

Validação de um modelo para simular o movimento de zinco e cobre em solo submetido a sucessivas aplicações de dejetos líquidos de suínos⁽¹⁾

**Fábio Joel Kochem Mallmann⁽²⁾; Marcos Antonio Bender⁽³⁾; Elci Gubiani⁽⁴⁾;
Danilo Rheinheimer dos Santos⁽⁵⁾; Milton da Veiga⁽⁶⁾; Jirka Šimůnek⁽⁷⁾**

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do CNPq, CAPES e FAPERGS.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, fabiojkmallmann@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Aluno do curso de Agronomia da UFSM; ⁽⁴⁾ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo da UFSM; ⁽⁵⁾ Professor Associado do Departamento de Solos da UFSM; ⁽⁶⁾ Pesquisador da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), Campos Novos, SC; ⁽⁷⁾ Professor do Departamento de Ciências Ambientais da Universidade da Califórnia Riverside (UCR), EUA.

RESUMO: O acúmulo e transporte de Zn e Cu em solos submetidos a sucessivas aplicações de dejetos líquidos de suínos (DLS) devem ser estimados para evitar riscos ambientais. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi validar um modelo de transporte de solutos para Zn e Cu em um Latossolo Vermelho submetido a sucessivas aplicações de DLS, usando o software Hydrus-1D. Utilizando dados das características físico-hídricas e químicas do solo de um experimento com aplicação de diferentes doses de DLS durante onze anos, do seu histórico de cultivo e aplicação de DLS e dos dados de precipitação, evaporação e transpiração, foram simulados os transportes verticais de Zn e Cu no perfil deste solo. O modelo químico utilizado no Hydrus-1D foi o de dois-sítios, baseado no processo de sorção e desorção dos metais pesados ao solo. Os resultados das simulações de Zn apresentaram bom ajuste aos dados medidos no solo do experimento para as duas doses estudadas (50 e 200 m³ ha⁻¹ ano⁻¹). Por outro lado, as simulações para o Cu geraram resultados diferentes dos valores medidos, especialmente na camada superficial do solo. Dessa forma, nesse Latossolo Vermelho submetido a sucessivas aplicações de DLS validou-se apenas o modelo de transporte de solutos para o Zn.

Termos de indexação: Hydrus-1D, modelo químico de dois sítios, metais pesados.

INTRODUÇÃO

Os dejetos líquidos de suínos (DLS) apresentam concentrações de zinco (Zn) e cobre (Cu) significativas em sua composição, especialmente quando provenientes de sistemas de produção intensiva. Isso porque os dois elementos traços metálicos (ETM) são adicionados nas rações como promotores de crescimento (Li et al., 2005), mas como os suínos possuem baixa capacidade de absorção dos mesmos, acabam eliminando a maior parte nas fezes.

A aplicação de DLS ao solo no longo prazo eleva os seus teores de Zn e Cu (Giroto et al., 2010). Esse cenário é ainda mais preocupante quando os produtores dispõem de pouca área para fazer o descarte desses resíduos, levando-os a realizar as aplicações com frequência e em altas doses.

A velocidade com que as concentrações de Zn e Cu aumentam no solo em função das sucessivas aplicações de DLS deveria ser monitorada e/ou conhecida. Isso porque, dependendo das condições do solo e do DLS, os níveis máximos estabelecidos pelo órgão regulamentador (CONAMA, 2009) para solos agrícolas podem ser atingidos rapidamente e inviabilizar o descarte desse resíduo nessas áreas.

Para auxiliar no entendimento da dinâmica do acúmulo de ETM no solo pode-se fazer uso de ferramentas matemáticas. Utilizando o software Hydrus-1D, Mallmann et al. (2012) simularam o movimento vertical de Zn e Cu em um Argissolo sob aplicação de DLS, prevendo o efeito da aplicação de diferentes doses ao solo durante os próximos 50 anos. Entretanto, para que esse tipo de modelo possa ser utilizado em larga escala e empregado com maior segurança, é necessário realizar, primeiramente, a sua validação em diversos locais e com solos de diferentes características.

