SEÇÃO I - FÍSICA DO SOLO

PARAMETRIZAÇÃO DO TRANSPORTE DISPERSIVO DE SOLUTOS EM SOLOS ESTRUTURADOS: HETEROGENEIDADE DO MEIO, PERCURSO DE TRANSPORTE E MODELAGEM[1]

S. L. SCHLINDWEIN[2]

RESUMO

O transporte dispersivo de solutos no solo é parametrizado por meio de equações difusivas e de modelos que partem da existência de uma relação de causalidade entre as características físicas do meio poroso, da sua condição de umidade e da manifestação macroscópica do processo nele ocorrente. A validade dessa proposição, como critério na elaboração de modelos dos processos que governam o transporte de solutos no solo, é discutida heuristicamente. Com base em índices obtidos a partir de uma análise de momentos de curvas de avanço (BTCs), é possível avaliar objetivamente o vínculo que as características do sistema estabelecem com o atendimento do pressuposto do equilíbrio local e, assim, com o sucesso ou não da adoção de uma abordagem de modelagem. Assim, BTCs assimétricas nada mais são do que a manifestação macroscópica de um processo incompleto, e o alcance de uma distribuição simétrica da concentração de solutos só pode ser garantido com a adoção de um "comprimento mínimo de mistura".

Termos de indexação: transporte dispersivo, solos estruturados, modelagem.

SUMMARY: *PARAMETER IDENTIFICATION OF DISPERSIVE SOLUTE TRANSPORT IN STRUCTURED SOILS: SPATIAL HETEROGENEITY OF POROUS MEDIA, TRANSPORT DISTANCE AND MODELING*

The dispersive transport of solutes in soils is described by diffusive equations and by models that assume the existence of a causal relationship between physical characterisitcs of porous media, its water content and the macroscopic manifestation of processes that take

[1] Recebido para publicação em maio de 1996 e aprovado em março de 1998.
[2] Departamento de Engenharia Rural, CCA, Universidade Federal de Santa Catarina. Caixa Postal 476, CEP 88040-900 Florianópolis (SC).

place in it. The validity of this proposition, as a criterion in the formulation of process models that govern the transport of solutes in soils, is discussed heuristically. Based on indicators derived from a moment analysis of breakthrough curves (BTCs), it is possible to objectively evaluate the link that the system's characteristics establish with relation to the local equilibrium assumption and therefore with success or not in adopting a modeling approach. As a result, non-ideal BTCs are no more than the macroscopic manifestation of an incomplete process, and the attainment of a symmetric, Gaussian distribution of solute concentration can only be guaranteed with the adoption of a "minimum transport length".

Index terms: dispersive transport, structured soils, modeling.

O PROBLEMA

A presença de processos de convecção-dispersão no transporte de quantidades extensivas conservativas (solutos) em meios porosos tem sido verificada em associação a uma infinidade de processos. Esses vão da recuperação secundária de reservas petrolíferas em rochas sedimentares até a contaminação de águas subterrâneas e superficiais por poluentes e rejeitos cloacais, industriais, radioativos e migração de solutos (nutrientes, pesticidas) em solos agrícolas.

Na parametrização dos processos de transporte, a validade da aproximação de Fick, ou seja, a descrição dos processos de transporte por meio de equações difusivas com coeficientes constantes tem seus limites associados a um tempo de transporte suficientemente longo ou, equivalentemente, a um percurso mínimo de transporte. Macroscopicamente, essa condição manifesta-se no alcance de uma distribuição do tipo Gaussiana da concentração de solutos no percolado.

Contudo, considerando a extensão das dimensões espaço-temporais normalmente envolvidas no alcance do comportamento assintótico de transporte, notadamente sob condições de campo, tem sido destacada (Sposito et al., 1986) a relevância física do entendimento dos processos que ocorrem na região pré-assintótica de transporte, caracterizada por manifestar macroscopicamente uma distribuição não-Gaussiana da concentração de solutos, de parâmetros descritivos não-constantes. A característica morfológica do meio poroso e a condição de umidade (saturada/insaturada) nele vigentes têm sido apontadas como causas primárias dessa manifestação macroscópica que, em relação ao processo, é, porém, intrínseca e notadamente transitória.

