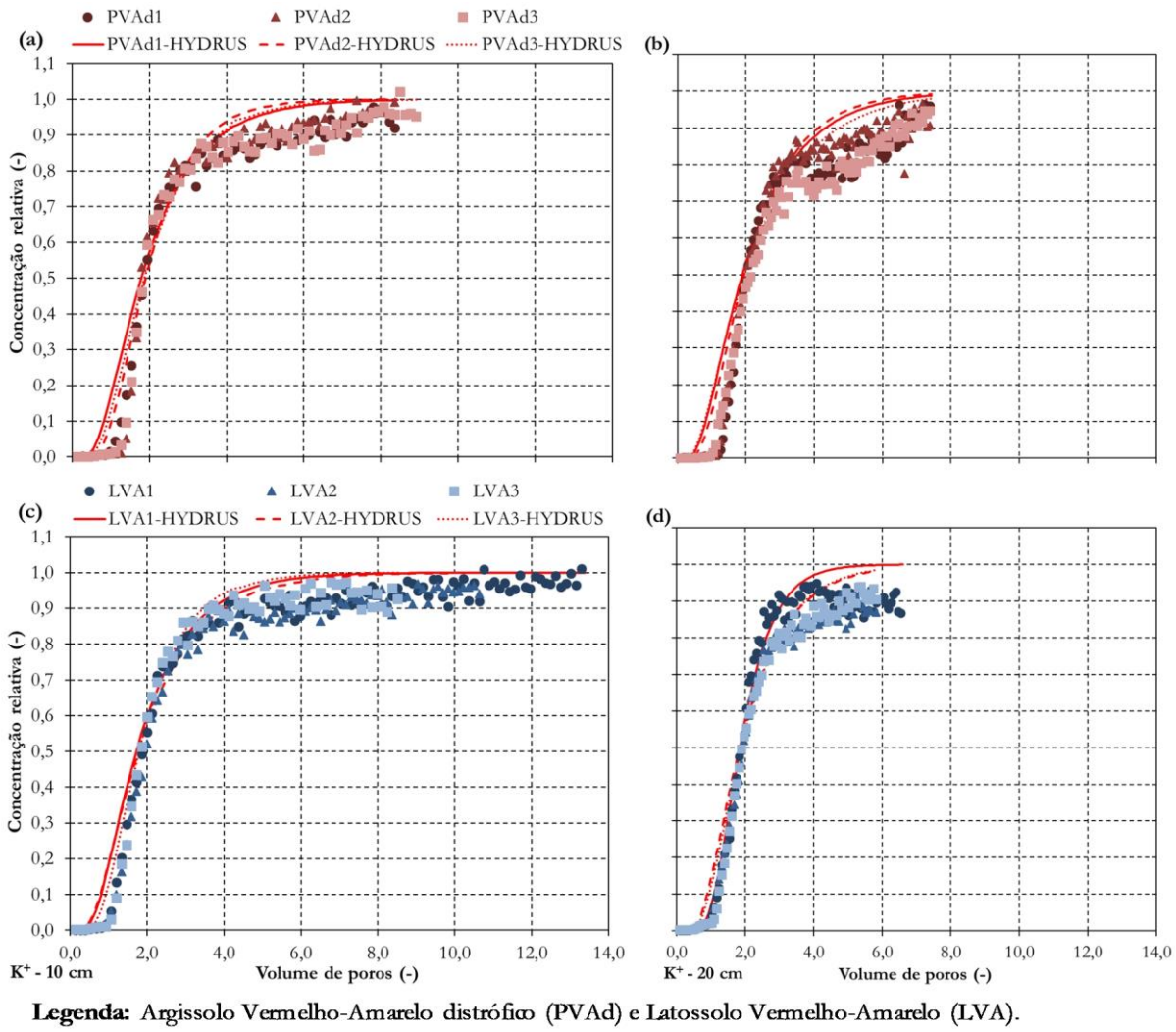


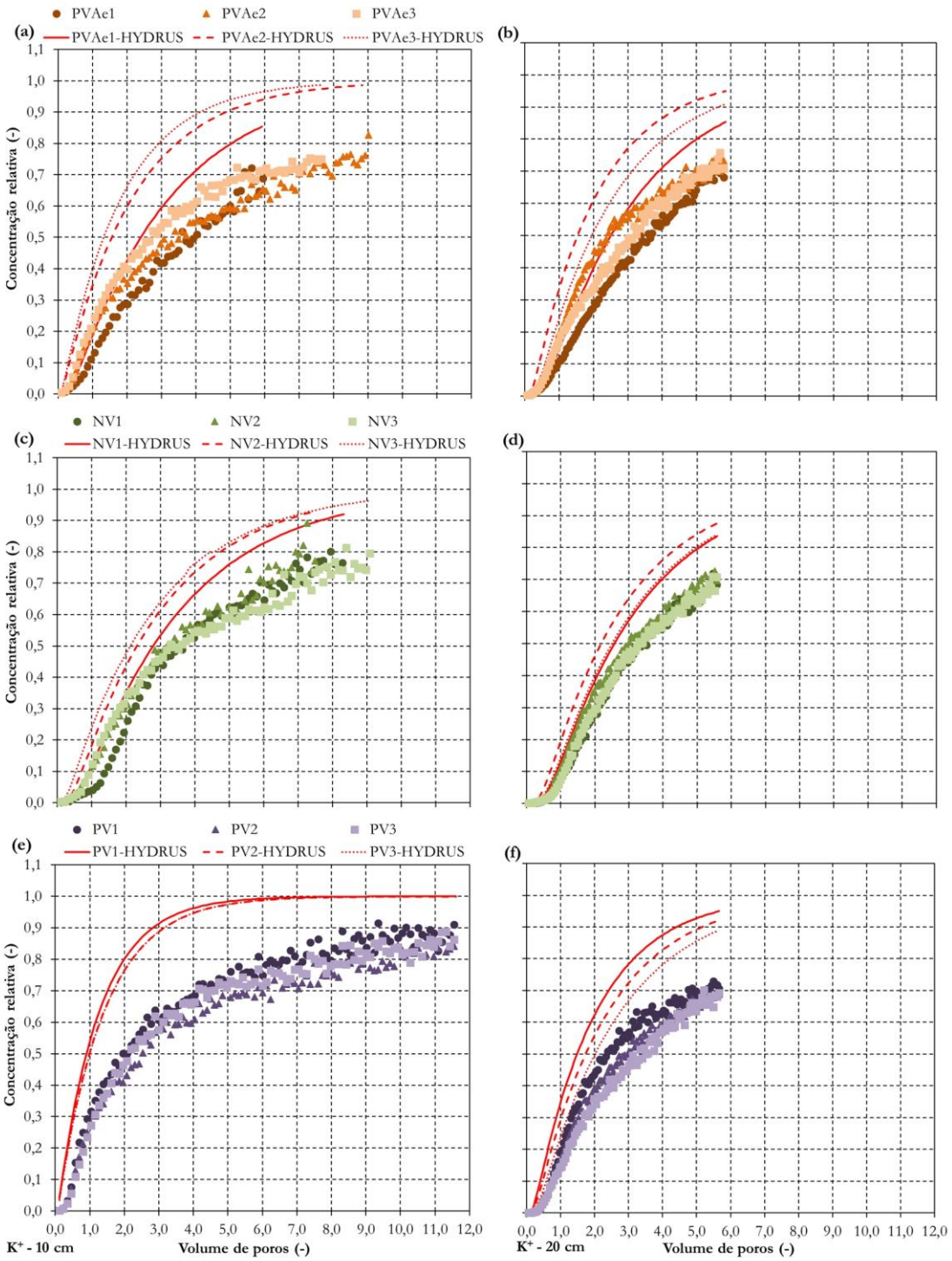

**Figura 37.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon $K^+$ para os solos PVAd e LVA nas alturas de 10 cm (a) e (c); 20 cm (b) e (d).

Os dados simulados e observados do íon $K^+$ nos solos argilosos nas alturas de 10 e 20 cm podem ser conferidos pela Figura 38. A superestimativa dos dados pelo modelo foi visualizada em todos os solos a partir dos primeiros volumes de poros na altura de 10 cm. E a concentração relativa máxima foi atingida nas simulações do solo PV, entretanto não foi atingida em nenhuma BTC's observadas. Os dados simulados iniciaram a partir da concentração relativa de 0,04 no solo PV, distintos aos dados observados que iniciaram na concentração relativa de 0,001.

Na altura de 10 cm, a variação dos RMSE, MAE e $R^2$ foi de 0,143 a 0,250; 0,131 a 0,240 e 0,964 a 0,985 para o solo PVAe, respectivamente, a correlação entre os dados foi alta com valores de $R^2$ próximos de 1. Porém, o erro do modelo e o afastamento entre os dados simulados e observados foram altos (25,0 e 24,0%, respectivamente). Os índices no solo NV foram de 0,120 a 0,194; 0,112 a 0,185 e 0,981 a 0,991 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente, com a alta concordância entre os dados simulados e observados, entretanto o erro e o afastamento dos dados foram elevados (19,0 e 18,5%).

O desempenho do modelo com elevados erros manteve-se no solo PV com os seguintes valores de RMSE, MAE e $R^2$: 0,215 a 0,261; 0,204 a 0,253 e 0,906 a 0,935, respectivamente; o erro do modelo e o afastamento dos dados foram maiores do que 29,0 e 26,0%. A correlação entre os dados simulados e observados foi superior, porém os índices