Nesse sentido, e com o intuito de viabilizar a realização de estimativa sob diferentes manejos do solo e dos resíduos no longo prazo, o objetivo deste trabalho foi validar um modelo de transporte de solutos para Zn e Cu em um Latossolo Vermelho submetido a sucessivas aplicações de DLS, usando o software Hydrus-1D.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição do experimento

O estudo foi realizado num experimento com doses de DLS, instalado sobre um Latossolo Vermelho distroférrico típico localizado em Campos Novos, SC. Este experimento foi iniciado em 2000, numa área que já possuía histórico de 10 anos de manejo do solo sob sistema plantio direto.

Os tratamentos do experimento são quatro doses anuais de DLS: 0, 50, 100 e 200 m³ ha⁻¹, divididas em duas aplicações, sendo metade antes da implantação das culturas de inverno e metade antes da cultura de verão, e aplicadas na superfície do solo. As parcelas do experimento possuem área de 30 m² (5 x 6 m) dispostas numa faixa contínua, formando três blocos. O DLS utilizado foi retirado de bioesterqueiras, apresentando teor de matéria seca médio de 2,62%, variando entre 0,40 a 10,27%.

Coleta das amostras e análises

Em julho de 2011, após pouco mais de 11 anos de condução do experimento e 22 aplicações de DLS, foram coletadas amostras de solo em 10 camadas (0–5, 5–10, 10–15, 15–20, 20–25, 25–30, 30–35, 35–40, 40–50 e 50–60 cm) das parcelas dos tratamentos testemunha e sob doses 50 e 200 m³ ha⁻¹ (designados respectivamente como 50m³ e 200m³ e consideradas como baixas e altas doses), para realização das análises químicas. No espaçamento entre os blocos do experimento, que recebeu o mesmo manejo e possui as mesmas características de solo do tratamento testemunha, foram coletadas amostras de solo indeformadas em seis camadas (0–5, 5–10, 10–20, 20–30, 30–40 e 40–60 cm) para a determinação das características físico-hídricas do solo. Também foram coletadas amostras da solução do solo nas profundidades 20, 40 e 80 cm das parcelas testemunha.

As análises químicas das amostras de solo envolveram as determinações do teor de carbono orgânico (CO), usando autoanalisador elementar CHNS, do valor de pH em água, na proporção 1:1, e dos teores totais de Zn e Cu, em espectrômetro de absorção atômica após digestão ácida em forno micro-ondas pelo método EPA 3051A. Também foram medidas as curvas de adsorção e de dessorção de Zn e Cu no solo. Os teores de Zn e Cu em solução foram determinados nos extratos da solução do solo, utilizando ICP-OES. A caracterização físico-hídrica do solo foi composta pelas análises de textura, condutividade hidráulica saturada (K_s), densidade do solo (D_s) e curva de retenção de água (CRA). Os principais valores estão listados na **tabela 1**.

Simulações do transporte de Zn e Cu no solo

O software Hydrus-1D (Šimůnek et al., 2012) foi usado para simular o fluxo de água não saturado associado ao transporte de Zn e Cu no plano vertical. Os modelos analíticos de van Genuchten e de van Genuchten-Mualem foram utilizados para descrever as funções da CRA e K_s , respectivamente (van Genuchten, 1980). Para tal, foram ajustados alguns parâmetros a partir das análises de solo. Entre eles, os conteúdos de água saturado (θ_s) e residual (θ_r) do solo e os parâmetros α e n obtidos da CRA . O parâmetro n da isoterma de Freundlich e

os parâmetros β e λ da equação de Fanguero foram obtidos, respectivamente, das curvas de adsorção e de dessorção dos ETM ao solo. Maiores detalhes sobre esses procedimentos e o significado dos parâmetros estão descritos em Mallmann et al. (2012). Os valores desses parâmetros também são apresentados na **tabela 1**.

Os teores de Zn e Cu total e em solução iniciais, introduzidos no Hydrus-1D, foram aqueles medidos no tratamento testemunha. As quantidades totais de Zn e Cu aplicadas ao solo durante as simulações foram respectivamente de 43,0 e 27,3 kg ha⁻¹ no tratamento 50m³ e de 120,9 e 71,7 kg ha⁻¹ no tratamento 200m³ (**Figura 1**), introduzidas no topo do perfil. Essas quantidades foram baseadas na diferença de estoque no perfil de solo dos respectivos tratamentos com o tratamento testemunha. A distribuição temporal das aplicações, também ilustrada na **figura 1**, seguiu o histórico de aplicação no campo e as quantidades adicionadas ao solo em cada aplicação foram proporcionais ao teor de matéria seca do DLS aplicado.