A existência de uma relação de causalidade entre as características físicas do meio poroso, a condição de umidade e a manifestação macroscópica de um processo nele ocorrente passou, então, a inspirar a formulação matemática do processo de transporte. Assim, de uma abordagem "monocontinuum" ou de "Uma Região", da equação clássica de transporte de Lapidus & Amundson (1952), passou-se para uma abordagem "bicontinuum" no assim denominado "Modelo de Duas Regiões" de Coats & Smith (1964). Mais recentemente (Brusseau et al., 1992; Hutson & Wagenet, 1995), a discretização da variável espacial tem sido levada inclusive além desse modelo (modelo de multiprocessos e multirregiões). A validação dos modelos "mono" e "multi"-contínua tem sido realizada pela análise de curvas de avanço de solutos. Uma curva de avanço (BTC) é o registro temporal da concentração relativa de um soluto no percolado de colunas de solo submetidas a uma solução percolante. Em condições de laboratório, as BTCs são obtidas em solos de diferentes características estruturais, acondicionados em colunas submetidas a condições de umidade variadas.

Apesar do aparente êxito demonstrado por esse tipo de abordagem, os trabalhos de Schlindwein (1992) demonstraram claramente o caráter transitório do comportamento pré-assintótico (assimétrico) da distribuição da concentração de solutos, quando avaliada para percursos de transporte de diferentes extensões. A questão que se coloca está relacionada, portanto, com os limites da validade do emprego dos diferente modelos e do atendimento dos pressupostos por eles assumidos.

Pretendeu-se, neste trabalho, discutir heuristicamente a validade da relação de causalidade entre as características morfológicas do meio de fluxo e a manifestação macroscópica de processos de transporte, como critério na elaboração de modelos dos processos que governam o transporte de solutos no solo.

A equação da convecção-dispersão e a hipótese do equilíbrio local

Dentro de certos limites, uma coluna de solo pode ser tomada analogamente a uma coluna cromatográfica. Assim, a migração de solutos através do solo, sujeitos a processos físico-químicos de diferentes intensidades, pode ser descrita pela Teoria da Cromatografia. Segundo essa teoria, a dinâmica de solutos reativos em meios porosos é determinada pelas suas diferentes afinidades na fase sólida, as quais são expressadas pela taxa diferenciada de migração ocorrida.

A evolução temporal da concentração de um soluto reativo na fase líquida (fase móvel) de um sistema cromatográfico pode então ser descrita por uma equação de balanço de massa (Lapidus & Amundson, 1952):

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad (1)$$

em que C é a concentração do soluto (mol m^{-3}); D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (m^2 s^{-1}); v é a velocidade da água no poro (m s^{-1}); R é o fator de retardação (adimensional); z é a coordenada espacial (m), e t é o tempo (s). Essa "Equação da Convecção-Dispersão" (CDE), também chamada de "Modelo de Uma Região", é o modelo clássico do transporte unidimensional de solutos em meios porosos homogêneos, sob condições isotérmicas e de fluxo estacionário. A CDE é uma equação macroscópica, na qual a variação espacial da velocidade e a geometria variável de fluxo são normalizadas por um coeficiente de dispersão (D) e uma velocidade da água no poro (v) médios. Sob condições iniciais e de fronteira definidas, a solução dessa equação gera uma evolução temporal da concentração de solutos de tipo simétrica.