de erro foram elevados e demonstrou uma baixa precisão dos parâmetros de transporte do potássio na altura de 10 cm para simulações da BTC's em solos argilosos pelo HYDRUS-1D.




**Legenda:** Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico (PVAe); Nitossolo Vermelho (NV) e Argissolo Vermelho (PV).

**Figura 38.** Breakthrough curves simuladas e observadas do íon $K^+$ para os solos PVAe, NV e PV nas alturas de 10 cm (a), (c) e (e); 20 cm (b), (d) e (f).

Houve a superestimativa dos dados pelo modelo em todos os solos desde os primeiros volumes de poros, além da concentração relativa máxima não ter sido atingida em nenhum dos dados simulados e observados nos solos

argilosos na altura de 20 cm. Entretanto, o desempenho do modelo nesta altura foi superior a 10 cm para os solos argilosos, os índices RMSE, MAE e $R^2$ variaram de 0,118 a 0,186; 0,106 a 0,177 e 0,988 a 0,993 para o solo PVAe, respectivamente. A correlação entre os dados foi elevada com o erro e o afastamento dos dados simulados e observados menores do que 19,0 e 18,0%. Os índices no solo NV foram de 0,106 a 0,129; 0,096 a 0,119 e 0,995 a 0,996 para RMSE, MAE e $R^2$, respectivamente; o erro do modelo e o afastamento dos dados foram menores do que 13,0 e 12,0% com a elevada concordância entre os dados simulados e observados.

Por fim, os valores de RMSE, MAE e $R^2$ variaram de 0,154 a 0,181; 0,142 a 0,172 e 0,993 a 0,997 para o solo PV, respectivamente. A correlação dos dados simulados e observados foi alta com os valores de $R^2$ próximos de 1. O erro do modelo e o afastamento dos dados foram menores do que 18,0 e 17,0% e juntamente com o $R^2$ indicaram que os parâmetros de transporte do potássio, como dados de entrada para o modelo, foram acurados para garantir uma performance adequada das simulações das BTC's dos solos argilosos na altura de 20 cm.