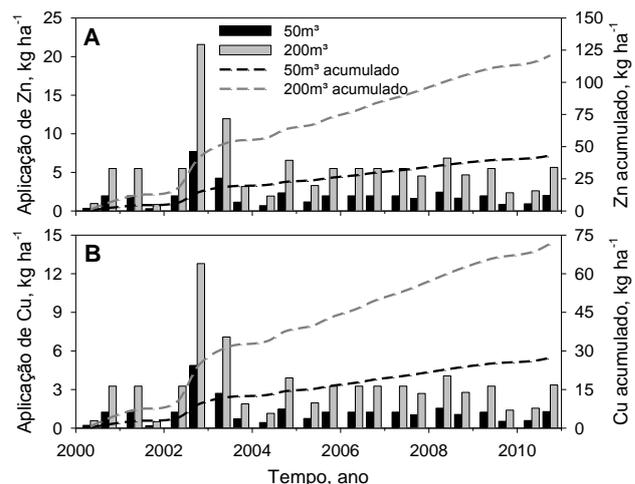


Figura 1 – Quantidades de Zn (A) e Cu (B), por aplicação e acumuladas, adicionadas ao solo nas simulações com o Hydrus-1D.

A umidade do solo no limite superior do perfil foi considerada variável em função do tempo. Os dados de precipitação, evaporação e transpiração diários referentes ao período simulado foram calculados a partir dos dados meteorológicos obtidos na estação meteorológica local.

Os transportes verticais de Zn e Cu no solo foram simulados para o período de 4063 dias (01/05/2000 a 15/06/2011) a partir dos dados do tratamento testemunha, buscando-se reproduzir a distribuição desses ETMs no perfil de solo dos tratamentos 50m³ e 200m³. Para isso, foi utilizado um modelo químico de adsorção/dessorção de dois sítios, no qual o total do ETM no solo é dividido em uma fração ao equilíbrio químico instantâneo e numa fração cinética, seguindo as mesmas premissas utilizadas por Mallmann et al. (2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações do movimento vertical de Zn para o perfil do Latossolo Vermelho de Campos Novos submetido a sucessivas aplicações de DLS apresentaram resultados muito próximos às concentrações deste ETM medidas no solo do experimento. Isso pode ser comprovado pelas baixas diferenças entre os resultados simulados e medidos, sendo que as maiores foram de -7,7% para o tratamento 50m³ (camada 0–5 cm) e de 4,4% para o tratamento 200m³ (camada 5–10 cm) (**Tabela 2**). Para as demais camadas de solo, essas diferenças não foram maiores do que 3,7% para mais ou para menos nos dois tratamentos. Dessa forma, os valores de R² (considerando-se intersecção na origem dos eixos X e Y), parâmetro este que evidencia o grau de ajuste entre os resultados simulados e os medidos, de 0,905 e 0,993 para os tratamentos 50m³ e 200m³, respectivamente, foram altos.

Baseado na consistência desses resultados, o modelo químico de dois sítios empregado nas simulações, já utilizado anteriormente por Mallmann et al. (2012), pode ser considerado validado. Comprova-se, portanto, a eficiência deste modelo nas simulações do transporte vertical de Zn em solos com diferentes características, aumentando a abrangência de sua utilização.

Por outro lado, as simulações do movimento do Cu neste solo apresentaram resultados na camada superficial (0–5 cm) que diferiram em 14,6% (tratamento 50m³) e 15,7% (tratamento 200m³) em relação aos dados medidos no experimento (**Tabela 1**). Embora nas demais camadas de solo as diferenças tenham sido menores, o conjunto dos resultados simulados resultaram em valores de R² de 0,685 e 0,853 nos tratamentos 50m³ e 200m³, respectivamente.