Esse modelo cromatográfico da dinâmica espaço-temporal de solutos em meios porosos homogêneos pressupõe, porém, o estabelecimento imediato e pontual de equilíbrio entre o soluto reativo e a fase sólida. Ou seja, se os processos de reação entre o soluto e a fase sólida são rápidos em relação à taxa de deslocamento do fluido, pode-se assumir que tais reações estão em equilíbrio local, pressuposto ao qual se dá o nome de "Hipótese do Equilíbrio Local" - LEA (Valocchi, 1985). Esse pressuposto, na medida em que estabelece os limites das taxas de fluxo na coluna, impõe, portanto, condições restritivas à construção de situações experimentais.

Já para domínios de fluxo espacialmente heterogêneos, como uma coluna de solo composta por agregados, a porosidade é tipicamente bi-modal, com uma região intra-agregado, onde a fase líquida se encontra estagnada, e uma região interagregado, onde a fase líquida é móvel. O estabelecimento de equilíbrio local é controlado pela transferência difusiva de solutos entre as duas regiões. Uma caracterização espacial semelhante, relativa à mobilidade da fase líquida, pode ser imaginada para condições de fluxo insaturado.

A identificação da existência no meio poroso de diferentes regiões em relação à mobilidade da fase líquida implica o reconhecimento de uma limitação de natureza física ao estabelecimento de equilíbrio. Então, se o alcance de equilíbrio local é dificultado, modelos baseados na Hipótese do Equilíbrio Local (LEA), como o "Modelo de Uma Região" da Eq. (1), não predirão adequadamente a evolução temporal da concentração de um soluto na fase líquida em um meio poroso agregado (ou sob condição de umidade insaturada), que passa a ser notadamente assimétrica (não-Gaussiana), caracterizada por um avanço prematuro do "front" de soluto e manifestação de "tailing", isto é, de uma lenta diminuição da concentração do soluto no efluente.

Para casos como esses de "não-equilíbrio físico", a equação que governa o transporte de solutos considera que uma fração dos sítios de adsorção está em contato com a região interagregado (onde a fase líquida é móvel) e outra em contato com a região intra-agregado (de fase líquida imóvel) (Valocchi, 1985):

$$\Theta_m R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \Theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \Theta_m D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \Theta_m v \frac{\partial C_m}{\partial z} \qquad (2)$$

em que m e im referem-se, respectivamente, às regiões de fase líquida móvel e imóvel, e Θ é o conteúdo volumétrico de água (m^3 m^{-3}). Essa equação também é conhecida como "Modelo de Duas Regiões".

No entanto, os trabalhos de Schlindwein (1992) mostraram o caráter não-excludente de ambas as abordagens, de uma e de duas regiões. Em outras palavras, mesmo em meios porosos heterogêneos e sob condições de fluxo insaturado, nos quais a resposta a um 'input' de um soluto em uma coluna de solo é normalmente assimétrica, é possível aplicar o "Modelo de Uma Região". Isso pode ser exemplarmente verificado nas BTCs da figura 1, reproduzida de Schlindwein (1992), e que foram obtidas a partir de colunas de solo acondicionadas com agregados de diâmetro equivalente entre 1,00 e 2,00 mm, obtidos por peneiramento de um Latossolo Roxo. As BTCs experimentais foram obtidas por meio de técnicas de "miscible displacement" sob condições insaturadas de fluxo quase-estacionário e usando Cl^- como marcador. As BTCs calculadas foram obtidas pelo método de determinação de parâmetros (ajuste de curva), de Parker & van Genuchten (1984). Nessa figura, podem-se observar, em função do comprimento da coluna de solo, BTCs com diferentes graus de assimetria. Portanto, a questão que se coloca diz respeito às condições macroscópicas de transporte que precisam ser satisfeitas, para que mesmo as curvas de avanço obtidas em meios porosos estruturados possam ser descritas com modelos baseados na LEA (Valocchi, 1985; Schlindwein, 1992).

Análise de momentos de curvas de avanço

Se as condições macroscópicas de transporte determinam as situações sob as quais a LEA é válida, como então avaliar se os pressupostos da LEA estão ou não sendo atendidos?