# 5. CONCLUSÕES

As hipóteses do quanto os parâmetros de transporte dos íons serem distintos em mesma classe textural, devido a composição físico-química e mineralógica dos solos, e as alturas das colunas apresentarem influência nos parâmetros, foram confirmadas mediante os resultados obtidos, e pôde-se concluir que:

1. Para o nitrato, o solo PVAd na altura de 10 cm foi diferente estatisticamente dos demais solos no número de Peclet e fator de retardamento, e o solo PV na altura de 10 cm para o coeficiente de dispersão e a dispersividade. Em relação ao fósforo, o solo PVAd na altura de 10 cm foi diferente dos demais no número de Peclet, e o solo PV em ambas as alturas no coeficiente de dispersão. No íon $K^+$, o solo NV na altura de 20 cm e o solo PV nas duas alturas foram diferentes estatisticamente dos demais no coeficiente de dispersão;
2. Não houve diferenças entre as alturas das colunas para o íon $PO_4^{3-}$. Entretanto, no íon $NO_3^-$, as alturas apresentaram diferenças pelo teste F a 5% de significância no fator de retardamento para os solos PVAe, PV e PVAd e no coeficiente de dispersão no solo NV. Para o potássio, o solo PV obteve diferentes significativas entre as alturas das colunas no fator de retardamento e nos coeficientes de distribuição e dispersão, já o solo NV apresentou diferença apenas no coeficiente de dispersão;
3. Recomenda-se a altura de 20 cm para as simulações e confecção das BTC's dos solutos em solos arenosos e argilosos selecionados no trabalho. Os parâmetros de transporte dos íons determinados nesta altura foram precisos em relação à altura de 10 cm, pois o modelo HYDRUS-1D alcançou um desempenho adequado através dos índices estatísticos. Na altura de 10 cm, as BTC´s simuladas pelo modelo obtiveram desempenhos semelhantes à altura de 20 cm para os solos LVA e NV no íon $PO_4^{3-}$, e no solo PVAd para o íon $K^+$.

# REFERÊNCIAS


ABNT, 1995. **NBR 6502 - Rochas e Solos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.

Addiscott, T., 2006. Is it nitrate that threatens life or the scare about nitrate? **J. Sci. Food Agric.** 86, 2005–2009.

Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D., 2008. Quantifying soil heterogeneity from solute dispersion experiments. **Geoderma** 146, 412–424.

Alcântara, M.A.K. de, Camargo, O.A. de, 2010a. Movimentação de nitrato em horizonte superficial e subsuperficial de Latossolo e Nitossolo com cargas variáveis. **Pesqui. Agropecuária Bras.** 45, 81–88.

Alcântara, M.A.K. de, Camargo, O.A. de, 2010b. Manipulação de carga e movimento de nitrato em horizontes B de um Latossolo Vermelho. **Pesqui. Agropecuária Bras.** 45, 204–212.

Alfaro, M.A., Alfaro, M.A., Jarvis, S.C., Gregory, P.J., 2004a. Factors affecting potassium leaching in different soils. **Soil Use Manag.** 20, 182–189.

Alfaro, Marta A., Gregory, P.J., Jarvis, S.C., 2004b. Dynamics of Potassium Leaching on a Hillslope Grassland Soil. **J. Environ. Qual.** 33, 192.

Alleoni, L.R.F., Mello, J.W.V. de, Rocha, W.S.D. da, 2009. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 70–129.

Alves, M.E., Omotoso, O., 2009. Improving Rietveld-Based Clay Mineralogic Quantification of Oxisols Using Siroquant. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 73, 2191–2197.

Aquino, T., Aubeneau, A., Bolster, D., 2015. Peak and tail scaling of breakthrough curves in hydrologic tracer tests. **Adv. Water Resour.** 78, 1–8.

Araujo, C.A.S., Ruiz, H.A., Ferreira, P.A., Silva, D.J., Carvalho, M.A., 2000. Transporte de fósforo e de potássio em colunas com agregados de um latossolo vermelho distrófico. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 24, 259–268.

Araújo, L.E. de, Souza, F. de A.S. de, Neto, J.M. de M., Souto, J.S., Reinaldo, L.R.L.R., 2009. Bacias Hidrográficas e Impactos Ambientais. **Qual. Rev. Eletrônica** 8, 1–18.

Arya, L.M., Paris, J.F., 1981. A Physicoempirical Model to Predict the Soil Moisture Characteristic from Particle-Size Distribution and Bulk Density Data. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 45, 1023.

Bahía, V.G., 1992. Fundamentos da erosão acelerada do solo (tipos, formas, mecanismos, fatores atuantes e controle). **Inf. Agropecuário** 16, 25–31.

Basso, J.B., Kiang, C.H., 2017. Retardamento e dispersão hidrodinâmica de cobre, potássio e cloreto em solos residuais do subgrupo Itararé no Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas** 31, 117. h

Bear, J., 1988. **Dynamics of fluids in porous media**. American Elsevier Publishing Co., New York.

Blanco Rodríguez, P., Lozano, J.C., Vera Tomé, F., Prieto, C., Medeiros, A., 2018. Influence of soil conditions on the distribution coefficients of 226 Ra in natural soils. **Chemosphere** 205, 188–193.

Boast, C.W., 1973. Modeling the movement of chemicals in soils by water. **Soil Sci.** 115, 224–230.

Bolt, G.H., 1979. **Soil Chemistry B: Physico-chemical Models**. Elsevier Scientific Pub. Co., New York.