Os ajustes dos resultados das simulações de Cu aos dados do perfil foram, portanto, inferiores aos de Zn, principalmente no tratamento 50m³. Uma provável explicação para isso está na diferença de reatividade dos dois ETMs com os componentes do solo. Dentre estes, pode-se destacar o fato de que o Cu se liga mais fortemente aos compostos orgânicos do que o Zn (Lair et al., 2007), que é a forma na qual grande parte desses ETMs são adicionados via DLS ao solo. Consequentemente, pode ocorrer um significativo transporte de Cu particulado no perfil do solo, associado aos compostos orgânicos. Como o modelo químico do Hydrus-1D utilizado nas simulações deste trabalho é baseado somente no processo de sorção e dessorção, tal fenômeno não foi considerado.

Para melhorar os resultados das simulações do movimento de Cu no solo, outras estratégias de simulação devem ser adotadas. Uma delas é a introdução de um módulo que considere o

movimento de Cu particulado, já disponível para o Hydrus-2D/3D e chamado de C-Ride. Entretanto, ainda existem problemas relacionados à parametrização das equações que simulam tal fenômeno. Por isso, mais estudos devem ser desenvolvido para buscar estratégias que propiciem a utilização deste tipo de equações nas simulações.

CONCLUSÕES

O modelo químico de dois sítios utilizado nas simulações com o Hydrus-1D reproduziu muito bem o movimento vertical de Zn no perfil do solo para as duas doses de DLS consideradas.

As simulações do movimento de Cu neste solo indicam a necessidade de se considerar outros processos além da sorção e dessorção do ETM ao solo, como o transporte associado às partículas, em especial aos compostos orgânicos.

O modelo de transporte de solutos utilizado neste Latossolo Vermelho distroférrico típico submetido a sucessivas aplicações de DLS foi validado apenas para o Zn.

AGRADECIMENTOS

À EPAGRI de Campos Novos/SC por permitir a coleta das amostras de solo. Ao CNPq e a CAPES pela concessão das bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 420/2009, de 28/12/2009.
- GIOTTO, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:955-965, 2010.
- LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environmental Chemistry Letters*, 5:23-27, 2007.
- LI, Y.; MCCRORY, D. F.; POWELL, J. M. et al. A survey of selected heavy metal concentrations in Wisconsin dairy feeds. *Journal of Dairy Science*, 88:2911-2922, 2005.
- MALLMANN, F. J. K.; RHEINHEIMER, D. S.; CERETTA, C. A. et al. Modeling field-scale vertical movement of zinc and copper in a pig slurry-amended soil in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 243:223-231, 2012.
- ŠIMŮNEK, J.; ŠEJNA, M.; SAITO, H. et al. The HYDRUS-1D software package for simulating the movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media. Version 4.15. HYDRUS Software Series 3. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA, 2012.
- VAN GENUCHTEN, M.Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44:892-898, 1980.

Tabela 1 – Parâmetros físico-hídricos e químicos do solo do tratamento testemunha do experimento com aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos de suínos, de Campos Novos/SC, requeridos para as simulações com o Hydrus-1D.