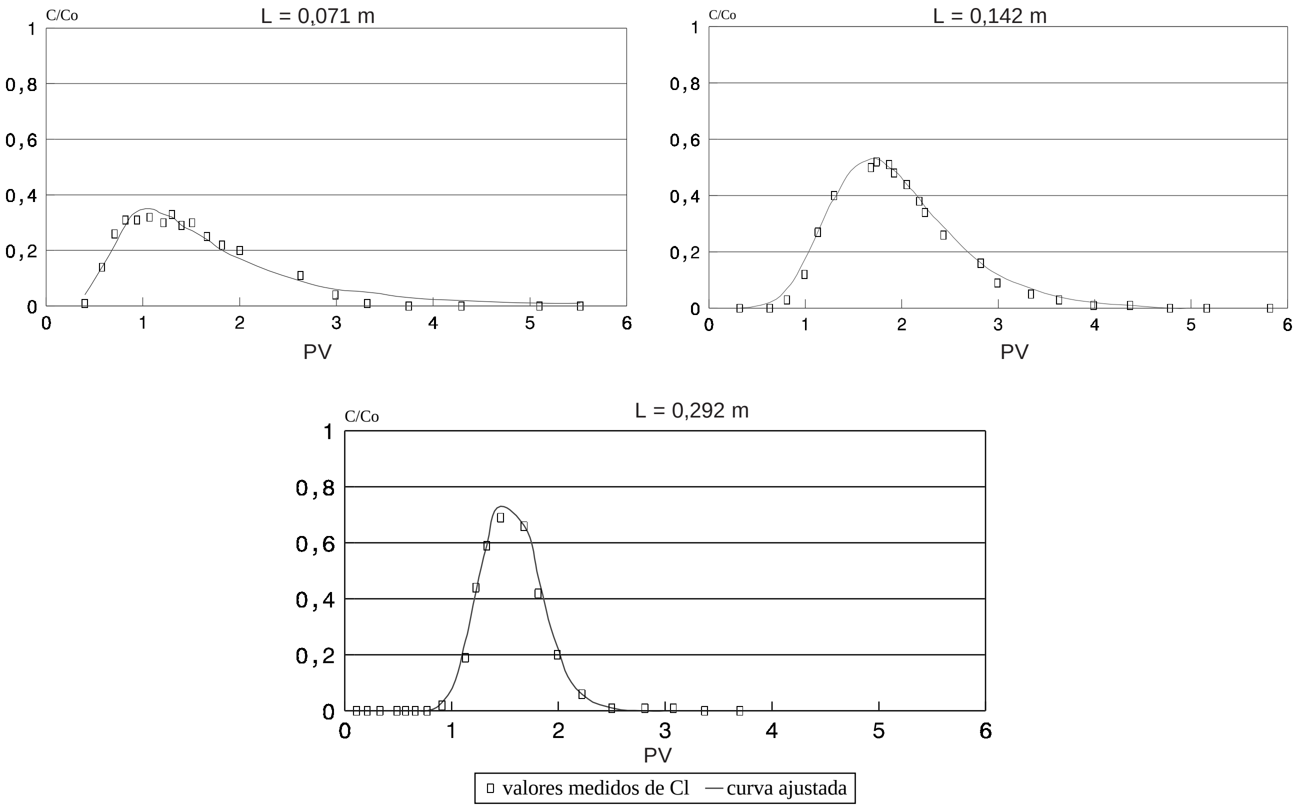

Figura 1. Efeito do comprimento de coluna sobre a forma da BTC. Algumas características da situação experimental criada e dos parâmetros de transporte calculados podem ser verificados no quadro 1 (C/Co = concentração relativa do marcador no efluente; PV = volume de poros eluídos).

Outra forma de descrever parametricamente uma curva de avanço é por meio dos seus primeiros três momentos temporais (Razavi et al., 1978) que descrevem, respectivamente, o tempo médio de avanço, o grau de espalhamento e o grau de assimetria da curva. Na descrição clássica da curva de avanço pelos modelos descritos anteriormente, esses três momentos encontram seus equivalentes no fator de retardação (R), no coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e na manifestação de "tailing", respectivamente.