Borsato, F., Martoni, A.M., 2004. Estudo da fisiografia das bacias hidrográficas urbanas no Município de Maringá, Estado do Paraná. **Acta Sci. Hum. Soc. Sci.** 26.

Bouma, J., 1989. Using Soil Survey Data for Quantitative Land Evaluation, in: Stewart, B.A. (Ed.), **Advances in Soil Science**. Springer, New York, pp. 177–213.

Brooks, R., Corey, T., 1964. **Hydraulic properties of porous media**, Hydrology Papers. Fort Collins.

Burdine, N.T., 1953. Relative Permeability Calculations From Pore Size Distribution Data. **J. Pet. Technol.** 5, 71–78.

Camargo, L.A., Marques, J., Barrón, V., Alleoni, L.R.F., Barbosa, R.S., Pereira, G.T., 2015. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma** 251–252, 124–132.

Carrijo, O.A., Souza, R.B. de, Marouelli, W.A., Andrade, R.J. de, 2004. **Fertirrigação de hortaliças**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Brasília.

Carsel, R.F., Parrish, R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. **Water Resour. Res.** 24, 755–769.

Carvalho, A.R., Schlittler, F.H.M., Tornisielo, V.L., 2000. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água. **Quim. Nova** 23, 618–622.

Çelik, C., Duman, M., 2012. Crank–Nicolson method for the fractional diffusion equation with the Riesz fractional derivative. **J. Comput. Phys.** 231, 1743–1750.

Ceretta, C. a., Basso, C.J., Flecha, A.M.T., Pavinato, P.S., Vieira, F.C.B., Mai, M.E.M., 2002. Manejo da adubação nitrogenada na sucessão aveia preta/milho, no sistema plantio direto. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 26, 163–171.

Chen, X., Wu, H., Wo, F., 2007. Nitrate vertical transport in the main paddy soils of Tai Lake region, China. **Geoderma** 142, 136–141.

Chorover, J., Amistadi, M.K., 2001. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. Geochim. **Cosmochim. Acta** 65, 95–109.

Chotpantarat, S., Ong, S.K., Sutthirat, C., Osathaphan, K., 2011. Effect of pH on transport of Pb2+, Mn2+, Zn2+ and Ni2+ through lateritic soil: Column experiments and transport modeling. **J. Environ. Sci.** 23, 640–648.

Costa, A.C.S. da, Bigham, J.M., 2009. Óxidos de ferro, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos Básicos**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 506–572.

Da Silva, N.F., Lelis Neto, J.A., Teixeira, M.B., Cunha, F.N., De Miranda, J.H., Coelho, R.D., 2012. Distribuição de solutos em colunas de solo com vinhaça. **IRRIGA** 1, 340.

Dick, D.P., Gomes, J., Bayer, C., Bodmann, B., 2000. Adsorção de ácidos húmicos em latossolo roxo natural e tratado com oxalato de amônio. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 24, 285–294.

Dick, D.P., Novotny, E.H., Dieckow, J., Bayer, C., 2009. Química da matéria orgânica do solo, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 2–67.

Domagalski, J.L., Johnson, H.M., 2011. Subsurface transport of orthophosphate in five agricultural watersheds, USA. **J. Hydrol.** 409, 157–171.

Efron, B., Tibshirani, R.J., 1993. **An introduction to the bootstrap**. Chapman & Hall, Nova York.

EMBRAPA, 2011. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Embrapa Solos, Rio de Janeiro.

Fardeau, J.C., 1996. Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. **Fertil. Res.** 45, 91–100.

Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. **Org. Geochem.** 36, 1553–1566.

Ferreira, M.M., Fernandes, B., Curi, N., 1999. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos da região sudeste do Brasil. **Rev. Bras. Cienc. do Solo** 23, 515–524.

Fetter, C.W., 1999. Contaminant hydrogeology, 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey.

Fontes, M.P.F., Alleoni, L.R.F., 2006. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Sci. Agric.** 63, 589–608.

Fontes, M.P.F., Camargo, O.A. De, Sposito, G., 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. Agric.** 58, 627–646.

Fuchs, J.W., Fox, G.A., Storm, D.E., Penn, C.J., Brown, G.O., 2009. Subsurface Transport of Phosphorus in Riparian Floodplains: Influence of Preferential Flow Paths. **J. Environ. Qual.** 38, 473.

FUNASA, 2001. Portaria no 1469 de 29 de dezembro de 2000. Fundação Nacional de Saúde, Brasilia.

Gburek, W.J., Sharpley, A.N., 1998. Hydrologic controls on phosphorus loss from upland agricultural watersheds. **J. Environ. Qual.** 27, 267–277.

Generoso, T.N., Martinez, M.A., Rocha, G.C., Hamakawa, P.J., 2017. Water magnetization and phosphorus transport parameters in the soil. **Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.** 21, 9–13.

Gerke, H.H., 2006. Preferential flow descriptions for structured soils. **J. Plant Nutr. Soil Sci.** 169, 382–400.

Gonçalves, A.D.M.A., Miranda, J.H., Rossi, P., Sabadin, J.F.G., Kamogawa, M.Y., 2008. Temperature effect in potassium and nitrate ions in soil transport. **Eng. Agrícola** 28, 438–447.

Griffioen, J., 2001. Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. **J. Hydrol.** 254, 244–254.

Grim, R.E., 1968. **Clay mineralogy**, 2nd ed. Mcgraw-Hill, Nova York.

Guppy, C.N., Menzies, N.W., Moody, P.W., Blamey, F.P.C., 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Soil Res.** 43, 189.

Haverkamp, R., Parlange, J.Y., 1986. Predicting the water-retention curve from particle-size distribution: 1. Sandy soils without organic matter. **Soil Sci.** 142.