Parâmetro [♦]	Camada de solo, cm									
	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25	25–30	30–35	35–40	40–50	50–60
Solo:										
pH	4,94	4,81	4,72	4,57	4,48	4,47	4,50	4,52	4,61	4,70
CO, g kg ⁻¹	3,94	3,46	3,23	3,14	3,07	2,92	2,77	2,74	2,58	2,36
Argila, g kg ⁻¹	662	679	686	684	671	689	711	735	762	786
Silte, g kg ⁻¹	318	307	303	305	319	302	281	258	231	207
Areia, g kg ⁻¹	20	14	11	11	10	9	8	7	7	7
D _s , g cm ⁻³	1,03	1,06	1,08	1,08	1,06	1,06	1,04	1,04	1,02	1,02
K _s , cm dia ⁻¹	117,3	79,1	91,4	91,4	117,3	117,3	127,0	127,0	77,9	77,9
θ _s , cm ³ cm ⁻³	0,60	0,59	0,58	0,58	0,59	0,59	0,60	0,60	0,61	0,61
θ _r , cm ³ cm ⁻³	0,26	0,27	0,28	0,28	0,27	0,27	0,24	0,24	0,25	0,25
α _{VG} , cm ⁻¹	0,251	0,296	0,489	0,489	0,412	0,412	0,326	0,326	0,415	0,415
n ₁	1,335	1,340	1,299	1,299	1,308	1,308	1,344	1,344	1,322	1,322
l	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zinco:										
Total, mg kg ⁻¹	101,5	99,1	95,6	99,6	100,3	98,5	99,1	101,3	108,3	109,5
Solução, mg L ⁻¹	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0032	0,0032	0,0032	0,0032	0,0035	0,0035
β	0,233	0,110	0,057	0,025	0,013	0,007	0,007	0,005	0,010	0,014
λ, 10 ⁻⁵ dia ⁻¹	5,623	4,374	3,159	2,160	1,257	1,407	0,759	0,810	0,992	2,078
K _F	11,78	11,51	11,11	11,58	12,53	12,31	12,39	12,67	12,81	12,95
n	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Cobre:										
Total, mg kg ⁻¹	113,2	110,3	110,3	113,1	115,9	118,7	118,7	118,7	124,2	125,6
Solução, mg L ⁻¹	0,0037	0,0037	0,0037	0,0037	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0051	0,0051
β	0,181	0,128	0,096	0,075	0,070	0,063	0,059	0,053	0,053	0,057
λ, 10 ⁻⁵ dia ⁻¹	4,888	4,783	4,552	4,272	4,128	4,030	4,068	3,983	3,984	4,385
K _F	0,51	0,50	0,50	0,51	0,53	0,54	0,54	0,54	0,51	0,51
n	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34

[♦] CO = carbono orgânico; D_s = densidade do solo; K_s = condutividade hidráulica; θ_s = conteúdo de água no solo saturado; θ_r = conteúdo de água residual do solo; α_{VG} e n₁ = parâmetros da curva de retenção de água no solo; l = fator de conectividade entre poros; β = fração do metal pesado adsorvida ao equilíbrio químico instantâneo; λ = constante cinética de tempo para 1-β; K_F e n = parâmetros da isoterma de adsorção de Freundlich para os sítios β.

Tabela 2 – Teores totais de zinco e cobre medidos (Med.) no perfil de solo após 11 anos de aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos nas parcelas sob doses anuais de 50 e 200 m³ ha⁻¹, os respectivos valores simulados com o Hydrus-1D (Sim.) e as diferenças entre os valores simulados e medidos (Dif.).

Camada de solo	Zinco						Cobre					
	Dose 50 m ³ ha ⁻¹			Dose 200 m ³ ha ⁻¹			Dose 50 m ³ ha ⁻¹			Dose 200 m ³ ha ⁻¹		
	Med.	Sim.	Dif.	Med.	Sim.	Dif.	Med.	Sim.	Dif.	Med.	Sim.	Dif.
cm	--- mg kg ⁻¹ ---			--- mg kg ⁻¹ ---			--- mg kg ⁻¹ ---			--- mg kg ⁻¹ ---		
	%			%			%			%		
0–5	157,0	144,9	-7,7	214,7	217,8	1,4	136,2	156,1	14,6	173,8	201,1	15,7
5–10	117,2	115,6	-1,4	146,0	152,3	4,4	123,4	117,6	-4,7	145,3	150,7	3,7
10–15	99,9	101,0	1,1	115,5	118,0	2,1	114,8	110,4	-3,9	125,6	116,7	-7,1
15–20	98,8	101,4	2,6	108,2	108,9	0,7	116,3	113,1	-2,7	122,8	113,1	-7,9
20–25	100,5	101,3	0,8	107,0	105,0	-1,9	117,7	115,9	-1,5	120,0	115,9	-3,4
25–30	98,2	99,1	0,9	103,7	101,6	-2,0	119,1	118,7	-0,4	121,4	118,7	-2,2
30–35	99,9	99,4	-0,5	104,8	100,9	-3,7	119,1	118,7	-0,3	121,4	118,7	-2,2
35–40	98,2	101,6	3,4	105,3	102,7	-2,5	120,5	118,9	-1,4	120,7	118,9	-1,5
40–50	106,2	108,4	2,1	109,9	109,7	-0,1	124,8	123,9	-0,7	124,9	123,9	-0,8
50–60	109,1	109,5	0,4	111,6	110,5	-1,0	126,2	125,6	-0,5	126,3	125,6	-0,5