Como são conhecidas as expressões para estes momentos, em termos dos parâmetros do sistema, para muitos modelos, Valocchi (1985) propôs uma análise baseada na teoria dos momentos como instrumento para caracterizar as diferenças entre as abordagens mono e multicontinuum de modelagem. Segundo esse autor, pela comparação entre os momentos de modelos baseados na LEA (Eq. 1) e aqueles de modelos de não-equilíbrio (Eq. 2), seria possível avaliar objetivamente o impacto da situação experimental sobre os limites de validade da LEA. Como a expressão do 1º momento é igual para ambas as abordagens, a comparação restringe-se aos 2º e 3º momentos, a partir dos seguintes índices:

$$\varepsilon_2 = \frac{P}{\omega}(1-\beta)^2 \tag{3}$$

$$\varepsilon_3 = \frac{P}{\omega}(1-\beta)^2\left(1+\frac{P}{\omega}\left(\frac{1-\beta}{2}\right)\right) \tag{4}$$

Nas expressões (3) e (4), ω e β são parâmetros adimensionais obtidos do "Modelo de Duas Regiões" ajustados às curvas de avanço experimentais, e P é o Número de Peclet dado por:

$$P = \frac{vL}{D} \tag{5}$$

em que L é o percurso de transporte, definido pelo comprimento da coluna (m), e D é o coeficiente de dispersão, obtido pelo ajuste do modelo de uma região à BTC. Portanto, ao incorporarem parâmetros das duas abordagens, os índices ε_2 e ε_3 são uma medida do desvio do pressuposto da LEA, imposto pelas condições experimentais. Na medida em que prevalecem condições de equilíbrio local, ou seja, na medida em que a LEA é válida, os valores dos índices ε_2 e ε_3 convergem para zero, já que os momentos de uma BTC, calculados tanto pelo modelo de uma como pelo de duas regiões, não podem mais ser diferenciados uns dos outros.

No quadro 1, são apresentados alguns parâmetros de transporte calculados com os modelos de uma e duas regiões para as curvas de avanço da figura 1 de Schlindwein (1992), bem como os valores dos índices ε_2 e ε_3. Os valores apresentados são confrontados com outros exemplos da literatura.

Do que foi dito anteriormente e comparando os parâmetros do quadro 1, pode-se afirmar que, para os experimentos de Schlindwein (1992), o pressuposto da LEA foi atendido, já que os índices ε_2 e ε_3 foram aproximadamente iguais a zero. Por essa razão, foi possível descrever com o "Modelo de Uma Região" até mesmo a forma notoriamente assimétrica da BTC obtida na menor coluna. Como já dizia Valocchi (1985), quando os parâmetros que descrevem a situação de não-equilíbrio (parâmetro ω do quadro 1) assumem valores de magnitude suficiente, os modelos de não-equilíbrio (Eq. 2) reduzem-se àqueles para os quais a LEA é válida (Eq. 1). Nota-se que o parâmetro adimensional ω incorpora em sua definição um coeficiente que descreve a transferência difusiva entre as duas regiões (Parker & van Genuchten, 1984). Assim, quanto maior o valor de ω, menor será a resistência, para que a transferência difusiva de soluto entre as duas regiões ocorra. Neste caso, pode-se dizer que o "Modelo de Duas Regiões" "degenerou" para o de "Uma Região". Na medida, porém, que esse parâmetro assume valores pequenos (como os dos demais experimentos do quadro 1), o que significa dizer que o sistema se afastou do equilíbrio local, a abordagem "bicontinuum" tem mais êxito na descrição de curvas de avanço. Isso explica o grande interesse e a ampla aplicação que essa abordagem encontrou na modelagem do transporte de solutos no solo.