He, B., Kanae, S., Oki, T., Hirabayashi, Y., Yamashiki, Y., Takara, K., 2011. Assessment of global nitrogen pollution in rivers using an integrated biogeochemical modeling framework. **Water Res.** 45, 2573–2586.

Hillel, D., 1998. **Environmental soil physics**, 1st ed. Academic Press, San Diego.

Holman, I.P., Howden, N.J.K., Bellamy, P., Willby, N., Whelan, M.J., Rivas-Casado, M., 2010. An assessment of the risk to surface water ecosystems of groundwater P in the UK and Ireland. **Sci. Total Environ.** 408, 1847–1857.

Holman, I.P., Whelan, M.J., Howden, N.J.K., Bellamy, P.H., Willby, N.J., Rivas-Casado, M., McConvey, P., 2008. Phosphorus in groundwater-an overlooked contributor to eutrophication? **Hydrol. Process.** 22, 5121–5127.

Hormann, V., Fischer, H.W., 2013. Estimating the distribution of radionuclides in agricultural soils – Dependence on soil parameters. **J. Environ. Radioact.** 124, 278–286.

Huysmans, M., Dassargues, A., 2005. Review of the use of Péclet numbers to determine the relative importance of advection and diffusion in low permeability environments. **Hydrogeol. J.** 13, 895–904.

IAC, 1997. Milho para grão e silagem, in: van Raij, B., Cantarella, H., Quaggio, J.A., Furlani, A.M.C. (Eds.), **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo (Boletim Técnico 100)**. Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, pp. 56–59.

James, R. V., Rubin, J., 1986. Transport of Chloride Ion in a Water-unsaturated Soil Exhibiting Anion Exclusion. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 50, 1142–1149.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. **Org. Geochem.** 31, 711–725.

Kalashnikova, I., Farhat, C., Tezaur, R., 2009. A discontinuous enrichment method for the finite element solution of high Péclet advection–diffusion problems. **Finite Elem. Anal. Des.** 45, 238–250.

Kämpf, N., Curi, N., Marques, J.J., 2009. Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos Básicos**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 333–379.

Kang, J., Amoozegar, A., Hesterberg, D., Osmond, D.L., 2011. Phosphorus leaching in a sandy soil as affected by organic and inorganic fertilizer sources. **Geoderma** 161, 194–201.

Kayser, M., Müller, J., Isselstein, J., 2007. Potassium leaching from cut grassland and from urine patches. **Soil Use Manag.** 23, 384–392.

Klute, A., 1986. **Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods**, SSSA Book Series. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison.

Kolahchi, Z., Jalali, M., 2006. Simulating leaching of potassium in a sandy soil using simple and complex models. **Agric. Water Manag.** 85, 85–94.

Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M., 1999. Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. **Adv. Agron.** 66, 121–193.

Leal, A.C., 2012. Planejamento ambiental de bacias hidrográficas como instrumento para o gerenciamento de recursos hídricos. **Entre-Lugar** 3, 65–84.

Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1999. Characterization and measurement of the hydraulic properties of unsaturated porous media, in: van Genuchten, M.T., Leij, F.J., Wu, L. (Eds.), **Proceedings of International Workshop, Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media**. University of California, Riverside, pp. 31–42.

Lelis Neto, J.A., Miranda, J.H. de, Grigolon, G.B., Kamogawa, M.Y., Teixeira, M.B., Silva, N.F. da, 2017. Transporte e adsorção de nitrato e potássio em colunas de solo sob aplicação de vinhaça. **Rev. Bras. Agric. Irrig.** 11, 1797–1803.

Mansell, R.S., McKenna, P.J., Flaig, E., Hall, M., 1985. Phosphate movement in columns of sandy soil from a wastewater-irrigated site. **Soil Sci.** 140.

Marquardt, D.W., 1963. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **J. Soc. Ind. Appl. Math.** 11, 431–441.

McCarthy, J.F., McKay, L.D., 2004. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges. **Vadose Zo. J.** 3, 326–337.

McDowell, R.W., Cox, N., Daughney, C.J., Wheeler, D., Moreau, M., 2015. A National Assessment of the Potential Linkage between Soil, and Surface and Groundwater Concentrations of Phosphorus. **J. Am. Water Resour. Assoc.** 51, 992–1002.

Melo, R.F. De, Ferreira, P.A., Matos, A.T. De, Ruiz, H.A., Oliveira, L.B. De, 2006. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.** 10, 456–465.

Melo, V. de F., Wypych, F., 2009. Caulinita e Haloisita, in: Melo, V. de F., Alleoni, L.R.F. (Eds.), **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos Básicos**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 428–504.

Millington, R.J., Quirk, J.P., 1961. Permeability of porous solids. **Trans. Faraday Soc.** 57, 1200.

Minasny, B., McBratney, A.B., Bristow, K.L., 1999. Comparison of different approaches to the development of pedotransfer functions for water-retention curves. **Geoderma** 93, 225–253.

Miranda, J.H., Duarte, S.N., Libardi, P.L., Folegatti, M. V., 2005. Simulação do deslocamento de potássio em colunas verticais de solo não-saturado. **Eng. Agrícola** 25, 677–685.

Moradzadeh, M., Moazed, H., Sayyad, G., Khaledian, M., 2014. Transport of nitrate and ammonium ions in a sandy loam soil treated with potassium zeolite – Evaluating equilibrium and non-equilibrium equations. **Acta Ecol. Sin.** 34, 342–350.

Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resour. Res.** 12, 513–522.

Muchovej, R.M.C., Rechcigl, J.E., 1994. Impacts of nitrogen fertilization of pastures and turfgrasses on water quality, in: Lal, R., Stewart, B.A. (Eds.), **Soil Processes and Water Quality**. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 91–135.

Muljadi, D., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. **J. Soil Sci.** 17, 212–228.

Nahas, E., 1991. **Ciclo do fósforo: transformações microbianas**. FUNEP, Jaboticabal.

Nakagawa, F.K., Forti, G.B.S., Alves, M.E., Lavorenti, A., Miranda, J.H. de, 2012. Estimating subsoil resistance to nitrate leaching from easily measurable pedological properties. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 36, 1491–1498.

Nielsen, D.R., Th. Van Genuchten, M., Biggar, J.W., 1986. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. **Water Resour. Res.** 22, 89S-108S.

Novais, R.F., Smyth, T.J., 1999. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

Pachepsky, Y.A., Timlin, D., Varallyay, G., 1996. Artificial Neural Networks to Estimate Soil Water Retention from Easily Measurable Data. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 60, 727.

Pachepsky, Y.A., Timlin, D.J., Ahuja, L.R., 1999. Estimating saturated soil hydraulic conductivity using water retention data and neural networks. **Soil Sci.** 164, 552–560.

Pang, L., Lafogler, M., Knorr, B., McGill, E., Saunders, D., Baumann, T., Abraham, P., Close, M., 2016. Influence of colloids on the attenuation and transport of phosphorus in alluvial gravel aquifer and vadose zone media. **Sci. Total Environ.** 550, 60–68.

Pieri, C., Oliver, R., 1986. Assessment of K losses in tropical cropping systems of francophone Africa and Madagascar, in: International Potash Institute (Ed.), **Nutrient Balances and the Need for Potassium**. International Potash Institute, Madison, WI, pp. 73–92.

Pinheiro-Dick, D., Schwertmann, U., 1996. Microaggregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. **Geoderma** 74, 49–63.

Pinho, R.E. da C. de, Miranda, J.H. de, 2014. Avaliação do modelo HYDRUS-1D na simulação do transporte de água e potássio em colunas preenchidas com solos tropicais. **Eng. Agrícola** 34, 899–911.

Pires, J.S.R., Santos, J.E., Del Prette, M.E., 2002. Utilização do conceito de bacia hidrográfica para a conservação dos recursos naturais, in: Schiavetti, A., Camargo, .A F.M. (Eds.), **Conceito de Bacias Hidrográficas, Teoria e Aplicação**. UESC, Ilhéus, pp. 17–37.

Raij, B. van, 2011. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. International Plant Nutrition Institute, Piracicaba.

Rawls, W.J., Brakensiek, D.L., 1985. Prediction of soil water properties for hydrologic modeling, in: **Watershed Management in the Eighties**. American Society of Civil Engineering, Denver, pp. 293–299.

Rawls, W.J., Gish, T.J., Brakensiek, D.L., 1991. Estimating Soil Water Retention from Soil Physical Properties and Characteristics, in: Stewart, B.A. (Ed.), **Advances in Soil Science**. Springer, Nova York, pp. 213–234.

Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. **Physics (College. Park. Md).** 1, 318–

Rivera, R.N.C., Duarte, S.N., Miranda, J.H. de, Botrel, T.A., 2006. Modelagem da dinâmica do potássio no solo sob irrigação por gotejamento: validação do modelo. **Eng. Agrícola** 26, 388–394.

Rivera, R.N.C., Miranda, J.H. de, Duarte, S.N., Botrel, T.A., 2008. Modelo aplicado à dinâmica da água e do potássio no solo sob irrigação por gotejamento: análise de sensibilidade. **Eng. Agrícola** 28, 448–459.

Rosolem, C.A., Sgariboldi, T., Garcia, R.A., Calonego, J.C., 2010. Potassium Leaching as Affected by Soil Texture and Residual Fertilization in Tropical Soils. Commun. **Soil Sci. Plant Anal.** 41, 1934–1943.

Rosqvist, H., Destouni, G., 2000. Solute transport through preferential pathways in municipal solid waste. **J. Contam. Hydrol.** 46, 39–60.

Rossi, P., Miranda, J.H. de, Duarte, S.N., 2007. Curvas de distribuição de efluentes do íon nitrato em amostras de solo deformadas e indeformadas. **Eng. Agrícola** 27, 675–682.

Schaap, M.G., Bouten, W., 1996. Modeling water retention curves of sandy soils using neural networks. **Water Resour. Res.** 32, 3033–3040.

Schaap, M.G., Leij, F.J., 2000. Improved Prediction of Unsaturated Hydraulic Conductivity with the Mualem-van Genuchten Model. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 64, 843.

Schaap, M.G., Leij, F.J., 1998. Database-related accuracy and uncertainty of pedotransfer functions. **Soil Sci.** 163, 765–779.

Schaap, M.G., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 2001. Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. **J. Hydrol.** 251, 163–176.

Schaap, M.G., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1998. Neural Network Analysis for Hierarchical Prediction of Soil Hydraulic Properties. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 62, 847.

Sharma, V., Sharma, K.N., 2013. Influence of Accompanying Anions on Potassium Retention and Leaching in Potato Growing Alluvial Soils. **Pedosphere** 23, 464–471.

Sharpley, A., Foy, B., Withers, P., 2000. Practical and Innovative Measures for the Control of Agricultural Phosphorus Losses to Water: An Overview. **J. Environ. Qual.** 29, 1.

Silva, L.P. da, Miranda, J.H. de, Oliveira, L.A., José, J. V., 2015. Effect of companion ion on nitrate displacement through transport parameters analysis. **Eng. Agrícola** 35, 51–62.

Silva, L.P. da, van Lier, Q. de J., Correa, M.M., Miranda, J.H. de, Oliveira, L.A. de, 2016. Retention and Solute Transport Properties in Disturbed and Undisturbed Soil Samples. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 40, 1–10.