Todavia, o que não se pode perder de vista aqui é o vínculo que as características do sistema estabelecem, a partir do percurso de transporte, com o atendimento do pressuposto do equilíbrio local e, assim, com o sucesso ou não da adoção de uma abordagem de modelagem.

Transitoriedade da distribuição não-Gaussiana, efeitos de tamanho finito e percurso mínimo de transporte

Se as condições experimentais conferem um padrão tão diferenciado na resposta de um sistema poroso submetido a um "input" de soluto (como mostra a figura 1), como definir o momento ou a distância a partir da qual a aproximação de Fick passa a ser válida? Ou, ainda, por que, em conformidade com o que foi dito na apresentação do problema, uma manifestação macroscópica assimétrica é inerente ao processo de transporte? Vale lembrar que a análise de momentos, apesar de indicar sob que circunstâncias a aplicabilidade da CDE é garantida, não explica, em termos fenomenológicos, a variedade de formas assumidas por BTCs, mesmo quando a LEA é válida.

O transporte, através de um meio poroso, de partículas individuais de uma quantidade extensiva conservativa submetida a um campo de velocidade microscópica heterogênea, é um processo

Quadro 1. Parâmetros de transporte e índices ε_2 e ε_3 para as colunas de diferentes comprimentos da figura 1, comparados com alguns experimentos da literatura

Comprimento de coluna	v	D	P	β	ω	ε_2	ε_3
m	$m s^{-1}$	$m^2 s^{-1}$	(-)				
			Schlindwein (1992)				
0,071	$1,83 \times 10^{-6}$	$0,36 \times 10^{-7}$	3,60	0,83	22,62	0,005	0,005
0,142	$1,46 \times 10^{-6}$	$0,18 \times 10^{-7}$	11,36	0,90	23,16	0,005	0,005
0,292	$1,90 \times 10^{-6}$	$0,09 \times 10^{-7}$	61,64	0,90	67,64	0,01	0,01
			Nkedi-Kizza et al. (1983)				
0,05	$1,20 \times 10^{-6}$	$0,08 \times 10^{-7}$	7,80	0,78	2,13	0,18	0,25
0,05	$1,65 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-7}$	7,90	0,61	0,45	2,67	11,81
			Brusseau et al. (1994)				
0,10	$3,90 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	40,00	0,50	1,11	9,01	90,18
			Bond & Wierenga (1990)				
0,30	$4,08 \times 10^{-6}$	$4,61 \times 10^{-9}$	312,36	0,95	0,13	2,35	143,51

tipicamente irreversível e do tipo "random walk". Isto é, a posição *S* de uma partícula de soluto após determinado período de tempo $t = to + \Delta t$ é proporcional ao número *n* de colisões sofridas pela partícula na direção do deslocamento (Feynman et al., 1963):

$$S = 0 \text{ para } t = 0 \qquad (6)$$

e

$$S = \sqrt{n} \text{ para } t > 0 \qquad (7)$$

Decorrido um tempo t suficientemente longo, o qual pode ser assegurado por um percurso mínimo de transporte, as partículas individuais da massa de solutos em movimento "experimentam" grande número de colisões. O somatório dessas colisões manifesta-se macroscopicamente pela convergência para uma distribuição normal, de média finita μ e variância $\sigma^2 > 0$ da massa de solutos no meio de fluxo, como a que é registrada por uma curva de avanço do tipo simétrica, "Gaussiana".

Então, se a construção de determinada situação experimental (p.ex. colunas de solo muito curtas) não permitir um número mínimo e suficientemente grande de colisões entre partículas individuais, não será permitido ao conjunto das partículas em movimento assumir uma distribuição simétrica. Por isso, Bacri et al. (1990) atribuíram o surgimento de dispersão não-Gaussiana, resultante de um número de colisões entre partículas de soluto menor do que o necessário ao comportamento Gaussiano, a causas denominadas por eles de "efeitos de tamanho finito". Pode-se concluir, portanto, que uma distribuição de tipo assimétrica é transitória, por ser, aquém de um horizonte espaço-temporal limite, inerente ao processo de transporte.

Do exposto até aqui, é aparente a necessidade da adoção de um percurso mínimo de transporte ou, como expressou Germann (1991), de um "comprimento mínimo de mistura", como forma de garantir curvas simétricas, cujos parâmetros tenham valor preditivo. Com um comprimento mínimo de mistura, procura-se assegurar de que seja possível à partícula de soluto percorrer o caminho necessário para "experimentar", pelo menos uma única vez, a velocidade menos freqüente no meio poroso em que se encontra. Espera-se, assim, que uma partícula, ao experimentar toda a heterogeneidade microscópica do campo de velocidade existente no meio poroso em que se encontra, possa compensar diferenças locais de velocidade, como, por exemplo, aquelas existentes entre as regiões de fases líquida móvel e imóvel. Dessa forma, na medida em que a velocidade média assumida pela partícula se aproxima da velocidade média do fluxo, não prevalecem grandes diferenças locais de velocidade entre frações da massa de solutos em deslocamento, diminuindo a sua dispersão global, que se manifesta no alcance de simetria.

De que forma então assegurar esse comportamento ou, dito de outra forma, como assegurar à escala de laboratório um "comprimento mínimo de mistura"? As BTCs da figura 1 permitem afirmar, de forma categórica, que somente com adoção de colunas de solo suficientemente longas é possível garantir um comportamento simétrico, já que *a priori* não é possível afirmar qual a dimensão necessária da coluna. Pode-se estabelecer heuristicamente que, com o aumento da heterogeneidade do meio de fluxo, aumenta o comprimento necessário da coluna, para garantir curvas de avanço simétricas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desde os trabalhos iniciais em transporte dispersivo de solutos no solo no início da década de sessenta (Nielsen & Biggar, 1961; Biggar & Nielsen, 1962), o número de trabalhos tem crescido vertiginosamente, e com eles o número de situações experimentais e circunstâncias sob as quais a CDE é aplicada. Particularmente para BTCs assimétricas, muitas "soluções" para o melhor ajuste do modelo às curvas experimentais têm sido apresentadas e discutidas. O "Modelo de Duas Regiões", agora bastante popular, tem apresentado, como método de solução do problema inverso de determinação de parâmetros do transporte dispersivo, larga utilização, apesar de suas reconhecidas limitações, como a dependência do "first-guess" e a conseqüente não-convergência para um resultado final único, ou até mesmo a obtenção de parâmetros de transporte de magnitude não-compatível com as características do sistema físico para o qual foram determinados (Schulin et al., 1987). Particularmente importante é a questão relacionada com a duvidosa validade preditiva dos parâmetros assim obtidos.

Então, se somente parâmetros obtidos a partir de situações experimentais que consideram o comprimento mínimo de mistura (ou de transporte) e cuja dimensão não é conhecida *a priori* têm valor preditivo, teriam BTCs assimétricas, cujo registro é tão freqüente na literatura, alguma importância para a modelagem dos processos de transporte de solutos em meios porosos como o solo?

O que se postula aqui é que BTCs assimétricas não revelam intrinsecamente nenhum mecanismo adicional de transporte, decorrente de características morfológicas do sistema ou de regimes de fluxo nele vigentes. BTCs assimétricas simplesmente representam, na maioria dos casos, a manifestação macroscópica de um processo "incompleto". Portanto, esse comportamento não pode inspirar a formulação matemática de um processo que, em relação à sua fenomenologia, é decididamente único.

Assim, BTCs assimétricas se revestem de importância tão-somente na medida em que indicam a proximidade ou não alcançada por uma situação experimental na promoção de uma manifestação assintótica de transporte.