Šimůnek, J., He, C., Pang, L., Bradford, S.A., 2006. Colloid-Facilitated Solute Transport in Variably Saturated Porous Media. **Vadose Zo. J.** 5, 1035.

Šimůnek, J., Hopmans, J.W., 2002. 1.7 Parameter Optimization and Nonlinear Fitting, in: Dane, J.H., Topp, C.G. (Eds.), **Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical Methods**. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, pp. 139–158.

Šimůnek, J., Šejna, M., van Genuchten, M.T., 1998. **The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media**. Version 2.0. Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., 2008. Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. **Vadose Zo. J.** 7, 782–797.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šejna, M., 2008. Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. **Vadose Zo. J.** 7, 587.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šejna, M., Saito, H., Sakai, M., 2009. **The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media**. Version 4.08. Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside.

Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Sejna, M., Toride, N., Leij, F.J., 1999. **The STANMOD Computer Software for Evaluating Solute Transport in Porous Media Using Analytical Solutions of Convection-Dispersion Equation**. USDA, U.S. Salinity Laboratory, Riverside.

Skaggs, T.H., Leij, F.J., 2002. Solute Transport: Theoretical Background, in: Dane, J.H., Topp, C.G. (Eds.), **Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical Methods**. Soil Science Society of America, Madison, pp. 1353–1380.

Tesoriero, A.J., Duff, J.H., Wolock, D.M., Spahr, N.E., Almendinger, J.E., 2009. Identifying Pathways and Processes Affecting Nitrate and Orthophosphate Inputs to Streams in Agricultural Watersheds. **J. Environ. Qual.** 38, 1892.

Thomée, V., 2006. **Galerkin Finite Element Methods for Parabolic Problems, Springer Series in Computational Mathematics**. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Toledo, L.G., Ferreira, C.J.A., 2000. Impactos das atividades agrícolas na qualidade da água. **Rev. Plantio Direto** 21–27.

Tripathi, S.K., 2009. Human influences on mobility of nitrogen in the environment: Needs for research and management. **Acta Ecol. Sin.** 29, 130–135.

Valocchi, A.J., 1984. Describing the Transport of Ion-Exchanging Contaminants Using an Effective Kd Approach. **Water Resour. Res.** 20, 499–503.

Van Der Zee, S.E.A.T.M., Van Riemsdijk, W.H., 1986. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. **Geoderma** 38, 293–309.

van Genuchten, M.T., 1981. **Non-equilibrium transport parameteres from miscible displacement experiments (No. 119)**. USDA, U.S. Salinity Laboratory, Riverside.

van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 44, 892–898.

van Genuchten, M.T., Leij, F.J., 1992. On estimating the hydraulic properties of unsaturated soils, in: van Genuchten, M.T., Leij, F.J., Lund, L.J. (Eds.), **Proceedings of International Workshop, Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils**. University of California, Riverside, pp. 1–14.

van Genuchten, M.T., Šimůnek, J., Leij, F.J., Toride, N., Šejna, M., 2012. STANMOD: Model Use, Calibration, and Validation. **Trans. ASABE** 55, 1355–1368.

van Genuchten, M.T., Wierenga, P.J., 1986. Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors, in: Klute, A. (Ed.), **Methods of Soil Analysis, Part I: Physical Methods**. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, pp. 1025–1053.

Vance, G.F., Stevenson, F.J., Sikora, F.J., 1995. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes, in: Sposito, G. (Ed.), **The Environmental Chemistry of Aluminum**. CRC Press, Boca Raton, pp. 169–220.

Vilela, N.M.S., Thebaldi, M.S., Leal, B. de P., Silva, A. V., Martins, I.P., 2018. Transport parameters of potassium from different sources in soil columns. **Eng. Agrícola** 38, 135–141.

Vogel, T., Cislerova, M., 1988. On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. **Transp. Porous Media** 3, 1–15.

Wick, K., Heumesser, C., Schmid, E., 2012. Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. **J. Environ. Manage**. 111, 178–186.

Wierenga, P.J., Genuchten, M.T., 1989. Solute Transport Through Small and Large Unsaturated Soil Columns. **Ground Water** 27, 35–42.

World Health Organization, 2011. **Guidelines for drinking water quality**, 4th ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva.

Wösten, J.H.M., Finke, P.A., Jansen, M.J.W., 1995. Comparison of class and continuous pedotransfer functions to generate soil hydraulic characteristics. **Geoderma** 66, 227–237.

Yuan-Hui, L., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta** 38, 703–714.

Zhang, M.-K., 2008. Effects of Soil Properties on Phosphorus Subsurface Migration in Sandy Soils. **Pedosphere** 18, 599–610.

Zhou, J.L., Rowland, S., Fauzi, R., Mantoura, C., Braven, J., 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions—A mechanistic study. **Water Res.** 28, 571–579.

# APÊNDICES

**APÊNDICE A.** Análise de variância para o número de Peclet no íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 122,275 | 61,138 | $0,624^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 8654,774 | 961,642 | $9,821^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 6774,407 | 1693,602 | $17,296^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 95,411 | 95,411 | $0,974^{NS}$ |
| AxS | 4 | 1784,955 | 446,239 | $4,557^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 1762,514 | 97,917 | |
| Total | 29 | 10539,563 | | |

**APÊNDICE B.** Análise de variância para o fator de retardamento no íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,002 | 0,001 | $0,317^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 0,675 | 0,075 | $29,529^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 0,577 | 0,144 | $56,789^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,065 | 0,065 | $25,734^{*}$ |
| AxS | 4 | 0,033 | 0,008 | $3,219^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 0,046 | 0,003 | |
| Total | 29 | 0,722 | | |