Obviamente, a abordagem adotada neste trabalho não tem a pretensão de resolver o problema relacionado com a superação das dificuldades em simular preditivamente o transporte de quantidades extensivas em domínios espaciais de fluxo de dimensões muito superiores àquelas normalmente reproduzidas em laboratório. Como exemplo, pode-se citar o problema da modelagem do transporte de solutos através de superfícies limítrofes como o lençol freático. As dificuldades, em parte, estão relacionadas com as próprias características de meios porosos como o solo, cuja complexidade pode não permitir que se alcance uma condição assintótica de transporte. Como já alertavam Prigogine & Stengers (1991), as informações sempre serão insuficientes para um mínimo de exatidão na predição do resultado, quando um processo real apresenta uma dinâmica distante do equilíbrio e se dá além de um limitadíssimo horizonte temporal ou espacial.

AGRADECIMENTOS

A L.R. D'Agostini, pela paciência na discussão do assunto e cuidadosa leitura do manuscrito.

LITERATURA CITADA

BACRI, J.C.; BOUCHAUD, J.P.; GOERGES, A.; GUYON, E.; HULIN, J.P.; RAKOTOMALALA, N. & SALIN, D. Transient non-Gaussian tracer dispersion in porous media. In: HULIN, J.P.; CAZABAT, A.M.; GUYON, E. & CARMONA, F., eds. Hydrodynamics of dispersed media. Amsterdam, Elsevier, 1990. p.249-269.

BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26:125-128, 1962.

BOND, W.J. & WIERENGA, P.J. Immobile water during transport in unsaturated sand columns. Water Res. Res., 26:2475-2481, 1990.

BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E. & RAO, P.S.C. Modeling solute transport influenced by multiprocess nonequilibrium and transformation reactions. Water Res. Res., 28:175-182, 1992.

BRUSSEAU, M.L.; GERSTL, Z.; AUGUSTIJN, D. & RAO, P.S.C. Simulating solute transport in an aggregated soil with the dual-porosity model: measured and optimized parameter values. J. Hidrol., 163:187-193, 1994.

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

FEYNMAN, R.P.; LEIGTHON, R.B. & SANDS, M. The Feynman lectures on physics. Mainly mechanics, radiation, and heat. Menlo Park, Addison-Wesley, 1963.v.1.

GERMANN, P.F. Length scales of convection-dispersion approaches to flow and transport inn porous media. J. Contam. Hydrol., 7:39-49, 1991.

HUTSON, J.L. & WAGENET, R.J. A multiregion model describing water flow and solute transport in heterogeneous soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 59:743-751, 1995.

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

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

NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J.W.; van GENUCHTEN, M.Th.; WIERENGA, P.J.; SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M. & NIELSEN, D.R. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated Oxisoil. Water Res. Res., 19:691-700, 1983.

PARKER, J.C. & van GENUCHTEN, M.Th. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. s.l., Virginia Agricultural Experiment Station, 1984. 96p. (Bull. 84-3)

PRIGOGINE, I. & STENGERS, I. A nova aliança: metamorfose da ciência. Brasília, Universidade de Brasília, 1991. 247p.

RAZAVI, M.S.; McCOY, B.J. & CARBONELL, R.G. Moment theory of breakthrough curves for fixed-bed adsorbers and reactors. Chem. Eng. J., 16:211-222, 1978.

SCHLINDWEIN, S.L. Dispersiver Tracer- und Austauschionen-Transport bei geringem ungesaettigtem Flux durch Aggregat-Packungen des Basalt-Latossolo-Roxo Suedbrasiliens. Goettinger Bodenk. Berichte, 101:1-152, 1992.

SCHULIN, R.; PAPRITZ, A.; FLUEHLER, H. & H.M.SELIM. Ionentransport in Boeden mit und ohne Aggregatstruktur: ein Modellvergleich. Mitteilg. Dtsch. Bodenk. Gesellschaft., 53:473-478, 1987.

SPOSITO, G.; JURY, W.A. & GUPTA, V.K. Fundamental problems in the stochastic convection-dispersion model of solute transport in aquiferous and field soils. Water Res. Res., 22:77-88, 1986.

VALOCCHI, A. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. Water Res. Res., 21:808-820, 1985.