**APÊNDICE C.** Análise de variância para o coeficiente de distribuição no íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,000 | 0,000 | $0,246^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 0,233 | 0,026 | $41,298^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 0,213 | 0,053 | $84,934^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,014 | 0,014 | $22,245^{*}$ |
| AxS | 4 | 0,006 | 0,002 | $2,426^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 0,011 | 0,001 | |
| Total | 29 | 0,245 | | |

**APÊNDICE D.** Análise de variância para o coeficiente de dispersão no íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 4,195 | 2,098 | $2,654^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 178,060 | 19,784 | $25,032^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 153,769 | 38,442 | $48,639^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 6,593 | 6,593 | $8,342^{*}$ |
| AxS | 4 | 17,697 | 4,424 | $5,598^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 14,226 | 0,790 | |
| Total | 29 | 196,482 | | |

**APÊNDICE E.** Análise de variância para a dispersividade no íon $N\text{-}NO_3^-$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 3,467 | 1,734 | $2,262^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 246,116 | 27,346 | $35,679^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 212,041 | 53,010 | $69,163^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,420 | 0,420 | $0,548^{NS}$ |
| AxS | 4 | 33,655 | 8,414 | $10,978^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 13,796 | 0,766 | |
| Total | 29 | 263,379 | | |

**APÊNDICE F.** Análise de variância para o número de Peclet no íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 80,711 | 40,356 | $0,502^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 6371,888 | 707,988 | $8,810^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 5254,975 | 1313,744 | $16,348^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 118,261 | 118,261 | $1,472^{NS}$ |
| AxS | 4 | 998,652 | 249,663 | $3,107^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 1446,525 | 80,363 | |
| Total | 29 | 7899,125 | | |

**APÊNDICE G.** Análise de variância para o fator de retardamento no íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,296 | 0,148 | $1,129^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 7,224 | 0,803 | $6,117^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 6,028 | 1,507 | $11,483^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,636 | 0,636 | $4,848^{*}$ |
| AxS | 4 | 0,560 | 0,140 | $1,067^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 2,362 | 0,131 | |
| Total | 29 | 9,883 | | |

**APÊNDICE H.** Análise de variância para o coeficiente de distribuição no íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,083 | 0,041 | $1,234^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 1,286 | 0,143 | $4,265^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 1,015 | 0,254 | $7,574^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,124 | 0,124 | $3,713^{NS}$ |
| AxS | 4 | 0,147 | 0,037 | $1,095^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 0,603 | 0,034 | |
| Total | 29 | 1,972 | | |

**APÊNDICE I.** Análise de variância para o coeficiente de dispersão no íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 33,255 | 16,628 | $2,200^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 1284,073 | 142,675 | $18,878^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 1188,614 | 297,154 | $39,318^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 22,407 | 22,407 | $2,965^{NS}$ |
| AxS | 4 | 73,051 | 18,263 | $2,416^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 136,038 | 7,558 | |
| Total | 29 | 1453,367 | | |

**APÊNDICE J.** Análise de variância para a dispersividade no íon $P\text{-}PO_4^{3-}$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 86,701 | 43,350 | $1,783^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 2376,630 | 264,070 | $10,861^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 2140,335 | 535,084 | $22,007^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,021 | 0,021 | $0,001^{NS}$ |
| AxS | 4 | 236,274 | 59,068 | $2,429^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 437,650 | 24,314 | |
| Total | 29 | 2900,981 | | |

**APÊNDICE K.** Análise de variância para o número de Peclet no íon $K^+$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,974 | 0,487 | $0,247^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 177,982 | 19,776 | $10,022^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 161,365 | 40,341 | $20,445^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,023 | 0,023 | $0,012^{NS}$ |
| AxS | 4 | 16,594 | 4,148 | $2,102^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 35,517 | 1,973 | |
| Total | 29 | 214,473 | | |

**APÊNDICE L.** Análise de variância para o fator de retardamento no íon $K^+$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,261 | 0,131 | $1,400^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 6,092 | 0,677 | $7,253^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 4,700 | 1,175 | $12,591^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,505 | 0,505 | $5,415^{*}$ |
| AxS | 4 | 0,887 | 0,222 | $2,375^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 1,680 | 0,093 | |
| Total | 29 | 8,034 | | |

**APÊNDICE M.** Análise de variância para o coeficiente de distribuição no íon $K^+$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 0,078 | 0,039 | $1,545^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 2,218 | 0,246 | $9,817^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 1,841 | 0,460 | $18,332^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 0,117 | 0,117 | $4,645^{*}$ |
| AxS | 4 | 0,261 | 0,065 | $2,595^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 0,452 | 0,025 | |
| Total | 29 | 2,748 | | |

**APÊNDICE N.** Análise de variância para o coeficiente de dispersão no íon $K^+$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 47,232 | 23,616 | $3,286^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 2537,255 | 281,917 | $39,225^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 2250,352 | 562,588 | $78,277^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 161,080 | 161,080 | $22,412^{*}$ |
| AxS | 4 | 125,824 | 31,456 | $4,377^{*}$ |
| Resíduo | 18 | 129,369 | 7,187 | |
| Total | 29 | 2713,855 | | |

**APÊNDICE O.** Análise de variância para a dispersividade no íon $K^+$.

| FV | GL | SQ | QM | Teste F |
|---|---|---|---|---|
| Blocos | 2 | 102,170 | 51,085 | $3,517^{NS}$ |
| Tratamentos | 9 | 3202,679 | 355,853 | $24,498^{*}$ |
| Solos (S) | 4 | 3119,516 | 779,879 | $53,689^{*}$ |
| Alturas (A) | 1 | 8,413 | 8,413 | $0,579^{NS}$ |
| AxS | 4 | 74,749 | 18,687 | $1,286^{NS}$ |
| Resíduo | 18 | 261,465 | 14,526 | |
| Total | 29 | 3566,314 | | |